



## **Universidade de São Paulo**

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

“Preparação e Caracterização de Carbono Polimérico Vítreo a partir  
da Resina Resol e Modificação com Íons Metálicos”.

**CELSO RICARDO NOGUEIRA JESUS**

Dissertação 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 Mestre  
em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

**RIBEIRÃO PRETO - SP**

**2009**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Jesus, Celso Ricardo Nogueira

Preparação e Caracterização de Carbono Polimérico Vítreo a partir da Resina Resol e Modificação com íons Metálicos. Ribeirão Preto, 2009.

80 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Herenilton Paulino Oliveira

1. Carbono Polimérico Vítreo (CPV).
2. CPV Modificado.
3. Bibliografia.

Este projeto só pode ser desenvolvido  
graças ao apoio financeiro



Agradeço, primeiramente, a Deus por me abençoar com saúde, com uma família maravilhosa e por me iluminar durante esta caminhada.

Ao meu pai Leonel (in memorian) e minha mãe Maria de Lourdes  
pelo amor, dedicação, carinho, confiança e incentivo  
para superar todos os obstáculos da vida.

Aos meus irmãos Cesar, Fernanda e Fabiana  
pelo companheirismo e amizade  
em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos Júlia e Guilherme  
pelos momentos de descontração,  
diversão e brincadeiras.

À minha namorada Talita, que em tão pouco tempo, soube me conhecer  
tão profundamente e me tornar uma pessoa muito mais feliz.

Muito obrigado por me proporcionar o prazer  
de estar ao seu lado. Você é muito especial pra mim.

“De há muito desejo expressar minha emoção,  
respeito e profundo reconhecimento pelo que me foi dado  
a conhecer da vida através da lucidez, verdade, honradez  
e sabedoria de meu pai.

De você papai, que infelizmente não está mais conosco,  
ficou o suave, porém indelével aroma da pureza, da justiça,  
da grandeza de espírito, que sempre nortearam seus caminhos,  
à luz dos quais procuro traçar os meus.

De você, papai, tive o ombro forte, a palavra segura  
e certa, as lições de honestidade, o calor da presença.

Pelo muito que lutou para que eu pudesse dispor das chances  
que a vida lhe negou, a minha reverência.

Pelo muito que me auxiliou nos meus momentos difíceis, pela  
incansável presença amiga, a minha profunda emoção.

A você agradeço pelo infinito amor, pela eterna compreensão  
até mesmo dos anseios não pronunciados.

A Deus, que na sua infinita bondade concedeu-me a suprema  
ventura de tê-lo como pai, a minha eterna gratidão.”

Eternas saudades!

Ao professor e amigo Herenilton pela orientação, oportunidade, paciência,  
confiança em mim depositada e amizade dedicadas  
durantes esses anos de trabalho.

Aos amigos de laboratório:

Aline, Jane, João Paulo, Priscila, Thiago e Vânia  
pela amizade , companheirismo e ajuda inestimável nas horas difíceis.

## **Agradecimentos:**

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Departamento de Química de FFCLRP-USP por ter permitido a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química de FFCLRP-USP, pela contribuição à minha formação acadêmica.

Aos professores que fizeram parte da banca examinadora em meu exame de qualificação, Prof. Dr. Paulo Olivi e Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets pelas importantes sugestões e contribuições feitas.

Aos técnicos especialistas do Departamento: Lourivaldo (DRX e ATG-ATD) e Rodrigo (MEV e EDX).

E aos meus amigos, familiares e a todas as pessoas que estiveram sempre ao meu lado, e que de alguma maneira participaram deste trabalho durante estes dois anos.

# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>v</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)</b> .....	<b>1</b>
Prólogo .....	2
1.1. Formas de Carbono.....	4
1.2. Carbono Vítreo (CV).....	6
1.3. Propriedades Eletroquímicas de Materiais de Carbono .....	12
1.4. Obtenção do Carbono Vítreo.....	16
1.5. Classificação do Material.....	20
1.6. Objetivos.....	21
1.7. Procedimento Experimental.....	22
1.7.1. Reagentes.....	22
1.7.2. Síntese do CPV .....	23
1.7.3 Caracterização do Material .....	24
1.7.3.a. Propriedades Estruturais .....	24
1.7.3.b. Propriedades Eletroquímicas .....	24
1.7.4. Ativação da superfície do CPV .....	25
1.7.5. Técnicas utilizadas.....	26
1.7.5.a. Difratomia de Raios-X no Pó (DRXP).....	26
1.7.5.b. Análise Termogravimétrica Acoplada à Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD).....	28
1.7.5.c. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) .....	29
1.7.5.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	30
1.7.5.e. Sistema de Tratamento Térmico .....	31
1.7.5.f. Voltametria Cíclica (VC) .....	32

1.8. Resultados e Discussões .....	33
1.8.1. Síntese do Material .....	33
1.8.2. Análises de Difração de Raios-X no Pó (DXRP) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) .....	36
1.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
1.8.4. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD) .....	41
1.8.5. Voltametria Cíclica (VC).....	42
1.8.6. Ativação da Superfície do CPV.....	45
1.9. Conclusões.....	49
<b>2. CPV MODIFICADO.....</b>	<b>50</b>
2.1. Obtenção do CPV modificado .....	51
2.2. Objetivos.....	53
2.3. Procedimento Experimental.....	53
2.3.1. Síntese: Adição de íons metálicos .....	53
2.3.2. Caracterização.....	54
2.4. Resultados e Discussões .....	55
2.4.1. Síntese do Material .....	55
2.4.2. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD) .....	59
2.4.3. Difração de Raios-X no Pó (DRXP) .....	62
2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	64
2.4.5. Comportamento Eletroquímico .....	69
2.5. Conclusões.....	75
<b>3. Bibliografia .....</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Estruturas de hibridização do átomo de carbono: $sp^2$ (a), $sp^3$ (b)....	6
<b>Figura 1.2:</b> Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafita.....	7
<b>Figura 1.3:</b> Modelo Jenkins e Kawamura para a estrutura turbostrática do carbono vítreo. ....	9
<b>Figura 1.4:</b> Modelo de Shiraishi para a estrutura do carbono vítreo.....	9
<b>Figura 1.5:</b> Várias possibilidades de grupos funcionais contendo oxigênio que podem estar presentes sobre a superfície de materiais de carbono .....	15
<b>Figura 1.6:</b> Processo de produção do carbono vítreo a partir do precursor polimérico, em atmosfera inerte. ....	17
<b>Figura 1.7:</b> Curva da análise termogravimétrica da resina resol em atmosfera inerte. ....	34
<b>Figura 1.8:</b> Curvas da análise termogravimétrica da resina resol em atmosfera oxidante.....	35
<b>Figura 1.9:</b> Análises de DXRP da resina resol em várias temperaturas: 60°C (a); 200°C (b); 300°C (c); 600°C (d); 1050°C (e). ....	38
<b>Figura 1.10:</b> Análises de IV(TF) da resina resol em várias temperaturas: 60°C (a); 200°C (b); 300°C (c); 600°C (d); 1050°C (e). ....	38
<b>Figura 1.11:</b> Imagem da superfície do CPV polido, ampliação: 5.000(A); 10.000vezes(B); 50.000vezes (C).....	40
<b>Figura 1.12:</b> Curvas de Análise Termogravimétrica do CPV em: (a) atmosfera de nitrogênio e (b) ar sintético. ....	41
<b>Figura 1.13:</b> Voltamogramas cíclicos do CPV em solução 0,04 mol L <sup>-1</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] e 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl, $v = 20$ (a) , 50 (b) , 100 (c) e 200 mV s <sup>-1</sup> (d) ..	43
<b>Figura 1.14:</b> Relação entre $ip_c$ e $ip_a$ com a velocidade de varredura nos voltamogramas da Figura 1.14: $ip_c$ (a); $ip_a$ (b).....	43
<b>Figura 1.15:</b> Voltamogramas cíclicos do CPV em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,50mol L <sup>-1</sup> : a) 1° ciclo; b) 15° ciclo .....	44
<b>Figura 1.16:</b> Voltamogramas cíclicos do CPV polido, em solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> durante 30 ciclos a $v = 100mVs^{-1}$ .....	46

<b>Figura 1.17:</b> Voltamogramas do CPV ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 30ciclos em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{mol.L}^{-1}$ a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	47
<b>Figura 1.18:</b> Difratogramas de raios X do CPV em pó (a); CPV em pó tratado com $\text{H}_2\text{O}_2$ (b).....	48
<b>Figura 2.1:</b> Figura 2.1: Curvas das análises termogravimétricas de: Resina-Fe (a); Resina-Cr (b); Resina-Ce (c).....	56
<b>Figura 2.2:</b> Curvas das análises termogravimétricas de: Resina-Fe (A); Resina-Cr (B); Resina-Ce (C); em ar sintético a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . .....	58
<b>Figura 2.3:</b> Curvas das Análises Termogravimétricas do: CPV-Fe (A), CPV-Cr (B), CPV-Ce (C) em: (a) atmosfera de nitrogênio e (b) ar sintético; em taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . .....	60
<b>Figura 2.4:</b> Difratogramas de raios-X : do CPV (a), do $\text{CPV}_{\text{Fe}}$ .(b), do $\text{CPV}_{\text{Cr}}$ , do $\text{CPV}_{\text{Ce}}$ .....	63
<b>Figura 2.5:</b> Imagens de MEV do: CPV-Fe (1), CPV-Ce (2), CPV-Cr (3) com ampliação de: 10.000(A); 50.000 vezes (B) .....	65
<b>Figura 2.6:</b> Espectro de energia dispersiva de Raios-X do: CPV-Fe (A),.....	66
<b>Figura 2.7:</b> Mapeamento por EDX do CPV-Fe, CPV-Ce e CPV-Cr.....	68
<b>Figura 2.8:</b> Voltamogramas cíclicos do CP-Fe (A), CPV-Cr (B) e CPV-Ce(C) em solução $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl $u = 5$ (a), 20 (b), 50 (c) e $100\text{mVs}^{-1}$ (d) .....	70
<b>Figura 2.9:</b> Relação entre $i_{p_c}$ e $i_{p_a}$ com a velocidade de varredura nos voltamogramas da Figura 2.8: $i_{p_c}$ (a); $i_{p_a}$ (b).....	72
<b>Figura 2.10:</b> Voltamogramas cíclicos do CPV-Fe: ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 15 ciclos em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{mol.L}^{-1}$ (A), em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{mol.L}^{-1}$ (B) a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1:</b> Principais reagentes utilizados.....	22
<b>Tabela 1.2:</b> Número de onda dos modos vibracionais à temperatura ambiente com suas atribuições.....	37
<b>Tabela 1.3:</b> Parâmetros voltamétricos para o CPV em solução 0,04 mol L <sup>-1</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] e 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl.....	44
<b>Tabela 2.1:</b> Perdas em massa das resinas polimerizadas: Resina-Fe; Resina-Cr e Resina-Ce.....	56
<b>Tabela 2.2:</b> Perdas em massa dos CPV modificados: CPV-Fe ; CPV-Cr e CPV-Ce, em atmosfera de N <sub>2</sub> e ar sintético.....	61
<b>Tabela 2.3:</b> Possíveis substâncias formadas após o tratamento da resina resol. ....	63
<b>Tabela 2.4:</b> Parâmetros voltamétricos para os CPV modificados com íons metálicos, em solução 0,04 mol L <sup>-1</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] e 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl.....	73

## **ABREVIATURAS**

ATD – Análise Térmica Diferencial

ATG – Análise TermoGravimétrica

CPV – Carbono Polimérico Vítreo

CPV-Ce – Carbono Polimérico Vítreo modificado com íons Cério

CPV-Cr – Carbono Polimérico Vítreo modificado com íons Crômio

CPV-Fe – Carbono Polimérico Vítreo modificado com íons Ferro

DRXP – Difração de raios-X no pó

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDX – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

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

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Resina-Ce – Resina modificada com íons Cério

Resina-Cr – Resina modificada com íons Crômio

Resina-Fe – Resina modificada com íons Ferro

TT – Tratamento Térmico

VC – Voltametria Cíclica

## RESUMO

Pertencendo à família dos eletrodos de carbono, o carbono polimérico vítreo (CPV) apresenta condutividade elétrica, estabilidade térmica, resistência mecânica e grande intervalo de potencial. Dessa forma, se torna possível sua aplicação como eletrodo sólido para o monitoramento de processos de transferência de carga, suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície. O processo de obtenção do CPV se baseia na carbonização em ambiente inerte de materiais precursores, dentre os quais, podem-se destacar as resinas fenólicas, como por exemplo, resol ( $C_7H_8O_2$ ).

Neste contexto, este trabalho investiga a obtenção do CPV a partir da resina fenólica resol, bem como o efeito da incorporação de íons metálicos (cromo, ferro e cério) na estrutura cristalina e nas propriedades eletroquímicas. Os materiais foram caracterizados por análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raio-X, espectrofotometria no infra-vermelho e por voltametria cíclica.

O difratograma de raio-X confirmou a obtenção de um material com estrutura similar a do carbono vítreo e, através da microscopia eletrônica de varredura, ficou comprovada a baixa porosidade do CPV. Por espectrofotometria no infra-vermelho, ficou demonstrada a presença de grupos funcionais, como carbonilas e hidroxilas, na estrutura do material. Os resultados mostram que tanto o CPV quanto o CPV modificado por íons metálicos possuem boa estabilidade térmica, pois não houve nenhuma decomposição desses materiais abaixo de  $400^{\circ}C$ . E, tanto o CPV quanto o CPV modificado por íons metálicos apresentam comportamento eletroquímico similar no sistema ferricianeto/ferrocianeto.

Concluindo, o método desenvolvido para obtenção do CPV modificado por íons metálicos é satisfatório, reprodutível além de proporcionar uma dispersão homogênea dos íons na fase do CPV. Desta forma, possibilita uma nova frente de estudos destes materiais eletródicos em eletrocatalise e eletroanalítica.

## ABSTRACT

Belonging to the family of the carbon electrodes, the glassy polymeric carbon (GPC) presents electric conductivity, thermal stability, mechanical resistance mechanics and great potential interval. In this way, it is possible its application as solid electrode in order to follow electron transfer process, act as support of electroactive molecules and surface modifier. The glassy polymeric carbon production is based on carbonization of organic precursors in inert atmosphere such as phenolic resins (for example, resol – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)

In this context, this work investigates the production of GPC from phenolic resin, as well as the effect of incorporation of metallic ions (chromium, iron, and cerium) on crystalline structure and electrochemical properties. The materials were characterized by thermal analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectrophotometry, and cyclic voltammetry.

X-ray diffraction patterns had confirmed the presence of a material with similar structure of that found in conventional glassy carbon, and through SEM images it has shown a low porosity carbon material. From infrared spectrum, it can be observed carbonyl and hydroxide groups. The found results showed that both GPC and metallic ion modified GPC exhibit thermal stability, since no decomposition has occurred up to 450 °C. And, both carbon materials present similar electrochemical behavior in hexacyanoferrate system.

In conclusion, the method developed for attainment of the GPC modified for ions metallic is satisfactory, and reproductive. Besides, it provides a homogeneous dispersion of ions in the bulk phase of the GPC. As a consequence, it makes possible a new front of studies of these materials in electrocatalysis and electroanalysis.

# **1. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)**

## Prólogo

Pertencendo à família dos materiais de carbono que conduzem corrente elétrica, o carbono polimérico vítreo (CPV) apresenta condutividade elétrica, estabilidade térmica, robustez e grande intervalo de potencial [1]. Dessa forma, se torna possível sua aplicação como eletrodo sólido para o monitoramento de processos de transferência de carga, suporte para polímeros eletroativos e modificadores de superfície. O processo de obtenção do CPV se baseia na carbonização em ambiente inerte de materiais precursores poliméricos, dentre os quais, podem-se destacar as resinas fenólicas, como por exemplo, resol ( $C_7H_8O_2$ ) [1,2,3].

Neste processo, a resina é submetida a um Tratamento Térmico (TT), que promove a conversão para CPV [3]. Numa etapa inicial, a resina é polimerizada por ação do TT, resultando em perda de água e, em menores quantidades, de fenol e de monômeros não ligados. Em seguida, com o aumento da temperatura do TT, o polímero perde mais água como produto da formação de ligações éteres e estruturas trifenil-metanos com pontes metilênicas, até a temperatura de aproximadamente 300°C. A partir de 700 °C estudos de difração de raios-X mostram o aparecimento de bandas largas de difração [1]. Essas bandas se estreitam com o aumento da temperatura do TT mostrando que a estrutura do material começa a se organizar. Tais estruturas são compostas de anéis aromáticos que se condensam formando estruturas semelhantes a da grafita, que se empilham umas às outras formando estruturas lamelares de espessuras que variam de 10-27 Å [1,4]. Tais estruturas lamelares se orientam aleatoriamente no espaço tridimensional, se

entrelaçando e unindo de maneira complicada, mas em configurações estáveis. Em TT acima de 1000°C, o CPV apresenta uma estrutura estável, amorfa, isotrópica, com poros da ordem de 6-7 Å [4], formada quase que exclusivamente de carbono. Sua aparência é vítrea de cor negra com superfície muito lisa.

Antes de se submeter a resina ao TT, podem ser adicionados compostos (modificadores), que irão provocar alterações nas características do material produzido. Dessa forma, mesmo sendo composto basicamente de carbono é possível se obter materiais com propriedades bem diferentes do CPV como, por exemplo, diferentes valores de área superficial, condutividade e até possibilitar a permeabilidade a gases [1,5-7]. Podem ser adicionadas na resina alíquotas com as soluções contendo o modificador, ou mesmo quantidades em massa de sólidos. A partir desta adição, as propriedades dos modificadores irão interferir e provocar variações nas etapas seguintes do processo de produção do carbono, por exemplo, podem acelerar ou prolongar a etapa de cura da resina; na etapa de carbonização poderá interferir na formação das ligações carbono-carbono, liberação de gases e conseqüentemente no início da conformação dos planos grafíticos. Já na etapa de grafitização as modificações estruturais que ocorrem na distribuição dos planos grafíticos são conseqüências do que ocorreu nas etapas anteriores.

Durante o TT, o modificador também sofre a influência da temperatura aplicada e, conseqüentemente passa por um processo de decomposição térmica, podendo ser totalmente eliminado do material. Assim como as alterações produzidas no CPV, este processo vai depender das características da molécula e, da mesma forma, vai colaborar para as propriedades do

material obtido. Nesta linha são encontrados trabalhos com a adição de polietilenoglicol, CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) e sílica meso-porosa nos precursores para produção de carbono poroso [8]; adição de soluções com íons metálicos para a obtenção de carbono polimérico dopado [1]; adição de fibras de carbono para o aumento da porosidade e área superficial do material [9].

## 1.1. Formas de Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, e um dos mais intrigantes da tabela periódica. Ele forma muitos alótropos, alguns conhecidos desde a antiguidade (diamante e grafita) e alguns descobertos a 10-20 anos atrás (fulerenos e nanotubos). Somente alótropos de carbono em forma tridimensional (diamante e grafita), unidimensional (nanotubos) e adimensional (fulerenos) eram conhecidos. O carbono em forma bidimensional (grafeno) foi somente obtido muito recentemente, porém é o alótropo de carbono melhor estudado sob o ponto de vista teórico, atraindo grande atenção [10].

Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado. Estes materiais são classificados através das condições de preparo, sendo que suas diferentes propriedades abrem amplas perspectivas de aplicações tecnológicas. Um exemplo dentro desta classe de

materiais é o carbono vítreo (CV), um material amorfo produzido pela degradação lenta e controlada de polímeros precursores, a temperaturas da ordem de 1000 - 3000°C , que tem sido utilizado, por exemplo, na construção de eletrodos em baterias de íons de lítio, devido à sua alta capacidade de intercalação de lítio.

Particularmente, a grafita e o diamante são dois materiais que, embora sejam formados igualmente por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, possuem características bastante distintas. A grafita é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico e um ótimo condutor de eletricidade, enquanto que o diamante é transparente, de alta dureza e isolante. A origem das diferentes propriedades apresentadas pela grafita e pelo diamante pode ser justificada pelas diferentes estruturas destes materiais. A grafita possui átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Para o carbono  $sp^2$  (Figura 1.1 a), 3 elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos (ligações  $\sigma$ ) e o quarto elétron restante no orbital p é capaz de formar uma ligação  $\pi$  (p-p) com outro orbital p. A configuração estrutural apresentada neste caso é do tipo trigonal plana ( $120^\circ$ ). O diamante possui átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ . No carbono  $sp^3$  (Figura 1.1 b), todos os quatro elétrons de valência encontram-se igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados do tipo  $sp^3$ . Nesta configuração, o átomo de carbono central possui seus 4 elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular. As ligações formadas são do tipo  $\sigma$ , e o ângulo formado entre estas ligações é de  $109^\circ28'$ . Esta grande abrangência de possibilidades é uma das características que torna o carbono um elemento bastante interessante.

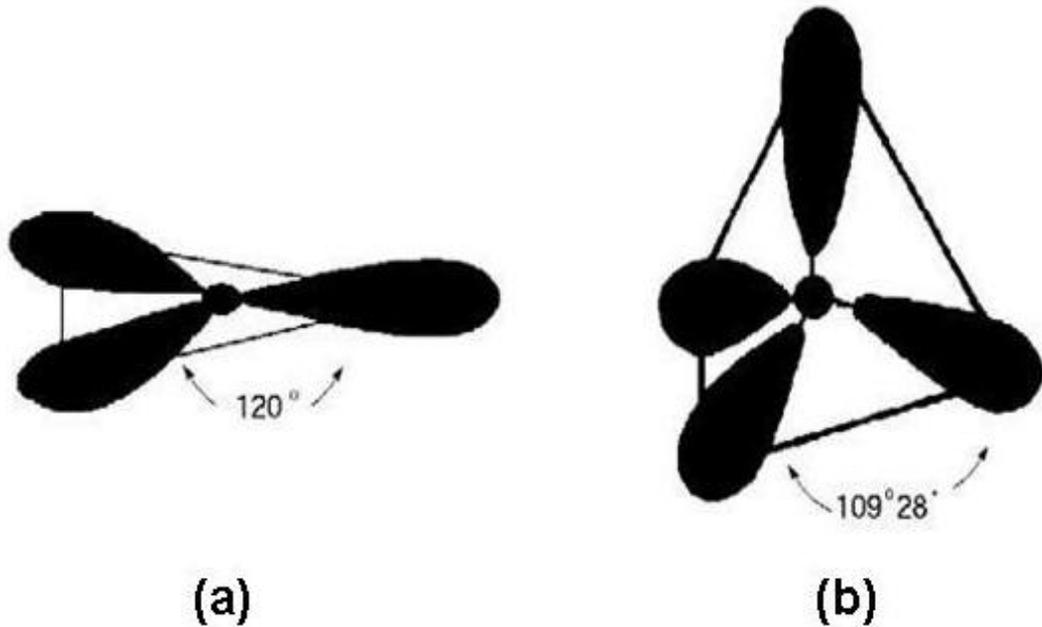


Figura 1.1: Estruturas de hibridização do átomo de carbono:  $sp^2$  (a),  $sp^3$  (b).

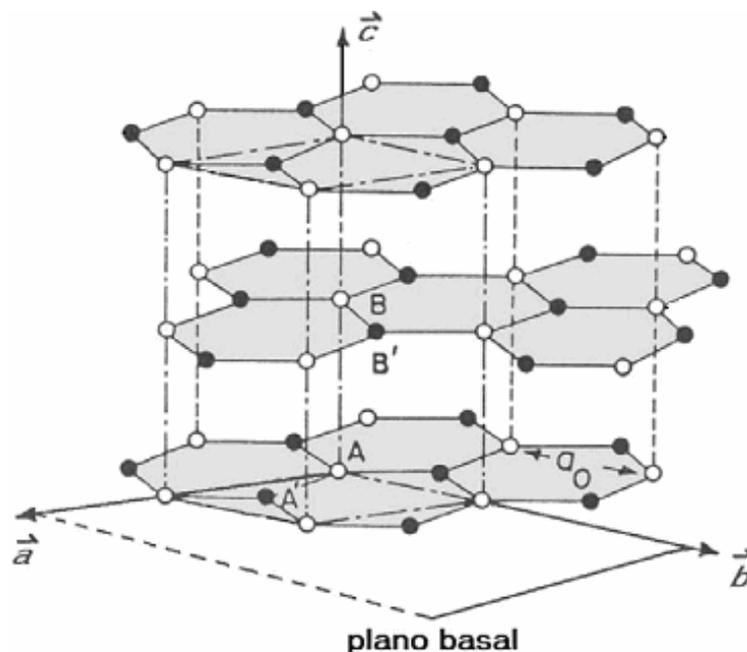
## 1.2. Carbono Vítreo (CV)

O carbono vítreo é obtido a partir da carbonização, através de um tratamento térmico (TT), de resinas termorrígidas previamente curadas, geralmente, resinas fenólicas ou furfúricas. A utilização destas resinas é atribuída ao seu elevado grau de ligações cruzadas que estas apresentam após as suas curas, favorecendo a obtenção de peças em carbono vítreo sem distorções dimensionais, em função do encolhimento controlado da matriz durante a carbonização. Apesar do nome carbono vítreo esse material não é um vidro do ponto de vista de sua estrutura cristalográfica. O nome vítreo deve-se ao aspecto brilhante que o material adquire quando recebe polimento, e também pelo fato de sua fratura ser semelhante à do vidro [11].

O material apresenta como principais características brilho metálico, boa condutividade elétrica e térmica, rigidez mecânica, estrutura não cristalina

impermeável a gases e líquidos [13,14]. Obtido inicialmente em 1957, a partir da celulose pela General Electric Company para ser utilizado em reatores nucleares, o carbono vítreo e similares vem sendo desenvolvidos para diferentes tipos de aplicações, em diferentes áreas da química e engenharia, entre outras.

Os materiais de carbono são constituídos de regiões estruturalmente bem ordenadas e regulares, na maioria dos casos a curta distância (<100nm), envoltas por regiões desordenadas. A parte principal das estruturas regulares é constituída essencialmente por unidades da célula da grafita. A grafita possui átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , distribuídos em planos, chamados planos gráfiticos, que estão ligados por fracas forças de Van der Waals. [11]. A estrutura da grafita apresenta como ordem de empilhamento uma seqüência ABA, onde um plano gráfitico tem seus hexágonos alinhados ao 2º plano subsequente como ilustra a Figura 1.2.



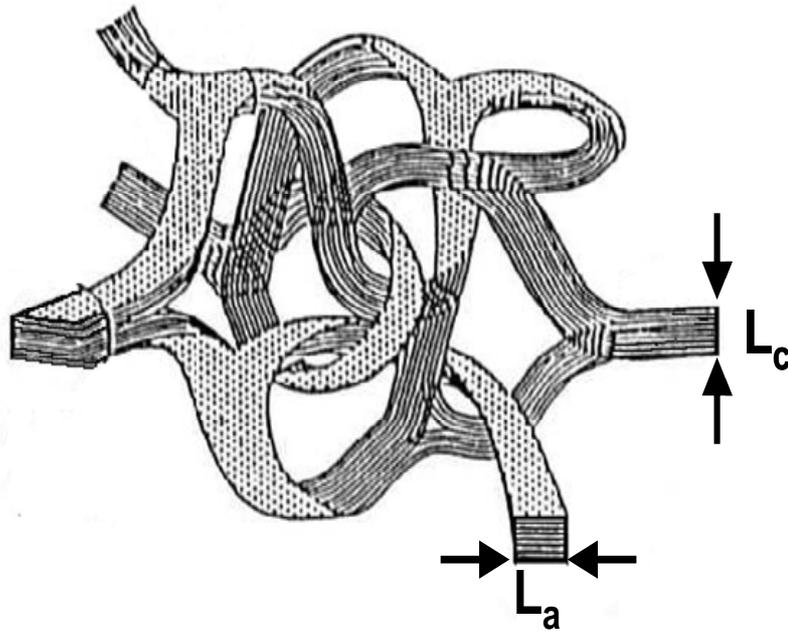
**Figura 1.2:** Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafita.

Mas dependendo da estrutura do material precursor do processo de obtenção do carbono vítreo, podem ocorrer distorções na estrutura de planos basais que o constituem, levando à formação de uma estrutura denominada de turbostrática [12] (Figura 1.3), onde  $L_a$  é o tamanho do microcristalito intralamelar e  $L_c$  é o tamanho do microcristalito interlamelar.

Os materiais de carbono, em relação à sua estrutura, podem variar entre o carbono grafitico anisotrópico e o isotrópico turbostrático, sendo classificados de acordo com a distância interplanar  $d_{002}$ , calculada através de difração de raios-X. Carbonos grafiticos anisotrópicos são aqueles que apresentam valores da distância interplanar  $d_{002}$  em torno de 3,354Å e altura do empilhamento maior que 300Å. Já os carbonos isotrópicos ou turbostráticos são aqueles que apresentam distâncias interplanares da ordem de 3,44Å e altura de empilhamento menor que 50Å. O carbono grafitizável apresenta uma estrutura bastante organizada, com planos hexagonais paralelos enquanto que o carbono não grafitizável apresenta uma estrutura mais desorganizada, devido às ligações cruzadas existentes quando comparado ao carbono grafitizável [11].

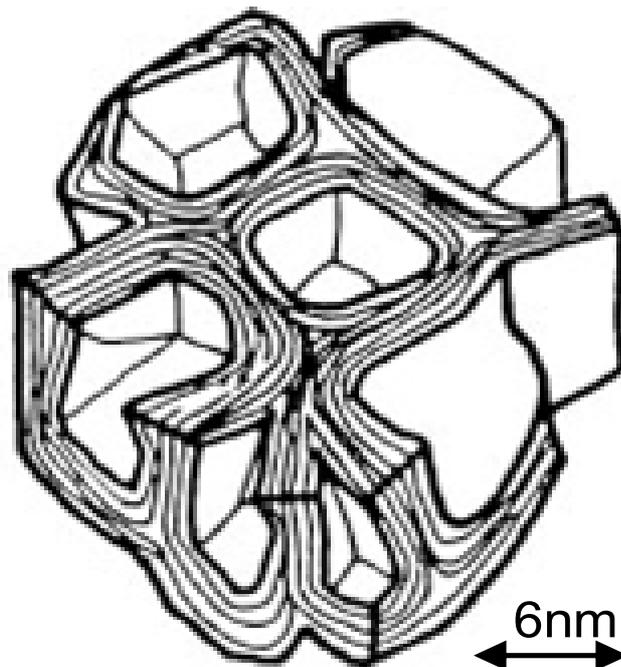
São encontrados dois modelos mais aceitos, para explicação e ilustração da estrutura tridimensional do carbono vítreo:

- a) Jenkins e Kawamura (Figura 1.3), onde os planos grafiticos se encontram na forma de longas fitas que se entrelaçam e conectam-se, formando uma rede complexa proporcionando, assim, uma estrutura isotrópica, impermeável a gases, e com baixa cristalinidade [12];



**Figura 1.3:** Modelo Jenkins e Kawamura para a estrutura turbostrática do carbono vítreo [12].

- b) Shiraishi (Figura 1.4), na qual o material é composto de uma grande proporção de poros fechados, fato que é explicado pela pequena capacidade de absorção de  $\text{CO}_2$  encontrada em seus experimentos [14].



**Figura 1.4:** Modelo de Shiraishi para a estrutura do carbono vítreo [14].

Todavia, os autores concordam na interpretação dos estudos de difração de raios-X do carbono vítreo, com a atribuição dos picos basais e a existência de uma estrutura tridimensional [12,14]. Para esta interpretação, novamente Jenkins e Kawamura consideraram a estrutura da grafita e suas camadas compostas por hexágonos dispostos numa seqüência ABA [12]. Assim, um difratograma da grafita apresenta três picos que podem ser considerados os mais importantes: (002) mais intenso, que é atribuído ao espaçamento entre as camadas; pico (100) atribuído ao espaçamento entre os átomos de carbono que compõe a camada; pico (101) intenso, atribuído a extensão do deslocamento entre as camadas. Comparando essas atribuições com o difratograma do CPV, os autores observaram que o pico (002) aparece alargado e deslocado para ângulos de difração menores [12]. O pico (100) aparece alargado com pequeno deslocamento. E o pico (101) não é observado. Esta ausência é explicada, pois o pico (101) está relacionado à formação de uma perfeita estrutura ABA na grafita, ou seja, quando este pico surge no difratograma tem-se a conversão de uma distribuição aleatória das camadas da grafita, para uma distribuição estrutural muito organizada. Portanto, foi deduzido que o CPV possui uma estrutura mais complexa que uma sobreposição ABA. Outros fatores que colaboram para essa conclusão são o deslocamento e a assimetria do pico (100), que aumentam com a elevação da temperatura no TT, indicando a presença de diferentes espaçamentos entre os átomos de carbono nas camadas. Dessa forma, a estrutura de camadas entrelaçadas, apresentada na Figura 1.3, pode ser a que melhor explica essas observações. Por outro lado, estudos recentes apontam para este modelo, mas

não descartam o de Shiraishi [9], pois o carbono vítreo pode apresentar poros, dependendo de como se procede ao TT [5,15,16].

Quanto a atribuição dos picos basais no difratograma de raios X do carbono vítreo, o mais intenso localizado em valores de  $2\theta$  próximos a  $25^\circ$  é atribuído (002), todavia, o segundo pico que se encontra aproximadamente em  $45^\circ$  deve ser identificado como ( $10\ell$ ), pois não pode ser atribuído como (100), (101), ou a soma de ambos, devido ao tipo de estrutura que o carbono vítreo apresenta [9,12].

O comprimento da ligação C-C varia de 1,39 Å no benzeno a 1,421Å na grafita, e é essencialmente igual para todos os tipos de carbono  $sp^2$ . No contexto de aplicações eletroquímicas de carbono  $sp^2$ , o comprimento da ligação C-C é 1,42Å [4].

Como mostrado na figura 1.3,  $L_a$  é o tamanho médio do microcristalito gráfitico intraplanar ao longo do eixo-a, que se encontra sempre no plano da estrutura hexagonal e pode variar de 10 Å até aproximadamente 10 $\mu$ m ou mais [4].

Um cristal perfeito da grafita hexagonal tem grande  $L_a$ , e os planos da grafita empilham em uma sequência ABA. A distância ao longo do eixo perpendicular aos planos gráfiticos sobre qual esta sequência é realizada é definida como  $L_c$ , com o eixo "c" sempre perpendicular aos planos gráfiticos (figura1.3). Em carbonos desordenados, como o carbono vítreo, o  $L_c$  pode cobrir somente algumas camadas gráfiticas e ter menos de 10 Å, enquanto que cristais de grafita natural o  $L_c$  pode exceder 10  $\mu$ m [4].

A designação  $d_{002}$  é derivada da reflexão correspondente ao espaçamento interplanar. O espaçamento interplanar é 3,354 Å para o cristal

simples da grafita mas pode variar até 3,6 Å ou mais para carbonos  $sp^2$  menos ordenados, como o carbono vítreo. Quando a grafita é intercalada,  $d_{002}$  pode ser muito mais extenso, até cerca de 10 Å [4].

### 1.3. Propriedades Eletroquímicas de Materiais de Carbono

A escolha do material do eletrodo e o método de preparação da superfície são ditados geralmente pela conformidade do eletrodo observando-se um parâmetro eletroquímico, tal como taxa de transferência eletrônica heterogênea, cobertura da superfície, ou potencial redox.

Uma consideração importante a respeito dos materiais do eletrodo é a densidade dos estados eletrônicos (DEE), que variam para formas diferentes de carbono. A condutibilidade elevada dos metais resulta da combinação de um grande número de orbitais atômicos para dar forma a bandas com uma alta densidade de estados eletrônicos. Os elétrons movem-se livremente sem mudança de energia, e a condução metálica segue a lei de ohm. Conservação de energia diz que a transferência do elétron entre um eletrodo e um sistema redox em solução é mais rápida quando a energia do elétron é igual no metal e no sistema redox. Uma DEE mais elevada no eletrodo aumenta a probabilidade de um elétron com uma dada energia estar disponível para a transferência do elétron a um sistema redox, assim sendo, a taxa de transferência do elétron é esperada ser dependente da DEE do material do eletrodo [17,18].

A forma e a magnitude da distribuição da DEE para materiais de carbono variam com a estrutura do carbono. Os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  dos carbonos grafiticos do carbono pirolítico altamente orientado combinam para formar as bandas de

valência preenchidas enquanto orbitais antiligantes comprimem a banda de condução. Para uma folha infinita de grafeno e para a grafita cristalina ideal, há uma sobreposição pequena das faixas de valência e de condução, conduzindo a uma baixa DEE no nível de Fermi [19]. Carbono pirolítico altamente orientado é considerado um semimetal, enquanto que grafita desordenada comporta-se eletronicamente como um metal com uma baixa DEE. A condutibilidade mais baixa dos materiais da grafita comparados com os metais é pelo menos parcialmente uma consequência da baixa DEE.

Materiais de carbono  $sp^2$  desordenados tais como o carbono vítreo e a grafita policristalina conduzem elétrons qualitativamente similarmente aos metais, porém com uma DEE mais baixa faz com que tenham uma menor condutibilidade em relação aos metais. Por isso são considerados metais com baixa DEE. Embora muitos materiais de carbono usados em eletroquímica são eletronicamente similares a metais, eles diferem em relação à química da superfície.

Os materiais de carbono têm uma química de superfície significativamente mais complexa do que metais, não somente por causa da microestrutura subjacente variar com tipo do carbono, mas também porque o carbono forma uma variedade mais extensa de ligações de superfície e de grupos funcionais. Desde que a eletroquímica é baseada fundamentalmente em fenômenos interfaciais, a natureza da superfície do eletrodo de carbono é de fundamental importância.

Os eletrodos de carbono, como grafita e carbono vítreo, podem sofrer diferentes tipos de tratamento em sua superfície sendo funcionalizados por grupos carboxílicos, carbonílicos, hidroxílicos, etc [3,20,21]. Entre os

tratamentos apresentados na literatura para este tipo de superfície, podem ser citados:

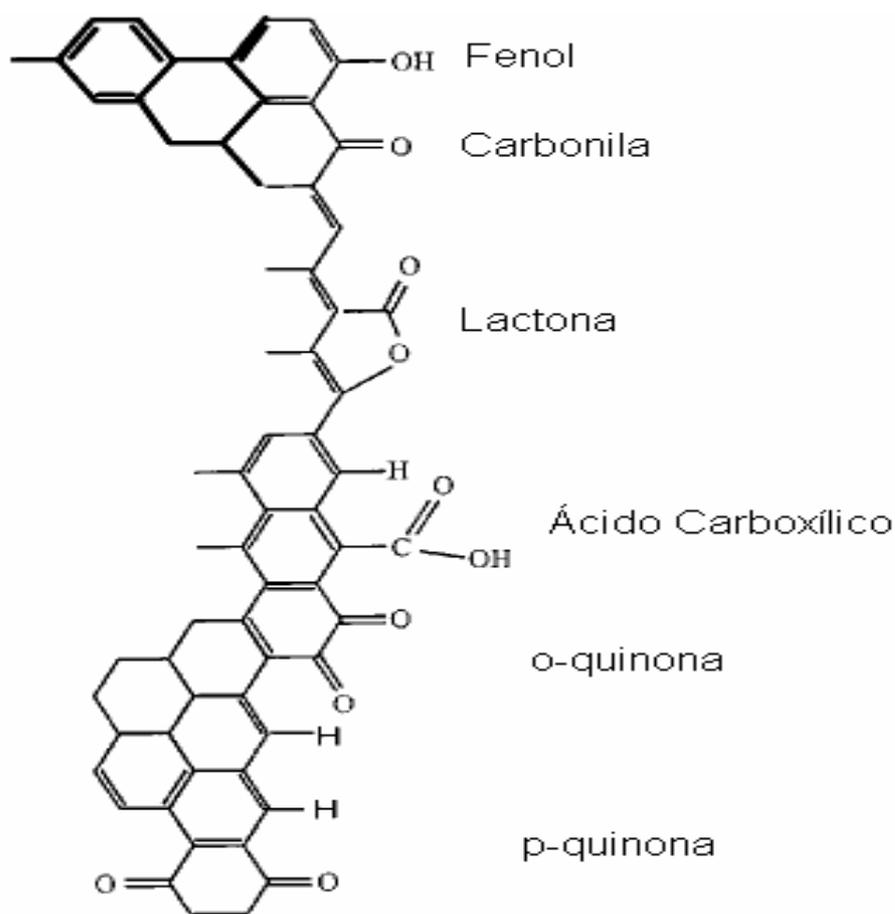
**Abrasão mecânica:** O polimento mecânico com lixas e alumina, que pode promover a exposição de grupos carbonílicos ou hidroxílicos que se encontram entre as camadas do material. Posteriormente, esses grupos podem ser ativados (oxidados) por outros tratamentos [22,23];

**Ativação eletroquímica,** pela redução ou oxidação dos grupos funcionais na superfície, através de técnicas como a voltametria cíclica [23,24];

**Ataque por oxidantes fortes,** através da imersão do eletrodo por tempo determinado em soluções oxidantes, como peróxido de hidrogênio, promovendo a funcionalização da superfície por grupos carboxílicos [20];

**Tratamentos térmicos,** realizados em fornos com posterior acondicionamento do material em atmosfera oxidante ou redutora [25,26].

Superfícies de carbono são reativas devido à presença de valências não satisfeitas e estão propensas à quimiossorção de uma variedade de moléculas, particularmente aquelas contendo oxigênio. Há uma enorme literatura sobre óxidos de superfície do carbono, principalmente porque óxidos têm um extenso efeito sobre química de superfície. Uma representativa lista de grupos de óxidos de superfície é mostrada na figura 1.5:



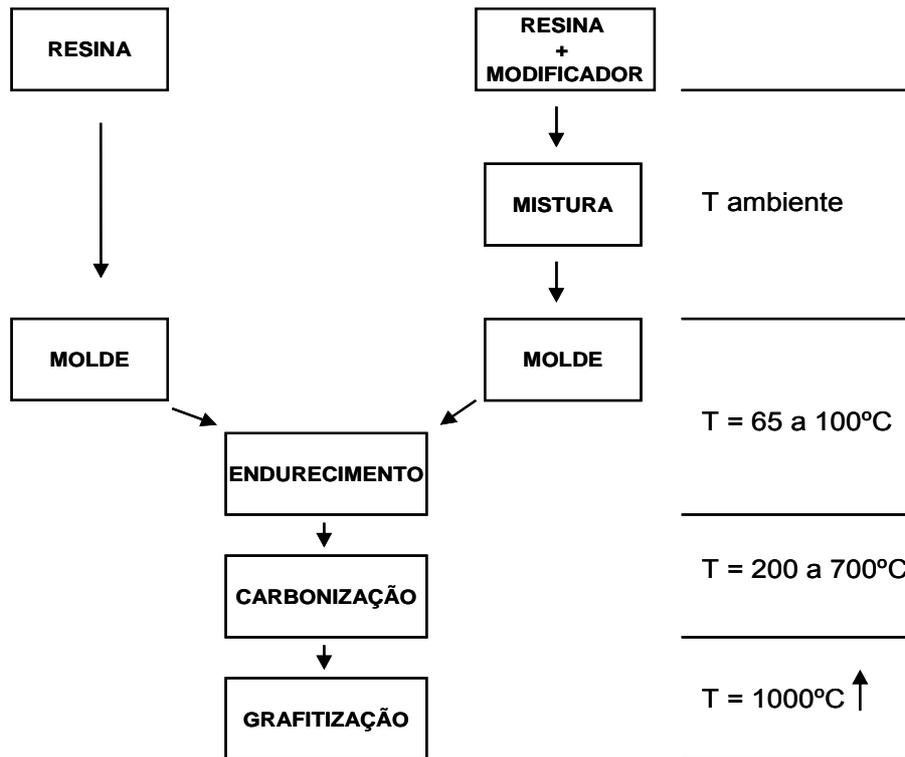
**Figura 1.5:** Várias possibilidades de grupos funcionais contendo oxigênio que podem estar presentes sobre a superfície de materiais de carbono [4].

As superfícies de carbono são propensas a reações com oxigênio e água, e grupos funcionais que contêm oxigênio estarão presentes nos eletrodos de carbono a menos que pré-tratamentos especiais forem usados. Na vasta maioria de aplicações eletroquímicas de materiais de carbono, os óxidos de superfície estarão presentes, intencionalmente ou não. Em alguns casos, os óxidos de superfície podem ser explorados para um desempenho eletroquímico útil. A carga negativa da superfície resultante de algum óxido de superfície sobre o carbono, notavelmente carboxilatos, podem ter significativo efeito eletroquímico na adsorção e na taxa de transferência do elétron. Efeitos da carga eletrostática da superfície são observados na superfície do carbono “pré-

tratado eletroquimicamente”, seguindo de anodização intencional da superfície do carbono para gerar uma variedade de óxidos de superfície, muitos dos quais aniônicos [4,27-29].

## 1.4. Obtenção do Carbono Vítreo

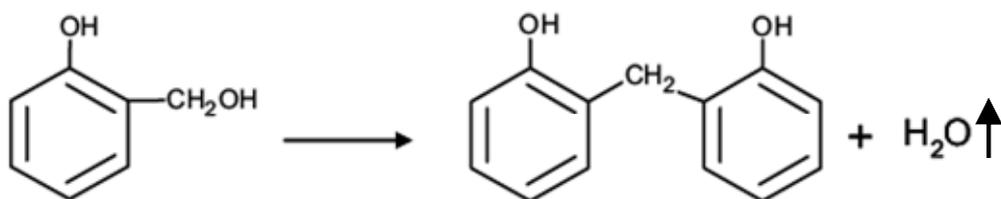
O processo de produção do carbono vítreo consiste basicamente no tratamento térmico de um precursor polimérico, como resinas fenólicas, álcool furfúrico, celulose e poliacrilonitrila [5,12,14,30]. Entretanto, as taxas de aquecimento utilizadas no TT praticamente determinam o mecanismo para a conversão do precursor em carbono vítreo, durante todas as etapas da síntese. Desta forma, o estudo do TT e modificações no precursor vêm rendendo patentes de novos materiais e diversas publicações desde a descoberta do carbono vítreo [3,5,9,31,32,33]. Na Figura 1.6 se encontra um resumo do processo de produção do carbono vítreo, que mostra as etapas e respectivo intervalo de temperatura, nas quais ocorrem.



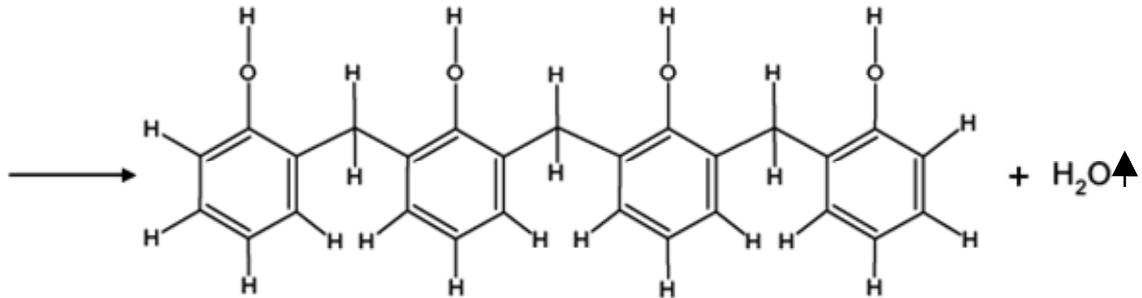
**Figura 1.6:** Processo de produção do carbono vítreo a partir do precursor polimérico, em atmosfera inerte [34].

Para ilustrar e melhor compreender o processo apresentado na Figura 1.6, será discutida a obtenção do carbono vítreo a partir da resina de fenol-formaldeído (resol):

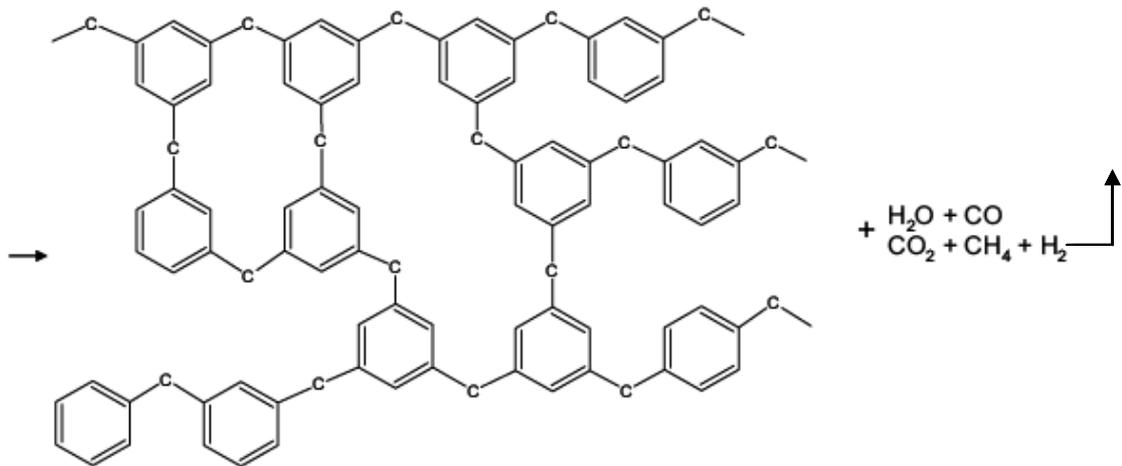
**a)** Após a modelagem ocorre a etapa de endurecimento, até 100 °C, onde se procede a polimerização da resina por ação do TT, resultando em perda de água e em menores quantidades de fenol e de monômeros não ligados;



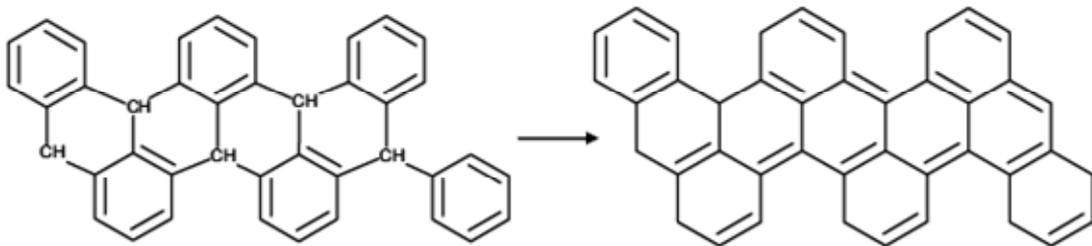
**b)** A seguir, quando o TT atinge o intervalo entre 100 e 300 °C, inicia-se a etapa de carbonização fazendo que o polímero perca mais água como produto da formação de ligações éteres e estruturas trifenil-metanos com pontes metilênicas;



**c)** Entre 300 a 650 °C, além do crescimento da cadeia polimérica, começam a se formar as ligações entre as cadeias adjacentes, desenhando um esboço de planos gráficos. Fato que torna esta uma etapa muito importante na síntese do material, onde é necessário um controle rigoroso da variação de temperatura, pois com o grande desprendimento de gases e formação de ligações pode comprometer a qualidade do material com o surgimento de fraturas e esfoliações;



**d)** A partir de 700 °C são observados os primeiros indícios da etapa de grafitização. Estudos de difração de raios-X mostram o aparecimento de picos largos de difração, que estreitam com o decorrer do TT, mostrando que o material começa a se organizar numa estrutura composta de anéis aromáticos que se condensam formando os planos gráficos, que se empilham uns aos outros formando estruturas lamelares de espessuras que variam de 10-27 Å [1,4]. Essas estruturas lamelares se orientam aleatoriamente no espaço tridimensional, se entrelaçando e unindo de maneira complicada, mas em configurações estáveis;



**e)** Acima de 1000 °C, podendo chegar até 3000 °C procede-se a etapa de grafitização, onde são determinadas algumas das propriedades finais do material, como condutividade, pureza e também presença de poros.

## 1.5. Classificação do Material

Apesar de todo material obtido pelo processo de TT em resinas poliméricas apresentar estrutura estável, amorfa e isotrópica [1], constituída quase que exclusivamente de carbono, e que possui uma aparência vítrea de cor negra com superfície muito lisa, podem ser distintos três tipos de materiais:

**a) Carbono vítreo**, produzido com TT, no qual a temperatura do tratamento fica em torno do patamar de 2000°C. Apresenta alta pureza, condutividade elétrica e térmica, com baixa porosidade;

**b) Carbono vítreo reticulado**, submetidos a temperaturas superiores a 2500°, apresenta uma porosidade na ordem de 6-7 Å.

**c) Carbono polimérico vítreo**, obtidos com TT onde a temperatura máxima do tratamento se encontra na faixa dos 1100 °C. Apresenta condutividade elétrica e rigidez mecânica, apesar de ainda possuir em sua estrutura cadeias poliméricas não ligadas.

## 1.6. Objetivos

Este projeto visa estabelecer uma rota de síntese do carbono polimérico vítreo (CPV), e obter eletrodos como uma alternativa a outros substratos condutores como platina, ouro e carbono vítreo. Com base neste procedimento tido como modelo, desenvolver um método para sintetizar eletrodos de carbono modificados internamente com diferentes espécies metálicas, tais como Fe, Ce e Cr. Após a obtenção dos materiais de carbono, estes serão empregados na preparação de eletrodos de trabalho, a serem aplicados no monitoramento de processos de transferência de carga. Por fim, estudar a correlação entre a estrutura, desordem, e comportamento eletroquímico destes materiais de carbono modificados em relação a matriz livre.

## 1.7. Procedimento Experimental

### 1.7.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica.

Toda a água utilizada foi purificada utilizando-se um sistema Millipore MilliQ®.

**Tabela 1.1:** Principais reagentes utilizados.

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck	99,5%
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	min. 37%
Ácido Sulfúrico	$H_2SO_4$	Merck	95-97%
Cloreto de Ferro (III)	$FeCl_3$	Merck	$\geq 98\%$
Cloreto de Potássio	KCl	Mallinckrodt	99,6%
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	Merck	$\geq 99,5\%$
Ferricianeto de Potássio	$K_3Fe(CN)_6$	Carlo Erba	min. 99%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinckrodt	98,7%
Óxido de Crômio (VI)	$CrO_3$	Merck	min. 99%
Sulfato de Cério (IV)	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	Min.98%

## 1.7.2. Síntese do CPV

Como mencionado anteriormente um dos processos para a manufatura do carbono vítreo ocorre com resinas fenólicas sendo submetidas a um TT. Assim, neste projeto se estudou o TT da resina fenólica Cascofen AI 5309 (Resol), fornecida pela ALBA Química, como uma alternativa para a obtenção do CPV, pois esta resina apresenta a vantagem de possuir composição similar a das descritas na literatura, a um baixo custo. Dessa forma, foram adotados os seguintes procedimentos para a obtenção do material:

Na primeira etapa, a resina foi centrifugada para a eliminação de bolhas presentes devido a sua alta viscosidade, visando assim, a obtenção de um material com maior homogeneidade. Em seguida, a resina foi colocada em tubos plásticos que servem de “molde”, para posteriormente, sofrer uma pré-polymerização em estufa a 60°C durante 72 horas. Após esse período, a resina se encontra solidificada e é facilmente retirada dos moldes.

Na segunda etapa, a resina pré-polymerizada foi submetida a um TT 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. Dessa forma, adaptando os procedimentos descritos na literatura [1,9,30,33,35] e realizando vários ensaios, foi estabelecido um intervalo entre 30 a 1050°C com diferentes taxas de aquecimento.

## **1.7.3 Caracterização do Material**

### **1.7.3.a. Propriedades Estruturais**

A caracterização teve enfoque principal no acompanhamento da evolução nas etapas do TT para a conversão da resina fenólica em CPV, observando assim, as alterações estruturais que são promovidas no material e avaliando os grupos funcionais presentes. Para isso, foram realizadas análises de espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), e difratometria de raios-X (DRX). Além disso, a morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar a rugosidade e defeitos na superfície do CPV.

### **1.7.3.b. Propriedades Eletroquímicas**

Para avaliar o comportamento eletroquímico do CPV obtido, foram confeccionados eletrodos 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  $\mu\text{m}$ . 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. Empregando cola-prata se conectou um fio de cobre ao CPV, 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 sua confecção, este eletrodo foi colocado na célula que continha uma solução  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de ferricianeto de potássio e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio, a varredura de potencial foi de  $-0,1$  a  $0,8\text{V}$  (vs ECS) com diferentes velocidades de varredura ( $20, 50, 100$  e  $200 \text{ mVs}^{-1}$ ) durante 2 ciclos sucessivos. Também foram realizados estudos do comportamento eletroquímico em solução  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para avaliar a faixa de potencial de trabalho do eletrodo.

#### **1.7.4. Ativação da superfície do CPV**

O termo “ativação” é usado freqüentemente para descrever procedimentos para aumentar a reatividade dos eletrodos do carbono, freqüentemente com a finalidade de detectar um analito específico [10]. O conceito de ativação em eletrodos de carbono está relacionada com a presença de grupos funcionais hidroxílicos, carboxílicos, etc em sua superfície, que atuam como mediadores nos processos de troca eletrônica entre eletrodo e espécie eletroativa. Assim, tratamentos que possibilitem a formação, aumento na quantidade ou alterações nestes grupamentos, sem que ocorram grandes alterações morfológicas na superfície do eletrodo são denominados processos de ativação da superfície [36,37]. Dentre os procedimentos descritos na literatura, o tratamento eletroquímico do eletrodo é muito utilizado para esta finalidade [37,38] por apresentar bom desempenho com baixa complexidade

experimental. Para aferir a ativação, a forma mais comum utilizada é analisar os voltamogramas cíclicos do eletrodo somente polido, com os do eletrodo ativado em eletrólito [38].

Dessa forma, os parâmetros utilizados para o estudo da ativação eletroquímica do CPV foram adaptados do artigo de Dekanski et al [38], da seguinte forma:

Polarização anódica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a 2,00; 2,25; 2,50; e 2,75V vs. ECS durante 5; 30; 60; 90; e 120 segundos.

Polarização anódica em solução NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a 1,40 e 1,90V vs. ECS durante 5; 30; 60; 90; e 120 segundos.

Polarização catódica em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a -1,45V vs. ECS durante 30; 60; 90; e 120 segundos.

Após a polarização o comportamento do eletrodo foi avaliado pela técnica de voltametria cíclica em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  entre -0,4 e 1,2V vs. ECS a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , durante vários ciclos.

## 1.7.5. Técnicas utilizadas

### 1.7.5.a. Difratometria de Raios-X no Pó (DRXP)

A condição para que se observe a difração de um feixe de raios-X pelo cristal é dada pela equação de Bragg. Os átomos exatamente localizados sobre os planos cristalinos são os que mais contribuem para a intensidade do

feixe difratado. Em contrapartida, os átomos situados exatamente a meia distância entre os planos provocam a máxima interferência destrutiva. Finalmente, os átomos que se situam em qualquer ponto intermediário interferem construtiva ou destrutivamente, consoante a sua localização exata, mas o seu efeito é inferior ao respectivo máximo. Além disso, a capacidade de difração de um átomo, para os raios-X, depende do número de elétrons que possui.

Assim, a posição dos feixes difratados por um cristal depende apenas das dimensões e forma da unidade repetitiva deste e o comprimento de onda do feixe incidente de raios-X. Quanto às intensidades dos feixes difratados, estas dependem igualmente do tipo de átomos presentes no cristal e de sua localização na unidade fundamental repetitiva, a cela unitária. Não há, portanto, duas substâncias que tenham exatamente o mesmo modelo de difração. Considera-se tanto a direção como a intensidade de todos os feixes difratados, nota-se, porém, que alguns compostos orgânicos semelhantes possuem modelos quase idênticos.

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X SIEMENS D5005 com ânodo de cobre e monocromador de grafita para selecionar a região de emissão  $K\alpha_1$  do cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e base de dados JCPDS de 1997. O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Os padrões de raios-X no pó foram obtidos de zero a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), em um passo de  $0,02^\circ / \text{s}$ .

### **1.7.5.b. Análise Termogravimétrica Acoplada à Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)**

A análise termogravimétrica (ATG) permite observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. Para que se tenham resultados é preciso que se originem produtos de decomposição térmica voláteis, ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno. A aplicação de ATG em um problema particular é possível se uma mudança de massa é observada sob a aplicação de calor.

A ATG provê informação de perda de massa relacionada a um processo de degradação térmica da amostra. Nem todas as transições da amostra resultam em perda de massa, como fusão, cristalização e transição vítrea, mas fenômenos como desorção, absorção, sublimação e decomposição podem ser observados.

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da seqüência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de um intervalo definido de temperaturas, já as velocidades são uma função da estrutura molecular. As variações na massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesados.

Os resultados de uma ATG podem ser afetados por diversos fatores experimentais, motivo pelo quais alguns cuidados devem ser tomados quando da realização de experimentos. O uso de taxas de aquecimento elevadas ou massas maiores podem deslocar as perdas de massa para temperaturas

maiores. Aumentando-se o fluxo do gás de arraste ocorre um deslocamento das transições para maiores temperaturas. Amostras mais adensadas se decompõem com maior dificuldade, elevando as temperaturas em que ocorrem perdas de massa. A atmosfera do forno pode retardar as transições, quando o gás de arraste tem como componente um ou mais gases que sejam iguais aos produtos de decomposição da amostra. Desta forma deve-se relatar cuidadosamente as condições utilizadas em cada experimento, para que os resultados termogravimétricos possam ser reproduzidos.

Os dados de ATG/ATD foram obtidos utilizando-se uma microbalança TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA acoplado ao microcomputador Thermal Analyst 2100-TA instruments, em uma velocidade de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>, com um fluxo de N<sub>2</sub> ou ar (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). As análises foram realizadas na faixa de 30 a 1200 °C.

### **1.7.5.c. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)**

Dentre as espectroscopias vibracionais, uma das mais utilizadas é a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Existem dois modos de espectroscopia de infravermelho que são: absorção e reflectância. Neste trabalho foi utilizada apenas a de absorção.

A espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se nas transições entre níveis de energia nas moléculas que resultam das vibrações das ligações químicas das mesmas. Ou seja, quando vibrações moleculares resultam em uma mudança no momento de dipolo da ligação, como consequência da

variação da distribuição eletrônica na ligação. É possível estimular a transição entre os níveis de energia através da interação com a radiação eletromagnética apropriada. Dessa forma, os grupos funcionais da amostra foram identificados através dos diversos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra.

As análises dos materiais por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier fabricado ABB Bomem, modelo ME 100, em pastilhas prensadas de KBr, preparadas a partir de misturas a 2% das amostras em KBr. Os espectros foram obtidos com 30 varreduras, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **1.7.5.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os sistemas de análises microscópicas foram criados para ampliar os limites da visão humana. Essas limitações são supridas pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilita a formação de imagens através do bombardeamento de elétrons na amostra, com um aumento de até 300.000 vezes e com uma profundidade de aproximadamente 10nm. A imagem é formada pela varredura de um feixe eletrônico através da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo, por intermédio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados.

O uso desta técnica para a caracterização do carbono polimérico vítreo (CPV) permite observar a morfologia da superfície deste polímero. Para a

utilização desta técnica é necessário que a amostra a ser analisada esteja bem seca, pois quando a amostra é colocada na câmara a vácuo, que facilita a passagem dos elétrons, os sistemas aquosos evaporam podendo, deste modo, danificar o equipamento. Além disso, é necessário que a amostra seja eletricamente condutora, pois o bombardeamento de elétrons torna a amostra carregada. Assim, a corrente depositada deve ter passagem para um aterramento elétrico, o que torna necessário que todas as amostras não-metálicas (não-condutoras) tenham a superfície recoberta com uma fina camada de um material condutor (ouro ou carbono).

A morfologia dos compostos sintetizados foi analisada por MEV, utilizando-se um microscópio eletrônico ZEISS EVO® 50 Series. O material foi afixado à porta-amostra com o auxílio de cola-prata. As amostras trituradas foram fixadas na porta-amostra pela dispersão do pó sobre verniz. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras, utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050, para conferir condutividade suficiente para gerar boas imagens.

### **1.7.5.e. Sistema de Tratamento Térmico**

Para realizar a carbonização da resina fenólica, foi utilizado um sistema composto por: forno tubular horizontal conectado a um controlador universal de processos DGL e um tubo de alumina com 3,0 cm de diâmetro e de 120 cm de comprimento acoplado a um cilindro de gás nitrogênio grau industrial.

### **1.7.5.f. Voltametria Cíclica (VC)**

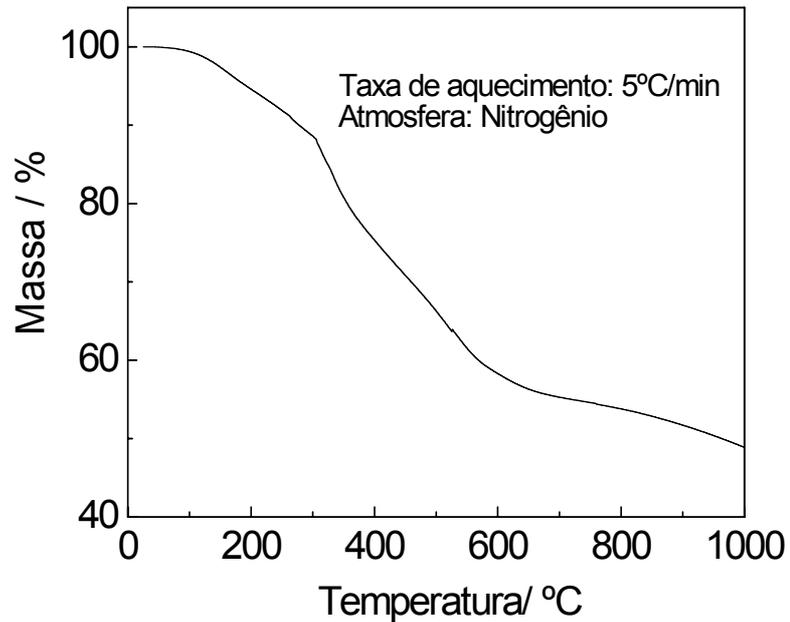
A técnica de voltametria cíclica (VC) consiste na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo a um padrão linear constante. A aplicação deste potencial programado e controlado gera, a partir do sistema em estudo, uma resposta de corrente em função do potencial aplicado. A um conjunto de respostas de corrente em função do potencial aplicado dá-se o nome de voltamograma cíclico.

Os experimentos eletroquímicos realizados através da técnica de voltametria cíclica foram feitos com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador com software. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional padrão Methrom de três eletrodos: Trabalho (eletrodos de grafita, carbonovítreo, platina); Referência (eletrodo de calomelano saturado marca Analion, modelo R 682); Auxiliar: (eletrodo de fio de platina). As soluções eram submetidas ao borbulhamento sistemático de N<sub>2</sub> durante 15 minutos antes de sua utilização nos experimentos.

## 1.8. Resultados e Discussões

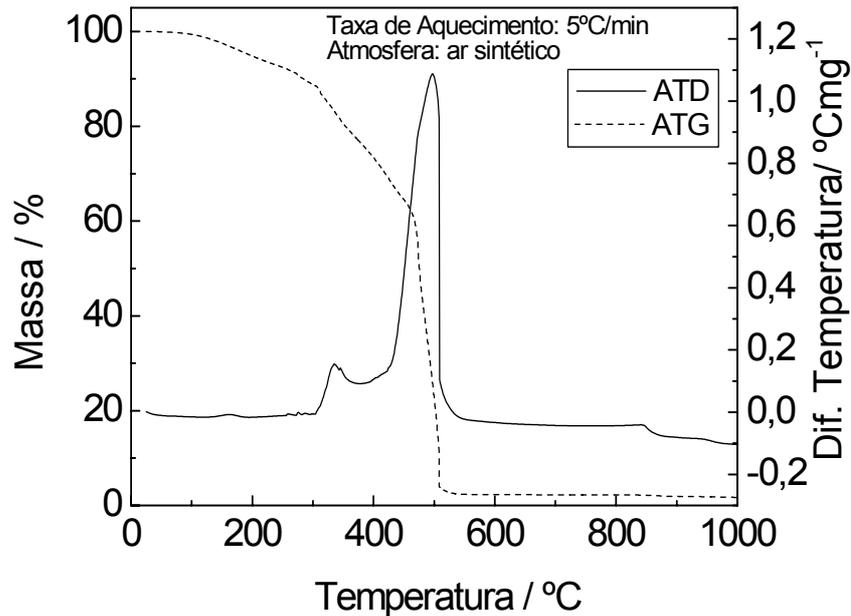
### 1.8.1. Síntese do Material

A análise térmica da resina serve como base para o estabelecimento das taxas de aquecimento a serem empregadas na síntese do CPV, além de auxiliar na identificação dos processos como decomposição que podem ocorrer durante o TT. Assim, avaliando a curva termogravimétrica da resina resol em atmosfera de N<sub>2</sub>, na Figura 1.7, observa-se inicialmente uma perda de 0,6 % em massa até 100°C, que pode ser atribuída à perda de água e grupos fenóis [4]. Em seguida, entre 100 a 210°C ocorre uma perda de 5,3 % referente à liberação de água formada com as ligações entre os monômeros para a formação das cadeias poliméricas. Posteriormente, até 700°C tem-se mais 38,7 % de perda em massa, que deve estar relacionado a reação de condensação entre as cadeias poliméricas, que virão a formar estruturas semelhantes aos planos grafíticos [4,39]. Por fim, entre 700 a 1000°C, ocorre uma perda de 6,4 % atribuída à conformação da estrutura do CPV. Ao final o material possui 48,9 % da massa inicial e coloração preta com brilho metálico.



**Figura 1.7:** Curva da análise termogravimétrica da resina resol em atmosfera inerte.

Por outro lado, a análise térmica da resina em atmosfera oxidante, Figura 1.8, mostrou que até 300°C são observados os mesmos processos que ocorrem em atmosfera de N<sub>2</sub>. Todavia, a partir deste ponto até 500°C ocorre um processo exotérmico com perda de 76,7% em massa, que praticamente decompõe todo o material. Na síntese do carbono vítreo esta é a etapa onde se procede a carbonização do material, dessa forma, a atmosfera oxidante conduziu a combustão do material, liberando energia e CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.8:** Curvas da análise termogravimétrica da resina resol em atmosfera oxidante.

Com base nos resultados da ATG ficou evidente que a etapa crítica para síntese do CPV é a compreendida entre 200-600°C, onde ocorre a maior perda de massa e liberação de gases, pois começam a se formar as ligações mais complexas entre as cadeias poliméricas. Dessa forma, a primeira informação para o estabelecimento das taxas de aquecimento a serem empregadas é que nesta fase deve ser utilizada a mais lenta de todo o processo, para que não ocorram liberações descontroladas de gases, que venham a produzir imperfeições no material.

## 1.8.2. Análises de Difração de Raios-X no Pó (DXRP) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

A técnica de DRXP foi utilizada para analisar a evolução das alterações estruturais da resina curada, promovida pelo tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Na Figura 1.9 são mostrados os difratogramas da resina submetida a diferentes TT. Em temperaturas inferiores a 600°C os difratogramas não apresentaram picos definidos, caracterizando um material amorfo. A partir de 600°C começa a se definir um pico em  $2\theta \approx 24^\circ$ . Com o aumento da temperatura até 1050°C ocorre à definição de dois picos basais: o primeiro em ângulos menores, mais intenso e largo ( $2\theta = 24,34^\circ$ ); o segundo, menos intenso e com maior assimetria ( $2\theta = 43,85^\circ$ ). Tendo como base as informações da literatura, pode-se atribuir estes picos basais nos difratogramas da resina à formação de uma estrutura semelhante a do CPV, durante o TT.

Pelo difratograma do CPV a 1050°C pode-se calcular o valor do espaçamento interlamelar  $d_{002}$  e o tamanho do microcristalito  $L_c$ , que é obtido através da equação de Scherrer [9,12], aplicada ao pico (002):

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

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\beta$  é alargamento intrínseco e  $\theta$  é ângulo de Bragg.

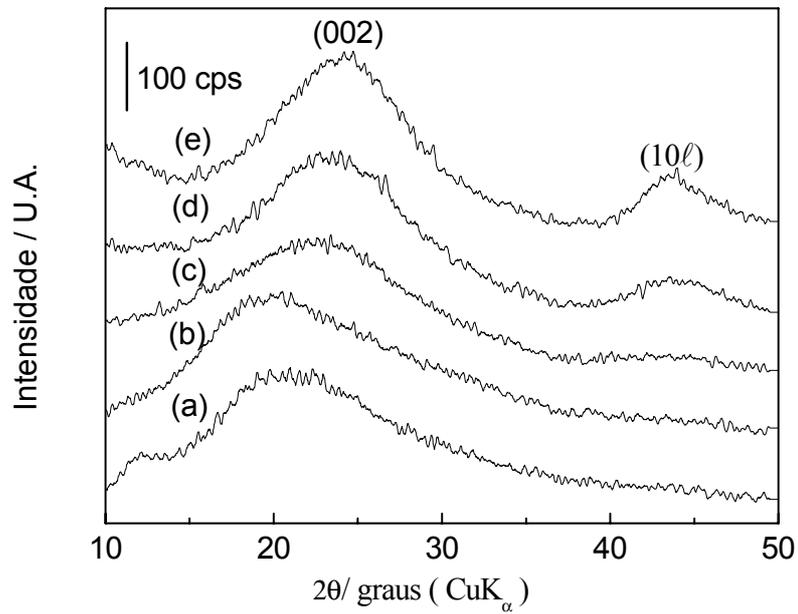
Na literatura os parâmetros calculados para temperaturas de 1000 °C são;  $d = 3,9\text{Å}$  e  $L_c = 14\text{Å}$  [12];  $d = 3,7\text{Å}$  e  $L_c = 12\text{Å}$  [9]. Dessa forma, com um ângulo de Bragg de  $12,2^\circ$ , e  $\beta = 0,15$  para o pico (002) da Figura 1.9 calculou-se

$d = 3,6 \text{ \AA}$  e  $L_c = 9,7 \text{ \AA}$ . Com base nesses dados se confirma a obtenção de um material com estrutura similar a do carbono vítreo. Quanto ao pequeno tamanho do microcristalito, essa característica está associada a um material com baixa porosidade [9], fato que poderá ser confirmado com os estudos de MEV.

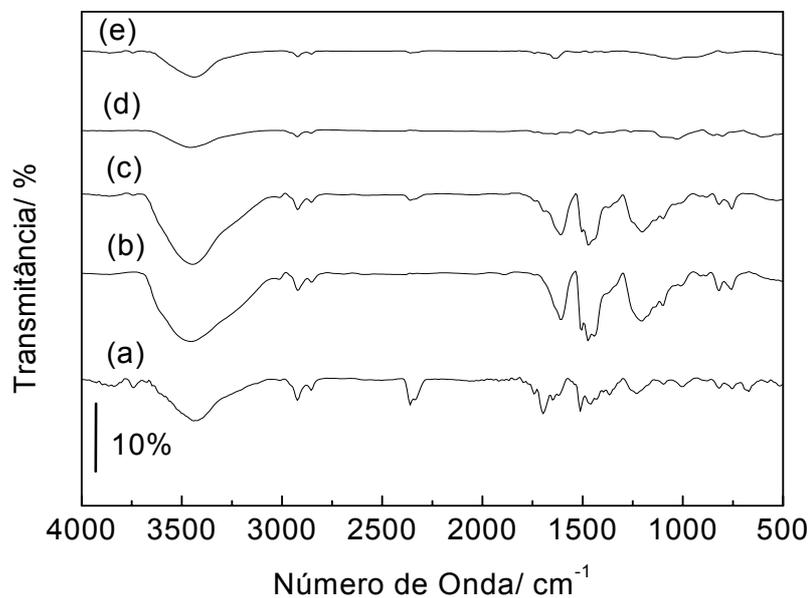
A técnica de IV-TF foi empregada para avaliar qualitativamente a evolução da carbonização da resina fenólica. Dessa forma, se obteve dados que auxiliam na compreensão das alterações estruturais, comprovadas pelas análises de DRXP, que a resina sofre durante o TT. Também é possível, avaliar a presença de grupos funcionais no CPV produzido. A Figura 1.10 mostra os espectros de IV-TF obtidos e os relaciona com difratogramas de raios-X (Figura 1.9), para a resina tratada em diferentes temperaturas. Além disso, a Tabela 1 apresenta as atribuições das bandas relacionadas ao TT.

**Tabela 1.2:** Número de onda dos modos vibracionais à temperatura ambiente com suas atribuições.

<b>Número de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
3458	v O-H grupo fenol
3050 – 2800	v C-H
1686 – 1600	v C=C anel aromático
1208	v C-O
824	$\delta$ C-H
752	$\delta$ C-H



**Figura 1.9:** Análises de DXRP da resina resol em várias temperaturas: 60°C (a); 200°C (b); 300°C (c); 600°C (d); 1050°C (e).



**Figura 1.10:** Análises de IV(TF) da resina resol em várias temperaturas: 60°C (a); 200°C (b); 300°C (c); 600°C (d); 1050°C (e).

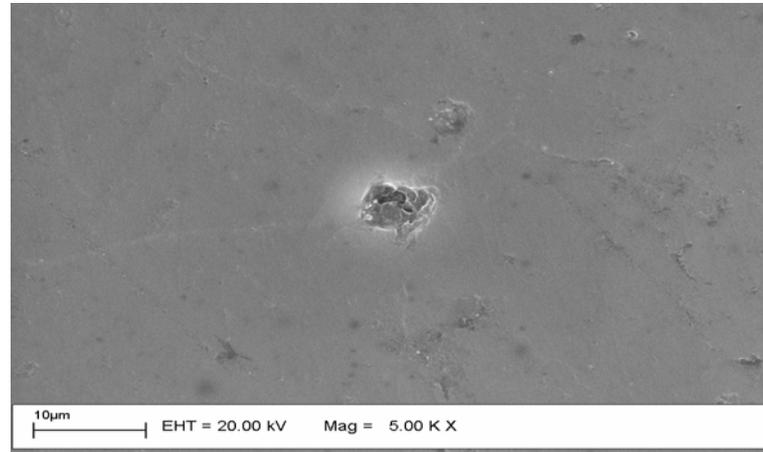
A banda em  $3458\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento OH do grupo fenol da resina [30,33]. A presença desta banda nas amostras tratadas acima de  $1000^{\circ}\text{C}$  indica a possibilidade da existência de grupos hidroxila na estrutura do CPV. As bandas entre  $3050$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C-H de compostos aromáticos ( $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$ ) e alifáticos ( $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas aparecem nas amostras a partir de  $130^{\circ}\text{C}$  devido à ligação entre grupos fenóis para a formação dos monômeros [12].

A banda em  $1686\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=C em anéis aromáticos se desloca para  $1600\text{ cm}^{-1}$  durante o tratamento térmico devido à formação de anéis benzênicos tetra substituídos. Além disso, bandas nessa região podem ser associadas ao estiramento C=O de grupos carbonílicos [33], que poderiam se encontrar entre os grupos benzeno e formar ligações de hidrogênio entre as camadas. A banda em  $1208\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O em éteres e as bandas abaixo de  $824\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-H em anéis benzênicos substituídos também apontam para a formação da estrutura do CPV.

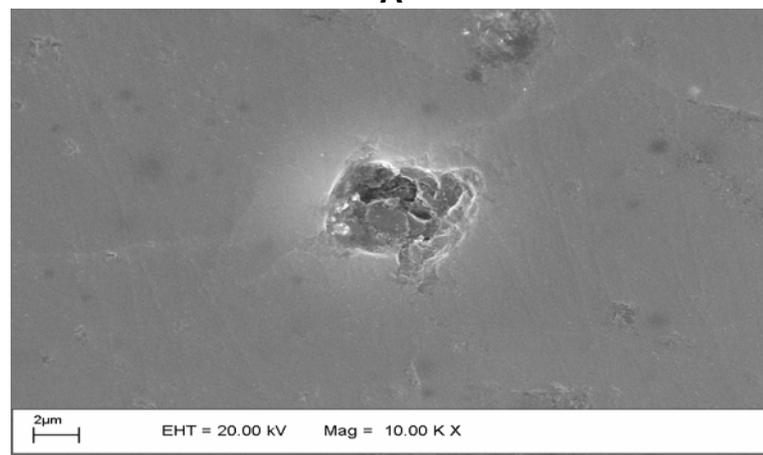
### **1.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

À primeira vista, a superfície do CPV polido com alumina  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  aparenta ser totalmente plana e uniforme, entretanto, com as ampliações realizadas no microscópio eletrônico pode se observar que o material possui poros com diâmetro em torno de  $3,0\text{ }\mu\text{m}$ , como mostram as imagens da Figura 1.11. A morfologia da cavidade dos poros indica que o material é constituído por camadas pouco uniformes que se sobrepõe aleatoriamente, conforme Jenkins e Kawamura [12]. As placas e fraturas encontradas nesses poros podem ser explicadas pelo

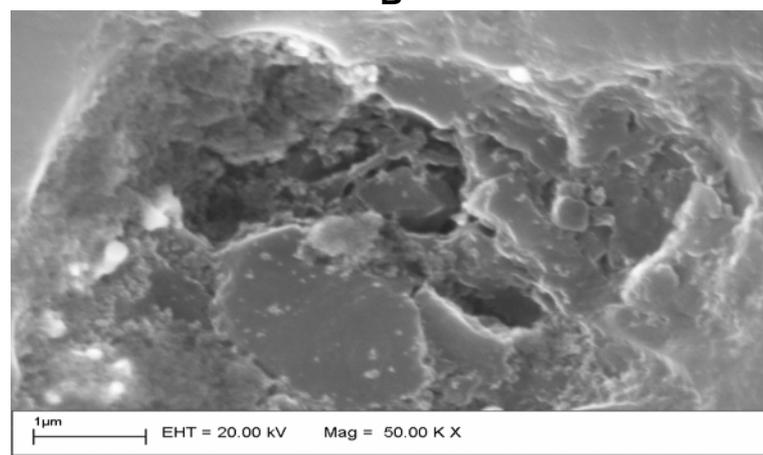
desprendimento de gases durante o TT da resina e possivelmente pelo surgimento de falhas nos planos grafiticos que compõe o material.



A



B

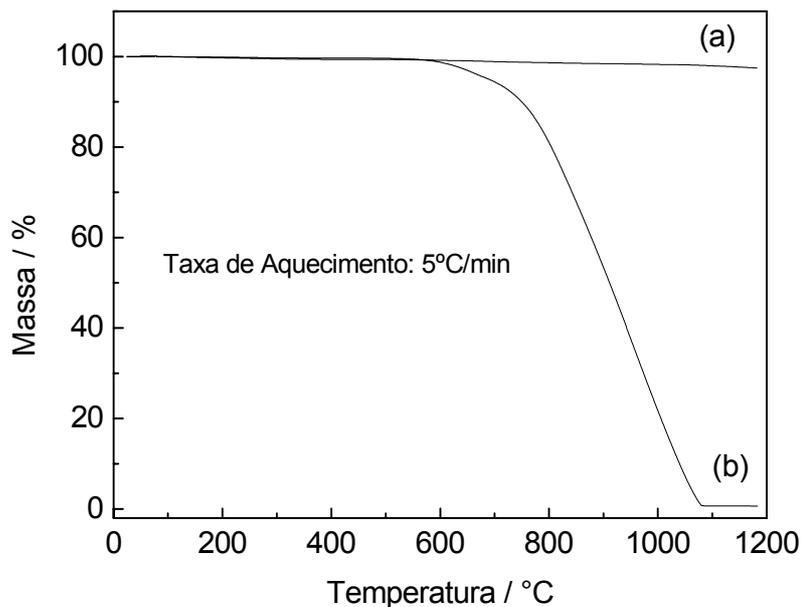


C

**Figura 1.11:** Imagem da superfície do CPV polido, ampliação: 5.000(A); 10.000vezes(B); 50.000vezes (C)

### 1.8.4. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

A estabilidade térmica do material em diferentes atmosferas foi verificada com a realização de análises termograviméticas, apresentadas na Figura 1.12. Pode-se notar que os termogramas podem ser divididos em três regiões distintas: até 500°C; entre 500 a 1000°C; e de 1000 a 1200°C. Em atmosfera inerte o CPV perde 0,66; 1,06; e 0,82% respectivamente para cada região. A perda deve estar relacionada à liberação de água e o desprendimento de gases resultante da decomposição de grupos ou cadeias poliméricas presentes nas falhas dos planos grafiticos. Por outro lado, em atmosfera oxidante, inicialmente é observada a perda de 0,38%, entretanto, na segunda região quando é atingida a temperatura de 580°C ocorre o início do processo de decomposição térmica do material, que resulta numa perda de 99,3% em massa na amostra.

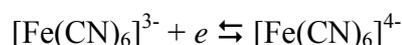


**Figura 1.12:** Curvas de Análise Termogravimétrica do CPV em: (a) atmosfera de nitrogênio e (b) ar sintético.

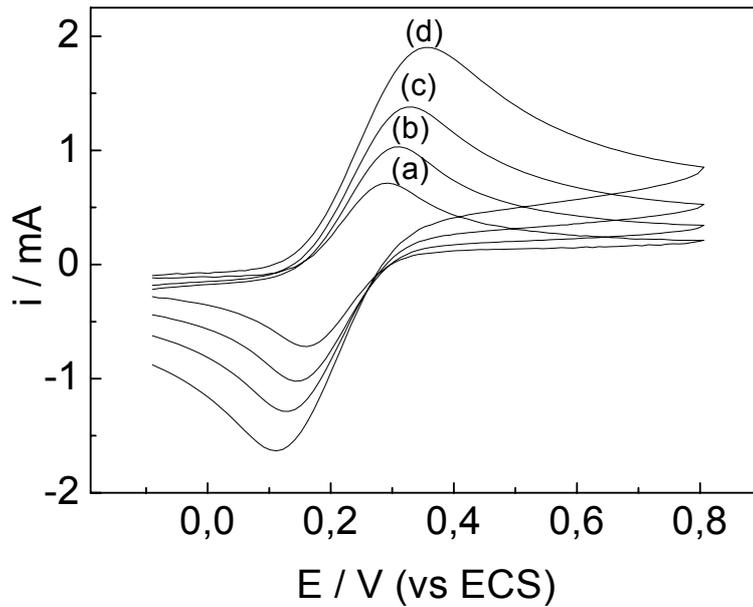
Estes resultados indicam que o CPV possui uma boa estabilidade térmica sendo possível submetê-lo a um tratamento oxidativo em temperaturas de até 550 °C como método para modificação de sua superfície.

### 1.8.5. Voltametria Cíclica (VC)

Para iniciar a investigar a possibilidade de o CPV ser utilizado como eletrodos de trabalho foram realizados ensaios de voltametria cíclica com ferricianeto, que apresenta um sistema bem estabelecido na literatura [40]. Os voltamogramas obtidos em soluções 0,04 molL<sup>-1</sup> de ferricianeto, em diferentes velocidades de varredura são apresentados na Figura 1.13. Pode-se observar em todos os voltamogramas um perfil característico do par redox:

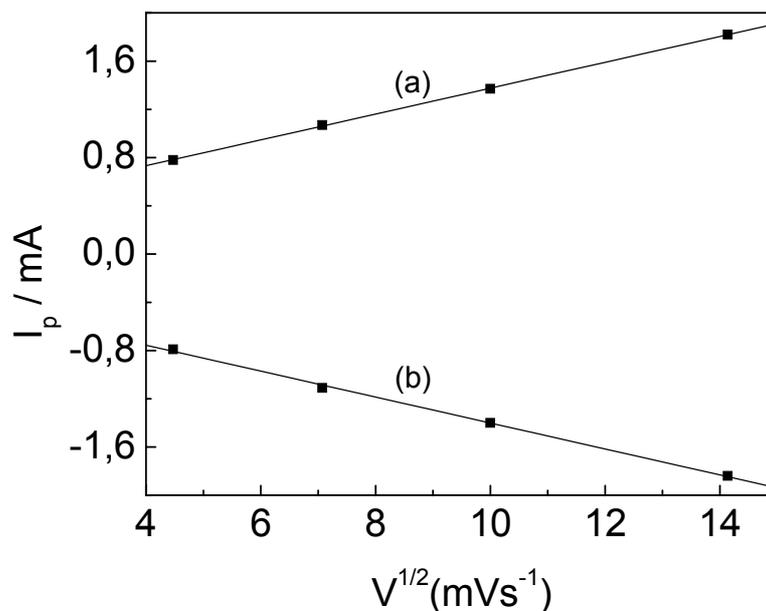


Nota-se também que ocorre um incremento nas intensidades de corrente catódica e anódica, quando se aumenta a velocidade de varredura.



**Figura 1.13:** Voltamogramas cíclicos do CPV em solução  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$ ,  $v = 20$  (a) ,  $50$  (b) ,  $100$  (c) e  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (d).

Encontrou-se uma relação linear entre intensidade de pico catódico ( $i_{p_c}$ ) e da intensidade do pico anódico ( $i_{p_a}$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 1.13), indicando que a cinética é controlada pela difusão das espécies presentes (Figura 1.14).



**Figura 1.14:** Relação entre  $i_{p_c}$  e  $i_{p_a}$  com a velocidade de varredura nos voltamogramas da Figura 1.14:  $i_{p_c}$  (a);  $i_{p_a}$  (b).

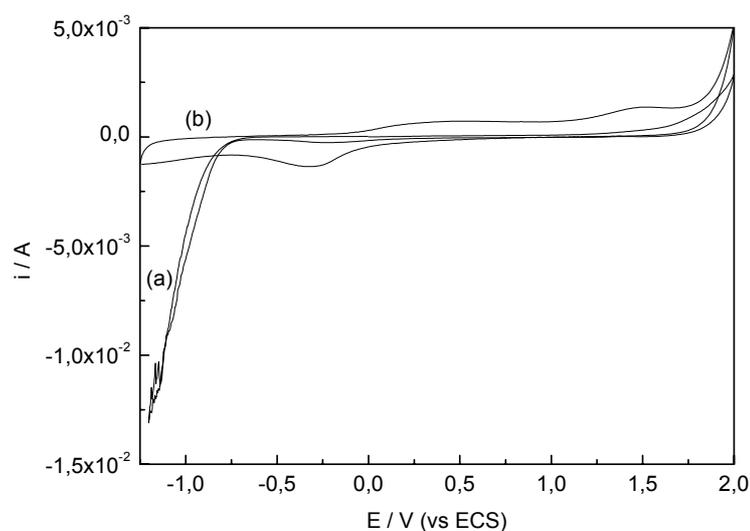
Os parâmetros voltamétricos do eletrodo de CPV, no ensaio com o íon ferricianeto em solução, calculados a partir dos voltamogramas da Figura 1.13, estão resumidos na Tabela 1.2:

**Tabela 1.3:** Parâmetros voltamétricos para o CPV em solução 0,04 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

$\nu$ (mVs <sup>-1</sup> )	$E_{p_c}$ (mV)	$E_{p_a}$ (mV)	$i_{p_c}$ (mA)	$i_{p_a}$ (mA)	$\Delta E_p$ (mV)	$E^{\circ'}$ (mV)	$i_{p_c}/i_{p_a}$
20	160	288	0,78	0,79	128	224	0,99
50	145	305	1,07	1,09	160	225	0,98
100	126	326	1,37	1,39	200	226	0,98
200	107	345	1,82	1,84	238	226	0,99

Através dos valores da tabela 1.3 podemos concluir que o processo de eletrodo que ocorre no CPV é do tipo quase-reversível, pois  $\Delta E_p$  aproxima-se de 60 mV à medida que a velocidade de varredura decresce.

Os voltamogramas obtidos com o eletrodo de CPV em ácido sulfúrico se encontram na figura 1.15:



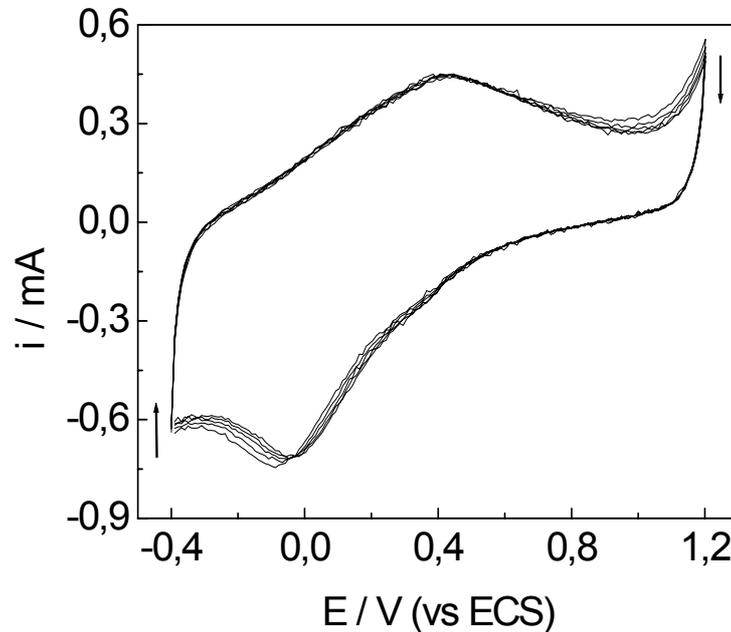
**Figura 1.15:** Voltamogramas cíclicos do CPV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50mol L<sup>-1</sup>: a) 1° ciclo; b) 15° ciclo.

O pico de intensidade referente ao processo de desprendimento de hidrogênio aparece em torno de -800mV e referente ao oxigênio em torno de 1700 mV. Observando a superfície do eletrodo após 15 ciclos ficou evidente que ocorreu uma alteração na coloração da superfície do CPV, de preta espelhada para um preto opaco, mas sem apresentar sinais aparentes de desgaste. Realizando novamente o ensaio com ferricianeto, não foram observados os voltamogramas como os da Figura 1.14. Contudo, submetendo este CPV a um novo procedimento de polimento com lixa e, em seguida com alumina, o eletrodo recuperou a aparência com brilho metálico em sua superfície e voltou a apresentar a resposta eletroquímica obtida anteriormente. Com base nessas informações se pode supor que durante a VC em ácido “desativou” e/ou modificou os sítios eletroativos da superfície do CPV, dificultando a reação ferricianeto/ferrocianeto. Entretanto, independente deste fato pode-se concluir que a superfície do CPV é renovável, pois após polimento recuperou suas características.

### **1.8.6. Ativação da Superfície do CPV**

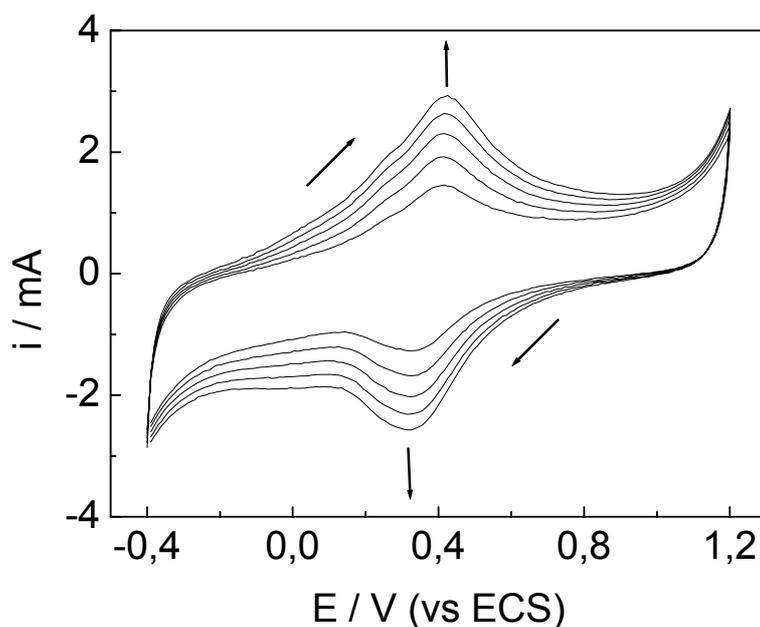
Na literatura [38] encontra-se que em eletrodos de carbono vítreo, a presença de grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos pode estar relacionada ao surgimento de ondas voltamétricas entre 50 e 550 mV vs ECS, quando se realiza a varredura do eletrodo previamente ativado em solução de ácido sulfúrico. A Figura 1.16 mostra os voltamogramas cíclicos do CPV polido com alumina, em ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup> e pode-se observar a presença de

ondas voltamétricas de pequena intensidade na região atribuída à presença de grupos funcionais na superfície do eletrodo.



**Figura 1.16:** Voltamogramas cíclicos do CPV polido, em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 30 ciclos a  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Dessa forma, esses resultados podem indicar que o CPV recentemente polido em alumina possui alguns dos grupos funcionais citados anteriormente, e que um tratamento eletroquímico pode realizar a oxidação desta superfície, que acarretaria num aumento na quantidade de sítios ativos para imobilização de espécies [38]. Realizando a ativação do eletrodo de CPV em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e, posteriormente, uma varredura de potencial entre -0,2 a 1,4V; observou-se um acréscimo nas intensidades destas ondas voltamétricas, como mostra a Figura 1.17:

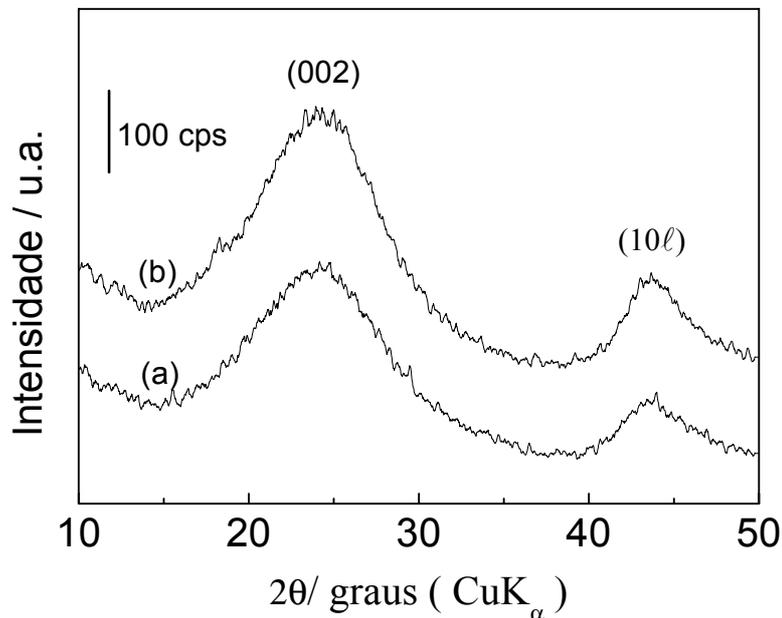


**Figura 1.17:** Voltamogramas do CPV ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 30ciclos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol.L}^{-1}$  a  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Foi estudada também a possibilidade de se submeter o CPV em pó a um processo de ativação, como se procede com o CPV sólido. O procedimento para a ativação do CPV foi o seguinte: em um balão volumétrico foram colocadas quantidades do CPV em pó juntamente com uma solução 30%v/v de peróxido de hidrogênio e mantidas sob agitação por 24 horas. Posteriormente, o CPV foi lavado com água deionizada e colocado em estufa para secar. Um exame preliminar indicou que não ocorreram alterações perceptíveis a olho nu, como mudança de cor e solubilização. Para avaliar se o CPV conservou sua estrutura após o processo, se este promoveu alguma modificação ou, até mesmo, uma deterioração, foi realizada uma análise de difração de raios X no pó. Comparando o difratograma do CPV em pó com o do submetido ao tratamento oxidativo, nota-se que os picos basais (002) e (10 $\bar{l}$ ) não sofreram deslocamentos ou deformações, e que ocorreu um aumento nas suas

intensidades, que pode indicar uma melhoria na cristalinidade do material.

(Figura 1.18):



**Figura 1.18:** Difractogramas de raios X do CPV em pó (a); CPV em pó tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b).

Com estes difratogramas pode-se calcular o valor do espaçamento interlamelar  $d_{002}$  e o tamanho do cristalito  $L_c$ , que é obtido através da equação de Scherrer, aplicada ao pico (002). O CPV apresentou  $d_{002} = 3,6 \text{ \AA}$  e  $L_c = 9,7 \text{ \AA}$  enquanto que o CPV submetido ao tratamento oxidativo  $d_{002} = 3,7 \text{ \AA}$  e  $L_c = 9,6 \text{ \AA}$ . Dessa forma, com os valores de  $d_{002}$  e  $L_c$  tão próximos entre as amostras e o pequeno aumento encontrado na intensidade dos picos basais, se pode inferir que o tratamento com peróxido promoveu uma reorganização dos planos grafiticos.

## 1.9. Conclusões

O tratamento térmico com a resina fenólica resol produziu um material que apresentou resistência mecânica e condutividade elétrica. Possui propriedades estruturais semelhantes a do carbono vítreo descritas por Jenkins e Kawamura [12], comprovada pelas análises do difratograma de raio-X.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de CPV confeccionado foi avaliado pela técnica de voltametria cíclica utilizando-se o sistema ferricianeto/ferrocianeto. Os resultados foram considerados bons, pois se obteve um processo quase-reversível para esse sistema como mostra a literatura [4]. E, encontrou-se uma relação linear entre intensidade de pico catódico ( $i_{pC}$ ) e da intensidade do pico anódico ( $i_{pA}$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que a cinética é controlada pela difusão das espécies presentes.

O material possui estabilidade térmica adequada em atmosfera oxidante pois não houve decomposição desses abaixo de 550°C. E, em atmosfera inerte, apresenta pouca perda de massa até 1050°C.

Por fim, deve ser salientado que o procedimento adotado nesta síntese é reprodutível, o que nos permite utilizá-lo como ponto de partida em estudos futuros. Em outras palavras, é possível estabelecer um padrão de estrutura e de comportamento eletroquímico para comparação quando realizarmos alterações nas condições de síntese, como nos parâmetros de cura da resina, efeito de diferentes tipos de catalisadores na cura da resina, bem como alterações no tratamento térmico na carbonização da resina.

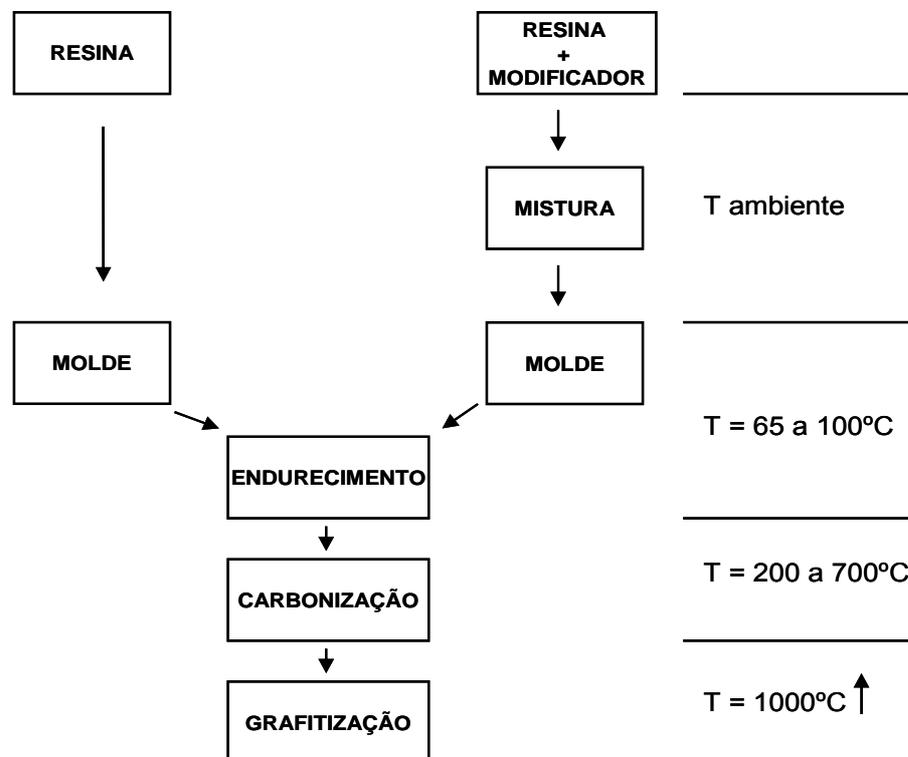
## **2. CPV MODIFICADO**

## 2.1. Obtenção do CPV modificado

Como apresentado no primeiro capítulo, podem ser adicionados compostos durante a preparação da resina, que irão provocar alterações nas características do material produzido.

Dessa forma, mesmo sendo composto basicamente de carbono é possível se obter materiais com propriedades bem diferentes do CPV como, maior área superficial, valor de condutividade elétrica e permeabilidade a gases [1,5,6,7].

Para facilitar a compreensão deste procedimento será reapresentada a Figura 1.6.



Como pode ser observado, até a etapa de modelagem podem ser adicionadas na resina alíquotas com as soluções contendo o composto modificador, ou mesmo quantidades em massa de sólidos. A partir desta adição, as propriedades dos modificadores irão interferir e provocar variações nas etapas seguintes do processo de produção do carbono, por exemplo, podem acelerar ou prolongar a etapa de cura da resina; na etapa de carbonização poderá interferir na formação das ligações carbono-carbono, liberação de gases e conseqüentemente no início da conformação dos planos grafíticos. Já na etapa de grafitação as modificações estruturais que ocorrem na distribuição dos planos grafíticos são conseqüência do que ocorreu nas etapas anteriores.

Durante o TT, o modificador também sofre a influência da temperatura aplicada e, conseqüentemente passa por um processo de decomposição térmica, podendo ser totalmente eliminado do material. Assim como as alterações produzidas no CPV, este processo vai depender das características da molécula e, da mesma forma, vai colaborar para as propriedades do material obtido. Nesta linha são encontrados trabalhos com a adição de polietilenoglicol, CTAB e sílica meso-porosa nos precursores para produção de carbono poroso [8]; adição de soluções com íons metálicos para a obtenção de carbono polimérico dopado [1]; adição de fibras de carbono para o aumento da porosidade e da área superficial do material [9].

Neste contexto, será estudada a viabilidade de se produzir CPV modificado, a partir da adição de íons ferro, cério e crômio na resina resol e da realização do TT, criando, dessa forma, a perspectiva para o desenvolvimento de novos materiais.

## **2.2. Objetivos**

Neste capítulo serão apresentados os estudos com a introdução de íons metálicos, como ferro, cério e cromo, na resina resol, que visam à obtenção de materiais de carbono, similares ao CPV, mas que possuam propriedades eletroquímicas diferenciadas. Para tal, utilizaremos o método Pechini, decomposição de precursores poliméricos, visando incorporar alguns íons metálicos como Fe, Ce e Cr na estrutura do carbono polimérico vítreo.

## **2.3. Procedimento Experimental**

### **2.3.1. Síntese: Adição de íons metálicos**

Para a adição de íons metálicos foi feita uma adaptação do “método de Pechini”. Esse método, também chamado método dos precursores poliméricos para a preparação de materiais cerâmicos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada.

O procedimento experimental adotado consiste em: num béquer foram adicionados 10mmol de ácido cítrico com 40mmol de etilenoglicol. Essa mistura foi aquecida em torno de 60° até se tornar um líquido viscoso. Foi adicionado então 12mmol do íon metálico (ferro,cério e crômio) que tinha sido solubilizado em uma solução de HCl concentrado, diluído em água deionizada na proporção de 1:1 (V/V). Essa mistura então foi aquecida em torno de 60°C e continuamente agitada com o auxílio de um agitador magnético, até se ter um aspecto de resina viscosa. Posteriormente essa resina foi misturada à 5g de resina resol. Após esse período, o produto foi transferido para tubos plásticos que servem de “molde”, para sofrer uma pré-polimerização (solidificação) em estufa a 60°C durante 72 horas. O material solidificado é facilmente retirado dos moldes para, em seguida, ser levado ao forno tubular horizontal equipado com controlador universal, onde é submetido à TT sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), num intervalo entre 30 a 1050°C com diferentes taxas de aquecimento como feito na síntese do CPV não-modificado.

### **2.3.2. Caracterização**

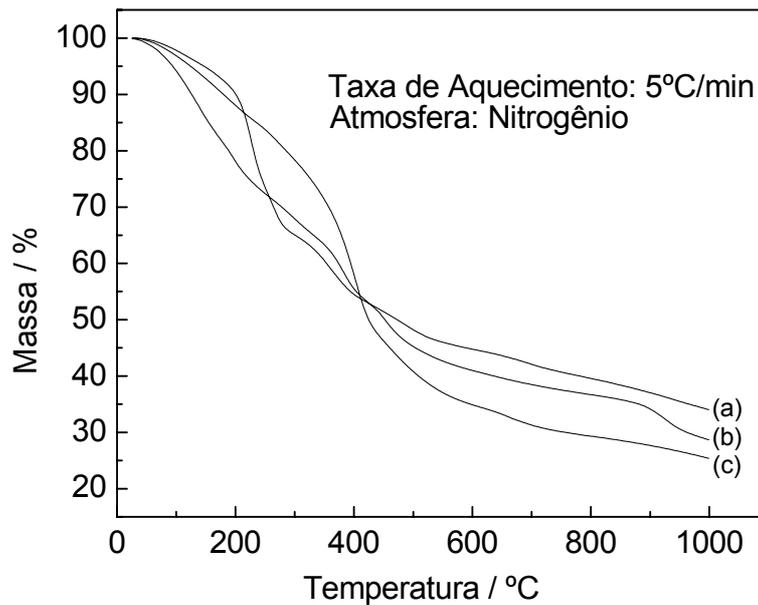
Na caracterização dos materiais produzidos serão empregados os mesmos métodos e técnicas utilizadas com o CPV não-modificado.

## 2.4. Resultados e Discussões

### 2.4.1. Síntese do Material

A presença de íons metálicos provocou uma alteração significativa na coloração da resina polimerizada sendo que a resina modificada com íons ferro (Resina-Fe) possui uma coloração marrom escura, a resina com íons crômio (Resina-Cr) uma coloração vinho e a resina com íons cério (Resina-Ce) uma coloração marrom clara. Esse fato pode estar relacionado com as propriedades dos metais como o preenchimento de orbitais eletrônicos e pode ser indicativo de que os íons metálicos estejam reagindo com os monômeros da resina.

Avaliando as curvas termogravimétricas das resinas polimerizadas Resina-Fe, Resina-Cr e Resina-Ce, em atmosfera inerte, na Figura 2.1, observa-se que essas podem ser divididas em 4 regiões distintas: a primeira até 100°C, a segunda de 100 até 200°C, a terceira de 200 a 700°C e a quarta de 700°C a 1000°C. As perdas em massa em cada região pra cada uma das resinas modificadas estão listadas na tabela 2.1:



**Figura 2.1:** Curvas das análises termogravimétricas de: Resina-Fe (a); Resina-Cr (b); Resina-Ce (c).

**Tabela 2.1:** Perdas em massa das resinas polimerizadas: Resina-Fe; Resina-Cr e Resina-Ce.

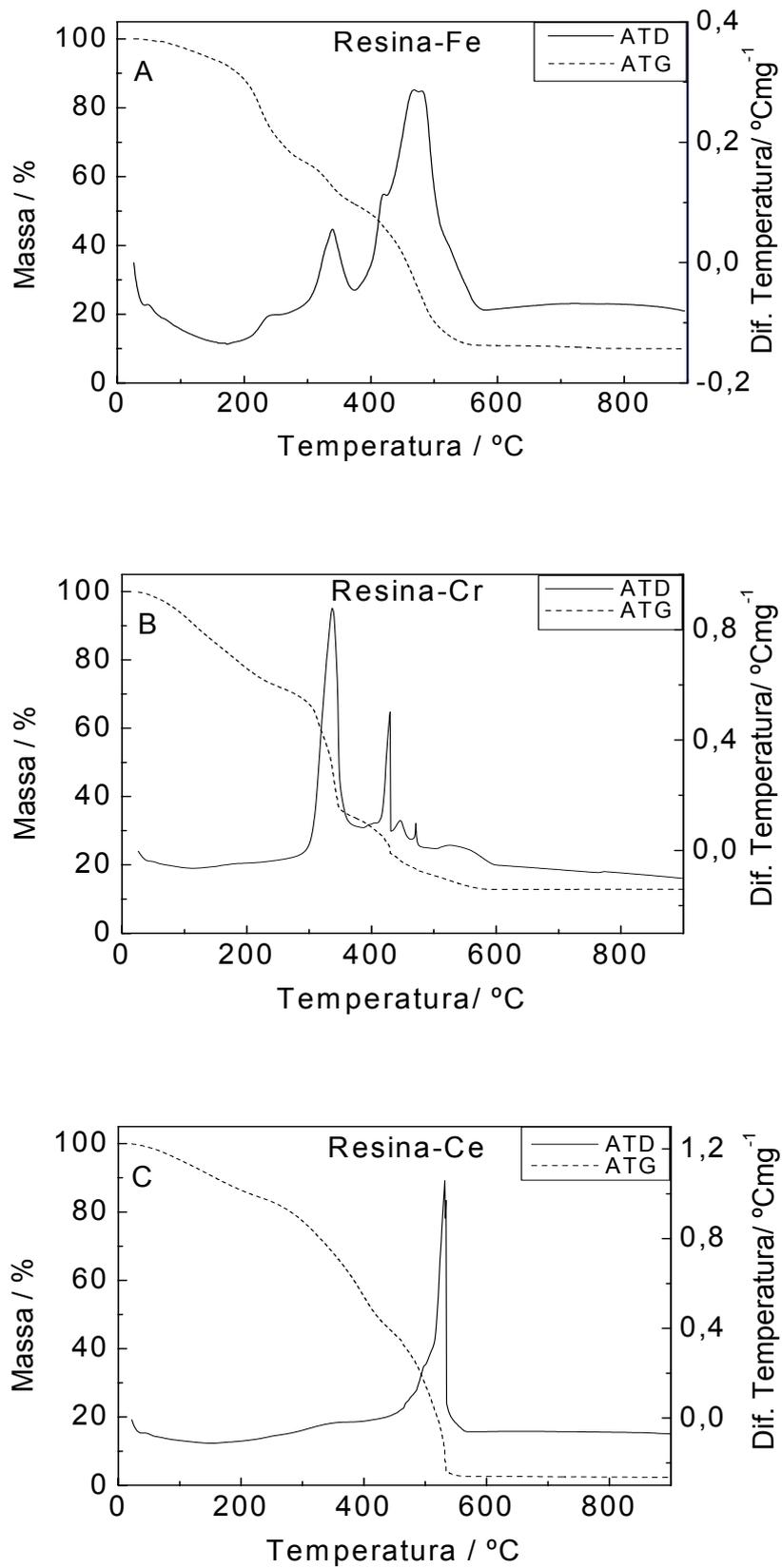
<i>Perda em massa (%)</i>	<i>Resina-Fe</i>	<i>Resina-Cr</i>	<i>Resina-Ce</i>
<b>até 100°C</b>	2,20	6,20	3,10
<b>100 a 200°C</b>	9,80	15,8	9,10
<b>200 a 700°C</b>	38,7	39,4	56,6
<b>700 a 1000°C</b>	15,3	10,1	5,90
<b>TOTAL</b>	66,0	71,5	74,7

A perda em massa inicial, até 100°C, pode ser atribuída à perda de água e grupos fenóis [4]. Em seguida, entre 100 a 200°C, a perda é referente à liberação de água formada com as ligações entre os monômeros para a formação das cadeias poliméricas. Posteriormente, até 700°C, a perda deve estar relacionada à reação de condensação entre as cadeias poliméricas, que virão a formar estruturas semelhantes aos planos grafíticos [4,39]. Por fim, entre 700 a 1000°C, a perda é atribuída à conformação da estrutura do CPV

modificado. Ao final o material possui coloração preta com brilho metálico igual ao CPV não modificado.

Observa-se uma perda maior de massa da resina modificada em relação a não modificada, em torno de 17% para a Resina-Fe, 23% para a Resina-Cr e 26% para a Resina-Ce. A explicação pode estar no fato da modificação do método da síntese do CPV modificado. Nesta síntese usam-se outras substâncias, como ácido cítrico e o etilenoglicol, para a formação de outra resina primeiramente, na qual vão estar inseridos os íons metálicos.

As análises térmicas de Resina-Fe, Resina-Cr e Resina-Ce, em atmosfera oxidante, são mostradas na Figura 2.2 abaixo:

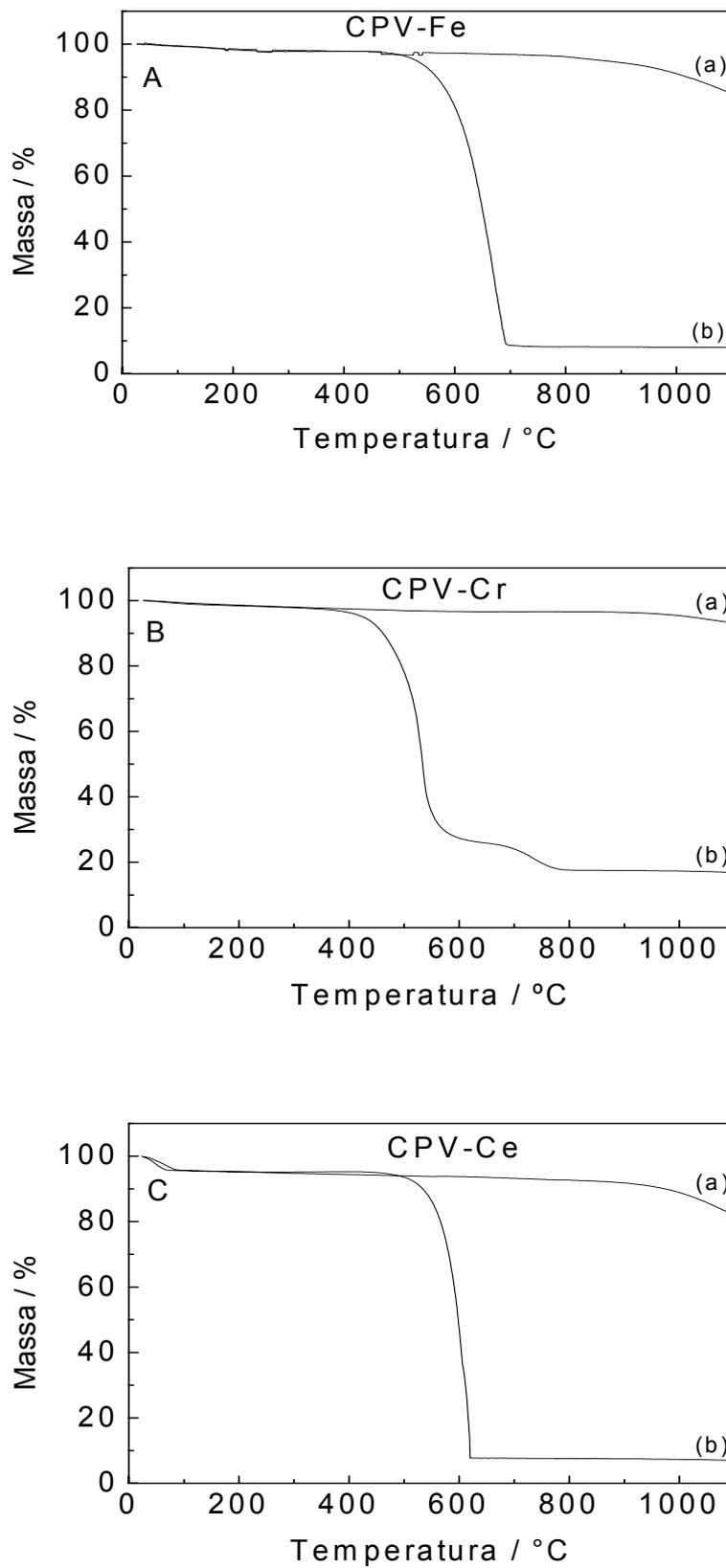


**Figura 2.2:** Curvas das análises termogravimétricas de: Resina-Fe (A); Resina-Cr (B); Resina-Ce (C); em ar sintético a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

A análise térmica da Resina-Fe em atmosfera oxidante, Figura 2.2A, mostrou que até 300°C são observados os mesmos processos que ocorrem em atmosfera inerte, o mesmo ocorrendo com Resina-Cr (Figura 2.2B). Para Resina-Ce esse intervalo se estende até em torno de 400°C (Figura 2.2C). Todavia, a partir de 300°C até aproximadamente 490°C ocorrem dois processos exotérmicos com Resina-Fe com perda de 75,5% em massa, que praticamente decompõe todo o material (Figura 2.2A). Da faixa de 300°C até 500°C, a Resina-Cr sofre dois processos exotérmicos principais que faz com que haja uma perda de 89,5% em massa, decompondo quase que totalmente o material (Figura 2.2B). Em relação à Resina-Ce o processo de decomposição do material ocorre de 400 até 530°C, havendo uma perda em massa de 89,5% ao final desse processo.

### **2.4.2. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)**

A estabilidade térmica do CPV modificado com íons ferro (CPV-Fe), cério (CPV-Ce) e crômio (CPV-Cr) em diferentes atmosferas foi verificada com a realização de análises termogravimétricas, apresentadas na Figura 2.3. Os termogramas foram divididos em três regiões distintas: até 300°C; entre 300 a 700°C; e acima de 700°C. As perdas em massa em cada região, para cada um dos CPV modificados, estão listadas na Tabela 2.2:



**Figura 2.3:** Curvas das Análises Termogravimétricas do: CPV-Fe (A), CPV-Cr (B), CPV-Ce (C) em: (a) atmosfera de nitrogênio e (b) ar sintético; em taxa de aquecimento de 5°C/min.

**Tabela 2.2:** Perdas em massa dos CPV modificados: CPV-Fe ; CPV-Cr e CPV-Ce, em atmosfera de N<sub>2</sub> e ar sintético.

<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>CPV-Fe</b>		<b>CPV-Cr</b>		<b>CPV-Ce</b>	
	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>ar</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>ar</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>ar</b>
<b>Até 300°C</b>	1,86	1,08	2,00	2,20	5,26	4,83
<b>300 a 700°C</b>	0,16	88,0	1,40	73,7	1,52	87,5
<b>Acima de 700°C</b>	0,22	2,80	3,60	7,30	10,3	0,35
<b>TOTAL</b>	2,24	91,9	5,40	83,2	17,1	92,7

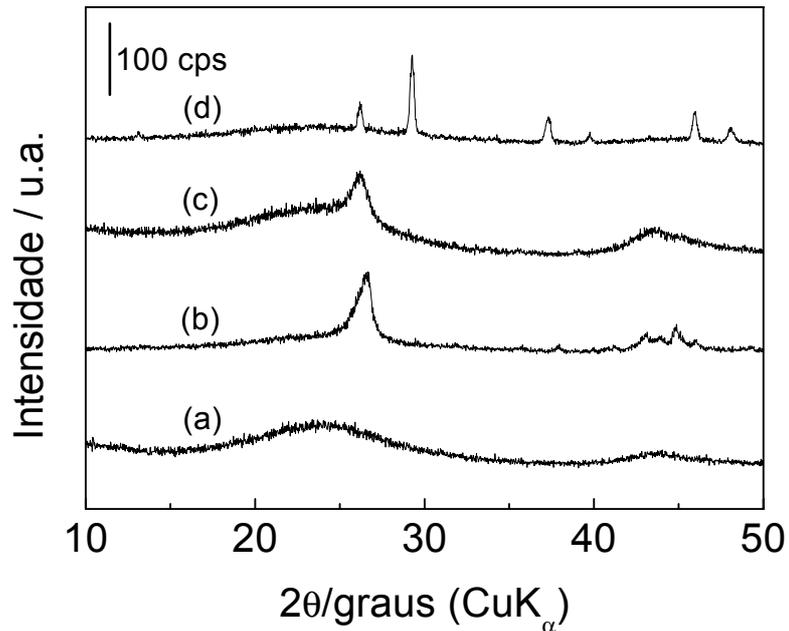
As perdas em massa, em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) (Tabela 2.2), devem estar relacionadas à liberação de água e o desprendimento de gases resultantes da decomposição de grupos ou cadeias poliméricas presentes nas falhas dos planos grafíticos. Por outro lado, em atmosfera oxidante (ar sintético), inicialmente são observadas as perdas de 1,08; 2,20 e 4,83% em massa (Tabela 2.2), do CPV-Fe, CPV-Cr e CPV-Ce, respectivamente. Entretanto, na segunda região, quando são atingidas as temperaturas de 476, 408 e 491°C, respectivamente para o CPV-Fe, CPV-Cr e CPV-Ce, começam a ocorrer os inícios dos processos de decomposições térmicas dos materiais, que resultam na perda em massa quase que total das amostras.

Estes resultados indicam que os CPV modificados com íons metálicos possuem boa estabilidade térmica, embora menor do que o CPV não modificado, sendo possível submetê-los a tratamentos oxidativos em temperaturas de até 470, 400 e 480°C respectivamente para o CPV-Fe, CPV-Cr e CPV-Ce como métodos para modificações de suas superfícies.

### 2.4.3. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

Para avaliar as possíveis alterações estruturais ocorridas ao CPV com a inserção dos íons metálicos foram feitas análises de difração de raios X. Pode-se observar nos difratogramas (Figura 2.4), que os picos basais (002) e (10 $\bar{1}$ ) aparecem na amostra do CPV-Fe, entretanto, apresenta diferença em sua largura e intensidade em relação ao CPV sem adição de íons metálicos. Tal fato deve estar relacionado com imperfeições / distorções, provocado pelos íons metálicos inseridos na resina, que podem ter ocorrido na formação dos planos gráfiticos do material, durante a execução do tratamento térmico. O pico basal (002) mais estreito e com uma intensidade maior pode ser reflexo de uma maior cristalinidade do material.

Consultando o banco de dados PDF.2 - 2005 do *JCPDS-International Centre for Diffraction Data* e comparando com os difratogramas obtidos, chegamos a algumas opções de substâncias que podem ter sido formadas após o tratamento térmico da resina com a adição dos íons metálicos. Infelizmente, ainda não foi possível determinar qual composto de cério foi formado no material de carbono. Essas substâncias estão listadas na Tabela 2.3.



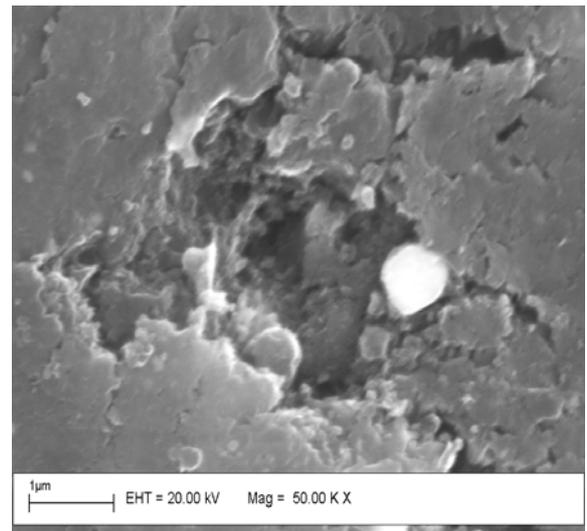
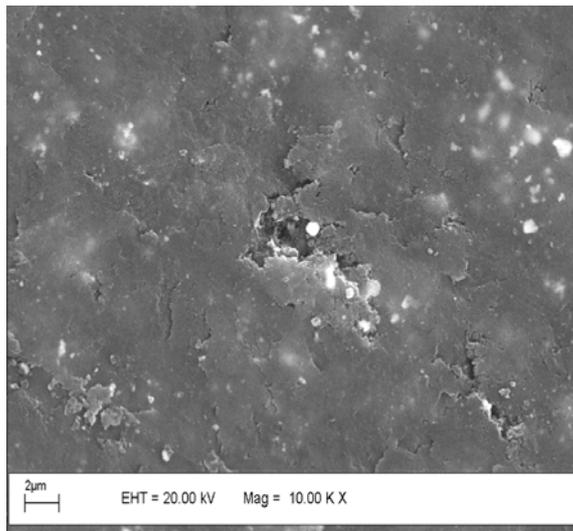
**Figura: 2.4:** Difrátogramas de raios-X : do CPV (a), do CPV<sub>Fe</sub>.(b), do CPV<sub>Cr</sub>, do CPV<sub>Ce</sub>.

**Tabela 2.3:** Possíveis substâncias formadas após o tratamento da resina resol.

	Substâncias
CPV <sub>Fe</sub>	<b>CFe<sub>3</sub></b> : Carbeto de ferro (03-065-2411; 03-065-2412; 03-065-2413)
	<b>Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b> : Carbeto de ferro (00-017-0333)
	<b>Fe<sub>2</sub>C</b> : Carbeto de ferro (00-036-1249)
	<b>C</b> : Carbono (00-026-1076; 00-026-1077; 00-026-1080)
	<b>C</b> : Grafite (03-065-6212)
CPV <sub>Cr</sub>	<b>C<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub></b> : Carbeto de cromo (03-065-0897)
	<b>C</b> : Carbono (00-026-1076; 00-026-1080)
	<b>C</b> : Grafite (03-065-6212, 01-075-2078)

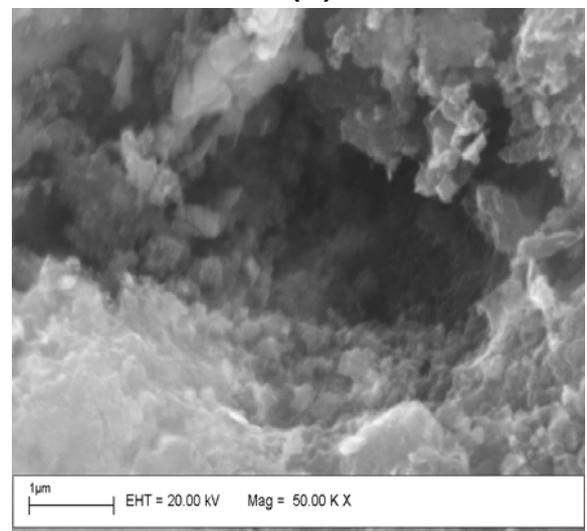
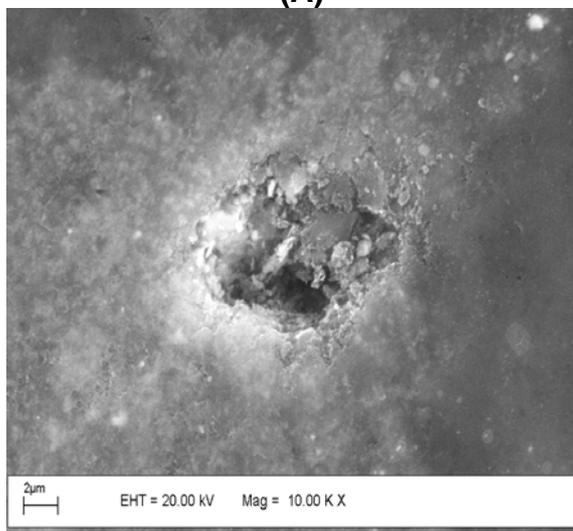
#### **2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

As imagens das superfícies dos CPV modificados por íons ferro, cério e cromo obtidos pelo tratamento térmico da resina e polidos com alumina 0,05 $\mu$ m, são mostradas na figura 2.5. O CPV-Fe apresenta uma superfície rugosa com descamações em algumas partes da sua extensão, com cavidades com diâmetros da ordem de 4 $\mu$ m. As imagens da superfície do CPV-Ce mostraram também uma superfície rugosa, porém sem descamações. Com as ampliações realizadas no microscópio eletrônico pode se observar que o material possui poucos poros e com diâmetro em torno de 2,0 $\mu$ m. Já as imagens da superfície do CPV-Cr mostraram uma superfície lisa com poros em algumas partes da sua extensão, com cavidades com diâmetros da ordem de 2 $\mu$ m. De todos os CPV modificados, o CPV-Cr é o que apresenta a superfície mais parecida com o CPV não modificado. A morfologia da cavidade dos poros indica que todos materiais são similares ao CPV não modificado, constituído por camadas pouco uniformes que se sobrepõe aleatoriamente, conforme Jenkins e Kawamura [12].



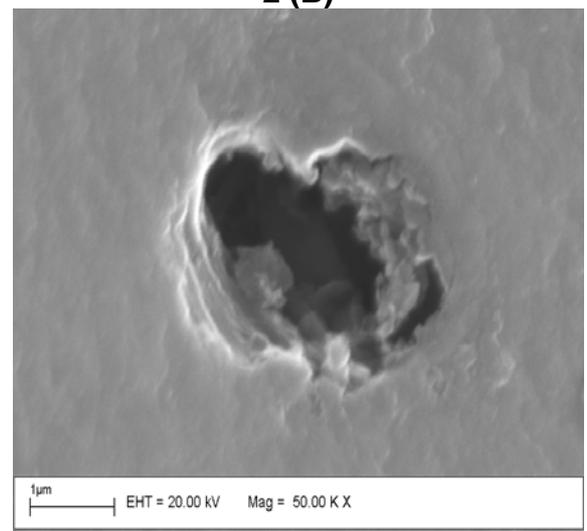
**1 (A)**

**1 (B)**



**2 (A)**

**2 (B)**



**3 (A)**

**3 (B)**

**Figura 2.5:** Imagens de MEV do: CPV-Fe (1), CPV-Ce (2), CPV-Cr (3) com ampliação de: 10.000(A); 50.000 vezes (B).



Os espectros comprovaram a presença do ferro (num total de 2,64% em massa), do cério (4,71% em massa) e do cromo (0,49% em massa) nas amostras. O fato de ter ocorrido a detecção dos metais nas análises, mostra que existe a possibilidade de se obter um material com matriz de carbono com sítios metálicos em sua estrutura, a partir da inserção de modificadores durante a manipulação da resina fenólica.

Juntamente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizou-se um mapeamento dos elementos com o intuito de se observar a sua distribuição no CPV. As imagens são apresentadas na figura 2.7, sendo que os átomos dos elementos ferro, cério e cromo estão representados pela cor verde.

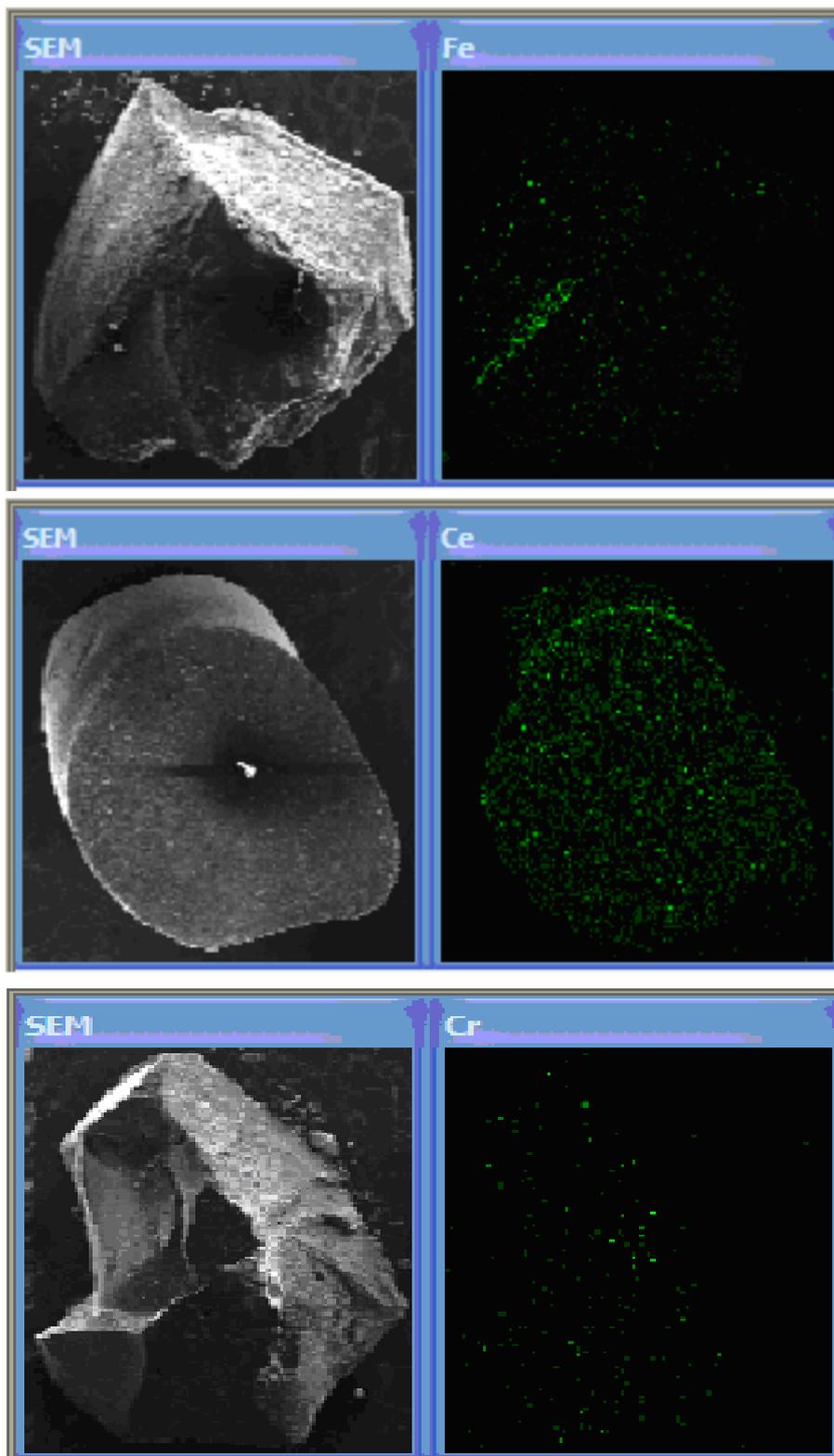
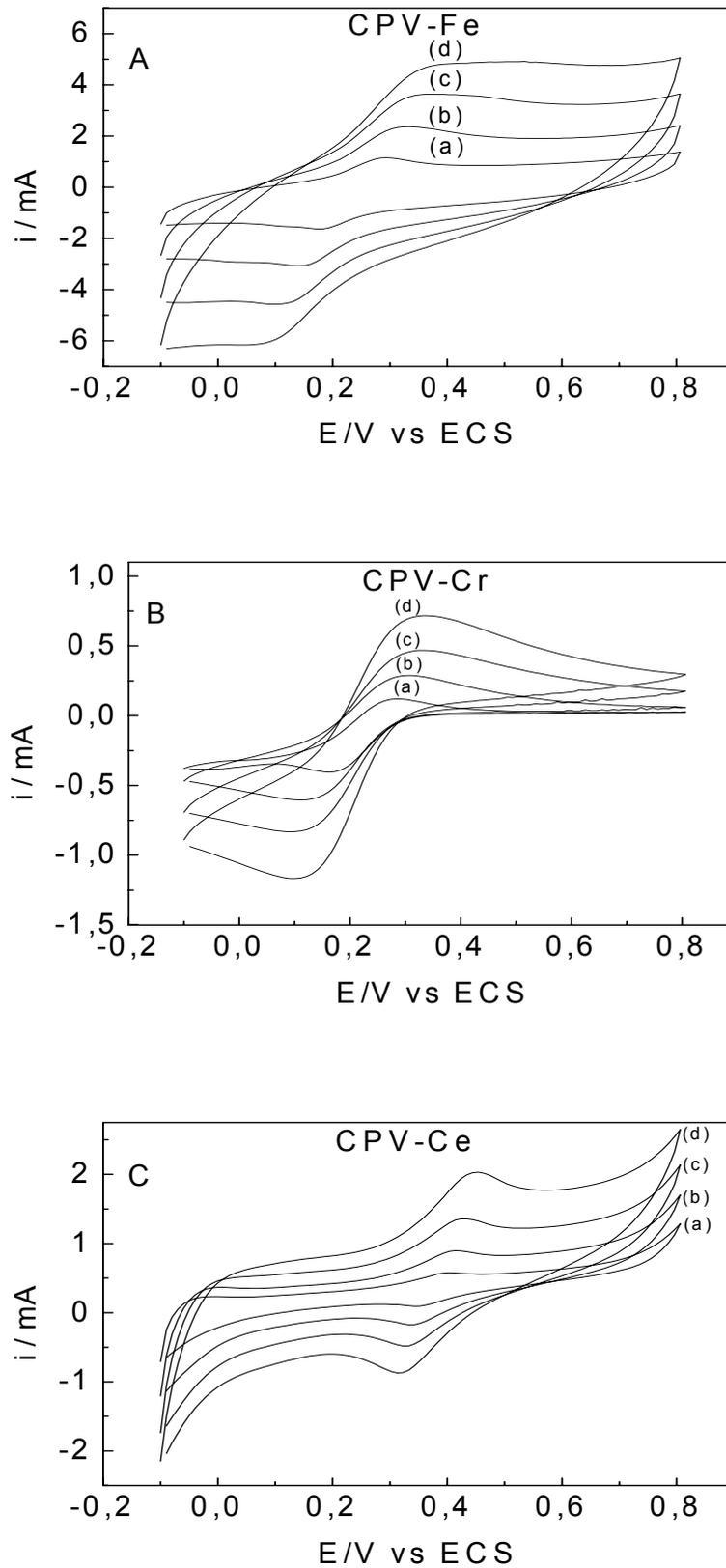


Figura 2.7: Mapeamento por EDX do CPV-Fe, CPV-Ce e CPV-Cr.

É possível perceber pelos mapas que os átomos de todos os elementos apresentam-se distribuídos de uma forma homogênea por todo o material. Os átomos de cromo, apesar de estarem em uma porcentagem em massa bem baixa, também se apresentam distribuídos de uma forma homogênea por todo o material. Essa porcentagem baixa, em massa, dos átomos de cromo talvez seja a responsável pelo fato do CPV-Cr ter a superfície mais similar ao do CPV não modificado.

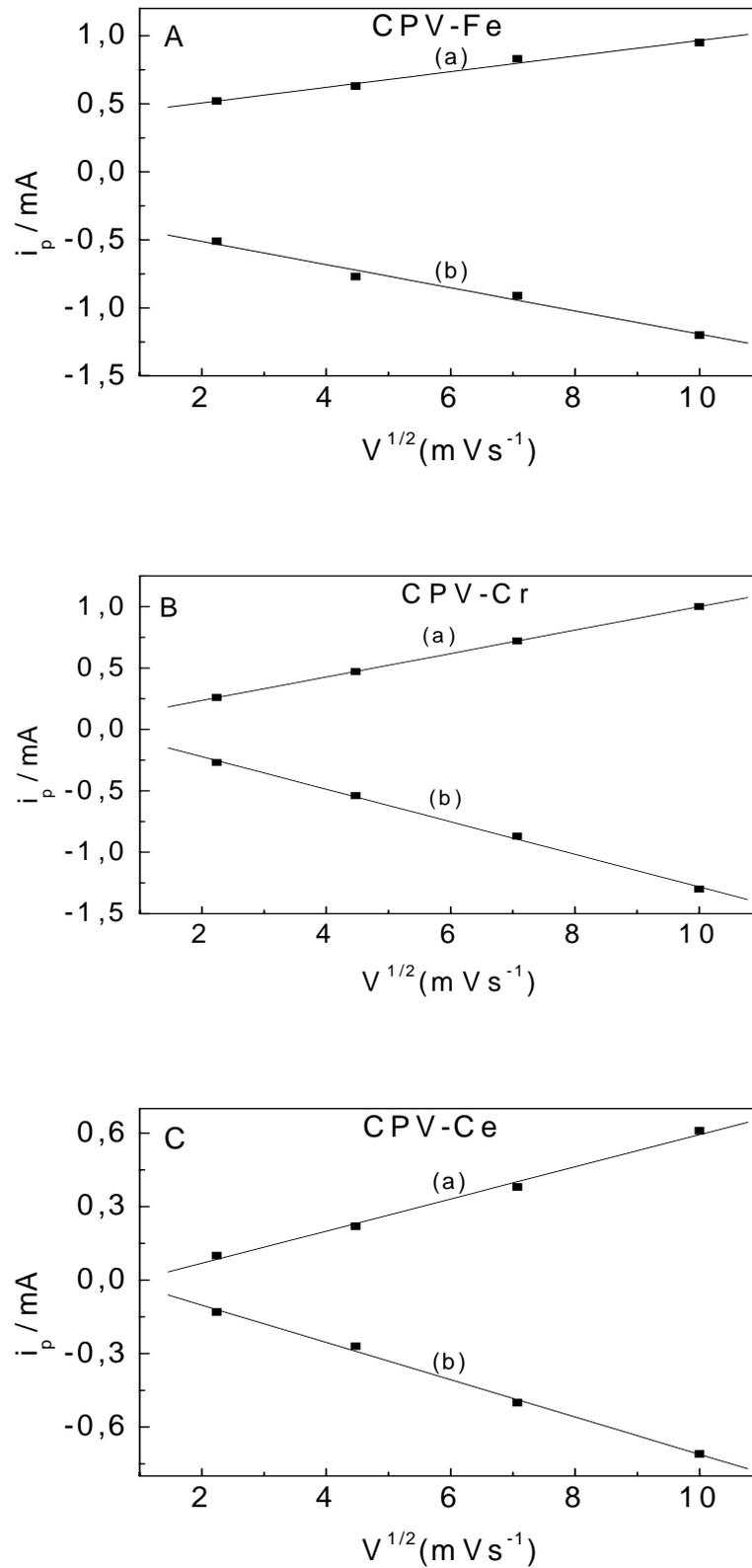
### **2.4.5. Comportamento Eletroquímico**

Foram também realizados ensaios de voltametria cíclica com os CPV modificados com íons metálicos, utilizando soluções de  $H_2SO_4$  e ferricianeto de potássio. Os voltamogramas obtidos com os eletrodos de CPV modificados, em ferricianeto, se encontram na Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Voltamogramas cíclicos do CPV-Fe (A), CPV-Cr (B) e CPV-Ce(C) em solução  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$   $v = 5$  (a), 20 (b), 50 (c) e  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (d).

Pode-se observar em todos os voltamogramas dos CPV modificados com íons metálicos, o perfil característico ao par redox ferricianeto/ferrocianeto. Nota-se também que ocorre um incremento nas intensidades de corrente catódica e anódica, quando se aumenta a velocidade de varredura. Há também uma relação linear entre intensidade de pico catódico e raiz quadrada da velocidade de varredura, como ocorre com o CPV não modificado (Figura 2.9), indicando que a cinética é controlada pela difusão das espécies presentes.



**Figura 2.9:** Relação entre  $i_{p_c}$  e  $i_{p_a}$  com a velocidade de varredura nos voltamogramas da Figura 2.8:  $i_{p_c}$  (a);  $i_{p_a}$  (b).

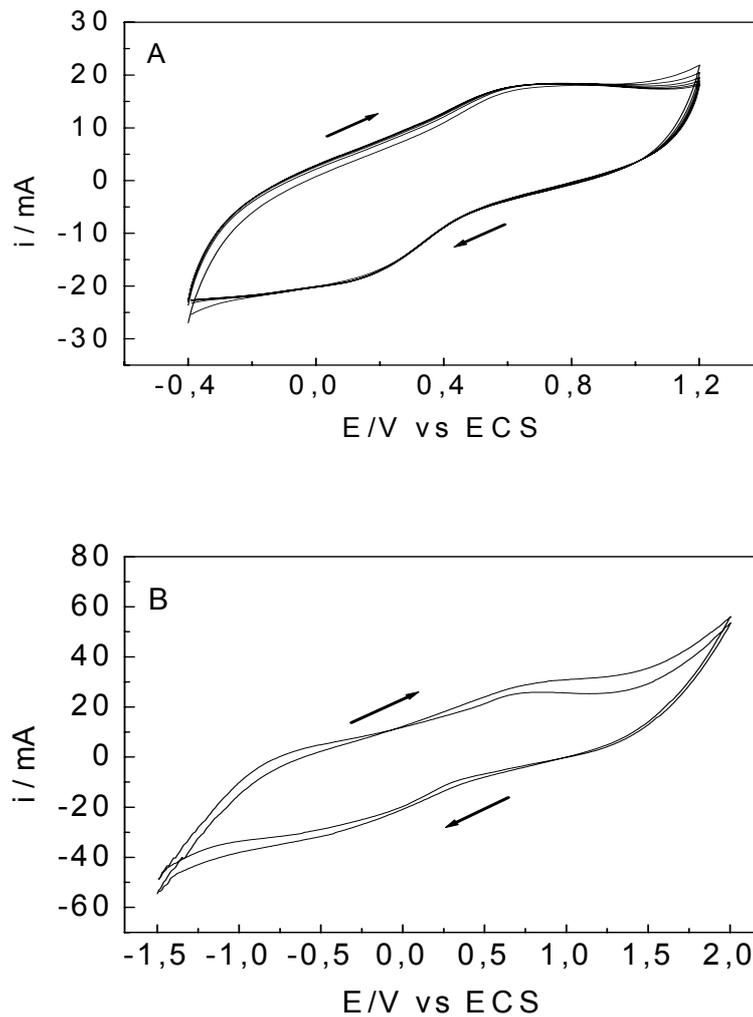
Os parâmetros voltamétricos dos eletrodos de CPV modificados com íons metálicos, no ensaio com o íon ferricianeto em solução, calculados a partir dos voltamogramas da Figura 26, estão resumidos na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Parâmetros voltamétricos para os CPV modificados com íons metálicos, em solução  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$ .

	$\nu$ ( $\text{mVs}^{-1}$ )	$E_{p_c}$ ( $\text{mV}$ )	$E_{p_a}$ ( $\text{mV}$ )	$i_{p_c}$ ( $\text{mA}$ )	$i_{p_a}$ ( $\text{mA}$ )	$\Delta E_p$ ( $\text{mV}$ )	$E^{\circ'}$ ( $\text{mV}$ )	$i_{p_c}/i_{p_a}$
<b>Fe</b>	5	290	180	0,52	0,51	110	235	0,98
	20	330	150	0,64	0,77	180	240	0,83
	50	350	120	0,84	0,91	230	235	0,92
	100	360	100	0,95	1,20	260	230	0,79
<b>Ce</b>	5	340	410	0,11	0,13	70	375	0,85
	20	340	420	0,22	0,27	80	380	0,81
	50	330	430	0,39	0,50	100	380	0,78
	100	320	450	0,61	0,71	130	385	0,86
<b>Cr</b>	5	180	290	0,26	0,27	110	235	0,96
	20	150	310	0,47	0,54	160	230	0,87
	50	140	330	0,72	0,87	210	235	0,82
	100	120	340	1,00	1,30	220	230	0,85

Através dos valores da Tabela 2.4 podemos concluir que os processos de eletrodo que ocorrem nos CPV modificados também são do tipo quase-reversível, pois  $\Delta E_p$  aproxima-se de 60 mV à medida que a velocidade de varredura decresce e aumenta quando a velocidade aumenta.

Foram também realizados ensaios de voltametria cíclica com do CPV-Fe utilizando soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 27). A amostra de CPV-Fe não apresentou um comportamento similar ao CPV em ácido, com ou sem ativação. Não se observaram ondas voltamétricas, quando ativado em ácido, que ganhavam incrementos a cada ciclo, como ocorria com o CPV não-modificado.



**Figura 2.10:** Voltamogramas cíclicos do CPV-Fe: ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 15 ciclos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> (A), em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> (B) a  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este comportamento pode estar associado as possíveis alterações estruturais do material, pois apesar de possuir uma morfologia similar ao CPV a presença de ferro pode ter alterado, de alguma forma a distribuição eletrônica nas camadas do material modificando sua condutividade e propriedades eletroquímicas.

## 2.5. Conclusões

O procedimento desenvolvido para modificar internamente o CPV com espécies metálicas mostrou-se eficaz. Ou seja, com a adaptação do método Pechini, viabilizamos não só a alteração da estrutura do CPV como também as suas propriedades eletroquímicas, mantendo a morfologia original do CPV, além de ser estável até temperaturas em torno de 440 °C. Destaco que é um enfoque original e que é perfeitamente viável, conforme demonstrado, dada as características tanto da resina fenol:formaldeído como a resina formada pelo Método de Pechini. Um que ponto que merece destaque é a presença das espécies metálicas na superfície. Isto porque possibilita a construção de novos eletrodos de maneira simples e reproduzível com características mistas devido à presença de novos centros de transferência de carga homogeneamente distribuídos e com a possibilidade de formar compostos de coordenação ou novas estruturas poliméricas com o substrato. Assim, é viável a formação de eletrodos moleculares de maneira simples e reproduzível.

### **3. Bibliografia**

- [1] 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**, New Jersey, v. 145, n. 3, p. 721-730, Mar. 1998.
- [2] SCHUELLER, O. J. A.; BRITAIN, S. T.; WHITESIDES, G. M. Fabrication of glassy carbon microstructures by pyrolysis of microfabricated polymeric precursors. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 9, n. 6, p. 477-480, June 1997.
- [3] SCHUELLER, O. J. A.; BRITAIN, S. T.; MARZOLIN, C.; WHITESIDES, G. M. Fabrication and characterization of glassy carbon MEMS. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, n. 6, p. 1399-1406, June 1997.
- [4] MCCREERY, R. L.; BARD, A.J. **Electroanalytical chemistry: a series of advances**. New York:Marcel Dekker, INC, 1991. v. 17, 374 p.
- [5] AL-MUHTASEB, S. A.; RITTER, J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 2, p. 101-114, Jan. 2003.
- [6] YUN, C. H.; PARK, Y. H.; OH, G. H.; PARK, C. R. Contribution of inorganic components in precursors to porosity evolution in biomass-based porous carbons. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 11, p. 2009-2025, Sept. 2000.
- [7] CALLSTROM, M. R.; NEENAN, T. X.; MCCREERY, R. L.; ALSMEYER, D. C. Doped glassy-carbon materials (Dgc) - low-temperature synthesis, structure, and catalytic behavior. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 112, n. 12, p. 4954-4956, June 1990.
- [8] LUKENS, W. W.; STUCKY, G. Synthesis of mesoporous carbon foams templated by organic colloids. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n. 4, p. 1665-1670, Apr. 2002
- [9] TZENG, S.; CHR, Y. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, Oxford, v. 73, n. 2-3, p. 162-169, Jan. 2002.
- [10] MCCREERY, R. L., Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, June 2008.

- [11] GAEFKE, C. B. Estudo da Influência da diluição da resina furfurílica no processamento do carbono vítreo reticulado 2004. 137. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos
- [12] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons** - carbon fibre, glass and char. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. 178 p.
- [13] VOHLER, O.; NUTSCH, G.; COLLIN, G.; VON STURM, F.; WEGE, E.; FROHS, W.; HENNING, K.; VON KIENLE, H.; VOLL, M.; KLEINSCHMIT, P. Carbon. In: BOHNET, M. E. A. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 6nd ed. Weinheim: Willey VHC, 2002. v. 2, cap. 666-774.
- [14] OTANI, S.; OYA, A. Glass-like carbon. **Materials Science and technology: a comparative treatment**. 1991. (Glasses and Amorphous Materials, v. 9, cap. 10, p. 550-571).
- [15] KUMAR, R. N.; NAGARAJAN, R.; FUN, F. C.; SENG, P. L. Effect of process variables on the exothermicity during the production of phenol-formaldehyde resins: modeling by response surface methodology. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 36, n. 11, p. 2491-2497, Nov. 2000.
- [16] HORIKAWA, T.; OGAWA, K.; MIZUNO, K.; HAYASHI, J.; MUROYAMA, K. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 465-472, Mar. 2003.
- [17] IWASITA, T.; SCHMICKLER, W., SCHULTZE, J.W. The influence of the metal on the kinetics of outer sphere redox systems. **Berichte. Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 89, p. 138-142, 1985
- [18] ROYEA, W. J.; HAMANN, T. W.; BRUNSCHWIG, B. S.; LEWIS, N. S. A comparison between interfacial electron-transfer rate constants at metallic and graphite electrodes. **Journal of Physical Chemistry. B** v. 110, p 19433-19442, Oct 2006.
- [19] KOIVUSAARI, K. J.; RANTALA, T. T.; LEPPAVUORI, S. Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**. v.9, p. 736-740, 2000.

[20] HUBER, M.; HEIDUSCHKA, P.; KIENLE, S.; PAVLIDIS, C.; MACK, J.; WALK, T.; JUNG, G.; THANOS, S. Modification of glassy carbon surfaces with synthetic laminin - serived peptides for nerve cell attachment and neurite growth. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v. 48, n. 2, p. 278-288, Mar. 1998.

[21] WILLNER, I.; KATZ, E. Integration of layered redox proteins and conductive supports for bioelectronic applications. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 39, n. 7, p. 1180-1218, Apr. 2000.

[22] NOWAK, R.; SCHULTZ, F. A.; UMAÑA, M.; ABRUÑA, H.; MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes: part XIV. Attachment of reagents to oxide-free glassy carbon surfaces. Electroactive RF polymer films on carbon and platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 94, n. 11, p. 219-225, Nov. 1978.

[23] BOWERS, M. L.; HEFTER, J.; DUGGER, D. L.; WILSON, R. Solid state analytical characterization of electrochemically modified glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 248, n. 1, p. 127-142, July 1991.

[24] KARIUKI, J. K.; MCDERMOTT, M. T. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. **Langmuir**, v. 17, n. 19, p. 5947-5951, Sept. 2001.

[25] KAMIN, R. A.; WILSON, G. S. Rotating ring-disk enzyme electrode for biocatalysis kinetic studies and characterization of the immobilized enzyme layer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 52, n. 8, p. 1198-1205, July 1980.

[26] OYAMA, N.; YAP, K. B.; ANSON, F. C. Spontaneous coating of graphite electrodes by amino ferrocenes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 100, p. 233-246, June 1979.

[27] GOTCH, A. J.; KELLY, R. S.; KUWANA, T. Characterization and modeling of the nonfaradaic response of ultrahigh surface area carbon fibers by electrochemical flow injection analysis. **Journal of Physical Chemistry B** v.107, p. 935-941, Jan. 2003.

[28] WEISS, D. J.; KELLY, R.S., CUMARANATUNGE, M.; KUWANA, T. Computer simulation of charge-selective electrochemistry of catechols at high-surface-area carbon fibers. **Analytical Chemistry** v. 71, p. 3712-3720, Aug. 1999.

[29] KELLY, R. S.; WEISS, D. J.; CHONG, S. H.; KUWANA, T. Charge-selective electrochemistry at high-surface-area carbon fibers **Analytical Chemistry** v. 71, p. 413-418, Aug. 1999.

- [30] MALEKI, H.; HOLLAND, L. R.; JENKINS, G. M.; ZIMMERMAN, R. L. Determining the shortest production time for glassy carbon ware. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 227-234, Feb. 1996.
- [31] FITZER, E.; SCHAFER W. The effect of crosslinking on the formation of glass-like carbons from thermosetting resins. **Carbon**, Oxford, v. 8, n. 3, p. 353-364, June 1970.
- [32] BURNS, R.; ORRELL, E. W. A thermal analytical study of phenol formaldehyde resins. **Journal of Materials Science**, Rotterdam, v. 2, n. 1, p. 72-77, Mar. 1967.
- [33] TRICK, K. A.; SALIBA, T. E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. **Carbon**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 1509-1515, Nov. 1995.
- [34] Silva, L. F. Preparação, caracterização e aplicação de carbono polimérico vítreo em sensores eletroquímicos. 2007, 98. Tese de doutorado – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [35] TAYLOR, C. A.; WAYNE, M. F.; CHIU, W. K. S. Heat treatment of thin carbon films and the effect on residual stress, modulus, thermal expansion and microstructure. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 10, p. 1867-1875, Sept. 2003.
- [36] KEPLEY, L. J.; BARD, A. J. Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of the surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical Activation. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 60, n. 14, p. 1459-1467, July 1988.
- [37] ENGSTROM, R. C.; STRASSER, V. A. Characterization of electrochemically pretreated glassy-carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, n. 2, p. 136-141, 1984.
- [38] DEKANSKI, A.; STEVANOVIC, J.; STEVANOVIC, R.; NIKOLIC, B. Ž.; JOVANOVIĆ, V. M. Glassy carbon electrodes I: characterization and electrochemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 8, p. 1195-1205, July 2001.
- [39] HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 986 p.
- [40] HADI, M.; ROUHOLLAHI, A.; YOUSEFI, M.; TAIDY, F.; MATEKFAR, R. Electrochemical characterization of a pyrolytic carbon film electrode and the effect of anodization. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 18, n. 8, p. 787-792, Apr. 2006.