

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA INDUÇÃO DA GRAFITIZAÇÃO DA RESINA FENÓLICA
FENOL/FORMALDEÍDO**

Carmen Greice Renda

São Carlos-SP
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA INDUÇÃO DA GRAFITIZAÇÃO DA RESINA FENÓLICA
FENOL/FORMALDEÍDO

Carmen Greice Renda

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alessandra de Almeida Lucas

Agência Financiadora: CNPq - Processo:168691/2017-5

São Carlos-SP

2019

VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas – Unifal Campus Poços de Caldas -MG (2015); Graduada em Engenharia Civil pela Pontifícia Universidade Católica PUC-Minas (2002).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Carmen Greice Renda, realizada em 14/08/2019:



Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas
UFSCar



Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
UFSCar



Prof. Dr. Tiago Venâncio
UFSCar



Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
UNESP



Prof. Dr. Luiz Claudio Pardini
ITA

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mais esta oportunidade de aprendizado em minha vida; Aos meus pais, Rosimere e Manoel, ao Felipe, meu namorado e a minha sogra Rosinha e às suas irmãs, pelo apoio, aos meus irmãos e sobrinhas, à minha tia Cássia, pelo suporte e pelo entendimento nos momentos de ausência. À Sofia, à D. Teresinha, ao Ricardo, à Regina, Rodrigo e Flávia, Rafaela, Renata e Jeferson, à Léo, à Ana Carolina e a sua família, à Nice e à Iris, à Jéssica Ariane, à Camila e às meninas da casa (Mariana, Helen e Godofreda), ao Jeferson, ao Charles e ao Ibrahim, ao Pedro, ao Thiago, ao Henrique, ao Gean, ao André, ao Guilherme, ao Olavo, ao João Paulo, ao Jonatan, ao German, à Laís, à Talita, à Daniele, à Maria, à todos os amigos que cursaram matérias junto comigo (incluindo polímeros, metais e cerâmica), pela amizade.

À Prof^a Dr^a Alessandra de Almeida Lucas, minha orientadora do doutorado, ao Prof^o Dr. Roberto Bertholdo, meu orientador do mestrado, pela dedicação, paciência, pelos conhecimentos transmitidos e confiança depositada para realização deste estudo;

Prof. Dr^a Rosário Elida Suman Bretas e Prof. Dr. Juliano Marini pela transferência de conhecimento e por aceitarem o convite para minha banca de qualificação;

Ao Prof. Dr. Christus G. Aneziris (Institute of Ceramic, Glass and Construction Materials, TU Bergakademie Freiberg, Agricolastrasse, Freiberg, Germany), ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli e Prof^a Dr^a Ana Paula da Luz por participarem ativamente no planejamento experimental e cederem o Laboratório do Grupo de Engenharia e Microestruturas de Materiais (GEMM), além das discussões e parcerias em publicações e bancas.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques (UNESP) por auxiliar no planejamento das caracterizações físicas do doutorado e discussões desde o mestrado. À Mariane Schnitzler por ter sido da minha banca de mestrado e continuar me inspirando, através de suas publicações, no doutorado.

Ao CCDM (na pessoa da Juliene Satiro Pereira) pelo uso do misturador Vortex. Ao Laboratório de Caracterizações Estruturais - LCE da UFSCar pelas análises DRX, MEV e MET/MET-AR, nas pessoas do Manoel Denari, Eduardo Segatin, Vitor Mendes e Diego, Helena, Ana e Luciana. À Prof. Silvia Helena Prado Bettini e ao Prof. Luiz Antônio Pessan pelas análises de infravermelho em modo reflectância atenuada com aquecimento, nas pessoas da Dr^a. Talita e técnicos Fernando e Lourival.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da UFSCar, pelas análises RMN, na pessoa do Prof. Dr. Tiago Venâncio e à Universidade Federal de Alfenas e ao Laboratório do Grupo de Engenharia e Microestruturas de Materiais (GEMM), pelas análises DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)/TGA/RMN/FT-IR, nas pessoas do Prof. Dr. Roberto Bertholdo e prof. Dr^a Ana Paula da Luz; ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UNESP-Araraquara e Instituto de Física-UFSCar, pelas análises de espectroscopia Raman, nas pessoas do Sr. Sergio Luis Scarpari e do Prof. Dr. Edson Leite. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANNO) e Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelas análises de Espectroscopia de Fotoéletrons Excitados por Raios-X (XPS), na pessoa de Juliana da Silva Bernardes; ao Laboratório de Materiais Vítreos LaMaV-UFSCar pela Espectroscopia de Impedância, nas pessoas da Prof^a. Dr^a. Ana Cândida Martins Rodrigues e Msc. Jeferson de Almeida Dias, ao CBPF pela Espectroscopia ⁵⁷Fe-Mössbauer, nas pessoas do Prof. Dr. Jochen Litterst (Institut für Physik der Kondensierten Materie, Technische Universität Braunschweig), da Prof^a. Dr^a. Elisa M.B. Saitovitch e da Dr^a. Cynthia Contreras (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas –CBPF- RJ), ao Instituto de Física - UFSCar pela histerese magnética nas pessoas de Prof. Dr. Alexandre J. Gualdi e Leonardo J.D. Costa, ao Instituto de Física - Universidade de São Paulo pela Espectroscopia de Ressonância Paramagnética *Eletrônica* (RPE), na pessoa do Prof. Dr. Claudio Magon. À prof. Dr^a. Lucia Mascaro e Dr^a Lorena Athie Goulart, Prof. Dr. Márcio Raimundo Morelli e ao Prof. Dr. Marcello Andreetta pelas discussões sobre as aplicações. Ao Msc. Celso Antônio Goulart pelo auxílio com o refinamento Rietveld.

Aos membros da banca de Doutorado pela disponibilidade e colaborações Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini (Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA), Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho (Faculdade de Engenharia – UNESP), Prof. Dr^a. Lidiane Cristina Costa (PPGCEM –UFSCar) e Prof. Dr^a. Elisabete Frollini (IQSC-USP).

À Federation for International Refractory Research and Education (FIRE) por participar do fomento à esta pesquisa. À Universidade Federal de São Carlos – representada pela Coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM pela oportunidade e pela política de incentivo à produção acadêmica; ao CNPq/CAPES/FAPEMIG (465594/2014-0, 23038000776/217-54); ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa oferecida por um período (168691/2017-5).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Corpo discente/técnico/administrativo e aos amigos da UFSCar pelo total e incondicional apoio em todas as fases desta Tese, obrigada pelo companheirismo.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Entre possíveis fontes de carbono estão os polímeros, como a resina fenólica que produz cerca de 60% m./m. de carbono residual após tratamento térmico e este não grafitizável, não possuindo lamelas grafiticas até temperaturas entre 2600 e 3000°C. Para organizar o carbono à temperaturas em torno de 1000°C foi sugerida a grafitização catalítica, onde a resina fenólica recebe agentes metálicos e/ou compostos inorgânicos. Assim, foram comparadas, em condições de processamento específicas, duas resinas comerciais e uma novolaca sintetizada em laboratório, que receberam os agentes (ferroceno, ácido bórico e grafite esfoliado) para induzir estruturas turbostráticas (com organização acima de 1 nm ou possuindo fragmentos grafiticos e até folhas de grafeno quase paralelas) ou grafiticas (com folhas empilhadas de forma paralela). Resinas fenólicas com alguma organização grafitica seriam úteis em refratários ou aplicações tecnológicas, dependendo dos agentes utilizados para esta indução. Com maiores níveis de organização das lamelas, poderiam diminuir os custos de produção, a polidispersividade e aumentar a eficiência destes materiais. O estudo foi dividido em três etapas. Na Primeira Etapa, alguns dos procedimentos propostos mostraram-se viáveis com esta rota. Os melhores resultados de nível de organização, ficaram entre 58 e 61% e foram obtidos para o agente ferroceno, com tratamento térmico com mais patamares até 1000°C/5h e entre 60 a 65%, quando receberam um segundo tratamento até 1400°C/5h. Na Segunda Etapa foi avaliado o processo de mistura na organização dos carbonos, sendo que os misturadores de bancada e ultrassom com a resina novolaca sintetizada em laboratório e ferroceno induziram maior organização (70%). Na Terceira Etapa a avaliação sistemática da decomposição do ferroceno mostrou fases contendo Carbono (amorfos, turbostráticas e grafiticas) e fases contendo Ferro (hematita e maghemita, cementita e ferro- γ), e obtiveram estruturas tipo cebolas de carbono com propriedades magnéticas, comprovando a possibilidade de novas aplicações em engenharia de materiais.

Palavras-chave: Resina Fenólica; Carbono; Grafitização Catalítica; Grafite; Ferroceno; Grafite esfoliado; Ácido bórico; Mistura; Decomposição Térmica.

ABSTRACT

Among the probable carbon sources, there are the polymers, as the phenolic resin, which produces residual carbon around 60% wt./wt. after thermal treatment. It is classified as non-graphitizable, because it has not graphitic lamellae until temperatures between 2600°C and 3000°C. To organize carbon in temperatures around 1000°C, the catalytic graphitization was suggested, where the phenolic resin receives metallic and/or inorganic agents. Thus, three resins received the agents (ferrocene, boric acid and exfoliated graphite) and they were compared, in specific conditions of processing, to induce turbostratic or graphitic structures. Turbostratic structures have organization beyond 1 nm and graphitic fragments or graphene sheets stacked in almost parallel organizations. Graphitic structures have parallel sheets stacked. Phenolic resins with any graphitic organization would be useful in refractories or for technological applications, depending on the agents used for this induction. Materials with higher lamellae organization could reduce production costs, polydispersivity and increase their efficiency. The study was divided in three stages. In the first stage, some of the proposed procedures proved viability to this route. The best results of the organization level were between 58 and 61% and were obtained for the ferrocene agent, with thermal treatment with more isothermic steps until 1000°C/5h. After the second treatment, until 1400°C/5h, were between 60 and 65%. In the second stage was evaluated the mixing procedure in the carbon organization, the higher organization (70%) was inducted with laboratory stirrer and ultrasonic mixer, with the synthesized modified-novolak resin and ferrocene. In the third stage, the systematically evaluating the thermal decomposition of ferrocene showed phases with carbon (amorphous, turbostratic and graphitic) and with iron (hematite, maghemite, cementite and γ -iron) and structures type hollow-like onion carbon with magnetic properties were obtained. The results open new possibilities of applications in materials engineering.

Keywords: Phenolic Resin; Carbon; Catalytic Graphitization; Graphite; Ferrocene; Exfoliated Graphite; Boric Acid; Mixtures; Thermal Decomposition.

PUBLICAÇÕES

- LUZ, A.P.; RENDA, C.G.; LUCAS, A.A; BERTHOLDO, R; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. *Ceramics International* 43 (2017) 8171-8182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.143>.

- RENDA, C.G.; BERTHOLDO, R; VENÂNCIO, T.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C; LUCAS, A.A. Influence of mixing process on the graphitization of phenolic resins. *Ceramics International* 45 (2019) 12196-12204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.124>.

- RENDA, C.G.; CONTRERAS, C.; COSTA, L. J. D.; LITTERST, F.J.; SAITOVITCH, E. M. B.; MAGON, C.J.; GUALDI, A.J.; VENÂNCIO, T.; BERTHOLDO, R; LUCAS, A.A. Thermal Decomposition of ferrocene during the Graphitization of Phenolic Resins (submetido a *Materials Chemistry and Physics* em julho/2019).

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

LUZ, A.P.; RENDA, C.G.; LUCAS, A.A; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Effect of Processing Parameters and Additives in the Graphitization of Phenolic Resins. 15^o Biennial Worldwide Congress UNITECR 2017 – Santiago do Chile - Chile.

RENDA, C.G.; LUZ, A.P.; BERTHOLDO, R; VENÂNCIO, T.; PANDOLFELLI, V.C; LUCAS, A.A. Study of the Influence of the Mixing Method on the Graphitization of Phenolic Resins for carbon-based refractories. 33rd International

Conference of the Polymer Processing Society – PPS-33, 2017 – Cancún-México.

RENDA, C.G.; CONTRERAS, C.; LITTERST, F.J.; SAITOVITCH, E. M. B.; MAGON, C.J.; BERTHOLDO, R; GUALDI, A.J.; VENÂNCIO, T.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C; LUCAS, A.A. Ferrocene Thermal Decomposition during Phenolic Resins Graphitization. 3rd International Conference and Expo on Diamond, Graphite & Carbon Materials, 2019 – Orlando - EUA.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
TRADUÇÕES,SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral.....	4
1.2 Objetivos Específicos.....	4
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Materiais Alótropos de Carbono, especialmente Grafite	5
2.2 Grafite Sintético e Rotas de Obtenção	7
2.3 Precursores Poliméricos de Carbono	9
2.4 Resinas Fenólicas	14
2.4.1 Síntese das resina fenólicas	16
2.5 Indução a Grafitização das Resinas Fenólicas	21
2.6 Grafitização Catalítica	22
2.7 Agentes Antioxidante, Nucleante e Grafitizante.....	23
2.7.1 Agente antioxidante e indutor: boro e ácido bórico	23
2.7.2 Agente nucleante: grafite esfoliado	25
2.7.3 Agente de grafitização: ferroceno	26
2.8 Ferro	32
2.8.1 Interação ferro e carbono	35
2.9 Aplicações.....	37

2.9.1 Refratários contendo carbono	37
2.9.2 Aplicações de partículas magnéticas derivadas da interação do ferro com o carbono	43
2.10 Processos de Mistura.....	44
2.11 Síntese do Estado da Arte	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Materiais	50
3.2 Métodos da Primeira Etapa	51
3.3 Métodos da Segunda Etapa	56
3.4 Métodos da Terceira Etapa	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1 Primeira Etapa – Comparação da Indução a Grafitização das Resinas Fenólicas Comercial e Sintetizadas em Função do Agente, Tipo de Mistura e Tratamento Térmico	63
4.1.1 Mistura M1 – primeira etapa	63
4.1.2 Mistura M2 – primeira etapa	69
4.1.3 Comparações entre DRX e espectroscopia Raman	71
4.1.4 Comparações entre DRX e análise termogravimétrica	74
4.1.5 Comparação entre temperaturas de tratamento térmico a 1000°C/5h e segundo tratamento térmico a 1400°C/5h – primeira etapa.....	78
4.2 Segunda Etapa – Avaliação sobre a Influência do Processo de Mistura.....	81
4.2.1 Caracterização das amostras tratadas termicamente a 200°C ou 400°C – segunda etapa	81
4.2.2 Caracterização das amostras tratadas termicamente a 1000°C/5h – segunda etapa.....	85
4.3 Terceira Etapa - Avaliação Sistemática da Decomposição Térmica do Ferroceno durante a Indução a Grafitização Catalítica da Resina Fenólica.....	93
4.3.1 Resultados ¹³ C-RMN da terceira etapa	94
4.3.2 Resultados DRX da terceira etapa	95
4.3.3 Resultados espectroscopia ⁵⁷ Fe-Mössbauer da terceira etapa	97
4.3.4 Resultados de medidas magnéticas da terceira etapa.....	100

4.3.5 Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da terceira etapa	102
4.3.6 Resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), alta resolução (MET-AR) e mapeamento (MAP) da terceira etapa.....	105
4.4 Considerações Finais	111
5 CONCLUSÕES	115
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
7 REFERÊNCIAS	119
ANEXO A – Técnicas para caracterizar materiais de carbono e com presença de ferro.....	141
ANEXO B – Difração de raios-X (DRX).....	143
ANEXO C – Espectroscopia Raman.....	147
ANEXO D – Espectroscopia ⁵⁷ Fe-Mössbauer	151
ANEXO D.1 – Medidas magnéticas.....	154
ANEXO E – Ressonância paramagnética eletrônica – RPE	159
ANEXO F – ¹³ C-Ressonância magnética nuclear (¹³ C-RMN).....	163

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.0 – Algumas massas residuais de materiais precursores de carbono	10
Tabela 2.1 – Classificação das Resinas fenólicas e suas principais características	15
Tabela 2.2 – Número de estados eletrônicos, camadas até a M e subcamadas	33
Tabela 2.3 – Produção Bruta de Aço no mundo (milhões toneladas)	38
Tabela 3.0 – Reagentes para resina sintetizada	50
Tabela 3.1 – Demais Materiais utilizados neste estudo.....	51
Tabela 3.2 – Composições para Primeira Etapa	52
Tabela 3.3 – Temperaturas para Terceira Etapa.....	59
Tabela 4.0 – Resultados baseados na Difração de Raios-X (DRX) das composições para Primeira Etapa, com M1 e tratamentos térmicos até 1000°C/5h.....	68
Tabela 4.1 – Resultados baseados na Difração de Raios-X (DRX) das composições para Primeira Etapa, com M2 e tratamentos térmicos até 1000°C/5h.....	69
Tabela 4.2 – Resultados comparados de Difração de Raios-X (DRX) e Raman das composições para Primeira Etapa, com M1 ou M2.....	73
Tabela 4.3 – Resultados comparados de Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA) das composições para Primeira Etapa, com M1 ou M2	76
Tabela 4.4 – NG das melhores composições da Primeira Etapa, com mistura M1, que receberam Tratamento Térmico 1000°C/5h e com segundo tratamento até 1400°C/5h em atmosfera redutora	79
Tabela 4.5 – Deslocamentos químicos (δ) conforme Modelo de Estrutura de Resina Fenólica considerada para ^{13}C -RMN	83
Tabela 4.6 – NG das composições da Segunda Etapa, com mistura M1, que receberam Tratamento Térmico 1000°C/5h, com níveis de organização (NG), distâncias interplanares (d_{002}), tamanho do cristalito (L_c) e 2θ	87

Tabela 4.7 – Comparações entre diferentes materiais de carbono apresentados na literatura referentes a distâncias interplanares (d_{002}), tamanho do cristalito (L_c) e 2θ	89
Tabela 4.8 – Resultados de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer referentes aos pesos relativos das fases constituintes das amostras Rc + 3% m. Fc tratadas termicamente a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h. Erros nas concentrações podem ser em torno de 3%.....	98
Tabela 4.9 – Distâncias interplanares (d_{311} e d_{440}), tamanho de cristalito e parâmetros de rede para estruturas cristalinas cúbicas	106
Tabela F.0 – Condições para Ressonância Magnética Nuclear.....	163

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.0 – Alótropos de carbono 0D, 1D e 3D a partir de grafeno (2D)	6
Figura 2.1 – Estrutura cristalina do carbono grafite.....	.6
Figura 2.2 – Carbono pirolisado, em atmosfera de nitrogênio a 1000°C, derivado de: a) sucrose (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁) e de b) antraceno (C ₁₄ H ₁₀); c) Ilustração do modelo de estrutura dos carbonos não grafitizáveis baseados em fulereno.....	11
Figura 2.3 – Estruturas com carbono turbostrático (mais ou menos ordenadas)	12
Figura 2.4 – Modelos estruturais de carbonos: a) grafitizável; b) não grafitizável; c) não grafitizável inspirado no modelo de Jenkins com a apresentação esquemática do L _a e L _c das fibras de carbono propostas por Rulland; d) não grafitizável inspirado no modelo de Shiraishi	13
Figura 2.5 – Reação entre fenol e formaldeído em catálise ácida e básica	17
Figura 2.6 – Estrutura do hexametilenotetramina (C ₆ H ₁₂ N ₄).....	18
Figura 2.7 – A reação entre HMTA e resina fenólica.....	18
Figura 2.8 – Prováveis mecanismos sugeridos para síntese de resinas fenólicas: a) reação da adição eletrolítica e b) reação de substituição eletrofílica	19
Figura 2.9 – Mecanismo proposto para reação catalisada por ácido (primeira etapa)	20
Figura 2.10 – Preparação da Resina fenólica e estrutura da Resina Fenólica com Boro (PBPR)	24
Figura 2.11 – letras a) e b) Imagens MEV em diferentes ampliações; c) resultados DRX do Graflake® F99880, da Nacional de Grafite e d) resultados DRX do grafite esfoliado, do Prof. Ladfi, Universidade de Daytona – EUA	26
Figura 2.12 – Estruturas do Ferroceno: a) eclipsada e b) escalonada, sendo átomos em vermelho Ferro, em cinza Hidrogênio e em preto Carbono.....	27
Figura 2.13 – Sugestão de estrutura de uma resina fenólica com ferroceno baseada em Omori, Nagashima e Yajima	28

Figura 2.14 – DRX das misturas de resina novolaca (Nv) a) com ferroceno (1-3% m. Fc) após tratamento térmico de 1000°C/5h e b) com 3% m. Fc e variações HMTA (6-14% m.) após tratamento térmico de 1400°C/5h. Ambos em atmosfera redutora.....	30
Figura 2.15 – Estruturas cristalinas: a) cúbica da Magnetita (Fe_3O_4); b) romboédrica da Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); c) cúbica ou tetragonal da Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As cores preta, verde e vermelha representam Fe^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} , respectivamente.....	35
Figura 2.16 – Estruturas cristalinas: a) ortorrômbica da cementita ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$), onde as cores amarela e preta representam C e O, respectivamente; b) ferro-alfa (ferrita) ccc; c) ferro-gama (austenita) cfc.....	35
Figura 2.17 – Diagrama ferro-carbono	36
Figura 3.0 – Fluxograma das três etapas deste estudo	47
Figura 3.1 - Fluxograma Primeira Etapa deste estudo.....	48
Figura 3.2 - Fluxogramas da a) Segunda e da b) Terceira Etapa deste estudo.....	49
Figura 3.3 – Equipamentos de mistura: a) misturador de bancada + b) misturador ultrassom = M1 e c) Vortex Mixer = M2.....	53
Figura 3.4 – Dois tipos de tratamento térmicos 1000°C/5h, utilizados na Primeira Etapa, sendo: a) mais patamares (CL) e b) menos patamares (CR).....	54
Figura 3.5 – Dois tipos de tratamentos térmicos (enrijecimento): a) TT1Rc e b) TT1Nv.....	57
Figura 3.6 – Passos do tratamento térmico utilizados para análise sistemática da decomposição do ferroceno e indução a grafitação catalítica da resina fenólica.....	59
Figura 4.0 – Difractogramas das composições que receberam Tratamentos Térmicos CR e CL até 1000°C/5h, sem e com HMTA, mistura M1, sendo : a) e b) puras; c) e d) com Ferroceno (Fc); e) e f) com ácido bórico (HB); g) e h) com grafite esfoliado (G).....	64 e 65
Figura 4.1 – Nível de Organização (NG) calculado em função do d_{002} . As amostras receberam tratamentos CR e CL, até 1000°C/5h.....	68

Figura 4.2 – Difractogramas das composições de resinas com agentes: a) ácido bórico (HB); b) ferroceno e c) HMTA com ferroceno (Fc), com M2, com tratamentos CR e CL conforme indicados, até 1000°C/5h, em atmosfera redutora	70
Figura 4.3 – Para grafite Graflake® 9980, da Nacional de Grafite: a) micro Raman indicando três pontos aleatórios onde foi feita a Espectroscopia Raman; b) resultados Raman nos três pontos indicados da amostra	72
Figura 4.4 – Massa residual da TGA, de 30-800°C, em ar sintético para grafite comparado às composições: a) Nv pura e com ácido bórico (HB) - CR, b) Nv pura e com ferroceno (Fc), sem e com HMTA - CL, c) Rs pura e com ferroceno - CR, d) Rs pura e com ferroceno - CL e e) Rc pura com ferroceno e sem e com HMTA; todas com misturas M1 e M2 indicadas, previamente tratadas a 1000°C/5h	75
Figura 4.5 – Difractogramas das composições de resinas Rc e Rs com ferroceno, com M1, com tratamento CL, até 1000°C/5h e com segundo tratamento até 1400°C/5h em atmosfera redutora	79
Figura 4.6 – Modelos de estruturas químicas consideradas para atribuição dos dados de ¹³ C-RMN, sendo: a) resina fenólica e b) ferroceno	81
Figura 4.7 – Espectros ¹³ C-RMN para: a) Rc tratadas a 200°C (TT1Rc) e b) Nv tratadas a 400°C (TT1Nv), preparadas com as misturas M1 e M2, conforme indicado	82
Figura 4.8 - Sugestão de estrutura de resina fenólica sem HMTA, baseado em Omori, Nagashima e Yajima	84
Figura 4.9 – DRX das resinas puras e com ferroceno, tratadas a 1000°C/5h, em ambiente redutor, com ambas as misturas (M1 e M2), conforme indicado, sendo N= não grafítico (ou turbostrático); G= grafítico; H= hematita (Fe ₂ O ₃); M= magnetita (Fe ₃ O ₄) e W= carbeta de tungstênio	86
Figura 4.10 – MET das Rc+3% m. Fc e Rc+3% m. Fc, tratadas a 1000°C/5h em ambiente redutor, com ambas as misturas (M1 e M2), conforme indicado, sendo a) a c) campo claro; d) a f) campo escuro. C=carbono e H=hematita (Fe ₂ O ₃) de acordo com análise EDS	90

- Figura 4.11 – MET-AR das amostras a) Rc+3% m. Fc com M1 e b) e c) Rc+3% m. Fc com M2, tratadas a 1000°C/5h, em ambiente redutor. As setas apontam estruturas circulares e semicirculares de regiões de carbono organizado.....92
- Figura 4.12 – Os resultados ¹³C-RMN das amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h.....94
- Figura 4.13 – Os resultados DRX das amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h.....96
- Figura 4.14 – Resultados de Espectroscopia ⁵⁷Fe-Mössbauer para as amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h. As linhas coloridas subespectrais correspondem as seguintes fases: — magnetita; — hematita; — maghemita; — cementita; — γ -ferro; — ferroceno; — ferrocênio. As linhas vermelhas são referentes as somas dos subspectros respectivos.....97
- Figura 4.15 – a) Formação de nanopartículas magnéticas durante a indução a grafitação catalítica da resina fenólica e b) provável decomposição térmica do ferroceno.....99
- Figura 4.16 – Na coluna esquerda: Magnetização com dependência da temperatura, com campo zero e resfriamento (ZFC) e com campo e resfriamento (FC). Na coluna direita: Magnetização em função do campo magnético, com medidas a 50K, 100K, 200K e 300K.....100 e 101
- Figura 4.17 – Resultados da Ressonância Paramagnética Eletrônica para as amostras tratadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h, utilizando a frequência micro-ondas de 9,48GHz e com setas indicando valores-g.....103
- Figura 4.18 – a) Imagem MET em campo escuro da amostra Rc+ 3% m. Fc obtida a 1000°C/5h; b) Imagem MET em campo claro da partícula dentro do círculo na letra a); c) EDX da imagem em campo claro representado na letra b); d) Imagem MET-AR da partícula representada na letra b); e) e f) Dimensões dos cristalitos indicados com seta e com círculo na letra a), respectivamente; g) Distâncias interlamelares de 2,75Å da área selecionada com seta na letra d).....106
- Figura 4.19 – a) imagens MET-AR de regiões da amostra Rc + 3% m. Fc tratada a 1000°C/5h; b) ampliação da área MET-AR indicada com seta na letra a); c) ampliação da área MET-AR indicada com seta na letra b) e distância interlamelar dos carbonos organizados indicada no destaque (13,5nm dividido por 39 lamelas

≅0,3461nm por lamela); d) outra ampliação da área MET-AR da letra b) com destaque para as distâncias (11,8nm dividido por 34 lamelas ≅0,3471nm por lamela).....	107
Figura 4.20 – Imagem de Difração de Elétrons da área selecionada na Figura 4.19.....	108
Figura 4.21 – a) Mapeamento (MAP) da região da amostra Rc+ 3% m. Fc tratada a 1000°C/5h; b) MAP para o elemento ferro (colorido em verde) para a área selecionada na letra a; c) MAP para o elemento oxigênio (colorido em roxo) para a área selecionada na letra a; d) EDX da área selecionada com seta 1; e) EDX da área selecionada com seta 2.....	109
Figura A.0 – Espectro eletromagnético.....	141
Figura B.0 – Lei de Bragg	144
Figura B.1 – Redes de Bravais	145
Figura C.0 – Espalhamentos elástico e inelástico de transições vibracionais..	148
Figura C.1 –Exemplo de Espectro Raman ($\lambda=632,8\text{nm}$) obtido para Rc+Fc M1 CL.....	149
Figura D.0 – Representação de um espectrômetro Mössbauer para medidas de transmissão	152
Figura D.1 - Exemplos de Espectros ^{57}Fe -Mössbauer obtidos para magnetita e ferroceno.....	153
Figura D.2 – Dois tipos de momentos magnéticos associados ao elétron	154
Figura D.3 – Comportamentos não magnéticos: a) diagnetismo e paramagnetismo; e comportamentos magnéticos: c) ferromagnetismo; c.1) antiferromagnetismo e c.2) ferrimagnetismo.....	155
Figura D.4– a) Comportamento de M em função de H para material inicialmente desmagnetizado; b) Ciclo de histerese com magnetização inicial (indicada pela curva tracejada), remanência indicada por M_r e força coerciva, indicada por H_c	156
Figura E.0 – Diagrama de blocos de um típico espectrômetro RPE de onda contínua	160

Figura E.1 – a) Diagrama de níveis de energia para um elétron isolado com campo magnético; b) primeira derivada de um elétron isolado na Espectroscopia Paramagnética Eletrônica - RPE.....	161
Figura F.0 – Sinais de RMN referentes à: a) deslocamentos anisotrópicos; e b) alargamento de linha	164

TRADUÇÕES, SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

α -iron ou ferro- α	ferro-alfa (ferrita)
γ -iron ou ferro- γ	ferro-gama (austenita)
α -Fe ₂ O ₃	<i>hematite</i> ou hematita
γ -Fe ₂ O ₃	<i>maghemite</i> ou maghemita
μ	mícron
Al	alumínio
Alcatrão	fração pesada da destilação do carvão vegetal ou mineral
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio ou alumina
APTES	organossilano (3-aminopropil-tri-etoxisilano)
Armchair	orientação da folha de grafeno tipo poltrona
Asym2Sig	função sigmoideal dupla assimétrica
B ₂ O ₃	trióxido de boro ou óxido de boro
<i>Bottom-up</i>	rota de obtenção de um material de baixo para cima ou inferior ao superior
Buckypapers	folha fina de carbono, derivada de nanotubos de carbono
BWF	função Breit-Wigner-Fano
¹³ C-RMN ou NMR	Ressonância Magnética do Carbono 13 em estado sólido ou <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
CaO.MgO	doloma
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CH ₂ OH	grupo Metilol
CH ₂	pontes metilênicas ou metileno
CL	Tratamento térmico com mais patamares isotérmicos (80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min, 200°C/1 h, 500°C/1h, 1000°C/5h), com razão de aquecimento 3°C/min
CR	Tratamento térmico com menos patamares isotérmicos (100°C/4 h/500°C/1h, 1000°C/5h), com razão de aquecimento 3°C/min
CO	monóxido de carbono

CO ₂	dióxido de carbono
CPMAS	<i>Cross Polarization Magic Angle Spinning</i> ou polarização cruzada no ângulo mágico
CPTOSS-MAS	<i>Cross Polarization Total Suppression of Spinning Sidebands Magic Angle Spinning</i> ou polarização cruzada no ângulo mágico com supressão total de bandas laterais
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> - Deposição Química à Vapor
d ₀₀₂	distância interlamelar
DFT	<i>Density Functional Theory</i> ou Teoria do Funcional da densidade - Teoria mecânico quântica usada em química quântica e física de sólidos
DRX ou XRD	Difração de Raios-X ou <i>X-ray Diffraction</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> – Análise Térmica Diferencial
<i>Dry spinning</i>	processo utilizado para fabricar fibras
DWCNT	Double-walled carbon nanotubes – nanotubos de carbono com parede dupla
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> - Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
<i>Electrospinning</i>	método utilizado para fabricar fibras
<i>Etching</i>	algo como gravação, um tipo de banho com ácido forte ou entalhe sobre metal descoberto, criando diferentes superfícies
F	<i>formaldehyde</i> ou formaldeído
Fc	ferroceno
FC	<i>Field Cooling</i> ou campo e resfriamento
⁵⁷ Fe-Mössbauer	Espectroscopia ⁵⁷ Fe-Mössbauer
Fe ₃ C	<i>cementite</i> ou cementita ou carbetto de ferro

FeO	óxido de ferro II ou óxido ferroso
Fe ₂ O ₃	maghemita ou hematita
Fe ₃ O ₄	magnetita
FEG	<i>Field Emission Gun</i> ou Arma de Emissão de Campo
FID	<i>Free Induction Decay</i> ou Decaimento Livre De Indução
FT-IR–ATR	Infravermelho com Transformada de Fourier - Reflectância Total Atenuada
FWHM	<i>Full Width a Half Maximum</i> ou largura a meia altura
grafite microcristalino	Graflake®
GNP	<i>graphite nanoplatelets</i> ou nanoplacas de grafite
GNS	<i>grafite nanosheets</i> ou nanofolhas de grafite
HB - H ₃ BO ₃	ácido trioxobórico (iii) ou ácido bórico
HCl	ácido clorídrico
HPPD	<i>High-Power Proton Decoupling</i> ou desacoplamento heteronuclear de alta potência
HMTA	Hexametilenoetetramina
HPA ou PAH	<i>polyaromatic hydrocarbons</i> ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
<i>“in situ”</i>	no local
Impedância	Espectroscopia de Impedância
L _a	tamanho do cristalito na direção a
L _c	tamanho do cristalito na direção c
M1	mistura com misturadores de bancada e misturador ultrassom
M2	mistura com Vortex Mixer
MAP	mapeamento dos elementos
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> ou Ângulo mágico de rotação, vide também CPTOSS-MAS
MET ou TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão ou <i>Transmission Electronic Microscopy</i>

MET-AR	Microscopia Eletrônica de Transmissão- Alta Resolução
MEV ou SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura ou <i>Scanning Electronic Microscopy</i>
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging</i> ou imagens de ressonância magnética
MgO	periclásio
MgO-C	refratários magnésia carbono ou, neste caso, refratários contendo carbono
NG	grau, índice ou nível de organização do carbono em lamelas gráficas (em porcentagem)
nm	nanômetros
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes – nanotubos de carbono de múltiplas paredes
<i>Nanowires</i>	nanofios
Nv	resina fenólica novolaca comercial
<i>onion-like hollow carbon</i>	cebolas de carbono ou cebolas de carbono vazias
P	<i>phenol</i> - Fenol
PBA	ácido fenilborônico
PF	paraformaldeído
Piche	Cb - Carbores® - (grafitizável)
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> ou Sistema de Medidas de Propriedades Físicas
Quiral	orientação da folha de grafeno do tipo quiral
Raman	Espectroscopia Raman
Rc	resina novolaca modificada (sintetizada em laboratório)
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
Rs	resina fenólica resol comercial
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes – nanotubos de carbono paredes simples

SiC	carbeto de silício
SiO ₂	dióxido de silício
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> ou Magnetômetro de amostra vibrante
<i>Template</i>	modelo
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> ou Análise Termogravimétrica
<i>Top-Down</i>	rota de obtenção de um material de cima para baixo ou superior ao inferior
TWCNT	Triple-walled carbon nanotubes – nanotubos de carbono paredes triplas
TPB	Trifenil Borato
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
<i>Whiskers</i>	fase com morfologia especial e dimensões manométricas, exemplo, “ <i>dumbbell-shaped</i> ” – formato de alteres
zig zag	orientação da folha de grafeno tipo zig zag
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i> ou com campo zero e resfriamento

1 INTRODUÇÃO

A transformação de carbono não grafitico em grafite, através de tratamento térmico no estado sólido, é considerada um processo termodinamicamente instável e é chamada grafitização, porém, segundo a IUPAC [1], este termo não deveria ser utilizado para temperaturas menores que 2200°C.

Termorrígidos como a resina fenólica possuem níveis de carbono residual, após tratamento térmico, próximos a 60% m./m. [2-3] porém este carbono seria do tipo não-grafitizável não tendo a capacidade de se organizar em lamelas grafiticas, mesmo quando tratado a temperaturas entre 2600°C e 3000°C [4-6].

Em trabalho anterior [7] foi sintetizada em laboratório uma resina fenólica novolaca em meio ácido, que após o tratamento térmico de 30°C a 1000°C, mostrou potencial para organizar os carbonos em lamelas grafiticas e, por consequência, despertou o interesse no atual estudo mais aprofundado sobre a sua indução a grafitização.

Muitos esforços tem sido feitos para encontrar rotas de rearranjo dos carbonos em forma grafitica quando expostos a altas temperaturas [8-10] com o uso de técnicas como aplicação de radiação, campos magnéticos e outros [4, 11-12]. Porém há uma lacuna para obtenção deste materiais a temperaturas em torno de 1000°C.

O material de carbono após tratamento térmico pode possuir constituintes amorfos, turbostráticos ou grafiticos, de acordo com regiões de desordem e ordem que podem ocorrer desde temperaturas mais baixas até mais altas [13].

As estruturas intermediárias entre o carbono amorfo e o cristalino são denominadas turbostráticas, por já possuírem alguma organização bidimensional além da extensão de 1,0nm e fragmentos de grafenos, que podem estar empilhados em arranjos mais ou menos paralelos [14-15], também podem contar com a formação de lamelas, mesmo que o processo de grafitização não tenha sido completo e elas não estejam perfeitamente alinhadas umas às outras [16].

A quantidade de citações com a palavra grafitização vem subindo ao longo dos anos, de 2010 a 2018 subiu 218% [17].

A grafitação catalítica envolve uma reação química entre um catalisador que pode ser um metal ou um composto inorgânico e um carbono não grafitizável [18-19], podendo-se utilizar aditivos especiais (agentes antioxidantes, formadores de fases especiais, agentes de acoplagem, agentes nucleantes ou agentes de grafitação) sendo que o resíduo formado após a carbonização da resina fenólica seja o mais organizado possível.

Quando é utilizado o ferro, as partículas magnéticas geradas juntamente com o carbono organizado podem servir para aplicações tecnológicas como armazenamento de hidrogênio [20], termoterapias [21], biosensores [22-23], armazenamento magnéticos de dados, imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging* – MRI) e sistemas de carregamento e entrega de medicamentos [24], baterias de lítio [25], catálises [26], etc.

O ferroceno já foi pesquisado por vários autores [27-30], porém a decomposição do ferroceno e a sua contribuição para a indução nas resinas fenólicas ainda necessita mais estudos, especialmente analisando sistematicamente através de pausas durante o tratamento térmico.

Quando o boro foi estudado em resinas fenólicas [31-33] apresentou bons resultados como antioxidante especialmente quando fisicamente presentes na cadeia principal, podendo modificar a distância interlamelar da rede grafítica e diminuir a degradação térmica, devido a menor interação com o oxigênio [34-35], então sua introdução poderia auxiliar na indução a grafitação catalítica.

Quando o grafeno, o grafeno óxido e o grafite esfoliado foram utilizados demonstraram grande potencial como nucleantes, nanocargas e *templates* [36] principalmente em vários materiais nano estruturados, motivando interesse em pesquisas quanto à resina fenólica.

Baseando-se nos aspectos mencionados, as investigações sobre processamento, diferentes agentes e avaliação sistemática das estruturas formadas foram investigadas assim como seus efeitos nos níveis de organização nas resinas comerciais e sintetizada, buscando uma condição ótima de tratamento térmico, investigação das formações de fases e evoluções microestruturais das composições preparadas.

Os dados trazidos por este estudo são de grande importância e colaborarão para a Engenharia e Ciência dos Materiais, para interconectar áreas como estudo do carbono, cerâmicas e polímeros em prol do desenvolvimento de materiais novos e sob medida, aumentando a gama de aplicações possíveis.

1.1 Objetivo Geral

Induzir a organização dos carbonos das resinas fenólicas, através da rota de grafitação catalítica com três agentes, utilizando temperaturas até 1000°C e, no caso do uso do ferro, avaliar sistematicamente a formação de fases óxidas e magnéticas, durante este processo.

1.2 Objetivos Específicos

O objetivo geral foi dividido em três objetivos específicos:

- Investigar os parâmetros de processamento (mistura e tratamentos térmicos) e diferentes agentes (ferroceno, ácido bórico e grafite esfoliado), no processo de indução a grafitação de duas resinas fenólicas comerciais (resol e novolaca) e uma sintetizada em laboratório (novolaca- modificada), encontrando uma condição satisfatória de obtenção da indução a grafitação a 1000°C;
- A partir destes resultados, avaliar duas composições (resinas + agente) e dois tipos de mistura e suas influências nas transformações de fase, estruturas e contribuição na indução a grafitação;
- A partir dos resultados anteriores, avaliar sistematicamente as mudanças estruturais e morfológicas da composição selecionada, interrompendo o tratamento térmico em diferentes estágios da decomposição do agente e durante processo de indução a grafitação da resina.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Alótropos de carbono, especialmente Grafite

Em 1985, foram descobertos os materiais de carbono com 0D (dimensão), em formato de bolas, chamadas fulerenos. Em 1991, o cientista Sumio Ishima descobriu os materiais com uma dimensão e alta razão de aspecto, os nanotubos de carbono paredes múltiplas (MWCNT), e em 1993, dois grupos de cientistas descobriram, de forma independente, os nanotubos paredes simples (SWCNT), duplas (DWCNT) e triplas (TWCNT) [37-39]. Outras estruturas carbonáceas foram descobertas como cebolas de carbono (*onions*), nanofibras de carbono, buckypapers, etc. [40-42].

Até 2004 o grafeno com duas dimensões (chamado grafite 2D) era considerado termodinamicamente instável [43] e, devido a vários métodos de obtenção, a partir do grafite, uma folha passou a ser chamada de grafite flexível [44-45]. Em 2010, Geim & Novoselov, ganharam o Prêmio Nobel da Física por ter obtido o grafeno através da separação das camadas por fita adesiva [45-47].

A Figura 2.0 apresenta alguns materiais derivados do grafeno. A rede cristalina do grafite consiste em pilhas (ou camadas) de folhas de grafeno, distantes entre si 0,3354nm ou 3,354 Å [48].

O grafite forma uma estrutura tri-dimensional (3D) e possuem a hibridização sp^2 . A condutividade é relativamente alta em direções cristalográficas paralelas às camadas hexagonais (ou plano de lamelas) e as ligações de van der Waals entre os planos, são responsáveis pela fácil clivagem interplanar, pela lubrificação e maciez [49-50].

No caso do grafite, o empacotamento destes planos de grafeno pode ser hexagonal ou romboédrico. Na Figura 2.1, se apresenta o grafite hexagonal com empilhamento de camadas na direção perpendicular ao plano basal sendo representado pelas letras -ABABAB- e com átomos α e β . Este empacotamento

é mais estável, com descrição cristalográfica $D^4_{6H}-P6_3/mmc$ e parâmetros de rede $a_0=0,246$ nm e $c_0=0,6708$ nm [2].

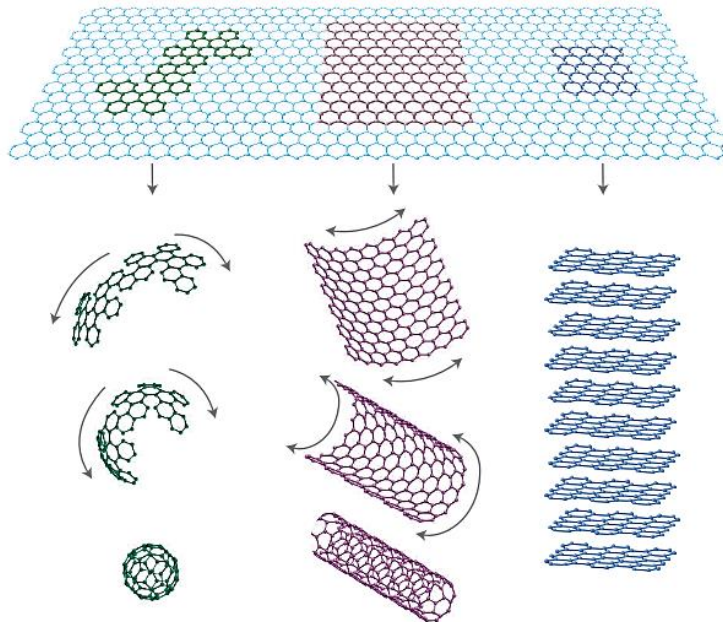


Figura 2.0 – Alótropos de carbono OD, 1D e 3D a partir do grafeno (2D).
Fonte: [45].

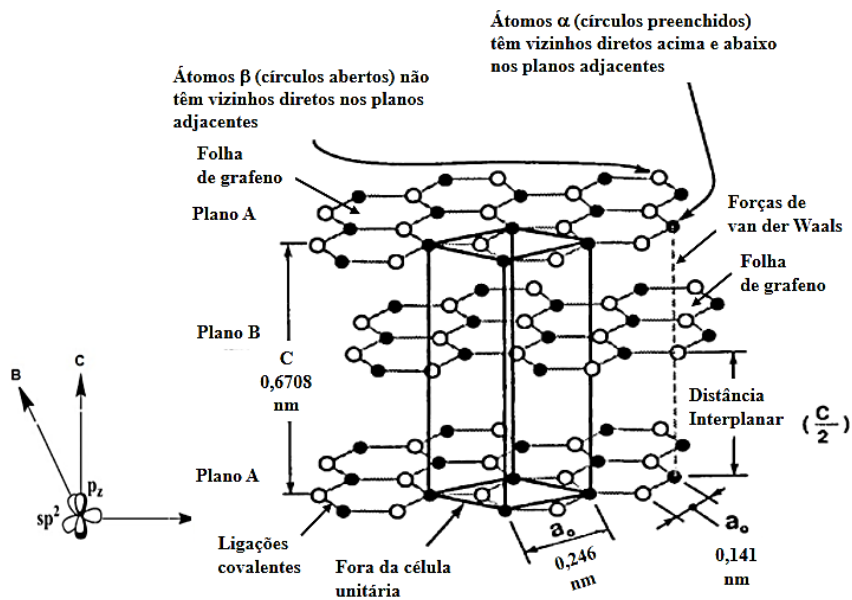


Figura 2.1- Estrutura cristalina do carbono grafite.

Fonte: Adaptado de [2, 43].

Já no grafite romboédrico o empacotamento destes planos é – ABCABCABC-, a descrição cristalográfica D_{3d}^5-R3m e parâmetros de rede $a_0=0,2256$ nm e $c_0=1,006$ nm. Esta estrutura é mais instável termodinamicamente, normalmente sendo revertida a hexagonal após tratamento térmico acima de 1300°C [2].

2.2 Grafite Sintético e Rotas de Obtenção

O grafite artificial, foi produzido pela primeira vez em 1896 e tinha aplicações em eletrodos, fornos de arco-elétrico e projetores de filmes [2].

Apenas em 1960 foi sintetizado o primeiro grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) e em 1969, produziu-se o carbono branco (grafite pirolítico a baixa pressão) [48].

O grafite pode ser utilizado como lubrificante, devido à facilidade de clivagem interplanar (no sentido das ligações fracas, de van der Waals) [50]. Além da clivagem, pode-se obter grafite esfoliado e grafite intercalado.

A esfoliação do grafite deve ocorrer após algum processo que o expanda centenas de vezes ao longo do eixo c, tornando-o similar ao formato vermicular, sendo que este material expandido terá baixa massa específica e resistência à altas temperaturas. A esfoliação pode ser reversível ou irreversível (reportada a primeira vez em 1916, aconteceu através de ciclos de esfoliação a altas temperaturas e no resfriamento não ocorreu uma segunda esfoliação no reaquecimento) [36].

O grafite esfoliado é aquele que recebe tratamentos químicos, físicos ou térmicos para separar aleatoriamente as lamelas, aumentando o número delas e a razão de aspecto [51-53]. Dentre os métodos de esfoliação estão aquecimento interno (por exemplo, pela passagem de corrente elétrica) ou aquecimento externo (através de ácidos nítrico e sulfúrico) e expansão por intercalação eletrolítica (ácido sulfúrico) [36].

O empilhamento final de até dez camadas é chamado de grafeno. O grafite esfoliado ou nanoplacas de grafite (*graphite nanoplatelets - GNP*) ou as nanofolhas de grafite (*grafite nanosheets - GNS*) possuem tamanhos relativamente pequenos, até 50 nm de espessura, ou aproximadamente 150 camadas, e não exibem estrutura celular e os maiores que esta espessura podem ou não ter estrutura celular [44].

Os compostos de grafite intercalado (GIC) ou apenas grafite intercalado são moléculas ou átomos diferentes entre as multicamadas de grafeno, podendo ser covalentes ou iônicos. Os covalentes, óxido de grafeno ou óxido de grafite (GO) ou grafites ácidos tem ligações covalentes com os elementos que intercalam o grafite, podem ser obtidos por processos químicos, eletroquímicos e eletrostáticos onde a redução pode introduzir defeitos. E os grafites intercalados de forma iônica são conhecidos pela transferência de carga entre o elemento que intercala e o grafite [44].

Os óxidos de grafite foram preparados pela primeira vez por Brodie [54], em 1859, com uma reação de grafite com clorato de potássio e ácido nítrico.

Os óxidos de grafite podem ser produzidos em ambiente redutor (r-GO) e redutor com recozimento (ra-GO), por métodos químicos ou irradiação a laser, por exemplo [55-57]. Autores como Gómez-Navarro e colaboradores notaram que GO pode causar redução da condutividade, afetando as propriedades eletrônicas e mecânicas, causando tensão na rede, devido à criação de defeitos como distorções na topologia da rede e a criação de buracos e deslocamentos devido à dipolos e criações de clusters em áreas de tamanho nanométricos. Porém, quando passam por redução (r-GO), a sua rede sp^2 pode apresentar estes deslocamentos, melhorados, necessitando estudos mais aprofundados quanto às vantagens específicas que podem representar a novas aplicações [58].

As propriedades dependem do tamanho da partícula de grafeno, se fragmentos, pontos, nanofitas, nanoplateletes, etc.; da quantidade de camadas, se uma folha ou algumas; da orientação (se zig zag, armchair – poltrona ou quiral) e da forma de obtenção. Sendo assim, as rotas *bottom-up*, especialmente as químicas, oferecem uma grande oportunidade de se obter materiais sob medida, com maior controle sobre tamanho molecular, formato, bordas/contornos e

composições dos grafenos, incluindo funcionalizações de superfície e intercalação com outros materiais [59].

Grafeno, óxido de grafeno e grafite esfoliado são utilizados como nanocargas para compósitos nano estruturados de base polimérica pois possuem alta razão de aspecto e estruturas planares únicas [36], com elevado potencial de reforço mecânico, condução de eletricidade e barreira à gases.

Quanto à produção de grafeno a partir de grafite natural em escala industrial, Minas Gerais tem a primeira planta piloto do Brasil no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN) através do Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN) em conjunto com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) [60]. Além de centros de pesquisa como o da Universidade Mackenzie em São Paulo. O investimento previsto no setor tem crescido ao longo dos anos, em todo o mundo.

Para produção dos grafites sintéticos, torna-se importante a escolha de seus precursores e agentes para se ter uma estrutura adequada, com condições de processamento padronizadas, para obter as propriedades específicas e aplicar na área desejada.

2.3 Precursores Poliméricos de Carbono

Com o objetivo de obter grafite sintético, muitas fontes de carbono podem ser utilizadas, incluindo precursores poliméricos com estrutura química formada de cadeia de carbono, ou de cadeia heterogênea, com a presença de outros elementos por exemplo N, Si, Cl, F, S.

Os polímeros de engenharia são divididos em dois grandes grupos: termoplásticos e termorrígidos ou termoendurecidos ou termofixos. Além destes apresentam-se os elastômeros [61].

A Tabela 2.0 apresenta algumas massas médias residuais de carbono derivadas de polímeros e/ou o tipo de carbono obtido depende do tipo de fonte precursora utilizada, neste caso, através do processo de obtenção de tratamento térmico.

Uma fonte de carbono grafitizável (representado pela palavra *coke*) possui carbonos organizados em planos grafiticos e uma fonte de carbono não grafitizável (representado pela palavra *char*) tem pequenos grupos de lamelas sem orientação preferencial.

Tabela 2.0 – Algumas massas residuais de materiais precursores de carbono.

Fonte: Adaptado de [2-3].

Precursor de carbono	Peso residual de C média %	Tipo de carbono
Carbonos aromáticos		
Piches de alcatrão	40-60	Grafitizável
Frações de petróleo	50-60	Grafitizável
Naftaleno, C ₁₀ H ₈		Grafitizável
Antraceno, C ₁₄ H ₁₀		Grafitizável
Acenaftaleno, C ₁₂ H ₈		Grafitizável
Fenantreno, C ₁₄ H ₁₀		Não-grafitizável
Bifenil, C ₁₂ H ₁₀		Não-grafitizável
Polímeros		
Celulose (C ₁₂ O ₁₀ H ₁₈) _n	20	Não-grafitizável
Policloreto de vinilideno – PVDC (CH ₂ CCl ₂) _n	25	Não-grafitizável
Policloreto de vinila - PVC (CH ₂ CHCl) _n	42	Grafitizável
Poliacrilonitrila – PAN (CH ₂ CHCN) _n	46-50	Não-grafitizável
Poli(álcool furfurílico)- PFA (C ₅ O ₂ H ₆) _n	50-56	Não-grafitizável
Fenólicos (C ₁₅ O ₂ H ₂₀) _n	52-62	Não-grafitizável
Álcool polivinílico (CH ₂ CH(OH)) _n	50	Não-grafitizável
Poliimida (Kapton) (C ₂₂ H ₁₀ O ₅ N ₂) _n	60	Grafitizável
Polibutileno	10	Não-grafitizável

A organização dos átomos de carbonos aromáticos depende, geralmente, da quebra das ligações C-H, perda do hidrogênio e da reorganização em planos grafiticos. Quando possuem uma fase intermediária líquida ou plástica em temperatura aproximada de 400°C, chamada mesofase, esta grafitização é facilitada. Ligações ramificadas podem atrapalhar a formação de mesofase e a formação dos planos grafiticos e carbonos (-C-) ou de cadeia aberta podem ajudar no rearranjo de forma parcial [2-3].

No caso de polímeros lineares a massa residual de carbono é menor que a dos carbonos aromáticos [2].

Os anéis benzênicos (aromáticos) estão presentes tanto em estruturas gráficas como em quase-gráficas. Comparando-se o antraceno e o fenantreno (Figura 2.2), tem-se que o antraceno, por ser linear, com três anéis benzênicos com estrutura plana, em autoclave, a temperaturas em torno de 450°C já perde hidrogênios e se converte em estruturas grafítizáveis, enquanto que o fenantreno, tem três anéis benzênicos desalinhados, sendo mais reticulado, carboniza, mas não se organiza, formando uma estrutura não grafítizável [2].

Harris [11] comparou através de Microscópio Eletrônico de Transmissão – Alta Resolução (MET-AR) duas imagens de carbono após pirolisados a 1000°C em atmosfera de nitrogênio, na Figura 2.2 a) a partir da sucrose – uma fonte de carbono não grafítizável e outra Figura 2.2 b) a partir de antraceno – uma fonte de carbono grafítizável. Na Figura 2.2 c) uma ilustração de carbonos não grafítizáveis.

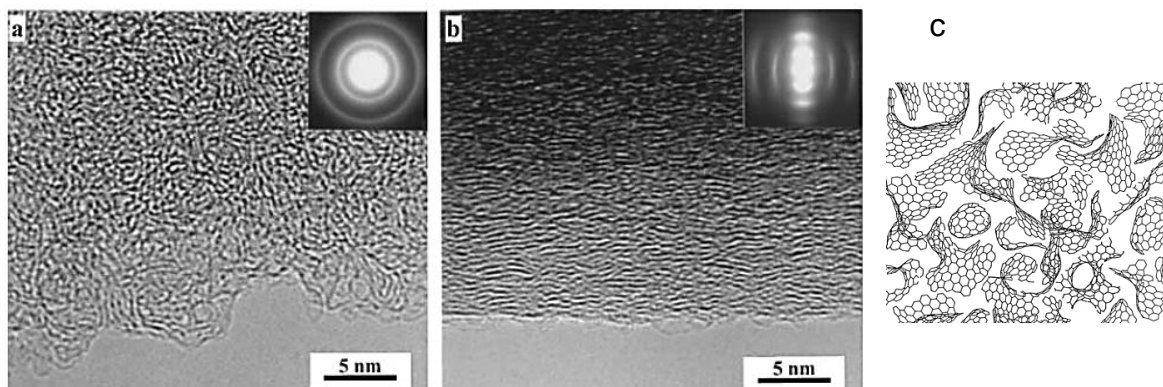


Figura 2.2 – Carbono pirolisado, em atmosfera de nitrogênio a 1000°C, derivado de: a) sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e de b) antraceno ($C_{14}H_{10}$); c) Ilustração do modelo de estrutura dos carbonos não grafítizáveis baseados em fulereno.

Fonte: [11].

Harris [11] sugere que, talvez a presença de carbonos não hexagonais nas estruturas de carbono resultem em estruturas não gráficas, que mesmo contendo dobras nas lamelas sejam resistentes à altas temperaturas.

Oya e Marsh [62] separaram os carbonos obtidos com a grafitação em quatro componentes: um G (gráfico), dois T (turbostráticos) e um A (amorfo), de acordo com as suas distâncias interplanares (d_{002}), o tamanho do cristalito na

direção c , L_c , e 2θ (ângulo de Bragg, conhecido na literatura e confirmado através da Difração de Raios-X, DRX com $\text{CuK}\alpha$). Estabelecendo que a d_{002} da componente G é aproximadamente $3,354\text{\AA}$, o L_c , é maior que 50nm e o 2θ é de $26,5^\circ$. Para o carbono turbostrático, dividiram em dois tipos, sendo o primeiro, com a d_{002} varia de $3,38$ a $3,42\text{\AA}$, o L_c varia de 6 a 20nm e 2θ de aproximadamente 26° e o segundo, com d_{002} de $3,428\text{\AA}$, o L_c é de 90nm e 2θ de 26° . Para o componente amorfo - A, do carbono resultante da resina fenólica, não apresentou pico aparente no DRX.

Na Figura 2.3 aparecem as estruturas chamadas turbostráticas onde houve a formação de lamelas mas o processo de grafitização não foi completo e elas não estão perfeitamente alinhadas umas às outras [16].

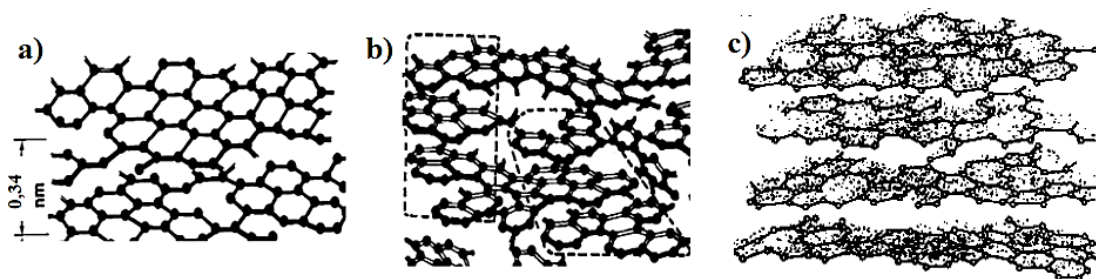


Figura 2.3 - Estruturas com carbono turbostrático (mais ou menos ordenadas).
Fonte: [62].

A distância interplanar do carbono grafítico anisotrópico (d_{002}) é de $3,354\text{\AA}$ e a do carbono grafítico isotrópico (d_{002}) é de aproximadamente $3,44\text{\AA}$ [39].

As estruturas amorfa, turbostrática e grafítica podem estar presentes ao mesmo tempo, durante o processo de grafitização, sendo que, fitas de carbono entrelaçadas são produzidas a partir do momento em que uma estrutura grafítica é formada em uma determinada região e que moléculas de cadeias próximas facilmente se cristalizam perto dela. Alguns carbonos distantes da região grafítica não podem se orientar na mesma direção a temperaturas relativamente baixas, produzindo vários graus de organização que mudam de uma estrutura desordenada para uma ordenada durante tratamentos de alta temperatura [13].

A Figura 2.4 mostra fitas grafíticas, sendo que a dimensão do cristalito na direção do plano basal é chamada L_a e na direção do eixo c é chamada L_c .

Para Harris [11] tanto materiais gráfiticos quanto não gráfiticos não tem exclusivamente anéis hexagonais. Carbonos contendo pentágonos ou estruturas distorcidas, dentro da rede hexagonal sp^2 podem conferir alta estabilidade, um exemplo são os fulerenos. É improvável que a estrutura com fitas possa reter porosidade em altas temperaturas, pois a energia de superfície forçaria estes vazios a colapsar.

Se houverem fitas gráficas com espaços entre elas, são possíveis estruturas com pontos de retrogressão/degeneração, cruzados ou pontos de conexão, além de poros fechados como os previstos por Zhang e colaboradores [13].

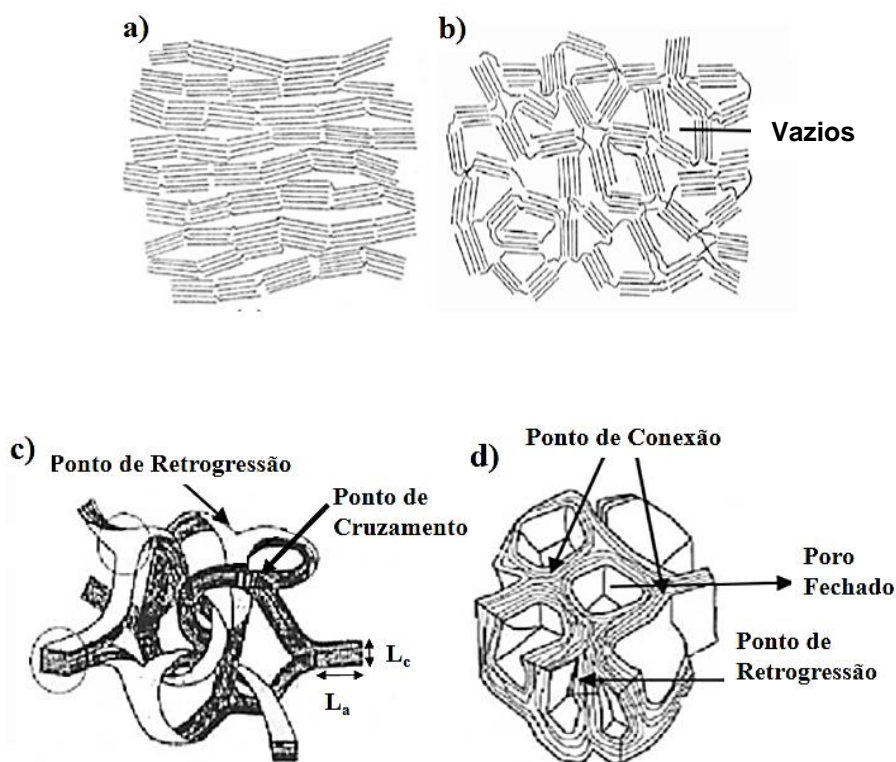


Figura 2.4 – Modelos estruturais de carbonos: a) gráfitizável; b) não gráfitizável; c) não gráfitizável inspirado no modelo de Jenkins com a representação esquemática do L_a e L_c das fibras de carbono propostas por Rulland; d) não gráfitizável inspirado no modelo de Shiraishi.

Fonte: Adaptado de [13].

As resinas fenólicas despertam interesse por terem massa residual média de carbono, entre 52-62%, após tratamento térmico, e seu carbono é classificado

como não grafitizável [63]. Entender seus mecanismos de reação, a cura e as propriedades advindas dos diferentes processos de síntese e pirólise [27, 64] são essenciais para induzir este carbono à grafittização.

2.4 Resinas Fenólicas

Resinas fenólicas, antes da pirólise, possuem qualidades como estabilidade e resistência térmica, química e mecânica ao longo do tempo e por longos períodos, tem possibilidade de ser utilizada como matriz em materiais ablativos [4-5], podem ser utilizadas para colagem de madeira compensada, produtos como fórmica, em plugues elétricos, lonas de freios, revestimentos de embreagem e outras peças de fricção onde é necessário aglutinante termoestável e resistente, material de fundição para moldes em casca [4] e ligantes para refratários [27].

As resinas fenólicas são produzidas por muitos compostos químicos fenóis e aldeídos, sendo que comercialmente os mais usados são o fenol comum (hidroxibenzeno ou phenol - P) e formaldeído - F (metanal) [4], sendo que suas reações formam produtos mono-substituídos nas posições *-orto* ou *-para*, di-substituídos, nas posições *orto-orto* ou *orto-para* e tri-substituídos metil-fenóis [5], ou seja, produtos mais ou menos reativos para realizar ligações cruzadas.

As resinas fenólicas são divididas em dois grupos principais: novolaca e resol [4].

As principais diferenças entre resinas resóis e novolacas estão nos grupos terminais e nas reações envolvidas para obtenção do produto final. Assim, estas resinas encontram-se em vários estados físicos variando de líquidos de baixa viscosidade à temperatura ambiente à materiais sólidos, dependendo de fatores como massa molar, que varia de acordo com baixa à alta quantidade de ligações cruzadas [65], dos reagentes em excesso, da temperatura da reação, do

catalisador empregado e da presença ou não de agentes de cura [4, 7, 66], para algumas variações possíveis observe a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação das Resinas fenólicas e suas principais características.

Fonte: Adaptado de [4-5, 7, 66].

Resina	Catalisador	Razão molar F/P	Estado Físico	Estabilidade do produto	Grupos Funcionais	Método de Cura
Resol	Ácido Base	≥ 1	Líquido, Sólido	Limitado	Metilol, fenólico	Ácido, base, temperatura
Novolaca	Ácido	< 1	Sólido	Estável	Fenólico	HMTA* + temperatura
Novolaca Modificada	Ácido	> 1	Sólido	Estável	Fenólico	Formaldeído + temperatura
Resol Modificada	Ácido	< 1	Líquido	Estável	Metilol, fenólico	Temperatura
Resol		≥ 1		Líquido -		Resol = ácido, base, temperatura
Novolaca ("high-ortho")	Sal Metálico	< 1	Líquido, Sólido	limitado Sólido - estável	Metilol, fenólico	Novolaca = HMTA* + temperatura

*HMTA = hexametilenotetramina.

Normalmente resinas resóis são produzidas com meio básico ou ácido e excesso de formaldeído e as resinas novolacas com meio ácido e excesso de fenol [4-5, 7, 66], podendo receber modificações como o excesso de formaldeído [64]. As resinas resóis reticulam com o auxílio de temperatura, a faixa de 110-200°C ou ácido ou base, dependendo dos reagentes envolvidos na síntese e devem ser mantidas sob refrigeração durante sua vida útil.

A seguir podem ser vistos maiores detalhes sobre a síntese das resinas.

2.4.1 Síntese das resinas fenólicas

A reação de formação das resinas acontece em três estágios: adição dos reagentes (exemplo formaldeído ao fenol) juntamente com o catalisador; crescimento da cadeia polimérica ou pré-polímero (temperaturas menores que 100°C) e ocorrência da reticulação (cura) [66-67].

Pode-se diminuir os tempos de gel e de cura das resinas através de alguns mecanismos, entre eles o aumento das temperaturas [66-67].

Antes da cura, o termofixo é oligômero (com $\overline{MM} < 10000$), apresentando-se como líquido viscoso ou pó [68]. O ponto de gel é um estágio intermediário da formação da rede química ou física, não sendo mais solúvel no meio precursor (água ou álcool por exemplo), que pode ser detectado por métodos reológicos. Para as resinas sólidas é o ponto onde se inicia a solidificação, pois após este ponto, pode haver mudança brusca na viscosidade até que a resina complete a sua reação de cura [4, 66, 69].

A cura pode ser proporcionada por ação de catalisador e/ou calor ou uso de agente de cura, inclui mudanças das propriedades físicas por reação química. As ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas são geradas pela cura [68]. A reação de cura afeta suas propriedades reológicas, conferindo propriedades térmicas e mecânicas distintas [50, 61, 65, 67, 70].

Conforme Figura 2.5, inicialmente as resinas fenólicas podem ter estrutura inicial linear formada por ligações covalentes (produto substituído ou di-substituído) e, após sofrer reações químicas, converter-se em uma estrutura reticulada (entre cadeias) com ligações cruzadas intermoleculares [50, 61, 65, 67, 70].

A fim de se obter o produto desejado também podem ser controlados o pH reacional, as razões molares, a concentração do catalisador, entre outros [66-67].

O polímero no estágio A pode ser líquido ou sólido, de baixa massa molar, solúvel na maioria dos solventes orgânicos [71].

No estágio B chamado resitol, pode ocorrer tanto para novolaca quanto para resóis, tem massa molar maior mas ainda com pequeno número de ligações cruzadas [71].

O estágio C é o final (resina curada), com ligações cruzadas tridimensionais. Caso o produto seja sólido será infusível e insolúvel em solventes orgânicos, dependendo do tipo de agente de cura (ácido ou básico) empregados [66]. Para mais detalhes vide Figura 2.5.

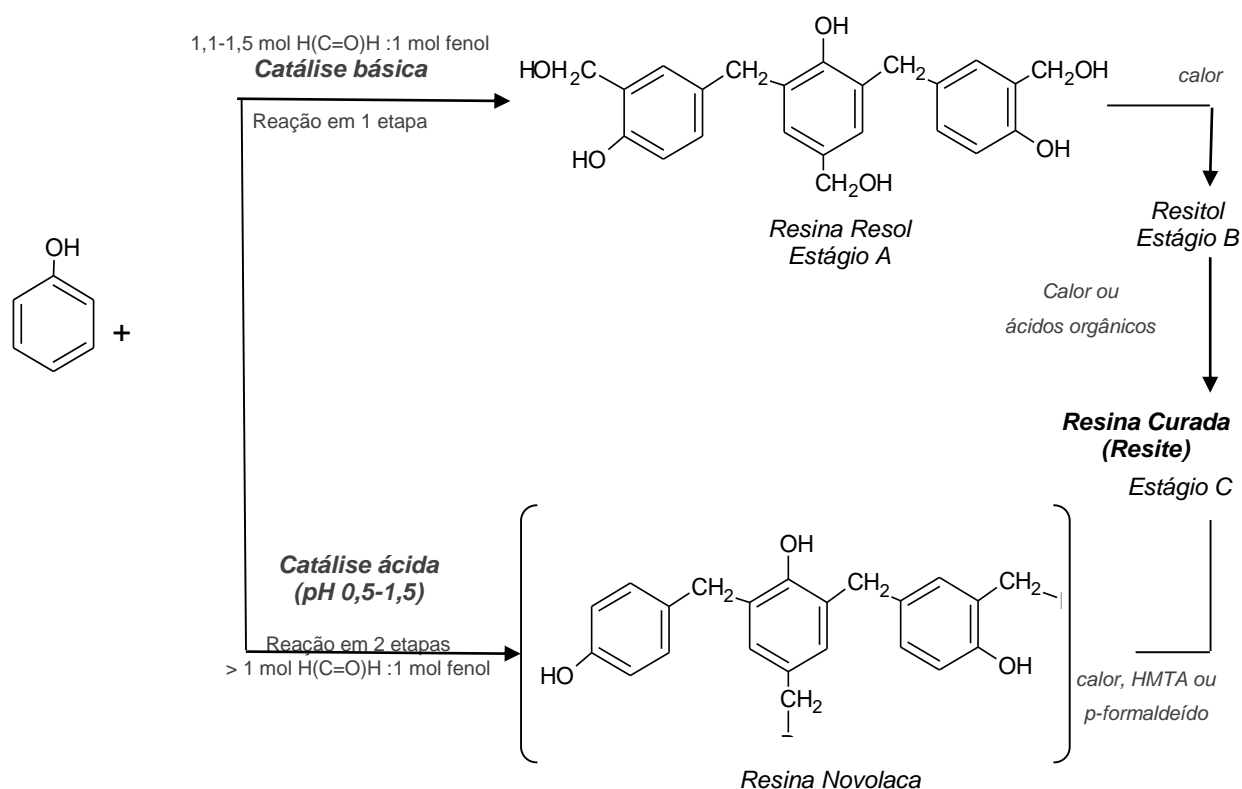


Figura 2.5 – Reação entre fenol e formaldeído com catálise ácida e básica.

Fonte: Adaptado de [4, 7, 66, 71].

A estrutura final das resinas fenólicas pode ser formada por pontes metilênicas (-CH₂-) ou oxi-metilênicas (-CH₂-O-CH₂-) ou metilóis (CH₂OH).

As resinas novolaca podem receber auxílio de agentes de cura (como hexametilenotetramina – HMTA, uréia, melanina, di-isocianatos, resinas epóxi e resinas fenólicas do tipo resol) e temperatura [66].

O HMTA, à base de formaldeído, é apresentado na Figura 2.6, ou excesso de formaldeído ou p-formaldeído podem favorecer as pontes metilênicas (-CH₂-) [65-66, 72].

A quantidade inicial de agente de cura, como HMTA, adicionada à resina e a razão de posições *-orto* e *-para* disponíveis no polímero podem influenciar no produto final obtido [4].

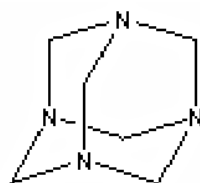


Figura 2.6 – Estrutura do hexametilenotetramina (C₆H₁₂N₄).

Fonte: [66].

A reação entre HMTA e resina fenólica acelera a formação de reticulações à base de nitrogênio, onde pode-se sugerir que o HMTA hidrolise, abrindo o anel e produzindo compostos intermediários aminometilados (geralmente aminas secundárias e terciárias), interagindo com o fenol, o formaldeído e os grupos hidroxila dos pré-polímeros [73-74], conforme a Figura 2.7.

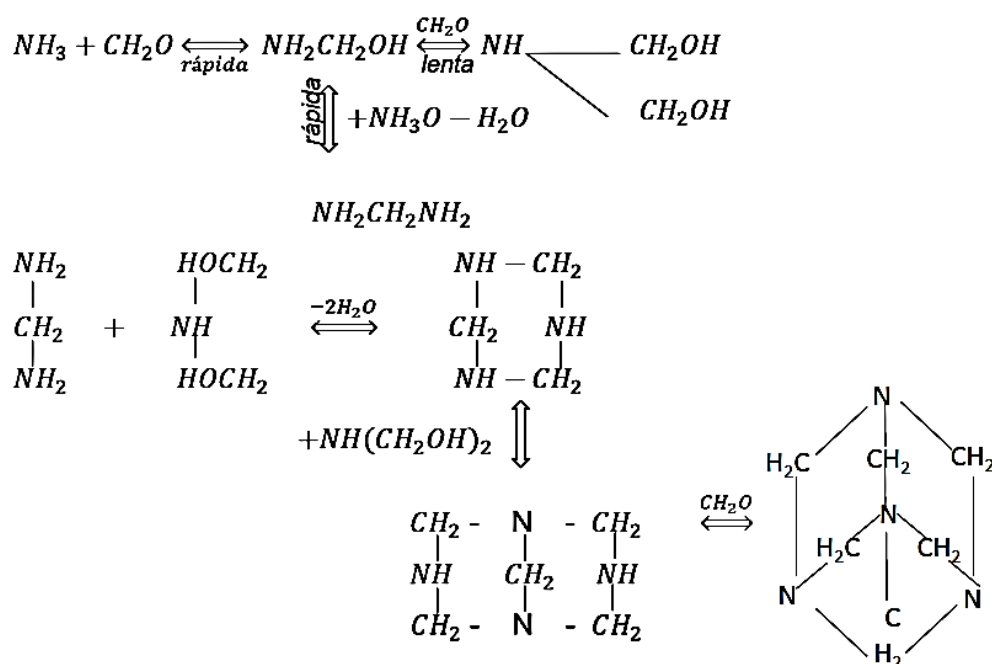


Figura 2.7 - A reação entre HMTA e resina fenólica.

Fonte: [73-74].

O Nitrogênio contido no HMTA pode ajudar a estabilizar os carbonos não-grafíticos, dando maior resistência à oxidação e maior quantidade de ligações cruzadas [4, 75].

No caso de um tratamento térmico com a intenção de induzir a grafitação, quando há pequena concentração de ligações cruzadas, a volatilização já começa a temperaturas de 350°C, mas, quando há alta quantidade de ligações cruzadas a formação do carbono grafítico pode ser dificultada, pois a liberdade de movimentos dos segmentos da macromolécula é reduzida [63, 76]. É necessário conhecer este balanço para tornar possível a diminuição da oxidação/degradação e a obtenção de níveis satisfatórios de produto grafítico.

O meio ácido cura de forma mais rápida as resinas fenol formaldeído [4]. O meio ácido junto ao excesso de formaldeído faz com que seja obtida uma resina novolaca em duas etapas, e com meio básico, obtém-se uma resina resol em uma etapa [66], conforme Figura 2.5.

Borges [66] sugere os seguintes mecanismos dependendo do tipo de catálise vide a Figura 2.8.

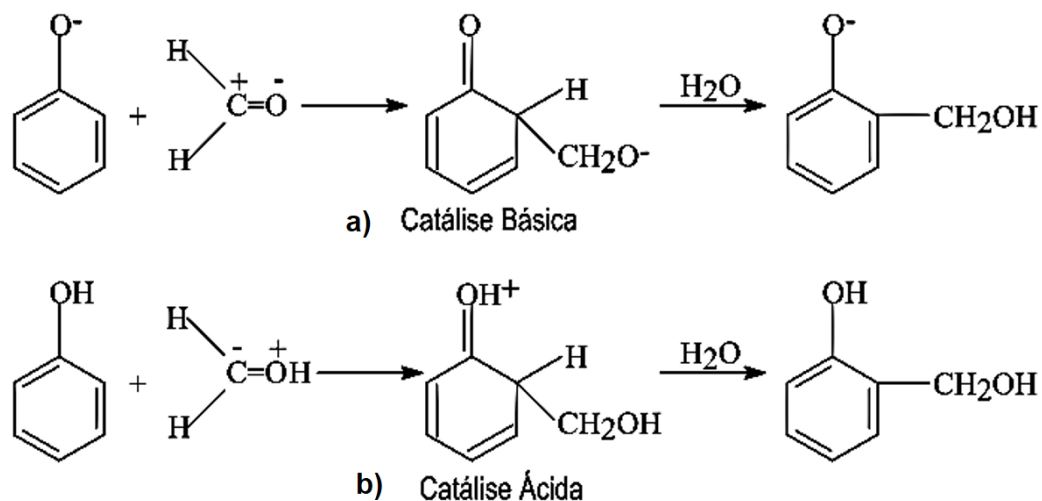


Figura 2.8– Prováveis mecanismos sugeridos para síntese de resinas fenólicas: a) reação da adição eletrolítica e b) reação de substituição eletrofílica.

Fonte: [66].

A Figura 2.9 mostra o mecanismo para esta reação di-substituída em *orto-para*, atribuída a reação da resina novolaca modificada sintetizada em laboratório catalisada por ácido.

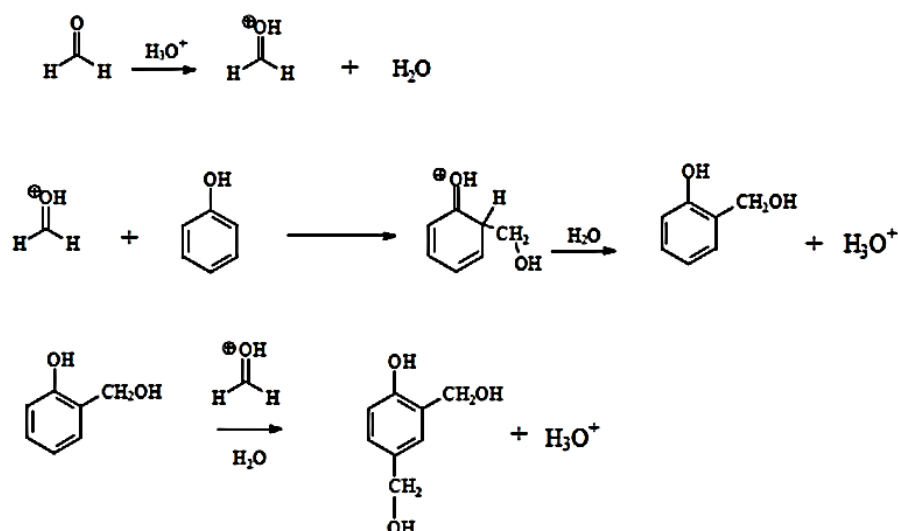


Figura 2.9 – Mecanismo proposto para reação catalisada por ácido (primeira etapa).

Fonte: [7].

Na Figura 2.9, o formaldeído é protonado, no primeiro estágio e, ataca o fenol, formando um grupo metilol (CH_2OH) na posição *-orto*. O excesso de formaldeído, a água e o catalisador fazem com que ocorra a substituição eletrofílica na posição *-para*. O íon fenolato e a hidroxila são ativadores fortes e a hidroxila é orientadora *orto-para* [7].

A substituição eletrofílica forma estágios primários de polimerização e mistura polímeros de baixa massa molar com os complexos, com pontes de metileno *para-para*, *orto-orto* e *orto-para*. A catálise por ácido com pH menor que 3 obtém a posição *-para* como mais reativa, sendo as *orto-orto* em menor frequência [77]. Quando as posições *-orto* e *-para* são altamente favorecidas, as pontes metilênicas também são favorecidas nas mesmas posições, formando primeiro um polímero linear [67] e depois um polímero reticulado, com o produto final sem presença de grupos livres do tipo metilol.

Seguindo a tendência tecnológica, o estudo de resinas termofixas tem se empenhado em desenvolver novas estruturas, como por exemplo, os polímeros dendríticos, ou “*hyperbranched*” e as “*high-ortho*”.

Os polímeros dendríticos, altamente ramificados e simétricos, com altas massas molares, muito solúveis e com baixa viscosidade quando solvatados ou quando fundidos, são interessantes para a processabilidade [78-80]. E as *high-ortho* onde são incentivadas as ligações *orto-orto* através de processos de catálise por sais metálicos.

No sentido de incentivar o processo de grafitação, as resinas fenólica com estrutura química modificada são uma opção interessante [64].

2.5 Indução a Grafitação das Resinas Fenólicas

A massa molar inicial média exerce influência sobre a produção de carbono, interferindo no tamanho e na configuração das macromoléculas [75].

Quanto ao carbono grafitizável, alguns autores testaram as resinas derivadas do 3,5-dimetilfenol e afirmaram ser a única resina capaz de grafitar espontaneamente [76, 81-83].

Lenghaus e colaboradores [76] produziram resinas com excesso de formaldeído com relação ao fenol (razões F/P=1,0, F/P=1,2 e F/P=1,8), com relação aos xilenóis (razões F/P=1,0, F/P=1,2) e com relação aos para-alquifenóis (razões F/P=1,2).

Os produtos com poucas ligações *para-para*, com xilenóis F/P=1,0, foram pirolisados sem que as resinas fossem curadas, o que favoreceria a capacidade de grafitação, pois as ligações cruzadas atrapalhariam este processo. Deram ênfase ao tamanho, quantidade, formato e distribuição de tamanhos dos poros, pois na sua opinião, poros largos tenderiam a favorecer maiores perdas de massa durante a pirólise do carbono.

Observaram que para duas das razões $F/P=1,0$ e $F/P=1,2$ os poros eram largos e as áreas superficiais específicas eram baixas. Observam que a presença dos para-alquifenóis, após a cura, geravam um produto frágil, não comentando sobre suas propriedades mecânicas.

O aumento do nível de organização do carbono pode advir da possibilidade de modificação da resina fenólica e da adição de um catalisador metálico ou composto inorgânico, através da rota de grafitação catalítica.

2.6 Grafitação Catalítica

Desde o início do século XX o fenômeno de grafitação catalítica é estudado, envolve uma reação química entre um carbono não grafitizável e um catalisador que pode ser um metal ou um composto inorgânico [18-19].

Oya e Otani [6] identificaram três processos de obtenção da grafitação catalítica: o de formação-decomposição; o de solução-precipitação e o de catálise. Sendo que no primeiro há a formação de carbeto e conseqüente decomposição em temperatura propícia, retornando o metal ao início do ciclo; no segundo, preferencialmente os metais do grupo VIII B (que tem camadas “d” com 6 a 8 elétrons) dissolveriam o carbono não grafítico, na partícula do metal (catalisando-o) e precipitando carbono dissolvido em estrutura mais organizada (grafítica ou turbostrática) e o terceiro processo, onde poderia acelerar a grafitação espontânea, tanto para formação de fases grafíticas quanto turbostráticas. Nesse último caso, apenas o boro foi o único capaz de atuar.

Jansen, Bartha e Daldrup e outros [6, 8-9] obtiveram altos níveis de organização de matrizes de carbono abaixo de 1000°C , com compostos metálicos em torno de 1 a 10% m.

Observa-se que o número de estudos com materiais de carbono e grafitação têm crescido ao longo dos anos assim como a variedade de rotas e de estruturas de carbono encontradas e suas diversas aplicações.

Para grafitação são utilizadas rotas *Bottom-Up* (são exemplos: a síntese química, *dry spinning* ou *electrospinning* com pirólise/carbonização/grafitação [84], a decomposição térmica e a grafitação catalítica) [59] e rotas *Top-Down* (são exemplos: a ablação à laser, a descarga à arco, a deposição química a vapor [85] ou *Chemical Vapor Deposition* – CVD e a carbonização).

A grafitação catalítica ainda carece de trabalhos que contribuam para seu maior entendimento e sua maior utilização.

Neste sentido, com a possibilidade de comparação entre as resinas fenólicas comerciais e a novolaca modificada sintetizada em laboratório, e os agentes propostos por este estudo, pode haver maior indução a grafitação.

2.7 Agentes Antioxidante, Nucleante e Grafitante

Buscando-se aumentar o nível de indução à organização do carbono derivado da resina fenólica obtido através da rota de grafitação catalítica, podem ser utilizados vários agentes, dando ênfase a três: agentes antioxidante e indutor, nucleante e de grafitação (boro e ácido bórico, grafite esfoliado e ferroceno, respectivamente).

2.7.1 Agente antioxidante e indutor: boro e ácido bórico

Zhang e Yamaguchi [86] afirmam que o boro atuaria como indutor do crescimento de cristais de grafite. Como a energia de ligação B-O é mais alta (561KJ/mol) quando comparada com a C-O (384KJ/mol) confere maior estabilidade térmica para aquelas resinas contendo boro. Devido à ação antioxidante, pode causar a impermeabilização da superfície dos produtos de

carbono, diminuindo a degradação. O boro previne a interação do Carbono com o oxigênio [31, 35].

Abdalla, Ludwick e Mitchell [35] sintetizaram resinas fenólicas resóis com trifenil borato (TPB) ou ácido bórico e paraformaldeído (PF) e afirmaram que quando a substituição dos grupos metilol ocorre nas posições *-orto* e *-para* nos anéis fenólicos, os mesmos podem favorecer sua interação com H_3BO_3 .

O ácido bórico inicia a perda de água em $\sim 120^\circ C$, formando ácido metabórico (HBO_2) em aproximadamente $170^\circ C$, depois com mais perda de água forma óxido de boro (B_2O_3), que se funde a temperaturas superiores a $325^\circ C$ [35].

Boro, fósforo e sílica têm sido estudados como agentes em resinas fenólicas modificadas e têm influenciado na formação da camada residual de carbono, nas estruturas contendo carbono, na estabilidade térmica e atuado como antioxidante [31, 33, 87-89].

O uso do boro formaria uma camada vítrea impermeável na superfície dos materiais de carbono, prevenindo a interação do carbono com o oxigênio [31, 34-35]. Na Figura 2.10 o estudo de Wang e colaboradores [32].

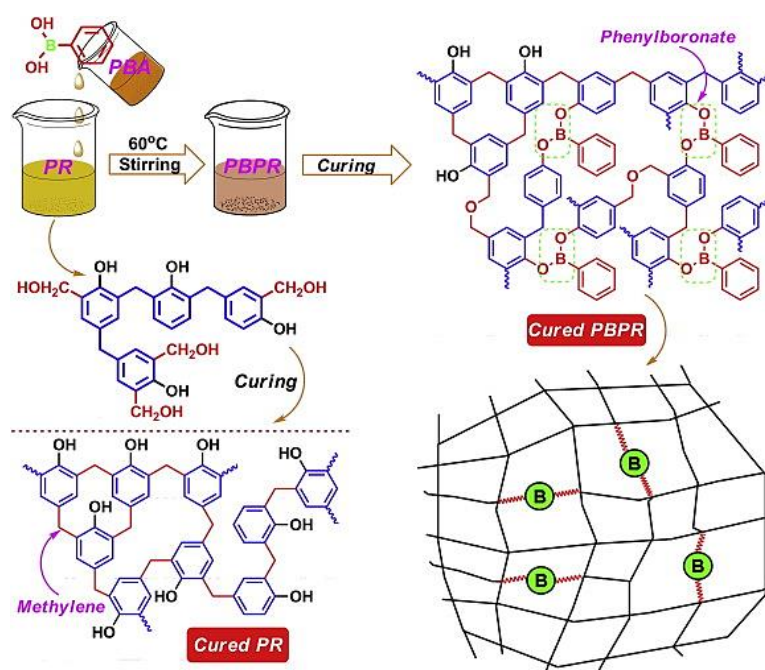


Figura 2.10- Preparação da Resina fenólica e estrutura da Resina Fenólica com Boro (PBPR).

Fonte: [32].

Wang e colaboradores [32] modificaram a resina fenólica (PR) com ácido fenilborônico (PBA) em massa de 5 a 20% a resina resol, obtendo um fenilboronato, que reduziu a distância entre os anéis fenólicos (ou seja, reduzindo a distância entre camadas ou distância interlamelar). O óxido de boro formou uma camada após pirólise devido a clivagem de B-C e B-O-C, ou seja, a adição do boro na rede aumentou a estabilidade térmica e promoveu o aumento da organização da resina fenólica após ao tratamento térmico.

Bian e colaboradores [34] utilizaram teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) para avaliar a influência do borato na estrutura térmica da resina fenólica modificada por ácido bórico e ácido borônico. Confirmaram que a dissociação da energia de ligação B-O é maior, contribuindo para a estabilidade térmica das resinas, tornando importante a investigação e a pesquisa para que estejam quimicamente ligados à resina.

2.7.2 Agente nucleante: grafite esfoliado

A organização do grafite esfoliado faria com que o carbono amorfo o utilizasse como núcleo para organizar-se. Observe as lâminas separadas de grafeno, na Figura 2.11, e não mais a formação vermicular associada ao grafite expandido, conforme explicado no tópico 2.2.

Na apresentação da Difração de Raios-X do grafite, Figura 2.11 c) e d), a intensidade (cps) é maior que para o grafite esfoliado comercial, embora as posições dos picos sejam as mesmas e a cristalinidade esteja presente para ambas.

O grafite esfoliado pode ter duas funções, a de fonte de carbono e a de agente nucleante, ajudando a ordenar os átomos de carbono, servindo como *templates* para os carbonos pirolisados a altas temperaturas [35-36].

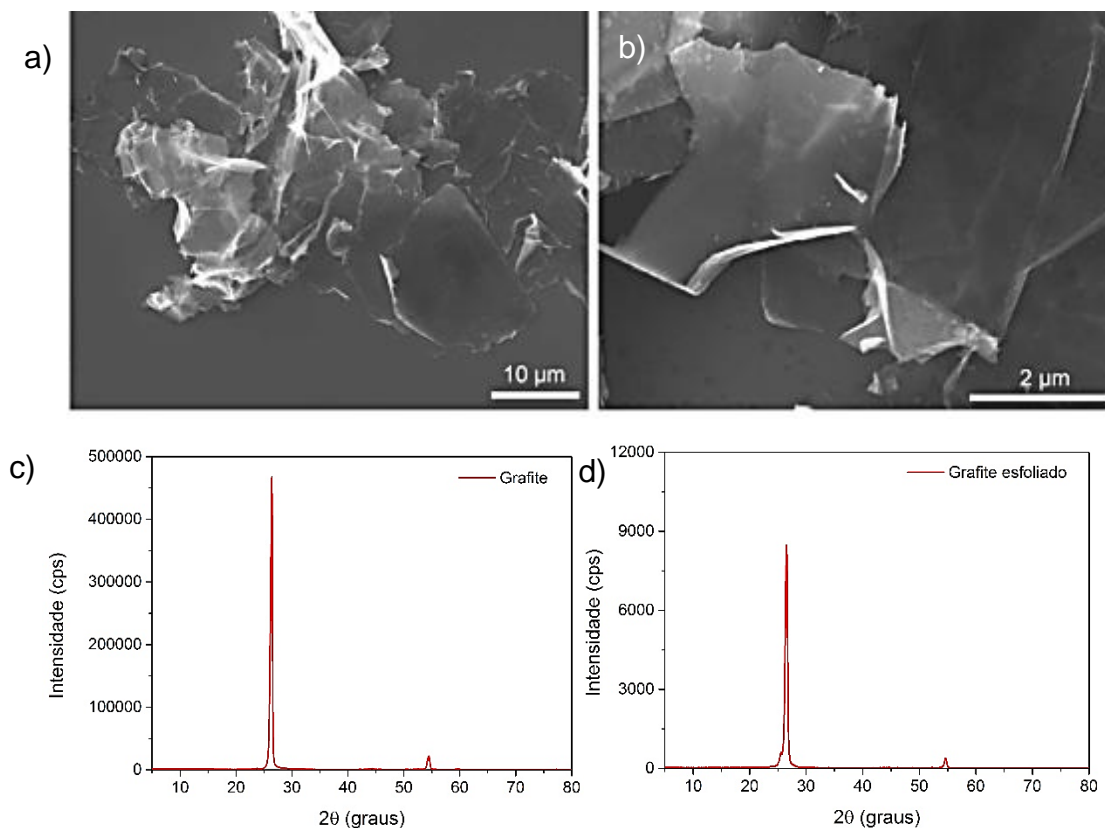


Figura 2.11- letras a) e b) Imagens MEV em diferentes ampliações; c) resultados DRX do Graflake® F99880, da Nacional de Grafite e d) resultados DRX do grafite esfoliado, do Prof. Ladfi, Universidade de Daytona - EUA.

Fonte: [90].

2.7.3 Agente de grafitação: ferroceno

O ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) é um composto organometálico em pó de cor alaranjada, insolúvel em água mas, solúvel em certos líquidos orgânicos [91]. O ferroceno possui uma estrutura sanduíche com dois ciclopentadienos (Cp) e um íon Fe^{+2} . A estrutura do sanduíche foi citada pela primeira vez, em 1951, por Kealy e Pauson [92], e Geoffrey, Wilkinson e Fischer receberam o prêmio Nobel de Química, em 1973 [93].

O ferroceno tem duas conformações de equilíbrio uma eclipsada (D_{5h}) e outra escalonada (D_{5d}), mostradas na Figura 2.12 a) e b).

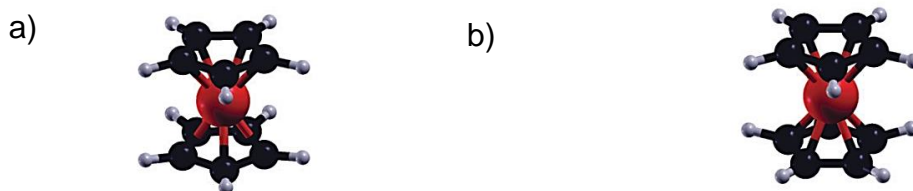


Figura 2.12 – Estruturas do Ferroceno: a) eclipsada e b) escalonada, sendo átomos em vermelho Ferro, em cinza Hidrogênio e em preto Carbono.

Fonte: [94].

Segundo Coriani e colaboradores [95] o ferroceno pode ter três empacotamentos: monoclinico, triclinico ou ortorrômbico.

Vários autores [27-30, 96-98] trabalharam com ferroceno e fizeram observações importantes sobre suas possíveis temperaturas de aquecimento, fases com ferro, suas interações com o carbono, estruturas formadas e técnicas utilizadas e suas contribuições serão relacionadas abaixo.

Stamatin e colaboradores [28] afirmam que a decomposição do ferroceno estaria começando em torno de 300°C , sendo este um momento crítico para a indução a grafitação catalítica. Acima de 900°C , com a atmosfera inerte, o ferroceno se decomporia em nanopartículas de Fe e Fe_3C , atuando como centro ativo para o rearranjo do carbono não grafítico, assim como fase grafítica se isolaria da não grafítica.

Segundo Stamatin e colaboradores [28] a grafitação catalítica ocorre quando o carbono se reorganiza nas superfícies das nanopartículas de ferro derivadas do ferroceno devido à processos complexos entre os átomos de carbono, incluindo o transporte e a reorganização a nível atômico, dependendo de conteúdo de ferro e de taxa de aquecimento durante a pirólise. Segundo eles, a composição, a natureza dos planos cristalográficos e o nível de organização das nanopartículas de ferro em contato com o carbono são determinantes para o crescimento das estruturas organizadas com poucos defeitos.

Estruturas de carbono com nanopartículas de ferro e carbeto de ferro, que podem ser utilizadas em magnetoreologia, foram obtidas pelo uso de ferroceno

com solventes orgânicos como benzeno, tolueno e xileno, via pirólise a aproximadamente 950°C, com razão de aquecimento de 3°C/min [96].

Omori, Nagashima e Yajima sintetizaram 11 amostras de resina resol, com 1:1,5mol (fenol:formaldeído), utilizando catalisador básico, com percentuais de 0 a 14,65% m. de Ferro (Fe), e trataram termicamente a 400°C sob vácuo. Segundo os resultados apresentados por Ressonância Eletrônica de Spin (RES), as resinas tratadas termicamente, apresentaram o ferromagnetismo, que aumenta conforme a concentração de Fe. No caso da resina com 1,03% m. Fe após tratamento térmico, avaliada por Espectroscopia Mössbauer, foi confirmado o ferro ferromagnético. Por causa deste ferromagnetismo, os autores propuseram que o ferroceno estivesse apenas levemente cercado pela resina. Sendo que os íons de ferro liberados da estrutura do ferroceno poderiam ter se coagulado para formar o ferro ferromagnético [29], vide Figura 2.13.

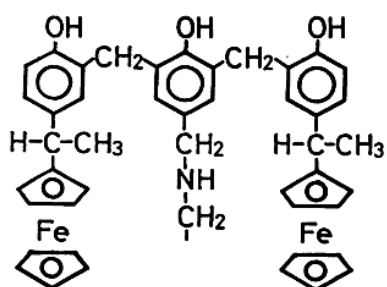


Figura 2.13 – Sugestão de estrutura de uma resina fenólica com ferroceno baseada em Omori, Nagashima e Yajima.

Fonte: Adaptado [29].

Bitencourt [27] comparou a indução a grafitação de uma resina novolaca comercial (Nv), um grafite e um piche, confirmando a diferença entre seus níveis de organização (NG) e comprovando a necessidade de aditivação da Nv. Introduziu o agente grafitante ferroceno (Fc) e avaliou os parâmetros que mais influenciariam no aumento do seu NG (porcentagem deste agente, condições de tratamento térmico, granulometria e o agente de cura).

Quanto ao tratamento térmico, testou um aquecimento com patamares em 100°C, 300°C, 500°C e 1000°C porém este a 300°C foi retirado provavelmente devido ao início da decomposição da resina [27].

Variou o tempo de tratamento térmico, de 6 minutos a 10 horas, para as temperaturas de 1000°C e 1400°C (que podem ser aplicadas a estas resinas quando ligantes para refratários), sendo que os resultados dos níveis de organização variaram pouco de 5 a 10 horas, optou 5 horas [27], mostrado na Figura 2.14.

Bitencourt [27] avaliou a influência da temperatura de pirólise e o tempo de patamar em determinadas temperaturas (100°C/4 h, 500°C/1 h e 1000°C/5 h com taxas de aquecimento de 2°C/min, e a 1400°C/5 horas) e a porcentagem de ferroceno (1, 2 e 3% m. Fc)

Avaliou a substituição do Fc por hematita ou por nano-Fe₂O₃ obtendo NG semelhantes ao do Fc. Concluiu que a granulometria do ferroceno não foi considerada um fator relevante na grafitação.

Na Figura 2.14 há a presença de magnetita (Fe₃O₄), além do carbeto de tungstênio (WC, devido ao uso do moinho para pulverizar as amostras) e das fases gráficas.

Bitencourt [27] variou os teores de HMTA (6, 8, 10, 12 e 14% m.), conforme Figura 2.14, adotou 10% m., afirmando que as mesmas condições que induzem a grafitação provavelmente também induzam a formação da fase não-gráfica. E avaliou a influência de 10% m. HMTA com 3% m. ferroceno, e concluiu que já proporcionaria uma quantidade de partículas suficiente para grafitar quase todos os átomos de carbono que estariam se dispersando.

Verificou ainda a taxa de aquecimento de 1 a 4°C/min, sendo a mais adequada a 3°C/min concordando com a utilizada em fornos industriais [27].

Bitencourt [27] obteve que a Nv+3% m. Fc resultou em um melhor NG, de 32,3% (1000°C/5 h) que a Nv pura, mas ainda inferior a Nv+ 3% m. Fc + 10% m. HMTA obteve o NG de 32,4% (1400°C/5 h), vide Figura 2.14, e inferior ao piche, com NG de 45,3% (1400°C/5 horas).

Bitencourt [27] comprovou que é viável a grafitação catalítica da resina novolaca através da adição de 3% m. ferroceno, e apontou a presença de magnetita (Fe₃O₄) neste tratamento térmico até 1000°C/5 h.

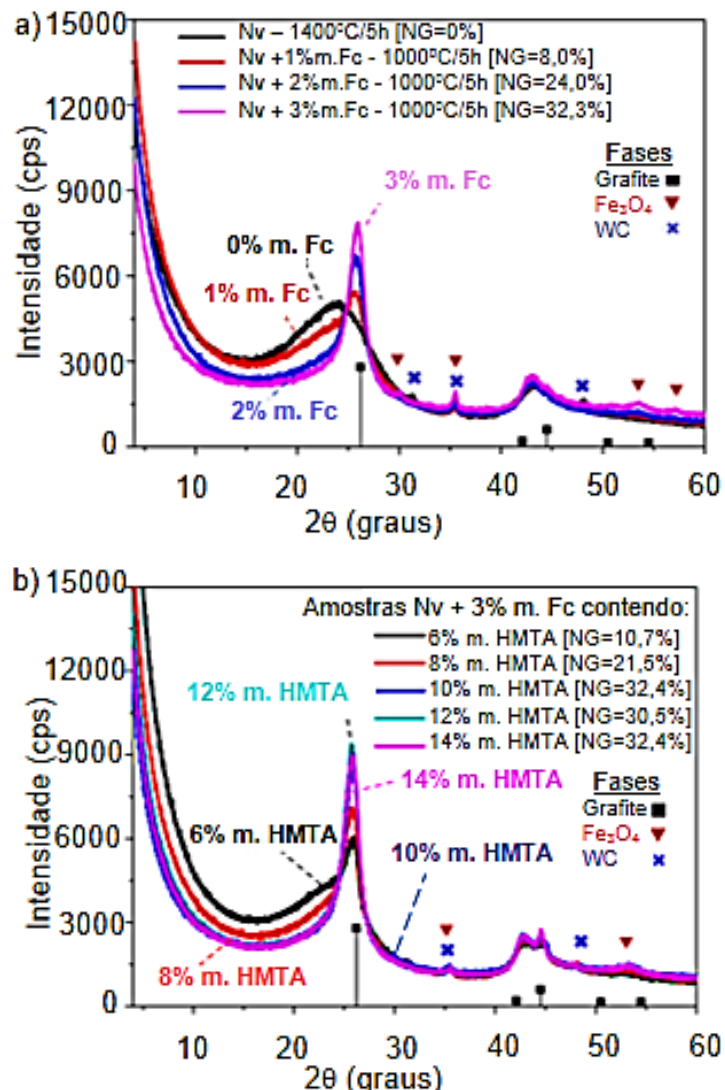


Figura 2.14– DRX das misturas de resina novolaca (Nv) a) com ferroceno (1-3% m. Fc) após tratamento térmico de 1000°C/5h e b) com 3% m. Fc e variações HMTA (6-14% m.) após tratamento térmico de 1400°C/5h. Ambos em atmosfera redutora.

Fonte: [91].

Segundo Bitencourt [27] a grafitação catalítica da resinas fenólicas por ferroceno dependeria da quebra de ligações covalentes do carbono, da dispersão dos átomos de Fe e da reconstruções de ligações de carbono. Destacou que a decomposição do ferroceno é imprescindível para que o ferro se distribua na amostra de carbono.

Para Bitencourt [27] assim como o HMTA poderia afetar o pH da resina, influenciando na dissolução do agente grafitizante utilizado e aumentando o grau de reticulação da resina, o que dificultaria a dispersão do ferroceno e/ou das partículas formadas por ele, deixando as partículas menores presentes até a temperaturas próximas a 900°C. A a decomposição tardia do ferroceno, faria com que estas partículas remanescentes induzissem a grafitização.

Bitencourt [27] destacou o fato de estarem sendo formados óxidos de Fe ao invés do Fe₃C e do ferro metálico, o que poderia ser atribuído a presença do coque para produzir a atmosfera redutora e não ter sido utilizada atmosfera de gás inerte. Mas ressaltou que estes óxidos podem servir de agentes grafitizantes.

Bitencourt [27] salientou que as partículas de ferro foram envoltas em camada de carbono grafitizado de forma heterogênea.

Teve dificuldade de homogeneizar o carbono, conseguindo uma variedade de morfologias, dimensões, arranjos e composições químicas. Concluiu que os ligantes orgânicos (resina fenólica e resina com ferroceno e HMTA) não prejudicaram a refratariedade quando comparados aos ligantes inorgânicos convencionais (cimentos e ligantes coloidais), além de servirem como segunda fonte de carbono, além do grafite microcristalino, e poderiam ser combinados a óxidos refratários como o periclásio (MgO) [27].

No entanto, o uso de resinas comerciais prejudica o entendimento das reações envolvidas, uma vez que a composição exata de cada fabricante das resinas fenólicas não é conhecida, então neste sentido, sua comparação a resina novolaca modificada sintetizada em laboratório poderá auxiliar.

Das e colaboradores [97] estudaram a síntese de óxido de ferro sem solvente, através da decomposição térmica de ferroceno (policristalino acetil ferroceno) e do com anidrido maleico, em três razões 8:2, 6:4 e 4:6 em massa, chamadas AFM82, AFM64, AFM46, obtendo hematita. O anidrido maleico reduziu o tamanho das partículas para hematita nanométrica. Quando decompostos termicamente a 1000°C/4h em atmosfera ambiente receberam a letra D após a nomenclatura. Foram caracterizados por FT-IR, MEV, MET, DRX, com estudo magnético, Espectroscopia Mössbauer e TGA. Apontam que há variação na reação e na quantidade obtida devido à atmosfera e enfatizaram a importância do

controle dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica na morfologia e no produto da reação.

Schnitzler e colaboradores [98] estudaram incorporação de ferroceno em vidros de sílica porosos em ambiente e atmosfera. Monitoraram por EPR, Uv-Vis, XANES e ^{57}Fe -Mössbauer, e observaram, durante a oxidação pelo ar, os íons de ferroceno e os grupos Si-O $^-$ na superfície dos poros agindo como *counteranions*. Pirolisaram a 900°C e a 1000°C e observaram nanotubos de carbono e materiais de carbono e a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nano-partículas de vidro com óxido de ferro altamente homogêneos.

Yun e colaboradores [30] estudaram os efeitos da sílica e do ferroceno na formação de camada pirolisada da resina fenólica, e concluíram que o ferroceno promoveu a indução a grafitização. As resinas foram carbonizadas em cadinhos de grafite e forno tubular (400°C, 600°C, 800°C, 1000°C e 1200°C) por 2 horas em ar com taxa de aquecimento de 10°C/min. Segundo os autores, a estrutura Si-O foi mantida durante a pirólise (servindo de ponte de ligação entre resina e os Ciclopentadienos) ajudando a diminuir a perda de massa.

Conforme visto, o ferroceno pode causar a presença de fases óxidas de ferro e do próprio ferro, suas especificidades serão vistas a seguir.

2.8 Ferro

Na Tabela Periódica o elemento ferro está classificado como metal, pertencente a coluna VIII, possui número atômico 26, peso atômico 55,845. Os elétrons estão distribuídos da seguinte forma nas camadas eletrônicas, $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$, ou seja 2 na camada K, 8 na camada L, 14 na camada M (sendo 8+6) e 2 na camada N, quando o átomo está completo [50, 99].

No subnível 3d, o número quântico magnético m representa 5, ou seja, são possíveis até 10 spins, sendo colocados os primeiros 5 spins negativos (-1/2), o 26^o spin é positivo (+1/2) [99].

Quando o átomo de ferro perde dois elétrons se transforma em íon Fe^{2+} com a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$, ou seja 2 na camada K, 8 na camada L, 14 na camada M (8+6) [99].

Quando o átomo de ferro perde três elétrons se transforma em íon Fe^{3+} com a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5$, ou seja 2 na camada K, 8 na camada L, 13 na camada M (sendo 8+5) [99].

Na Tabela 2.2 as representações dos quatro números quânticos que são utilizados para descrição dos elétrons de um átomo.

Quando o ferro metálico entra em contato com o oxigênio pode sofrer oxidação. Esta oxidação pode ser combatida com o uso de antioxidantes, por exemplo.

Quando ocorre a oxidação forma fases como Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . A fase Fe_2O_3 tem quatro polimorfos, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [100], sendo os dois últimos são hematita e maghemita, respectivamente, ambos com a presença de íons Fe^{3+} .

Tabela 2.2 – Número de estados eletrônicos, camadas até a M e subcamadas. Fonte: Adaptado de [50, 99].

Número quântico principal n	Designação da Camada	Sub Camadas/ nível quântico l	Número de Estados magnéticos (m_l)	Número de Elétrons	
				Por camada	Por camada*
1	K	1s (0)	1 (0)	2	2
		2s (0)	1 (0)	2	8
2	L	2p (1)	3 (-1,0,+1)	6	
		3s (0)	1 (0)	2	
		3p (1)	3 (-1,0,+1)	6	
		3d (2)	5 (-2,-1,0,+1,+2)	10	
3	M	3p (1)	3 (-1,0,+1)	6	18
		3d (2)	5 (-2,-1,0,+1,+2)	10	

* Diagrama de Pauling

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem estrutura romboédrica, já a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é vermelha escura, ferrimagnética, tem estrutura espinélio inverso, também chamada de cúbica, e é metaestável [100-101].

Segundo Kim e colaboradores [102] podem ser utilizadas técnicas de deconvolução dos picos de DRX (referentes aos 2θ dos planos $56\text{--}58,5^\circ$ e $61\text{--}64^\circ$ e 511 e 440 respectivamente) para identificação das fases óxidas do ferro, sendo que a maghemita tem picos extras em $23,77^\circ$ (210) and $26,10^\circ$ (211), de difícil

atribuição neste material devido à proximidade com os 2θ não-grafítico ($\sim 24^\circ$) e grafítico ($\sim 26^\circ$) do carbono.

A magnetita (Fe_3O_4) é preta, mineral ferrimagnético contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} , contém 8 sítios cristalográficos (tipo A) ocupados por Fe^{2+} , 16 octaédricos (tipo B) ocupados por Fe^{3+} e 32 átomos de oxigênio O^{2-} formando uma estrutura de espinélio inverso [100, 103-105]. Esta fase pode ser transformada em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ após 200°C e em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ após 400°C [101, 106].

As fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 a temperaturas menores que 200°C tem cristais similares, porém os de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são bem diferentes [100].

A cementita ou carbeto de ferro (Fe_3C) é ortorrômbica contendo 12 átomos de carbono e 4 átomos de ferro por célula unitária, com temperatura de fusão de 1227°C . A cementita é uma fase metaestável e, sob algumas circunstâncias pode formar ferrita (ferro-alfa) e grafite.

A conversão de Fe_3O_4 em ferro-alfa e Fe_3C , com o auxílio de agentes grafitizantes, depende de temperatura [107] e pode ser favorecida pelo ambiente em que ocorre a reação. Segundo Mendonça e colaboradores [108] a reação a 400°C forma Fe_3O_4 e esta, em temperaturas mais altas se converte em Fe_3C e Fe^0 , e este, em temperaturas maiores que 600°C pode ser convertido em Fe_3C . Segundo Ju e colaboradores [107] a existência de $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_3C significa a evidência da formação do carbono grafítico.

Ferro-alfa (ferrita) tem estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) a temperatura ambiente que se converte em ferro-gama (austenita), cuja estrutura é cúbica de face centrada (cfc) a 912°C . $\alpha\text{-Fe}_3\text{C}$ transforma-se em $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$ em 727°C [50].

Segundo Bystrzejewski e colaboradores [109] o íon ferro-gama é termicamente instável em temperatura ambiente e, devido também a presença do carbono, podem se transformar em cristalitos Fe ccc e Fe_3C (mais estáveis), e quando encapsulados, em partículas cfc Fe-C através de rotas como plasma térmico e síntese por combustão.

Na Figura 2.15 estão apresentadas as estruturas da magnetita, da hematita e da maghemita e na Figura 2.16 estão as estruturas da cementita ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$), ferro-alfa (ferrita) e ferro-gama (austenita).

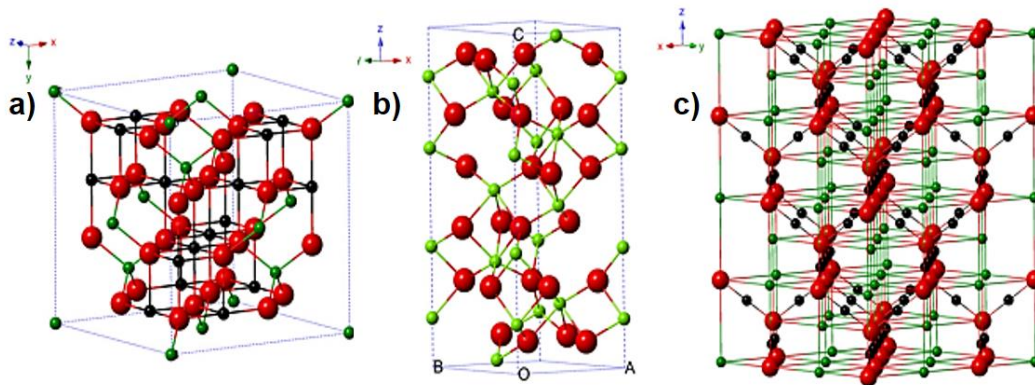


Figura 2.15 – Estruturas cristalinas: a) cúbica da Magnetita (Fe_3O_4); b) romboédrica da Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); c) cúbica ou tetragonal da Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As cores preta, verde e vermelha representam Fe^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} , respectivamente.

Fonte: Adaptado de [110].

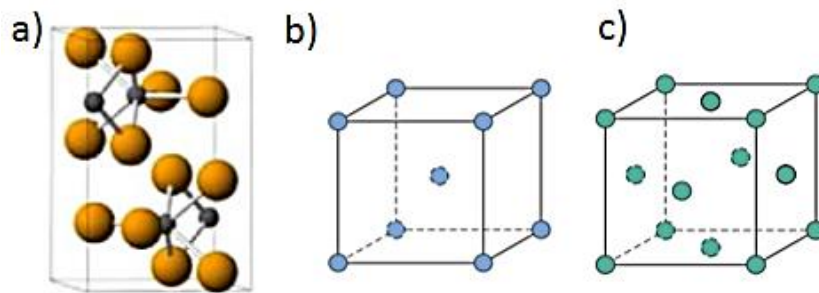


Figura 2.16 – Estruturas cristalinas: a) ortorrômbica da cementita ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$), onde as cores amarela e preta representam C e O, respectivamente; b) ferro-alfa (ferrita) ccc; c) ferro-gama (austenita) cfc.

Fonte: Adaptado de [50, 111].

As interações entre ferro e carbono podem ser vistas no diagrama ferro-carbono.

2.8.1 Interação ferro e carbono

O diagrama para o sistema ferro-carbono (Fe-C) é apresentado na Figura

2.17, note que ele compreende todas as composições sugeridas, no caso deste estudo a % de ferro (Fe) é inferior a 3% m. e o restante composto por carbono.

No diagrama a composição de C vai até 100% (atômico ou em peso) e as temperaturas ($^{\circ}\text{C}$), onde a fase correspondente é grafite, e abrangem um gradiente de 400°C a 1600°C . As temperaturas de eutético e de eutetóide são 1153°C e 740°C [50], além de serem possíveis as formações de fases como ferrita e austenita, grafite e líquido.

A tendência a formar grafite depende da composição e da taxa de resfriamento. Quando as taxas de resfriamento são mais lentas durante a solidificação favorecem a grafitização, sendo que a microestrutura e o comportamento mecânico dependem da composição e do tratamento térmico [50].

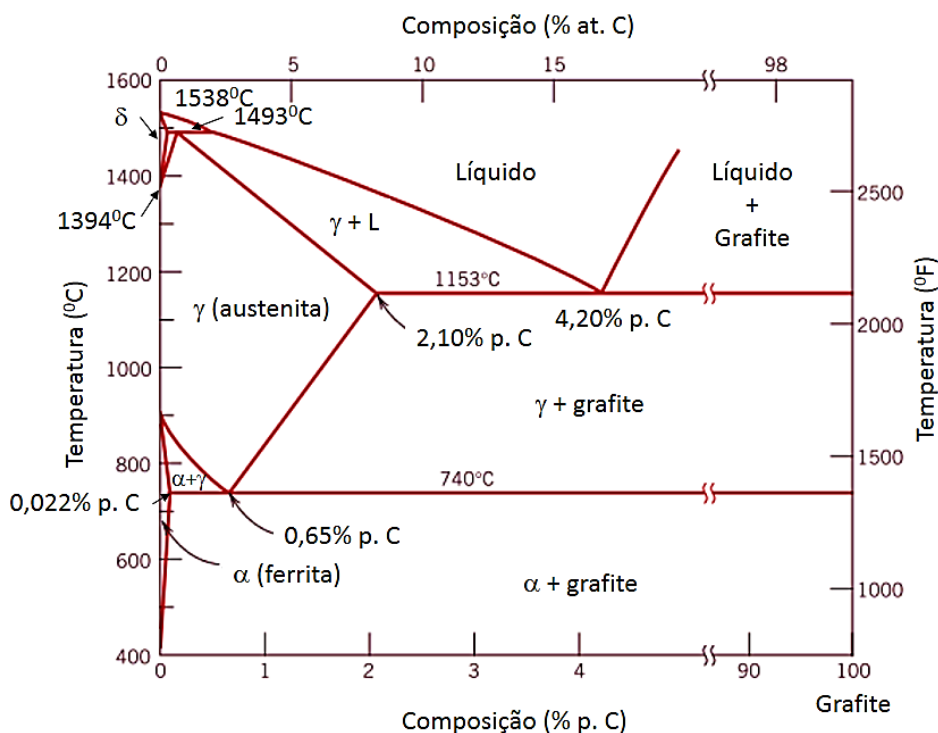


Figura 2.17– Diagrama ferro-carbono.

Fonte: [50].

Materiais de carbono podem apresentar comportamentos ferromagnéticos ou supercondutores em altas temperaturas dependentes do tamanho da partícula sem impurezas. As propriedades ferromagnéticas do carbono podem estar associadas a defeitos e imperfeições estruturais, ou a condições de recozimento, síntese e graus de ordenamento [112].

Como carbonos derivados de fulerenos possuem ferromagnetismo, sem impurezas metálicas, outros materiais baseados em carbono poderiam apresentar sinais fracos de ferromagnetismo. Na presença de impurezas, por exemplo 1 μg de ferro (Fe) por grama de grafite pode contribuir com $\cong 2,2 \times 10^{-4}$ emu/g de magnetização quando forma clusters de Ferro no grafite ou com $\cong 1,4 \times 10^{-4}$ emu/g quando forma clusters de magnetita no grafite agindo como parte do material em pedaço [113].

A presença de elementos como oxigênio e hidrogênio (às vezes nitrogênio) não afetam diretamente a existência do elétron- π mas a identificação do mecanismo associado ao magnetismo [112], sendo que a estrutura eletrônica do sistema π pode ser diferente dependendo da geometria das bordas e da quiralidade, podendo haver polarização do spin e diferenças nas densidades locais dos estados de nível Fermi dos átomos de carbono, especialmente quando próximo às bordas ou contornos de grãos [112-113].

Com estas informações prévias sobre a grafitação catalítica da resina fenólica e seus agentes (boro, grafite esfoliado e ferroceno) envolvidos é possível se prever algumas aplicações possíveis para estes materiais após grafitados.

2.9 Aplicações

2.9.1 Refratários contendo carbono

Segundo a ASTM C71 [114], Materiais Refratários são materiais não metálicos com propriedades químicas ou físicas em suas estruturas ou em componentes do sistema, que podem ser expostos a ambientes acima de 1000°F (538°C).

Desde a Idade do bronze a propriedade refratária era desejada, mas a partir da Idade do Ferro, a resistência à corrosão mecânica e química passaram a ser

mais importantes, além do isolamento térmico e resistência ao desgaste. Com a Revolução Industrial se iniciou a tecnologia moderna dos refratários, pois a necessidade de desenvolvimento da civilização humana, motivou o aprimoramento das matérias-primas e desenvolvimento de novas técnicas produtivas garantindo qualidade e maior rendimento a produção [115].

Os refratários são utilizados como revestimentos de altos-fornos, painéis (na linha de escória), convertedores e de outros equipamentos da cadeia produtiva do aço, como carros torpedo. Por possuírem desgaste mais lento, os refratários aumentam a vida útil, reduzem os custos com os serviços de manutenção, o consumo dos insumos de produção e a frequência de interrupções do processo produtivo, diminuem o problema das inclusões não-metálicas, favorecendo a própria qualidade do metal produzido [65].

A Tabela 2.3 mostra quais eram os 10 países maiores produtores de aço em 2015 [116].

Tabela 2.3 – Produção Bruta de Aço no Mundo (milhões toneladas).

Fonte: [116].

Países/Regiões	2015 (produção bruta de aço em milhões de toneladas)
China	803.83
Japão	105.15
Índia	89.58
Estados Unidos	78.92
Rússia	71.11
Coréia do Sul	69.73
Alemanha	42.68
Brasil	33.25
Turquia	31.52
Ucrânia	22.93

Desde meados do século 18, a aplicação do grafite na produção de refratários para a siderurgia vem evoluindo. Esse alótropo do carbono possui propriedades benéficas ao desempenho dos refratários, dentre elas, destacam-se o aumento da resistência ao dano por choque térmico (em consequência do baixo coeficiente de expansão térmica e da boa condutividade térmica do grafite) e os ganhos na resistência à corrosão e à erosão provocadas pelas escórias

siderúrgicas (devido à baixa molhabilidade do grafite pelos óxidos fundidos que as compõem) [65].

O carbono grafítico tem estrutura cristalina lamelar anisotrópica, conforme apresentado na Figura 2.1. Nas direções cristalinas paralelas aos planos grafíticos, onde existem apenas ligações covalentes, o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) é muito baixo, $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e na direção perpendicular às lamelas, onde existem ligações de van der Waals, o CET é elevado, cerca de $30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mesmo a temperaturas inferiores a 2000°C . Nesta direção cristalina, é passível de compressão devido à ausência de ligações primárias, podendo absorver parte da expansão térmica sofrida pelo MgO [2, 117-119].

O piche de alcatrão é aplicado pela indústria refratária, principalmente por seu baixo custo e por se tratar de uma fonte de carbono grafitizável, capaz de se tornar grafite de forma espontânea com aquecimento [63, 119-120], não tendo ligações cruzadas e ganhando mobilidade com a temperatura, formando lamelas de grande perfeição [63].

O piche de alcatrão caso liquefeito, com o uso de solventes, pode ser misturado à frio [10, 120]. Caso a mistura seja realizada à quente, apresenta as vantagens de proporcionar fluidez à composição do refratário e age, em seguida, como um ligante, após a peça refratária ter sido moldada e resfriada, além de fortalecer a matriz de carbono [119].

Outras seis principais fontes de carbono particulados podem ser utilizadas em refratários: “flakes” de grafite, coque de petróleo (ou coque verde), negro de fumo, antraceno calcinado, grafite monocristalino e as resinas termofixas (em pó) [65].

Os “flakes” de grafite possuem baixa molhabilidade do grafite pela maioria dos líquidos e favorecem sua segregação nas etapas de mistura, e devido à geometria lamelar das partículas, favorecem a moldagem da composição refratária [121].

O coque de petróleo possui partículas lamelares, mais facilmente molháveis e, tem custo reduzido [122].

A presença do negro de fumo reduz as emissões na pirólise de resinas novolacas, comportamento que foi atribuído à interação dos voláteis com a

superfície das partículas dessa fonte de carbono [65], embora não contribua com a fluidez, não atue como um ligante para a composição, e não seja uma fonte de carbono grafitizável [123].

O antraceno calcinado tem boa condutividade térmica, estabilidade volumétrica, alta resistência à metais fundidos e à alcalinidade, mas em excesso aumenta a porosidade [124].

O uso de grafite monocristalino (erroneamente chamado de “grafite amorfo”), pode melhorar a dispersão no líquido, tornar a porosidade submicrométrica, ser mais reativo à sílica (e formar whiskers de SiC), atuar como ligante e diminuir a condutividade térmica [123-124].

As resinas termofixas são aplicadas na produção de refratários a mais de 30 anos, e, nos dias atuais, elas já estariam dominando alguns mercados [65]. Podem ser utilizadas como ligantes e fontes adicionais de carbono.

Muitos esforços têm sido feitos no sentido de se aprofundar o conhecimento sobre as resinas fenólicas, seus mecanismos de reação, a cura e as propriedades advindas dos diferentes processos de síntese e pirólise [27, 64].

Em pesquisa, para o termo refratário, feita em 14 de fevereiro de 2019, na plataforma Web of Science há 152.132 artigos, incluindo resumos de congresso e *reviews* referenciados, destes, 64 tinham o termo resina fenólica, apenas 6 tem os termos novolak ou novolac, 1 tem o termo resol.

Na plataforma Capes há 3.333 artigos sobre resina fenólica, sendo 182 artigos abordando o uso de resinas fenólicas em refratários e 8 para resinas fenólicas em refratários baseados em carbono. No google acadêmico há 404.000 artigos e/ou teses sobre resina fenólica, 7.360 com refinamento para o termo refratários, 91 com resinas fenólicas e refratários baseados em carbono.

As resinas fenólicas podem substituir o piche nos refratários contendo carbono com diversas vantagens em relação a ele, por exemplo, nas questões de emissão de poluentes e insalubridade do ambiente de trabalho, pois, o piche de alcatrão libera uma grande quantidade de substâncias tóxicas e cancerígenas durante sua pirólise, com destaque para alguns carbonos policíclicos aromáticos (*polyaromatic hydrocarbons* - PAH), como o benzopireno, [10, 75, 120-121, 125-126] e pela resina proporcionar maior resistência mecânica ao longo do

tratamento térmico, pois são infusíveis após suas reações de cura, enquanto o piche não [122].

Em outra pesquisa feita em 14 de fevereiro de 2019, na plataforma Web of Science foram encontrados 6.417 artigos, para refratário (s), destes 131 tinham o termo resina fenólica, 13 tem o termo boro e 15 tinham o termo ferro e apenas 6 continham o termo ferroceno. Mostrando a relevância de estudos como este para a área [17].

Como visto, pode-se utilizar agentes grafitizantes, baseados em elementos metálicos e óxidos a altas temperaturas para que o carbono amorfo possa se reorganizar tornando-se grafite [4, 8, 91], com destaque para os metais de transição, que conferem a capacidade de catalisar a cristalização do carbono gerado a partir de fontes não grafitizáveis, em temperaturas compatíveis aos processos atuais de processamento de aço [122].

Para as novolacas mais comuns as ligações *orto-orto* e *para-para* são em torno de 25% cada, porém, podem ser sintetizadas as resinas “*high-ortho*”, com maiores quantidades de ligações *-orto* (pontes *orto-orto*), em torno de 57%, ligações *orto-para* em torno de 40% e *para-para* em torno de 3%, o que confere a estas resinas alta reatividade decorrente das posições *-para* não reagidas, curando com maior rapidez, neste caso, necessitando de agente de cura e liberando maiores quantidades de água, o que poderia ser um problema na aplicação em refratários [4].

Bitencourt e Pandolfelli [65] afirmaram que as posições desocupadas do anel de para-alquifenóis podem causar menores quantidades de ligações cruzadas e a rede mais aberta pode originar uma maior porosidade do refratário. E sugeriram que se os sítios *-orto* ou *-para* fossem ocupados por grupos não reativos e os grupos *-meta* por grupos inertes teriam a capacidade de estimular a grafitização. Propuseram a utilização de mais de um composto fenólico, evitando uma condensação excessiva como a apresentada pela resina sintetizada 3,5-dimetilfenol.

As fenol-formaldeído do tipo resol são menos viscosas que novolacas, gerando maior compactação e menor porosidade ao refratário, embora tenham menor vida de prateleira e necessitem de refrigeração até a utilização. Por outro

lado, uma resina de alta viscosidade é problemática à processabilidade do refratário e tem maior sensibilidade às mudanças de temperatura, porém teria maiores porcentagens de fixação de carbono [121].

Já as resinas novolacas têm suas ligações cruzadas normalmente distribuídas de forma menos homogênea, são dependentes da dispersão dos reagentes para curar, possuem menor fixação de carbono que as resóis, podendo facilitar a organização das lamelas durante a síntese e conseqüentemente sua indução a grafitação [4, 75].

Tanto novolacas quanto resóis podem ter viscosidade reduzida para o processo a quente, pelo aquecimento até sua temperatura de transição vítrea, facilitando a trabalhabilidade, mas, este processo tem a chance de prejudicar o acabamento externo do refratário [127].

A resina em pó proporciona aumento da resistência mecânica à verde, redução da emissão de voláteis, aumento de carbono na pirólise e redução da porosidade da estrutura desse carbono [4, 121], mas a determinação do tempo de trabalhabilidade depende da velocidade de seu processo de cura e das características do refratário [127]. Por exemplo, a presença de CaO e MgO poderiam acelerar a cura [63].

O refratário produzido com resinas sem grafitar é mais sensível às suas condições de trabalho e poderá sofrer uma deterioração mais rápida com o tempo de serviço [65].

Em revestimentos refratários baseados em carbono, as resinas fenólicas contendo alguma organização de carbono diminuem a molhabilidade por escórias, aumentam as propriedades como vida útil e a economia de energia necessária para troca destes materiais, entre outras.

As resinas fenol-formaldeído tem oxigênio em sua estrutura, podendo ser mais sensíveis a oxidação. Problema que pode ser combatido com o uso de antioxidantes do tipo pó metálico, que têm baixo custo e beneficiam não apenas à resistência à oxidação como também a resistência mecânica e à erosão do refratário [121, 127-128].

Além dos antioxidantes, as resinas podem receber aditivos especiais (agentes formadores de fases especiais, agentes de acoplagem) para que ocorra

a grafitação catalítica, ou seja, para desenvolver a cristalização do carbono não grafitizável em condições viáveis tanto técnica quanto economicamente para a produção de refratários [10, 33, 90, 120, 129].

Especificamente para os materiais contendo ferro, os carbonos derivados de resina fenólica podem ter outras aplicações elencadas a seguir.

2.9.2 Aplicações de partículas magnéticas derivadas da interação do ferro com o carbono

As rotas de síntese de nanopartículas definem seu tamanho, seu formato e sua dispersão e podem causar impactos nos efeitos quânticos e na área superficial [130], assim como, quando em ambiente não-inerte, podem influenciar na sua aglomeração, oxidação e corrosão [131]. Sendo que as propriedades dos materiais de carbono dependem de sua estrutura atômica e interação com outros materiais [132].

O uso de ferroceno como catalisador de materiais de carbono gera partículas metálicas e óxidos que podem ser aplicados em armazenamento de hidrogênio [20], termoterapias [21], biosensores [22-23], armazenamento magnéticos de dados, imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging* – MRI) e sistemas de carregamento e entrega de medicamentos [24], baterias de lítio [25], catálises [26], etc.

Das e colaboradores [97] afirmaram que controlar as reações que ocorrem durante a decomposição térmica do ferroceno pode ser a chave para a morfologia e o produto da reação.

A seleção das matérias-primas e a definição de rotas e parâmetros de produção são fundamentais para diminuir a polidispersividade dos materiais finais e possibilitar as aplicações tecnológicas [132].

O processo de mistura foi um dos parâmetros estudados.

2.10 Processos de Mistura

Muitos metais tem tendência intrínseca aos processos de passivação, então estes processos de severa ativação do metal são muito utilizados, com vantagens e desvantagens dependendo dos graus de ativação. Alguns dos métodos de ativação do metal que tem sido desenvolvidos são: 1) ativação mecânica da superfície do metal, por *etching*, polimento, calandragem, etc.; 2) simples lavagem com solução aquosa diluída e/ou solventes orgânicos; 3) adição de reagentes, com ação como catalisadores ou ativadores no meio reacional; 4) formação de catalisadores metálicos, com ajuda de suportes de alumina, peneiras moleculares ou sílica; 5) redução de sais metálicos por doadores de hidrogênio ou hidretos; 6) redução de metais haletos com metais alcalinos; 7) formação de ligas ou pares intermetálicos; 8) deposição de metal vapor, incluindo condensações vapor metal-solvente; 9) ativação por ultrasonicação; 10) formação de metal grafites; 11) decomposição de organometálicos [133].

Falando apenas dos três últimos, quanto à formação de metal grafites foi abordada em compostos de grafite intercalado (GICs) e troca iônica, onde outros elementos são intercalados entre os planos grafíticos ou quando substituem o elemento carbono na rede grafítica, respectivamente.

Quanto à decomposição de organometálicos falaremos em tópico específico sobre a decomposição do ferroceno.

Dentre estes métodos de ativação destaca-se ativação por ultrasonicação, cujo uso pode levar a importantes descobertas e à melhoria dos processos sintéticos. Sonoquímica, ou reação induzida pelo ultrassom, é citada em muitos artigos e livros [134-139].

Ultrassom em pós metálicos pode gerar a ativação do pó. Em geral, produzindo dispersões ótimas devido à cavitação [133]. A ultrasonicação (20kHz, 100 W/cm²) de pentacarbonil de ferro, Fe(CO)₅, ou 4M solução em decano, a 0°C por 3h em argônio, produziram algo próximo a ferro amorfo, processo Fisher-Tropsch (hidrogenação do monóxido de carbono), tornando o carbono 10 vezes mais ativo que o mesmo pó convencional comercial. O uso do ultrassom mais

intenso provocou a completa dissociação do ligante e a formação do pó metálico (por exemplo, com baixa pressão de vapor e baixa condutividade térmica do gás) [140].

No Vortex Mixer, os materiais de baixa a muito alta viscosidade são acondicionados em potes com tampa que são encaixados no suporte de recipiente do equipamento e o processo de mistura pode ser eficaz por utilizar dois eixos giratórios em movimento de vórtice.

Outro ponto importante a ser considerado para materiais gráficos são as caracterizações, como exemplos Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman e as técnicas que podem ser utilizadas para materiais de carbono com a presença de ferro, como exemplos a Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, as medidas magnéticas, a Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE e a ^{13}C -Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C -RMN) que serão vistas a partir dos Materiais e Métodos e em detalhes nos Anexos.

2.11 Síntese do Estado da Arte

Frente à teoria e à revisão da literatura apresentada, é possível destacar os seguintes pontos:

- Vários autores tem pesquisado a grafitização da resina fenólica;
- A indução a grafitização catalítica de resinas fenólicas com ferroceno já foi previamente estudada e, neste trabalho, foram testados também os agentes nucleantes, indutores e antioxidantes com o intuito de comparar seu desempenho no NG destas resinas;
- O conhecimento prévio da resina fenólica modificada sintetizada em laboratório (Rc) permite compará-la às resinas comerciais e melhorar o entendimento tanto das reações com os agentes quanto dos produtos organizados obtidos;
- Variações nos parâmetros de processamento (mistura e tratamentos térmicos) são fundamentais para determinar o tipo de estrutura de carbono obtida e conseqüentemente suas propriedades e aplicações.
- Resinas fenólicas são utilizadas como matriz, ligantes, fontes de carbono e, com ajuda deste estudo, podem substituir o piche de alcatrão em refratários, dependendo do seu nível de organização do carbono;
- Já foram pesquisadas estruturas de carbono com ferro para aplicações tecnológicas; porém o acompanhamento sistemático da indução a grafitização catalítica em todas as etapas previstas deste estudo reúne informações importantes sobre este assunto, aumentando o nível de conhecimento e abrindo novas perspectivas ao desenvolvimento de materiais sob medida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi dividido em três etapas, resumidas na Figura 3.0, sendo que os resultados da Etapa anterior definem a seguinte.

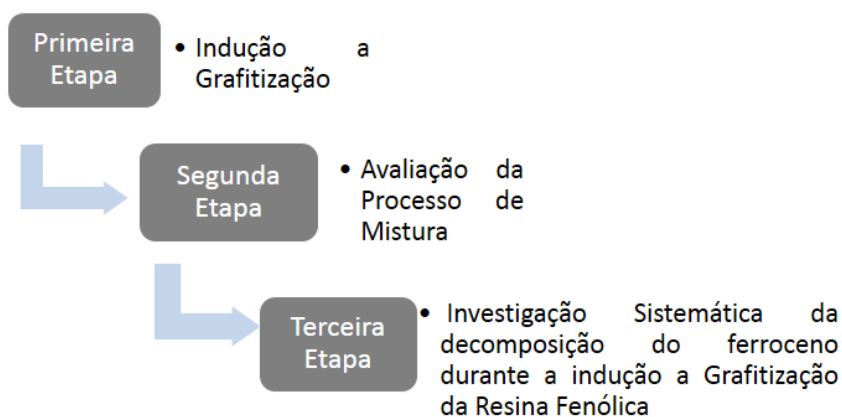


Figura 3.0 – Fluxograma das três etapas deste estudo.

A Primeira Etapa estudou a indução a grafitação das resinas fenólicas, considerando a influência de três agentes (um de grafitação catalítica, um antioxidante e indutor e um nucleante, respectivamente ferroceno, ácido bórico e grafite esfoliado) em duas resinas novolaca (sintetizada e comercial) e uma resina comercial, com ou sem agente de cura, hexametilenotetramina (HMTA), com dois tratamentos térmicos e quatro caracterizações.

A Segunda Etapa avaliou o efeito do processo de misturas na indução a grafitação das resinas fenólicas novolaca (sintetizada e comercial), com um tratamento térmico e um agente (ferroceno) através de três caracterizações.

A Terceira Etapa estudou a decomposição térmica do ferroceno durante a indução a grafitação da resina fenólica novolaca sintetizada em laboratório, utilizando-se de um tratamento térmico, uma mistura e seis caracterizações.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os fluxogramas de cada etapa.

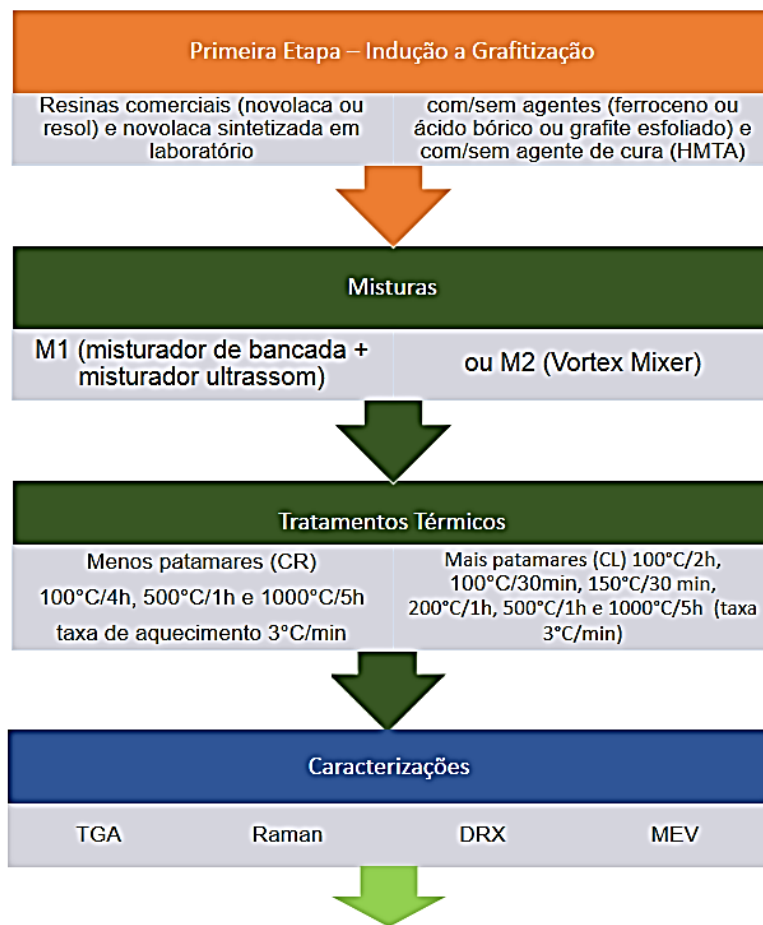


Figura 3.1 – Fluxograma da Primeira Etapa deste estudo.

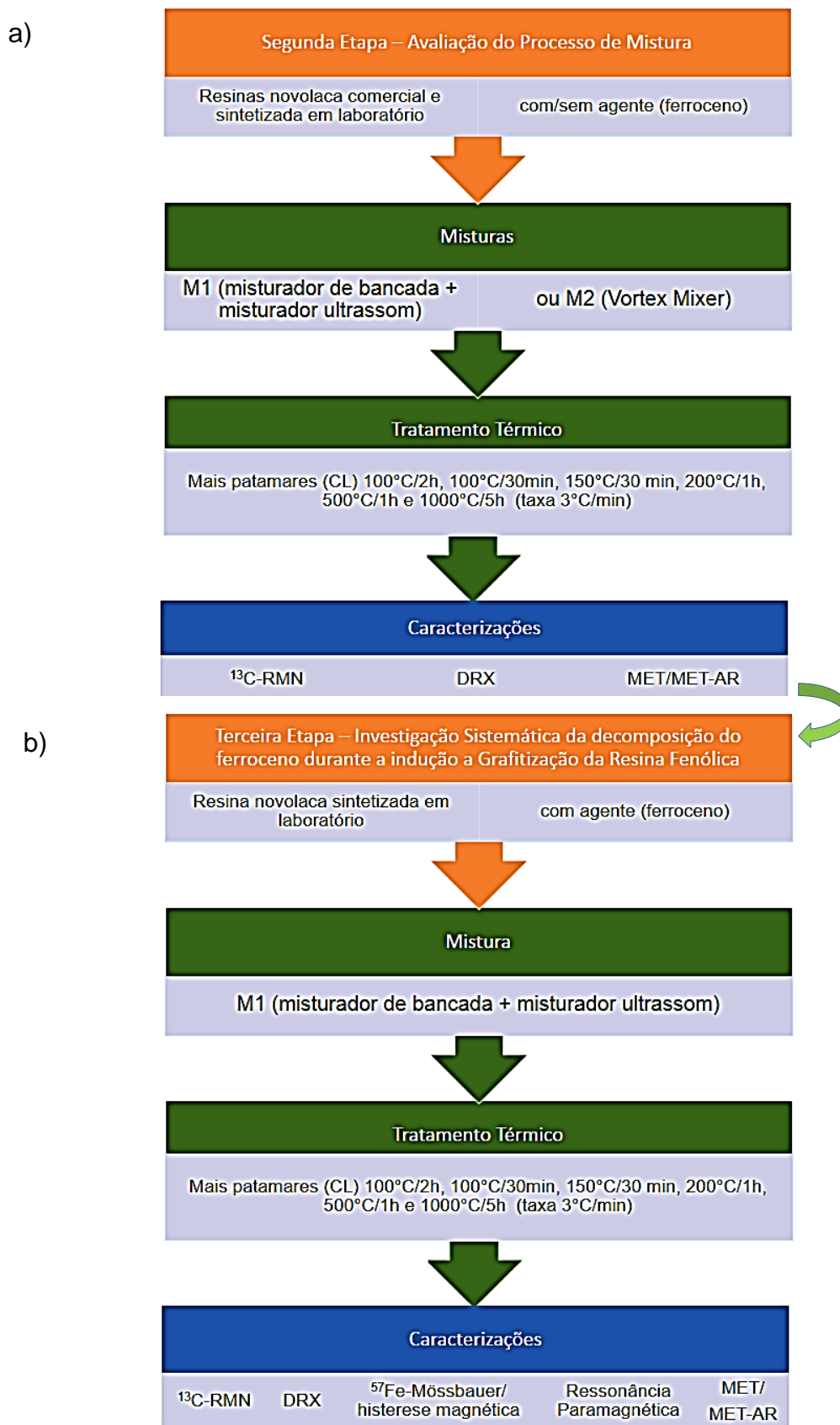


Figura 3.2 - Fluxogramas da a) Segunda e da b) Terceira Etapa deste estudo.

3.1 Materiais

Na Tabela 3.0 encontram-se os reagentes para a produção da resina novolaca sintetizada em laboratório. Na Tabela 3.1 estão as duas resinas comerciais (novolaca e resol) e a resina novolaca sintetizada em laboratório e os diferentes agentes nucleante e antioxidante (boro), grafitizante (ferroceno) e indutor (grafite esfoliado). Para as novolacas foi ou não utilizado o agente de cura hexametilenotetramina (HMTA), conforme descrito em Métodos Primeira Etapa.

Tabela 3.0 – Reagentes para resina sintetizada.

Fonte: [90].

Reagentes e Catalisador		Fornecedores
Fenol	99% pureza	Proquímios (Brasil)
Formaldeído em solução	36-38% m./m., densidade 1,08g/cm ³	Proquímios (Brasil)
Solução de Ácido Clorídrico – HCl (3,2M)	HCl 37% m./m., densidade 1,19g/cm ³	Vetec (Brasil)

Tabela 3.1 – Demais Materiais utilizados neste estudo.

Fonte: [90].

	Materiais Puros	Fornecedores
Matriz	Resina Novolaca (Prefere 88 5010R)	Dynea (Brasil)
	Resina Resol (Prefere 88 5000R)	Dynea (Brasil)
Agente de cura	Hexametilenotetramina (HMTA)	Dynea (Brasil)
Agentes	Ferroceno ($150 < d < 70 \mu\text{m}$, 98% pureza)	Aldrich (EUA)
	Ácido Bórico ($d < 100 \mu\text{m}$, 99,5% pureza)	Labsynth (Brasil)
	Grafite esfoliado ($d < 10 \mu\text{m}$)	Prof. Lafdi – Universidade Daytona (EUA)
Referência	Grafite comercial Graflake® F9980	Nacional de Grafite

3.2 Métodos da Primeira Etapa

Para a síntese da Rc, foram utilizados os materiais descritos na Tabela 3.0, em um béquer de 250mL foram colocados fenol (99% pureza, Proquímios, Brasil) e formaldeído (37% m./m. solução, Proquímios, Brasil), razão 0,33 mol fenol:formaldeído, com agitador magnético a temperatura ambiente, por 30 minutos. Após este tempo, o HCl (3,2M) como catalisador foi adicionado na proporção (0,67 vol. HCl:formaldeído) continuando a mistura por 150 minutos. As

duas fases foram separadas sendo que a inferior é a de interesse para continuação do preparo das composições [7, 64].

Para cada alíquota de 10g de resina (comerciais e sintetizada em laboratório) foram colocados os agentes, descritos na Tabela 3.1, nas porcentagens propostas na Tabela 3.2. As quantidades destes agentes foram determinadas à partir de testes preliminares.

Tabela 3.2 – Composições para Primeira Etapa.

Fonte: [90].

Composições	HMTA (% m.)	Agentes
Nv ou Rs	-	-
Nv+HMTA	10	-
Nv+Fc ou Rs+Fc	-	3% m. ferroceno
Nv+HMTA+Fc	10	3% m. ferroceno
Nv+HB ou Rs+ HB	-	10% m. H ₃ BO ₃
Nv+HMTA+ HB	10	10% m. H ₃ BO ₃
Nv+G ou Rs+G	-	0,5% m. grafite esfoliado
Nv+HTMA+G	10	0,5% m. grafite esfoliado

Na Figura 3.3 estão os dois tipos de mistura utilizados para introdução dos agentes: M1 = Misturador de bancada (Ética Equipamentos, Brasil ~30 rpm por 20 minutos) seguido de Misturador ultrassom (Desruptor Celula, Des500, Unique UltraSonic, 20KHz, 540w, por 10 minutos) e M2= Misturador em dois eixos (Vortex StateMix VM-200, Canadá, com 2000 rpm, por 30 segundos).

O equipamento Vortex StateMix VM-200, na Figura 3.3 b), possui dois eixos giratórios, o principal, vertical, faz com que o líquido seja forçado ao lado mais distante do pote (que contém o líquido) e a contra-rotação faz com que haja um movimento de vórtice nos materiais provocando a sua mistura mais eficaz. O sistema possui frenagem dinâmica.

Podem ser regulados a rotação e o tempo de mistura de acordo com a viscosidade, temperatura e tipo de materiais a serem misturados, além da regulagem do contra-peso acionado quando o pote é colocado no suporte.

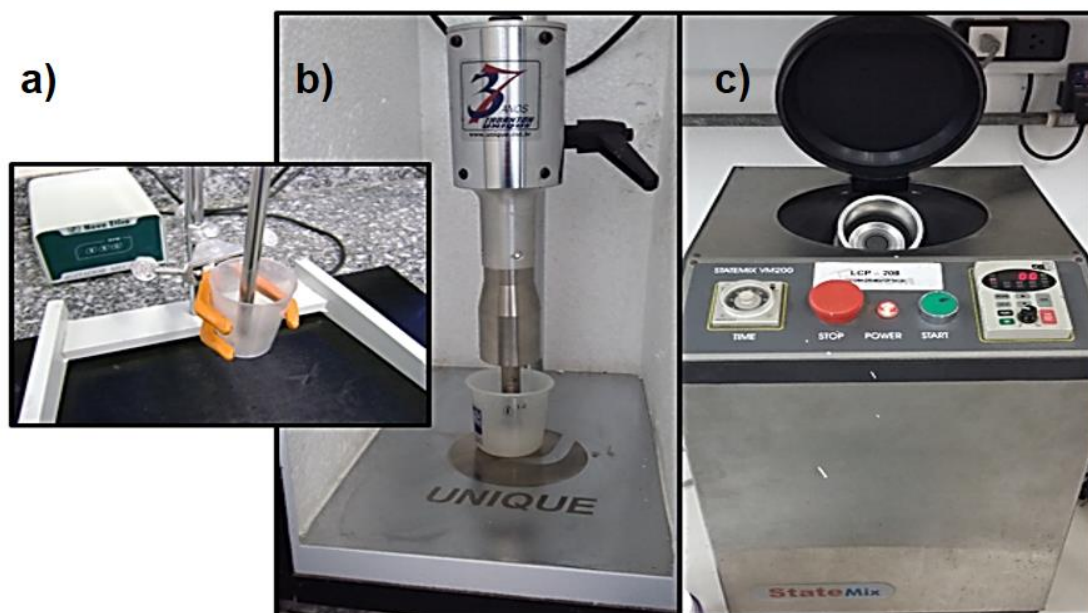


Figura 3.3 – Equipamentos de mistura: a) misturador de bancada + b) misturador ultrassom = M1 e c) Vortex Mixer = M2.

Ambas as misturas, foram utilizadas focando na maior interação dos materiais com a resina fenólica possibilitando melhores resultados para a grafitação catalítica da resina fenólica.

Foram utilizados dois tipos de tratamentos térmicos (mais e menos patamares), conforme Figura 3.4.

O tratamento com mais patamares isotérmicos - CL compreende patamares: 80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C/1 h, seguido por tratamento térmico a 500°C/1 h e 1000°C/5 h (com taxa de aquecimento de 3°C/min) e tratamento com menos patamares isotérmicos - CR inicia com 100°C/4 h, seguido por tratamento térmico a 500°C/1 h e 1000°C/5 h (com taxa de aquecimento de 3°C/min), vide Figura 3.4, além de um segundo tratamento térmico com as melhores amostras, a 1400°C, passando pelos mesmos estágios indicados nos tratamentos CR ou CL, incluindo um estágio a mais a 1400°C/5 h, posterior ao de 1000°C/5 h, para verificar o aumento do nível de organização.

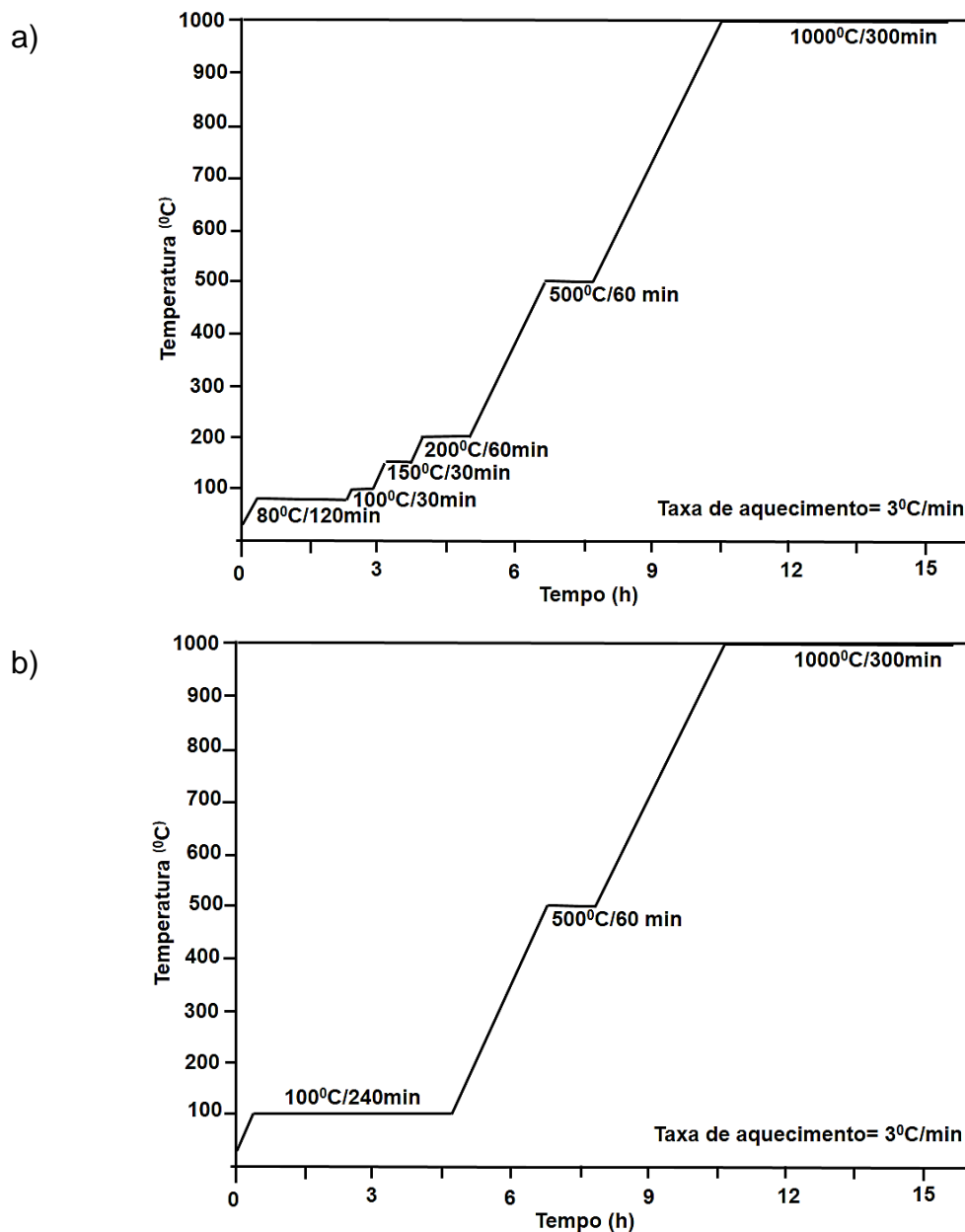


Figura 3.4 - Dois tipos de tratamentos térmicos 1000°C/5h, utilizados na Primeira Etapa, sendo: a) mais patamares (CL) e b) menos patamares (CR).

Fonte: [90].

Cada composição foi colocada em cadinho de alumina com tampa, dentro de uma caixa de refratário com tampa, preenchida por coque, para oferecer atmosfera redutora e menor saída de voláteis.

As amostras cilíndricas após pirólise tinham diâmetro aproximado de 2,5 cm e altura de 2 cm.

As análises feitas por Difração de Raios-X - DRX utilizaram o equipamento Siemens D5005 AXS, com $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ e radiação $\text{CuK}\alpha$ (filtro de níquel, usando 40mA, 40mV e passo de $0,02^\circ$ e 2θ de $4-80^\circ$). Os resultados foram avaliados por um software OriginPro 8.6®. A análise de picos referentes a carbonos gráficos e não gráficos indicaram o nível de organização, através da Equação B.4, maiores detalhes em Anexo B. Este um método semi-quantitativo, considera apenas valores maiores que 5% para obtenção do nível de organização.

Para dimensionamento do espaçamento entre camadas (d_{002}) foi utilizada a Lei de Bragg, Equação B.0.

Quando utilizado o DRX, foi utilizada a Fórmula de Scherrer [141], Equação B.5, sendo que, para cálculo de L_a (tamanho do cristalino na direção basal) foi utilizado o plano (101) e para o cálculo de L_c (tamanho do cristalito ao longo do eixo c), foi o plano (002), conforme o modelo na Figura 2.4 c).

As amostras após o primeiro ou o segundo tratamento térmico foram pulverizadas em moinho de disco vibratório AMEF, durante 5 segundos.

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização dos carbonos ordenado e desordenado e sua relação ordem/desordem, ou indiretamente, informações sobre o grau de organização dos carbonos.

Foi utilizado o software OriginPro 8.6® para ajuste das bandas D e G, para verificar das intensidades, integrar as respectivas áreas e possibilitar calcular as razões I_D/I_G e $I_G/(I_D/I_G)$. Para mais detalhes da técnica vide Anexo C.

O equipamento utilizado para esta técnica foi um espectrofotômetro microRaman Labran HR da Horiba Jobin Yuon do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara-SP, com laser He-Ne, cujo comprimento de onda 632,8nm e a potência utilizada foi $17\mu\text{W}$, podendo ser diminuída caso a interação com a amostra causasse degeneração a mesma devido à interação. As ampliações foram de 10x e 50x através do microRaman.

Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó ($d<325\mu\text{m}$), na região de 200 a 2000 cm^{-1} , com acumulações 2 espectros a cada 30 segundos. A deconvolução bi-Lorentziana na região espectral foi feita utilizando-se um software Origin®.

Através de medidas de Termogravimetria pode ser verificada a variação de massa dependente da temperatura. No caso da Primeira Etapa as composições foram previamente tratadas termicamente a 1000°C/5h, com ambas misturas e tratamentos com menos e mais patamares, foram utilizadas para verificação de graus de oxidação em ambiente oxidante (com ar sintético (80%N₂ e 20% O₂) e fluxo de 50 cm³/min) para simular as condições de uso do material. O equipamento utilizado foi um Netzsch STA 449, com taxa de aquecimento de 5°C/min. Os cadinhos eram de alumina. A massa das amostras de aproximadamente 10 mg e foram analisadas na forma de pó (d<325µm).

A taxa de oxidação do grafite torna-se significativa a partir de temperaturas da ordem de 600 a 700°C [142], portanto as análises foram realizadas de 30-800°C. Avaliação da oxidação através da termogravimetria já foi utilizada por Bitencourt [27].

3.3 Métodos da Segunda Etapa

O objetivo da Segunda Etapa foi avaliar o efeito do processo de misturas nos níveis de organização das resinas fenólicas novolaca. As Tabelas 3.0 e 3.1 contém maiores detalhes sobre a resina novolaca comercial, o ferroceno e os reagentes para a resina novolaca modificada sintetizada em laboratório.

A introdução do ferroceno foi realizada com ambas as misturas M1 e M2, conforme Figura 3.3, para composições Rc, Rc+ 3% m. Fc, Nv e Nv + 3% m. Fc. Estas quatro foram passaram diferentes tratamentos térmicos até enrijecimento, sendo que o TT1Rc foi utilizado para a resina sintetizada em laboratório e TT1Nv para a resina comercial, representados na Figura 3.5.

Cada amostra que passou por tratamento térmico foi colocada em cadinho de alumina para simular a atmosfera redutora o cadinho foi colocado em caixa de coque dentro da mufla, a atmosfera ambiente.

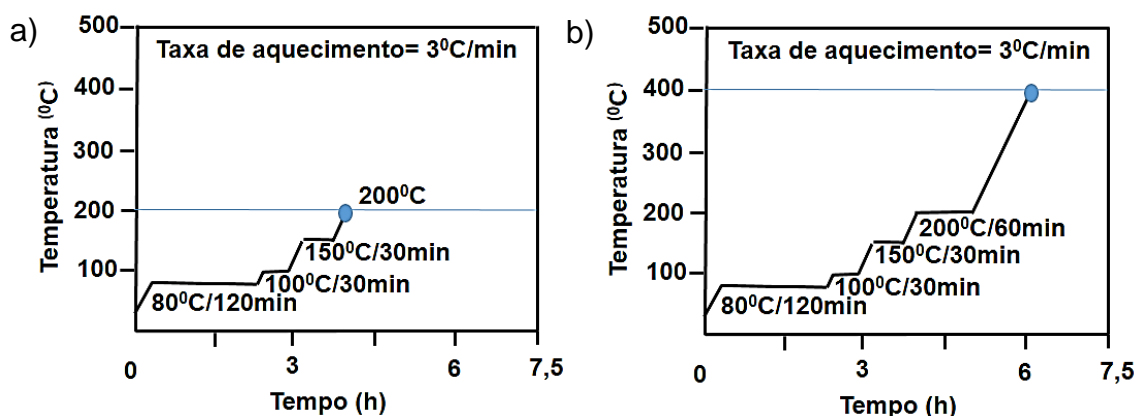


Figura 3.5 - Dois tipos de tratamentos térmicos (enrijecimento): a) TT1Rc e b) TT1Nv.

Fonte: [143].

As composições que receberam o tratamento térmico completo até 1000°C/5h utilizaram mais patamares (CL), sendo 80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min, 200°C/1 h, 500°C/1 h e 1000°C/5 h (com taxa de aquecimento de 3°C/min), conforme indicado na Figura 3.4 a).

A análise ^{13}C -RMN com o objetivo de avaliar as estruturas das resinas fenólicas, a temperaturas onde apresentassem estado sólido, comparando-se a um modelo de estrutura conhecido, comparando as mudanças químicas nas posições das pontes metilênicas e do ferroceno na rede principal.

Foram feitas análises ^{13}C -RMN estado sólido em um aparelho Bruker Avance III- 400, com campo magnético de 9.4T, com rotação da amostra em 5KHz e com polarização cruzada no ângulo mágico com supressão total de bandas laterais (CPTOSS-MAS), na frequência de 100,57 MHz (400 MHz para 1H), utilizando Adamantano como referência (38,5 ppm para sinal de CH_2). Os espectros foram coletados em aproximadamente 2 horas, ou 2500 varreduras.

As amostras novolaca sintetizada em laboratório e comercial, sem e com ferroceno, que foram previamente tratadas até a Figura 3.5, foram pulverizadas e analisadas, para averiguar as mudanças de deslocamento químico influenciadas pelos processos de mistura nas puras e, nas com ferroceno, como este agente está arranjado na estrutura das resinas, incluindo sua vizinhança. Através de intensidades relativas, obtidas por softwares. Para maiores detalhes da técnica vide Anexo F.

A pulverização das amostras foi feita em um moinho vibratório de disco (AMEF Equipamentos, Brasil), durante 5 segundos.

As análises de DRX, para determinação das fases cristalinas que compõem a microestrutura, das amostras tratadas a 1000°/5h, foram feitas em um equipamento Bruker XRD 8 Advance, com potência de 100W, radiação $\text{CuK}\alpha$ (com comprimento de onda de 1,5418 Å, varredura de 0,02° e 2θ de 10-80°). Utilizando o software OriginPro® 8.6 para tratamento dos dados e obtenção do nível de organização (NG) conforme descrito na Primeira Etapa.

As análises de microestrutura e morfologia foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G² F20 (*Field Emission Gun*) – MET-FEG com acessório de Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDX) modelo Edax Techma, operando a 200kV com alta resolução e controle de astigmatismo.

Na preparação para esta técnica, uma quantidade suficiente destas amostras pulverizadas, que passaram pelo tratamento térmico CL, da Figura 3.4 a), foi dispersas em ultrassom com álcool isopropílico por 30 minutos e depositada em grades de cobre e carbono, secas por 24 horas em dissecador.

3.4 Métodos da Terceira Etapa

Para a análise da decomposição do ferroceno durante o tratamento térmico e a indução a grafitação das resinas fenólicas foi feita a introdução do agente grafitante, ferroceno, em uma mesma % massa, na resina novolaca sintetizada em laboratório, utilizando o procedimento de mistura M1, conforme Primeira e Segunda Etapas. A avaliação sistemática do tratamento térmico baseou-se no tratamento com mais patamares – CL, conforme indicado na Figura 3.4 a), sendo 80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min, 200°C/1 h, 500°C/1 h e 1000°C/5 h (com taxa de aquecimento de 3°C/min), parando em várias temperaturas, conforme Tabela 3.3 e Figura 3.6.

Tabela 3.3 – Temperaturas para Terceira Etapa.

Fonte: Adaptado de [144].

Tratamento Térmico	Patamares de parada (para caracterização) e nomenclatura	
80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C	1	Tratada a 200°C
80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C/1h, 400°C	2	Tratada a 400°C
80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C/1h, 500°C/1h, 600°C	3	Tratada a 600°C
80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C/1h, 500°C/1h, 800°C	4	Tratada a 800°C
80°C/2 h, 100°C/30 min, 150°C/30 min e 200°C/1h, 500°C/1h, 1000°C/5h	5	Tratada a 1000°C

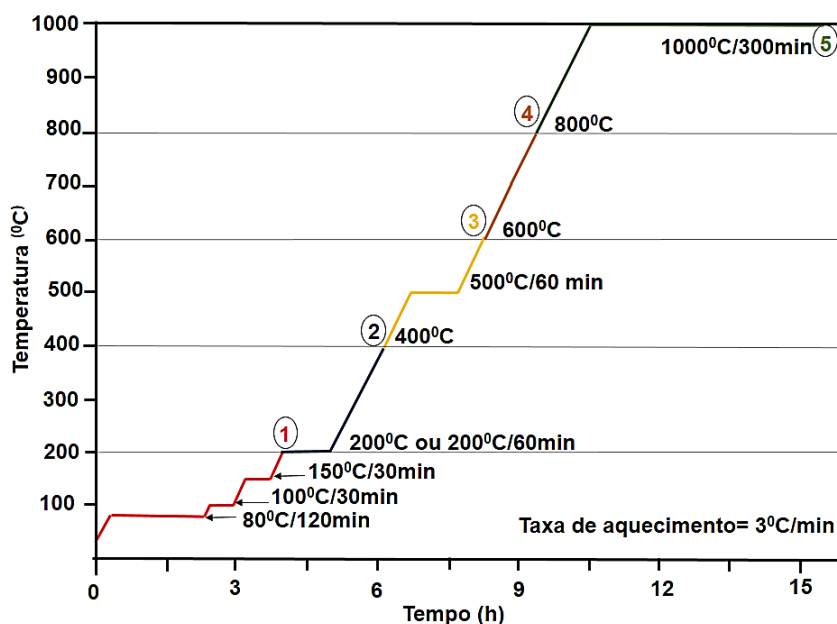


Figura 3.6 – Passos do tratamento térmico utilizados para análise sistemática da decomposição do ferroceno e indução a grafitação catalítica da resina fenólica.

Fonte: [144].

A atmosfera do forno foi redutora e cada amostra foi colocada em cadinho de alumina e em caixa de coque dentro da mufla.

Após tratados termicamente foram feitas as caracterizações a seguir.

As composições Rc+Fc foram analisadas por ^{13}C -RMN estado sólido foram as preparadas nas temperaturas 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C, ou seja, passos 1 a 5 da Figura 3.6.

O equipamento de ^{13}C -RMN foi o mesmo da Segunda Etapa, utilizado com a função de verificar a estrutura química, a vizinhança e a interação com o ferroceno da resina sintetizada em laboratório e acompanhar sistematicamente as mudanças estruturais enquanto estava ocorrendo a indução a grafitação (até 1000°C/5h).

As amostras foram pulverizadas em um moinho vibratório de disco (AMEF Equipamentos, Brasil), durante 5 segundos.

O equipamento utilizado para DRX foi um Rigaku modelo Geiger-Flex, operando a 40kV x 30mA, com monocromador de grafite, a radiação do tubo de Cu- α com λ 1,54056 Å, com varredura 0,032° e com 2θ de 4 a 80°. Foram analisadas as 5 composições pulverizadas tratadas de 200°C a 1000°C (conforme demonstrado na Figura 3.6).

Foi utilizado o software OriginPro 8.6® para obtenção dos tamanhos de cristalito, distâncias interplanares, posições de planos cristalinos e foi utilizado o software Crystallographica Search-Match® para comparar planos cristalinos as fichas catalográficas e atribuição de fases às amostras.

Para entender melhor as reações que estavam acontecendo entre a resina e o ferroceno, ferro ou as partículas magnéticas derivadas da interação foram utilizadas técnicas de Espectroscopias ^{57}Fe -Mössbauer, de Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE) e histerese magnética. Estas análises foram feitas sem nenhum tipo de lixiviação, recozimento ou separação do ferro e do carbono, foram *in natura*, conforme sintetizados, tratados termicamente a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C e pulverizadas.

Os materiais foram avaliados por ^{57}Fe -Mössbauer, com velocidade de -15 a 15 mm/s e temperaturas de 3k e 300k, e por medidas magnéticas, para avaliar a presença de fases derivadas do ferroceno e entender a influência deste agente

na indução a grafitação. O equipamento utilizado foi um Versalab, da Quantum Design (que utiliza He), opera entre 50 e 400 K de temperatura e que pode gerar campos de até 3T. As medidas magnéticas foram feitas com o módulo Magnetômetro de vibração da amostra - VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), que é uma opção de medida do PPMS (*Physical Property Measurement System*) do equipamento.

Para as medidas a baixa temperatura, o espectro foi coletado colocando a amostra em uma criostato de ciclo fechado, Montana, com temperatura variável. A fonte $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ foi mantida à temperatura ambiente em movimento de modo sinusoidal fora do criostato. Para o ajuste (*fitting*) das medidas foi usado o programa Normos. Assim foi possível mostrar as transições Verwey e Morin da magnetita e da hematita. O espectrômetro Mössbauer utilizado está representado na Figura D.0. Para maiores detalhes da técnica vide anexo D.

A análise de magnetização depende da temperatura, então foram feitas análises sem e com campo e com resfriamento (*Zero Field Cooling ZFC* e *Field Cooling FC*). O campo magnético aplicado variou de -3kOe até +3kOe e a faixa de temperatura de 50k, 100k, 200k e 300k. Nas curvas de histerese magnética, foram avaliadas a magnetização remanente (M_r), a saturação de magnetização (M_s) e campo coercivo (H_c).

Para a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) os espectros foram medidos na temperatura de 70K.

O equipamento é um espectrofotômetro Bruker, modelo Elexsys E580, operando na frequência de 9,48 GHz, equipado com um controlador de temperatura Oxford modelo ESR 900. Para maiores detalhes vide Anexo E.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi feita com o mesmo equipamento descrito na Segunda Etapa. Esta análise foi utilizada para a avaliação da amostra que recebeu o tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$, para uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes, além da microestrutura e da morfologia das fases cristalinas observadas.

Com o mesmo preparo do pó solubilizado em álcool isopropílico em auxílio de ultrassom, disperso e depositado em grades de cobre e recobertas com

carbono descrito nos Métodos Segunda Etapa, foi utilizado para MET e MET-Alta Resolução (MET-AR), Difração de elétrons e Mapeamento de elementos.

A MET-Alta Resolução (MET-AR), o mapeamento dos elementos (MAP/EDX) e a difração de elétrons, também utilizaram o equipamento descrito na Segunda Etapa, podendo medir as dimensões interlamelares e caracterizar através do mapeamento dos elementos, onde o elemento Ferro foi colorido de verde e Oxigênio de roxo e mostrar os planos na Difração de elétrons.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Primeira Etapa – Comparação da Indução a Grafitação das Resinas Fenólicas Comercial e Sintetizadas em Função do Agente, Tipo de Mistura e Tratamento Térmico

Nesta Primeira Etapa todas as análises foram baseadas nos dois procedimentos de misturas, nos dois tipos de tratamentos térmicos e nos agentes utilizados nas três resinas. As caracterizações realizadas foram Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Análise Termogravimétrica, para identificação de evolução da microestrutura e composições, quantificação do nível de organização (NG) do material de carbono e acompanhamento das perdas de massa.

Lembrando que as duas resinas comerciais geralmente são utilizadas em tijolos refratários MgO-C e que a mesma novolaca comercial com ferroceno já tinha sido avaliada por Bitencourt [27] com ferroceno. A resina novolaca modificada sintetizada em laboratório foi caracterizada em trabalhos anteriores [7, 64].

4.1.1 Mistura M1 – primeira etapa

Foram utilizados dois métodos de mistura (com Misturadores de bancada e de misturador ultrassom - M1 ou misturador Vortex - M2), conforme Figura 3.3 letras a) + b) ou c), e dois tratamentos térmicos (CR e CL) até 1000°C/5h, conforme Figura 3.4 letras a) e b), em atmosfera redutora, para avaliar a influência na indução a grafitação. Neste tópico procurou-se evidenciar a mistura M1.

Durante a mistura M1 observou-se um leve aquecimento ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) que pode ter afetado na sequência de transformações necessárias à reticulação das resinas novolaca e resol [90].

Os resultados de DRX, foram demonstrados separados por colunas, sendo a do lado esquerdo com o tratamento - CR e a do lado direito com o tratamento - CL. Foram avaliadas as resinas Nv- novolaca comercial, Rc – novolaca sintetizada em laboratório, Rs – resol comercial; para as novolacas sem e com 10 % m. HMTA, como agente de cura.

No difratograma do grafite comercial Graflake F9980, da Figura 2.11 letra c), nota-se que existe um pico tipicamente cristalino, em $2\theta \sim 26^{\circ}$. Já no difratograma do carbono oriundo das resinas puras e com HMTA (com dois tratamentos térmicos até $1000^{\circ}\text{C}/5\text{h}$), da Figura 4.0 letras a) e b), na posição esperada para a estrutura gráfica há halos amorfos, mais alargados, sendo os maiores níveis de organização (NG) para Rc+10% m. HMTA com 15% e Rs com 13%. Corroborando para que os carbonos derivados destas resinas sejam do tipo não grafitizável ou turbostrático, conforme os mostrados na Figura 2.3.

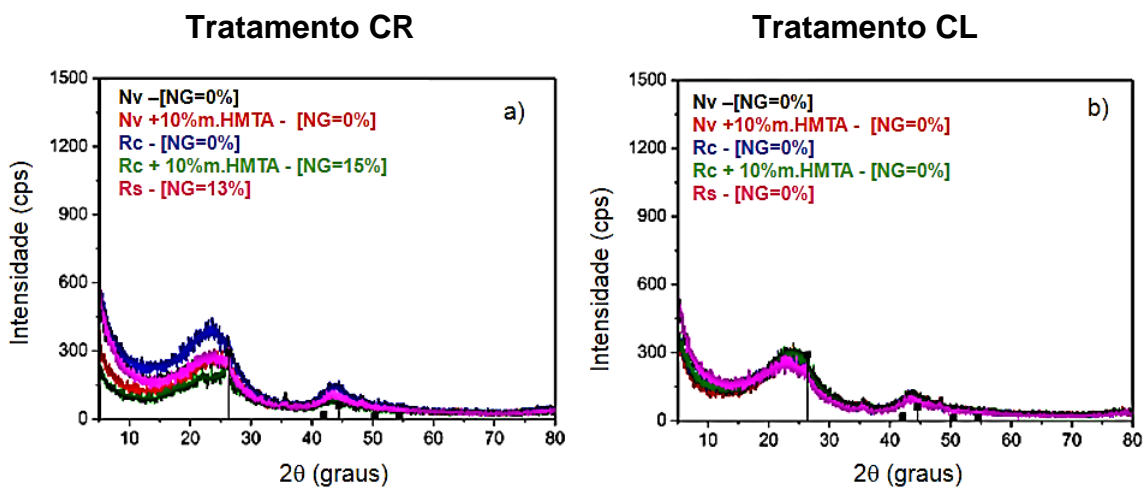


Figura 4.0 – Difratogramas das composições que receberam Tratamentos Térmicos CR e CL até $1000^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, sem e com HMTA, mistura M1, sendo: a) e b) puras.

Fonte: [90].

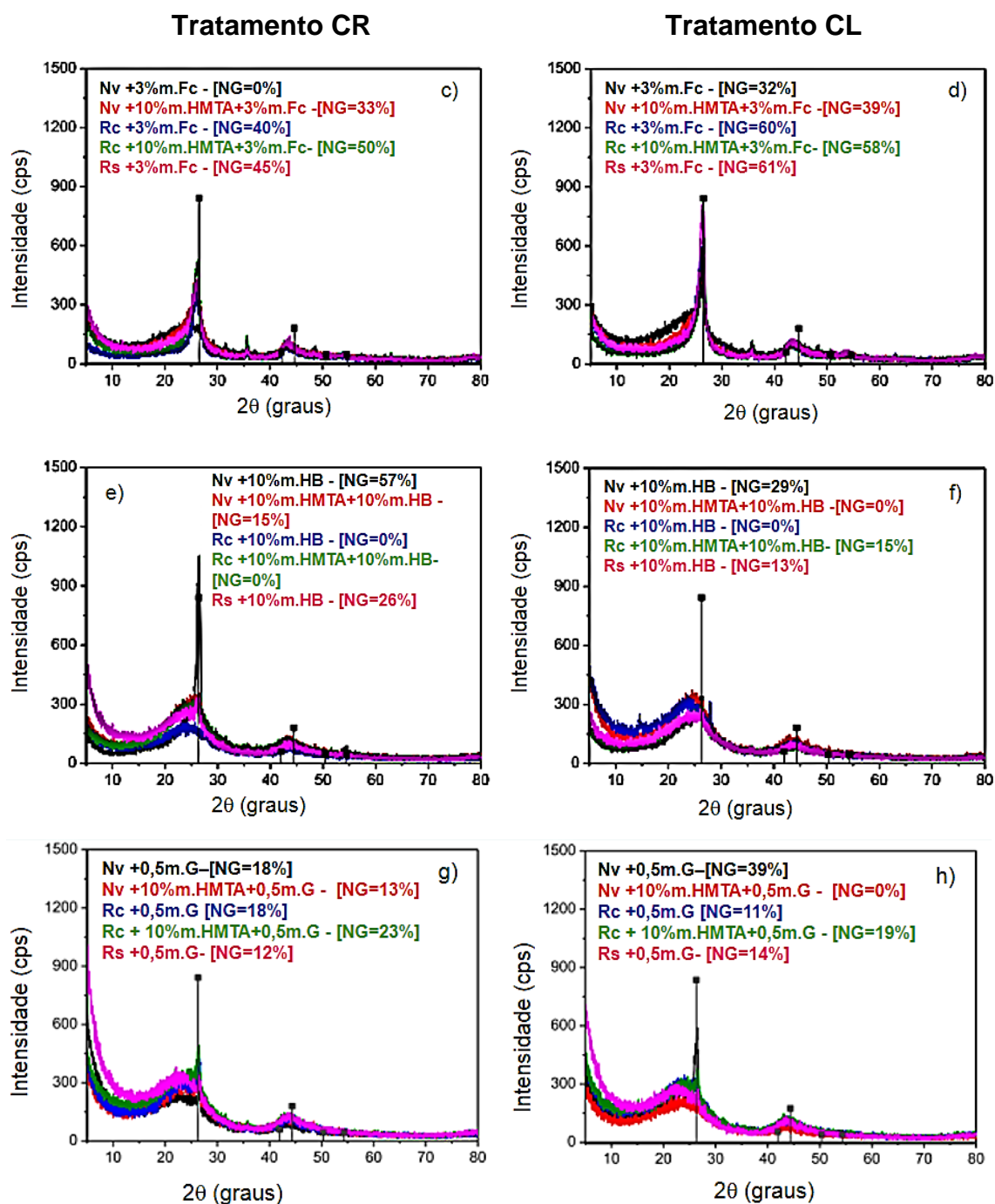


Figura 4.0 – Difrátogramas das composições que receberam Tratamentos Térmicos CR e CL até 1000°C/5h, sem e com HMTA, mistura M1, sendo: c) e d) com Ferroceno (Fc); e) e f) com ácido bórico (HB); g) e h) com grafite esfoliado (G).

Fonte: [90].

Os picos presentes em 31°, 35° e 48° são referentes ao carbeto de tungstênio presente no moinho utilizado para pulverizar as amostras.

Os picos mais estreitos aparecem apenas nas amostras cujos cálculos do nível de organização (NG) deram maiores porcentagens.

Nas amostras apresentadas na Figura 4.0 letras c) e d) o agente foi o ferroceno, corroborando com os trabalhos anteriores que o apontaram como um agente grafitizante de grafitização catalítica, com maiores níveis de organização Rc +10% m. HMTA + 3% m. Fc M1- CR, com NG=50% e Rs + 3% m. Fc- M1 – CL, com NG=61%. O pico em 26° mais intenso e estreito indica que o rearranjo dos planos gráfiticos está acontecendo a nível atômico, portanto, o rearranjo da resina resina resol (Rs) e a interação com o agente Fc está acontecendo melhor na condição CL, mistura M1 [90].

Nesta condição CL, com mistura M1, Figura 4.0 d), na sequencia vem as novolacas sintetizadas (Rc), sem e com HMTA (NG=60 e 58% respectivamente), e depois as novolacas comerciais (Nv), com e sem HMTA (NG=39 e 32% respectivamente) [90].

Nas amostras apresentadas na Figura 4.0 letra a), os difratogramas das resinas puras tratadas termicamente, Nv com e sem HMTA tinham NG=0% e Rs NG=13%, quando comparadas às com adição de ácido bórico, na Figura 4.0 e) e f) apresentaram melhoras no nível de organização (NG). No caso do tratamento CR, Nv +10% m. HB, NG=57%, Nv + 10% m. HMTA +10% m. HB, NG=15%, e Rs+10% m. HB NG=26%. Para tratamento CL (Figura 4.0 letra f), os melhores resultados com agente foram Nv + 10% m. HB, NG=29%, Rc + 10% m. HMTA 10%HB, NG=15% e Rs 10% m. HB, NG=13% [90].

O boro obteve melhores resultados de nível de organização com o tratamento CR e mistura M1, provavelmente devido ao aumento da estabilidade térmica das resinas [90].

Segundo Wang e colaboradores [32-33] boronatos (como benzilboronato, fenilboronato, etc.) podem ser formados pela reação de B-OH com os metilóis (CH₂OH), que devido à transesterificação, o que pode criar novos locais para reticulação, conforme mostrado na Figura 2.10.

Abdalla, Ludwick e Mitchell [35] afirmaram que a substituição dos grupos metilóis das resinas favorece a interação destes grupos com o ácido bórico. Mesmo que quantidades destes ácido estejam presentes fisicamente e não

quimicamente nas resinas após resfriamento das misturas (resina + boro), sob condições controladas de síntese.

Assim, é possível que algumas interações B-OH com metilóis (decorrentes da volatização do fenol, da condensação do B-OH, da esterificação do metilol e outros) [31-33] possam ter ocorrido durante a cura das resinas Nv e Rc contendo ácido bórico [90].

Nas amostras apresentadas na Figura 4.0 letras g) e h) o agente foi o grafite esfoliado, que foi utilizado tanto como fonte de carbono quanto como agente nucleante [36], auxiliando no rearranjo dos carbonos quando a resina é pirolisada. Os melhores resultados para este agente foram Rc+ 10% m. HMTA + 0,5% m. G, com NG=23% para CR e Nv+ 0,5% m. G, com NG=39% para CL [90].

Levando em consideração que o aumento da temperatura pode afetar a energia vibracional e na quantidade de partículas distribuídas, então fatores como o desempenho dos agentes e as condições de processamento podem interferir tanto na geração de carbono não grafítico quanto na indução ao grafítico [90].

A Figura 4.1 mostra a correlação entre níveis de organização e as distâncias interlamelares (d_{002}) calculados pelas Equações B.0 e B.4.

Na Figura 4.1 a) foram comparadas doze resultados para o tratamento CR, tratamento M1, onde há pouca variação de d_{002} , sendo quase lineares após 20% NG, e para HB, conforme demonstrado na Tabela 4.0, a distância é 0,3364nm e NG (57%).

Na Figura 4.1 b) foram comparadas dez amostras para o tratamento CL, para a mistura M1, onde o agente ferroceno foi o que obteve melhores resultados, sendo a distribuição dos pontos da relação entre d_{002} e NG é maior entre as amostras com maior NG (não tendo relação linear de d_{002}), vide Tabela 4.0.

A Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc M1 CL, com NG=58% é a que possui d_{002} 0,3348nm ou o mais próximo ao valor do cristal de grafite (0,3354nm), conforme Tabela 4.0.

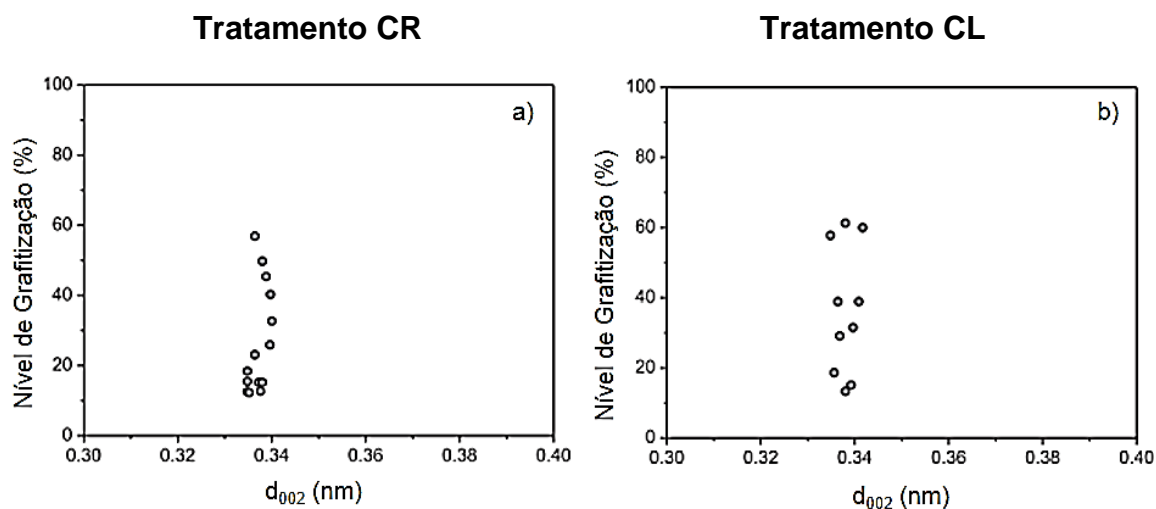


Figura 4.1 – Nível de Organização (NG) calculado em função do d_{002} . As amostras receberam tratamentos CR e CL, até 1000°C/5h.

Fonte: [90].

Tabela 4.0 – Resultados baseados na Difração de Raios-X (DRX) das composições para Primeira Etapa, com M1 e tratamentos térmicos até 1000°C/5h. Fonte:[90].

Composições	Tratamentos Térmicos	NG	L_c (nm)	d_{002} (nm)
Nv +10% m. HB	CR	57	10,37	0,3364
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	CL	39	6,44	0,3409
Rc + 3% m. Fc	CL	60	5,27	0,3417
Rc + 10% m. HMTA +3 m. %Fc	CL	58	12,27	0,3348
Rs + 3% m. Fc	CL	61	11,76	0,3380

4.1.2 Mistura M2 – primeira etapa

Neste tópico procurou-se evidenciar a mistura M2, com ambos os tratamentos térmicos, com mais ou menos patamares (CL e CR), para avaliar a indução a grafitação, conforme Tabela 4.1 e Figura 4.2.

Tabela 4.1 – Resultados baseados na Difração de Raios-X (DRX) das composições para Primeira Etapa, com M2 e tratamentos térmicos até 1000°C/5h. Fonte: [90].

Composições	Tratamentos Térmicos	NG	L_c(nm)	d₀₀₂(nm)
Nv +10% m. HB	CR	23	9,87	0,3401
Nv +10% m. HB	CL	39	11,68	0,3397
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	CR	18	7,12	0,3428
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	CL	19	5,90	0,3423
Rc + 3% m. Fc	CL	45	6,12	0,3421
Rc + 10% m. HMTA +3% m. Fc	CL	29	13,29	0,3409
Rs + 3% m. Fc	CR	18	14,56	0,3415
Rs + 3% m. Fc	CL	16	15,37	0,3423

A Tabela 4.1 e a Figura 4.2 mostram os níveis de organização (NG), os tamanhos de cristalito (L_c) e as distâncias interlamelares (d₀₀₂) calculados para a mistura M2, conforme mesmo método utilizado para a outra mistura. As composições Nv + 10% m. HB - CL e Rc + 3% m. Fc – CL, com M2, foram as que obtiveram maiores níveis de organização, 39% e 45% respectivamente.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.0 e 4.1, para ambas as misturas M1 e M2, apresentam carbonos com L_c entre 6 e 20 nm e os d_{002} entre 0,338 e 0,342 nm, classificados Oya e Marsh [62], como turbostráticos.

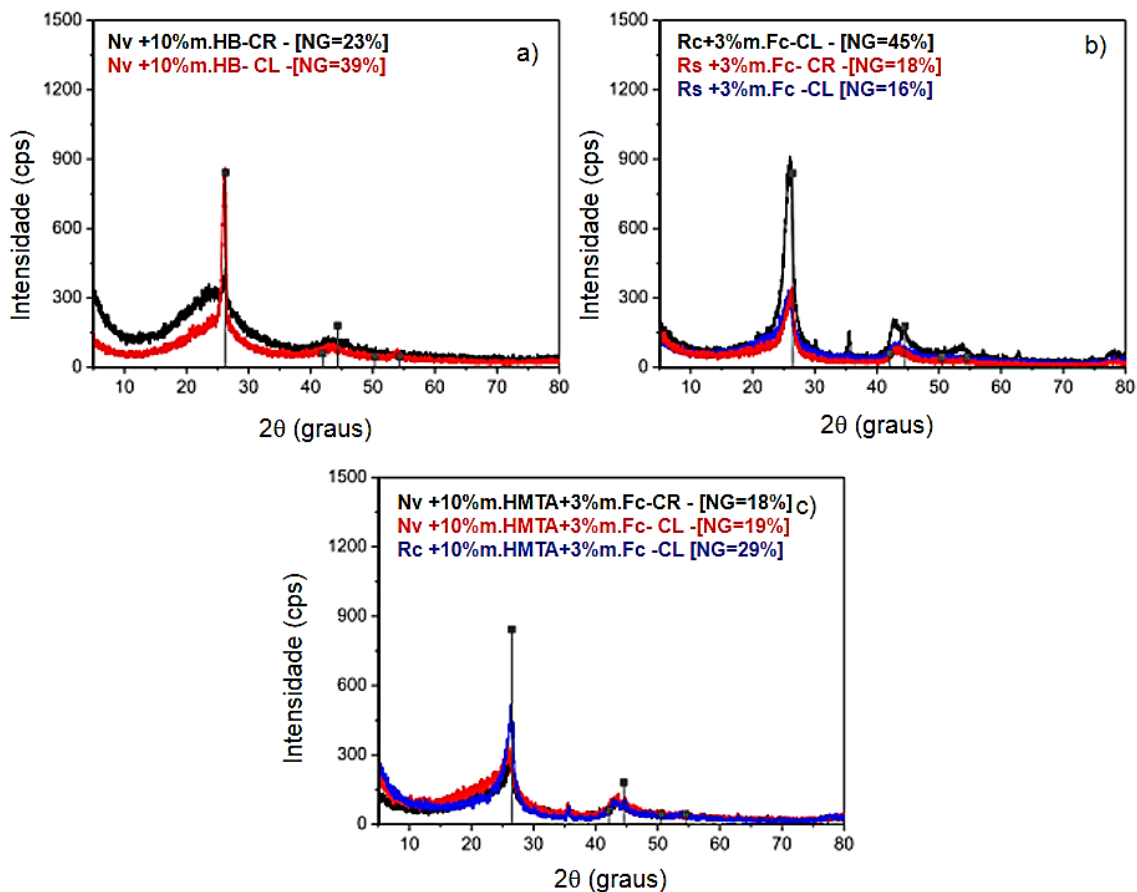


Figura 4.2 – Difratogramas das composições de resinas com agentes: a) ácido bórico (HB), b) ferroceno (Fc) e c) HMTA com ferroceno (Fc), com M2, com tratamentos CR e CL conforme indicados, até $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$, em atmosfera redutora. Fonte: [90].

Comparando-se a Figura 4.0 com a Figura 4.2 percebe-se que o pico em 26° foi afetado pelo tipo de mistura, diminuindo a intensidade para a mistura M2.

A mistura M2 proporcionou maior homogeneização das amostras, porém a temperatura subiu um pouco mais, $\sim 15^\circ\text{C}$, que a mistura M1, $\sim 5^\circ\text{C}$, o que pode ter acelerado algumas reações referentes à cura das resinas [90], provavelmente deixando as moléculas mais rígidas, não permitindo os rearranjos necessários à indução a grafitação.

As amostras Rc + 3% m. Fc e Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc apresentaram emissões de voláteis durante o tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$, no tratamento

CR, abrindo os cadinhos de alumina e sofrendo contaminação pelo coque, não sendo consideradas nas análises.

4.1.3 Comparações entre DRX e espectroscopia Raman

As medidas de Difração de raios-X (DRX) tem um volume maior no porta amostras e, quando em pó, não tem orientação preferencial dos micro cristais já que dispersam randomicamente as partículas enquanto que para a Espectroscopia Raman a área cujo laser incide tem um volume muito menor de material (cerca de pouco micrometros de largura e ~100 nm de profundidade). Sendo assim, os efeitos de orientação não podem ser completamente eliminados e a quantidade de sinais relativos às diferentes partículas são avaliados durante a Espectroscopia Raman [141].

A Figura 4.3 a) apresenta três pontos onde foram feitas as análises Raman no material gráfico de referência, grafite Graflake® 9980, com pureza > 99%, da Nacional de Grafite, Brasil, vide Figura 2.11.

A Figura 4.3 b) mostra os três espectros Raman dos pontos marcados, escolhidos aleatoriamente, identificando que as bandas G são bem definidas e que o material está coerente com o indicado pelo fornecedor.

A intensidade da banda D depende do comprimento de onda do laser para uma variedade de materiais de carbono. Sendo assim, os diferentes comprimentos podem mostrar diferentes pontos ao longo da curva de dispersão dos fônons. A presença de bandas com desordem do carbono sp^2 é causada pela redução da simetria da rede do grafite perto das bordas ou perto de um outro átomo [145].

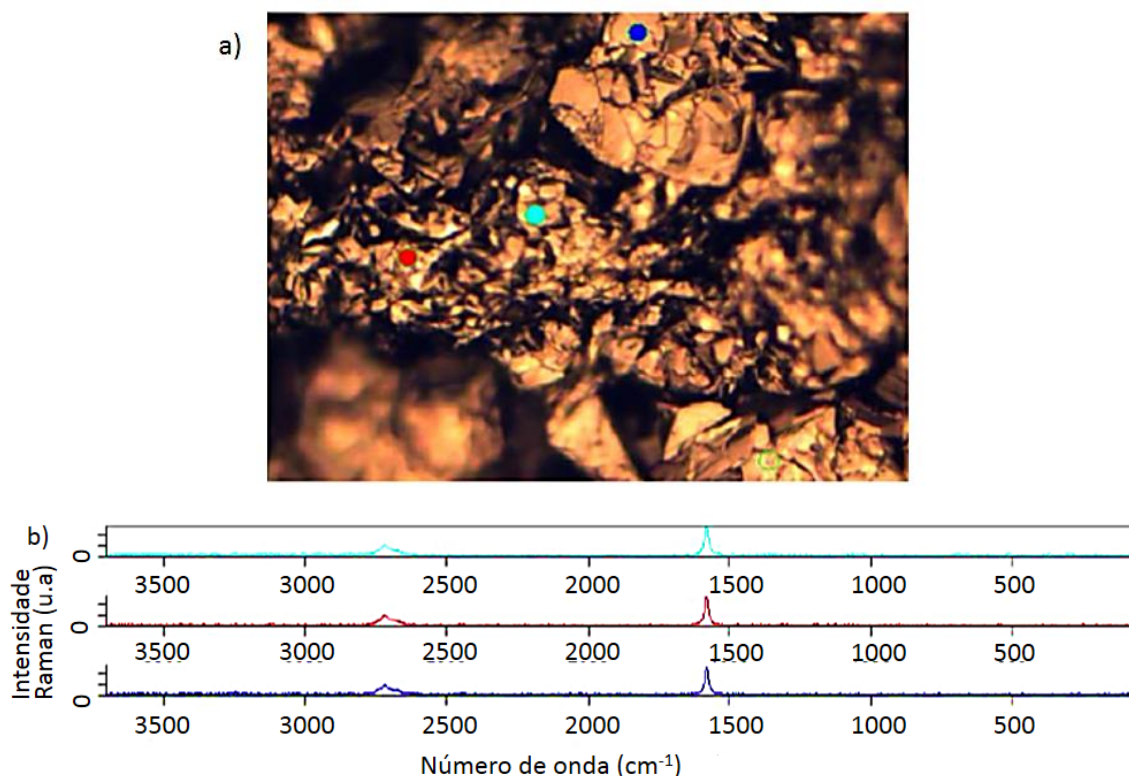


Figura 4.3 – Para grafite Graflake® 9980, da Nacional de Grafite: a) micro Raman indicando três pontos aleatórios onde foi feita a Espectroscopia Raman; b) resultados Raman nos três pontos indicados da amostra.

Fonte: [90].

O Raman depende também da história térmica do material a ser analisado, pode depender da espessura da camada da amostra produzindo o espectro, variando com o tamanho dos cristalitos e o aumento da impureza e da vizinhança de moléculas afetada interferindo na banda D [146].

As mesmas composições das Tabelas 4.0 e 4.1 e as resinas puras foram avaliadas através da comparação dos níveis de organização obtidos pela DRX, e das razões I_D/I_G e $I_G/(I_D+I_G)\%$ obtidas por Espectroscopia Raman, gerando a Tabela 4.2.

Utilizando Espectroscopia Raman, a razão I_D/I_G é a mais comum para indicar o nível de defeitos do material de carbono e também pode ser utilizado para comparar as amostras entre si [90], por este motivo, as composições com intensidade de banda D (I_D) menores, a razão I_D/I_G menor e razão $I_G/(I_D+I_G)\%$ maior, deveriam possuir melhores níveis de organização calculados pela DRX.

Tabela 4.2 – Resultados comparados de Difração de Raios-X (DRX) e Raman das composições para Primeira Etapa, com M1 ou M2.

Fonte: [90].

Composições	Procedi mentos de misturas	Trata mentos Térmicos	DRX			Raman	
			NG	I _D /I _G	I _G / (I _D +I _G) %		
Nv pura	-	CR	0	2,57	28,02		
Nv +10% m. HB	M1	CR	57	3,78	20,91		
Nv +10% m. HB	M2	CR	23	2,12	32,05		
Nv pura	-	CL	0	3,35	22,97		
Nv + 3% m. Fc	M1	CL	32	2,75	26,68		
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M1	CL	39	3,34	23,06		
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M2	CL	19	2,82	26,15		
Rs pura	-	CR	13	3,90	20,42		
Rs + 3% m. Fc	M1	CR	45	2,48	28,73		
Rs + 3% m. Fc	M2	CR	18	2,91	27,32		
Rs pura	-	CL	0	2,22	31,01		
Rs + 3% m. Fc	M1	CL	61	3,25	25,13		
Rs + 3% m. Fc	M2	CL	16	2,98	26,84		
Rc pura	-	CL	0	2,49	28,67		
Rc + 3% m. Fc	M1	CL	60	3,54	23,49		
Rc + 3% m. Fc	M2	CL	45	3,46	22,44		
Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M1	CL	58	3,50	22,23		
Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M2	CL	29	4,08	19,67		

As composições da Tabela 4.2 com estas características, ou seja, com resultados das técnicas DRX e Raman proporcionais são: Nv pura comparada a Nv + 3% m. Fc M1 ambas CL; Rs pura comparada a Rs + 3% m. Fc M1 ambas CR; Rs + 3% m. Fc comparadas em ambas as misturas e CR; e Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc. comparadas em ambas as misturas e CL.

Por envolverem fenômenos físicos diferentes atribuídos a cada uma destas técnicas (DRX e Raman), as técnicas são consideradas complementares.

Na Tabela 4.2 estão relacionadas os NG calculados através da DRX e as razões razão I_D/I_G e $I_G/(I_D+I_G)$ obtidos através de Raman.

Os resultados obtidos por Raman e DRX são inversamente proporcionais para as composições: Nv + 10% m. HB comparadas em ambas as misturas e CR; Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc comparadas em ambas misturas e CL; e Rs + 3% m. Fc comparadas em ambas as misturas e CL.

Apenas para a composição Rc + 3% m. Fc comparadas em ambas misturas e CL o NG foi proporcional a razão $I_G/(I_D+I_G)\%$ e inversamente proporcional a razão I_D/I_G . As interpretações da espectroscopia Raman podem ser ambíguas devido às especificidades de suas atribuições de bandas, larguras, intensidades e razões para cálculo. O ruído de fundo e as sobreposição também são fatores que dificultam a identificação das bandas D e G [141, 147-148].

Cuesta e colaboradores [141] defendem que sempre que possível seja utilizada a DRX.

4.1.4 Comparações entre DRX e análise termogravimétrica

Algumas composições tratadas a 1000°C/ 5h que foram analisadas por DRX, e tiveram seus níveis de organização e L_c calculados, foram avaliadas por análise Termogravimétrica, de 30 a 800°C, em ambiente de ar sintético. A Figura 4.4 e a Tabela 4.3 comparam os resultados.

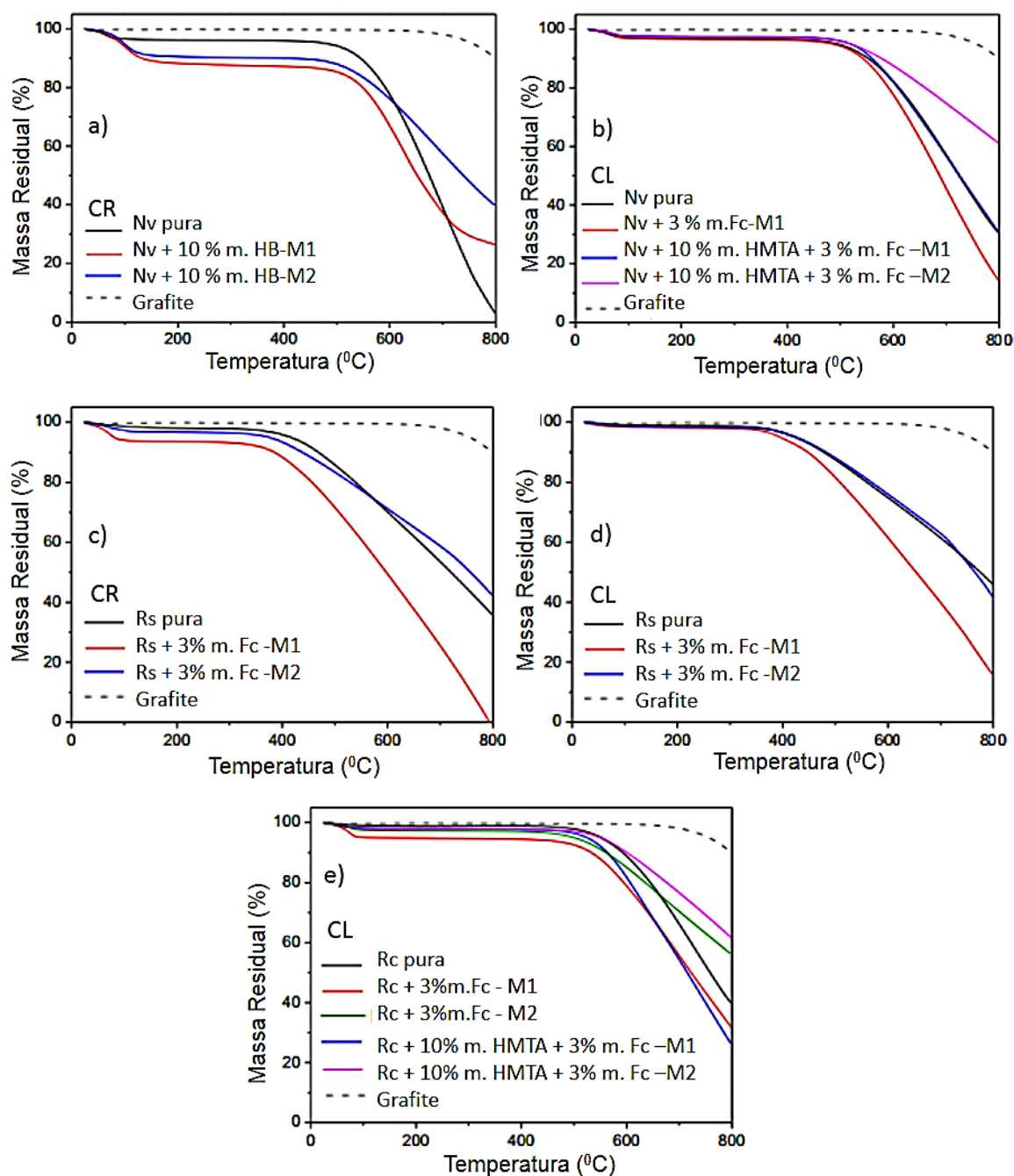


Figura 4.4 – Massa residual da TGA, de 30-800°C, em ar sintético para grafite comparado às composições: a) Nv pura e com ácido bórico (HB) - CR, b) Nv pura e com ferroceno (Fc), sem e com HMTA - CL, c) Rs pura e com ferroceno – CR, d) Rs pura e com ferroceno – CL e e) Rc pura com ferroceno e sem e com HMTA; todas com misturas M1 e M2 indicadas, previamente tratadas a 1000°C/5h. Fonte: [90].

Tabela 4.3 – Resultados comparados de Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA) das composições para Primeira Etapa, com M1 ou M2. Fonte:[90].

Composições	Procedimentos de misturas	Tratamentos Térmicos	DRX		TGA a 800°C (%)
			NG	L _c (nm)	Massa residual
Nv pura	-	CR	0	-	3
Nv +10% m. HB	M1	CR	57	10,4	26
Nv +10% m. HB	M2	CR	23	9,9	40
Nv pura	-	CL	0	-	31
Nv + 3% m. Fc	M1	CL	32	7,5	14
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M1	CL	39	6,4	31
Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M2	CL	19	5,9	61
Rs pura	-	CR	13	8,7	36
Rs + 3% m. Fc	M1	CR	45	10,3	0
Rs + 3% m. Fc	M2	CR	18	14,6	42
Rs pura	-	CL	0	-	46
Rs + 3% m. Fc	M1	CL	61	11,8	16
Rs + 3% m. Fc	M2	CL	16	15,4	42
Rc pura	-	CL	0	-	40
Rc + 3% m. Fc	M1	CL	60	5,3	32
Rc + 3% m. Fc	M2	CL	45	6,1	56
Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M1	CL	58	12,3	26
Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	M2	CL	29	13,3	62

Para os carbonos obtidos pela indução a grafitação de resinas fenólicas outra caracterização importante é quanto a sua resistência à oxidação e, para isto foi utilizada a técnica de Análise Termogravimétrica, sendo que quanto maior a massa residual no cadinho, após o tratamento térmico, seria mais resistente às condições desejadas à aplicação em refratários.

Estudos [33, 149-150] sugerem que a oxidação seja maior no eixo “c”, no sentido interlamelar, afetando o comportamento do material ao longo do tempo. Porém defeitos na rede podem ser gerados quando átomos estranhos como o oxigênio são ligados a borda das folhas e/ou deslocamentos da rede de

hexágonos de carbono, e quando estas ligações são quebradas, levam a rupturas na rede grafítica [151].

A Figura 4.4 apresenta resultados de massa residual (até 800°C) de algumas composições (variando agentes, misturas e tratamentos térmicos conforme indicado) comparadas ao grafite (linha pontilhada). A menor redução de massa foi a do grafite, com o início da oxidação (*onset*) em ~700°C, demonstrando sua menor susceptibilidade à oxidação. O início da oxidação para o carbono oriundo das resóis inicia-se em ~380°C e das novolacas ~500°C [90].

As massas residuais da composição Nv + 10% m. HMTA (pré-tratada a 1000°C/ 5h, utilizando patamares de tratamento térmico diferentes deste estudo), e do grafite comercial Graflake® F99880, da Nacional de Grafite, foram avaliadas anteriormente por Bitencourt [27] com a mesma metodologia deste estudo, com atmosfera ar sintético até 1000°C. O *onset* do grafite também foi ~700°C e da Nv + 10% m. HMTA (1000°C/ 5h) também foi ~500°C.

Na Tabela 4.3, fixando o tratamento térmico e comparando as misturas, fixando CR para Nv + 10% m. HB e para Rs + 3% m. Fc, a mistura M1 tem maior NG. Fixando CL para Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc, para Rs + 3% m. Fc, para Rc + 3% m. Fc e para Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc, a mistura M1 tem maior NG.

Na Tabela 4.3 para a mesma composição com mesmo tratamento térmico, variando apenas a mistura, o NG foi inversamente proporcional à massa residual das amostras.

A Tabela 4.3, apresenta os L_c entre 6 e 20nm. Caracterizando os materiais de carbono como turbostráticos, assim como os apresentados nas Tabelas 4.0 e 4.1.

O ácido bórico mostrou-se um agente com bons resultados como antioxidante, resultando em massa remanescente, de 26 e 40%, nas resinas com HB quando comparadas à resina pura, vide Figura 4.4 a), com 3%.

No caso de uso em refratários, a fase B_2O_3 , que se funde a temperaturas superiores a 325°C [35], poderia preencher poros abertos e cobrir a superfície do pó prevenindo contra a entrada de oxigênio e sua dispersão reagindo com o

carbono, o que melhoraria a resistência à oxidação durante o aquecimento além de favorecer a grafitação da resina [90].

Algumas resinas puras (Rs – CL e Rc - CL) ou que utilizaram o agente ferroceno (Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc M2 – CL, Nv + 10% m. HMTA + 3% m. Fc M2 – CL, Rc + 3% m. Fc M2 – CL, Rs + 3% m. Fc M2 – CR e CL) tiveram massas residuais iguais ou maiores que as com o uso de boro.

A Tabela 4.3 apresenta as composições que receberam ferroceno através da mistura M1 perderam mais massa que as resinas puras. Enquanto as que receberam misturas M2, perderam menos massa. Com exceção da Rs pura CL que teve uma leve melhora na resistência à oxidação que a com o ferroceno CL M2.

Outra caracterização possível é quanto a um segundo tratamento térmico, se ajudaria a induzir a grafitação. Estas avaliações a 1400°C/5h levam em consideração que as composições estudadas podem ser utilizadas como ligantes em refratários (MgO-C) e que a temperatura de trabalho deles é entre 1400-1700°C e uma qualidade desejada destes materiais é que sejam organizados na microestrutura resultante [90].

4.1.5 Comparação entre temperaturas de tratamento térmico a 1000°C/5h e segundo tratamento térmico a 1400°C/5h – primeira etapa

As melhores composições até o momento receberam um primeiro tratamento até 1000°C/5h e um segundo tratamento térmico, com os mesmos patamares isotérmicos utilizados até 1000°C/5h e mais um patamar de 1400°C/5h, todos em ambiente redutor.

Na Figura 4.5 percebe-se um aumento nos níveis de organização, especialmente relativo ao pico em aproximadamente 26°, que se torna mais intenso.

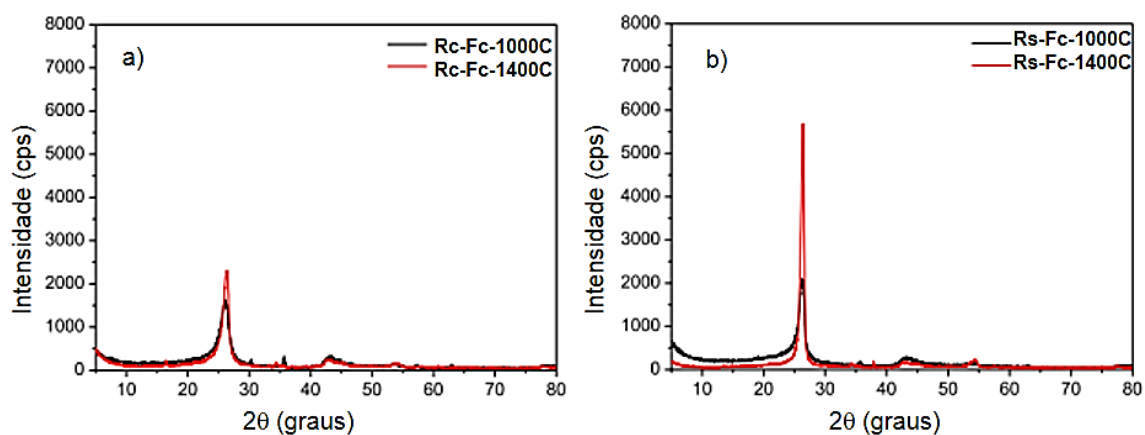


Figura 4.5 – Difratomogramas das composições de resinas Rc e Rs com ferroceno, com M1, com tratamento CL, até 1000°C/5h e com segundo tratamento até 1400°C/5h em atmosfera redutora.

Fonte: [90].

Tabela 4.4 – NG das melhores composições da Primeira Etapa, com mistura M1, que receberam Tratamento Térmico 1000°C/5h e com segundo tratamento até 1400°C/5h em atmosfera redutora.

Fonte: [90].

Composições	Temperatura máxima de TT (°C)	Tratamentos Térmicos	DRX
			NG(%)
Nv +10% m. HB	1000°C	CR	57
Nv +10% m. HB	1400°C	CR	62
Rs + 3% m. Fc	1000°C	CL	61
Rs + 3% m. Fc	1400°C	CL	65
Rc + 3% m. Fc	1000°C	CL	60
Rc + 3% m. Fc	1400°C	CL	62
Rc + 10% m.HMTA + 3% m. Fc	1000°C	CL	58
Rc + 10% m. HMTA + 3% m. Fc	1400°C	CL	60

Na Tabela 4.4 estão apresentadas as 7 amostras com maior nível de organização (NG), enfatizando que todas utilizaram o procedimento de mistura M1 e apenas para o agente H_3BO_3 (HB) foi utilizado o tratamento térmico CR.

Na Primeira Etapa, as resinas escolhidas como ligantes (resol e novolaca comerciais e novolaca sintetizada em laboratório) com os procedimentos de mistura, tratamentos térmicos e agentes selecionados (ferroceno, ácido bórico e grafite esfoliado) obtiveram melhora nos níveis de organização após os tratamentos térmicos tanto a $1000^\circ C/5h$ quanto a $1400^\circ C/5h$, em ambiente redutor, se comparados aos níveis, NG~32,3%, obtidos por Bitencourt [27].

Em geral, nas condições propostas neste trabalho, para esta técnica (DRX), os melhores NG para ferroceno foram obtidos com o tratamento térmico CL até $1000^\circ/5h$ (gerando NG de 58 a 61%) e para ácido bórico foi obtido com o tratamento térmico CR até $1000^\circ/5h$ (NG de 57%), todos com mistura M1 [90].

A ação do ferroceno depende da geração de nanopartículas de ferro e óxidos de ferro a altas temperaturas, o que favorece a interação do carbono com a superfície destas nanopartículas e o seu rearranjo em formato grafítico, e os NG, para este agente, foram melhores com tratamento térmico CL. O ácido bórico foi promissor para a resina novolaca comercial sem HMTA e com CR [90].

De acordo com os resultados das técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Análise Termogravimétrica da Primeira Etapa, tanto ferroceno (Fc) quanto ácido bórico (H_3BO_3) tiveram bons resultados para indução a grafitação de resinas fenólicas. Sendo que o grafite esfoliado também apresentou melhoras quando comparado a resina pura, porém menos que os dois outros agentes.

Tanto os processos de mistura quanto os tratamentos térmicos podem afetar o grau de indução a grafitação das amostras, a influência deste primeiro foi avaliado na Segunda Etapa.

4.2 Segunda Etapa – Avaliação sobre a Influência do Processo de Mistura

Na Segunda Etapa, procurando entender melhor as diferenças entre as duas misturas utilizadas na Primeira Etapa (M1 e M2).

Como a maioria das amostras com altos níveis de organização foi obtida com o agente ferroceno e o tratamento térmico com mais patamares, CL, até 1000°C/5h, em ambiente redutor, optou-se por comparar apenas as duas resinas novolaca (comercial e sintetizada em laboratório), com ambas as misturas com estes procedimentos.

4.2.1 Caracterização das amostras tratadas termicamente a 200°C ou 400°C – segunda etapa

As amostras (Rc, Rc+3% m. Fc, Nv e Nv+3% m. Fc) receberam os tratamentos térmicos conforme indicados na Figura 3.5. Seus espectros de ^{13}C -RMN coletados no estado sólido, estão apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7 baseados nas atribuições descritas na Tabela 4.5.

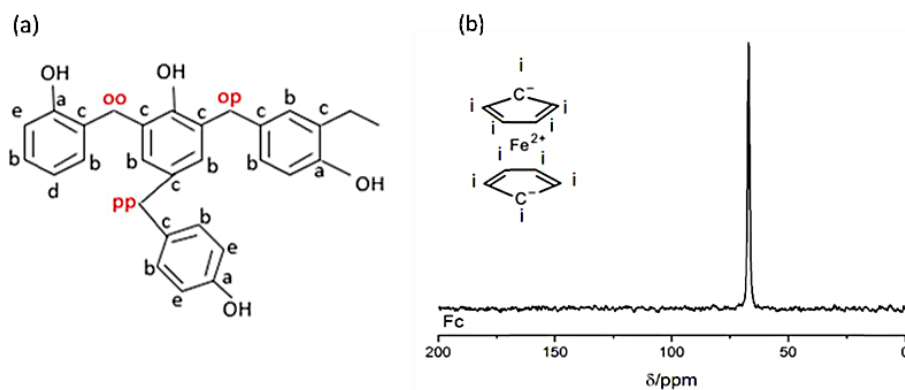


Figura 4.6 – Modelos de estruturas químicas consideradas para atribuição dos dados de ^{13}C -RMN, sendo: a) resina fenólica e b) ferroceno.

Fonte: Adaptado de [143, 152].

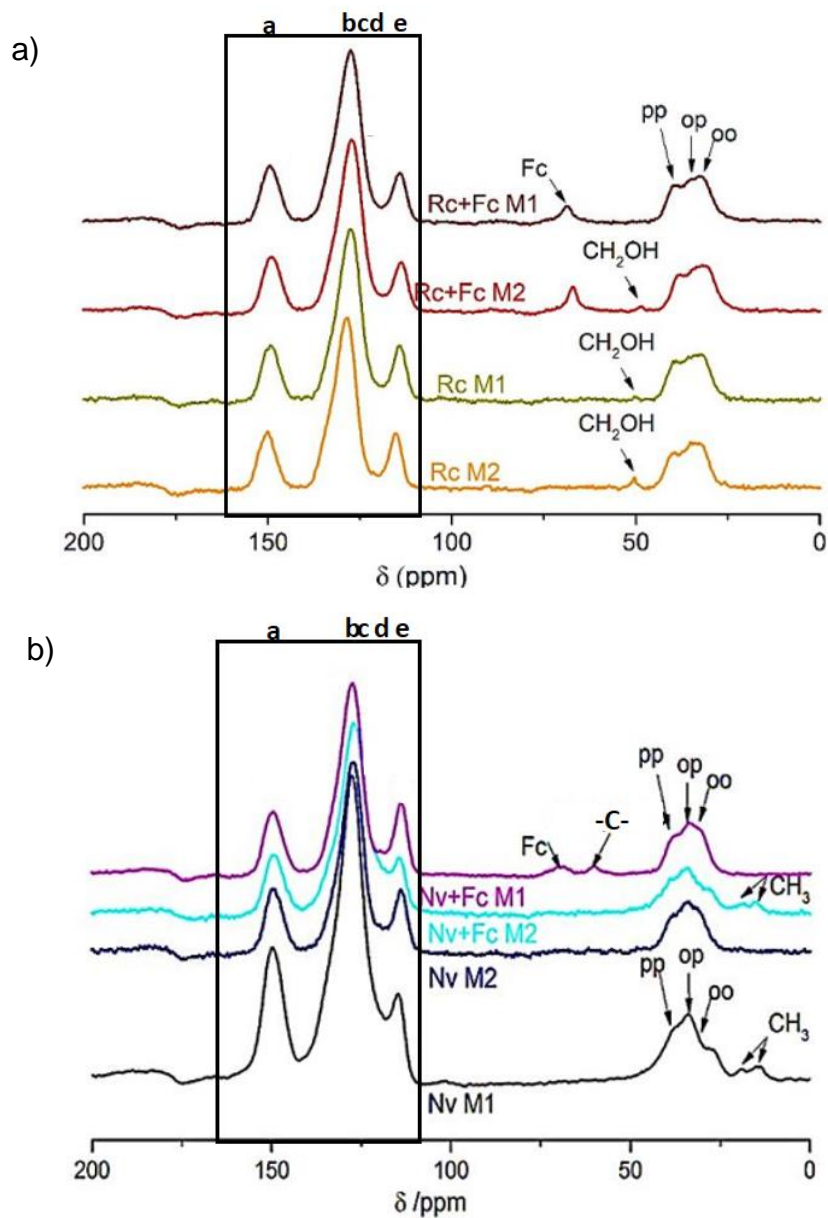


Figura 4.7 - Espectros ^{13}C -RMN para: a) Rc tratadas a 200°C (TT1Rc) e b) Nv tratadas a 400°C (TT1Nv), preparadas com as misturas M1 e M2, conforme indicado.

Fonte: [143].

Tabela 4.5 – Deslocamentos químicos (δ) conforme Modelo de Estrutura de Resina Fenólica considerada para ^{13}C -RMN.

Fonte: Adaptado de [143-144, 152].

Descrição	Carbono	δ (ppm)
Carbono fenólico hidroxi-substituído	a	150
Carbono aromático <i>-meta</i> não substituído	b	130
Carbono aromático substituído por metileno	c	125
Carbono aromático <i>-para</i> não substituído	d	120
Carbono aromático <i>-orto</i> não substituído	e	115
Carbono aromático ciclopentadienila não substituído	Fc	70
Carbono carbinólico residual	-C-	60
Ponte de metileno na posição <i>-para -para</i>	pp	40
Ponte de metileno na posição <i>-orto -para</i>	op	35
Ponte de metileno na posição <i>-orto -orto</i>	oo	30
Grupo metil que pode estar ligado a cadeia de carbono	CH_3	16 e 20

A Figura 4.7 a) apresenta as resinas novolaca sintetizadas com e sem a adição de ferroceno em ambas as misturas (M1 e M2). Para estas resinas, os resultados podem ser separados em três regiões principais de deslocamentos químicos (δ), sendo que entre 150 e 115 ppm são relacionados aos anéis fenólicos (carbonos substituídos ou não substituídos); entre 30-40 ppm são atribuídos às pontes metilênicas ($-\text{CH}_2$) nas posições orto-orto, para-para e orto-para (oo, pp, op); e em torno de 50 ppm à formação de grupos metilóis ($-\text{CH}_2\text{OH}$) [64, 152]. Além do ferroceno na posição 70 ppm, de acordo com a Figura 4.6 b).

A amostra Rc+Fc na mistura M1 não apresentou grupo metilol, conforme esperado, significando que estes grupos foram convertidos em pontes metilênicas e aumentaram a reticulação da rede polimérica [143].

A Figura 4.7 b) referente as novolacas comerciais, podem ser divididas em quatro grupos principais de deslocamentos químicos (δ) referentes a resina, além do ferroceno. Dois deles descritos para a resina novolaca sintetizada (dos anéis fenólicos, entre 150 e 115 ppm, e das pontes metilênicas, entre 30-40 ppm), não aparecendo os grupos metilóis para as comerciais, e aparecendo dois grupos

diferentes, o referente ao grupo metil (-CH₃), com deslocamentos químicos entre 16 e 20 ppm, e o atribuído ao carbono (-C- com deslocamento químico em 60 ppm) [143].

Para a amostra Nv+3% m. Fc com a mistura M2 o ferroceno possivelmente não tenha aparecido devido à relaxação do material ter sido rápida, dentro do chamado “*dead time*” do equipamento, limitando a sua detecção. Destacando que há diferenças entre as novolacas comerciais puras quanto a presença de grupos –metil, aparecendo para Nv+ 3% m. Fc com M1 e não aparecendo para Nv+ 3% m. Fc com M2.

Com a adição do ferroceno, a Nv+ 3% m. Fc com M2 detecta o deslocamento químico referente ao grupo –metil. Para a Nv+ 3% m. Fc com M1 os deslocamentos químicos apresentam intensidades maiores para as pontes metilênicas nas posições –*orto-para* (δ em 35 ppm), não apresentam o grupo –metil, e apresentam o carbono –C-, além da presença do ferroceno, podendo ser atribuídas as estruturas como a demonstrada na Figura 4.8.

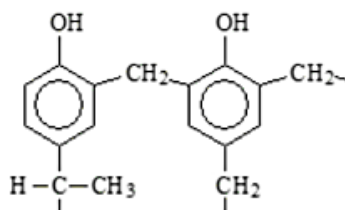


Figura 4.8 – Sugestão de estrutura de resina fenólica sem HMTA, baseado em Omori, Nagashima e Yajima. Fonte: Adaptado de [29, 143].

Uma hipótese é que a mistura M1 possa resultar em uma melhor organização da estrutura polimérica da resina e que as pontes metilênicas, nas posições –*orto*, possam conferir maior mobilidade ao carbono para se organizar quando exposto a altas temperaturas. Para a mistura M2, nas Nv + 3% m. Fc que receberam tratamento térmico até 400°C, percebe a mudança nas intensidades dos deslocamentos químicos entre 115 e 120 ppm (eles representam o anel fenólico com posições substituídas ou não substituídas), que não devem ter se organizado tanto quanto com a mistura M1 [143].

Comparando a Figura 4.7 letras a) e b) quanto ao deslocamento químico referente ao ferroceno, as intensidades para as novolacas sintetizadas em laboratório (Rc+3% m. Fc, tanto M1 quanto M2) são maiores que a comercial (Nv

+ 3% m. Fc M1), o que sugere que para esta a interação química é menor entre a Nv e o Fc, confirmando com a presença do grupo $-CH_3$ e do carbono $-C-$ (Figura 4.7 b)).

As resinas com estrutura mais linear, com menores quantidade de ligações cruzadas são mais grafitizáveis ao passar por tratamento térmico [64, 76], necessitando menor energia de ativação. Há um balanço entre a formação das pontes metilênicas e a reticulação, evitando o impedimento estérico, impedindo a oxidação e ampliando a resistência à degradação durante o aquecimento e auxiliando na reorganização de carbono.

Apresenta-se então a correlação entre os resultados da RMN e as caracterizações para as amostras feitas após tratamento a $1000^\circ C$.

4.2.2 Caracterização das amostras tratadas termicamente a $1000^\circ C/5h$ – segunda etapa

Na Figura 4.9 estão os resultados de Difração de Raios-X (DRX) das resinas novolaca sintetizada em laboratório pura (Rc) e com ferroceno (Rc + 3% m. Fc), novolaca comercial pura (Nv) e com ferroceno (Nv+ 3% m. Fc), em ambas as misturas M1 e M2 (Figura 3.3), com tratamento térmico CL até $1000^\circ C/5 h$ (Figura 3.4a).

As amostras puras apresentam perfis de DRX de fase amorfa, caracterizados por halos alargados próximos às regiões dos picos grafíticos. Pequenos picos, com letra W, são referentes a fase de carbeto de tungstênio e aparecem devido ao uso do moinho para pulverizar as amostras [143].

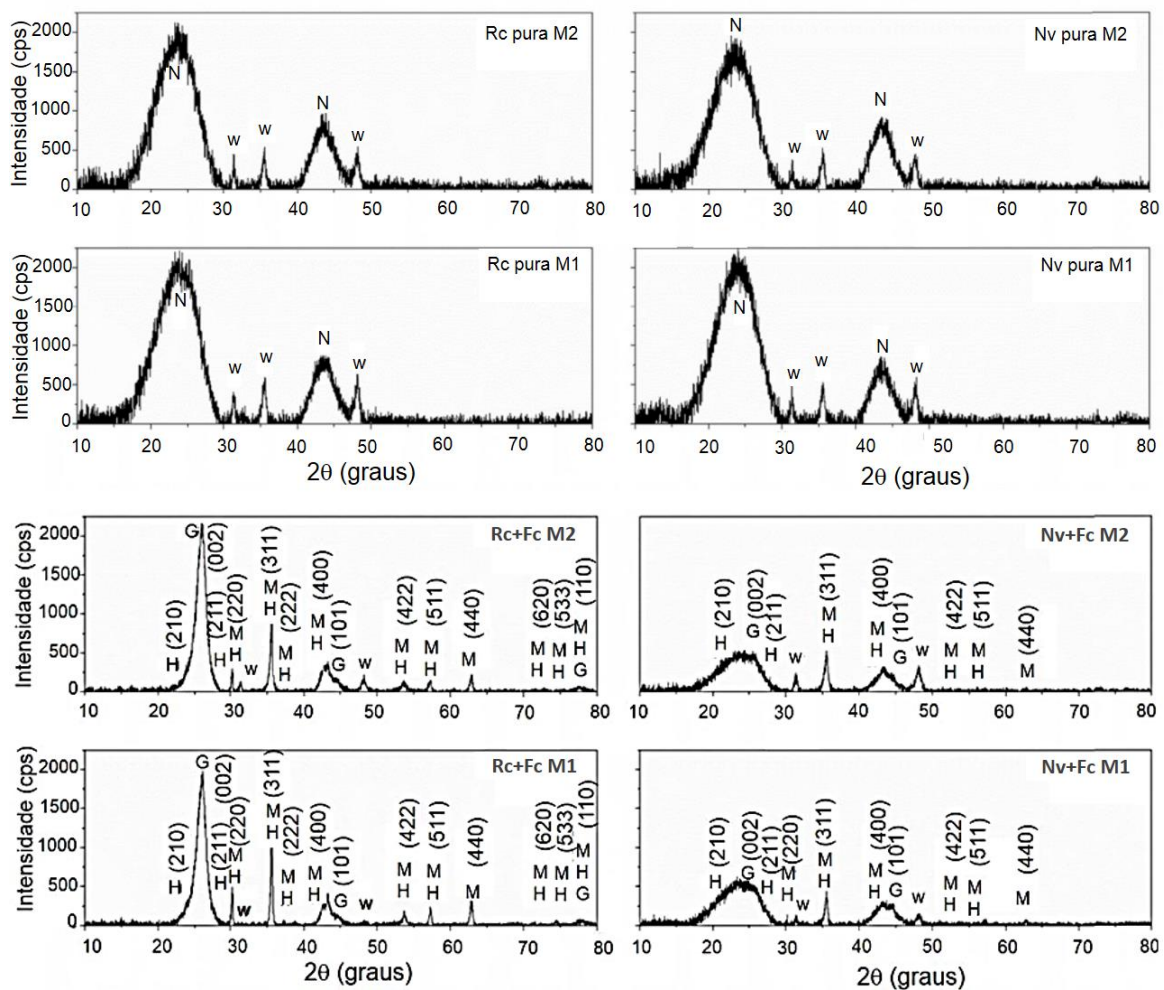


Figura 4.9 – DRX das resinas puras e com ferroceno, tratadas a 1000°C/5h, em ambiente redutor, com ambas as misturas (M1 e M2), conforme indicado, sendo N= não grafítico (ou turbostrático); G= grafítico; H= hematita (Fe_2O_3); M= magnetita (Fe_3O_4) e W= carbeto de tungstênio.

Fonte: [143].

Os perfis de DRX das amostras Nv+3% m. Fc, começam a aparecer picos cristalinos e estreitamentos, devido ao uso de agente, embora haja alargamento próximos dos picos grafíticos torno de 26°, representando organização intermediária entre materiais amorfos e grafíticos, e podendo ser classificados como turbostráticos, segundo Oya e Marsh [62].

Os perfis de DRX obtidos pelas amostras Rc+3% m. Fc., em ambas as misturas (M1 e M2), possuem picos mais intensos e estreitos nas fases grafíticas

são similares aos classificados também como como turbostráticos por Oya e Marsh [62], porém com maior grau de organização que as anteriores.

Os níveis de organização das amostras puras foram menores que das resinas com ferroceno confirmando a eficiência da rota de grafitação catalítica, das misturas M1 e M2 e do tratamento térmico CL até 1000°C/5h com atmosfera redutora [143].

Bitencourt e colaboradores [91] utilizaram o ferroceno em novolaca comercial, com tratamento térmico a 1000°C/5 h, em ambiente redutor, e encontraram um material contendo fases de carbono e fase magnetita (Fe_3O_4), vide Figura 2.14 a). Este estudo encontrou além da magnetita, a hematita (Fe_2O_3), especialmente na resina novolaca sintetizada em laboratório, Figura 4.9.

Estes óxidos em maior quantidade, em tratamentos térmicos a altas temperaturas, podem estar sendo causados pela interação dos grupos metilol (CH_2OH) com o ferroceno a temperaturas inferiores (vistos na Figura 4.7 a)).

A Tabela 4.6 traz os cálculos de nível de organização (NG), as distâncias d_{002} e o L_c , onde as amostras Rc+3% m. Fc possuem maiores níveis de organização que as amostras Nv+3% m. Fc, ambas as misturas (M1 e M2).

Tabela 4.6 – NG das composições da Segunda Etapa, com mistura M1, que receberam Tratamento Térmico 1000°C/5h, com níveis de organização (NG), distâncias interplanares (d_{002}), tamanho do cristalito (L_c) e 2θ .

Fonte: [143].

Composições	NG	$d_{002}(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$2\theta(^{\circ})$
Rc + 3% m. Fc M1	70	0,3419	5,82	26,04
Rc + 3% m. Fc M2	58	0,3424	6,56	26,00
Nv + 3% m. Fc M1	31	0,3440	3,62	25,88
Nv + 3% m. Fc M2	21	0,3437	3,97	25,90

Os resultados encontrados na Tabela 4.6, para Nv + 3% m. Fc, corroboram com os encontrados por Bitencourt e colaboradores [91] e por Luz e colaboradores [90] que tinham NG em torno de 32%, com tratamento térmico até 1000°C e

patamares distintos. Para Nv + 3% m. Fc a mistura M1 resultou em um aumento de 32,26% quando comparado à mistura M2 (NG= 31 e 21%, respectivamente). Já para as amostras de novolaca sintetizada em laboratório (Rc + 3% m. Fc), a mistura M1 resultou em um aumento de 17,14%, em comparação à mistura M2 (NG=70% e 58% respectivamente). A mistura M1 comprovou favorecer a indução a grafitação do carbono em ambas as resinas fenólicas.

A explicação para esta menor organização das novolacas comerciais pode estar nos resultados de RMN apresentados na Figura 4.7 b). Estas composições após tratamento térmico a 400°C, apresentam grupos metil -CH₃ e a presença de carbonos (-C-) conforme Figura 4.8, sendo menor a organização dos carbonos após o tratamento térmico a temperaturas maiores.

Ainda com referência aos resultados de RMN, apresentados na Figura 4.7 ambas as composições com comerciais e as sintetizadas em laboratório com a presença do ferroceno, aparecem o deslocamento químico em aproximadamente 70 ppm, e as ligações das resinas com o agente tem papel importante na grafitação, sendo que a Rc+3% m. Fc M1 tem maior intensidade de detecção deste agente e gerou maior nível de organização (NG=70%), conforme Tabela 4.6. Portanto, confirmando que a mistura M1 foi mais efetiva ao favorecer a indução a grafitação catalítica da resina fenólica, Figura 4.9.

Quanto aos demais dados da Tabela 4.6, podem ser comparados a outros autores [28, 30, 62, 153] apresentados na Tabela 4.7.

As distâncias interlamelares e os tamanhos do cristalitos obtidos pelas amostras Rc+3% m. Fc, mostradas na Tabela 4.6, apresentaram valores próximos aos da Tabela 4.7 para carbonos turbostráticos, obtidos por Oya e Marsh [62]. As amostras Nv + 3% m. Fc aproximam-se das obtidas por Yun e colaboradores [30]. Lembrando que quanto mais próximos de $d_{002} = 0,3354\text{nm}$ mais gráficas são as amostras.

Para comprovar estas fases metálicas e de carbono, suas microestruturas, a morfologia dos materiais e a interação do carbono com as fases de ferro, foram avaliadas apenas as composições de resina novolaca sintetizadas em laboratório com ferroceno, após tratamento térmico CL a 1000°C/5 h, através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET/MET-AR).

Tabela 4.7 – Comparações entre diferentes materiais de carbono apresentados na literatura referentes a distâncias interplanares (d_{002}), tamanho do cristalito (L_c) e 2θ .

Fonte: [28, 30, 62, 153].

Literatura	NG	$d_{002}(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$2\theta(^{\circ})$
Carbonos turbostráticos [62]	-	0,3380- 0,3420	6 a 20	~26,0
Carbonos grafiticos [62]	-	0,3428	90	26,0- 26,50
Novolaca contendo Si e 7,5 % m. Fc e tratadas a 800°C [30]	-	0,3440	-	25,88
Novolaca + HMTA + 2,5% m. Fc [28]	85,34	0,3366	-	26,46
Novolaca + HMTA + 5% m. Fc [28]	95,58	0,3357	-	26,53
Refratários MgO-C ligados com resina fenólica contendo nanofolhas de Fe e pós de alumínio. Amostras tratadas a 1000°C [153]	-	0,3380	8,74	26,35

Stamatin e colaboradores [28] utilizaram uma resina novolaca com massa molar de 670-700 g/mol, com 7% de fenol, e ferroceno, o tratamento térmico foi até 900°C sendo o primeiro estágio, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 180°C, mantendo a 180°C/1h, em ar, aquecendo até 300°C em argônio, mantendo em 300°C/1h, aquecendo de 300-900°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e mantendo a 900°C/1h. As estruturas obtidas e o nível de organização foram atribuídas a reações no estado sólido, em atmosfera inerte.

Na Figura 4.10 estão as imagens dos materiais derivados da resina novolaca modificada sintetizada em laboratório com ferroceno (tratados a 1000°C/5h – CL), em ambas as misturas, pois obtiveram os NG mais elevados em micrografias de campo claro (*Bright Field* – BF) e de campo escuro (*Dark Field* – DF), conforme indicado.

Em campo claro, foram indicados C (carbono), em cores mais claras, H (hematita), em cores mais escuras, e áreas onde ambos interagem (C+H). Para campo escuro, é o inverso, cores claras, fases com ferro e mais escuras, carbono. As morfologias parecidas com fitas assim como as fases de ferro nas fases de carbono podem ser vistas na Figura 4.10 letras a), c) e e).

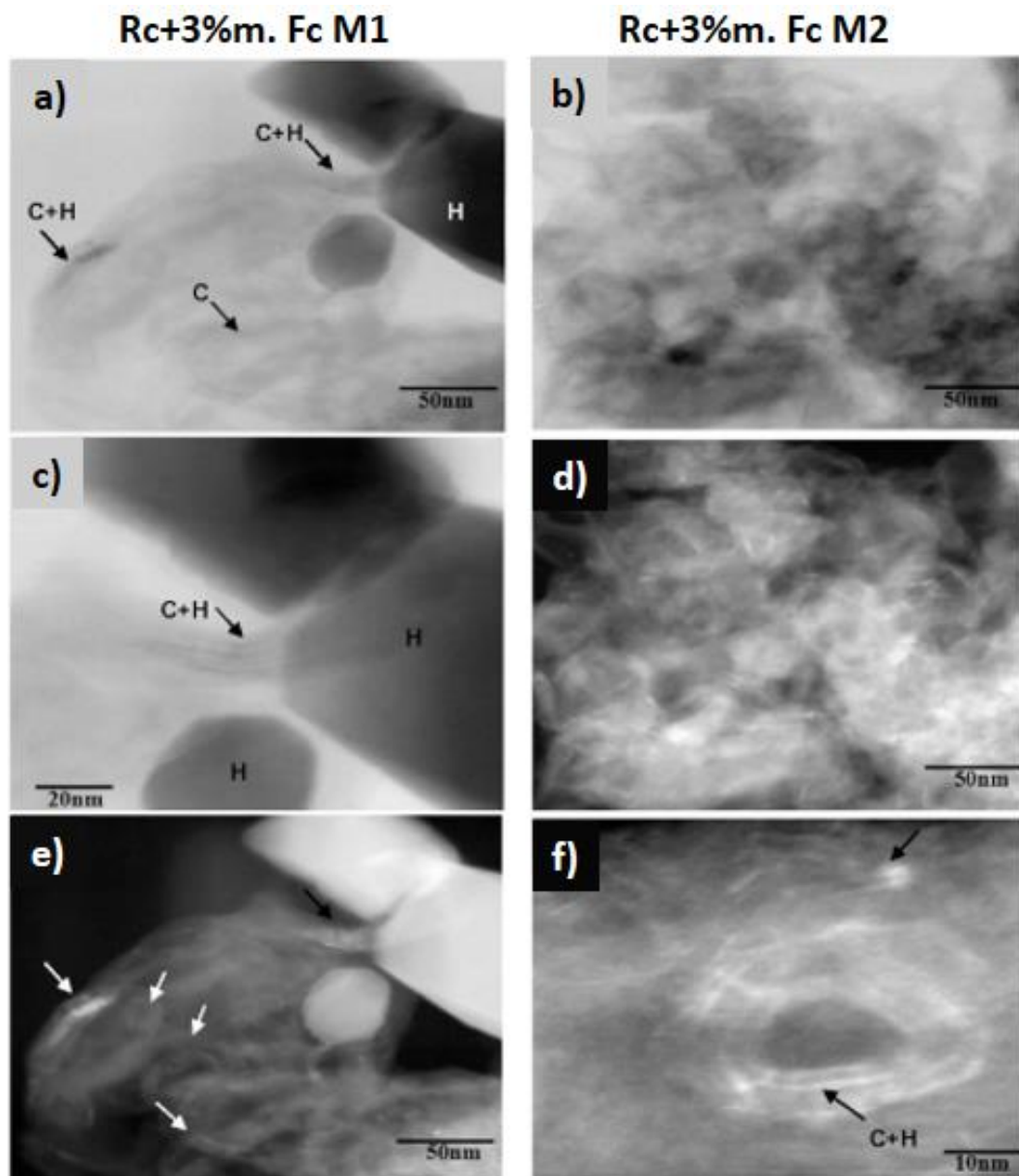


Figura 4.10 – MET das Rc+3% m. Fc e Rc+3% m. Fc, tratadas a 1000°C/5h em ambiente redutor, com ambas as misturas (M1 e M2), conforme indicado, sendo a) a c) campo claro; d) a f) campo escuro. C=carbono e H=hematita (Fe_2O_3) de acordo com análise EDS.

Fonte: [143].

Já a Figura 4.10 f) revela as estruturas parecidas às encontradas via MET-AR, Figura 4.11, com as regiões de fases gráficas em forma de anéis em forma de cebolas de carbono (*onions-like-carbon*).

A dispersão do ferro nas composições é bem diferente, para a mistura M1 tem os aglomerados, contendo metal, além das fitas dispersas na matriz de carbono. A mistura M2 já não demonstra tanto estas aglomerações, embora na microscopia com maior ampliação (10 nm) mostre o mesmo tipo de fitas da mistura M1.

Para a mistura M2, a observação da MET da Figura 4.10 f) e a MET-AR das Figuras 4.11 b) e c), mostram estes anéis em forma de cebolas de carbono tem em geral formas circulares ou semicirculares, com algumas camadas concêntricas, com mistura de fases gráficas, turbostráticas e amorfas em contato com partículas de ferro e Fe_2O_3 [143].

Com a observação da MET Figura 4.10 e) e MET-AR 4.11 a) pode-se verificar que as estruturas são como anéis de cebola de carbono concêntricas, formando fitas, e além delas, as setas indicam vários anéis interagindo entre si e formando novos anéis, contendo carbono e hematita.

Conforme Oya e Otani [6], o processo de formação-decomposição, compreende a formação de carbeto e sua conseqüente decomposição em temperatura propícia, retornando o metal ao início do ciclo; e o processo de solução-precipitação compreende o carbono não gráfico que seria dissolvido na partícula do metal, e precipitaria o carbono dissolvido em estrutura mais organizada (gráfica ou turbostrática).

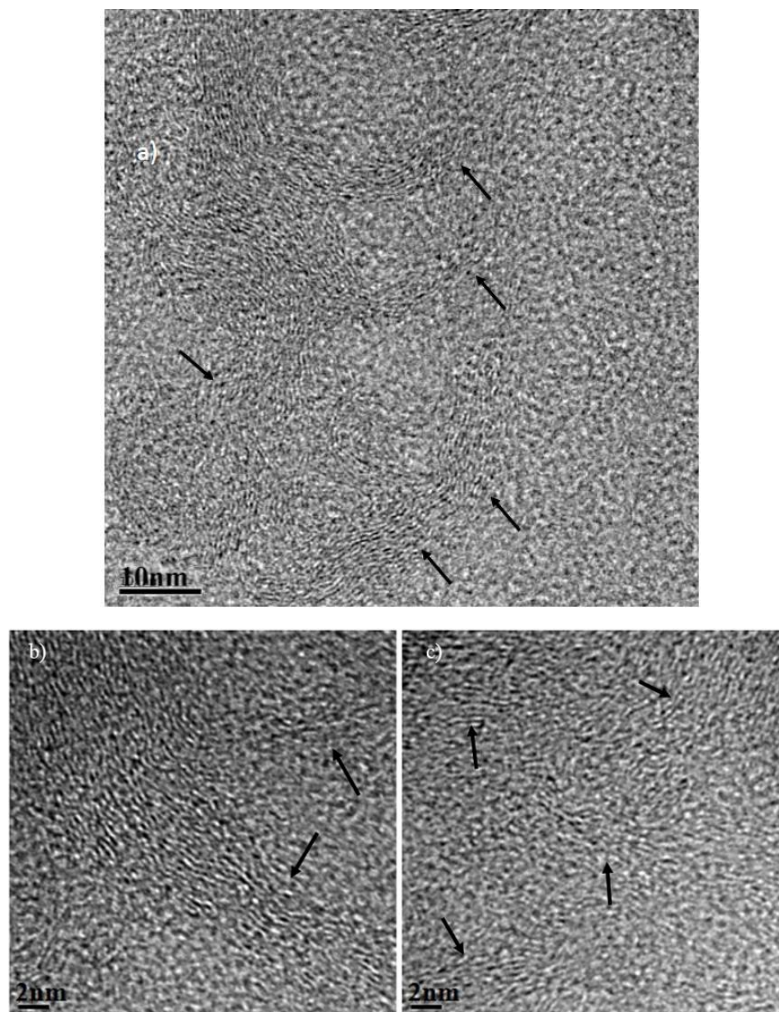


Figura 4.11 – MET-AR das amostras a) Rc+3% m. Fc com M1 e b) e c) Rc+3% m. Fc com M2, tratadas a 1000°C/5h, em ambiente redutor. As setas apontam estruturas circulares e semicirculares de regiões de carbono organizado.

Fonte: [143].

Com estas técnicas utilizadas nenhum carbeto foi encontrado, então provavelmente as amostras Rc+3% m. Fc tratadas a 1000°C/5h sejam derivadas do processo de solução-precipitação [143].

Alguns autores [154] afirmaram que esta estrutura se curva fechando-se para minimizar a energia de superfície e estruturas similares já foram encontradas por outros autores [28, 62, 154-155].

Assim, as misturas influenciam nas ligações químicas, na dispersão e na interação do carbono com o ferroceno. O procedimento de mistura M1 para introdução do ferroceno, aumenta ligações *orto-para* nas resinas novolaca

comerciais e aumenta o número de ligações *orto-orto* para as novolaca sintetizadas em laboratório, o que interfere na posição do ferroceno nas resinas e conseqüentemente, nos seus níveis de organização quando tratadas em altas temperaturas.

As resinas novolaca sintetizadas em laboratório obtiveram maiores níveis de organização 58 e 70%, para misturas M2 e M1, respectivamente, o que pode ser relativo às pontes metilênicas estarem localizadas nas posições *orto-orto* e a maior intensidade de ferroceno na rede polimérica (conforme ^{13}C -RMN, Figura 4.7 a)), formando estruturas mais lineares e com maior mobilidade, facilitando a sua indução a grafitização [143].

Baseados nos resultados da Segunda Etapa, para a Terceira Etapa foram fixados apenas um tipo de resina, sendo a novolaca (sintetizada em laboratório), um agente (ferroceno), com um tratamento térmico CL até $1000^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, parando em pontos estratégicos durante o tratamento térmico para avaliação sistemática durante a decomposição do agente e acompanhamento da indução a grafitização catalítica da resina.

4.3 Terceira Etapa – Avaliação Sistemática da Decomposição Térmica do Ferroceno Durante a Indução a Grafitização Catalítica da Resina Fenólica

As amostras Rc + 3% m. Fc foram tratadas em temperaturas específicas, com a mistura M1, na Terceira Etapa, foram avaliadas por ^{13}C -Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C -RMN), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, medidas magnéticas, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Microscopias Eletrônica de Transmissão (MET), alta resolução (MET-AR) e mapeamento dos elementos (MAP).

4.3.1 Resultados ^{13}C -RMN da terceira etapa

A técnica ^{13}C -RMN foi utilizada nesta Etapa para avaliar as estruturas químicas envolvidas durante a decomposição do agente grafitizante (ferroceno) e a indução a grafitação da resina, seguindo os mesmos modelos de estruturas atribuídos na Figura 4.6 e Tabela 4.5 [144].

Os resultados de deslocamentos químicos para amostras tratadas a 200°C tem deslocamentos químicos bem definidos, foram divididos em três grupos principais: entre 150-115 ppm referente aos anéis fenólicos; em 70 ppm, representam o ferroceno; e entre 40-30 ppm referente às pontes metilênicas, ligações $-\text{CH}_2-$ nas posições $-\text{pp}$, $-\text{op}$ e $-\text{oo}$ vide a Figura 4.12.

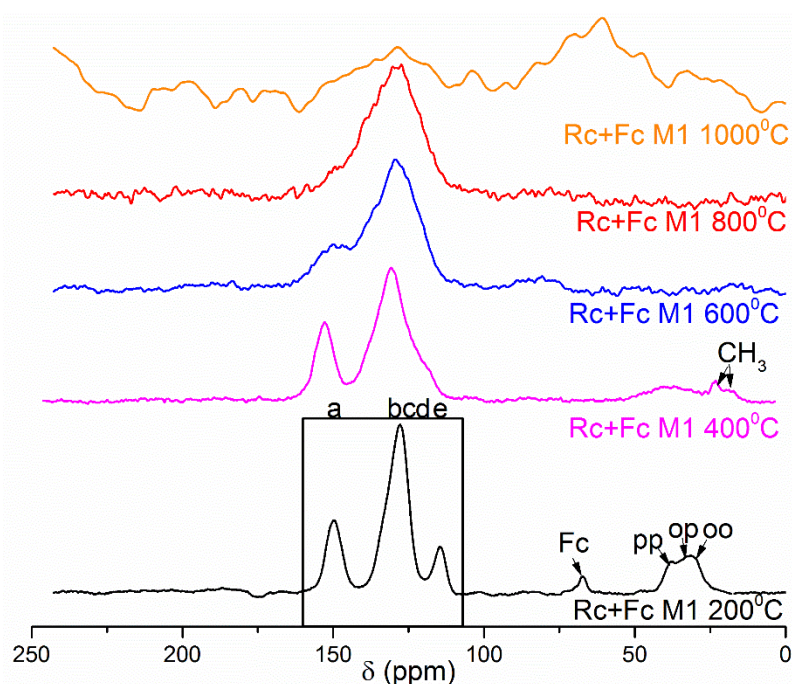


Figura 4.12 – Os resultados ^{13}C -RMN das amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 200°C , 400°C , 600°C , 800°C e $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Fonte: [144].

Para as amostras tratadas a 400°C a região dos anéis fenólicos passa a ser mais alargada, significando que as substituições onde ocorrem as pontes metilênicas e os carbonos não substituídos nas posições $-\text{para}$ e $-\text{orto}$ não estão

tão bem definidos, aparecendo os grupos metis – CH₃-, em 20 e 16 ppm, devido à decomposição térmica da resina, ficando parecidas às estruturas propostas por Omori, Nagashima e Yajima [29], conforme a Figura 4.8 e discutido na Segunda Etapa [143].

A amostra tratada a 600°C mostra resultados com mais mudanças estruturais, além da junção dos deslocamentos químicos dos carbonos fenólicos hidroxi-substituídos e aromáticos meta não substituídos, provavelmente perdendo os –OH intersticiais e indicando o início da indução a grafitação sem as pontes de metileno.

A amostra tratada a 800°C apresentou um espectro principal mais alargado indicando a indução a grafitação mais efetiva e a amostra tratada a 1000°C/5 h é muito alargada e difícil de atribuir o deslocamento químico [144].

A composição tratada a 1000°C/5 h possui diversos estados de oxidação dos derivados do ferro, provavelmente a formação de Fe₂O₃ com ferro Fe³⁺ (paramagnético), que relaxam rapidamente fazendo com que a detecção do sinal diminua. Além disso, a saída do hidrogênio, durante a organização do carbono, faz com que haja a transferência da magnetização do hidrogênio para o carbono, porém pode-se notar relevos em torno dos carbonos sp² (em torno de 150-115 ppm) e sp³ (em torno de 20 e 16 ppm) e ferro (em torno de 70 ppm).

4.3.2 Resultados DRX da terceira etapa

A Figura 4.13 mostra os resultados de DRX para amostras Rc + 3% m. Fc tratadas até diferentes temperaturas. Conforme a Segunda Etapa, os materiais obtidos foram multifásicos, contendo desde fases de carbono (amorfa, turbostrática e grafítica) até fases derivadas do ferro (Fe₂O₃ e Fe₃O₄), conforme indicado.

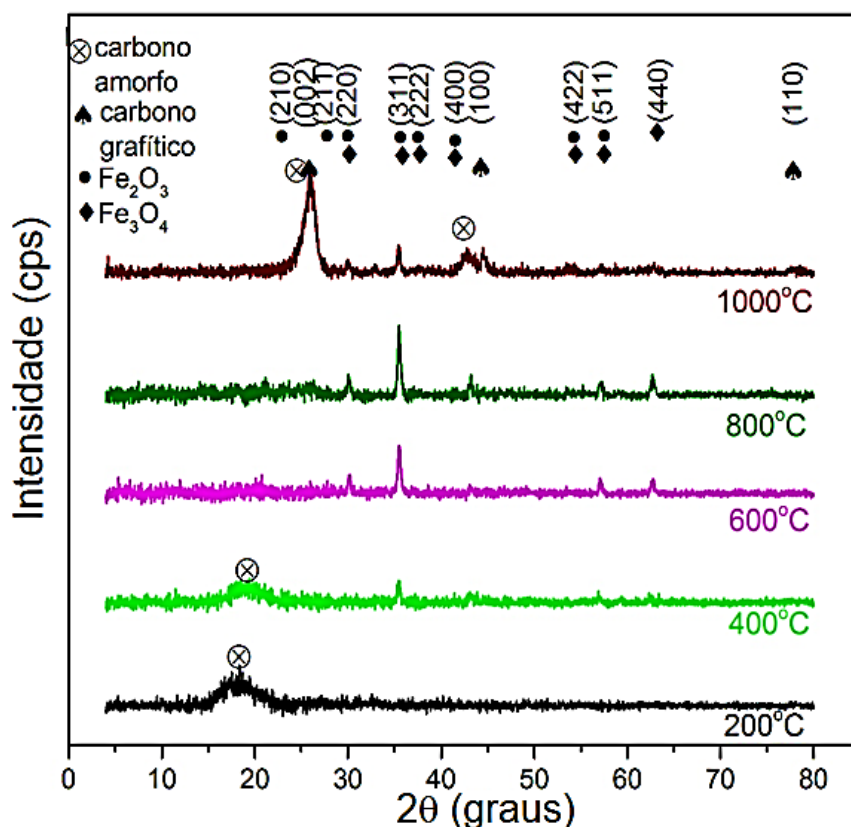


Figura 4.13 – Os resultados DRX das amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h.

Fonte: [144].

Na amostra tratada a 200°C a DRX tem um halo amorfo. Conforme a temperatura de tratamento aumenta, para 400°C o halo diminui e inicia o aparecimento da fase magnetita (Fe_3O_4). Nas amostras tratadas a 600°C e 800°C, parte da magnetita se decompõe em hematita ou maghemita (Fe_2O_3) e um pico gráfico começa a aparecer. Este pico fica mais intenso na amostra tratada a 1000°C/5h e as fases óxidas podem ser identificadas, porém, diminuem de intensidade [144]. Corroborando com os resultados obtidos na RMN, apresentado na Figura 4.12.

As fases magnetita e hematita ou maghemita, após serem tratadas a 1000°C, podem ser reduzidas a ferro metálico e este ferro pode ser agente de grafitação ou transformar-se em cementita, que precipitará o carbono em grafite [156].

Para maior acompanhamento das fases metálicas, devido a liberação de Fe^{2+} do ferroceno, foram feitas análises através de técnicas magnéticas.

4.3.3 Resultados espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer da terceira etapa

As análises de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer foram realizadas a temperatura ambiente para as amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Estes resultados estão na Figura 4.14 assim como as fases consideradas para estes ajustes constam da Tabela 4.8.

As hiperfinas típicas das várias fases tiveram seus sinais identificados pela literatura, citados alguns autores para magnetita [157-158], hematita [159], maghemita [160], cementita [161-162], ferroceno [163], ferrocenium [163] e ferro-gama [110].

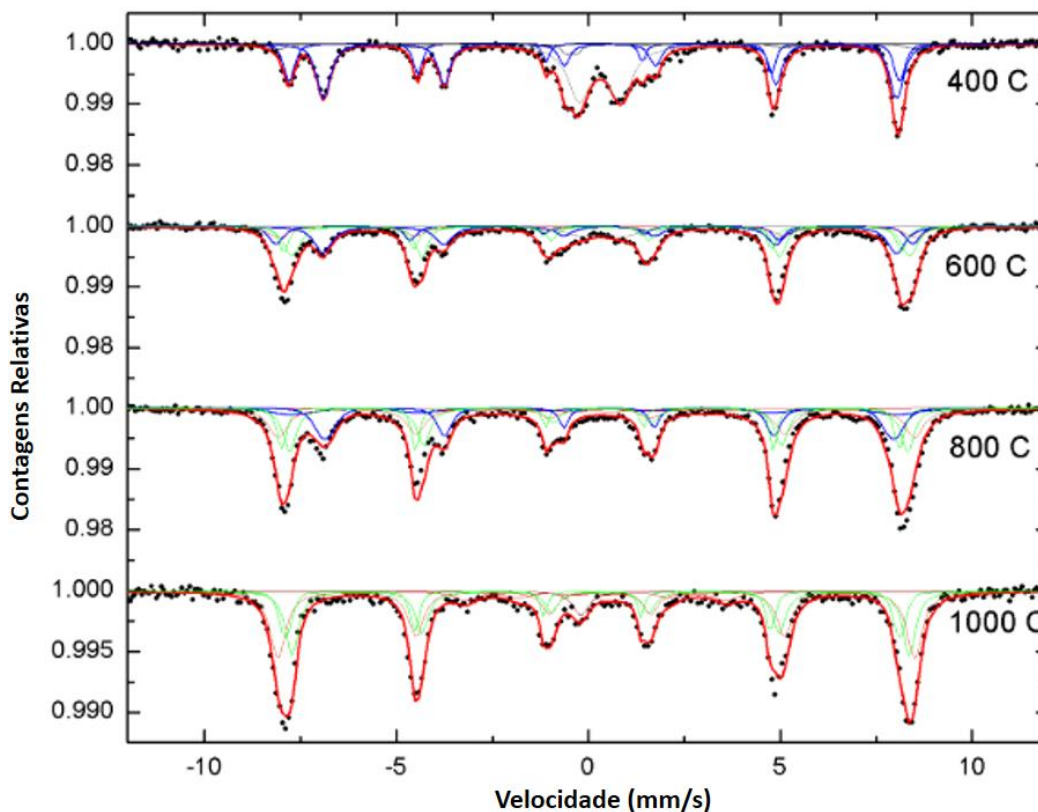


Figura 4.14 – Resultados de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer para as amostras Rc+ 3% m. Fc tratadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h. As linhas coloridas subspectrais correspondem as seguintes fases: — magnetita; — hematita; — maghemita; — cementita; — γ -ferro; — ferroceno; — ferrocenium. As linhas vermelhas são referentes as somas dos subspectros respectivos.

Fonte: [144].

O espectro da cementita é compatível com Kniep e colaboradores [161], sendo alargado e não muito definido. Para a amostra tratada a 400°C, há a presença de ferrocenium, um tipo de ferroceno oxidado. A fase ferro-gama é caracterizada por um espectro simples, com hiperfina magnética a baixas temperaturas e um isômero diferente do ferro-alfa. Nenhum dos constituintes apresentou superparamagnetismo a 300K, indicando que as partículas tenham tamanhos maiores que 15 a 20nm [144].

Tabela 4.8 – Resultados de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer referentes aos pesos relativos das fases constituintes das amostras Rc + 3% m. Fc tratadas termicamente a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h. Erros nas concentrações podem ser em torno de 3%.

Fonte: [144].

T das medi- das (K)	T dos tratamentos térmicos (°C)	Mag- neti- ta (%)	Hema- tita (%)	Ma- ghe- mita (%)	Cemen- tita (%)	Ferro- ceno (%)	Ferro cini- um (%)	Fe- ro- ga- ma (%)
300	400	63	0	0	0	0	37	0
300	600	39	13	40	1	0	7	0
300	800	30	25	39	6	0	0	0
300	1000	0	39	49	8	0	0	4
3	1000	0	40	49	6	0	0	5

A fase cementita (Fe_3C) é uma fase esperada pela literatura [28, 91, 156], quando utilizado o ferroceno, embora não tenha sido encontrada através da técnica DRX, Figura 4.13, aparece na Tabela 4.8.

Na Tabela 4.8, os resultados que contém magnetita estão representados apenas a temperatura ambiente (300K), pois seus espectros abaixo da temperatura de Verwey (125K) são complexos. Para as amostras tratadas a 1000°C/5h não há presença de magnetita então estão representados os quantitativos a 3 e 300K.

A Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer é uma técnica mais adequada para analisar os estados de oxidação do ferro quantitativamente, complementando os resultados de DRX. A DRX não mostrava resultados para ferro-gama e cementita

e com os ajustes atribuídos pela Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer foi possível atribuí-los embora não tenham sido separadas as fases contendo ferro do carbono, e os quantitativos tenham sido feitos com os materiais juntos (lembrando que foram adicionado 3% m. Fc para a resina).

Um desenho esquemático das composições de fases tratadas a 400°C , 600°C , 800°C e 1000°C pode ser visto na Figura 4.15 e para mais detalhes das estruturas cristalinas das fases, vide Figuras 2.15 e 2.16.

Para complementar esta análise de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer foram feitas as medidas magnéticas. Estas medidas podem avaliar transições conhecidas das fases óxidas e magnetizações correspondentes.

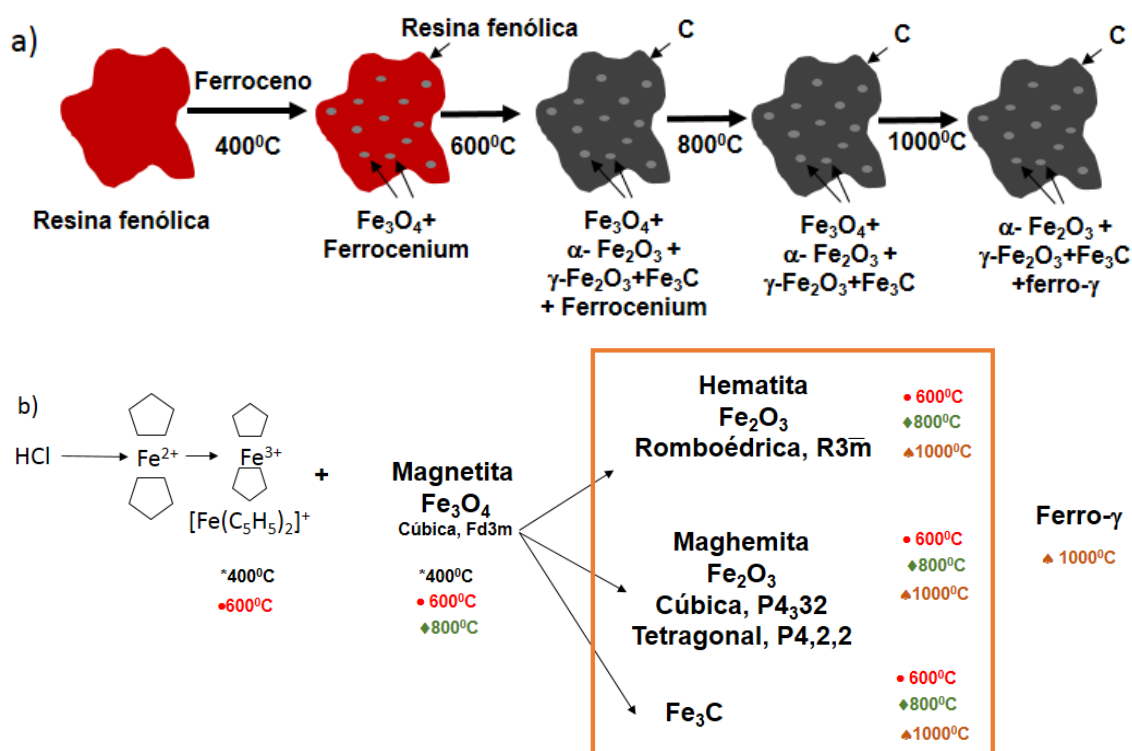


Figura 4.15 – a) Formação de nanopartículas magnéticas durante a indução a grafitação catalítica da resina fenólica e b) provável decomposição térmica do ferroceno.

Fonte: [110, 144].

As medidas magnéticas e a Ressonância Paramagnética Eletrônica também foram utilizadas para caracterizar os estados de oxidação do ferro.

4.3.4 Resultados de medidas magnéticas da terceira etapa

A Figura 4.16 coluna esquerda mostra a dependência das medidas de magnetização em função da temperatura (de 50K a 300K), com campo zero e resfriamento (*Zero Field Cooling* – ZFC) e com campo e resfriamento (*Field Cooling* – FC), e a coluna direita mostra a dependência das medidas de magnetização em função do campo aplicado: com campo de $\pm 3\text{kOe}$.

A amostra tratada a 400°C mostra a transição de Verwey da magnetita a 125K e uma pequena contribuição do ferrocenium concordando com a Figura 4.14 e com a Tabela 4.8.

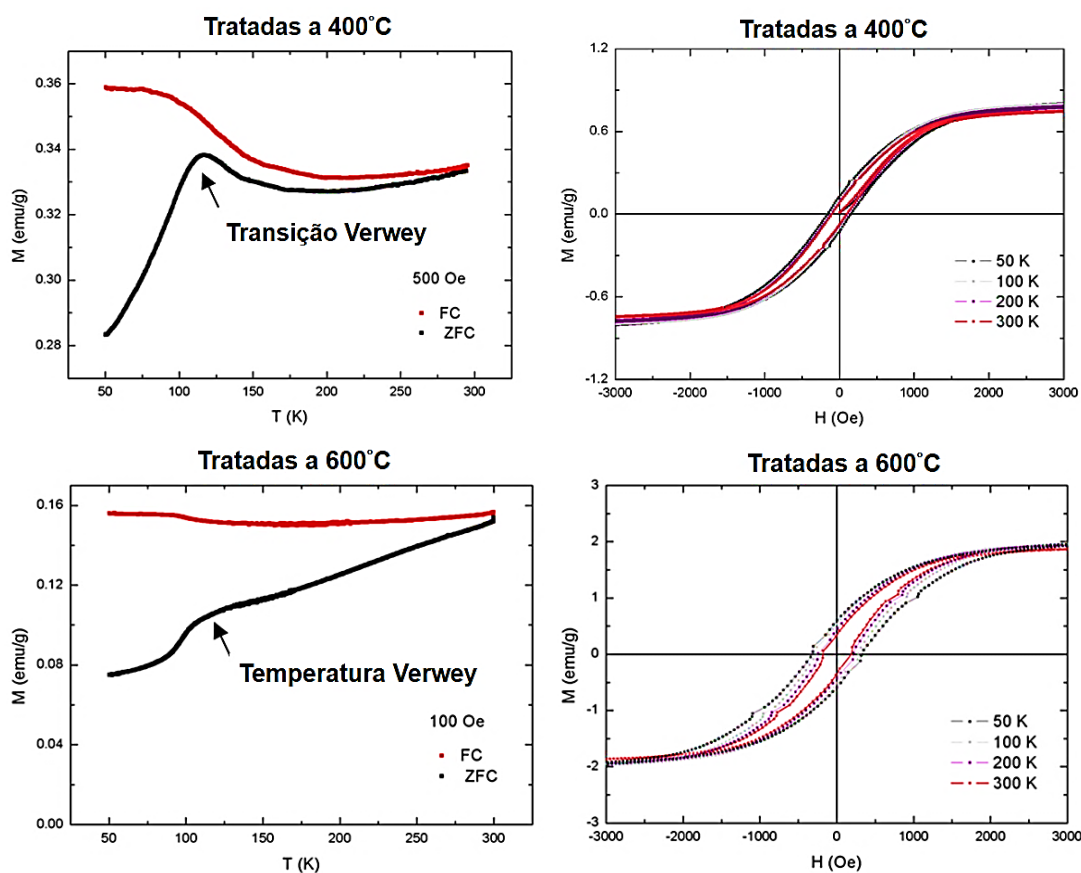


Figura 4.16 – Na coluna esquerda: Magnetização com dependência da temperatura, com campo zero e resfriamento (ZFC) e com campo e resfriamento (FC). Na coluna direita: Magnetização em função do campo magnético, com medidas a 50K, 100K, 200K e 300K.

Fonte: [144].

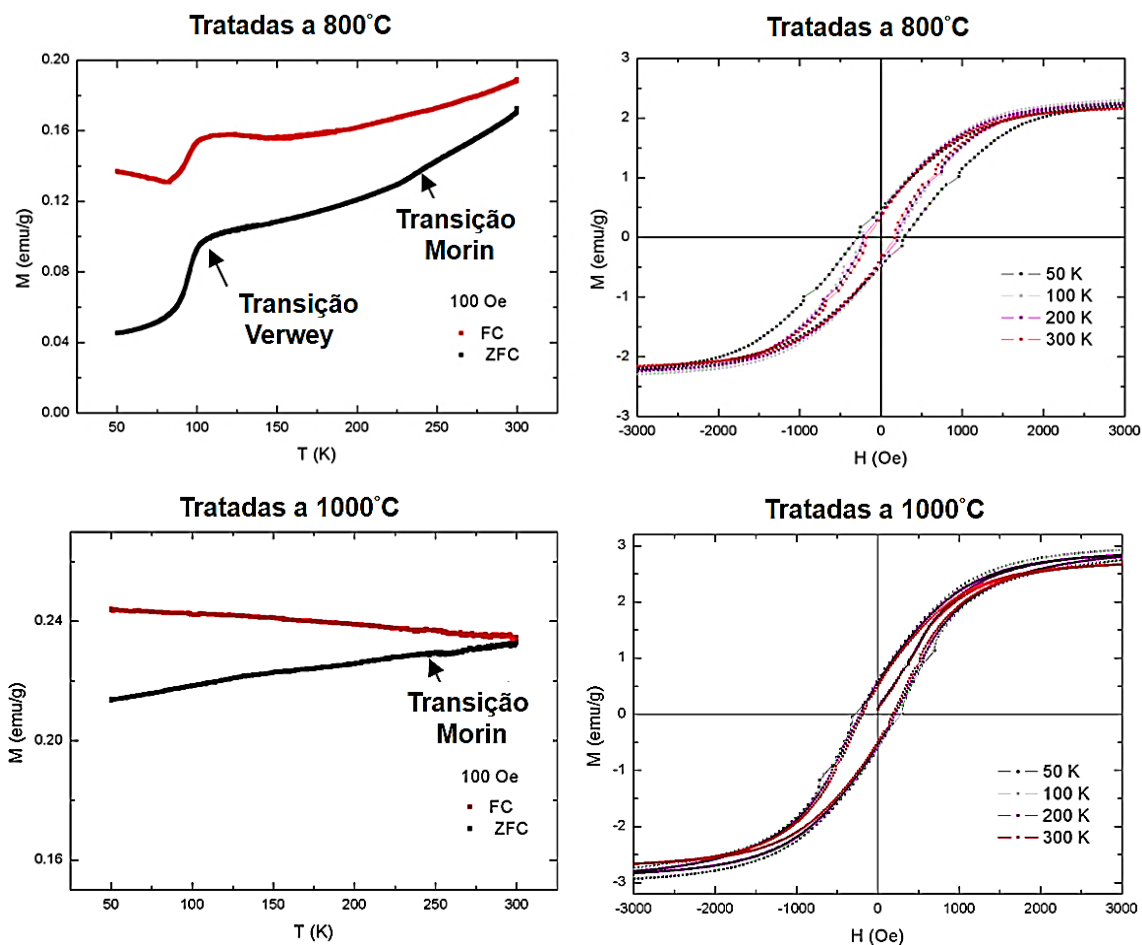


Figura 4.16 – Na coluna esquerda: Magnetização com dependência da temperatura, com campo zero e resfriamento (ZFC) e com campo e resfriamento (FC). Na coluna direita: Magnetização em função do campo magnético, com medidas a 50K, 100K, 200K e 300K.

Fonte:[144].

Para a amostra tratada a 400°C, quanto à histerese (coluna lado direito) os campos coercivos são compatíveis com a magnetita. Se a magnetita fosse bem cristalizada, seria esperado um aumento da coercividade após a transição Verwey, porém não é esperada uma magnetita ideal formada por este processo de obtenção. A saturação de magnetização foi 0,7 emu/g, ou seja, 100 vezes menor que a magnetita pura, talvez pela presença do ferrocênio e outros constituintes não magnéticos.

Para a amostra tratada a 600°C pode-se notar a atenuação da transição Verwey (coluna esquerda) e um aumento na saturação de magnetização para 2 emu/g, devido à presença de maghemita (a magnetização da hematita é menor que a da magnetita) e diminuição da contribuição do ferrocenium, conforme mostrado nos resultados de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer [144].

Para a amostra tratada a 800°C, analisando a coluna esquerda, aparece a transição Morin, entre 230-250K, relativa a hematita em baixas concentrações e tanto para ZFC quanto para FC os perfis são similares relativos a transição Verwey, provavelmente devido ao ferrocenium deixar de contribuir (de forma paramagnética). Na coluna direita, embora a saturação de magnetização não tenha sido completa (com campo de $\pm 3\text{kOe}$), aumenta a da amostra tratada a 600°C, provavelmente devido à contribuição da hematita [144].

Para a amostra tratada a 1000°C/5h, analisando a coluna esquerda, desaparece a transição Verwey (devido à magnetita), e embora permaneça a transição de Morin (devido à hematita), a magnetização é dominada pela maghemita. A saturação de magnetização é em torno de 3 emu/g, ou cerca de 20 vezes menor que a maghemita e 10 vezes maior que a hematita, não tendo contribuição significativa da magnetita, sendo compatíveis aos resultados de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer [144].

Para completar os resultados magnéticos foi feita a Ressonância Paramagnética Eletrônica, que apesar de não aparecerem as interações do Fe^{2+} , podem ajudar a entender os íons Fe^{3+} .

4.3.5 Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da terceira etapa

Na Figura 4.17 são mostrados os resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica que complementam os resultados das técnicas DRX, Figura 4.13, e Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, Figura 4.14, que mostraram fases

como ferroceno/ferrocenium, magnetita, hematita, maghemita, cementita e ferro-gama [144].

Para a amostra tratada a 400°C aparece um sinal em $g \cong 4,27$ que é atribuído a íons Fe^{3+} isolados em simetria rômbrica, além de um sinal alargado em $g \cong 2,49$ e um sinal estreito em $g \cong 2,00$. Este último atribuído a íons Fe^{3+} em simetrias cúbica ou octaédrica. As amostras tratadas a 600°C e 800°C apresentam sinais alargados em $g \cong 2,49$ e $g \cong 1,69$ e um sinal estreito em $g \cong 2,00$. Para a amostra tratada a 1000°C/5h os sinais são alargados dificultando a atribuição dos valores-g [144].

Para conversão dos valores-g foi utilizada a Equação E.0.

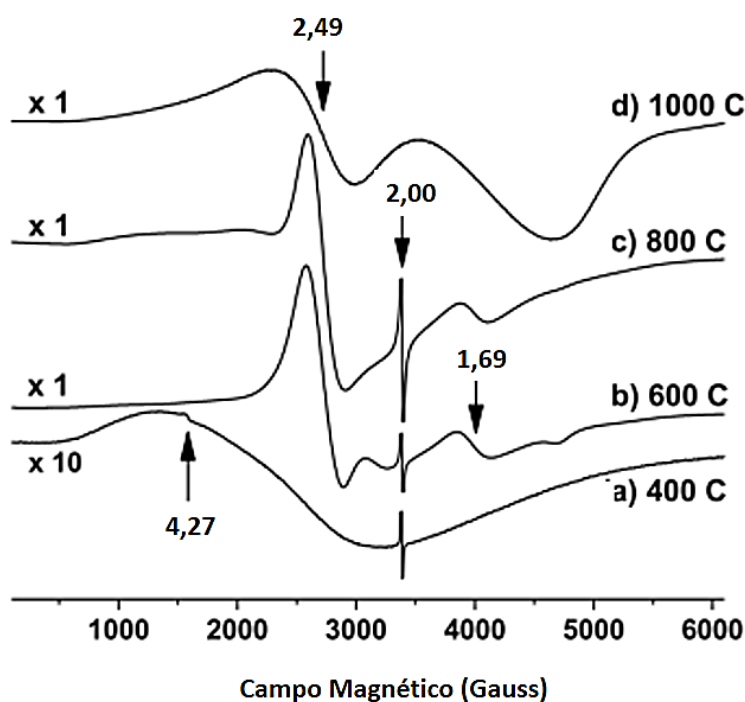


Figura 4.17 – Resultados da Ressonância Paramagnética Eletrônica para as amostras tratadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C/5h, utilizando a frequência micro-ondas de 9,48GHz e com setas indicando valores-g.

Fonte: [144].

Com a degradação do ferroceno, os átomos de ferro podem ser distribuídos no material de carbono [27], assim os sinais magnéticos isolados podem ser atribuídos a esta degradação, visto que pelos resultados apresentados na Tabela 4.8, as amostras tratadas a 400°C já tinham a presença de ferrocenium.

O ferroceno como braço lateral, em amostras as amostras tratadas a 400°C foi proposto por Omori, Nagashima e Yajima e Bitencourt [27, 29].

A presença do coque para produzir a atmosfera redutora talvez, auxilie na formação de óxidos de Fe ao invés do Fe₃C e do ferro metálico, mas estes óxidos podem servir de agentes grafitizantes [27].

Já para Stamatini [28] a decomposição do ferroceno começaria a 300°C e, acima de 900°C, se decomporia em Fe e Fe₃C

A decomposição do ferroceno é imprescindível para que o ferro se distribua na amostra de carbono, até temperaturas próximas a 900°C, além das quebras de ligações covalentes do carbono e suas reconstruções das ligações de carbono, ajudando na indução a grafitização da resina fenólica [27].

Para outros autores [153] a oxidação do ferro seria gerada pela água liberada durante a condensação da resina, formaria a magnetita (Fe₃O₄) e voláteis. A magnetita se reduziria a nanopartículas metálicas, e os voláteis retornariam a reação, e o carbono seria organizado quando interagisse com o metal.

Segundo Sousa e outros [164] a energia entre as lamelas gráficas (forças de van der Waals) é menor que as superficiais dos óxidos.

De acordo com as técnicas DRX, Espectroscopia ⁵⁷Fe-Mössbauer, medidas magnéticas e RPE pode-se sugerir que os íons Fe³⁺ inicialmente isolados, quando as amostras foram tratadas a temperaturas maiores, interajam com o oxigênio, formando as fases óxidas, tanto dentro das lamelas de carbono quanto fora delas, em forma de aglomerados.

No caso da mistura M1, para amostras tratadas a 1000°C/5h, conforme mostrado na Figura 4.10 e), é possível que as partículas metálicas ainda tenham energia suficiente para se unir e formar cristais de óxidos (com interações de trocas magnéticas, acoplamentos e dipolos magnéticos) mostrados na RPE, apresentado na Figura 4.17 [144].

Para maiores informações da amostra tratada a 1000°C/5h, foram feitas as imagens de MET e MET-AR e o mapeamento de seus elementos (MAP).

4.3.6 Resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), alta resolução (MET-AR) e mapeamento (MAP) da terceira etapa

A Figura 4.18 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), com alta resolução (MET-AR), com acessório de Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX). A Tabela 4.9 calcula as distâncias interplanares dos planos (311) e (440), comuns as fases (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), os parâmetros de rede e os tamanhos de cristalito da fase correspondente, através das Equações de Bragg (Equação B.0), Miller (Equação B.1) e Scherrer (Equação B.5) respectivamente.

Dar e colaboradores [100] utilizaram seus resultados de DRX para calcular os cristalitos do pico (311) e encontraram tamanhos de 34nm e 40nm para a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, corroborando com as encontradas na Figura 4.18 letras a) e f) e com a Tabela 4.9 (36,43 e 38,50nm).

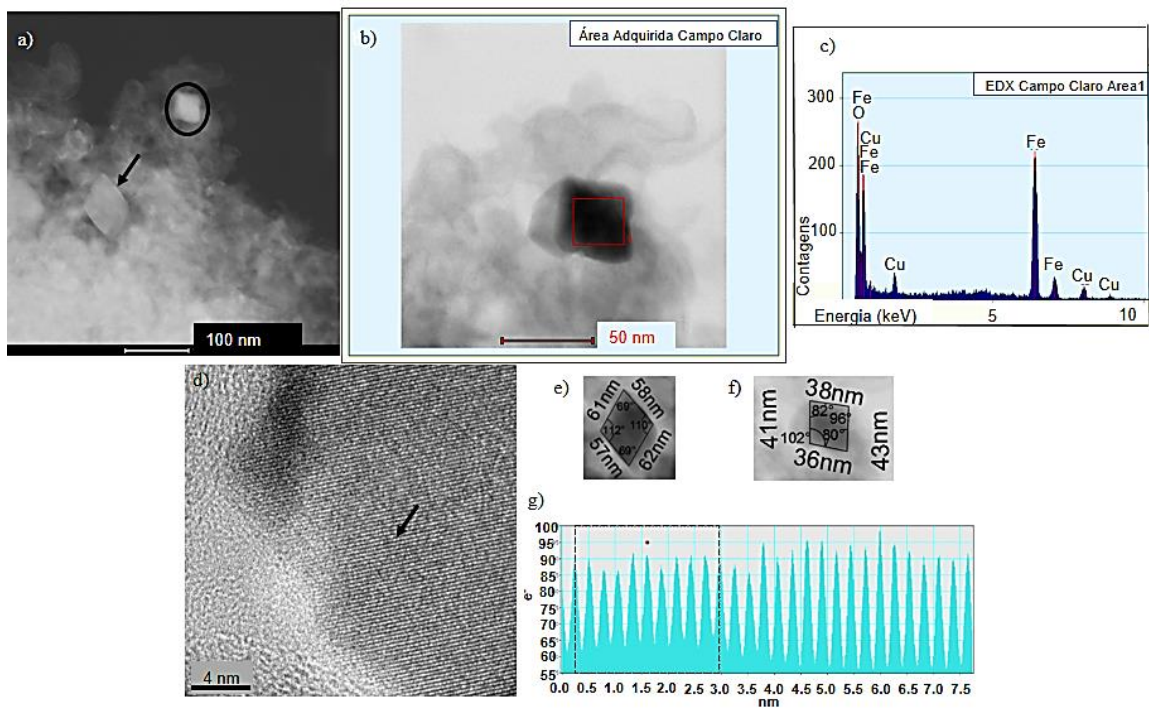


Figura 4.18 - a) Imagem MET em campo escuro da amostra Rc+ 3% m. Fc obtida a 1000°C/5h; b) Imagem MET em campo claro da partícula dentro do círculo na letra a); c) EDX da imagem em campo claro representado na letra b); d) Imagem MET-AR da partícula representada na letra b); e) e f) Dimensões dos cristalitos indicados com seta e com círculo na letra a), respectivamente; g) Distâncias interlamelares de 2,75Å da área selecionada com seta na letra d).

Fonte: [144].

Tabela 4.9 – Distâncias interplanares (d_{311} e d_{440}), tamanho de cristalito e parâmetros de rede para estruturas cristalinas cúbicas.

Fonte: [144].

d_{311} (Å)	d_{440} (Å)	L_c (Å)	a^* (Å)
2,525		3,643	7,576
	1,478	3,850	8,360

* para redes cristalinas cúbicas

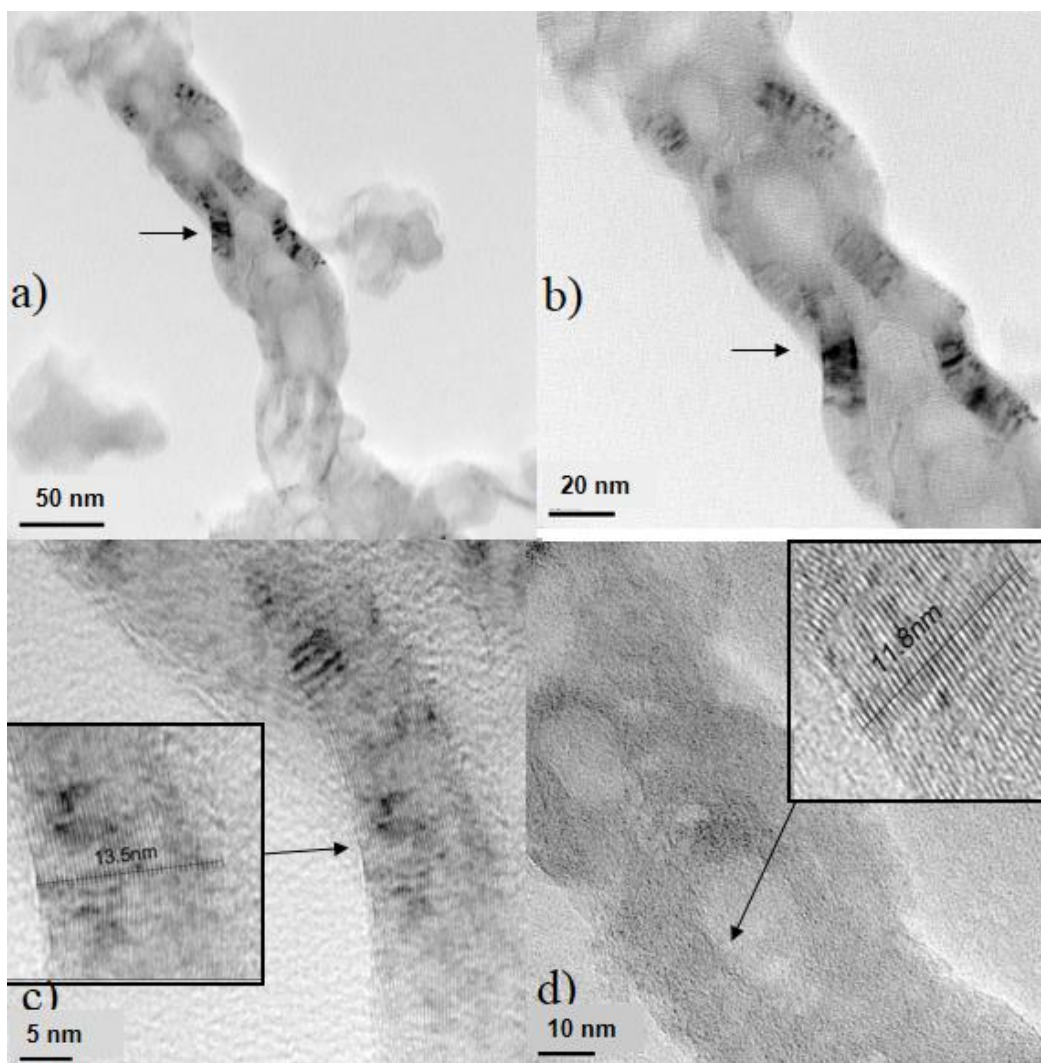


Figura 4.19 - a) imagens MET-AR de regiões da amostra Rc + 3% m. Fc tratada a 1000°C/5h; b) ampliação da área MET-AR indicada com seta na letra a); c) ampliação da área MET-AR indicada com seta na letra b) e distância interlamelar dos carbonos organizados indicada no destaque (13,5nm dividido por 39 lamelas $\cong 0,3461$ nm por lamela); d) outra ampliação da área MET-AR da letra b) com destaque para as distâncias (11,8nm dividido por 34 lamelas $\cong 0,3471$ nm por lamela).

Fonte: [144].

Dar e colaboradores [100] encontraram valores d_{311} de 2,5 Å para γ -Fe₂O₃, e Wu e colaboradores [165] encontraram 2,52 Å para γ -Fe₂O₃, corroborando aos valores encontrados na Tabela 4.9, que foram 2,525 Å e um pouco diferentes do perfil de 2,75 Å da Figura 4.18 g). Na Figura 4.19 estão as imagens de MET-AR de uma área selecionada das amostras tratadas a 1000°C/5h.

Para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Dar e colaboradores [100] encontraram cristálicos de 60 a 64nm, que correspondem ao tamanho de cristálico encontrado na Figura 4.18 letras a) e e). O EDX da Figura 4.18 c) indica Fe_2O_3 [144].

A Figura 4.20 mostra o padrão de difração de elétrons encontrado para a Figura 4.19, onde os planos coincidem com os presentes na DRX, Figura 4.13.

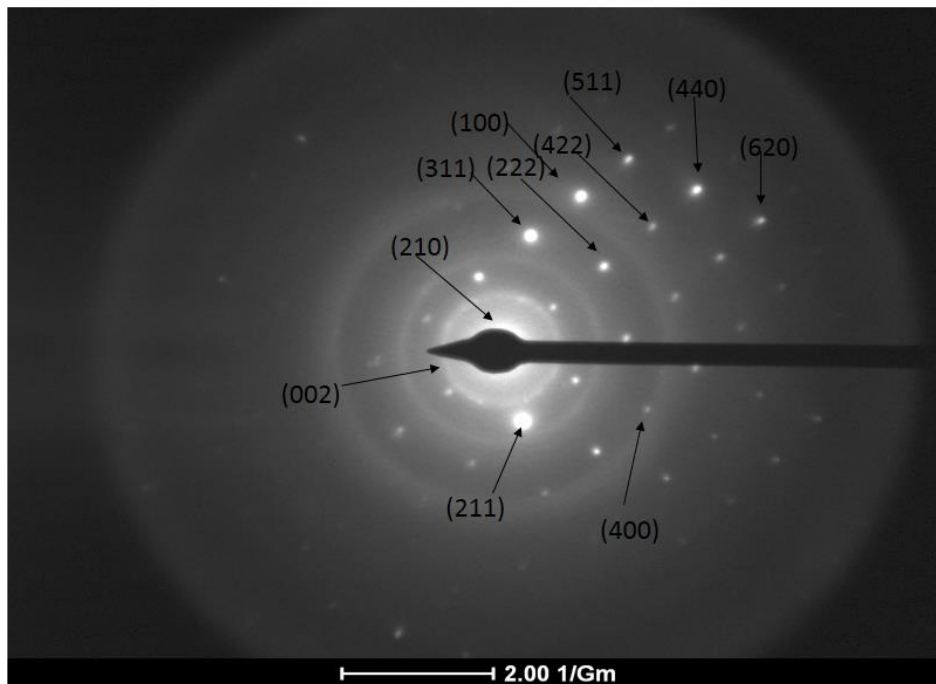


Figura 4.20 – Imagem de Difração de Elétrons da área selecionada na Figura 4.19.

Na Figura 4.19 as distâncias interplanares apresentadas de 0,3461nm e 0,3471 nm são próximas as interplanares do grafite 0,3354 nm, assim como os L_c medidos nas MET-AR foram 13,5 nm e 11,8 nm, coincidindo com as classificadas por Oya e Marsh [62] como turbostráticos (com d_{002} entre 0,338 e 0342 nm e L_c entre 6 e 20 nm).

Bystrejewski e colaboradores [131] encontraram 0,3355 nm e Yun e colaboradores [30] obtiveram 0,3436 nm para amostras tratadas a 1000°C e 0,344nm para as tratadas a 1200°C, porém utilizaram Si nas suas composições.

As estruturas de cebolas de carbono (*onion-like hollow carbon*) obtidas na Figura 4.19 corroboram com as encontradas na Segunda Etapa, Figura 4.11 a). Conforme as técnicas anteriores mostraram, possuem fases de carbono (amorfos, turbostráticos e grafíticas) e de ferro (hematita e maghemita, cementita e ferro-gama). Estas estruturas de cebolas de carbono também foram encontradas a

temperaturas abaixo de 1000°C por outros autores [154, 166], quando normalmente são esperadas a partir de 2000°C. Rodríguez-Manzo, Pham-Huu e Banhart [167] afirmaram que a interação dos átomos de carbono com o metal ativo através de catálise é favorecida no estado amorfo do carbono.

Zhao e colaboradores [168] já tinham encontrado estruturas de cebolas de carbono utilizando resina fenólica, HMTA e nitrato férrico, com temperaturas de 1000°C, em atmosfera de Ni e atribuíram ao processo de obtenção a condensação, dissolução, precipitação e rearranjo das espécies de carbono, com NG em torno de 77%, calculado pela Equação B.3.

Zhao e Song e Zhu e colaboradores [169-170] também encontraram estruturas em formato de cebolas e atribuíram a indução a grafitação catalítica, com a competição entre a decomposição da resina fenólica e a formação dos óxidos metálicos, e a temperatura de tratamento térmico pode afetar a morfologia e o grau de organização.

A Figura 4.21 mostra uma região aleatória da amostra que foi mapeada quanto aos elementos constituintes das fases onde foi feito EDX.

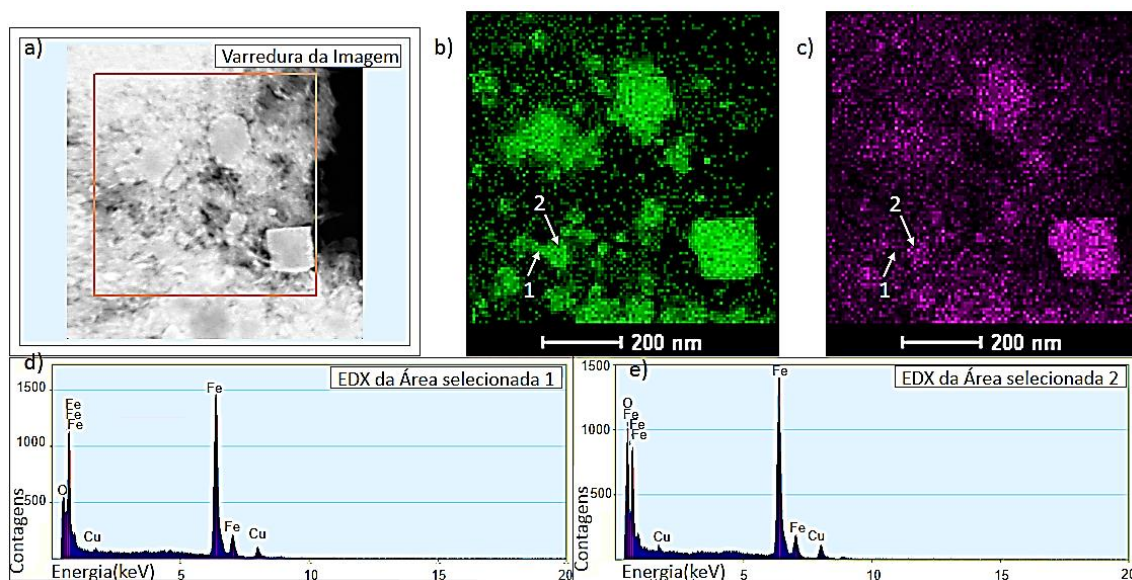


Figura 4.21- a) Mapeamento (MAP) da região da amostra Rc+ 3% m. Fc tratada a 1000°C/5h; b) MAP para o elemento ferro (colorido em verde) para a área selecionada na letra a; c) MAP para o elemento oxigênio (colorido em roxo) para a área selecionada na letra a; d) EDX da área selecionada com seta 1; e) EDX da área selecionada com seta 2.

Na Figura 4.21 são confirmadas as composições. O nível de oxigênio do local indicado pela seta 1 é bem menor que o do indicado pela seta 2, podendo significar que a região 1 é uma partícula de Ferro e a região 2 é um óxido de ferro, coexistindo conforme proposto pela Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer.

Para a Terceira Etapa fica confirmada a possibilidade de variar os materiais e estruturas sob medida conforme temperaturas de tratamento térmico.

Através da ^{13}C -RMN foi mostrada a evolução estrutural e a conversão do carbono em grafite através da rota de grafitação catalítica, utilizando carbono derivado da resina fenólica e decomposição térmica do ferroceno. Através da DRX, da Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, das medidas magnéticas e da EPR, as amostras tratadas a 400°C contém ferrocenium e magnetita. Entre 600°C e 800°C , o ferrocenium diminui e a magnetita se decompõe em maghemita e hematita, iniciando e continuando a indução a grafitação. A $1000^\circ\text{C}/5\text{ h}$ a magnetita e o ferrocenium diminuem passando a cementita e ferro-gama além da maghemita e da hematita. Inicialmente os íons Fe^{3+} estão isolados e a $1000^\circ\text{C}/5\text{ h}$ mostram a aglomeração e indução a grafitação. As imagens de MET e MET-AR obtidas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ formaram estruturas de cebolas de carbono (*onion-like hollow carbon*), como as obtidas por Zhao et al. e Zhu et al. [169-170].

No caso deste estudo, foram encontradas fases cristalinas contendo ferro e carbono turbostrático/grafítico oriundos da indução a grafitação catalítica de resina fenólica e ferroceno com diferentes estruturas e quantidades, variando-se as temperaturas de decomposição térmica, abrindo novas possibilidades de síntese aos produtos finais e novas aplicações na área tecnológica [144].

4.4 Considerações Finais

O presente estudo foi dividido em três etapas. Na Primeira Etapa foram testadas três resinas, duas comerciais (resol e novolaca) e uma modificada sintetizada em laboratório (novolaca), variando parâmetros de processamento (métodos de mistura e tratamentos térmicos) e agentes (antioxidante e indutor – boro, grafitizante – ferroceno e nucleante - grafite esfoliado), avaliando por Análise Termogravimétrica, Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Partindo dos níveis de organização obtidos por Bitencourt [27], NG~32,3%, foi percebida uma contribuição com este estudo, onde os oito melhores resultados de NG foram entre 57 e 65%.

Estes resultados confirmam que as variações propostas de processamento (misturas e tratamentos térmicos) foram eficazes e interferiram na obtenção de carbonos organizados derivados de resinas fenólicas.

Há uma competição entre a organização e o rearranjo dos carbonos não grafíticos e entre a reticulação e o impedimento estérico, ou dificuldade de organização dos carbonos. A resistência à degradação durante o tratamento térmico ou resistência à oxidação são necessárias para que haja massa residual suficiente para perder os hidrogênios, quebrar as ligações covalentes do carbono e reconstruí-las de forma organizada, ajudando na indução a grafitização da resina fenólica.

Para uma condição considerada ótima, o tratamento térmico CL, favoreceu a ação do ferroceno, que depende da geração nanopartículas de ferro e óxidos de ferro, a temperaturas até 1000°C/5h, e do rearranjo do carbono no formato desejado.

A utilização do grafite esfoliado nas resinas fenólicas também favoreceu a organização dos carbonos com uso do tratamento térmico CL, embora seja menos eficiente que quando o agente foi o ferroceno [90].

O tratamento CR foi promissor para indução a grafitização da resina novolaca comercial sem HMTA com o ácido bórico, que depende da entrada do boro na rede da resina para atuar como antioxidante.

Para resistência à oxidação pode ser interessante o uso do misturador ou Vortex, M2, visto que massas residuais de TGA foram maiores;

Em geral, houve organização dos carbonos em lamelas ou fragmentos de grafeno tanto das amostras tratadas termicamente a 1000°C/5h quanto a 1400°C/5h, em ambiente redutor, sendo que o segundo tratamento aumentou de 2 a 5% o nível de organização (NG). Esta etapa despertou o interesse nas novolacas com ferroceno e no efeito dos processos de mistura (utilizados para homogeneização das composições) na obtenção de maior NG [90].

Na Segunda Etapa foi avaliada a influência dos dois procedimentos de mistura (M1 e M2) sobre os NG, visando identificar as mudanças nas estruturas químicas até a solidificação, as fases e microestruturas após tratamento térmico (CL) das composições. Os materiais foram caracterizados por Ressonância Magnética do Carbono em estado sólido (¹³C-RMN), DRX e MET. Sendo que o maior NG obtido foi 70% [143].

Ficou constatado que as posições das ligações químicas das pontes metilênicas com o anel fenólico variam conforme o processo utilizado para introdução do agente ferroceno. Para resinas novolaca modificadas sintetizadas em laboratório, houve um aumento na intensidade da detecção nas posições *orto-orto*, o que pode ter gerado estruturas mais lineares conferido maior mobilidade à estas estruturas. Para as resinas novolaca comerciais, este aumento é localizado na posição *orto-para*, interferindo na interação da resina com o ferroceno e conseqüentemente, nos seus níveis de organização que foram menores que os das resinas sintetizadas [143], mesmo que maiores que os obtidos por Bitencourt [27].

A adição de ferroceno confirmou sua capacidade como agente de grafitização em ambas as resinas, sendo que na novolaca sintetizada em laboratório a análise ¹³C-RMN o detecta em maior quantidade na rede polimérica, o que pode estar relacionado à maior organização [143].

A fase gráfitica obtida após 1000°C/5h é típica das chamadas cebolas de carbono (*onion-like hollow carbon*), onde se observam misturas das fases de carbono (amorfa, turbostrática e gráfitica) com espécies de ferro.

Conforme as microscopias (MET e MET-AR), provavelmente a formação destas estruturas se deve ao processo chamado de solução-precipitação, onde os metais interagiriam com o carbono não gráfitico, e a partícula do metal ajudaria na precipitação do carbono dissolvido em estrutura mais organizadas (gráfitica ou turbostrática) [143], levando a investigações mais específicas das fases de ferro.

Na Terceira Etapa, um estudo aprofundado das etapas de decomposição do ferroceno e das mudanças estruturais da resina novolaca sintetizada em laboratório durante a rota de indução a grafitização catalítica foi realizado, pois esta apresentou o maior nível de organização neste estudo.

As caracterizações utilizadas foram Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C -RMN), Difração de Raios-X (DRX), ^{57}Fe -Mössbauer e medidas magnéticas, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET/MET-AR/MAP) [144].

Com a avaliação sistemática foi possível verificar os estágios para formação da estrutura de cebola de carbono (*onion-like hollow carbon*) após o tratamento térmico a 1000°C/5h, assim como todas as transformações de fases envolvidas na decomposição do ferroceno e processo de indução a grafitização da resina, foram avaliadas especialmente com as técnicas de DRX, de Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, das medidas magnéticas e da EPR.

A amostra tratada a 400°C contém ferrocenium e magnetita; as amostras tratadas a temperaturas entre 600°C e 800°C, tem a diminuição do ferrocenium e a decomposição da magnetita em maghemita e hematita, iniciando e continuando a indução a grafitização; a amostra tratada a 1000°C/5h tem a diminuição da magnetita e do ferrocenium e o aumento da cementita e do ferro-gama além da maghemita e da hematita.

Os íons Fe^{3+} inicialmente isolados, se aglomeram nas amostras tratadas a 1000°C/5h formando cristais metálicos e fases óxidas dentro das estruturas de cebolas de carbono (*onion-like hollow carbon*) após a indução a grafitização.

A evolução estrutural da resina fenólica durante o aquecimento e a conversão do carbono derivado dela em carbono com fragmentos de grafeno e/ou folhas quase ou totalmente paralelas através da rota de indução a grafitação catalítica e da decomposição térmica do ferroceno foram confirmados através das caracterizações apresentadas.

Este estudo traz novas possibilidades de aplicações destes materiais com carbono grafíticos e propriedades magnéticas, tais como armazenagem de hidrogênio [20], termoterapias [21], biosensores [22-23], armazenamento magnéticos de dados, imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging* – MRI) e sistemas de carregamento e entrega de medicamentos [24], baterias de lítio [25], catálises [26], etc.

5 CONCLUSÕES

- O parâmetro de processamento utilizando misturadores de bancada e ultrassom, M1, com tratamento térmico com mais patamares isotérmicos, CL, com uso do agente ferroceno na resina sintetizada em laboratório (novolaca-modificada) foram mais efetivos no processo de indução a grafitização a temperaturas até 1000°C/5h ou 1400°C/5h;
- O maior nível de organização atingido por este processamento foi 70%;
- Agentes boro e grafite esfoliado também tiveram seus níveis de organização aumentados, quando comparados às resinas puras, utilizando a rota de grafitização catalítica;
- A partir destes resultados, os misturadores de bancada e ultrassom juntamente com a resina novolaca- modificada sintetizada em laboratório, mostraram maiores intensidades de ligações químicas das pontes metilênicas nas posições orto-orto influenciando na presença de fases de carbono e ferro, que podem induzir a grafitização, sendo que os melhores resultados levaram a estruturas de cebolas de carbono;
- A avaliação sistemática da decomposição do ferroceno, mostrou a evolução das fases óxidas. Estas fases óxidas, além de estarem presentes nas estruturas de cebolas de carbono, estão presentes como cristais na matriz de carbono. Comprovando que o processo de indução a grafitização da resina foi efetivo e abrindo novas possibilidades de aplicações tecnológicas, com propriedades magnéticas e paramagnéticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Quanto ao uso de ferroceno:

- estudar formas de protegê-lo da oxidação excessiva através de antioxidantes e outro tipo de mistura menos intensa, garantindo maior distribuição e menor aglomeração;
- avaliar sistematicamente as mudanças estruturais e morfológicas da composição de Rc + 3% m. Fc com M2, e ambas (M1 e M2) com HMTA, pelas mesmas técnicas (DRX, Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, medidas magnéticas, EPR, MET e MET-AR);

Quanto ao uso de boro e ferroceno nas resinas sintetizadas em laboratório:

- estimar a estrutura química e as interações entre o boro, o ferroceno e as resinas, com o uso de técnicas complementares como infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e Ressonância Magnética Nuclear do Boro (^{11}B -NMR), além das técnicas de DRX, Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer, medidas magnéticas, EPR, MET e MET-AR;

Quanto à utilização em refratários:

- testar as melhores composições nos tijolos refratários e refratário MgO-C e fazer os testes pertinentes;

Quanto ao uso das composições em pó ou pedaço (como obtidas):

- estudar novas aplicações como armazenagem de hidrogênio [20], termoterapias [21], biosensores [22-23], armazenamento magnéticos de dados, imagens de ressonância magnética (*Magnetic Resonance Imaging* – MRI) e sistemas de carregamento e entrega de medicamentos [24], baterias de lítio [25], catálises [26], etc.

7 REFERÊNCIAS

- [1] INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**: Graphitization. 2nd. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. (the Gold Book). Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/G02691>. Acesso em: 07 jul. 2019.
- [2] PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: properties, processing and applications**. New Jersey: Noves Publications, 1993. 417 p.
- [3] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and Char**. Cambridge UK: Cambridge Univ. Press, 1976.
- [4] GARDZIELLA, A.; PILATO, L.A.; KNOP, A. **Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag; 2000. 560 p.
- [5] LEE, R. **Phenolic Resin Chemistry and Proposed Mechanism for Thermal Decomposition**. [Washington]: Nasa Marshall Space Flight Center, 2007.
- [6] OYA, A.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. **Carbon**, Great Britain, v.17, n.2, p.131–137. 1979.
- [7] RENDA, Carmen Greice. **Estudo da Resina Fenólica Fenol/Formaldeído e sua Aplicação como Matriz na Preparação de Nanocompósitos Poliméricos contendo Nanotubos de Carbono**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.
- [8] ANEZIRIS, C. G. *et al.* Microstructure and mechanical behaviour of magnesiacarbon bricks bonded by catalytically activated resins. *In*: UNITED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE OF REFRACTORIES, 2007, Dresden – Germany. **Anais eletrônicos** [...]. Dresden: UNITECR, 2007, p. 38–41.

[9] REFRACTION HOLDING GMBH. (Ismaning, DE). Peter Bartha; Helge Jansen; Heinrich Grosse Daldrup. **Carbonaceous refractory shaped body with improved oxidation behavior and batch composition and method for producing the same.** US 6846766 B1, 13 nov. 2000, 25 jan. 2005.

[10] ANEZIRIS, C.G.; KLIPPEL, U. Thermal shock behaviour of carbon bonded MgO-C refractories with inorganic micro- and/or nano-additions. In: European OXYGEN STEELMAKING CONFERENCE, 5, 2006, Aachen. **Anais eletrônicos...** Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2006. p. 581-586. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/288741314_Thermal_shock_behaviour_of_carbon_bonded_MgO-C_refractories_with_inorganic_micro-_and_nano-additions. Acesso em: 07 jul 2019.

[11] HARRIS, P.J.F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Journal**, United States, v.30, p. 235–253, 2005.

[12] FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proceedings of the Royal Society of London A**. United Kingdom, v. 209, n. 1097, p. 196–218, 1951.

[13] ZHANG, J. *et al.* Structural changes in four different precursors with heat treatment at high temperature and resin carbon structural model. **Journal of Materials Science**, United Kingdom, v. 47, p. 5891–5899, 2012.

[14] INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**: Amorphous carbon. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. (the Gold Book). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/html/A/A00294.html>. Acesso em: 07 jul. 2019.

[15] INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**: Non-graphitic carbon. 2nd ed. Oxford:

Blackwell Scientific Publications, 1997. (the Gold Book). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/N04193.html>. Acesso em: 02 jul. 2019.

[16] HOFFMAN, W. P. *et al.* The surface topography of non-shear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM. **Journal of Materials Research**, United States, v. 6, n. 8, p. 1685-1694, 1991.

[17] WEB OF SCIENCE. [Philadelphia]: Clarivete Analytics, 2019. Base de dados. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com>. Acesso em: 14 fev. 2019.

[18] ACHESON, E. G. **Manufacture of Graphite**. Depositante: Edward Goodrich Acheson. US568323. Depósito: 27 dez. 1895. Concessão: 29 set. 1896.

[19] ACHESON, E. G. **Method of Manufacturing Graphite**. Depositante: Edward Goodrich Acheson. US 645285. Depósito: 30 set. 1899. Concessão: 13 mar. 1900.

[20] SCHNITZLER, M. C. *et al.* One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, Netherlands, v. 381, p. 541–548, 2003.

[21] DING, X. *et al.* Development of iron-containing multiwalled carbon nanotubes for MR-guided laser-induced thermotherapy. **Nanomedicine**, London, v. 6, n 8, p. 1341–1352, 2011.

[22] SEK, J. P. *et al.* Nanoconjugates of ferrocene and carbon-encapsulated iron nanoparticles as sensing platforms for voltammetric determination of ceruloplasmin in blood. **Biosensors and Bioelectronics**, Netherlands, v. 102, p. 490–496, 2018.

[23] RABTI, A.; RAOUAFI, N.; MERKOÇI, A. Bio(Sensing) devices based on ferrocene-functionalized graphene and carbon nanotubes. **Carbon**, United Kingdom, v. 108, p. 481–514, 2016.

- [24] ARCE-SALDAÑA, L. A. *et al.* Plasma synthesis of carbon powder with embedded Fe₃C nanoparticles for magnetic separation of biomolecules. **Advanced Powder Technology**, Netherlands, v. 29, n. 4, p. 1035–1041, 2018.
- [25] CHEN, W. *et al.* Composites of aminodextran-Coated Fe₃O₄ nanoparticles and graphene oxide for cellular magnetic resonance imaging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, United States, v. 3, n. 10, p. 4085–4091, 2011.
- [26] SONKARIA, S. *et al.* Ionic liquid-induced synthesis of a graphene intercalated ferrocene nanocatalyst and its environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, Netherlands, v. 182, p. 326–335, 2016.
- [27] BITENCOURT, Celina Souza. **Cerâmicas Refratárias Resinadas: Fundamentos, Análise Crítica e Efeito dos Agentes Gratificantes e Antioxidantes**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [28] STAMATIN, I. *et al.* The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Netherlands, v.37, p.44–48. 2007.
- [29] OMORI, M.; NAGASHIMA, K.; YAJIMA, S. Synthesis of ferrocene-phenol resins and liberation of iron particles by pyrolysis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Japan, v. 50, n. 5, p. 1157–1160, 1977.
- [30] YUN, J. *et al.* The effects of silicon and ferrocene on the char formation of modified novolac resin with high char yield. **Polymer Degradation and Stability**, United Kingdom, v.139, p. 97–106. 2017.
- [31] GAO, J.; LIU, Y.; YANG, L. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin. **Polymer Degradation and Stability**, United Kingdom, v.63, n.1, p.19–22. 1999.

[32] WANG, S. *et al.* High char yield of aryl boron-containing phenolic resins: The effect of phenylboronic acid on the thermal stability and carbonization of phenolic resins. **Polymer Degradation and Stability**, United Kingdom, v.99, p.1–11. 2014.

[33] WANG, S. *et al.* The thermal stability and pyrolysis mechanism of boron-containing phenolic resins: the effect of phenyl borates on the char formation. **Applied Surface Science Journal**, Netherlands, v. 331, p. 519– 529, 2015.

[34] BIAN, C. *et al.* Influence of borate structure on the thermal stability of boron-containing phenolic resins : a DFT study. **Polymer Degradation and Stability**, United Kingdom, v. 119, p. 190–197, 2015.

[35] ABDALLA, M.O.; LUDWICK, A.; MITCHELL, T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications. **Polymer**, United Kingdom, v.44,p. 7353–7359. 2003.

[36] CHUNG, D.D.L. Review exfoliation of graphite. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v.22, p.4190–4198. 1987.

[37] KASHIWAGI, T. *et al.* Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration. **Polymer**, United Kingdom, v. 46, p. 471–481, 2005.

[38] ROSZEK, B.; de JONG, W. H.; GEERTSMA, R. E. **Nanotechnology in medical applications** : State-of-the-art in materials and devices. Bilthoven: RIVM report 265001001, 2005.

[39] JESUS, Celso Ricardo Nogueira. **Preparação e Caracterização de Carbono Polimérico Vítreo a partir da Resina Resol e Modificação com Íons Metálicos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

[40] HATA, T. *et al.* Onion-like graphitic particles observed in wood charcoal. **Journal of Wood Science**, Japan, v. 46, p. 89–92, 2000.

- [41] WANG, Y.; SERRANO, S.; SANTIAGO-AVILÉS, J. J. Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. **Synthetic Metals**, Switzerland, v. 138, p. 423–427, 2003.
- [42] CAI, Y. *et al.* Mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper reinforced silicon carbide nanocomposites. **Ceramics International**, Italy, v. 42, p. 4984–4992, 2016.
- [43] SENGUPTA, R. *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, United Kingdom, v. 36, p. 638–670, 2011.
- [44] CHUNG, D.D.L. A Review of exfoliation of graphite. **Journal of Materials Science**, Netherlands, v.51, p.554-568. 2015.
- [45] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, United Kingdom, v. 6, p. 183–191, 2007.
- [46] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films: supporting online material. **Science**, United States, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [47] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films, **Science**, United States, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [48] BERTHOLDO, Roberto. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- [49] GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering and Science**, United States, v. 44, n. 6, p. 1162–1169, 2004.

- [50] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9. ed. São Paulo: LTC, 2016. 912 p.
- [51] ZHENG, W.; WONG, S.; SUE, H. Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. *Polymer*, United Kingdom, v. 73, p. 6767–6773, 2002.
- [52] CHEN, G. *et al.* Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, United States, v. 82, p. 2506–2513, 2001.
- [53] CHEN, G. *et al.* Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization. **Polymer International**, United Kingdom, v. 50, p. 980–985, 2001.
- [54] BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions: Royal Society of London**, United Kingdom, v. 149, p. 249–259, 1859.
- [55] SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, United Kingdom, v. 56, p. 1178–1271, 2011.
- [56] STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, United Kingdom, v. 44, p. 3342–3347, 2006.
- [57] ERICKSON, K. *et al.* Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced Materials**, Germany, v. 22, p. 4467–4472, 2010.
- [58] GÓMEZ-NAVARRO, C. *et al.* Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. **Nano Letters**, United States, v. 10, p. 1144–1148, 2010.
- [59] CHEN, L. *et al.* From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: Chemical synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, Germany, v. 51, p. 2–17, 2012.

[60] BELÉM, J. Grafita. *In*: PEDROSA-SOARES, A.C.; VOLL, E.; CUNHA, E. C. (coord.). **Recursos Minerais de Minas Gerais on line**: Síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais, 2018, p. 1–25. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Grafita.pdf>. Acesso em: 02 jul 2019.

[61] MANO, E.B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1.ed. São Paulo: Editora Blucher, 1991. 218p.

[62] OYA, A.; MARSH, H. Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Materials Science**, United Kingdom, v.17, n.2, p.309–322. 1982.

[63] RAND, B.; McENANEY, B. Carbon binders from polymeric resins and pitch, Part I - Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. **British Ceramic Transactions Journal**, United Kingdom, v. 84, n.5, p.157–65, 1985.

[64] RENDA, C. G.; BERTHOLDO, R. Study of phenolic resin and their tendency for carbon graphitization. **Journal of Polymer Research**, Taiwan, v. 25, n. 11, p. 241, 2018.

[65] BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 349, p. 1-26, jan./mar. 2013.

[66] BORGES, Sandro Gasparetto. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[67] WANDERLEY, Beatriz Lobo. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila**

montmorilonita. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

[68] CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**, 3. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2013.

[69] INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**: Gel point. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. (the Gold Book). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/terms/view/GT07535>. Acesso em: 24 ago. 2019.

[70] CAI, Ming. **Efecto interfases en material compuesto CNT-Epoxy: propiedades mecânicas**. 2011. Dissertação (Curso Académico) – Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 2011.

[71] BOTELHO, Edson Cocchieri. **Processamento E Caracterização De Compósitos De Resina Fenólica Com Nanotubos De Carbono Com Aplicações Aeroespaciais**. 2011. Tese (Livre-Docência em Processamento de Compósitos) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2011.

[72] GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. Jan/Mar, p. 23–38, 1998.

[73] OGATA, Y.; KAWASAKI, A. Equilibrium Additions to Carbonyl Compounds. *In*: ZABICK, J. **The Chemistry of the Carbonyl**. London: Interscience, 1970. v.2, p. 43.

[74] KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance-Future directions**. New York: Springer-Verlag, 1985.

[75] GARDZIELLA, A.; SUREN, J.; BELSUE, M. Carbon from phenolic resins : carbon yield and volatile components. Recent studies. **International Ceramic Review**, Germany, v.41, n.7–8, p.461–467, 1992.

[76] LENGHAUS, K.; QIAO, G.G.H; SOLOMON, D.H. 3,5-dimethylphenol resole resins: their structure and mechanism of thermal decomposition leading to graphitisation. **Polymer**, United Kingdom, v.42, n.18, p.7523–7529. 2001.

[77] STEVENS, M.P. **Polymer Chemistry** - An Introduction. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999.

[78] MACIEJEWSKI, M.; KEDZIERSKI, M.; BEDNAREK, E. Hyperbranched phenol-formaldehyde resins. **Polymer Bulletin**, Germany, v. 38, n. 6, p. 613–620, 1997.

[79] KIM, Y. H. Hyperbranched polymers 10 years after. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, United States, v. 36, p. 1685–1698, 1998.

[80] LONG, T. E. *et al.* Synergies of macromolecular topology and functionality for performance. *In*: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY NATIONAL MEETING, 227., 2004, Anaheim, Califórnia. **Anais eletrônicos** [...]. Anaheim, California: [s.n], 2004. Disponível em:

<http://oasys2.confex.com/acs/227nm/techprogram/P711964.HTM>. Acesso em: 02 jul. 2019.

[81] KOBAYASHI, K. *et al.* An x-ray diffraction phenol-formaldehyde. **Carbon**, Great Britain, v.6, n.3, p.359–363. 1968.

[82] COSTA, L. *et al.* Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, Northern Ireland, v.56, p.23–35. 1997.

[83] LENGHAUS, K. *et al.* Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. **Carbon, United Kingdom**, v.40, n. 5, p. 743–749. 2002.

[84] BUCHMEISER, M. R. *et al.* Structure evolution in all-aromatic, poly (p-phenylene-vinylene) - derived carbon fibers. **Carbon**, United Kingdom, v. 144, p. 659–665, 2019.

[85] BYSTRZEJEWSKI, M. *et al.* Controlling the diameter and magnetic properties of carbon-encapsulated iron nanoparticles produced by carbon arc discharge. **Powder Technology**, Switzerland, v. 246, p. 7–15, 2013.

[86] ZHANG, S.; YAMAGUCHI, A. Effects of B₄C on the crystallization and oxidation resistance of carbon from resin. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Japan, v.102, n. 9, p. 830–844. 1994.

[87] LI, G. *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, Netherlands, v.11, n.3, p.123–154. 2002.

[88] WANG, D.; CHANG, G.; CHEN, Y. Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, United Kingdom, v.93, p.125–133. 2008.

[89] IMAMURA, R. *et al.* A new role for phosphorus in graphitization of phenolic resin. **Carbon**, United Kingdom, v.37, n.2, p.261–267. 1999.

[90] LUZ *et al.* Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. **Ceramic International**, Italy, v.43, n.11, p. 8171-8182. 2017.

[91] BITENCOURT, C.S. *et al.* Role of Catalytic Agents and Processing Parameters in the Graphitization Process of a Carbon-Based Refractory Binder. **Ceramics International**, Italy, v.41, p.13320–13330. 2015.

[92] KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A new type of organo-iron compound. **Nature**, United Kingdom, v. 168, n. December 15, p. 1039–1040, 1951.

[93] WILKINSON, G. *et al.* The structure of iron bis-cyclopentadienyl, **Journal of American Chemical Society**, United States, v. 74, n. 8, p. 2125–2126, 1952.

- [94] NEMNES, G.A.; NICOLAEV, A. Transport in ferrocene single molecules for terahertz applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, United Kingdom, n.16, p.18478-18482. 2014.
- [95] CORIANI, S. *et al.* The equilibrium structure of ferrocene. **ChemPhysChem Journal**, Germany, v.7, p.245–249. 2006.
- [96] KUMAR, R. *et al.* Effect of solvents on the structure and magnetic properties of pyrolysis derived carbon globules embedded with iron/iron carbide nanoparticles and their applications in magnetorheological fluids. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [s.l.], v. 16, p. 167–173, 2018.
- [97] DAS, B. *et al.* Solventless synthesis, morphology, structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Solid State Science**, France, v. 74, p. 62–69, 2017.
- [98] M. C. SCHNITZLER *et al.* Incorporation, oxidation and pyrolysis of ferrocene into porous silica glass : a route to different silica / carbon and silica / iron oxide nanocomposites. **Inorganic Chemistry**, United States, v. 45, n. 26, p. 471–473, 2006.
- [99] FELTRE, R. **Fundamentos da Química**, 2. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1996.
- [100] DAR, M. I.; SHIVASHANKAR, S. A. Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. **Royal Society of Chemistry**, United Kingdom, v. 4, p. 4105–4113, 2014.
- [101] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2.ed. Weinheim: Editora Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

- [102] KIM, W. *et al.* A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. **Talanta**, United Kingdom, v. 94, p. 348–352, 2012.
- [103] VERWEY, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures. **Nature**, United Kingdom, v. 144, p. 327–328, 1939.
- [104] VERWEY, E. J. W.; HAAYMAN, P. W. Electronic conductivity and transition point of magnetite (“ Fe_3O_4 ”). **Physica**, Netherlands, v. 8, n. 9, p. 979–987, 1941.
- [105] BUSCHOW, K. H. J.; de BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [106] JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, United States, v. 2, n. 10, p. 2804–2812, 2010.
- [107] JU, J. *et al.* 3D in-situ hollow carbon fiber/carbon nanosheet/ $\text{Fe}_3\text{C}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ by solventless one-step synthesis and its superior supercapacitor performance. **Electrochimica Acta**, United Kingdom, v. 252, p. 215–225, 2017.
- [108] MENDONÇA, F. G. *et al.* Mössbauer study of carbon coated iron magnetic nanoparticles produced by simultaneous reduction/pyrolysis. **Hyperfine Interact**, Netherlands, v. 202, p. 123–129, 2011.
- [109] BYSTRZEJEWSKI, M. *et al.* Mössbauer spectroscopy studies of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles obtained by different routes. **Journal of Applied Physics**, United States, v. 104, n. 054307, p. 0–8, 2008.
- [110] WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, United Kingdom, v. 16, n. 023501, 43p, 2015.

- [111] LIU, X.-W. *et al.* Mössbauer spectroscopy of iron carbides: from prediction to experimental confirmation. **Nature: Scientific Reports**, [s.l.], v. 6, p. 26184 (1–10), 2016.
- [112] MAKAROVA, T. L. Magnetic properties of carbon structures. **Semiconductors**, United States, v. 38, n. 6, p. 615–638, 2004.
- [113] ESQUINAZI P. *et al.* Ferromagnetism in oriented graphite samples. **Physical Review B**, United States, v. 66, p. 024429 (1-10), 2002.
- [114] AMERICAN SOCIETY OF FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C71-12**: Standard Terminology Relating to Refractories. [West Conshohocken, EUA]: ASTM, 2018. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/C71.htm>. Acesso em 02 jul 2019.
- [115] SUGITA, K. Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry. **Nippon Steel Technical Report**, n. 98, p. 8–17, July 2008. Technical Report.
- [116] SAWE, B. E. Top 10 Steel Producing Countries In The World. **WorldAtlas**, 2017. Disponível em: <http://www.worldatlas.com/articles/the-top-10-steel-producing-countries-in-the-world.html>. Acesso em: 07 jul 2019.
- [117] TSANG, D. K. L. *et al.* Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges. **Carbon**, United Kingdom, v. 43, p. 2902-2906, 2005.
- [118] OLIVEIRA, I. R. *et al.* Artigo revisão: Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000.
- [119] EWAIS, E.M.M. Carbon Based Refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Japan, v. 112, n.10, p.517–532. 2004.
- [120] ANEZIRIS, C.G.; HUBÁLKOVÁ, J.; BARABÁS, R. Microstructure Evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions. **Journal European Ceramic Society**, Dresden, v.27, n.1, p.73–78. 2007.

- [121] ZOGLMEYR, G. Technical and environmental aspects of the use of phenolic resins in modern-day refractories. **International Ceramic Review**, Germany, v.42, n.2, p. 145–149, 1993.
- [122] BITENCOURT, C.S.; PANDOLFELLI, V.C. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n.349, p.84–114, 2013.
- [123] LIAN, W. *et al.* The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000C using an iron catalyst. **Carbon**, United Kingdom, v. 46, p. 525–530, 2008.
- [124] XILAI, C. *et al.* Effect of carbon aggregates on the properties of carbon refractories for a blast furnace. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, United States, v. 41, n. 2, p. 420–429, 2010.
- [125] ANEZIRIS, M.; HAMPEL, C. G. Carbon-bonded refractories—characterization of interaction between binder and graphite. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 49, 2006, Aachen. **Anais...** Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2006. p. 21–25.
- [126] BUCHEBNER, G.; SAMPAYO, L.; SAMM, V. Development, production and application of pitch bonded magnesia carbon bricks with respect to their improved environmental compatibility. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 47, 2004, Aachen. **Anais..** Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 2004. p. 42–45.
- [127] YORITA, E. Resin bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas**, Japan, v.9, n.1, p.32–34. 1988.
- [128] LUZ, A.P., PANDOLFELLI, V.C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, São Paulo, v.53, n.328, p.334–344. 2007.

- [129] LUO, M. *et al.*; In situ formation of carbon nanotubes and ceramic whiskers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with addition of Ni-catalyzed phenolic resin. **Materials Science and Engineering: A**, Netherlands, v. 558, p. 533–542, 2012.
- [130] ODULARU, A. T. Metal Nanoparticles: Thermal Decomposition, Biomedical Applications to Cancer Treatment, and Future Perspectives. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, Egypt, p. 2-6, 2018.
- [131] BYSTRZEJEWSKI, M. *et al.* Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles by pyrolysis of iron citrate and poly(vinyl alcohol): A critical evaluation of yield and selectivity. **Nanotechnology**, United Kingdom, v. 22, p. 315606 (10p.), 2011.
- [132] JARIWALA D., *et al.* Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. **Chemical Society Reviews**, United Kingdom, v. 42, p. 2824–2860, 2013.
- [133] CINTAS, P. **Activated Metals in Organic Synthesis**. London, UK: CRC Press, 1993.
- [134] LORIMER, J. P.; MASON, T. J. Sonochemistry - the physical aspects. **Chemical Society Reviews**, United Kingdom, v. 16, p. 239–274, 1987.
- [135] LINDLEY, J.; MASON, T. J. Sonochemistry part 2- synthetic applications. **Chemical Society Reviews**, United Kingdom, v. 16, p. 275-311, 1987.
- [136] MASON, T. J. Use of ultrasound in chemical synthesis. **Ultrasonics**, United Kingdom, v. 24, p. 245–253, 1986.
- [137] SUSLICK, K. S. Sonochemistry. **Science**, United States, v. 247, n. 4949, p. 1439–1445, 1990.

- [138] LUCHE, J. L. *et al.* Organic sonochemistry: A new interpretation and its consequences. **Tetrahedron Letters**, Great Britain, v. 31, n. 29, p. 4125–4128, 1990.
- [139] NOWAK, F. M., **Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Applications**. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2010.
- [140] SUSLICK, K. S. *et al.* Sonochemical synthesis of amorphous iron. **Nature**, United Kingdom, v. 353, p. 414–416, 1991.
- [141] CUESTA, A. *et al.* Comparative performance of x-ray diffraction and raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, United Kingdom, v.8, p.2875–2879. 1998.
- [142] COOPER, C. F. Graphite containing refractories. **Refract. J.**, [s./], s.n., v. 55, n. 6, p. 11–21, 1980.
- [143] RENDA, C. G. *et al.* Influence of the mixing process on the graphitization of phenolic resins. **Ceramics International**, Italy, v. 45, p. 12196–12204, 2019.
- [144] RENDA, C. G. *et al.* Thermal decomposition of ferrocene during the graphitization of phenolic resins. **Materials Chemistry and Physics**, Switzerland, 2019. No prelo.
- [145] WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; McCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, United States, v. 2, p. 557–563, 1990.
- [146] TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, United States, v. 53, n; 3, p. 1126–1130, 1970.
- [147] ZICKLER, G. A. *et al.* A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by x-ray diffraction and raman spectroscopy, **Carbon**, United Kingdom, v. 44, p. 3239–3246, 2006.

- [148] VÁZQUEZ-SANTOS, M. B. *et al.* Comparative XRD, raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers. **The Journal of Physical Chemistry C**, United States, v. 116, p. 257–268, 2012.
- [149] CHANG, H. W.; RHEE, S. K. Oxidation of carbon derived from phenolic resin. **Carbon**, Grain Britain, v. 16, p. 17–20, 1978.
- [150] RODRIGUEZ-REINOSO, F.; WALKER Jr, P. L. Reaction of glassy carbon with oxygen. **Carbon**, Great Britain, v. 13, p. 7–10, 1975.
- [151] LIU, S.; LOPER Jr, C. R. The formation of kish graphite. **Carbon**, Great Britain, v. 29, n. 4–5, p. 547–555, 1991.
- [152] HATFIELD, G. R.; Maciel, G. E. Solid-state NMR Study of the Hexamethylenetetramine Curing of Phenolic Resins, **Macromolecules**, United States, v. 20, p. 608–615, 1987.
- [153] WEI, G. *et al.* Microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO-C refractories bonded by an Fe nanosheet-modified phenol resin. **Ceramics International**, Italy, vol. 41, p. 1553–1566, 2015.
- [154] SILVA, D. C. *et al.* Characterization of Thin Carbon Films Produced by the Magnetron Sputtering Technique. **Materials Research**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 669–672, 2016.
- [155] GONG, Z. *et al.* Onion-like carbon films endow macro-scale superlubricity. **Diamond & Relative Materials**, Netherlands, v. 87, p. 172–176, 2018.
- [156] WANG, Y.-G. *et al.* Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe₂O₃, **Carbon**, v. 39, p. 1627–1634, 2001.
- [157] SUROWIEC, Z.; MIASKOWSKI, A.; BUDZYŃSKI, M. Investigation of magnetite Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic hyperthermia. **Nukleonika**, Poland, v. 62, n. 2, p. 183–186, 2017.

- [158] DÉZSI, I. *et al.* Phase transition in nanomagnetite. **Journal of Applied Physics**, United States, v. 103, p. 104312, 2008.
- [159] BHATTACHARJEE, A. *et al.* Solventless synthesis of hematite nanoparticles using ferrocene. **Journal of Materials Science**, United Kingdom, v. 48, p. 2961–2968, 2013.
- [160] Da COSTA, G. M. *et al.* The center shift in Mössbauer spectra of maghemite and aluminum maghemites. **Clays and Clay Minerals**, United States, v. 42, n. 5, p. 628–633, 1994.
- [161] KNIEP, B. *et al.* An in-situ Mössbauer study of the formation of cementite, Fe₃C. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Germany, v. 629, n 10, p. 1795–1804, 2003.
- [162] SCRIMSHIRE, A. *et al.* Variable Temperature ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectroscopy Study of Nanoparticle Iron Carbides. **Croatica Chemica Acta**, Croatia, v. 88, n. 4, p. 531–537, 2015.
- [163] WERTHEIM, G. K.; HERBER, R. H. Fe⁵⁷ Mössbauer effect in ferrocene derivatives. **The Journal of Chemical Physics**, United States, v. 38, n. 9, p. 2106–2111, 1963.
- [164] SOUZA, N. S. *et al.* Stability issues and structure-sensitive magnetic properties of nanofluid ferromagnetic graphite. **Journal of Nanofluids**, United States, v. 1, n. 2, p. 143–147, 2013.
- [165] WU, W. *et al.* Synthesis and magnetic properties of maghemite (γ-Fe₂O₃) short-nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, United States, v. 5, p. 1474–1479, 2010.
- [166] RASTEGAR, H. *et al.* Catalytic graphitization behavior of phenolic resins by addition of in situ formed nano-Fe particles. **Physics E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, Netherlands, v. 101, p. 50–61, 2018.

[167] RODRÍGUEZ-MANZO, J. A.; PHAM-HUU, C.; BANHART, F. Graphene growth by a metal-catalyzed solid-state transformation of amorphous carbon. **ACS America Chemical Society Nano**, United States, vol. 5, n. 2, p. 1529–1534, 2011.

[168] ZHAO, M. *et al.* Large-scale synthesis of onion-like carbon nanoparticles by carbonization of phenolic resin. **Acta Materialia**, United Kingdom, v. 55, p. 6144–6150, 2007.

[169] ZHAO M.; SONG, H. Catalytic graphitization of phenolic resin. **Journal of Materials Science & Technology**, China, v. 27, n. 3, p. 266–270, 2011.

[170] ZHU, B. Q. *et al.* Preparation and growth mechanism of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of phenol resin. **Materials Research Innovations**, United Kingdom, v. 18, n. 4, p. 267–272, 2014.

[171] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**, 3.ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2001.

[172] GREENE, M. L.; SCHWARTZ, R. W.; TRELEAVEN, J. W. Short residence time graphitization of mesophase pitch-based carbon fibers. **Carbon**, United Kingdom, v. 40, p. 1217–1226, 2002.

[173] SZCZUREK, A. *et al.* Carbon periodic cellular architectures. **Carbon**, United Kingdom, v. 88, p. 70–85, 2015.

[174] WERTHEIM, G. K. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. 4.ed. New Jersey: Academic Paperbacks, 1971.

[175] ANDO, Rômulo Augusto. **Espectroscopia Vibracional Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

[176] HAYNES, W. M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 97 ed. Boca Raton, EUA: CRC PRESS - Taylor & Francis Group, 2017.

- [177] OLIVEIRA, Jéssica Ariane de. **Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.
- [178] OKABE, K.; SHIRAISHI, S.; OYA, A. Mechanism of heterogeneous graphitization observed in phenolic resin-derived thin carbon fibers heated at 3000 °C. **Carbon**, United Kingdom, v. 42, p. 667–669, 2004.
- [179] KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, São Carlos, v. 4, n 2, p. 385–393, 1989.
- [180] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, United States, v. 61, n. 20, p.14095-14107, 2000.
- [181] MATTHEWS, M. J. *et al.* Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. **Physical Review B**, United States, v. 59, n. 10, p. R6585–R6588, 1999.
- [182] CANÇADO, L. G. *et al.* General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, United States, v. 88, n. 163106 (1-3), p. 1–4, 2006.
- [183] GUTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry**. Weinheim: Editora Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [184] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. Northern Ireland: Oxford University Press, 1970.
- [185] FLINN, R. A.; TROJAN, P. K. **Engineering Materials and Their Applications**, 4. ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 1990.

[186] WYATT, O. H.; DEW-HUGHES, D. **Metals, Ceramics and Polymers**. Londres:Cambridge University Press, 1974.

[187] WEIL, J. A.; BOLTON, J. R.; WERTZ, J. E. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. Canadá: John Wiley & Sons Inc., 1994.

[188] MABBS, F. E.; COLLISON, D. **Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds**. Amsterdam: Elviesier Science Publishers B.V, 1992.

[189] PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; R. V POUND. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, **Physical Review**, United States, v. 69, p. 37–38, 1946.

[190] BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment, **Physical Review**, United States, v. 70, n. 7–8, p. 474–485, 1946.

[191] GALLAND, G. B.; TAVARES, M. I. B. Ressonância Magnética Nuclear. *In: Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, 2007, p. 62–82.

[192] CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 1.ed. São Paulo: Editora Arliber, 2007.

[193] OLIVEIRA, Lyege Magalhães. **Estudos de Sólidos Farmacêuticos através das Técnicas de RMN no Estado Sólido**. 2014; Tese (Doutorado em Ciências – Química Orgânica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

[194] APPERLEY, D. C.; HARRIS, R. K.; HODGKINSON. P. **Solid State NMR: Basic Principles & Practice Solid State NMR**. New York: Momentum Press, 2012.

ANEXO A

Técnicas para caracterizar materiais de carbono e com presença de ferro

A caracterização do carbono obtido a partir da pirólise da resina fenólica na presença de agentes pode ser feita por diversas técnicas, dependendo do que se quer avaliar e em que dimensão se encontra. Neste trabalho estão apresentadas as principais técnicas utilizadas.

Para cada comprimento de onda, energia fóton ou frequência há uma radiação correspondente que deve ser utilizada e uma técnica que permite avaliação do material, conforme mostra a Figura A.0.

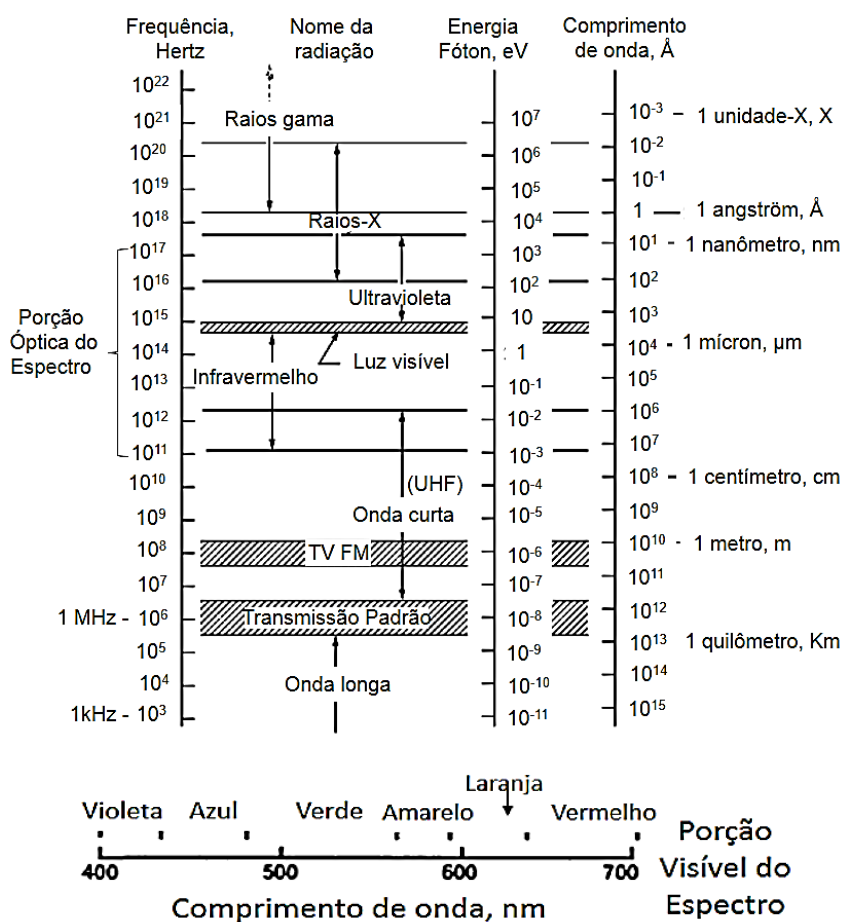


Figura A.0 – Espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de [2, 171].

ANEXO B

Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X foram descobertos em 1895, por um físico alemão de nome Röntgen, mas apenas em 1912 começaram a ser utilizados para investigar estruturas cristalinas de materiais. Sua radiação está entre os raios gama e os ultravioleta, com comprimento de onda muito curta, vide na Figura A.0, 1 xu ou uma unidade X. Pelo sistema internacional de medidas, o comprimento de onda é dado em nanômetro ou 10^{-9}m que equivale a 10Å [171].

Quando um átomo de um material, que está nas camadas atômicas K, L, M, etc., é bombardeado por um feixe de elétrons, ele fica carregado eletricamente, ou fica em estado excitado saindo da camada que pertencia, por exemplo K, para uma mais externa deixando uma vacância e, com a emissão desta radiação, ele volta ao estado normal de energia. Esta radiação produz Raios-X e é definida pelo comprimento de onda, neste caso, quando característico da radiação K, as radiações são chamadas de $k\alpha$ (quando passa da camada L para K) e $k\beta$ (quando passa da camada M para K) e no caso da radiação $L\alpha$ (quando passa da camada M para L) [171].

A ejeção do elétron é chamada fotoelétron e a radiação emitida é a fluorescente e tem o mesmo comprimento de onda característico do metal utilizado no caso do bombardeamento [171].

A difração de raios-X permite medir ângulos de difração e analisar química e fisicamente materiais. É um fenômeno que relaciona as fases entre as ondas devido à propagação da onda. Bragg conseguiu correlacionar o feixe incidente de raios-X (da fonte) com o feixe difratado (composto por difrações reforçadas) e com os sistemas cristalinos das redes de Bravais[171].

Na Figura B.0 o feixe incidente é representado pelos números 1 e 2 e o feixe difratado, por 1' e 2' [50].

A Lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos Raios-X (λ), a distância interplanar representada pelo índice de Miller (d_{hkl}) e ângulo de difração da interferência construtiva ou ângulo de Bragg (θ). A lei de Bragg é representada pela Equação B.0:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta + d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. B.0})$$

onde n corresponde a ordem de reflexão, em números inteiros, 1, 2, 3... ou reflexão de primeira ordem (1) e assim por diante [50].

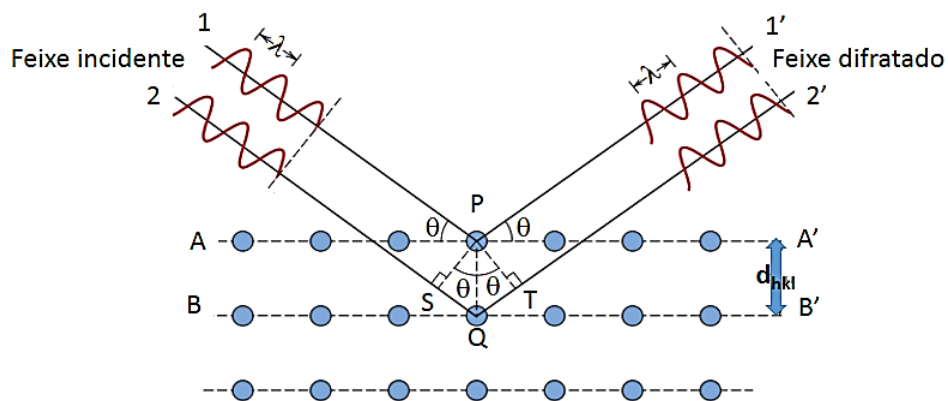


Figura B.0 – Lei de Bragg.

Fonte: [50].

Assim foi possível ao cristalógrafo francês Bravais definir quatorze tipos de redes cristalinas. Os sistemas cristalinos são definidos por células unitárias, parâmetros de rede, comprimentos axiais e ângulos [171], apresentados brevemente na Figura B.1.

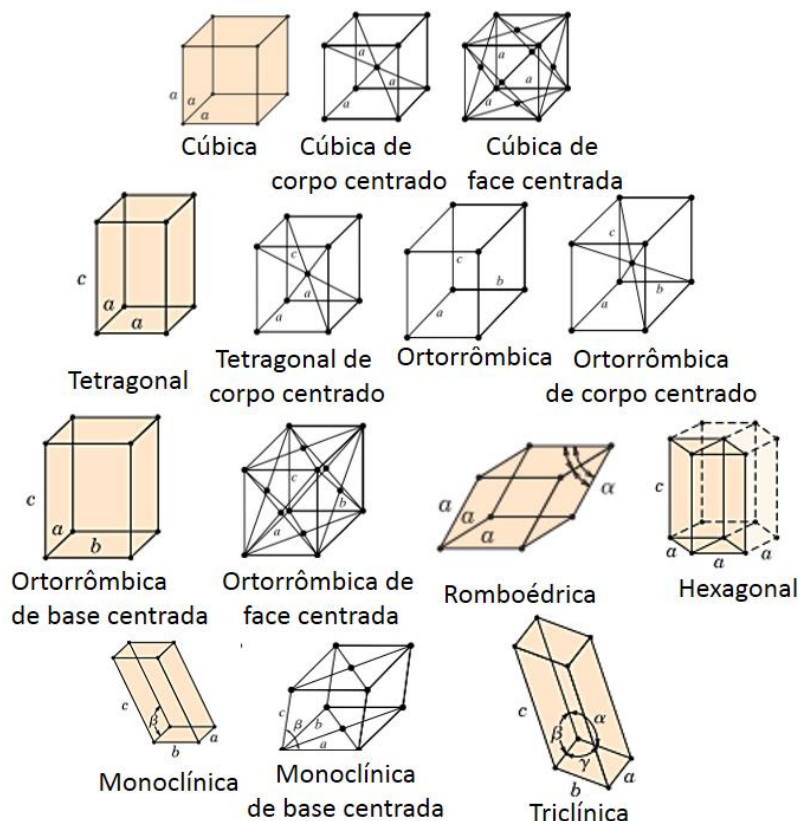


Figura B.1 – Redes de Bravais.

Fonte: [50,171].

O parâmetro de rede da célula unitária (ou comprimento da aresta), chamado “a”, pode ser utilizado para relacionar com a distância interplanar (d_{hkl}), representada pela Equação B.1:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Eq. B.1})$$

Baseados nas distâncias interplanares d_{002} , alguns autores [168, 172], calculam o do nível de organização (NG) para materiais de carbono, com a Equação B.3:

$$\text{Nível de organização (NG\%)} = \frac{3,44-d_{002}}{(3,44-3,354)} \times 100 \quad (\text{Eq. B.3}),$$

onde 3,44 significa a distância interplanar do grafite turbostrático (em Å) e 3,354 a distância interplanar de um cristal de grafite (em Å).

Outros autores [90-91, 144] preferem considerar o ajuste das curvas através de funções matemáticas, considerando as áreas relativas ao carbono cristalino e carbono amorfo. Para o ajuste dos picos/bandas referentes a DRX podem ser utilizadas as funções gaussianas (*gaussian*) para fases cristalinas com

2θ aproximados em 26° (referente ao plano 002) e 44° (referente ao plano 101), a função sigmoïdal dupla assimétrica (*Asym2Sig*) para a banda com o 2θ fixado em $24,3^\circ$ e, a função Breit-Wigner-Fano (*BWF*) para o 2θ em aproximadamente 42° . O valor de R^2 mostra a qualidade do ajuste obtido, sempre foi considerado acima de 0,98, calculando NG através da Equação B.4:

$$\text{Nível de organização (NG\%)} = 100 \times \frac{\sum \text{Área carbono grafitico}}{\sum \text{Área total (grafitico + não grafitico)}}. \quad (\text{Eq. B.4})$$

Para Cuesta e colaboradores [141] e Szczurek e colaboradores [173] o cálculo de NG deve ser calculado pela DRX e para o tamanho de cristalito ao longo do eixo c, L_c , deve-se utilizar o plano (002), e para o cristalito ao longo do eixo a, L_a , deve-se utilizar o plano (101), através da fórmula de Scherrer [141], Equação B.5:

$$L_a \text{ e } L_c = \frac{(k.\lambda)}{(\beta.\cos\theta)} \quad (\text{Eq. B.5})$$

Onde: λ = comprimento de onda dos Raios-X, θ =ângulo de Bragg do pico 002 ou 101 (em rad); k =constante (1,84 ou 1,85 para L_a e 0,9 para L_c , evitando problemas relativos a simetria do pico) e β = FWHM (*full width a half maximum*) ou largura a meia altura (em rad).

Embora sejam técnicas consideradas complementares [147] e hajam fenômenos físicos diferentes envolvidos [141].

ANEXO C

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite avaliar a microestrutura de vários materiais de carbono.

O espectro Raman é obtido em uma camada superficial da amostra sólida ou do pó, refletindo especialmente as propriedades de superfície e tem como vantagem selecionar a área apropriada da amostra [146]. Um laser incide na amostra que pode ter sua potência e tempo de incidência controlados e a área de contato da amostra pode ser examinada antes e depois do uso da técnica (verificando se o laser foi nocivo à amostra). Além disto o volume é pequeno (não mais que 100nm de profundidade e largura de poucos micrômetros), sendo o volume de amostra bem menos representativo que o da técnica DRX.

Do ponto de vista quântico quando um átomo passa do estado excitado para o estado fundamental emite um fóton de energia, que pode ser calculado por $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência [174].

O fóton incidente ($h\nu_0$) e o fóton espalhado ($h\nu'$) não devem ser considerados separadamente e a energia do chamado estado virtual (ou intermediário) não precisa satisfazer o princípio da conservação de energia, não correspondendo a nenhum dos estados estacionários da molécula, sendo considerado um nível virtual do sistema molécula \pm radiação [175], vide Figura C.0.

O espalhamento Rayleigh corresponde ao espalhamento elástico da luz na molécula [175], com a mesma frequência da radiação incidente. O Espectro Raman consiste do espalhamento inelástico da luz na molécula, onde a luz difusa tem uma frequência menor (radiação Stokes) ou uma frequência maior (radiação anti-Stokes) do que a luz incidente e estas mudanças das frequências vibracionais normais à molécula podem ser medidas [176]. Um ΔE é atribuído a estas radiações.

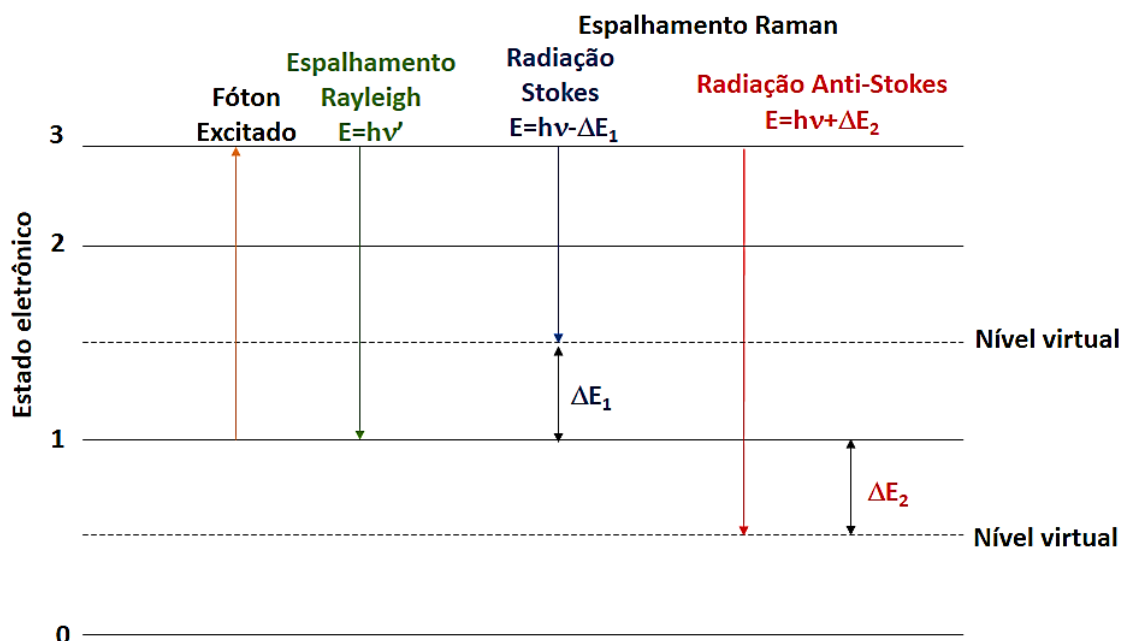


Figura C.0 – Espalhamentos elástico e inelástico de transições vibracionais.

Fonte: Adaptado de [177].

O espectro Raman depende da história térmica do material de carbono [146], sendo desejável um conhecimento prévio da sua obtenção e do comprimento de onda do laser a ser utilizado na análise.

Tuinstra e Koeing [146] atribuíram as bandas chamadas D e G, sendo que a banda D situada em 1355cm^{-1} , indica a desordem do material (quanto mais larga e intensa mais desordenado o material) e a banda G, em 1575cm^{-1} , indica a ordem do material (quanto mais estreita e intensa significa um material mais gráfico, ou alargada, significa um material turbostrático ou amorfo). Um exemplo de espectro Raman é apresentado na Figura C.1.

A banda D, é atribuída ao efeito duplo ressonante do espalhamento Raman e a banda G é relativa ao movimento dos átomos de carbonos sp^2 [147].

Wang, Alsmeyer e MacCreery [145] elencaram uma variedade de carbonos e suas diferenças de modo vibracional da rede dos materiais gráficos atribuídas a estados de densidades de fônons de acordo com vários autores e, perceberam que diferentes populações de fônons através de ressonâncias, podem emitir vários sinais diferentes oriundos de suas partículas, e estes efeitos na banda de desordem não podem ser eliminados na análise Raman.

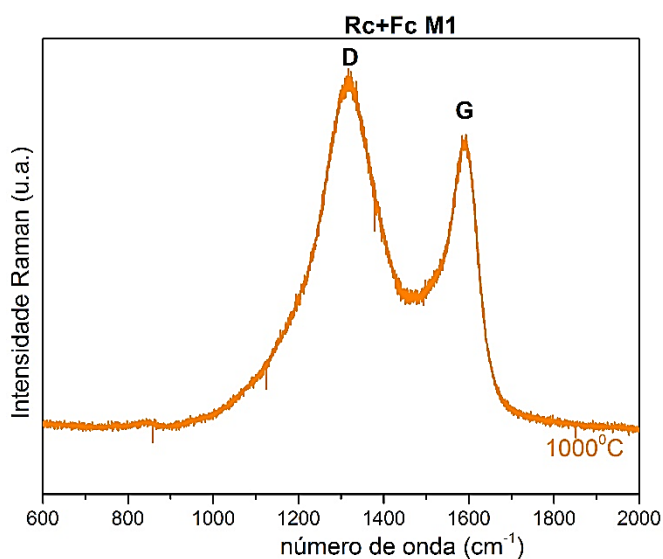


Figura C.1 – Exemplo de Espectro Raman ($\lambda=632,8\text{nm}$) para a composição Rc+Fc M1 CL.

Okabe, Shiraishi e Oya [178] utilizaram Raman na caracterização de fibras de carbono feitas de resina fenólica novolaca e tratados a 3000°C , comparando-os através da razão de intensidade da banda D com a intensidade da banda G (razão I_D/I_G). Outra razão que pode ser utilizada é desta intensidade da banda G com relação as intensidades totais.

Muitos autores utilizam os Espectros Raman para cálculo do tamanho do cristalito aparente ao longo do plano basal, L_a [146, 179-182], ao invés da Equação B.5 que utiliza DRX.

DRX e Raman envolvem fenômenos físicos diferentes e as técnicas são complementares. Ambas fornecem informações essenciais às caracterizações dos materiais de carbono, sendo necessário cuidado nas suas interpretações, especialmente da Raman, e sendo considerada mais precisa e confiável a DRX [90].

Para materiais de carbono com a presença de ferro, a seguir estão relacionadas algumas técnicas de ressonância e magnéticas que podem ser utilizadas.

ANEXO D

Espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer

O efeito Mössbauer é investigado desde 1960, recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1961, e depende de conceitos como emissão sem retorno e absorção ressonante de raios gama em sólidos que foram descobertos por Rudolf L. Mössbauer, durante sua graduação em Heidelberg, em 1957 [174].

Como a energia envolvendo o núcleo dos átomos é muito maior que as energias de ligações químicas, quando se refere a eventos nucleares, convém pensar em átomo livre. No que diz respeito a absorção ressonante, quando este átomo é excitado por raios gama, ele irradia a outro próximo, que absorve mesmo sem ser atingido diretamente pelos raios-gama [174].

Para a espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer foi utilizado um espectrômetro como o detalhado na Figura D.0.

O equipamento genérico contém analisador multi canais- *multi-channel analyzer* – MCA, analisador canal único- *single-channel analyzer* – SCA, amplificador de pulso – *pulse amplifier* – AMP; suplemento de alta voltagem – *high-voltage supply* – HV. A voltagem de referência gerada no gerador de funções vai para a unidade de controle de acionamento- *reference voltage* – VR; V_{RESP} ou voltagem de resposta do controle (é proporcional a velocidade atual); E , sinal de erro (saída da unidade de controle de acionamento para monitorar as diferenças entre as voltagens de referência - VR e da voltagem atual- V_{RESP}); início + pulsos de avanço de canais e pulsos de entrada de gatilho são levadas do gerador de função para o analisador multi canais para iniciar e controlar a aquisição de dados (sinal de gatilho “T”- *trigger signal* “T” ou TTL); TTL são sinais em forma de agulha adequados para redes digitais (lógica transistor-transistor), advindos do analisador canal único, que recebe “pulsos gama” da cadeia detector/amplificador; PC significa *personal computer* e serve para visualização dos dados e transferência final. Cada espectrômetro pode conter unidades diferentes [183].

Cada um dos módulos (MCA, HV, etc.) indicados na Figura 2.27, não correspondem a um instrumento só, são comprados independentemente, como o Versalab, utilizado neste estudo. Normalmente neste tipo de medidas só se indica que tipo de geometria que foi usada, ou seja, de transmissão, com um movimento sinusoidal da fonte.

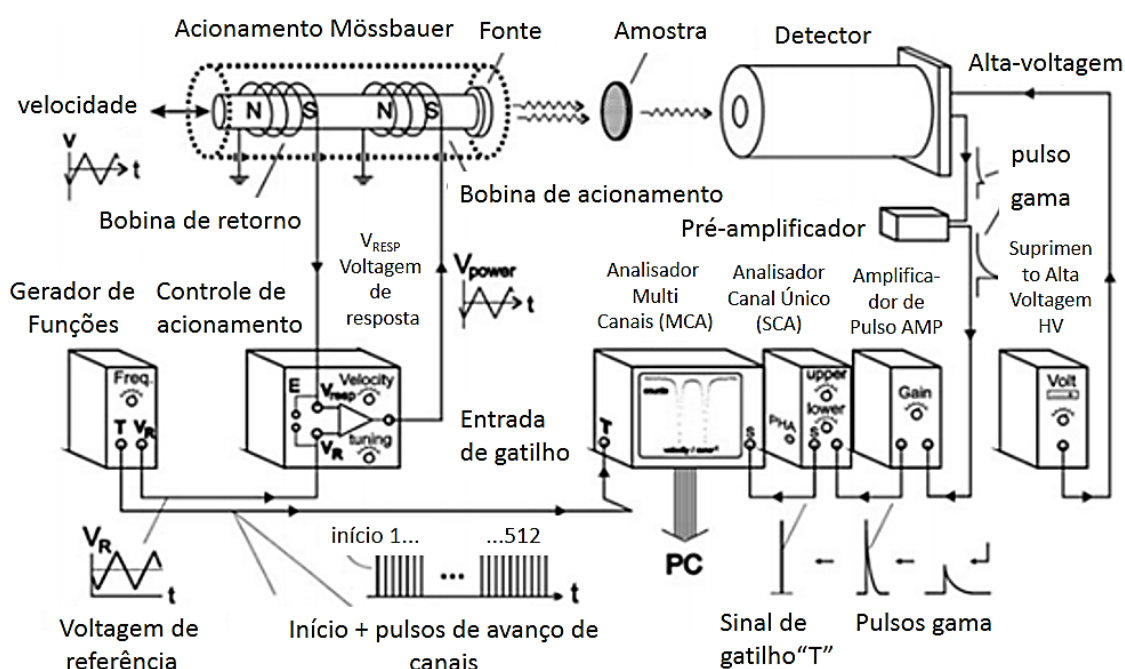


Figura D.0 – Representação de um espectrômetro Mössbauer para medidas de transmissão.

Fonte: [183].

Há distinção entre espalhamentos elástico e inelástico, sendo que o espalhamento elástico equivale ao da excitação da rede. Se o movimento do átomo na rede é pequeno comparado ao tempo associado com a emissão de raios gama, a amplitude é comparável ao comprimento de onda emitido, então a fase da onda será emitida fortemente modulada. Quando a rede não está excitada a largura dos níveis nucleares envolvidas nas transições sozinhas determina a componente zero-fônon. Quando a rede está excitada em emissão gama, a largura da linha é da ordem de energias fônon [174].

Se o átomo emissor se deslocar em distâncias comparáveis a um comprimento de onda durante o processo de emissão, a coerência de fase será

destruída e partes da onda emissora interferirão destrutivamente entre si, enfraquecendo o componente da frequência natural do emissor, assim, o componente Fourier pode alargar o sinal e a espectroscopia Mössbauer é sensível apenas a sinais estreitos e livres de retorno sem mudança de energia [174].

O efeito Mössbauer torna possível a identificação de impurezas dos átomos. Da mesma forma que a espectroscopia Mössbauer é capaz de comparar as transições de energia dos núcleos de dois materiais com alta precisão. O núcleo de um elemento é envolto e penetrado por cargas eletrônicas com as quais ele interage eletrostaticamente, se houver uma mudança na densidade eletrônica irá resultar em mudanças a níveis nucleares. Este efeito depende da diferença entre o raio nuclear do estado fundamental e o isômero do estado excitado (considerado uma parte das hiperfinas elétricas) e pode ser chamado de interação monopolo elétrica ou de deslocamento químico [174].

Exemplos de sinais da espectroscopia Mössbauer são apresentados na Figura D.1.

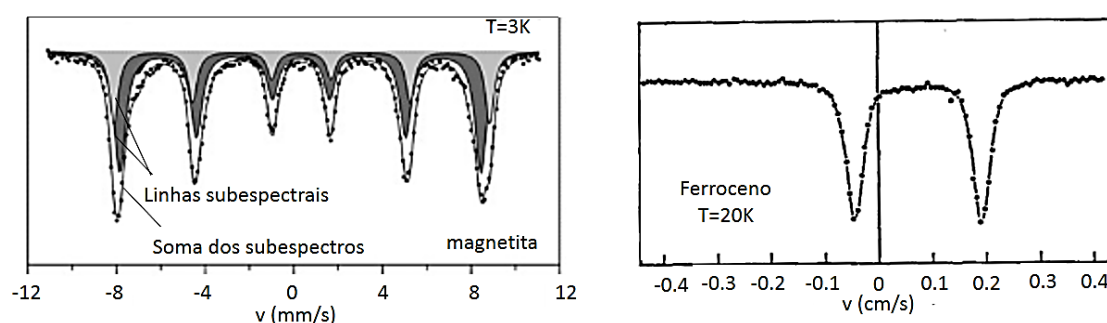


Figura D.1 – Exemplos de Espectros ^{57}Fe -Mössbauer obtidos para magnetita e ferroceno.

Fonte: Adaptado de [157, 163].

Os estados de valência do átomo também geram uma mudança de isômero que pode ser medida e o momento quadrupolar nuclear reflete o desvio do núcleo da simetria esférica [174].

São conhecidos os dados de espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer na literatura para magnetita [157-158], hematita [159], maghemita [160], cementita [161-162], ferroceno [163], ferrocenium [163] e ferro-gama [109].

Omori, Nagashima e Yajima utilizaram técnicas magnéticas, incluindo a espectroscopia Mössbauer para estimar as estruturas presentes nas amostras de resinas fenólicas contendo ferroceno após pirolisadas a 400°C [29].

As medidas magnéticas podem complementar esta técnica.

D.1 Medidas magnéticas

Através dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais é possível prever as propriedades magnéticas macroscópicas. Os elétrons de um átomo tem dois tipos de momentos magnéticos devido ao seu movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e devido ao elétron girar em torno do seu eixo de rotação, conforme a Figura D.2. Cada elétron tem dois spins, sendo considerado um pequeno ímã, com movimentos magnéticos permanentes [50].

Átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de permanecer magnetizados. Segundo a resposta do elétron e dos seus dipolos magnéticos atômicos a aplicação de um campo magnético externo (H), os materiais podem apresentar pelo menos um dos tipos de magnetismo, que incluem diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo, e como subclasses deste, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

Os materiais são considerados não magnéticos quando tem sua magnetização apenas na presença de campo magnético externo, como nos casos da Figura D.2 letras a) e b) [50].

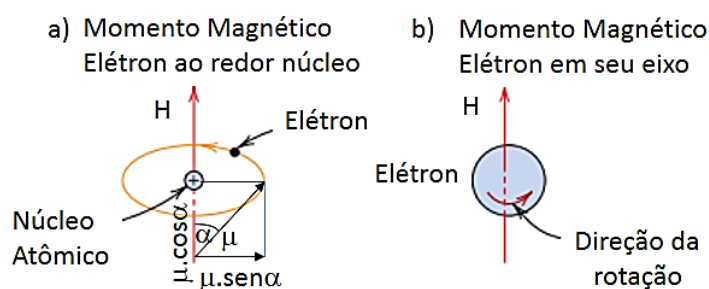


Figura D.2 – Dois tipos de momentos magnéticos associados ao elétron.

Fonte: Adaptado de [50].

O diamagnetismo não é permanente, é fraco, apresentado em todos os materiais, porém só observado quando os outros magnetismos não estão presentes; é induzido quando o campo externo está sendo aplicado, embora apareça na direção oposta a ele, conforme a Figura D.3 a) onde as setas representam os momentos de dipolo atômico [50].

No caso do paramagnetismo, conforme a Figura D.3 b), na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tem suas orientações aleatórias, sem magnetização resultante. Com a aplicação do campo externo, os dipolos se alinham a ele e o aumentam [50]. O momento resultante, quando com campo, é devido aos dipolos induzidos de cada íon ou átomo [184].

Quando a magnetização é permanente, mesmo com a ausência do campo magnético, o comportamento é atribuído ao ferromagnetismo. Os momentos magnéticos são devido aos dois tipos indicados na Figura D.2 e o acoplamento de interações faz com que se alinhem, formando domínios, conforme Figura D.3 c) [50].

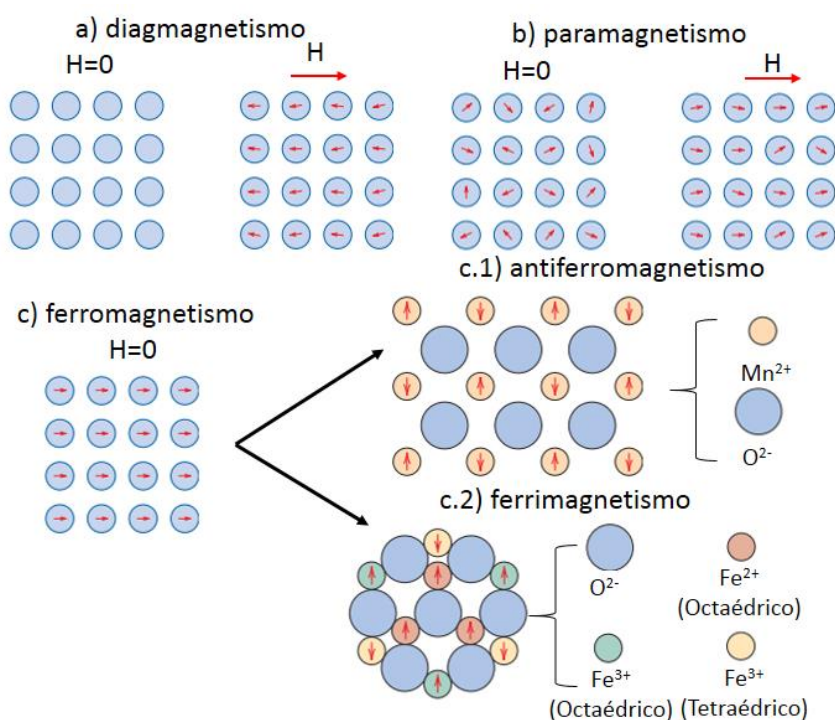


Figura D.3 – Comportamentos não magnéticos: a) diamagnetismo e paramagnetismo; e comportamentos magnéticos: c) ferromagnetismo; c.1) antiferromagnetismo e c.2) ferrimagnetismo.

Fonte: Adaptado de [50, 185].

Quando momentos magnéticos entre átomos e/ou entre íons adjacentes tem acoplamentos de momento magnético resultando em alinhamento antiparalelo, o material apresenta antiferromagnetismo. Um exemplo é o óxido de manganês, onde os momentos magnéticos opostos são cancelados entre si e não há momento magnético resultante [50].

O ferrimagnetismo tem origem no cancelamento incompleto dos momentos de spins, exemplo Fe_3O_4 , onde todos os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} (dos sítios octaédrico e tetraédrico) cancelam-se e os íons Fe^{2+} (do sítio octaédrico) apresentam momentos na mesma direção, que são responsáveis pela magnetização resultante.

Para um sólido macroscópico, haverá um grande número de domínios e diferentes magnetizações. A magnetização M será a soma vetorial destes domínios (ponderada pela fração volumétrica de cada domínio), vide Figura D.4 a).

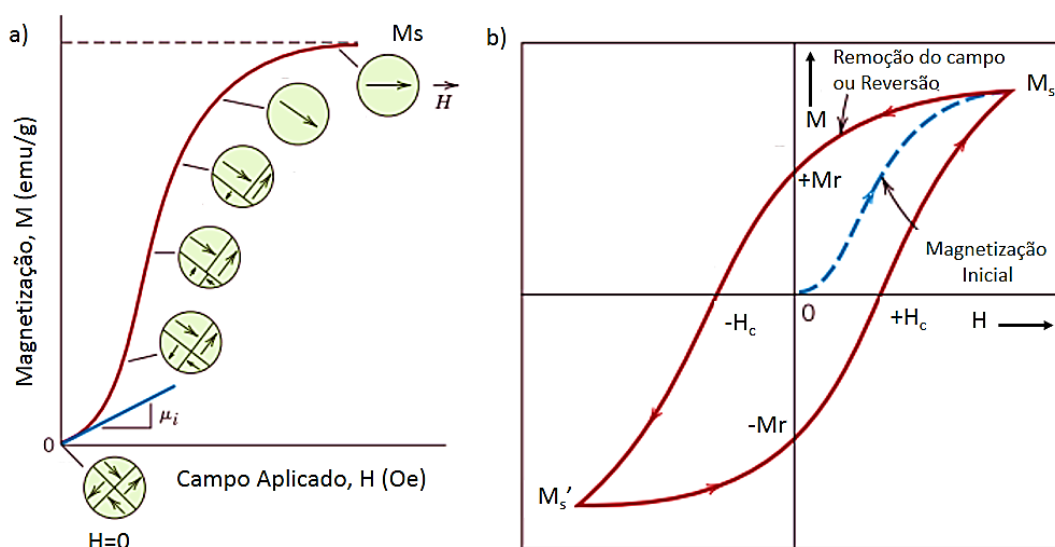


Figura D.4 – a) Comportamento de M em função de H para material inicialmente desmagnetizado; b) Ciclo de histerese com magnetização inicial (indicada pela curva tracejada), remanência indicada por M_r e força coerciva, indicada por H_c .

Fonte: Adaptado de [50, 186].

Na Figura D.4 a), está representada a magnetização de um material ferromagnético ou ferrimagnético inicialmente desmagnetizado (campo aplicado H zero), que possui a magnetização (M) também zero, onde os domínios estão

aleatórios. Conforme um campo H é aplicado, os domínios mudam de forma e tamanho. Os domínios orientados (praticamente alinhados ao campo) crescem enquanto os desorientados diminuem até que se torne um domínio único orientado com o campo H , quando a magnetização máxima (saturação de magnetização), M_s , é atingida e quando todos os dipolos magnéticos são alinhados a um campo externo, retornando a vários domínios quando o campo é retirado [50].

Na Figura D.4 b) ao inverter a direção do campo H até zero, a curva retorna defasada em relação ponto original (curva tracejada comparada a vermelha), neste caso, aparece a magnetização remanente ou M_r . Quando o campo H continua sendo invertido até a magnetização M zerar, aparece o campo coercivo ($-H_c$) que indica a resistência ao movimento das paredes do domínio para que o material volte a direção original [50] e assim sucessivamente, quando o campo H é colocado no sentido inverso aparece a saturação de magnetização (M_s'), quando é zerado ocorre a magnetização remanente ($-M_r$) e quando é utilizado até que zere a remanência, aparece o campo coercivo ($+H_c$) .

Medidas magnéticas foram utilizadas para avaliar resinas novolaca modificadas com Si e ferroceno [30] e maghemita [165]. Os resultados desses trabalhos citados foram discutidos juntamente com a apresentação dos resultados deste trabalho.

ANEXO E

Ressonância paramagnética eletrônica - RPE

O efeito paramagnético dos materiais pode ser investigado utilizando-se a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi descoberta em 1944 por E. Zavoisky [184]. Pode ser chamada também de ressonância eletrônica de spin (RES) ou apenas de Ressonância Paramagnética. Tanto a RPE quanto a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) analisam como a radiação eletromagnética interage com os momentos magnéticos, porém no caso da RPE, a transição ressonante é tanto dos elétrons quanto dos núcleos dos átomos e na RMN, é apenas entre os níveis de dipolos nucleares [187]. No caso da RPE são utilizadas frequências micro-ondas (GHz) e na RMN a rádio frequência (MHz).

A RPE pode analisar radicais livres em sólidos, líquidos e gases; transições iônicas, defeitos (localizados) em sólidos (um exemplo são as vacâncias em cristais); sistemas com mais de um elétron não emparelhado (cujo exemplo são as interações fracas entre radicais livres) e sistemas com elétrons condutores [187].

O equipamento padrão da RPE tem os blocos de componentes apresentados na Figura E.0.

A fonte de micro-ondas que fornece as micro-ondas com frequência e potência controladas à cavidade ressonante, é montada perpendicularmente ao campo magnético, H . Somado a este campo H tem pequenas oscilações magnéticas de campo chamadas de H_1 , sobrepostas na cavidade ressonante com o auxílio das bobinas de Modulação Zeeman. O Gerador de Modulação Zeeman tem a função de processar o sinal de resposta com um campo magnético oscilando as frequências de micro-ondas variadas até que uma frequência seja fixada e aplicada continuamente no experimento. O campo aplicado faz com que o material absorva apenas a energia micro-ondas, então a transição da

ressonância paramagnética eletrônica acontece e qualquer mudança da intensidade de energia micro-ondas refletida pode ser detectada e vai ser armazenada no gravador [188]. Podendo conter Klystron (tubo de vácuo), isolador, atenuador e Coupler Direcional (circulador) funcionando como direcionadores das micro-ondas para que um fluxo não atrapalhe o outro, tanto da amostra para o detector quanto da fonte para a amostra [187].

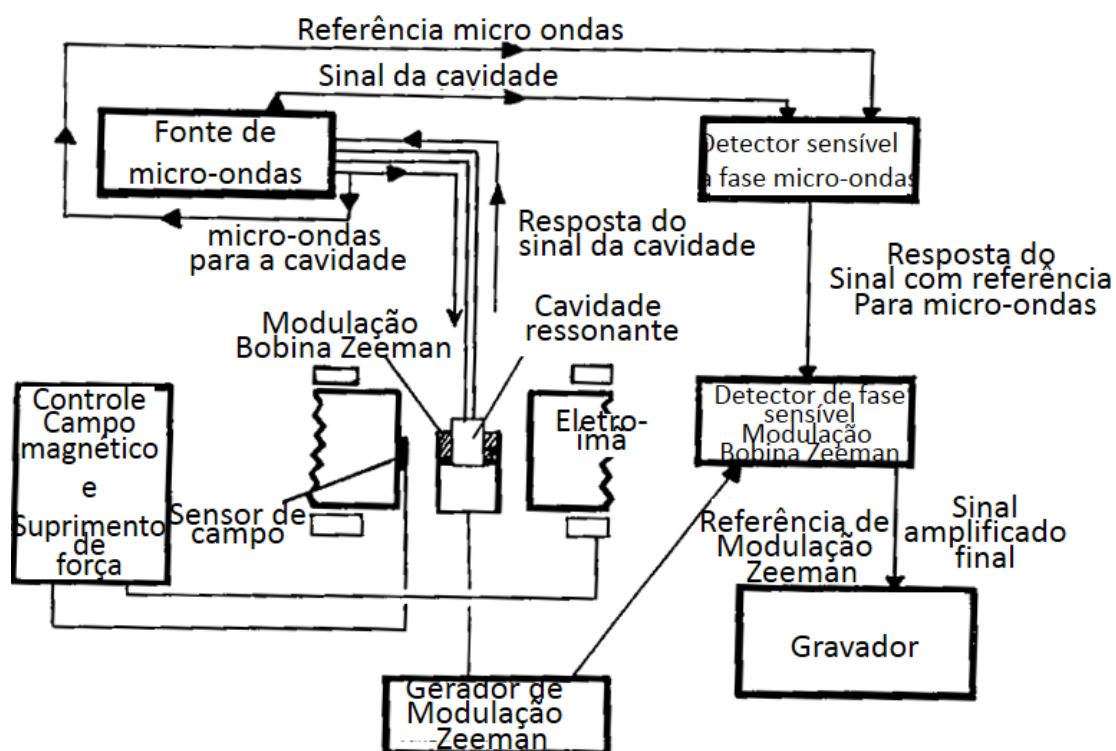


Figura E.0 – Diagrama de blocos de um típico espectrômetro RPE de onda contínua.

Fonte: Adaptado de [188].

A fonte de micro-ondas utilizada neste estudo foi de 9,48GHz, na região média-frequência micro-ondas, conforme indicado por [187].

O detector sensível a fase micro-ondas converte o sinal de corrente direta da cavidade ressonante em sinal de corrente alternada, retirando os ruídos e amplificando o sinal, em estudos mais recentes já usa também a modulação da bobina Zeeman, para selecionar o sinal que será utilizado na interpretação dos resultados (primeira harmônica ou primeira derivada, segunda harmônica ou

segunda derivada) [188], sendo o sinal da primeira derivada o mais comum para as transições d, conforme Figura E.1 b).

Em complexos metálicos com transição-d quando há apenas um elétron não emparelhado, pode-se utilizar a equação E.0 para calcular o fator g [188], que será utilizado na interpretação dos sinais de EPR:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H} \text{ (Eq. E.0)}$$

Sendo h a constante de Planck, μ_B o magneton de Bohr, ν a frequência micro-ondas e H o campo magnético para a ressonância.

Na Figura E.1 a) está representado um dublete de spin onde o número quântico é $s=1/2$ ($m_s = +1/2$ e $-1/2$) [188] e assim também ocorre com os demais números quânticos, se dividindo em níveis de transições de ressonância magnética, podendo ter outros parâmetros para definir formatos das linhas e intensidades dos sinais (como por exemplo: tempo de relaxação) [184, 187].

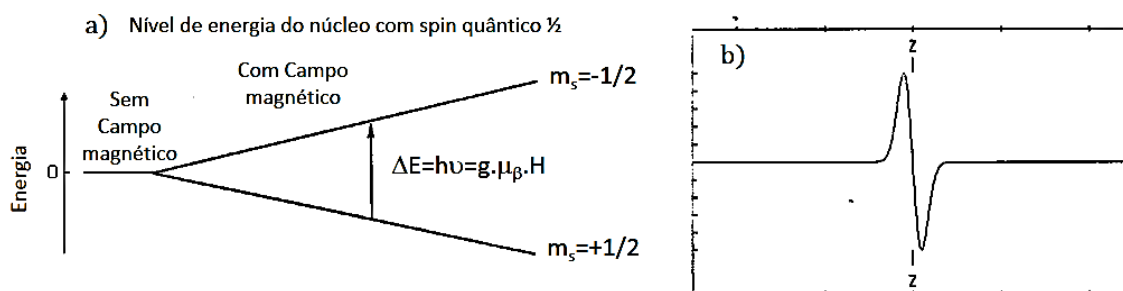


Figura E.1 – a) Diagrama de níveis de energia para um elétron isolado com campo magnético; b) primeira derivada de um elétron isolado na Espectroscopia Paramagnética Eletrônica - RPE.

Fonte: Adaptado de [188].

Na Figura E.1 b) está representada a primeira derivada de um elétron isolado.

Os elétrons não emparelhados podem interagir com os dipolos magnéticos nucleares dos vizinhos resultando em espalhamento da ressonância, e isto se chama interação hiperfina ou espalhamento hiperfino [187].

Para metais de transição, terras raras e íons, com elétrons 3d, 4d, 5d, 4f e 5f através das investigações com a EPR é possível avaliar a simetria local (por exemplo: cúbica) e os vizinhos do íon e avaliar os estados de oxidação [187].

Omori, Nagashima e Yajima utilizaram técnicas magnéticas, incluindo a ressonância eletrônica de spin (RES) para estimar as estruturas presentes nas amostras de resinas fenólicas contendo ferroceno após pirolisadas a 400°C [29].

Schnitzler e colaboradores [98] utilizaram EPR para analisar nanocompósitos feitos com ferroceno, carbono e sílica.

ANEXO F

¹³C-Ressonância magnética nuclear (¹³C-RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear foi detectada pela primeira vez em 1945, por Purcell, Torrey e Pound [189] e por Bloch, Hansen e Packard [190].

A técnica só pode ser utilizada se o número quântico de *spin*, I for inteiro ou semi-inteiro, vide Tabela F.0, por este motivo, os núcleos mais estudados são ¹H, ²H (D), ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁷O, ¹⁹F e ³¹P [191].

Tabela F.0 – Condições para Ressonância Magnética Nuclear.

Fonte: Adaptado de [191].

Prótons (Z)	Nêutrons (N)	Massa atômica (M)	Spin Nuclear (I)
Par	Par	Par	Zero
Par	Ímpar	Ímpar	Semi-inteiro (1/2, 3/2, 5/2, etc.)
Ímpar	Par	Ímpar	Semi-inteiro
Ímpar	Ímpar	Par	Inteiro (1,2,3, etc.)

Para ¹³C, o spin nuclear é ½ ou seja, igual ao da Figura E.1 a), onde m_s= -1/2 seria nível β₂, m_s=+1/2 representaria nível α₂. As transições permitidas seriam de absorção de energia de α₂ para β₂ e de emissão de energia de β₂ para α₂ [191].

A espectroscopia de RMN na determinação da estrutura dos polímeros fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a microestrutura dos materiais. Servindo tanto para controle de qualidade dos materiais durante a manufatura do polímero, quanto para correlacionar a estrutura com as propriedades ou para obter mecanismos de polimerização e processo de modificação do polímero. Esta espectroscopia pode ser realizada em polímeros em solução, em gel ou estado sólido. Para se utilizar a quantificação são necessárias condições especiais e controladas. Com a utilização da

Transformada de Fourier (FT) é possível o estudo dos núcleos de pouca abundância natural, como o ^{13}C [192].

A RMN no estado líquido há rápido e constante movimento caótico das moléculas e o efeito de deslocamento é anisotrópico [193], conforme a Figura F.0 a).

A RMN no estado sólido as moléculas apresentam orientações espaciais mais bem definidas pela rigidez do ambiente. Dependendo da orientação inicial da molécula, quando em campo magnético intenso, os seus núcleos precessarão com frequências diferentes, dando origem a um sinal alargado. Além disso, possuem desvantagens como baixa sensibilidade de detecção e tempo, relativamente longo de aquisição dos experimentos, dependendo do tipo de informação que se deseja obter e da qualidade e quantidade de amostra [193], mostrado na Figura F.0 b).

A Figura F.0 traz sinais de deslocamentos do equipamento RMN.

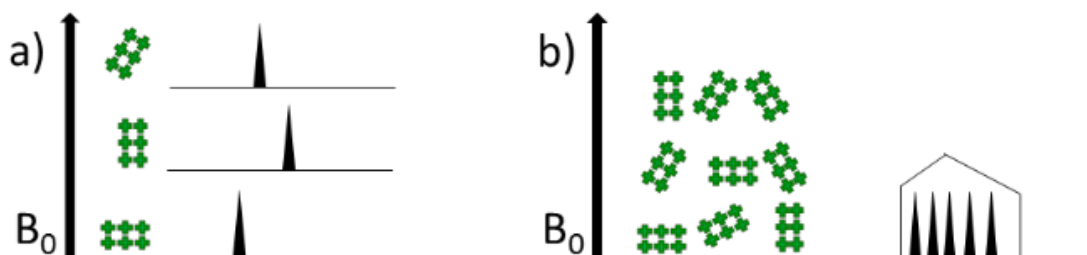


Figura F.0 – Sinais de RMN referentes à: a) deslocamentos anisotrópicos; e b) alargamento de linha.

Fonte: [193].

A ressonância é diferente dependendo do ambiente químico, das ligações químicas, das concentrações das espécies analisadas e dos acoplamentos spin-spin. As energias dos vários estados de spin dependem da força do campo magnético. A razão sinal/ruído pode ter os sinais melhorados por softwares [191].

Os sinais são obtidos em decaimento livre de indução - FID (*Free Induction Decay*) e convertidos através de Transformada de Fourier para espectros.

Para a representação dos espectros usa-se deslocamento químico ou δ (em ppm).

As principais técnicas são utilizadas para minimizar ou mesmo anular problemas que podem comprometer a qualidade dos espectros de RMN no estado sólido [193]. Girando-se a amostra a altas velocidades de rotação (adequadas para cada núcleo em um determinado campo magnético), em um ângulo definido como ângulo mágico (MAS) pode-se estreitar o sinal [191] eliminando a anisotropia de deslocamento químico [193-194].

A polarização cruzada junto com a rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS) minimizam o tempo de análise, devido ao longo tempo de relaxação dos núcleos, e o método é baseado na transferência de polarização de um núcleo de spin abundante para outro raro. Pode-se determinar tempo de contato entre eles durante a polarização, causando aumentos nas intensidades dos sinais, melhora nas resoluções em tempos menores de análise [191] e a sensibilidade de núcleos pouco sensíveis [193-194].

O desacoplamento heteronuclear de alta potência – HPPD (*High-Power Proton Decoupling*) visa eliminar os acoplamentos dipolares [193-194].

Outra correção que deve ser feita para obtenção dos espectros obtidos de RMN é a supressão total de bandas laterais que aparecem devido a rotação da amostra. Esta correção consiste em variar a frequência de rotação da amostra durante o processo de obtenção do FID. Após um grande número de aquisições, e com a melhor relação sinal ruído, os espectros são somados, enquanto estas bandas laterais são corrigidas.

Este sinal mais definido, que possuirá polarização cruzada no ângulo mágico incluindo a supressão total de bandas laterais recebe a sigla CPTOSS-MAS.

Vários autores [64, 76, 143-144, 152] utilizaram o ^{13}C -RMN para obter informações qualitativas e quantitativas da estrutura das resinas fenólicas, durante a reticulação polimérica (desde o ponto de gel até estado sólido), e dos carbonos obtidos através da sua pirólise, os resultados destes autores foram discutidos junto com os resultados deste trabalho (no estado sólido).