

Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação.

Paulo Eduardo Ferrari e Mirabel C. Rezende

Resumo: Carbonos poliméricos são materiais constituídos basicamente do elemento carbono, arranjado em orbitais sp^2 , formando camadas de planos de hexágonos com diferentes graus de ordenação. Em função de suas características mecânicas, elétricas e de inércia química o processamento desses materiais é considerado como tecnologia de ponta e os produtos obtidos têm encontrado aplicação em diferentes áreas. Os pontos sensíveis desta tecnologia são o processamento dos precursores poliméricos orgânicos utilizados como matérias-primas, e os parâmetros de tratamento térmico adotados. Em função da aplicação final deste tipo de material o seu processamento é ajustado, de modo a permitir a obtenção de produtos com diferentes características finais, podendo-se citar o carbono vítreo monolítico com um volume de poros fechados inferior a 1% e as espumas de carbono com aproximadamente 98% de poros de transporte. Este artigo tem como objetivo divulgar esta classe de material, abordando os conceitos básicos de sua estrutura, tópicos de seu processamento e o seu potencial de utilização.

Palavras-chave: *Carbono polimérico, carbono vítreo, carbono vítreo reticulado.*

Introdução

Muitos dos avanços tecnológicos ocorridos ao longo da evolução da sociedade moderna aconteceram devido às opções oferecidas pelos novos materiais desenvolvidos pelo homem.

As propriedades dos materiais têm sido melhoradas constantemente, adquirindo maior qualidade, menor custo e melhor rendimento na sua produção, tornando-se cada vez mais leves, resistentes e fáceis de se manipular. Essa contínua melhora busca, também, diversificar as suas funções, fazendo com que esses deixem de ser materiais meramente passivos, com funções de porte mecânico, para tomarem-se ativos, com funções integradas, combinando a resistência mecânica com outras propriedades, como as condutividades elétrica e térmica e as propriedades magnéticas e ópticas^[1].

Diante deste conceito, os materiais constituídos em sua essência por átomos de carbono, denominados de materiais carbonosos, ocupam uma posição privilegiada. Isto se deve ao fato deste elemento se ligar indefinidamente consigo mesmo, podendo assumir combinações estruturais variadas, mediante a manipulação das matérias-primas e do processo de produção utilizado^[2-7].

Na classe dos materiais carbonosos encontram-se os carbonos poliméricos, podendo-se citar o carbono vítreo, a fibra de carbono, o negro de fumo, determinados carvões^[7], entre outros; os carbonos anisotrópicos, representados pelos grafites e coques^[6] e, mais recentemente, os denominados materiais carbonosos modernos como, por exemplo, os compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono, os diamantes sintéticos, os carbonos tipo diamante, os fulerenos e os nanotubos^[4,8-10].

Materiais carbonosos (MC)

Os materiais carbonosos são aqueles constituídos essencialmente do elemento carbono, com teores superiores a 99%, podendo ser encontrados na natureza ou processados (sintéticos)^[2,3,6].

Os materiais carbonosos sintéticos são obtidos industrialmente ou em laboratório, manufaturados pelo uso de matérias-primas, tais como: coques, carvões, resinas, piches e gases orgânicos, sendo predominantemente materiais poligranulares, compostos de partículas, fibras e ligantes de origem orgânica^[2-4,6]. Alguns deles, no entanto, se preparados por meio de processos adequados, produzem materiais com características monolíticas, como, por exemplo, o carbono vítreo monolítico e o diamante sintético.

As diferentes estruturas cristalinas e as diversas formas geométricas em que se pode obter os materiais carbonosos fazem com que estes se apresentem como materiais versáteis, adquirindo propriedades distintas, de acordo com a natureza da estrutura obtida, possibilitando aplicações nas áreas da siderurgia, elétrica, nuclear, espacial, aeronáutica, química, médica, etc.

Formas estruturais dos MC

Os materiais carbonosos naturais e sintéticos podem ser constituídos de camadas de planos de hexágonos de carbono arranjados em orbitais sp^2 com diferentes graus de ordenação, tendo a estrutura básica semelhante a da grafite, ou formados por ligações sp^3 (estrutura do diamante) ou, ainda, pela mistura de ligações sp^3 e sp^2 , como, por exemplo, os carbonos tipo diamante^[4].

A figura 1 mostra a configuração característica dos materiais carbonosos com estrutura grafítica, onde o índice d_{002} representa a distância entre os planos de hexágonos. Esse índice para estruturas grafíticas é igual a $3,35 \text{ \AA}$ ^[2,4,7].

O máximo de ordenação dessas estruturas tipo grafíticas é atingido nos materiais denominados grafítizáveis (anisotrópicos). Estas estruturas são obtidas quando as camadas se empilham umas sobre as outras, de maneira semelhante às da grafite, após tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 1700°C , conforme ilustra a figura 2 (a e b)^[2].

Por outro lado, o máximo de desordem estrutural é observado nos materiais carbonosos denominados

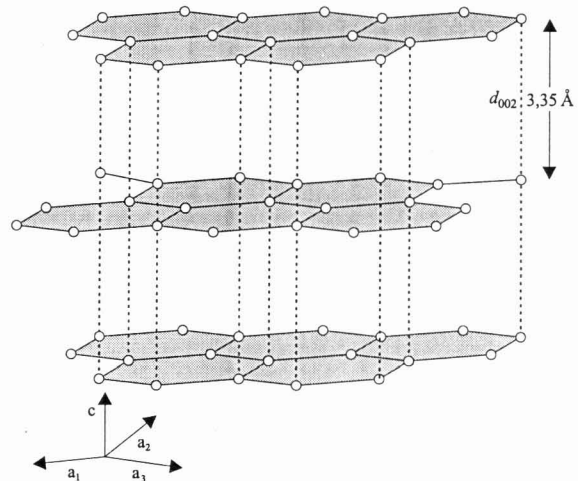


Figura 1. Arranjo cristalino característico dos materiais carbonosos grafíticos^[2]

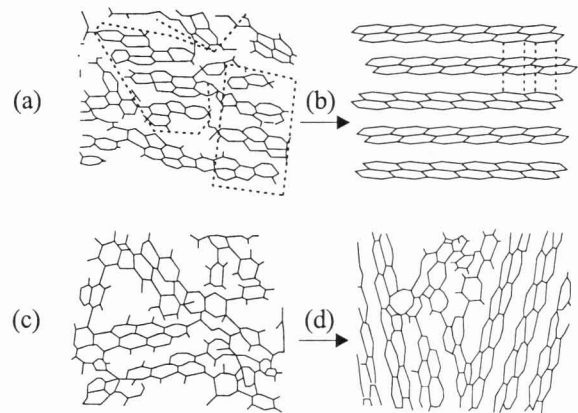


Figura 2. Evolução estrutural do carbono grafítizável (a e b) e não grafítizável (c e d) com tratamento térmico a temperaturas superiores a 1000°C ^[2]

isotrópicos, em cuja estrutura o empilhamento das camadas de hexágonos de carbono atinge uma ordenação bidirecional, independentemente da temperatura de tratamento térmico, caracterizando, assim, os materiais não grafítizáveis, figura 2 (c e d)^[2-4].

Carbonos poliméricos

Os carbonos poliméricos, com estrutura básica similar à do grafite, podem apresentar-se como adsorventes poderosos, com uma grande superfície interna (carvão ativado) ou impermeáveis, na forma de carbono vítreo monolítico. Podem, também, apresentar-se como carvões, com características frágeis e friáveis, ou mais resistentes mecanicamente, como as fibras de carbono que utilizam a poliácridonitrila (PAN) como matéria-prima. Os carbonos poliméricos formam um grupo distinto de materiais, que devem ser diferenciados dos carbonos grafíticos^[7,11,12].

Dentre os diferentes tipos de carbonos poliméricos que podem ser obtidos em laboratório, ou industrialmente, o presente trabalho dará ênfase ao processamento e características do carbono vítreo. Este material se caracteriza por ser isotrópico, não grafitizável; obtido, normalmente, pelo tratamento térmico entre 1000-1400°C, na ausência de oxigênio (tratamento de carbonização), de determinados polímeros termorrígidos, destacando-se as resinas fenólicas e furfurílicas. O carbono vítreo pode estar na forma monolítica (CVM), isento de poros de transporte ou na reticulada, como espumas ricas em poros de transporte, conhecidas como carbono vítreo reticulado (CVR).

O material carbono vítreo

Apesar do nome carbono vítreo, esse material não é um vidro do ponto de vista de sua estrutura cristalográfica, pois o arranjo dos átomos de carbono apresenta uma ordenação a longa distância em duas direções. O nome vítreo deve-se ao aspecto brilhante que o material adquire quando recebe polimento e também pelo fato de sua fratura ser semelhante à do vidro, ou seja, do tipo conchoidal^[11].

Esse material pertence à classe dos materiais frágeis e as suas propriedades mecânicas são influenciadas pelo volume e dimensões de seus poros.

Dentre os vários estudos realizados para a proposição de um modelo estrutural que explicasse as características do carbono vítreo, o proposto por Jenkins e Kawamura^[7] (Figura 3) foi o mais simplificado, onde L_c representa a altura do empilhamento de planos.

Este modelo veio a ser confirmado e complementado por Rousseaux e Tchoubar^[13,14], que fizeram medidas de difração de raios-X e estudos por microscopia eletrônica de transmissão.

Tais estudos mostraram que o carbono vítreo não é totalmente amorfo, ou melhor, ele possui uma estrutura de planos de carbono, que se assemelha a fitas entrelaçadas, apresentando ordenação bidirecional desses planos e arranjo ao acaso na terceira direção (Figura 3). Tal estrutura é denominada de turbostrática.

Para a produção do carbono vítreo são utilizadas, basicamente, duas categorias de matérias-primas precursoras: a celulose e as resinas termorrígidas sintéticas, sendo estas últimas de grande predominância em relação à primeira, devido à versatilidade e facilidade de manuseio^[12].

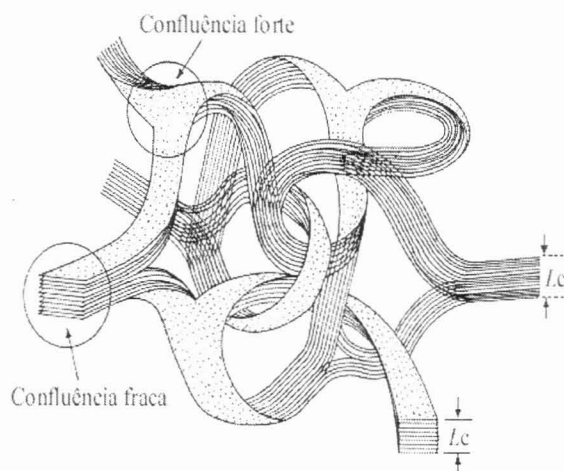


Figura 3. Estrutura do carbono vítreo^[7]

Para a obtenção do carbono vítreo é necessário que as matérias-primas ao serem carbonizadas apresentem um teor residual em carbono da ordem de 50% em massa, em relação ao precursor inicial.

Na carbonização, o teor residual em carbono é a quantidade de material resultante após a eliminação de possíveis átomos de oxigênio, enxofre, hidrogênio e nitrogênio e de parte do carbono das moléculas do precursor polimérico.

Existem três processos típicos de tratamentos de carbonização, denominados de carbonização em fases líquida, gasosa ou sólida. Os materiais carbonosos típicos, resultantes desses processos são, respectivamente, o coque, o carbono pirolítico e as fibras de carbono^[12].

O carbono vítreo é normalmente preparado por meio da carbonização em fase sólida, utilizando-se resinas fenólicas ou furfurílicas^[11]. O uso destas resinas é atribuído aos seus teores residuais em carbono estarem em torno de 50% e, também, devido aos seus elevados graus de ligações cruzadas^[11], que favorecem a obtenção de peças sem distorções dimensionais, em função do encolhimento controlado da matriz durante a carbonização.

Um dos primeiros trabalhos que aborda a obtenção do carbono vítreo, utilizando-se resinas sintéticas, foi publicado por Yamada e Sato^[15], em 1964. Este estudo compara algumas propriedades do carbono vítreo, como a dureza, a impermeabilidade a gases e a velocidade de oxidação com as da grafite.

Em 1966, Ouchi^[16] estudou as mudanças ocorridas durante a carbonização de uma determinada resina fenólica. Este trabalho é de significativa importância no entendimento das fases mais críticas

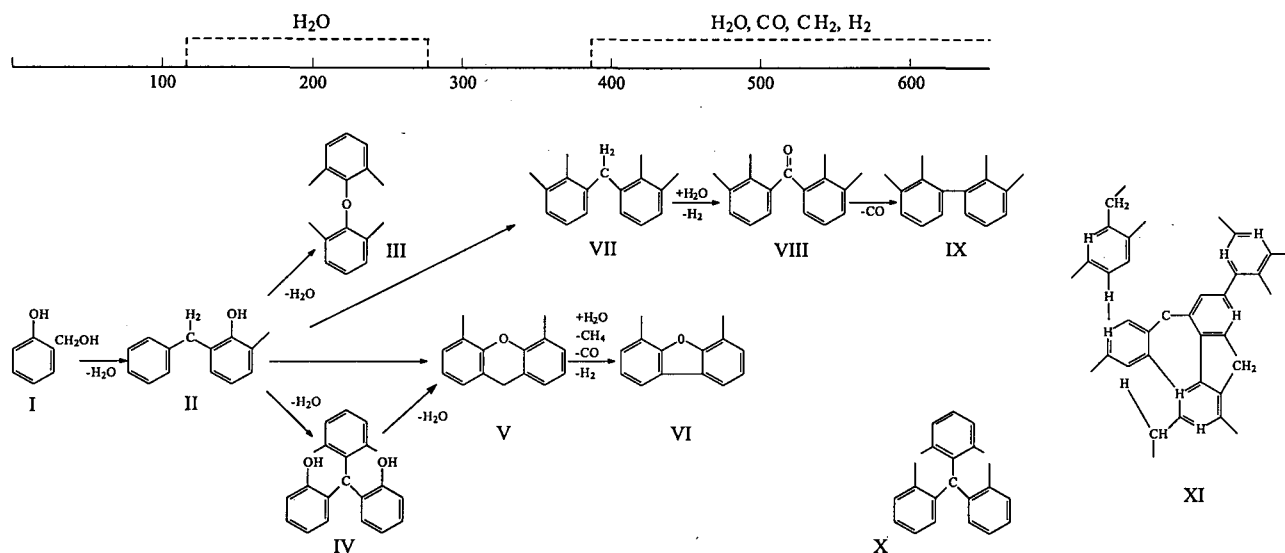


Fig 4. Esquema dos mecanismos de degradação térmica das resinas fenólicas

da carbonização de materiais poliméricos. O conhecimento das fases de evolução de voláteis permite adequar as taxas de aquecimento do processo, evitando que o material carbonoso obtido apresente falhas ou tensões internas.

A literatura mostra vários estudos enfocando as transformações químicas que ocorrem durante os processos de polimerização e de degradação térmica de amostras de resinas^[16-23]. No presente trabalho, a degradação térmica de resinas fenólicas nacionais, dos tipos resol e novolaca (figura 4), foi avaliada experimentalmente por análises de espectrofotometria na região do infravermelho, sendo os resultados obtidos concordantes com o mecanismo proposto em literatura^[16].

A figura 4 apresenta uma representação esquemática da degradação térmica das resinas fenólicas à base de fenol-formaldeído, sob atmosfera inerte. A reação apresentada propõe que as resinas fenólicas são primeiramente desidratadas devido ao aquecimento (II), conduzindo à formação de ligações cruzadas (III) e de estruturas de trifenilmetano com pontes metilênicas (IV). A ciclização, como mostrado pela formação de difenilpirano (V), ocorre a temperatura entre 300 e 400°C.

Em torno de 400°C, a reação de degradação torna-se mais ativa, e os anéis piranos são quebrados para se transformarem em anéis furanos (VI).

O aquecimento a temperaturas próximas de 450°C ou superiores, promove a oxidação das pontes metilênicas (VII) derivadas do material inicial, formando radicais cetônicos (VIII). Estes radicais são finalmente convertidos em estrutura difenilica (IX),

liberando monóxido de carbono.

O outro precursor utilizado na produção do carbono vítreo é a resina furfurílica, obtida a partir da catálise ácida do álcool furfurílico. Este álcool é derivado da hidrogenação do furfural, na presença de catalisadores, tipos óxidos de cobre e cromo, em uma reação fortemente exotérmica^[4,11,12,24].

A síntese da resina envolve o grupo álcool, derivado das moléculas do furfurol, com o hidrogênio ativo de um anel aromático de uma molécula adjacente, formando o álcool difurfurílico. A polimerização prossegue com a reação de dois grupos álcoois adjacentes formando o éter difurfurílico, que reagindo com o formaldeído se transforma no metano difurfurílico. O formaldeído resultante é reabsorvido, formando pontes metilênicas e etéreas entre os núcleos das cadeias adjacentes.

Fitzer e Schaefer^[25] propuseram um modelo explicativo para a degradação térmica da resina furfurílica, sob atmosfera inerte (Figura 5), no qual pode-se observar que as pontes metilênicas (I) são formadas pela desidratação da resina furfurílica em um estágio inicial. Acima de 150°C as pontes metilênicas se quebram para liberar metano, sendo que as etapas intermediárias não são bem definidas.

Em torno de 280°C os anéis furano se quebram, liberando dióxido de carbono e água. Próximo de 450°C parte das pontes metilênicas é oxidada pela água resultante, transformando-se em cadeias poliméricas (III).

Após a temperatura de 460°C, o monóxido de carbono é liberado das ligações entre os átomos de car-

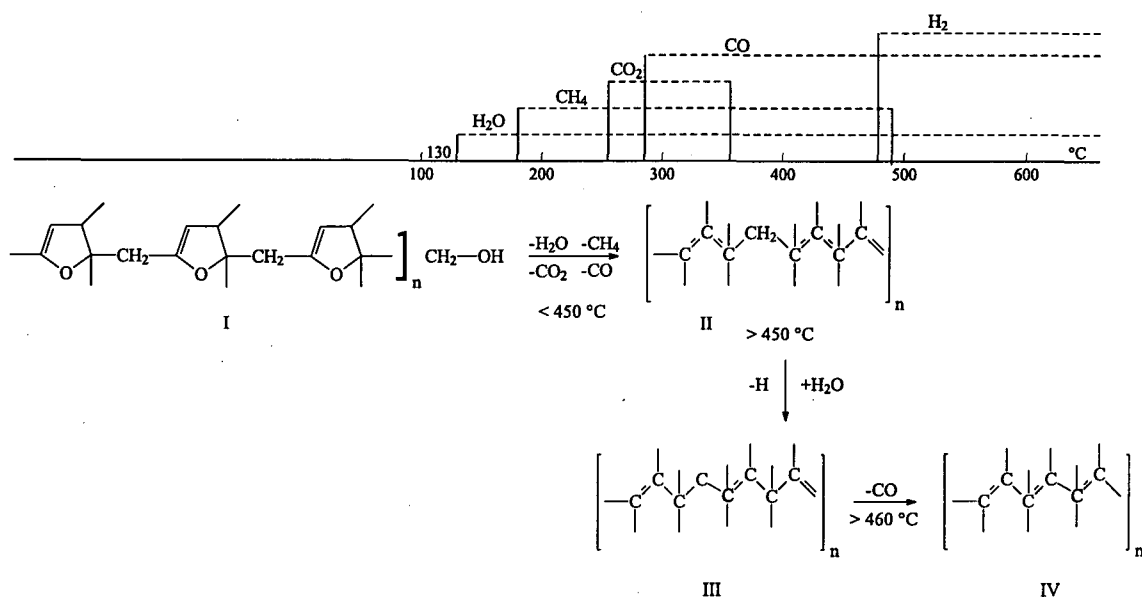


Fig. 5. Esquema dos mecanismos iniciais de degradação da resina furfúrica^[25]

bono, levando a um sistema conjugado insaturado (IV), que dará origem à estrutura carbonosa turbostrática.

Carbono vítreo monolítico

Este carbono se caracteriza pela predominância de micro e mesoporos fechados e, por conseqüência, não comunicantes, embora possam ocorrer macroporosidades decorrentes, principalmente, do processo de preparação da resina.

No caso do carbono vítreo monolítico, sabe-se que esse material apresenta resistência à flexão na faixa de 50 a 200 MPa, coeficiente de expansão térmica na ordem de $2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, resistência ao ataque químico, resistividade elétrica entre 35 e 140 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ e boa compatibilidade biológica^[11,12].

Observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão e medidas de adsorção de gás sugerem a existência de uma distribuição uniforme de microporos (poros menores que 2 nm) no cerne do material carbono vítreo^[7,14,15]. Essas observações explicam a baixa permeabilidade a gases deste material, apesar de sua massa específica ($\rho = 1,50\text{-}1,60 \text{ g/cm}^3$)^[11] ser inferior à da grafite ($\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$)^[6].

Os poros maiores que 50 nm, designados de macroporos, também podem ser encontrados no carbono vítreo, sendo formados durante a sua fabricação, como conseqüência da presença de vazios no precursor polimérico polimerizado, bem como do aprisionamento dos produtos de decomposição gerados na

carbonização. Esses poros, com dimensões da ordem de micrômetros, definem o comportamento da fratura do carbono vítreo. No entanto, a presença destas descontinuidades pode ser reduzida e controlada pelo processamento adequado dos precursores poliméricos.

Embora possa ser obtido em formatos complexos, o processo de obtenção do carbono vítreo monolítico tem como principal limitação de processamento, a espessura final do artefato. A espessura da peça limita a taxa de aquecimento a um valor crítico, de modo a não criar tensões e descontinuidades no material final, causadas devido ao escape de produtos voláteis por difusão e ao encolhimento volumétrico da matriz durante a carbonização.

Choe^[26] obteve, experimentalmente, uma curva relacionando a espessura de corpos-de-prova com a taxa limite de aquecimento (Figura 6), para a carbonização de amostras preparadas a partir de resina fenólica do tipo resol. Foi constatado, no caso particular da resina estudada, que a taxa crítica de aquecimento varia exponencialmente em função da espessura da amostra, tendendo a zero, para valores de espessura em torno de 0,5 cm.

Devido às suas características físico-químicas e pureza, o carbono vítreo monolítico vem sendo utilizado na confecção de cadinhos para aplicações especiais, em substituição aos de ferro, níquel, prata e platina. Além de aplicações como escovas de potenciômetros, refletores para lâmpadas de alta potência, eletrodos para redução de oxigênio, juntas de vedação, suporte de catalisadores, etc^[7,11,12].

Na área da eletroquímica, esse tipo de material

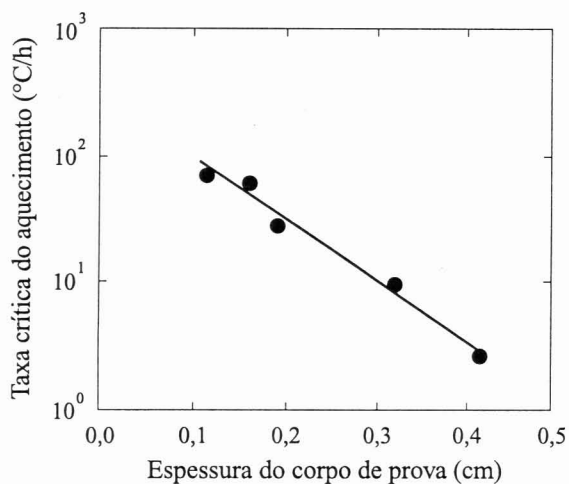


Figura 6. Efeito da espessura da amostra na taxa crítica de aquecimento^[26]

carbonoso tem encontrado um amplo campo de estudos, tanto em relação às suas propriedades elétricas específicas, quanto à sua utilização como substratos na deposição de metais como o cobre e o níquel^[27,28].

Como substrato, esse material tem sido objeto de pesquisa em processos de deposição de filmes finos de carbono por plasmas frios ou ainda, na área da óptica, como base para espelhos de primeira superfície de alta refletividade, utilizados na faixa de comprimento de onda de 4-30 μm ^[29].

Na área médica, por sua boa compatibilidade com o sangue e os tecidos moles, esse tipo de material carbonoso vem sendo utilizado comercialmente como válvulas hidroencefálicas e cardíacas (Figura 7) e em estudos de aplicabilidade na área odontológica^[12,30].

Um amplo estudo comparativo da produção do CVM foi realizado a partir da carbonização de diferentes tipos de resinas fenólicas e furfurílica produzidas no Brasil^[11]. Este trabalho avaliou, além das características físico-químicas das matérias-primas, variáveis de processo, como a preparação das resinas e dos corpos-de-prova polimerizados e carbonizados.

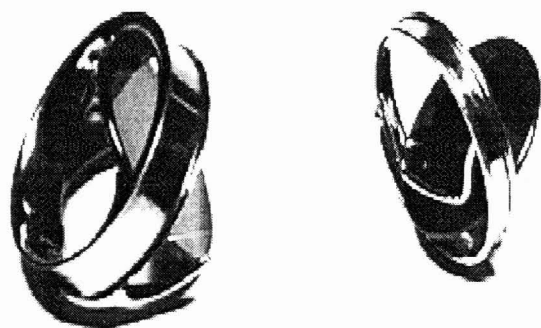


Fig. 7 Válvula cardíaca tipo disco em carbono vítreo

Tabela 1. Valores médios das características do CVM obtido, a partir de resinas furfurílica (1) e fenólica (2)^[11]

Características	CVM (1)	CVM (2)
Volume de poros (%)	1-6	8-41
Massa específica aparente (g/cm^3)	1,45	0,90
Massa específica real (g/cm^3)	1,55	1,53
Resist. elétrica ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	60	134
Resistência à flexão (MPa)*	170	39
Encolhimento linear(%)	22	19
d^{002} (Å)**	4,6	4,6
Lc (Å)**	10,7	8,4

*Determinado pelo método dos quatro pontos.

** Parâmetros estruturais obtidos por difração R-X.

Este estudo mostra que o processamento deste tipo de material é influenciado pela utilização de diferentes matérias-primas. A análise dos valores de massa específica aparente, resistividade elétrica e resistência à flexão da Tabela 1^[11] confirma a influência do precursor polimérico no processamento do CVM. No entanto, os parâmetros cristalográficos (d_{002} - distância interlamelar e Lc - empilhamento de lamelas) e a massa específica real confirmam que os materiais obtidos são da classe do carbono vítreo^[7].

Carbono Vítreo Reticulado

O carbono vítreo reticulado (CVR) é uma forma macroporosa dos carbonos poliméricos (Figura 8). Esse material é obtido, por exemplo, pela carbonização de polímeros na forma expandida ou de materiais geradores de vazios, consistindo, assim, num caso particular do carbono vítreo.

O CVR apresenta diferentes tamanhos de poros, sendo em sua maioria comunicantes (>98%) (Figura 9), apresentando, por conseqüência, alta área superficial em relação ao seu volume e baixa massa específica aparente ($\sim 0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$). Esse material se caracteriza, também, por possuir baixo coeficiente de condutividade térmica e resistência ao choque térmico, conservando sua resistência mecânica a temperaturas de até 2800°C, em atmosfera inerte. Além disso, o material apresenta fácil manipulação na obtenção de peças, não havendo restrições de tamanhos ou formatos^[31].

A caracterização e a obtenção do CVR têm sido consideradas de significativa importância, porque atualmente esse material é tido como um produto de

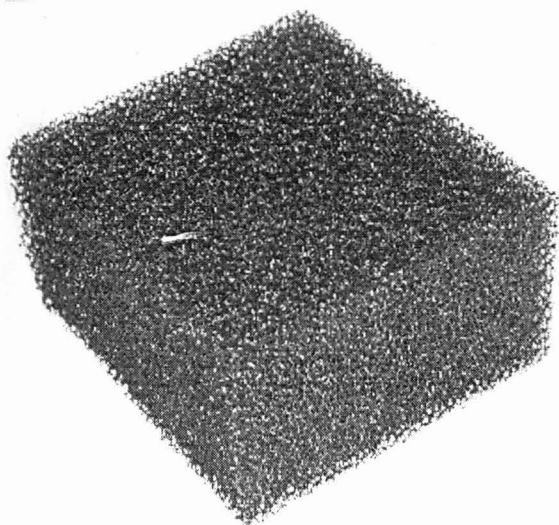


Figura 8. Amostra de CVR obtida no CTA, nas dimensões de ~250x250x120 mm³

tecnologia de ponta, cujas aplicações se devem às suas características intrínsecas^[12,31].

As resistências química e física e a baixa massa específica desse tipo de material preenchem as especificações da tecnologia espacial para a proteção térmica de aeronaves como, por exemplo, no projeto do ônibus espacial americano^[31,32].

Na área médica, devido à sua inércia química e à sua estrutura porosa, o material pode ser usado como suporte para a cultura de tecidos e também para aplicações internas em próteses, servindo como substrato para a moldagem de ossos^[31].

Suas propriedades elétricas permitem sua utilização em diversos tipos de eletrodos, sendo possível ajustar a condutividade elétrica por meio da adição de determinados metais à resina precursora, e/ou variando as condições de processamento do material^[33-35].

Considerando-se as características elétricas e o tipo de estrutura reticulada do CVR ($\approx 98\%$ de poros de transporte), entende-se o porquê deste material se tornar objeto de estudo para aplicações como eletrodos em células de fluxo e na área analítica, para a determinação de traços de determinados elementos em meios aquosos ou mesmo para leituras de pH^[33-35]. Trabalhos na área de remoção de metais pesados (Hg, Cr, Pb, etc.), em descartes aquosos, têm demonstrado que as células eletrolíticas apresentam eficiência entre 16 e 90%^[34-35].

A literatura aborda as mais diversas aplicações do carbono vítreo reticulado, porém pouco se tem divulgado sobre os processos de preparação e produção desse material e, quando encontrados, tratam o assunto de forma superficial.

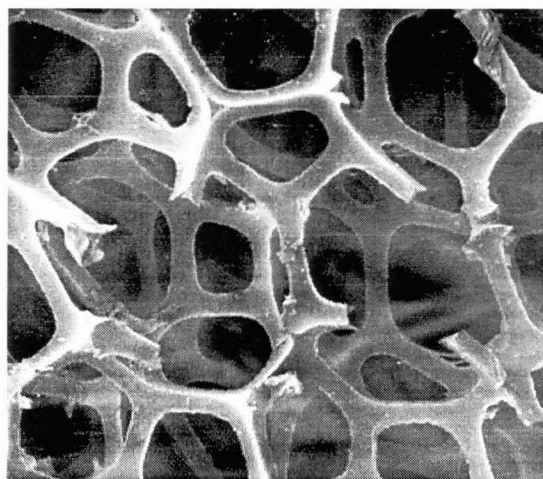


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de CVR, mostrando a estrutura reticular, 20x.

Segundo Otani^[12] existem, fundamentalmente, quatro métodos para se obter o carbono vítreo reticulado. O primeiro envolve a adição de agentes expansores, como hidrocarbonetos halogenados, às resinas termorrígidas, induzindo a formação de poros.

O segundo método consiste na prensagem de partículas de carbono vítreo monolítico aglutinadas por um ligante de origem orgânica, ocorrendo os poros nos interstícios entre essas partículas. Esse método, segundo a bibliografia, é desaconselhável para a produção de materiais com um alto volume de poros, devido à perda de resistência mecânica.

O terceiro método implica na adição de agentes formadores de poros, como água ou poli(etilenoglicol), à resina termorrígida. Durante a polimerização, o composto adicionado é liberado na forma de voláteis, deixando o material poroso. Estes aditivos são considerados como material de sacrifício pelo fato de não participarem da estrutura do carbono vítreo. O tamanho dos poros é controlado pelo tipo de aditivo utilizado na formação de vazios e pela adição de agentes de ativação de superfície.

Outro exemplo envolvendo materiais de sacrifício é a utilização de cloreto de sódio impregnado com resinas termorrígidas, sendo o sal eliminado durante o processo de carbonização.

O quarto método consiste na impregnação de espumas poliméricas ou tecidos de fibras de carbono ou celulose com uma resina termorrígida rica em carbono. O substrato impregnado resultante deste processo é, então, submetido ao tratamento térmico de carbonização.

Como característica básica em todos os processos descritos, destaca-se que os agentes de formação

Tabela 2. Valores médios das características do CVR obtido a partir de resinas furfúrilica (1) e fenólica (2)^[31].

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

* Determinado pelo método dos quatro pontos.

** Parâmetros estruturais obtidos por difração R-X

dos poros não podem reagir com a resina precursora do carbono vítreo e não devem ter em sua composição elementos indesejáveis, que permaneçam como resíduos após o tratamento térmico.

A Tabela 2 apresenta algumas características físicas do CVR processado no Centro Técnico Aeroespacial (CTA)^[36], utilizando como substratos espumas poliméricas e como impregnantes resinas termorrígidas dos tipos fenólica e furfúrilica^[31].

Conclusão

Os materiais carbonosos possuem um campo de aplicação bastante conhecido em diferentes áreas, em função de suas características mecânicas, físico-químicas e estruturais a temperaturas de até 2800°C, na ausência de oxigênio, destacando-se sua utilização nas áreas aeronáutica e espacial.

Considerando-se que o domínio do processamento dessa classe de materiais é estratégico no desenvolvimento das tecnologias espacial e aeronáutica, o Centro Técnico Aeroespacial vem nacionalizando a obtenção de diferentes tipos de materiais carbonosos. Dentre os materiais carbonosos em estudo, o carbono vítreo monolítico e o reticulado já possuem processamentos estabelecidos no CTA, sendo hoje fornecidos a outros Centros de Pesquisa Nacionais e Internacionais para estudos em aplicações médicas, eletroquímicas e de controle ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Técnico Aeroespacial e ao RHAEC/CNPq por viabilizarem o estudo da obtenção do carbono vítreo e às empresas

Resana Ind. Quím. Ltda e Cersa Prod. Quím. pela doação das amostras de resina.

Referências Bibliográficas

1. Van Griethuysen, A. J. - "New Applications of Materials", 1ª ed., Scientific e Technical Press Limited, The Netherlands (1987).
2. Marsh, H. - "Introduction to Carbon Science", 1ª ed., Butterworth & Co, Cornwall/UK (1988).
3. Savage, G. - "Carbon-carbon composites". London: Chapman & Hall (1993).
4. Marsh, H.; Heintz, E.^a e Rodriguez-Reinoso, F. - "Introduction to Carbon Technologies", 1ª ed., University of Alicante, Alicante/Spain (1997).
5. Segal, C. L. SAMPE Journal, v. 32, n. 4, p. 12 - 19, (1996).
6. Mantel, C. L. - "Carbon and Graphite Handbook", 1ª ed., Interscience, N.Y (1968).
7. Jenkins, G. M. & Kawamura, K. - "Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glass and Char", 1ª ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1976).
8. White, J. L., Gopalakrishnan, M. K., Fathollahi, B. Carbon, v. 32, n. 2, p. 301 - 310, (1994).
9. Otani, S. - "*Estudo da influência das características dos piches de alcatrão de hulha na obtenção de compósitos carbono/carbono*". São Paulo: USP/EP, Tese de Doutorado (1996).
10. Nohara, E. L. - "*Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos carbono/carbono aplicados na área de elementos de fricção*". São José dos Campos: ITA, Dissertação de Mestrado (1998).
11. Rezende, M. C. - "*Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfúrilica e fenólica*", São Paulo, Univ. São Paulo, 289p., (Doutorado) (1991).
12. Otani, S.; Oya, A. - "Glasses and Amorphous Materials" in "Materials Science and Technology - a Comprehensive Treatment", Vol 9, Ed. by Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J., p. 549, Weinheim/Alemanha (1993).
13. Rousseaux, F. & Thoubar, D. - Carbon, 15, 55, (1977).

14. Rousseaux, F. & Thoubar, D. - Carbon, 15, 63, (1977).
15. Yamada, S.; Sato, H.; Ishii, T. - Carbon, 2, 253, (1964).
16. Ouchi, K. - Carbon, 4, 59, (1966).
17. Antony, R. and Pillai, K. S. - J. Appl. Polym. Sci., v. 54, p. 429-438, (1994).
18. Conley, R. T. - J. Appl. Polym. Sci., v. 7, 1963, p. 171-180, (1963).
19. Costa, L., Montelera, L. R., Camino, G., Weil, E. D., Pearce, E. M. - Polymer Degradation and Stability, v.56, p. 23-35, (1997).
20. Grenier-loustalot, M. F., Larroque, S., Grenier, P., Leca, J. P., Bedel, D. - Polymer, v. 35, n. 14, pt.1, p.3046 - 3054, (1994).
21. Knop, L. A. P. - Phenolic resins. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, (1985).
22. Wang, X.-m., Riedl, B., Christiansen, A. W., Geimer, R. L. - Polymer, v. 35, n. 26, p. 5685-5692 (1994).
23. Hadad, D. K. and May, C. - In: Engineered materials handbook. [S. l. : s. n.], p. 517 - 530 (1988).
24. Hachihama, Y. and Shono, T. Studies on the furfuryl alcohol resin - I. n. 133, p. 413 - 423 (1954).
25. Fitzer, E. & Schaefer, W. - Carbon, 8, 353 (1970).
26. Choe, C. R.; Lee, K. H. - Carbon, 2, 30 (1992).
27. Marsh, J. H.; Orchard, S. W. - Carbon, 30, 895, (1992).
28. Bonou, L.; Eyraud, M.; Crousier, J. - J. Appl. Electrochem., 24, 906, (1994).
29. Vasconcellos Neto, L. C. "Desenvolvimento de espelhos de baixa densidade", São Paulo, UNIVAP, p., (Mestrado) (1996).
30. Magalhães, H. P.; Machado, A.I.; Raoult, A.j.; Soutello Filho, A. F.; Vaidergorn, J.; Santos, J. A.; Souza, M. V. A. P.; Cruz, P. M. - in: *Anais do XXII Congr. Nac. de Cirurgia Cardíaca, Brasília/DF* (1995).
31. Ferrari, P. E. - "Obtenção e caracterização de carbono vítreo reticulado", São José dos Campos, Instituto tecnológico da Aeronáutica, 109p., (Mestrado) (1996).
32. Aoki, Y.; Mcenaney, B. - in *Anais do Congresso de Carbono, Newcastle/UK, Anais, Sociedade Britânica de Carbono*, p. 526 (1994).
33. Pletcher, D.; Walsh, F. C. - "Electrochemistry for a cleaner Environment", ed. J. D. Genders e N. L. Weinberg. The Electrosynthesis Co., Buffalo, N. Y., (1992).
34. Pletcher, D.; Walsh, F. C. Industrial Chapman and Hall. London, (1990).
35. Pletcher, D.; Walsh, F. C.; Millington, J., P. J. Appl. Electrochem., 23, (1993).
36. Ferrari, P.E.; Rezende, M.C. - Processo para a obtenção de carbono vítreo reticulado a partir de resina furfúrica e uma matriz polimérica em forma de espuma de poros abertos para ancoragem. Pedido de privilégio junto ao INPI, PI 9604751, em 24/12/96. Depositante Centro Técnico Aeroespacial.

Recebido: 28/11/97
Aprovado: 09/10/98