

EFEITO DO TRATAMENTO EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS DE UMA RESINA FURÂNICA VISANDO SUA APLICABILIDADE NO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES*

Guerold Sergeevitch Bobrovitch¹
Luciana Iezira Pereira de Almeida²
Ana Lúcia Diegues Skury³
Sérgio Neves Monteiro⁴

Resumo

Amostras de polifurfural (FH) obtidas por catálise ácida foram termobaricamente tratadas em várias temperaturas e sob pressão de 6GPa em um dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade central. Após o tratamento cada amostra foi submetida a análise por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que a FH é um material grafitável e, possivelmente, poderá ser utilizado como matéria-prima para a execução do processo de síntese.

Palavras-chave: Grafitação; Grafite; Resinas furânicas.

EFFECT OF HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE TREATMENT IN A RESIN FURAN AIMING THEIR APPLICABILITY IN THE PROCESS OF DIAMOND SYNTHESIS

Abstract

Samples polyfurfural (PF) obtained by acid catalysis were treated at various temperatures and under constant pressure of the 6GPa in a high-pressure device. After treatment each sample was analyzed by scanning electron microscopy. The results indicate that the PH is a grafitável material, and possibly could be used as raw material for performing of the Diamond synthesis process.

Keywords: Graphitization; Grafite; Diamond synthesis.

¹ Engenheiro, PhD, Professor Emérito, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ,.

² Licenciatura em Física e Matemática, Mestre, Doutoranda, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Bacharelado e Licenciatura em Física, Doutora, Professora, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro, PhD, Professor, Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

1 INTRODUÇÃO

Muitas investigações têm sido conduzidas para estudar as alterações estruturais e morfológicas dos compostos orgânicos em pressão ambiente. Foi demonstrado que estas alterações representam uma série de complexas seqüências de processos físico-químicos que usualmente são divididos em duas classes: carbonização e grafitação. A carbonização, que ocorre em temperaturas acima de 1000°C e é constituída por vários processos, tais como polimerização, policondensação, reações de craqueamento, rearranjo molecular, resulta na obtenção de materiais carbonáceos puros com diferentes graus de ordenação em virtude da perda de hidrogênio e de outros elementos químicos [1,2]. Durante o estágio de grafitação, estes materiais metaestáveis transformam-se em grafite em virtude da gradual diminuição dos defeitos estruturais em temperaturas entre 3000 – 3200°C [3-5].

A ação da pressão sob os processos de carbonização e grafitação dos compostos orgânicos também já foi estudada por diversos pesquisadores. Embora a maioria destas pesquisas tenham sido conduzidas em baixas pressões, 1GPa, elas claramente provaram que a pressão influencia de forma marcante tanto a carbonização quanto a grafitação.

No caso da carbonização, a pressão favorece o processo de polimerização, resultando no aumento do rendimento de carbono. A pressão altera as condições de formação da mesofase em função do aumento da viscosidade do meio líquido que, por sua vez atua sobre a estrutura do carbono obtido [6]. Desta forma, a aplicação de pressão torna possível a carbonização via transformação no estado sólido dos compostos orgânicos. Assim, pode-se admitir que a aplicação de altas pressões acelera o processo de grafitação e resulta em uma considerável redução da temperatura do processo de formação do grafite. No caso de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) a influência da alta pressão sobre os processos de carbonização e grafitação foram investigados utilizando naftaleno e antraceno [1,2, 5]. No estudo da carbonização do naftaleno foi constatado que, em 8GPa, a formação do grafite ocorre muito rapidamente, em poucos segundos sob temperatura de 1000°C. Foi notado também que o aumento do tempo de tratamento também promove a diminuição da temperatura de formação do grafite. Entretanto, a principal vantagem da conversão térmica dos compostos orgânicos em altas pressões é que ela pode ser realizada em dois diferentes intervalos de pressão e temperatura: um relativo à região de estabilidade termodinâmica do grafite e o outro na região de estabilidade do diamante. Neste último intervalo diamantes podem ser obtidos como produto final da carbonização em altas pressões e altas temperaturas (APAT) [4].

A primeira tentativa para produzir diamantes a partir de materiais orgânicos foi feita por Wentorf [4]. Entretanto, a elevada pressão, entre 12 e 13 GPa e o baixo rendimento do processo inibiram as pesquisas nesta área por muito tempo. Entretanto, em função de buscar um melhor entendimento sobre o processo de nucleação e, principalmente, a determinação da influência do hidrogênio sobre o processo de síntese, o estudo do processo de carbonização-grafitação de compostos orgânicos tem sido objeto de pesquisas recentes [4].

No presente trabalho são apresentados os resultados preliminares sobre o processo de carbonização-grafitação de uma resina furânica obtida por catálise ácida a partir do furfural, sintetizado a partir de recursos renováveis [6]. A escolha desta resina deveu-se ao fato de que ela apresenta, em relação a outros compostos orgânicos, entre outras propriedades, baixa toxicidade, baixo custo e é de fácil aquisição.

O objetivo inicial do presente estudo foi avaliar o efeito da temperatura, em pressão constante, sobre as alterações morfológicas da resina. Como os tratamentos foram realizados nas condições de estabilidade termodinâmica do diamante, pretendeu-se também investigar a possibilidade de síntese de diamantes a partir da resina em estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A resina FH em estudo foi obtida a partir do furfural mediante catálise ácida em atmosfera de nitrogênio e temperatura controlada (60°C), sendo posteriormente caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. Também foi realizada a análise térmica por TGA e DTA.

Os experimentos para a realização da carbonização-grafitização foram conduzidos de um dispositivo de tipo toroidal bigorna de alta pressão [7]. O diâmetro concavidade central 13,5 milímetros do dispositivo permite que a célula reactiva para ter um diâmetro de 7 mm e uma altura de 9 mm de cápsula deformável tal como mostrado esquematicamente na Figura 1.

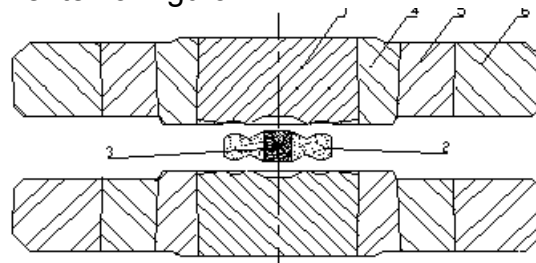


Figure 1. Esquema do dispositivo de alta pressão: 1 - bigorna feita de WC + 6% de Co; 2 - cápsula deformável; 3 - célula reactiva; 4, 5 e 6 - anéis de cinto de bigorna.

Todos os tratamentos foram conduzidos sob pressão de 6GPa e temperatura variando entre 900 e 1300°C. Para cada tratamento estas condições foram mantidas por 30s. Após o tratamento termobárico as amostras foram retiradas do interior da cápsula deformável e preparadas para a análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 está apresentado o perfil das curvas obtidas para o comportamento da resina obtida a partir da catálise ácida. A figura 3 mostra o aspecto típico da morfologia da resina. Conforme pode ser observado na figura 3(a), o pó da resina FH é constituído por partículas de diversos tamanhos. Já em maior aumento, figura 3(b), nota-se que a morfologia característica é formada pela aglomeração de pequenas partículas irregulares, com tamanho inferior a 5µm.

Nas figuras 4 a 8 estão apresentadas as micrografias mostrando as alterações da morfologia da resina em função do aumento da temperatura sob pressão constante e igual a 6GPa.

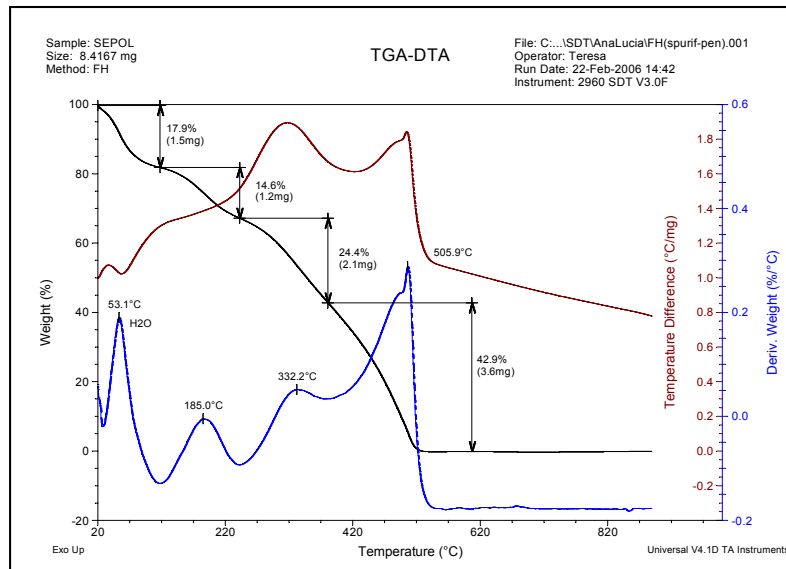
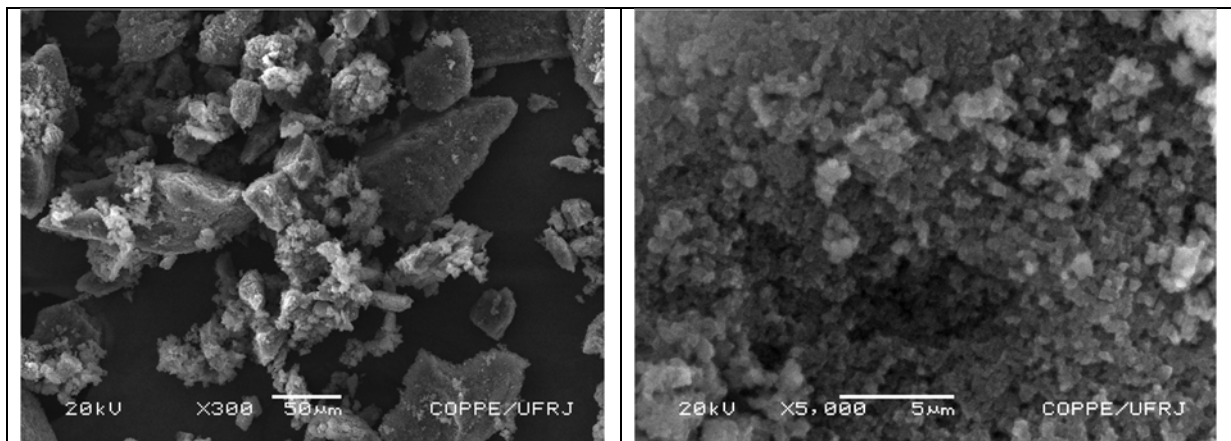


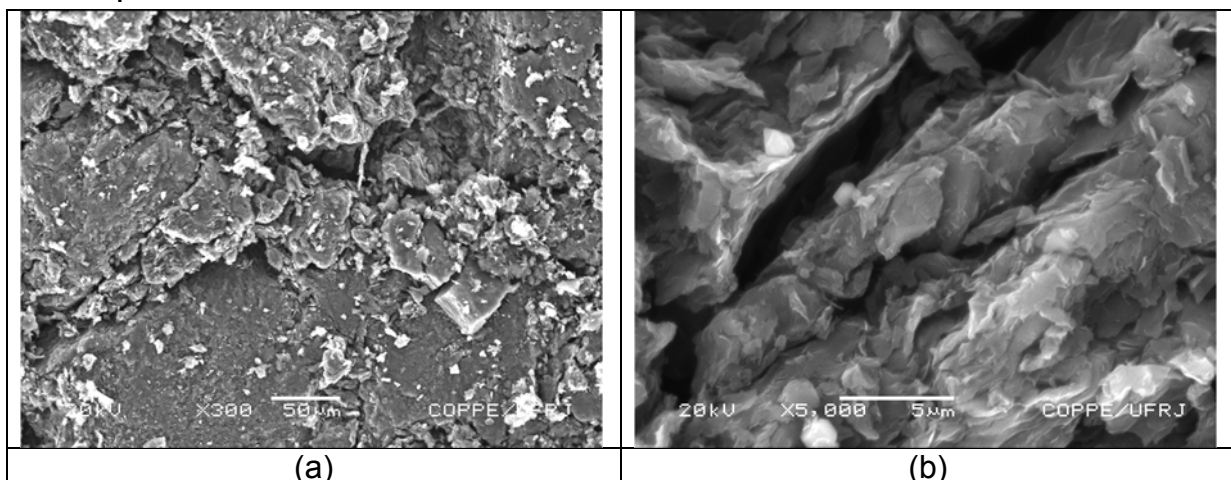
Figura 2 - Termograma da resina FH obtida.



(a)

(b)

Figura 3 - Micrografias da resina na forma como recebida. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.



(a)

(b)

Figura 4 - Micrografias da resina tratada em 6GPa e 1000°C. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.

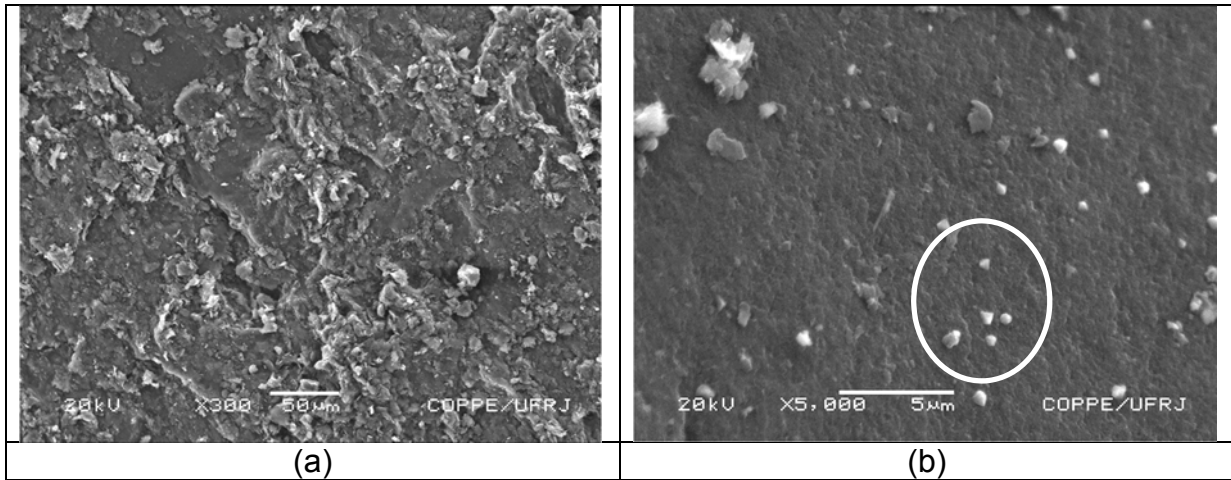


Figura 5 - Micrografias da resina tratada em 6GPa e 1100°C. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.

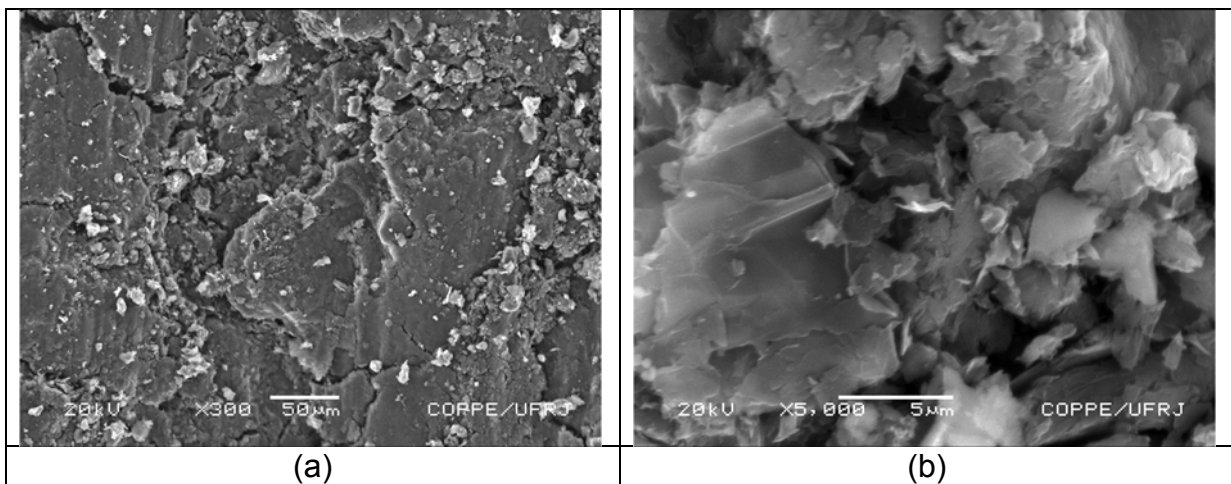


Figura 6 - Micrografias da resina tratada em 6GPa e 1200°C. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.

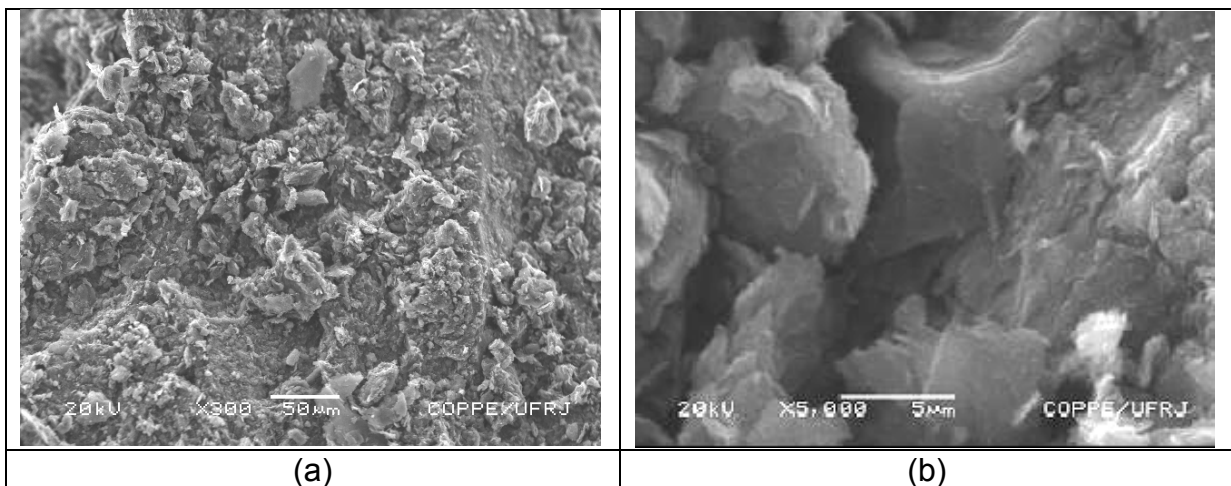


Figura 7 - Micrografias da resina tratada em 6GPa e 1300°C. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.

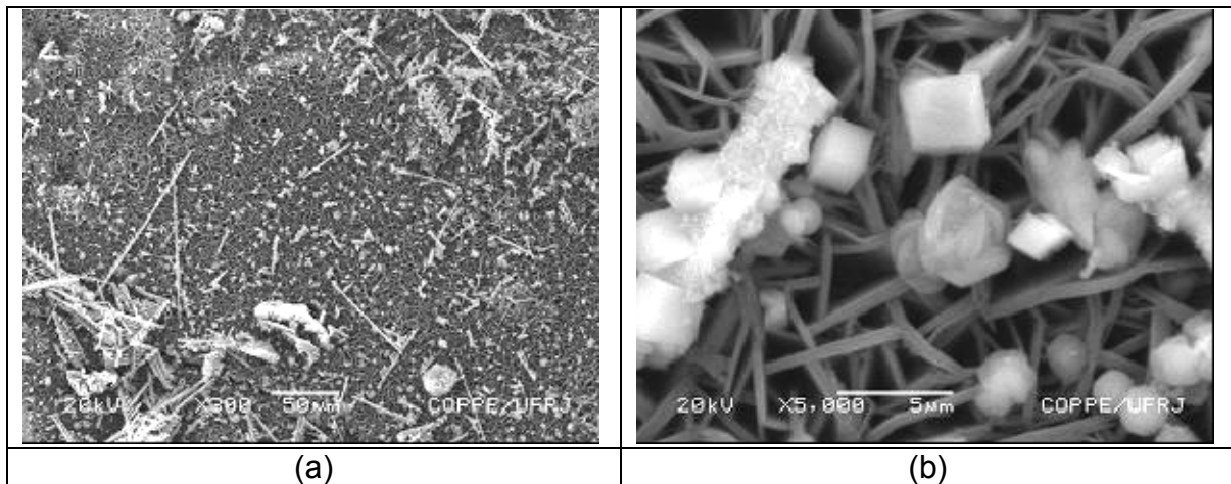


Figura 8 - Micrografias da resina tratada em 6GPa e 1400oC. (a) aspecto geral do pó; (b) morfologia característica das partículas.

A análise das micrografias mostradas nas figuras 4 a 8 indicam claramente que, na pressão de 6GPa, o aumento da temperatura possui efeito significativo sobre a morfologia das partículas. A partir da temperatura de 1000°C as partículas perdem a geometria esferoidal passando a plaquetas, figura 4(b), as quais vão tornando-se cada vez menos espessas. Este é um comportamento típico que caracteriza o processo de grafitação [8]. Nota-se também que na temperatura de 1200°C pequeníssimos cristais de diamante podem ser identificados nas amostras, figura 5(b) destacados por círculos brancos. Entretanto, não foi observada a presença de diamantes nas amostras tratadas em temperaturas mais elevadas. Mas, por outro lado, as alterações na morfologia das partículas foram significativas. O aumento da temperatura para 1400°C provocou a formação de uma estrutura totalmente dendrítica. As partículas passaram de uma morfologia em forma de plaquetas para formas agulhadas. Observa-se ainda na figura 8(b) a formação de partículas esféricas e em forma de cubos.

Assim diante dos resultados apresentados neste trabalho pode-se dizer que os mesmos constituem-se em mais uma verificação de que a aplicação de altas pressões afeta radicalmente todos os estágios da carbonização-grafitação.

De acordo com os dados reportados na literatura os valores de pressão e temperatura aplicados ao tratamento termobárico de HAP variam de 8 a 12 GPa e temperaturas entre 900 e 2300°C [8]. Entretanto, no presente trabalho foram alcançados resultados interessantes em condições de pressão e temperatura bem menos severas. Provavelmente isto possa ser explicado em função do teor de hidrogênio presente na resina furfurílica, ou ainda, a decomposição dos HAP seja mais sensível à alta pressão.

No trabalho [8] é mostrado que, para os materiais estudados (antraceno e naftaleno), os elevados valores de pressão e temperatura são necessários em virtude de se obter um elevado grau de decomposição dos hidrocarbonetos.

Assim, ao se fazer uma comparação da relação C / H (tabela 1) entre a resina FH e os substratos naftaleno e antraceno observa-se uma perda da porcentagem de hidrogênio. Entretanto, a relação C/H se mantém entre os valores destes substratos.

Tabela 1 – Relação entre Carbono e Hidrogênio

Composto	%C	%H	C/H
Nafataleno	93,1	6,9	13,7
Antraceno	94,4	5,6	16,9
FH	66,7	4,2	15,9

Segundo o trabalho [2], o hidrogênio possui importante função na formação do diamante a partir de grafite e HAP tratados termobáricamente. É conhecido que o teor de hidrogênio diminui gradualmente no curso do processo de carbonização.

Durante os estágios finais da carbonização, o hidrogênio quimicamente ligado aos átomos de carbono estão somente reunidos em camadas defeituosas do grafite (defective grafite sheets) [5].

A interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho e daqueles reportados na literatura em relação à influência do hidrogênio ainda não é muito clara. Estudos posteriores relativos ao processo de carbonização-grafitação de resinas furfurílicas com diferentes composições, ou seja, diferentes teores de hidrogênio, estão sendo conduzidas no LAMAV/CCT/UENF numa tentativa de encontrar informações que permitam o entendimento da influência do hidrogênio sobre o mecanismo de formação do diamante em condições de APAT.

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram apresentados resultados que comprovam que o processo de carbonização-grafitação de uma resina furfurílica é significativamente afetado pelo tratamento em APAT. Foi notado que, para a condição de 6GPa e 1100oC, pequenos cristais de diamante foram formados. Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura, pode-se dizer que o teor de hidrogênio tem importante papel tanto no processo de carbonização-grafitação quanto da formação de diamantes. Entretanto, por se tratar de resultados ainda preliminares, mais informações são necessárias.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UENF, FAPERJ e CNPQ pelo apoio acadêmico e financeiro durante a pesquisa realizada.

REFERÊNCIAS

- 1 Fitzer E, Mueller K, Schaefer W. The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. In: Walker Jr PL, editor. Chemistry and Physics of carbon, vol. 7. New York: Dekker; 1971. p.237-383.
- 2 Walker Jr PL. carbon: an old but new material revisited. Carbon 1990;28(2/3):261-79.
- 3 Franiklin RE. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. Acta Cryst 1950;3:107-21.
- 4 Franklin RE. crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc Roy Soc A 1951;209:196-218.
- 5 Fischbach DB., Kinetics and Physics of carbon, vol7. New York:Dekker;1968.p.1-105.
- 6 Rodriguez, Ruben J, sanchez, Structural analysis of furfuraldehyde resins by thermal degradation techniques, European Polymer Journal, v.30, n.1, p.43-50, 1994.
- 7 Kolchin, A. V., et al., Dispositif pour produire une haute pression. Patent nº 2122722, Bul. Offic nº 10, French. 1972.

- 8 Akifumi Onodera, Koji Higashi and Yasushi Irie. Crystallization of amorphous carbon at high static pressure and high temperature. Journal of Materials Science Volume 23, Number 2, p.422-428, 1988.