

Estabelecimento de rota síntese da resina furfurílica em meio ácido visando minimizar a exotermia da reação

Establishment of the synthesis route of furfuryl resin in acidic medium to minimize the exothermy of reaction

Maria Claudia Ribeiro Coimbra¹, Tayra Rodrigues Brazil¹, Guilherme Ferreira de Melo Morgado¹, Eduardo Ferreira Martins¹, Erick Gabriel Ribeiro dos Anjos¹, Isabela Monteiro Cesar Oyama¹, Jéssica de Souza Rodrigues², Vagner Roberto Botaro², Larissa Stieven Montagna¹ , Mirabel Cerqueira Rezende¹

¹Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros. Rua Talim, 330, Vila Nair, 12231-280, São José dos Campos, SP, Brasil.

²Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciência e Tecnologia para Sustentabilidade, Laboratório de Materiais Lignocelulósicos. Rodovia João Leme dos Santos, km 110, 18052-780, Sorocaba, Brasil.

e-mail: mariaclaudiah3h@hotmail.com, tayra_rb@hotmail.com, guimorgado@gmail.com, eduardo.ferreira@unifesp.br, erick.anjos@unifesp.br, isaoyama42@gmail.com, larissa.s.montagna@gmail.com, mirabelcr@gmail.com

RESUMO

A resina furfurílica (RF) é uma bioresina obtida a partir do álcool furfurílico (AF), extraído de fontes renováveis. Essa resina quando curada apresenta excelentes características, como elevada dureza, estabilidade química e boa resistência mecânica, que viabilizam sua utilização em diferentes áreas, destacando-se os setores aeroespacial e de bioengenharia. No entanto, a sua utilização em larga escala ainda é limitada, devido ao difícil controle do seu processo de síntese, pois a reação de policondensação do AF é extremamente exotérmica. O presente trabalho visa contribuir com a área de síntese da RF, por meio do estudo de sua obtenção em meio ácido e em baixa temperatura (~50 °C), variando os tempos de reação (1, 2 e 3 h), visando um maior controle da exotermia do meio reacional. O sucesso das sínteses realizadas foi comprovado por análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, que evidenciaram a presença de cetonas e estruturas de acordo com Diels-Alder e de Dunlop e Peters. Medidas de viscosidade apresentaram baixos valores (230 a 470 mPa.s), os quais são concordantes com as baixas massas molares obtidas por cromatografia de permeação em gel (\bar{M}_w : ~800 g/mol). Esses resultados mostram que as condições de síntese utilizadas desfavoreceram cineticamente o avanço da reação; porém, não promoveram picos exotérmicos. As análises termogravimétricas (TGA) das RFs curadas com ácido p-toluenosulfônico (2 e 3%, m/m) mostraram perdas de massa desde o início da análise, devido à presença de água e de frações de baixa massa molar na amostra. Esses resultados são concordantes com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que mostraram um elevado volume de poros. Resultados relevantes foram observados nas análises de TGA sob atmosfera inerte, com valores elevados de carbono fixo (50–60%), indicando o potencial uso das RFs sintetizadas na área de materiais carbonosos.

Palavras-chave: Síntese; Álcool furfurílico; Resina furfurílica.

ABSTRACT

Poly(furfuryl alcohol) (PFA) is a bioresin obtained from furfuryl alcohol (FA) extracted from renewable sources. This resin, when cured, has excellent characteristics, such as high hardness, chemical stability, and good mechanical resistance, which make its use in different areas viable, especially in the aerospace and bioengineering sectors. However, its use on a large scale is still limited due to the difficult control of its synthesis process since the polycondensation reaction of FA is extremely exothermic. The present work aims to contribute to the area of PFA synthesis, through the study of its obtainment in acidic medium and at low temperature (~50 °C), varying the reaction times (1, 2, and 3 h), aiming at greater control of the exothermy of the reaction medium. Fourier transform infrared spectroscopy analyses confirmed the syntheses success, which showed the presence

of ketones and structures according to Diels-Alder and the Dunlop and Peters. Viscosity measurements showed low values (230 to 470 mPa.s), which are in agreement with the low molar masses obtained by gel permeation chromatography (M_w : ~800 g/mol). These results show that the synthesis conditions used kinetically unfavored the progress of the reaction but avoided exothermic peaks. Thermogravimetric analysis (TGA) of the PFAs cured with p-toluenesulfonic acid (2 and 3%, w/w) showed mass losses since the beginning of the analysis due to the presence of water and low molar mass fractions in the sample. These data agree with the images obtained by scanning electron microscopy, which showed a high volume of pores. Relevant results were observed in the TGA analysis under an inert atmosphere, with high values of carbon yield (50–60%), indicating the potential use of synthesized PFAs in the area of carbon materials.

Keywords: Synthesis; Furfuryl alcohol; Furfuryl resin.

1. INTRODUÇÃO

A resina furfúrica (RF) é um polímero intrigante, pois é de fácil polimerização em meio ácido; porém, sua estrutura molecular definitivamente não é óbvia, o que tem motivado a realização de vários estudos, os quais vêm contribuindo continuamente com novos conhecimentos a serem inseridos nesta área [1]. A RF é uma biore-sina sintetizada a partir do álcool furfúrico, derivado de biomassa renovável rica em sacarídeos. Matéria-prima essa com potencial para suprir as fontes de origem fóssil utilizadas nos dias atuais e que vêm em constante processo de escassez [2–5]. A maior parte dos derivados furânicos é produzida a partir de duas estruturas básicas, o furfural e o hidroximetilfurfural, sendo que ambas representam a primeira geração de precursores de derivados furânicos [3,6,7].

A RF apresenta excelente estabilidade térmica, notável resistência a condições ácidas e básicas, elevada dureza e boas resistências mecânica, química, ao fogo e à degradação induzida por corrosão, o que tem viabilizado seu uso em diferentes áreas da engenharia [4,8]. Dentre as aplicações, as mais conhecidas são como adesivos [9] e aglutinante na fabricação de moldes para fundição [10–12]. Porém, a RF tem sido importante não só nessas áreas, mas em outras aplicações nobres, como matriz polimérica de compósitos reforçados com fibras ou partículas [12–16] e no processamento de materiais carbonosos [17–23].

A RF polimeriza exotermicamente na presença de um catalisador ácido, zeólitas ou iodo em cloreto de metileno, produzindo estruturas marrom escuro, amorfas e ramificadas e/ou reticuladas [4,14,24]. Além de uma escolha flexível de catalisadores, o processo de polimerização do álcool furfúrico pode ser realizado em diferentes temperaturas e em vários solventes, sabendo-se que todos esses parâmetros têm influência significativa no processo de polimerização. Portanto, a reação de polimerização pode ser variada consideravelmente para aplicações específicas [14,25].

A reação entre o álcool furfúrico e um ácido é classificada como uma reação de policondensação catiônica e tem atraído o interesse de pesquisadores desde 1950 [1,26]. Até o momento, o mecanismo da reação de policondensação do álcool furfúrico ainda não está totalmente elucidado, devido à complexidade envolvida nesta reação [27]. Porém, encontra-se na literatura que a polimerização do álcool furfúrico em meio ácido ocorre por dois possíveis mecanismos (Figura 1): polimerização em cadeia (1) e polimerização em etapas (2). De maneira simplificada, a polimerização em cadeia refere-se ao processo no qual uma molécula de monômero insaturado é adicionada ao sítio ativo da cadeia de polímero em crescimento, uma de cada vez. Já a polimerização em etapas envolve a reação de monômeros multifuncionais (monômeros com mais de um grupo reativo), formando dímeros, trímeros e, eventualmente, oligômeros [28].

De acordo com Choura e colaboradores, o primeiro desses dois mecanismos de reação (Figura 1, mecanismo 1) é termodinamicamente mais favorecido do que o mecanismo inferior (mecanismo 2), logo o principal mecanismo de reação da RF aceito é baseado na polimerização em cadeia (mecanismo 1) [29].

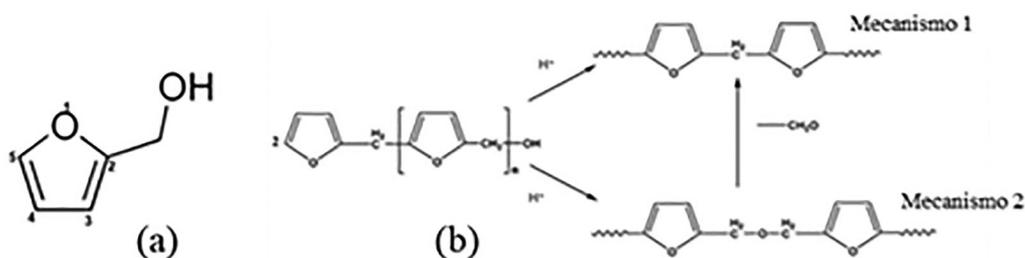


Figura 1: Estrutura química do álcool furfúrico (a), possíveis mecanismos de reação do álcool furfúrico (b) [29].

Esses múltiplos mecanismos de reação propõem a possibilidade da formação de cadeias de oligômeros com diferentes ligações e a potencial formação de espécies conjugadas. Essa colocação é apoiada pelo fato da RF apresentar coloração escura. Se a reação ocorresse apenas por meio de um dos mecanismos mencionados, uma cadeia de polímero linear seria produzida, resultando em um produto incolor, devido à ausência de grupos cromóforos conjugados [30].

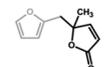
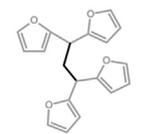
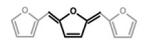
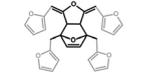
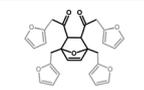
Sun *et al.* estudaram a cinética da reação da RF em solução aquosa, de modo a criar um ambiente controlado, que pudesse avaliar se os produtos desta reação poderiam ser controlados e, eventualmente, convertidos em cadeias longas de alcanos, visando a aplicação como combustível. Esses autores confirmaram que a reação de síntese da RF depende da força do ácido, ou seja, da presença de íons de hidrogênio prontamente disponíveis no meio reacional, da concentração do ácido e da temperatura do meio reacional. Esse estudo também mostrou que a taxa de conversão da reação aumentou com o incremento da temperatura e influenciou de maneira significativa o tamanho das cadeias de polímero formado na reação. Temperaturas mais elevadas favoreceram a produção de cadeias de oligômeros menores, ou seja, o meio reacional disponibilizou mais centros reacionais, mas desfavoreceu o crescimento das cadeias. Enquanto que, em temperaturas mais baixas, a formação de cadeias de maior massa molar foi favorecida. Neste caso, a polimerização em etapas é cineticamente favorecida [28,31].

Em resumo, a literatura mostra vários estudos dedicados à uma maior compreensão dos mecanismos de polimerização do álcool furfurílico e da caracterização da RF obtida [13,29,31–36]. A Tabela 1 resume alguns dos estudos mais importantes envolvendo a síntese da RF, com a apresentação dos possíveis arranjos moleculares propostos pelos respectivos autores. As unidades repetitivas do núcleo da RF são apresentadas na cor preta, enquanto que os anéis furânicos, que representam as unidades terminais, são mostrados na cor cinza [1].

A primeira investigação da polimerização da RF foi publicada por Dunlop e Peters, em 1953 [37], que sugeriram uma polimerização linear por meio de pontes metilênicas (Tabela 1, estrutura 1). Este modelo explica as estruturas lineares, provenientes da condensação entre grupos OH, derivados da molécula do álcool, com o hidrogênio ativo do C5 (Figura 1a) do anel furano adjacente (estrutura cabeça-cauda), gerando o álcool difurfurílico (Figura 1b, mecanismo 1). Outra reação de policondensação envolve a condensação entre dois grupos OH adjacentes (estrutura cabeça-cabeça) formando o éter difurfurílico (Figura 1b, mecanismo 2), que em condições muito ácidas tende a perder formaldeído, convertendo-se no metano difurfurílico [28].

No início de 1960, Conley e Metil realizaram estudos sobre a síntese da RF por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e identificaram a abertura do anel, com a formação de dicitonas (Tabela 1, estrutura 2) [38]. Uma década depois, Wewerka, 1971, propôs uma rota de polimerização para a terminação das cadeias por meio da formação de uma α -lactona (Tabela 1, estrutura 3), para RFs catalisadas

Tabela 1: Principais estudos realizados com a proposição de estrutura química para a RF [1].

PRINCIPAIS ESTUDOS	PRINCIPAIS EVIDÊNCIAS	ESTRUTURA	REFERÊNCIA
1	Linear		[37]
2	Abertura do anel		[38]
3	α -lactonas		[39]
4	Pontes metilênicas		[40]
5	Ligações conjugadas		[41]
6	Diels-Alder		[29,34]
7	Abertura de anel + Diels-Alder		[1]

com alumina [39]. Em 1984, Chuang e colaboradores publicaram pela primeira vez resultados de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (^{13}C -RMN) relativo à RF, e observaram que a presença de pontes dimetil-éter era muito limitada, assim como a substituição C3 e C4 do anel furano (Figura 1a) [40]. Esses pesquisadores atribuíram a presença de α -dicetonas à abertura do anel e confirmaram a observação de Conley e Metil [38]. Esse estudo também apoiou a formação de ligações cruzadas por meio de pontes metilênicas derivadas de formaldéido (Tabela 1, estrutura 4), propostas pela primeira vez por Dunlop e Peters [37].

Um pouco mais tarde, Buchwalter publicou a análise de ressonância magnética nuclear prótonica (^1H -RMN) e ^{13}C -RMN do acetato de furfurila e pela primeira vez a presença de estrutura conjugada foi proposta (Tabela 1, estrutura 5) [41]. Choura e colaboradores (1996) apresentaram um mecanismo de maior complexidade, usando vários modelos [29,34] e concluíram que a polimerização da RF ocorre em duas etapas: a primeira com polimerização linear, com pontes metilênicas, como já proposto por Dunlop e Peters [37], e uma segunda etapa mais complexa. Esses autores também atribuíram o efeito cromóforo (coloração marrom escura) do polímero à formação de seqüências conjugadas nas cadeias poliméricas (conjugação da cadeia furânica linear) e verificaram que íons hidrogênio presentes no meio reacional (meio ácido) atacam preferencialmente o grupo álcool do anel furano, levando à formação de um carbocátion na porção metilênica do anel furânico, formando ligações de metileno na cadeia do polímero (Figura 1, mecanismo 1).

Na década de 2000, Bertarione e coautores encontraram evidências que confirmaram as observações de Choura *et al.* [29] e sugeriram o mecanismo de polimerização através de carbocations [20,30]. Guigo *et al.* estudaram a cinética químico-reológica desta polimerização, confirmando novamente as duas etapas da reação e atribuíram a etapa de cura a reações de Diels-Alder [25,26]. Barsberg e Thygesen estudaram a formação da RF usando espectroscopia FT-IR de refletância total atenuada (ATR) e confirmaram a predominância da formação de pontes metilênicas na fase inicial de polimerização e a formação de sistemas conjugados no segundo, apoiando o modelo de Buchwalter [42]. Tondi e colaboradores, 2019, realizaram a análise da RF sintetizada por catálise ácida à temperatura ambiente, usando técnicas espectroscópicas e propuseram um mecanismo que engloba a abertura do anel de alguns anéis furânicos, produzindo uma ligação dupla, que prontamente se combina com a RF linear para produzir a estrutura 7 da Tabela 1, através da reticulação de Diels-Alder [1].

Apesar dos estudos já existentes e do potencial uso da RF no setor produtivo, ainda existe uma lacuna significativa na literatura quanto à identificação das estruturas químicas dessa resina produzida sob diferentes condições de síntese, devido à complexidade das reações envolvidas. Arelado a isso, tem-se o fato dessa reação de policondensação em meio ácido ser muito exotérmica, podendo chegar à condição extrema de explosão, condição essa que tem limitado um maior número de estudos neste tema e também aplicações mais extensivas desse polímero [14,28]. Diante desse desafio, o objetivo do presente trabalho foi estudar uma rota de síntese segura e simples na obtenção da RF, de modo a evitar picos exotérmicos e riscos de explosão. Para isto, foi realizado um estudo envolvendo a reação de policondensação do álcool furfurílico em meio ácido e baixa temperatura (em torno de 50 °C), com o controle do tempo de síntese em 1, 2 e 3 h.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a síntese da RF foram utilizados: álcool furfurílico (Fluka G.C., peso molecular de 98,10 g/mol; pureza \geq 97%, viscosidade de 7,0 mPa.s e massa específica de 1,135 g/cm³ a 25 °C e ponto de ebulição de 171 °C) e ácido sulfúrico P.A. (FMaia, 95–98%). Para o ajuste de pH da RF foi usado hidróxido de sódio em micropérolas P.A./ACS (Neon, 40%) e para a cura da resina o ácido p-toluenosulfônico (APTS) (pureza 98%, da Dinâmica-Brasil). Os reagentes foram usados sem nenhum tratamento preliminar. Para o preparo das soluções aquosas foi utilizada água deionizada.

2.2. Síntese da RF

A síntese da RF foi baseada na metodologia de Oishi [43]. A Figura 2 apresenta o aparato utilizado nas reações de sínteses da RF. A síntese foi realizada em um balão de três bocas (500 mL), contendo 250 mL de álcool furfurílico. A este balão foi adaptado um condensador de refluxo e um termômetro, mantendo esse sistema em banho-maria. O aquecimento e a homogeneização do meio reacional foram mantidos por uma chapa de aquecimento com agitação magnética (Corning®). Após o álcool furfurílico atingir a temperatura inicial de 32 °C, o aquecimento foi desligado e aos poucos foram adicionados 35,4 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico (1:6). A partir dessa etapa, a temperatura do meio reacional começou se elevar, devido à exotermia da reação, porém esta foi mantida em 50 ± 2 °C, durante todo o tempo de síntese, por meio do controle da temperatura do banho-maria. A tempera-

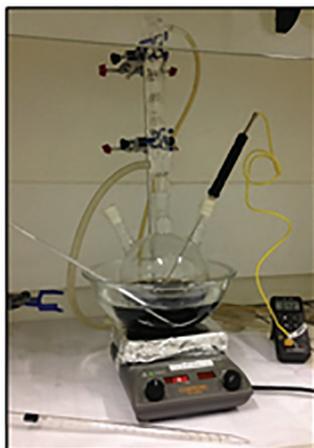


Figura 2: Aparato utilizado na síntese da RF.

tura de 50 °C foi escolhida após alguns experimentos iniciais, que adotaram temperaturas um pouco mais elevadas (até 70 °C) e que mostraram o difícil controle da reação de síntese. Em alguns casos, o meio reacional ficou muito violento, necessitando de uma intercorrência rápida para diminuir a temperatura da reação e evitar problemas mais sérios. Assim, após essa fase inicial do estudo, a temperatura de aproximadamente 50 °C foi adotada em todos os experimentos, por conferir um maior controle da exotermia do meio reacional.

Os tempos de reação foram fixados em 1, 2 e 3 h, com o controle da temperatura do meio reacional em 50 ± 2 °C, para evitar a exotermia da reação. As reações nos diferentes tempos de síntese foram realizadas em triplicata, recebendo os códigos S_{1h} , S_{2h} e S_{3h} , respectivamente. Durante o tempo de reação foram coletadas alíquotas de aproximadamente 7,5 mL do meio reacional a cada 30 min para realizar medidas da viscosidade. Ao final do tempo de reação estipulado, a RF passou pelo processo de resfriamento em banho de gelo e após um período de descanso de aproximadamente 15 min o sobrenadante aquoso acumulado sobre a resina foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Em seguida, o pH do produto resinoso foi medido e ajustado para mais próximo da neutralidade, pelo gotejamento de uma solução saturada de NaOH (obtida pela dissolução de 0,5 g de NaOH em um mínimo de água destilada), até que o meio reacional atingisse pH próximo de 5,0. Após esse procedimento, a amostra foi estocada em freezer, até a próxima etapa de seu manuseio. E, assim, foram realizadas todas as sínteses previstas nos tempos de reação estabelecidos de 1, 2 e 3 h, totalizando 3 sínteses para 1 h, 3 sínteses para 2 h e 3 sínteses para 3 h, utilizando sempre o mesmo procedimento de reação descrito.

Em uma etapa posterior do trabalho, após finalizada as sínteses e a caracterização das triplicatas, fez-se a mistura das amostras obtidas em triplicata nos tempos de reação de 1, 2 e 3 h, obtendo-se 3 misturas, quais sejam, Mistura 1 (1 h de reação – código M_{1h}), Mistura 2 (2 h de reação – código M_{2h}) e Mistura 3 (3 h de reação – código M_{3h}). A homogeneização das misturas foi realizada por agitação mecânica, utilizando um agitador de hélice (AM-20, Gehaka).

Após essa etapa, procedeu-se a cura das RFs, baseando-se no procedimento descrito por Conejo [44]. Para isso, amostras de RF foram aditadas com 2 e 3% em massa da solução aquosa do catalisador APTS (60% m/v) e homogeneizadas manualmente. Em seguida, as amostras permaneceram em repouso por 24 h, à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). As porcentagens de APTS utilizadas conferem um aspecto borrachoso à resina, após esse tempo de repouso. Após esse período, as amostras foram transferidas para uma estufa (SOLAB, modelo SL-100) para finalizar a cura. Nesta etapa, foram realizados patamares de 1 h em cada uma das seguintes temperaturas: 40, 60, 100, 120, 140 e 160 °C.

2.3. Caracterização

As amostras obtidas neste estudo foram caracterizadas em diferentes fases do trabalho, como segue:

- Resinas furfurílicas sintetizadas: avaliação do rendimento, FT-IR, pH e viscosidade pelo uso de um viscosímetro Brookfield.
- Mistura das resinas: viscosidade, cromatografia de permeação em gel (GPC) e umidade via titulador Karl-Fischer.
- Resina furfurílica curada: análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (amostras curadas com 2 e 3%, m/m, de APTS).

As medidas de pH foram realizadas pelo uso de um pHmetro/conduktivímetro da Metrohm (modelo 914), adaptado com eletrodo combinado de vidro Unitrode. Essas medidas foram realizadas por imersão direta do eletrodo nas amostras de resinas produzidas, seguidas de uma cuidadosa limpeza do eletrodo para não passivá-lo. As medidas foram realizadas em triplicatas.

O estudo da viscosidade dinâmica das amostras de RF sintetizadas em diferentes tempos de reação (1, 2 e 3 h) foi realizado pelo uso de um viscosímetro Brookfield DV-II T (modelo SC4-27), adaptado com uma haste número 21, à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), utilizando 7,1 mL de amostras recém-extraídas do meio reacional.

As amostras das RFs obtidas após 1, 2 e 3 h de reação foram analisadas em um espectrofotômetro FT-IR (PerkinElmer Frontier IR/FIR), com acessório Receptor/Transmissor Assíncrono Universal (*Universal Asynchronous Receiver Transmitter* – UATR), na faixa espectral de 4000 a 500 cm^{-1} .

Os teores de umidade das misturas de RF obtidas nos diferentes tempos reacionais (1, 2 e 3 h) foram obtidos pelo uso de um titulador Karl Fischer Titrino Plus 870 (Metrohm Pensalab), em triplicata, utilizando reagente Karl Fischer sem piridina (CombiTitrant 5 Reat[®] Karl Fischer da Merck) ($5\text{ mg H}_2\text{O/mL}$) e álcool metílico anidro (Combimetanol Aquastar[®] da Merck).

As análises de GPC foram realizadas somente nas misturas de resinas obtidas nos diferentes tempos de reação (M_{1h} , M_{2h} e M_{3h}), visando determinar a distribuição de massa molar dessas amostras. As análises utilizaram um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), com um Software de GPC da marca Agilent Technologies (modelo 1260 Infinity II Quaternary System), equipado com uma bomba isocrática (modelo G7110B), um termostato multicolumna (modelo G7116A), um detector de índice de refração (RID) (modelo G7162A) e um detector UV (256 nm) e injetor manual, utilizando $20\text{ }\mu\text{L}$ de solução de resina $1\text{ mg}/0,2\text{ mL}$ em THF. A coluna GPC/SEC empregada nos experimentos foi da marca Agilent Technologies (modelo PL1110-6130). A curva de calibração foi construída pelo uso de padrões de poliestireno (PS), com um intervalo de massas molares de 161 a $65,7 \times 10^5\text{ g.mol}^{-1}$ (Agilent – *Polystyrene High EasiVials* 4 mL). Para isso, foram utilizados $20\text{ }\mu\text{L}$ de solução de PS $1\text{ mg}/0,2\text{ mL}$ em THF, com fluxo de 1 mL.min^{-1} , pressão de 22 bar e temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a bomba isocrática e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o detector de índice de refração.

As análises de TGA das misturas das RFs obtidas com 1, 2 e 3 h de reação e curadas com 2 e 3% m/m de APTS ($M_{1h-2\%}$, $M_{1h-3\%}$, $M_{2h-2\%}$, $M_{2h-3\%}$, $M_{3h-2\%}$ e $M_{3h-3\%}$) foram realizadas em um equipamento da Netzsch (209 F1 Iris[®]), utilizando aproximadamente 10 mg de amostra em um cadinho de alumina, sob a taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando atmosferas de gás inerte (N_2) e ar sintético, sob o fluxo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

As morfologias das superfícies de fratura das misturas de resinas curadas com APTS ($M_{1h-2\%}$, $M_{1h-3\%}$, $M_{2h-2\%}$, $M_{2h-3\%}$, $M_{3h-2\%}$ e $M_{3h-3\%}$) foram analisadas por MEV, pelo uso de um equipamento da marca FEI (modelo Inspect). As amostras foram resfriadas em nitrogênio líquido e fraturadas. Em seguida, foram fixadas em *stubs* de alumínio e recobertas por uma camada fina de ouro, depositada via a técnica de *sputtering* (Quorum Q150RS plus) para tornar a superfície da amostra condutora.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, vale mencionar que a inspeção visual dos produtos obtidos nas sínteses já sinaliza a polimerização do álcool furfurílico. No início da reação tem-se o álcool furfurílico (Figura 3a) com coloração amarelo palha, o qual durante o progresso da reação vai se tornando cada vez mais escuro, culminando ao final do processo de síntese com um material com coloração marrom escuro (Figura 3b). Choura e colaboradores atribuíram o efeito cromóforo (coloração marrom) do polímero à formação de sequências conjugadas nas cadeias poliméricas (conjugação da cadeia furânica linear) [29,34].

A partir da pesagem inicial do álcool furfurílico utilizado nas reações ($\sim 284\text{ g}$) e da pesagem das amostras de resinas, após a extração da fração aquosa sobrenadante, obteve-se um rendimento de $49 \pm 3\%$ para as sínteses realizadas. Resultado esse relativamente baixo, já que teoricamente esperava-se um rendimento de aproximadamente 91% de resina. O baixo rendimento observado é atribuído à baixa temperatura de síntese utilizada neste estudo, que desfavoreceu cineticamente o progresso da reação. Comparando-se o valor de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizado nas sínteses realizadas neste trabalho, com as curvas de temperatura *versus* tempo apresentadas por Charla e colaboradores [28], verifica-se que a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ está muito próxima da temperatura de início de reação (t_{onset}), assim, ao se manter a temperatura de síntese aproximadamente constante em torno deste valor, o avanço da reação foi desfavorecido. Porém, com a vantagem da não ocorrência de picos exotérmicos, como mostrou o monitoramento da temperatura do meio reacional.

As medidas de pH das amostras de resinas recém-sintetizadas, nos tempos de 1, 2 e 3 h, confirmaram que o meio reacional é fortemente ácido (pH variando entre 3,0 e 3,5). Devido a esse comportamento, essas amostras, após o término da reação, tiveram o pH ajustado, pela adição de uma solução saturada de hidróxido

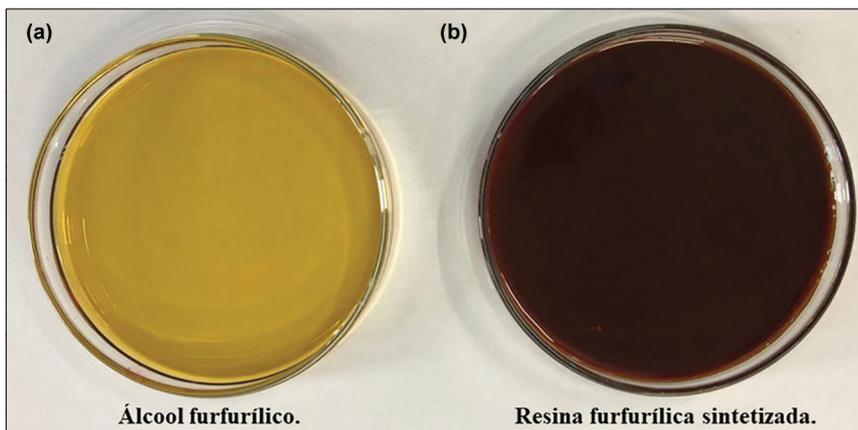


Figura 3: Coloração do álcool furfurílico no início da reação (a) e da resina ao final da reação de síntese (b).

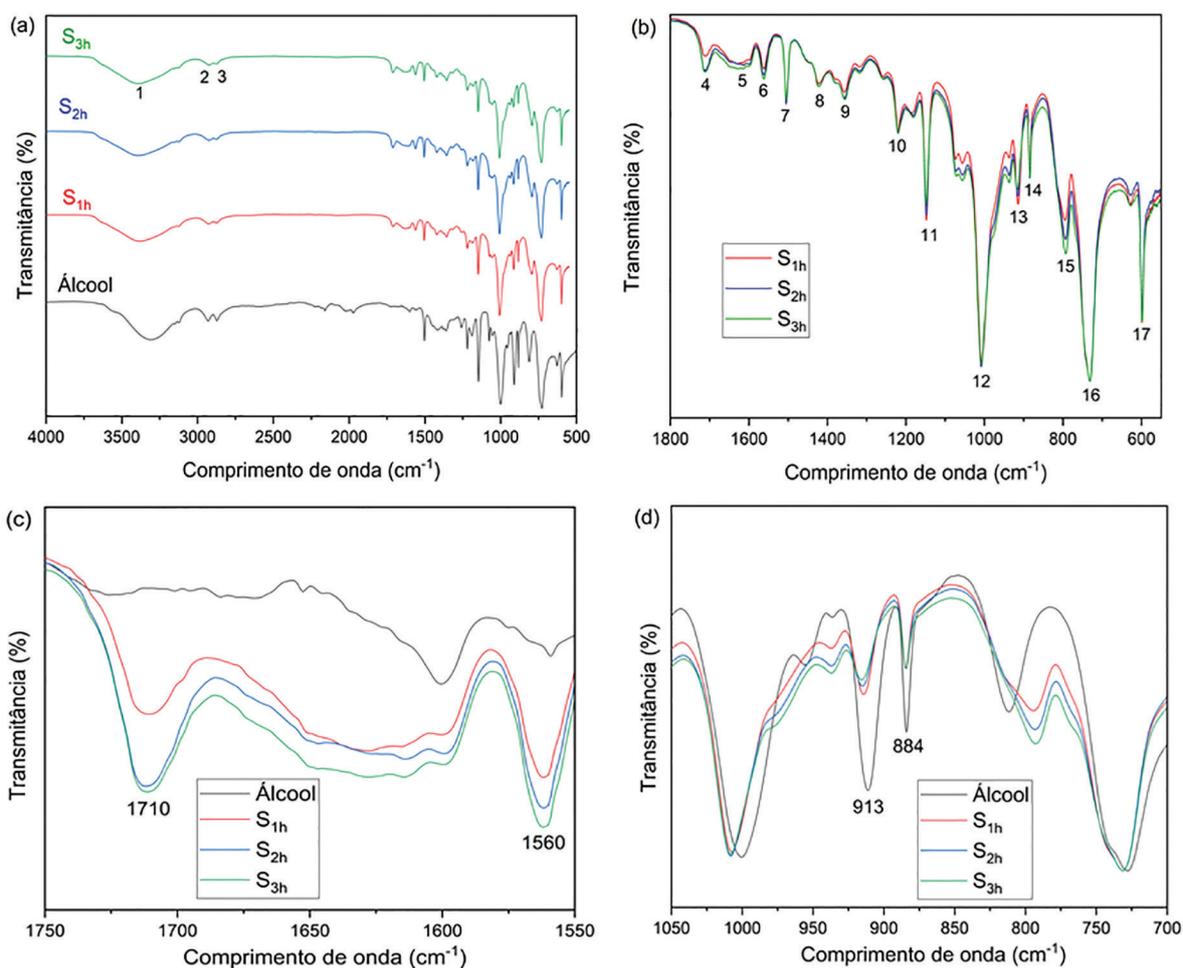


Figura 4: FT-IR das amostras s_{1h} , s_{2h} e s_{3h} (a) e ampliação dos espectros nas regiões de 1800 – 550 cm^{-1} (b), de 1750 a 1550 cm^{-1} (c) e de 1050 a 700 cm^{-1} (d).

de sódio, como descrito no item 3.1, até atingir o valor de pH de $5,2 \pm 0,2$. Esse procedimento foi adotado para tornar as amostras menos ácidas e, com isso, aumentar a estabilidade das resinas obtidas, ou seja, desfavorecer cineticamente a continuidade da reação de polimerização [23,43].

A Figura 4 e a Tabela 2 apresentam, respectivamente, os espectros de FT-IR característicos das resinas obtidas e as atribuições das principais bandas. Os espectros de FT-IR foram obtidos para todas as triplicatas. Porém, as diferenças observadas para um mesmo tempo de reação foram muito insignificantes. Logo,

Tabela 2: Atribuições das bandas presentes nos espectros do álcool furfurílico e das resinas sintetizadas.

INDICAÇÃO NA FIG. 4	BANDA (CM ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO	REFERÊNCIAS
1	3400	Estiramento OH	[21,37,38]
2	2940	Estiramento C-H alifático (carbono saturado)	[1,21]
3	2870	Estiramento CH de grupos metila da metoxila	[1,21]
4	1710	Estiramento C=O (cetona alifática e/ou dicetona)	[1,21]
5	1600	Estiramento C=C vizinho de C-O	[1,21]
6	1560	Estiramento -C=C- do anel furano	[1,21]
7	1504	Estiramento -C=C- do anel furano	[1,21]
8	1420	Estiramento (tesoura) e tesoura do CH ₂ -CO	[1,21]
9	1356	Estiramento -C=C- conjugadas	[1,21]
10	1220	Estiramento C-O do álcool ou C-O-C do anel do anel	[1,21]
11	1150	Estiramento de hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool	[1,21]
12	1010	Vibração CH no plano do anel furano	[1,21]
13	913	Deformação C-H fora do plano do anel furano	[1,21]
14	884	Deformação C-H fora do plano do anel furano	[42]
15	790	Deformação C-H fora do plano anel furano	[1,37,42]
16	730	Deformação C-H fora do plano do anel furano	[1,37,42]
17	600	Deformação do anel fora do plano	[1,37,42]

este texto mostra apenas um espectro representativo para cada tempo de síntese. Uma primeira análise mostra que os espectros das resinas furfurílicas apresentam fortes semelhanças com o espectro do álcool furfurílico (Figura 4a), cujas atribuições das principais bandas são descritas na Tabela 2. Porém, uma análise mais detalhada mostra contribuições diferentes entre o álcool e as resinas obtidas.

Acima de aproximadamente 2750 cm⁻¹, todas as amostras de RF e álcool furfurílico apresentam bandas características em 3400, 2940 e 2870 cm⁻¹, atribuídas, respectivamente, à presença de grupos hidroxilas, carbono saturado CH₂ e vibração CH de grupos metila da metoxila (Figura 4a), em concordância com a literatura [1,21,38]. A banda larga que caracteriza o álcool furfurílico na região espectral de 3600–3000 cm⁻¹, associada ao alongamento do grupo hidroxila, ainda está fortemente presente nos espectros das resinas, indicando que a reação ainda tem monômero disponível para reagir. Esse resultado é concordante com o baixo rendimento de aproximadamente 49% determinado para as sínteses. O ligeiro decréscimo observado das bandas em 2940 e 2870 cm⁻¹ para as resinas, em relação ao álcool, indica o progresso da reação, atribuído ao alongamento da ligação de hidrogênio do CH₂. A presença destas bandas são independentes do tempo de reação de polimerização do álcool.

A Figura 4b apresenta com maior aumento a região entre 1800 e 600 cm⁻¹, com as principais contribuições espectrais das amostras de resinas obtidas em diferentes tempos de síntese. A porção inicial desta figura (1750 – 1550 cm⁻¹) é apresentada com mais detalhes na Figura 4c, juntamente com o espectro do álcool furfurílico. Esta figura mostra claramente uma banda em 1710 cm⁻¹ para as 3 amostras de RF e não presente no espectro do álcool e uma banda em 1560 cm⁻¹ significativamente maior nas 3 amostras de RF, em relação ao espectro do álcool. Essas contribuições presentes nas 3 amostras de resinas, obtidas nos diferentes tempos de síntese, indicam mudanças estruturais promovidas durante a reação de polimerização. As contribuições na janela espectral de 1710–1560 cm⁻¹ envolvem, prioritariamente, os modos vibracionais C=O e C=C, respectivamente, e estão diretamente relacionados com a reação de polimerização do álcool furfurílico, como cita Tondi e colaboradores em seu estudo [1]. A forte banda de absorção em 1710 cm⁻¹ é atribuída à presença de espécies carbonílicas, que indicam a abertura do anel furânico, conforme mostram as estruturas 2 e 7 da Tabela 1 [1,38]. A análise dessa mesma janela espectral mostra ainda uma contribuição intensa em 1600 cm⁻¹ no espectro do álcool, que diminui significativamente nos espectros das resinas. Essa banda é atribuída ao estiramento C=C vizinho de C-O e confirmam novas formações e rearranjos na cadeia das resinas.

A porção espectral no intervalo 1050 – 700 cm⁻¹ mostra a dominância relativa de bandas fortes atribuídas à deformação do anel furânico fora do plano [42]. Essa região é mostrada com maior ampliação na Figura 4d. A análise dessa região mostra o decréscimo acentuado das bandas em 913 e 884 cm⁻¹ para as amostras de resina, o que indica a formação de uma estrutura mais rígida, devido ao aumento da cadeia molecular (Figura 4d).

As contribuições em 1560, 1420 e 790 cm^{-1} (Tabela 2), das amostras de RFs obtidas neste estudo, estão em concordância com a estrutura proposta por Dunlop e Peters [37] (estrutura 1 da Tabela 1). A estrutura 4 da Tabela 1, com pontes metilênicas, também não pode ser excluída das RFs sintetizadas, pois a região de estiramento alifático, entre 3000 – 2800 cm^{-1} , é composta por vários subcomponentes, que podem ser atribuídos aos modos de estiramento C-H de diferentes porções, incluindo o metileno e pontes metilênicas. Ao mesmo tempo, as bandas observadas na região de 1600 a 1504 cm^{-1} , atribuídas à estrutura de dienos nas amostras sintetizadas, estão em concordância com as estruturas 2 e 7 da Tabela 1. E, as contribuições de C=O em 1710 cm^{-1} e de C=C em 1600 cm^{-1} justificam a presença do produto de Diels-alder de maneira razoável [1].

A correlação de dados da literatura estudada [1,21,37,38,42] com as contribuições observadas nos espectros das resinas obtidas neste estudo confirma o sucesso da reação e também evidencia a complexidade envolvida na estrutura desse polímero, podendo-se verificar a presença de estruturas de Dunlop e Peters, Diels-Alder, cetonas, pontes metilênicas e duplas conjugadas.

De modo a estabelecer uma relação semiquantitativa dos avanços das reações nos diferentes tempos de síntese, é apresentado um quociente α a partir da razão do somatório das áreas das bandas em 884 e 913 cm^{-1} (deformação C=H fora do plano do anel furânico) pelo somatório das bandas em 1560 cm^{-1} (estiramento –C=C- do anel furano) e 1710 cm^{-1} (estiramento C=O) (Equação 1). A Tabela 3 mostra os valores semiquantitativos do avanço das reações obtidos a partir desse cálculo, como um parâmetro de diagnóstico do progresso das reações de síntese realizadas e quanto menor este quociente, mais a reação progrediu. E, como esperado, o avanço das reações foi favorecido pelo maior tempo de síntese, com valores decrescentes de α , iguais a 1,52; 0,98 e 0,67 para as amostras obtidas em 1, 2 e 3 h de síntese, respectivamente.

$$\alpha = (A_{884} + A_{913}) / (A_{1560} + A_{1710}) \quad \text{(Equação 1)}$$

onde: A_{884} e A_{913} são as áreas das bandas referentes à deformação C=H fora do plano do anel furano; A_{1560} cm^{-1} refere-se à área da banda do estiramento –C=C- do anel furânico e A_{1710} cm^{-1} ao estiramento C=O.

As medidas de viscosidade foram realizadas via tomada de alíquotas, direto do meio reacional, a cada 30 min de reação, como mostra a Figura 5a, para todas as amostras preparadas (S_{1h} , S_{2h} e S_{3h}).

A análise da Figura 5a mostra o aumento da viscosidade em função do tempo de reação, como esperado. A síntese de 2 h mostra uma curva de aumento da viscosidade com comportamento distinto do observado para

Tabela 3: Avaliação semiquantitativa do avanço das reações (α) com o tempo de síntese a partir das análises de FT-IR.

AVANÇO DA REAÇÃO	TEMPOS DE REAÇÃO (H)		
	1	2	3
A_{884}	1,134	1,064	0,878
A_{913}	3,052	2,204	1,673
A_{1560}	1,558	1,550	1,805
A_{1710}	1,196	1,774	2,021
α	1,52	0,98	0,67

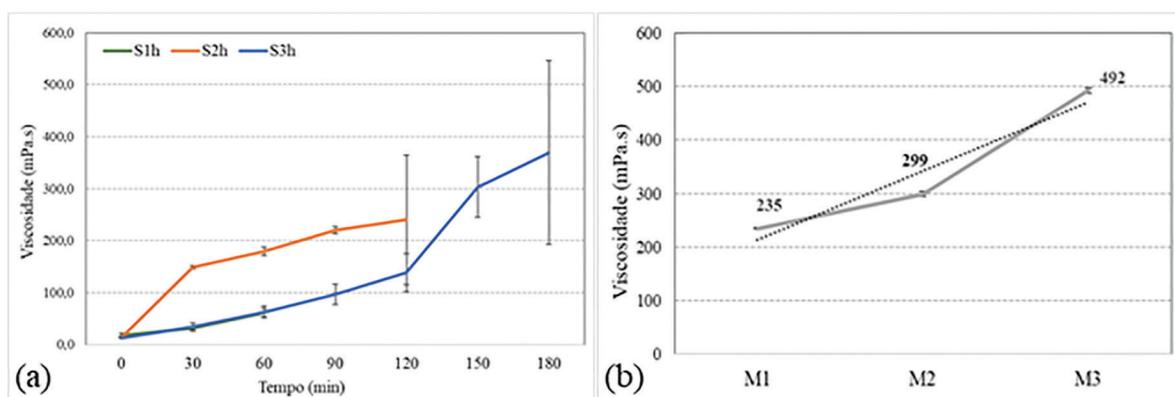


Figura 5: Curvas de viscosidade das amostras S_{1h} , S_{2h} e S_{3h} (a) e das misturas M_1 , M_2 e M_3 (b) em função do tempo de síntese.

as sínteses de 1 e 3 h. Comportamento esse não previsto, já que a temperatura do meio reacional de todas as sínteses foi mantida em 50 ± 2 °C. Observa-se, ainda, que o desvio das medidas de viscosidade aumentou para maiores tempos de síntese, provavelmente pela maior dificuldade na coleta das amostras, que podem conter, de maneira involuntária, maior quantidade da fase aquosa. Esta figura mostra que o maior valor médio de viscosidade foi determinado para a amostra com 3 h de síntese (370 mPa.s). Comparativamente, esse resultado está bem abaixo de dados da literatura [21,23,45]. Rezende [45] cita que valores de viscosidade na faixa de 3000 mPa.s contribuem com melhores resultados no processamento do material carbonoso denominado de carbono vítreo e valores mais baixos favorecem a formação de maior quantidade de poros no material final. Oishi *et al.* [21,23] confirmam esse resultado e consideram valores entre 1000 e 1500 mPa.s baixos para serem utilizados no processamento de materiais carbonosos, pois a presença de uma maior fração de baixa massa molar na resina contribui para o aumento de voláteis e, conseqüentemente, de vazios e descontinuidades no material curado e, conseqüentemente, no material carbonoso final. No entanto, a faixa de viscosidade obtida neste estudo mostra potencial na preparação de moldes e na impregnação de materiais compósitos, quando a geração de vazios não é tão prejudicial para o uso final do componente processado.

Finalizada a etapa de caracterização das resinas sintetizadas, foram feitas as misturas das triplicatas para cada tempo de síntese, resultando em 3 misturas - M_{1h} , M_{2h} e M_{3h} - as quais foram também caracterizadas. Inicialmente, foram realizadas novas medidas de viscosidade dessas misturas, cujos valores geraram uma reta com comportamento crescente em função do tempo de síntese (Figura 5b). A partir desse gráfico obteve-se uma equação de reta (Equação 2), que permite prever o tempo de síntese para uma determinada viscosidade pretendida, mantendo-se rigorosamente o mesmo procedimento de síntese adotado neste trabalho. Por exemplo, caso pretende-se obter uma resina furfúrica com viscosidade de 3000 mPa.s, com o procedimento descrito neste trabalho, o uso da referida equação estima um tempo de síntese de, aproximadamente, 23 h.

$$\eta = 128.t + 85 \tag{Equação 2}$$

onde: η é a viscosidade; t é o tempo de síntese.

As amostras de misturas de resinas também foram avaliadas quanto à sua distribuição de massa molar, via análises de GPC, e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 6, que mostra que as três amostras (M_{1h} , M_{2h} e M_{3h}) apresentam perfis bastante semelhantes. Todas caracterizadas por uma distribuição normal relativamente larga, seguida de dois ombros em maiores tempos de retenção, atribuídos a duas frações de menores massas molares. A partir dessas curvas foram calculadas a massa molar média ponderal (\bar{M}_w), a massa molar numérica média (\bar{M}_n) e a polidispersividade (PDI), que é a razão entre \bar{M}_w/\bar{M}_n , para as três misturas (Tabela 4). A análise dos resultados mostra valores de massa molar bastante baixos (786 – 804 g/mol), condizentes com os baixos valores de viscosidade. Comparativamente, não se observam diferenças significativas entre as massas molares determinadas para as três misturas. A polidispersividade manteve-se aproximadamente constante para as três misturas (~2,2) e mostra que não existe uma variação significativa entre as diferentes frações de massa molar presentes na resina, possivelmente pela presença predominante de oligômeros, já que a baixa temperatura de síntese (50 °C) desfavoreceu o crescimento das cadeias moleculares.

Sun *et al.* [31] mostraram em seu estudo que o aumento da temperatura favorece a taxa de conversão da reação e influencia a distribuição de massa molar, sendo que temperaturas mais elevadas favoreceram a produção de cadeias de oligômeros menores, ou seja, o meio reacional disponibiliza mais centros reacionais, mas

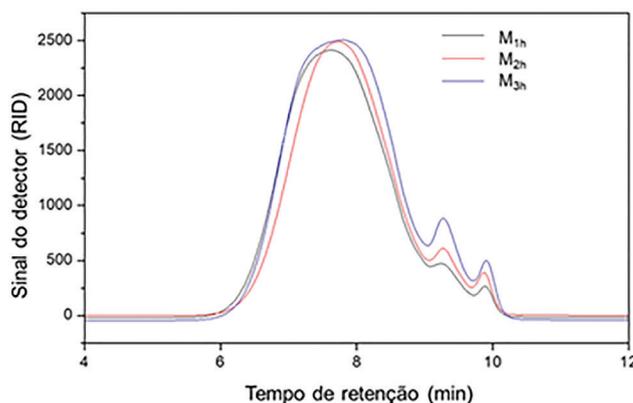


Figura 6: Curvas de distribuição de massa molar das misturas em função do tempo de síntese.

Tabela 4: Valores de massa molar obtidos por GPC (massa molar média ponderal (\bar{M}_w), massa molar numérica média (\bar{M}_n) e índice de polidispersividade (PDI)) e de teor de umidade das misturas.

AMOSTRA	\bar{M}_w (G/MOL)	\bar{M}_n (G/MOL)	PDI	TEOR DE UMIDADE (%)
M _{1h}	798	350	2,3	15,1 ± 0,9
M _{2h}	786	361	2,2	7,0 ± 0,8
M _{3h}	804	368	2,2	7,8 ± 0,9

desfavorece o crescimento das cadeias. Enquanto que, em temperaturas mais baixas, o crescimento das cadeias é favorecido. Comparando-se os resultados obtidos no presente estudo, a partir de sínteses realizadas em uma baixa temperatura de reação (50 °C), com os apresentados por Sun e colaboradores, identifica-se uma discordância nas tendências de distribuição das massas molares, pois as condições de síntese utilizadas neste estudo, mais especificamente a baixa temperatura de síntese, não favoreceram o crescimento das cadeias. Possivelmente, as condições de síntese utilizadas neste trabalho promoveram a disponibilização de mais centros reativos, que acarretaram em oligômeros de menor massa molar, mas sem energia suficiente para promover o aumento das cadeias moleculares.

A comparação dos resultados de massa molar e de viscosidade obtidos com os baixos rendimentos determinados nas sínteses realizadas (em torno de 49%) mostra uma boa concordância. Essa correlação reforça que a reação ocorreu na presença de muitos centros reativos, mas sem o crescimento das cadeias moleculares, com a consequente perda de monômeros e oligômeros de baixa massa molar, ainda solúveis em água, por ocasião da extração da fase aquosa sobrenadante na superfície do produto da síntese. Charla e colaboradores [28] reforçam essa consideração, pois esses autores mostram no estudo que realizaram que a temperatura de 50 °C é muito baixa em relação ao perfil de temperaturas determinado para a síntese da resina furfurílica.

A Tabela 4 também apresenta as porcentagens de água presentes nas misturas de resinas obtidas em diferentes tempos de reação, com valores de ~15% para M_{1h}, ~7% para M_{2h} e ~8% para M_{3h}. O maior valor de água obtido para a amostra M_{1h} deve-se, provavelmente, à presença dominante do monômero álcool furfurílico, que deve ter formado uma mistura com a água, dificultando a sua extração a partir da amostra rica em oligômeros. Estes teores de umidade determinados pela técnica de Karl-Fischer indicam que os rendimentos das reações foram menores que 49%, como calculado previamente por meio de medidas gravimétricas a partir das amostras recém-sintetizadas.

De acordo com Conejo *et al.* [46], o teor de umidade deve estar abaixo 10% para evitar o excesso de bolhas e a fragilização da amostra curada. Além disso, o teor de umidade ≤7% pode resultar em uma resina final de melhor qualidade, uma vez que a liberação de voláteis durante a cura é reduzida e, conseqüentemente, a presença de poros e defeitos no material final tendem a ser menores [47]. Montagna *et al.* [47] obtiveram resina furfurílica com teor de umidade de 7,9%, resultando em um material com bastante poros. De acordo com esses autores a redução do teor de umidade pode ser promovida pela extração da água sob vácuo. Segundo Oishi e colaboradores e Rezende, os valores de umidade acima de 3% em massa são considerados elevados [21,23,43,45], pois promovem a presença de uma maior porcentagem de poros e descontinuidades no material, podendo prejudicar a aplicação final do artefato produzido. A presença de umidade também afeta as medidas de viscosidade, deslocando-a para valores mais baixos. Neste caso, sugere-se para trabalhos futuros a extração a vácuo da água presente na resina, conforme já apresentado na literatura [21,43,45,48].

Amostras de RF com 2 e 3% de APTS, já curadas em estufa, foram analisadas quanto às suas estabilidades térmicas e resíduos gerados a 1000 °C, quando analisadas sob atmosferas inerte e oxidante, na faixa de temperaturas entre 25 e 1000 °C, como mostram os gráficos da Figura 7. A análise das curvas mostra para todas as amostras que as mesmas perdem massa desde o início da análise, devido à presença de água e voláteis de baixa massa molar, por exemplo, resíduo de álcool furfurílico. A perda de massa fica mais acentuada a partir de 400 °C, com a degradação da resina curada. No caso das amostras analisadas sob atmosfera oxidante, essa perda é mais significativa, como esperado, com uma queda acentuada até aproximadamente 700 °C, com valores de resíduo que variaram de 3,7 a 7,5%, em massa, na temperatura de 1000 °C. Nessa análise não se observam diferenças significativas de estabilidade e resíduos ao final da análise entre as amostras obtidas em diferentes tempos de síntese e curadas com diferentes porcentagens de catalisador. A curva da amostra M_{1h-3%} não é apresentada, pois essa análise apresentou problemas (Figura 7a).

Com relação às curvas de TGA das análises conduzidas sob atmosfera inerte, observa-se que até aproximadamente 550 °C a perda de massa em função do aumento da temperatura é bastante próxima da observada nas análises em atmosfera oxidante. Porém, a partir dessa temperatura tem-se uma queda muito menos acentuada, devido à conversão da resina em material carbonoso, culminando com uma significativa porcentagem de

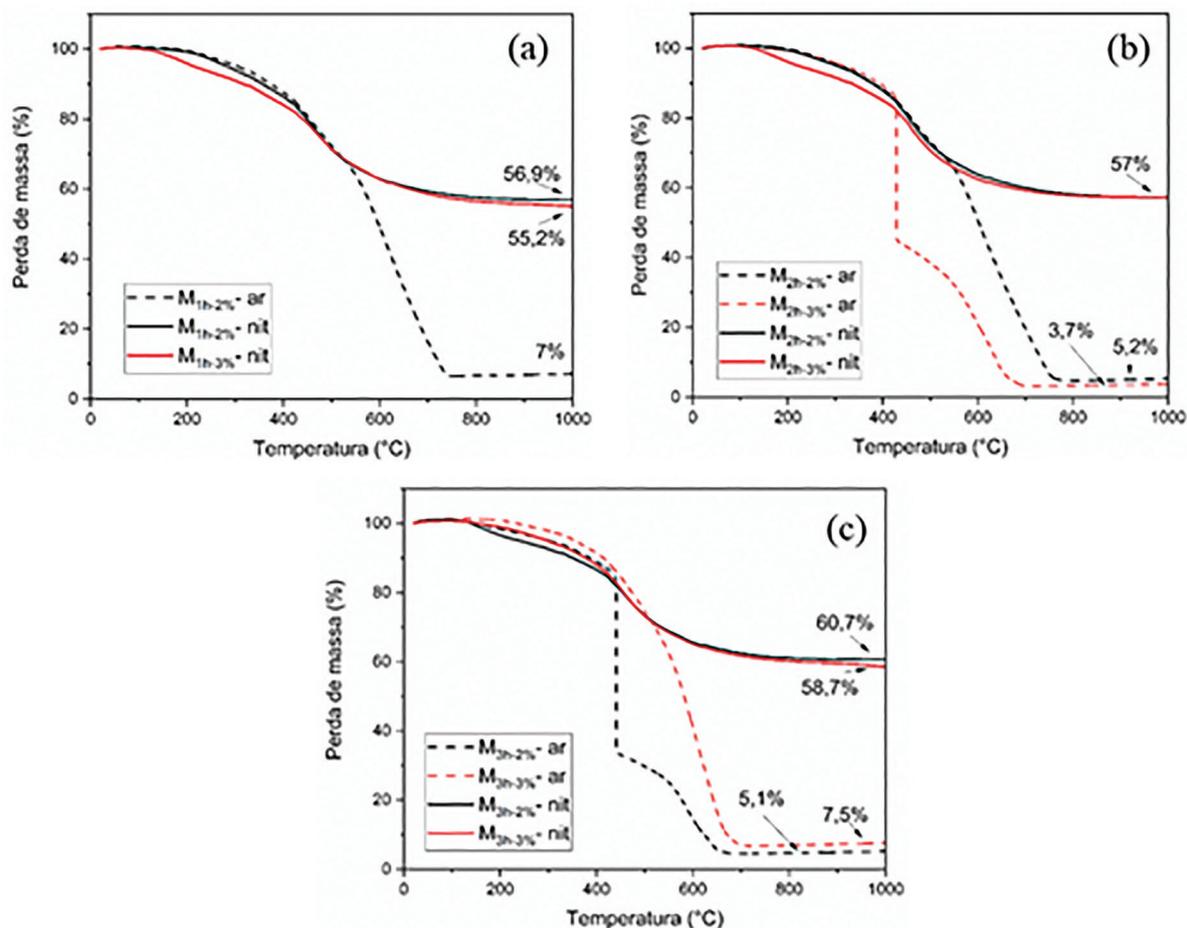


Figura 7: Curvas de TGA em atmosferas inerte e oxidante das amostras curadas: (a) M_{1h} , (b) M_{2h} e (c) M_{3h} .

resíduo, ou seja, de carbono fixo. A Figura 7 mostra que a mistura M_{1h} apresenta, em média, 56%, em massa, de rendimento em carbono para as amostras catalisadas com 2 e 3% de APTS. A amostra M_{2h} exibe 57% de resíduo, quando catalisada com 2 e 3% de APTS e a amostra M_{3h} apresenta o maior teor de resíduo em 1000 °C, em torno de 60%, em massa. Comparativamente, não se observam diferenças significativas entre as porcentagens de resíduos das amostras catalisadas com 2 e 3% de APTS. Porém, verifica-se a tendência de aumento de carbono fixo para as misturas obtidas com maior tempo de reação. Comportamento esse esperado, considerando que o aumento da massa molar contribui para o aumento da porcentagem de resíduo carbonoso. Os resultados de carbono fixo obtidos neste trabalho são bastante promissores e mostram o potencial uso das RFs sintetizadas no processamento de materiais carbonosos.

A Figura 8 mostra as micrografias obtidas por MEV das resinas curadas pelo uso de 2 e 3% (m/m) do catalisador APTS. De maneira geral, todas as amostras apresentam texturas ricas em poros. Com relação às amostras catalisadas com 2% de APTS observa-se o decréscimo da quantidade de poros com o aumento do tempo de reação. No caso da amostra M_{3h} , catalisada com 2% de APTS, observa-se uma textura mais lisa, típica de materiais frágeis, mas ainda contendo regiões mais rugosas, com poros e deformações plásticas. Já as amostras catalisadas com 3% de APTS (m/m) apresentam um maior número de poros, culminando com uma textura bastante rugosa e porosa para a amostra M_{3h} . De maneira geral, a amostra M_{3h} catalisada com 2% de APTS é a que apresentou a textura mais isenta de poros e mais lisa, como esperado para a resina furfúrica catalisada, como ilustra a literatura [21,45].

Montagna e colaboradores [3,47] desenvolveram nanocompósitos a partir de resina furfúrica e três cargas carbonosas (nanolâminas de grafite, nanotubos de carbono e negro de fumo). Os autores utilizaram 2,5% de catalisador APTS, e as micrografias de MEV da amostra de resina furfúrica pura mostraram-se semelhantes às do presente trabalho, com irregularidades na superfície e várias regiões com a presença de poros. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por esses autores, a presença de poros é atribuída à liberação de voláteis durante a etapa de cura, incluindo teor de umidade remanescente na resina, e à decomposição do catalisador usado (APTS). Assim, a literatura corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

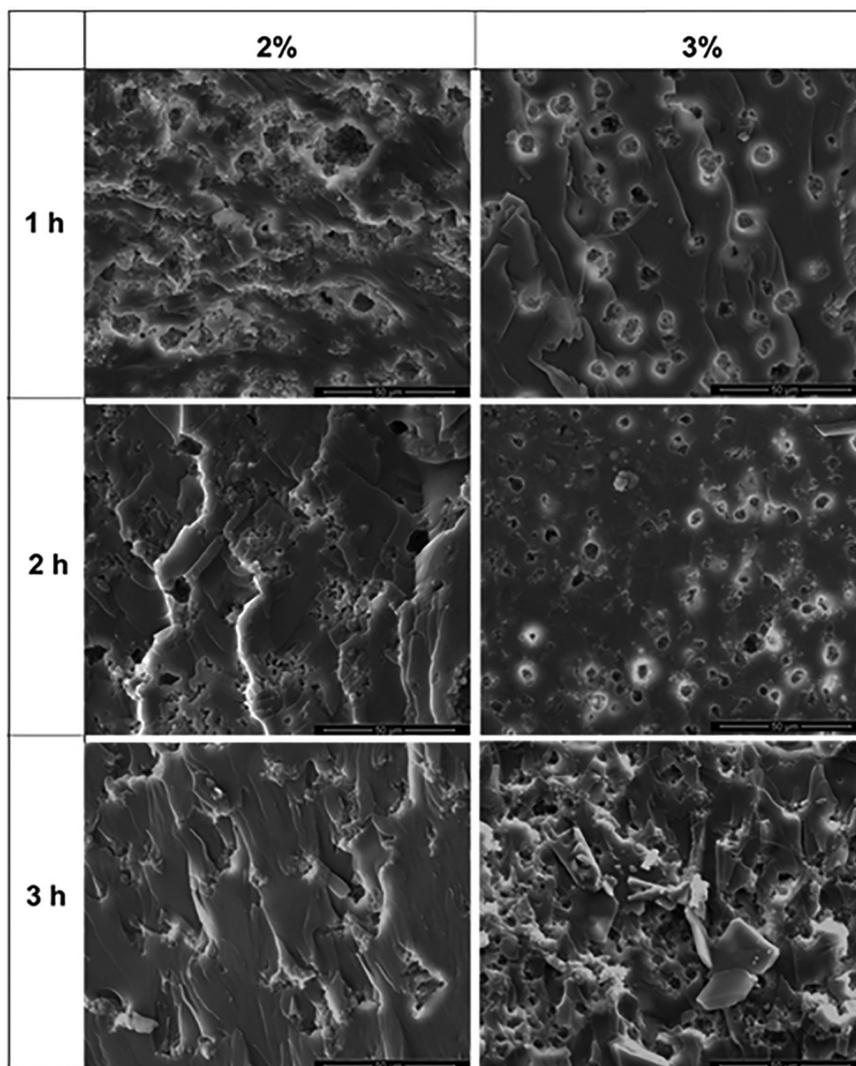


Figura 8: MEV das amostras curadas: M_{1h} , M_{2h} e M_{3h} , catalisadas com 2 e 3% (m/m) de APTS.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a síntese da resina furfurílica em meio ácido, à temperatura de aproximadamente 50 °C, em diferentes tempos de síntese (1, 2 e 3 h), foi realizada com sucesso e sem a presença de exotermia excessiva. O rendimento da reação foi de aproximadamente 49%, devido às condições brandas de reação, que não favoreceram cineticamente o progresso da síntese. Análises de FT-IR confirmaram a obtenção da resina furfurílica, com a presença de diferentes estruturas, destacando-se estruturas de Dunlop e Peters, cetonas e pontes metilênicas. Análises de GPC ($\bar{M}_w \sim 800$ g/mol) e de viscosidade (230 a 470 mPa.s) comprovaram que as condições de síntese desfavoreceram cineticamente o progresso da reação, porém com a vantagem de evitar picos exotérmicos. Os valores do teor de água na resina foram elevados (7 – 15%) e explicam as superfícies de fratura porosas observadas por MEV. Apesar da baixa molar das resinas sintetizadas, as análises termogravimétricas em atmosfera inerte mostraram valores bastante promissores de carbono fixo (56 – 60%, m/m), o que indica o potencial das resinas sintetizadas no processamento de materiais carbonosos, principalmente quando a presença de poros não é prejudicial ao material final. A baixa viscosidade também mostra potencial no processamento de moldes e na impregnação de materiais compósitos sem uso estrutural.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo 2018/09531-2), ao CNPq (Processo 305123/2018-1) e à CAPES (001) pelos auxílios financeiros e à Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, pelo apoio nas análises de FT-IR.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TONDI G., CEFARIN N., SEPPERER T., *et al.* “Understanding the Polymerization of Polyfurfuryl Alcohol: Ring Opening and Diels-Alder Reactions”, *Polymers*, v. 11, pp. 2126, 2019.
- [2] BRANDOLISI, I.N., *Processamento e avaliação microestrutural do carbono vítreo reticulado obtido a partir da resina furfurilica neutralizada com hidróxido de sódio*. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.
- [3] MONTAGNA, L.S., OISHI, S.S., DINIZ, M.F., *et al.*, “Multifunctional green nanostructured composites: preparation and characterization”, *Materials Research Express*, v. 5, n. 5, pp. 055010-055021, 2018.
- [4] DEKA, H., MISRA, M., MOHANTY, A., “Renewable resource based “all green composites” from kenaf biofiber and poly (furfuryl alcohol) bioresin”, *Industrial Crops and Products*, v. 41, pp. 94-101, 2013.
- [5] NANNI G., HEREDIA-GUERRERO J.A., PAUL U.C., *et al.* “Poly (furfuryl alcohol) - Polycaprolactone Blends”, *Polymers*, v. 11, pp. 1069, 2019.
- [6] TSENG, Y.-T., WANG, W.-J., WARD, J.W., *et al.* “Design and control of a process to produce furfuryl alcohol”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 51, pp. 44-52, 2015.
- [7] LÓPEZ-ASENSIO, R., CECILIA, J.A., JIMÉNEZ-GÓMEZ, C.P., *et al.*, “Selective production of furfuryl alcohol from furfural by catalytic transfer hydrogenation over commercial aluminas”, *Applied Catalysis A*, v. 556, pp. 1-9, 2018.
- [8] LEBACH, H.H., Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same, United States Patent Office N. 2.471.631, 1949.
- [9] LUCKENEDER, P., GAVINO, J., KUCHERNIG, R., *et al.*, “Sustainable phenolic fractions as basis for furfuryl alcohol-based co-polymers and their use as wood adhesives”, *Polymers*, v. 8, pp. 396, 2016.
- [10] SUGAMA T., KUKACKA L.E., “Effect of zinc-levulinic acid chelate compounds formed in furfuryl alcohol polymer concrete”, *Journal of Material Science*, v. 17, pp. 2067-2076, 1982.
- [11] VARBANOV S., BORISSOV G., “Furfuryl-containing tertiary phosphine oxides and polymers based on some of them”, *European Polymer Journal*, v. 20, pp. 185-189, 1984.
- [12] MENAGER C., GUIGO N., WU X., *et al.*, “Green composites prepared from polyfurfuryl alcohol and cork residues: Thermal and mechanical properties”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 124, 105473, 2019.
- [13] WANG, H., YAO J., “Use of Poly (furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 6393-6404, 2006.
- [14] HE L., LI D., DONG D., *et al.* “Effects of Polymerization Conditions on the Properties of Poly (furfuryl alcohol) Composite Membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, pp. 3383-3391, 2012.
- [15] JONES P.H., “Furacure: PFA resins & co-polymers. A new generation of green resins”, *Reinforced Plastics*, v. 64, n. 5, 2020.
- [16] RESCH-FAUSTER, K., DŽALTO, J., ANUSIC, A., *et al.* “High performance composites produced from polyfurfuryl alcohol: enhancing the process ability at short cycle times by applying hydrophilic reinforcement”, In: ECCM18 - 18th European Conference on Composite Materials Athens: Athens, 2018.
- [17] BOTELHO, E.C., SCHERBAKOFF, N., REZENDE, M.C. “Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl alcohol resin”, *Carbon, Elmsford*, v. 39, p. 45-52, 2001.
- [18] GAEFKE, C.B. “*Estudo da influência da diluição da resina furfurilica no processamento do carbono vítreo reticulado*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.
- [19] GAEFKE, C.B., BOTELHO, E.C., FERREIRA, N.G., *et al.* “Effect of furfuryl alcohol addiction on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, pp. 2274-2281, 2007.
- [20] BERTARIONE S., BONINO F., CESANO F., *et al.* “Micro-FTIR and Micro-Raman Studies of a Carbon Film Prepared from Furfuryl Alcohol Polymerization”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, pp. 10571-10574, 2009.
- [21] OISHI, S.S., “*Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurilica e Fenol-Furfurilica Visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

- [22] CIAVARELLI, V.M., “Produção de eletrodos em carbono vítreo monolítico e reticulado a partir da resina furfúrica dopada com cobre”, Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- [23] OISHI, S.S. “Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliariilacetileno e furfúrica”. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.
- [24] CHENG, L-T., TSENG, W.J., “Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol”, *Journal of Polymer Research*, v. 17, pp. 391-399, 2010.
- [25] GUIGO, N., MIJA, A., ZAVAGLIA, R., *et al.* “New insights on the thermal degradation pathways of neat poly (furfuryl alcohol) and poly (furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, pp. 908-913, 2009.
- [26] GUIGO, N. MIJA, A., VINCENT, L., *et al.*, “Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalyzed furfuryl alcohol polymerization”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.9, pp. 5359-5366, 2007.
- [27] ALBOUCHI, A., MURKOVIC, M., “Formation kinetics of furfuryl alcohol in a coffee model system”, *Food Chemistry*, v. 243, pp. 91-95, 2018.
- [28] CHARLA K., MCKEAGE, S., CYR, C., *et al.* “The Acid Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol”, *Final Undergraduate Technical Report*. Worcester: Worcester Polytechnic Institute, 2019.
- [29] CHOURA, M., BELGACEM, N.M., GANDINI, A., “Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: mechanisms of chromophore formation and cross-linking”, *Macromolecules*, v. 29, pp. 3839-3850, 1996.
- [30] BERTARIONE S., BONINO F., CESANO F., *et al.* “Furfuryl alcohol polymerization in H-Y confined spaces: reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 9, pp. 2580-92008, 2008.
- [31] SUN, S., YANG, R., SUN, P., *et al.* “Kinetics of furfuryl alcohol condensation over acid catalyst for preparing diesel precursor”. *Energy*, v. 135, pp. 577-584, 2017.
- [32] GONZALEZ, R., MARTINEZ, R., ORTIZ, P. “Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic-acid. 2. The formation of difurfuryl ether”, *Makromolekulare Chemie Rapid Communications*, v. 13, pp. 517, 1992.
- [33] MOSCHIAR, S.M., GALEGO, N., VAZQUEZ, A., “Composites of furanresin cured with acid catalyst”, *Polymer plastics technology and engineering*, v. 34, pp. 65, 1995.
- [34] CHOURA, M., BELGACEM, N.M., GANDINI, A., “The acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Old puzzles unraveled”, *Macromolecular Symposia*, v. 122, pp. 263, 1997.
- [35] BATISTA, P.S., SOUZA, M.F., “Furfuryl alcohol polymerization inside capillaries”. *Synthetic Metals*, v. 101, pp. 635, 1999.
- [36] BATISTA, P.S., SOUZA, M.F. “Furfuryl alcohol conjugated prepolymer pellicle formation”, *Polymer*, v. 41, pp. 8263, 2000.
- [37] DUNLOP, A.P., PETERS, F.N., *The Furans*. New York: Reinhold Pub. Corp, 1953.
- [38] CONLEY, R.T., METIL, I., “An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 7, pp. 37-52, 1963.
- [39] WEWERKA, E.M., “Study of the γ -alumina polymerization of furfuryl alcohol”, *Journal of Applied Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry*, v. 9, pp. 2703-2715, 1971.
- [40] CHUANG, I.S., MACIEL, G.E., MYERS, G.E., “Carbon-13 NMR study of curing in furfuryl alcohol resins”, *Macromolecules*, v. 17, pp. 1087-1090, 1984.
- [41] BUCHWALTER, S.L., “The polymerization of furfuryl acetate in acetonitrile”, *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, v. 23, n. 2, pp. 2897-2911, 1985.
- [42] BARSBERG, S., THYGESSEN, L.G., “Poly(furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional theory (B3LYP) prediction of vibrational bands”, *Vibrational Spectroscopy*, v. 49, pp. 52-63, 2009.
- [43] OISHI S.S., REZENDE M. C., ORIGO F.O.; *et al.*, “Viscosity, pH, and Moisture Effect in the Porosity of Poly (furfuryl alcohol)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 3, pp. 1680-1686, 2013.

- [44] CONEJO, L.S., “Processamento e Caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfurílica/CNT/Fibra de carbono”. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.
- [45] REZENDE, M.C. “*Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica*”. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1991.
- [46] CONEJO, L.S., COSTA, M.L., OISHI, S.S., *et al.*, “Degradation behavior of carbon nanotubes/phenol-furfuryl alcohol multifunctional composites with aerospace application”. *Materials Research Express*, v. 4, pp. 10, 2017.
- [47] MONTAGNA, L.S., SILVA, A.P.B., MORGADO, G.F.M.*et al.*, “PFA nanocomposites: the influence of three carbon nanofillers on the mechanical and electromagnetic properties”, *Journal of Polymer Research*, v. 28, pp. 253, 2021.
- [48] CONEJO, L.S., “*Obtenção e Caracterização Térmica de Compósitos Nanoestruturados de Resina Fenol-Furfurílica/CNT*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.