unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CAROLINE DE SOUSA LANDIM

Obtenção e caracterização de compósitos carbono/carbono a partir de resina furfurílica reforçada por nanotubos de carbono.

Guaratinguetá - SP
2016

Caroline de Sousa Landim

Obtenção e caracterização de compósitos carbono/carbono a partir de resina furfurílica reforçada por nanotubos de carbono.

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenhearia de Materiais.

Orientadora: Profª. Drª. Michelle Leali Costa
Coorientadora: Profª. Drª. Silvia Sizuka Oishi

Guaratinguetá - SP
2016

Landim, Caroline de Sousa
L257o Obtenção e caracterização de compósitos carbono/carbono a partir de resina furfurílica reforçada por nanotubos de carbono. / Caroline de Sousa Landim – Guaratinguetá, 2018.
98 f. : il.
Bibliografia: f. 93-97

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientadora: Profª Drª Michelle Leali Costa
Coorientadora: Profª Drª Silvia Sizuka Oishi

1. Nanotubos de carbono 2. Materiais compostos 3. Análise térmica I. Título

CDU 620.1

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB 8/7094

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CAROLINE DE SOUSA LANDIM

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Drª. Michelle Leali Costa
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
UNESP-FEG

Me. Luíza dos Santos Conejo
UNESP-FEG

Dezembro, 2016.

DADOS CURRICULARES

CAROLINE DE SOUSA LANDIM

NASCIMENTO	06.10.1990 – Jacareí / SP
FILIAÇÃO	Iraci Landim da Silva Maria de Sousa Lemes Landim da Silva
2014/2015	Curso de Graduação Engenharia Mecânica e Industrial- École Supériere d'Arts et Métiers
2011/2016	Curso de Graduação Engenharia de Materiais- Universidade Estadual Paulista

A Deus, pela força e coragem durante toda essa longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora *Profª. Drª. Michelle Leali Costa*, pela confiança, apoio e oportunidade de trabalhar neste projeto, sem a sua dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Ao *Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho* pela participação fundamental durante todo o trabalho e pelas sugestões e ajuda inestimável.

A minha coorientadora Drª. Silvia Sisuka Oishi e Me. Luiza dos Santos Conejo, pelo suporte e conhecimento a mim transmitidos em todas as etapas deste trabalho e ajuda ao longo desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein pela colaboração nas análises microscópicas.

Ao Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan pela colaboração nas análises morfólogicas e elétricas.

A Profª. Dra. Lilia Müller Guerrini, Prof. Dr. Marcos Massi e a Ma. Gabriela Leal pela colaboração nas análises elétricas.

Aos meus pais Iraci e Maria, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas, sempre acreditaram no meu potencial, sempre incentivaram meus estudos e não mediram esforços para me apoiar.

Ao meu irmão Evaristo, pelo exemplo de dedicação, honestidade e inspiração.

Ao meu namorado Denis, pelo amor, inestimável apoio, companheirismo, amizade e incentivo, apesar da distância.

Aos meus amigos de classe Tati, Felipe, Re, Duda e Marília pela amizade e companheirismo durante o periodo acadêmico.

A minha segunda família “Rep. Damas de Copos/Repatinhas”, queridas e muito amadas irmãs que ganhei da faculdade para a vida toda.

As minhas amigas, amigos e familiares por me incentivarem e por entenderem a minha ausência de Santa Branca nos últimos 6 anos.

A Jr. Eng. pelas amizades construidas em meio a muito trabalho e aprendizado, a me proporcionar uma visão mais empreendedora e ao grande desenvolvimento profissional e pessoal vivido durante 3 anos e meio.

A FAPESP, pelo auxílio financeiro de 2013/2014.

A UNESP por me proporcionar a realização de um intercâmbio em 2014/2015, o qual sem sombra de dúvidas me tornou uma profissional, pesquisadora e pessoa melhor.

E a todos os outros que de uma forma ou outra me auxiliaram, me apoiaram e me ajudaram a conquistar o tão sonhado diploma de Engenheira de Materiais.

“Eu sou aquela mulher
a quem o tempo muito ensinou.
Ensinou a amar a vida
e não desistir da luta,
recomeçar na derrota,
renunciar a palavras
e pensamentos negativos.
Acreditar nos valores humanos
e ser otimista.”

Cora Coralina

RESUMO

A resina furfurílica é uma resina termorrígida com vasta aplicação, que vai desde adesivos a materiais carbonosos. Esta resina da classe dos furanos tem sido valorizada por ser considerada uma bioresina e ser de relativo baixo custo. Embora há relatos na literatura, do processamento de compósitos nanoestruturados a partir da resina furfurílica com nanotubos de carbono (NTC), o processamento de compósitos carbono/carbono com NTC tem sido pouco explorado. Desta forma, este trabalho tem como principal objetivo, processar e caracterizar compósitos carbono/carbono obtidos a partir de resina furfurílica e NTC. Devido à dificuldade em dispersar os NTC na resina associado ao aumento na viscosidade, os nanotubos foram adicionados durante a síntese da resina furfurílica. O uso de nanotubos *in situ* e funcionalizados com o grupo álcool fufurílico altera o comportamento da reação de polimerização, agindo como um catalisador. Os compósitos carbono/carbono com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono (0,1, 0,5 e 1,0% em massa) foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e termomecânica (TMA). Pelo TGA, observou-se que tanto a resina furfurílica quanto os compósitos nanoestruturados apresentam, pelo menos, dois estágios de decomposição. A amostra de resina furfurílica apresentou um teor de cinzas de 46%, enquanto nos compósitos nanoestruturados esse teor aumentou, estando entre 49% e 53%, confirmando desta forma, a introdução do NTC na matriz do polímero. Para o DSC, as curvas mostraram que a temperatura de início de cura aumenta com a introdução de NTC, exceto para a amostra de 1,0% NTC. O mesmo comportamento foi observado para o pico de temperatura, que variou de 84°C a 117°C, e a entalpia ficou na faixa de 156 J/g a 184 J/g, novamente para o compósito com 1,0% NTC esse comportamento não foi observado. Os valores de entalpia diminuiram com o aumento da % NTC, sugerindo a atuação deles como catalisadores na reação de cura. A análise dinâmico-mecânica revelou que a Tg (transição vítrea) aumenta com o aumento da % de NTC na resina furfurílica. Os compósitos carbono/carbono obtidos a partir da síntese in situ de resina furfurílica e nanotubo de carbono também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, a fim de observar a dispersão dos NTCs, sendo observados alguns aglomerados que aumentam em função da % de NTC adicionada. Para os ensaios elétricos, utilizou-se o método de 4 pontas e o compósito nanoestruturado com 0,1% NTC apresentou melhora na resistividade, quando comparado com os demais.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubos de carbono. Compósitos carbono/carbono. Álcool furfurílico. Análises térmicas.

ABSTRACT

Poly(furfuryl alcohol) (PFA) is a thermoset resin with wide application, ranging from adhesives to carbonaceous materials. This resin has been valued for being considered a bioresin and be relatively inexpensive. Although nanostructured composite obtained from PFA and carbon nanotubes (CNT) has already been reported in the literature, carbon/carbon composites processed with CNT has been little explored. Thus, this work has as main goal, the processing and characterization of carbon/carbon composites obtained from PFA and functionalized CNT. Due to the difficulty in CNT dispersion associated with an increase in the resin viscosity, the nanotubes were added during the synthesis of PFA. The use of nanotubes in situ and functionalized with furfuryl alcohol groups changed the polymerization reaction behavior acting as a catalyst. The composite PFA with different contents of carbon nanotubes (0.1, 0.5 and 1%, (wt)%) were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and termomechanical analysis (TMA). In the TGA, it was observed that both the furfuryl resin as nanostructured composites with at least two steps of decomposition, which showed two peaks of the derivative. The sample had a final furfuryl resin residue while 46% of nanostructured composites was increased between 49% and 53%, confirming the introduction of the CNT in the polymer matrix. For the DSC curves showed that the onset temperature of cure increases with the introduction of CNT, except for sample content of 1.0% CNT. The same behavior is observed for the peak temperature ranging from 84°C to 117°C, since the enthalpy is in the range of 156 J/g to 184 J/g, and again the composite with 1.0% CNT that is not observed. The values of enthalpy decrease with the increase of % CNT, suggesting the CNT act as catalyzer of cure reaction. Dynamic mechanical analysis revealed the Tg (glass transition) increases with the increase the %CNT in the PFA resin. The composite of carbon/carbon obtained from synthesized in situ with CNT/PFA resin were also characterized by scanning electron microscopy, in order to show the dispersion of CNT, some agglomerates are observed increase in a CNT% added. For the electrical tests, we used the 4 points method and the nanostructured composite with 0.1% CNT showed improvement in resistivity when compared with the others.

KEYWORDS: Carbon nanotubes. Carbon/Carbon Composites. Poly(furfuryl alcohol). Thermal analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma de Execução do Projeto de Pesquisa 20
Figura 2 – Etapas de processamento de compósitos carbono/carbono 23
Figura 3 – Conversão de açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos 25
Figura 4 – Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica 27
Figura 5 – Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico 28
Figura 6 – Representação das diversas formas alotrópicas do carbono. a- diamante, b- grafite, c- diamante hexagonal, d- fulereno C60, e- fulereno C540, f- fulereno C70, g-carbono amorfo, h-nanotubo de carbono 30
Figura 7 – Diâmetros comparativos entre diversos materiais carbonosos fibrosos 30
Figura 8 – Classificação dos nanotubos de carbono: (a) SWCNT e (b) MWCNT 31
Figura 9 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono: (a) funcionalizados com HNO_3 e (b) funcionalizados com H_2SO4, HNO_3 (3:1) 33
Figura 10 – Cenários possíveis envolvendo condutividade, distribuição e dispersão dos NTC em uma matriz polimérica 35
Figura 11 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC 38
Figura 12 – Esquema de funcionamento do medidor de quatro pontas 41
Figura 13 – Sistema montado para a síntese da resina furfurílica 45
Figura 14 – Aparelho utilizado para medição do pH 46
Figura 15 – Equipamento para destilação da resina 47
Figura 16 – Equipamento para medidas de umidade da resina 47
Figura 17 – Viscosímetro Brookfield para medida de viscosidade da resina 48
Figura 18 – Estufa utilizada para cura da resina 49
Figura 19 – Sistema de filtração a vácuo para obtenção do NTC-COOH 50
Figura 20 – Processo de funcionalização do NTC com álcool furfurílico 51
Figura 21 – Equipamento de TGA da SII Nanotechnology -Seiko, modelo TG/DTA 6200, utilizado 54
Figura 22 – Equipamento TA Instruments, modelo DSC 2910, acoplado a uma célula de pressão 55
Figura 23 – Equipamento SII Nanotechnology - SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100 56
Figura 24 – Equipamento de TMA da *SII Nanotechnology* e o porta-amostra 57

Figura 25 – Equipamento Quorum Technology, modelo Q150RES 57
Figura 26 – Forno tubular com fluxo de nitrogênio e com controlador Novus N1200 58
Figura 27 – Equipamento de medida de resitência de folha: Modelo JANDEL 59
Figura 28 – Nanotubos de carbono após filtração 60
Figura 29 – Comparação de Espectros FT-IR – Pastilha de KBr – de :A) Nanotubo de carbono sem funcionalizar-IR/P/KBr 0,3:400mg - 4000a600cm^{-1} B)Nanotubo de carbono após a primeira etapa de funcionalização com COOH. - IR/P/KBr 0,3:400mg– 4000 a 600cm^{-1} 61
Figura 30 – Espectros FT-IR de: A) NTC Funcionalizado COFA - IR/P/KBr 0,3:400mg, B) NTC Funcionalizado CoO Cl - IR/P/KBr 0,3:400mg, C) Nanotubo de carbono funcionalizado com COOH. - IR/P/KBr 0,3:400mg – 4000 a 600cm^{-1} 62
Figura 31 – TGA das diferentes funcionalizações dos NTC 63
Figura 32 – DTG das diferentes funcionalizações dos NTC 63
Figura 33 – Aspecto visual dos NTC 64
Figura 34 – Espectro de FT-IR da resina furfurílica.com 0% de NTC 67
Figura 35 – Espectro de FT-IR da resina furfurílica.com 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC 67
Figura 36 – TGA resina furfurílica com 0% de NTC 69
Figura 37 – TGA resina furfurílica com 0,1% de NTC 69
Figura 38 – TGA resina furfurílica com 0,5% de NTC 70
Figura 39 – TGA resina furfurílica com 1% de NTC 70
Figura 40 – DSC resina furfurílica com 0% de NTC 72
Figura 41 – DSC resina furfurílica com 0,1% de NTC 72
Figura 42 – DSC resina furfurílica com 0,5% de NTC 73
Figura 43 – DSC resina furfurílica com 1% de NTC 73
Figura 44 – Cdp's obtidos após cura 74
Figura 45 – Modelos das estruturas encontradas na resina furfurílica: (A) grupos carbonilas; (B) grupo metil terminal; (C) carbonos 2,5; (D) pontes metilênicas; (E) conjunção da cadeia; (F) carbonos 3,4; (G) reação de Diels-Alder; (H) ramificação 75
Figura 46 – Espectro de FT-IR da resina furfurílica curada 76
Figura 47 – Espectro de FT-IR da resina furfurílica com NTC curada 76
Figura 48 – DMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC 77
Figura 49 – DMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC 78
Figura 50 – DMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC 78
Figura 51 – DMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC 79
Figura 52 – TMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC 80

Figura 53 – TMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC 80
Figura 54 – TMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC 81
Figura 55 – TMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC 81
Figura 56 – Compósitos fraturados para análise microscópica 82
Figura 57 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0% NTC) curado 83
Figura 58 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0,1% NTC) curado 83
Figura 59 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0,5% NTC) curado 84
Figura 60 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 1% NTC) curado 84
Figura 61 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0% NTC) carbonizada 85
Figura 62 – MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 1% NTC) carbonizada 85
Figura 63 – TMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC carbonizada 86
Figura 64 – TMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC carbonizada 86
Figura 65 – TMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC carbonizada 87
Figura 66 – TMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC carbonizada 87
Figura 67 – Compósitos obtidos para o ensaio elétrico. Cdp curado (esquerda) e carbonizado (direita) 88
Figura 68 – Resistividade obtida para diferentes porcentagens de NTC..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico.....29
Tabela 2 – Classificação das principais técnicas de análise térmica 36
Tabela 3 – Principais fatores que podem afetar as medidas de TGA 37
Tabela 4 – Principais propriedades dos NTCs utilizados neste trabalho.....44
Tabela 5 – Padronização da síntese da resina furfurílica.....45
Tabela 6 – Síntese da resina furfurílica com 0,1% NTC..... 52
Tabela 7 – Síntese da resina furfurílica com 0,5% NTC..... 52
Tabela 8 – Síntese da resina furfurílica com 1% NTC..... 53
Tabela 9 – Resultados de viscosidade, pH e umidade obtidos para a resina furfurílica com 0; 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC.....65
Tabela 10 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica sintetizada, de acordo com a literatura.....68
Tabela 11 – Dados obtidos das análises de TGA 71
Tabela 12 – Dados obtidos das análises de DSC para as amostras de resina furfurílica e de resina com diferentes concentrações de NTC.....74
Tabela 13 – Dados obtidos das análises de DMA 79
Tabela 14 – Tg e α encontrados para as amostras curadas 82
Tabela 15 – Dados de α encontrados para as amostras carbonizadas em duas faixas de temperatura 88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTS - Ácido p-toluenossulfônico
cdp´s - Corpos de prova
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DMA - Análise Dinâmico-Mecânica
FEG - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT - *Multiwall carbon nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
NTC - Nanotubos de Carbono
SWCNT - *Singlewall carbon nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Parede Simples)
TGA - Termogravimetria
TMA - Análise Termomecânica
UNESP - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho"

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 18
1.2 MOTIVAÇÃO 19
1.3 OBJETIVOS 20
1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO 20
2 REVISÃO DA LITERATURA 22
2.1 COMPÓSITOS CARBONO/CARBONO 22
2.2 RESINA FURFURÍLICA 24
2.2.1 Síntese da Resina Furfurílica 26
2.3 CARBONO VÌTREO 28
2.4 NANOTUBOS DE CARBONO 29
2.4.1 Funcionalização de nanotubos de carbono 32
2.4.2 Nanocompósitos poliméricos reforçados com nanotubo de carbono 34
2.5 ANÁLISE TÉRMICA 35
2.5.1 Termogravimetria 36
2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial 37
2.5.3 Análise Dinâmico-Mecânica 38
2.5.4 Análise Termomecânica 39
2.6 FT-IR 39
2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 40
2.8 ENSAIOS ELÉTRICOS - MÉTODO DE 4 PONTAS 40
3 MATERIAIS E MÉTODOS 43
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS 43
3.2 SÌNTESE DA RESINA 44
3.3 CURA DA RESINA 48
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS 49
3.5 SÍNTESE DA RESINA FURFURÍLICA COM O NANOTUBO DE CARBONO *IN SITU* 51
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 53
3.7 ANÁLISES TÉRMICAS 54

3.7.1 Termogravimetria 54
3.7.2 Calorimetria Exporatória Diferencial 55
3.7.3 Análise Dinâmico-Mecânica 55
3.7.4 Análise Termomecânica 56
3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 57
3.9 CARBONIZAÇÃO 58
3.10 ENSAIOS ELÉTRICOS- 4 PONTAS 58

4 RESULTADOS 60
4.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO 60
4.2 FT-IR DOS NANOTUBOS DE CARBONO 60
4.3 TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO 62
4.4 RESINA SINTETIZADA COM NTC *IN SITU* 65
4.5 FT-IR DA RESINA COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE NTC 66
4.6 ANÁLISES TÉRMICAS 68
4.6.1 Termogravimetria 68
4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial 71
4.7 RESINA CURADA 74
4.8 DMA DAS AMOSTRAS CURADAS 77
4.9 TMA DAS AMOSTRAS CURADAS 79
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 80
4.11 TMA DAS AMOSTRAS CARBONIZADAS 85
4.12 ENSAIOS ELÉTRICOS – 4 PONTAS 88

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 90
5.1 CONCLUSÕES 90
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 91
REFERÊNCIAS 92

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os materiais carbonosos são constituídos essencialmente de carbono, que é um elemento químico com a característica peculiar de se ligar indefinidamente entre si. Sabe-se que os átomos de carbono podem ter três diferentes orbitais híbridos, sp^3, sp^2 e sp, podendo dar origem a uma enorme quantidade de combinações e uma grande variedade de materiais definidos, são referenciados como família do carbono (BENTO, 2004; YASUDA et. al., 2008; OISHI, 2009).

A possibilidade de se obter propriedades finais específicas à sua aplicação, mediante a manipulação das matérias-primas ou do processo de fabricação, faz com que os materiais carbonosos tenham significativa participação na área dos novos materiais, com aplicações em diversas áreas industriais, tais como: espacial, nuclear, médica, automobilística, esportiva, eletrônica, química e siderúrgica (BERTHOLDO, 2001; BENTO, 2004; OISHI, 2009).

A resina furfurílica é um polímero da classe dos furanos, os quais ganharam importância por serem obtidos a partir de fontes renováveis de origem agrícola, substituindo a matéria-prima fóssil, que vem sofrendo um progressivo esgotamento (GANDINI; BELGACEM, 1997).

Em relação à resina fenólica, a resina furfurílica possui dureza mais elevada, boa resistência mecânica e química e uma cura mais controlada. A desvantagem apresentada por esta resina se deve a sua reação de policondensação extremamente exotérmica e, semelhantemente a resina fenólica, também apresenta porosidade decorrente da liberação de voláteis, necessidade do uso de catalisador para cura e tempo limitado de vida de prateleira.

Os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima em 1991, num processo de pirólise de grafite em plasma numa atmosfera de hélio. Os nanotubos de carbono são caracterizados por nanoestruturas cilíndricas compostas por folhas de grafite enroladas e paralelas aos eixos dos tubos e podem ser divididos em duas categorias: os nanotubos de parede simples ou única (*single walled carbon*, SWCNT), onde há apenas uma camada cilíndrica de grafite e os nanotubos de paredes múltiplas (*multiwalled carbon nanotubes*, MWCNT), com vários cilindros concêntricos de grafite (COSTA, 2009; SAEED et al, 2009).

Estes cilíndricos de moléculas de carbono possuem propriedades incomuns e são de altíssimo valor no campo da nanotecnologia, eletrônica, óptica e outros campos tecnológicos da ciência dos materiais. Particularmente, devido às suas extraordinárias propriedades de

condução térmica, mecânica e elétrica, os nanotubos de carbono podem ter aplicações que possibilitem inúmeras melhorias nas estruturas dos materiais (COSTA, 2009; SAEED et al., 2009). Com a introdução de pequenas quantidades de nanotubos de carbono (NTC), as propriedades mecânicas, elétricas e tribológicas de compósitos nanoestruturados podem ser melhoradas de maneira muito significativa (MEN et al., 2008).

Atualmente, a modificação química de nanotubos de carbono, não só pode melhorar a capacidade de dispersão de nanotubos de carbono, em solventes ou compostos, mas também pode aumentar a compatibilidade de nanotubos de carbono com a matriz a ser utilizada. É comumente aceito que os nanotubos funcionalizados com compostos que possuam estrutura semelhante à do polímero, devem ter uma boa compatibilidade, levando a compósitos nanaoestruturados muito melhores (MEN et al., 2008).

Os compósitos carbono/carbono são tradicionalmente processados a partir de fibras de carbono em várias direções e polímeros ou hidrocarbonetos com elevado teor de carbono como matrizes precursoras. Estes compósitos encontram-se inseridos em uma importante classe de materiais, e são utilizados em vários setores que requerem elevadas propriedades mecânicas em altas temperaturas, elevada condutividade térmica, boas propriedades de fricção e estabilidade dimensional. Os principais exemplos de aplicação são: tubeira de foguete, proteção para reentrada atmosférica, freio a disco em aviões comerciais e militares e trocadores de calor para ambientes corrosivos e de temperaturas elevadas (YI et al., 2006).

O processamento de compósitos carbono/carbono com nanotubos de carbono busca a obtenção de novos compósitos com alto desempenho e que não tenham somente a função passiva de resistência mecânica, mas sim funções integradas, combinando resistência mecânica com propriedades de condutividade elétrica e térmica, por exemplo.

1.2 MOTIVAÇÃO

A literatura mostra poucos trabalhos relacionados aos compósitos carbono/carbono com nanoreforços (YI et al , 2006; BANSAL et al., 2013). Com isso, este projeto visa contribuir com os poucos estudos tecnológicos existentes na área de compósitos carbono/carbono a partir da resina furfurílica com nanotubos de carbono, além disso, este trabalho também dá continuidade a outros já realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP Guaratinguetá, envolvendo a síntese da resina furfurílica, possibilitando maior conhecimento da síntese, propriedades térmicas da resina furfurílica e de seus compósitos nanoestruturados e propriedades elétricas destes.

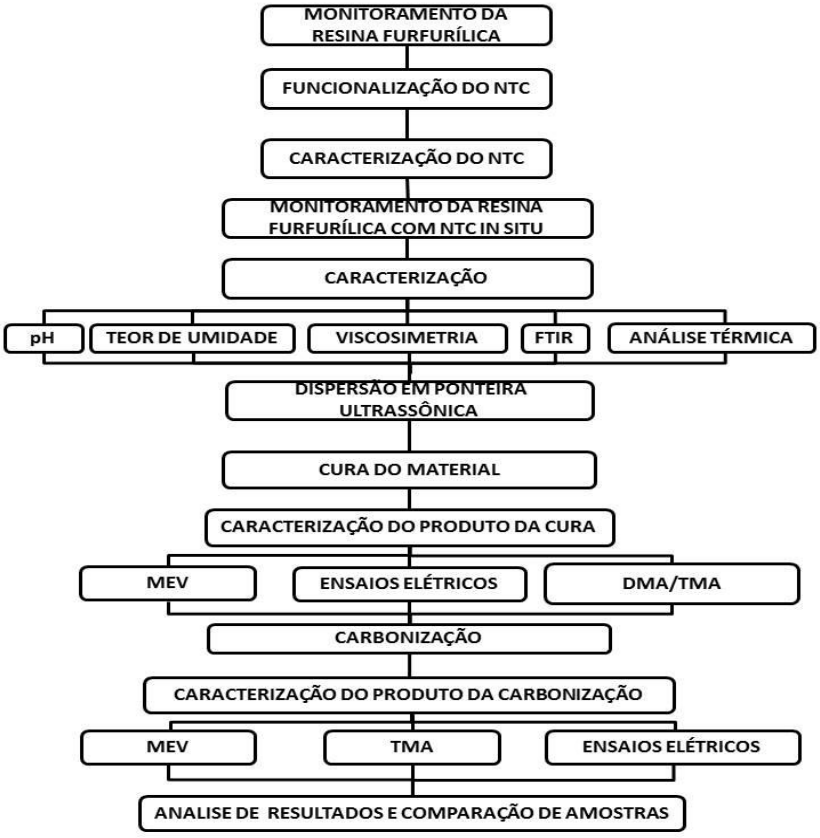
1.3 OBJETIVOS

A primeira etapa do projeto de pesquisa visa monitorar a síntese da resina furfurílica e funcionalizar os nanotubos de carbono tipo *multiwalled*. Tal monitoramento e funcionalização foram estudados por meio das técnicas de infra-vermelho (FT-IR); análises de viscosidade, pH e umidade. A segunda etapa deste trabalho apresenta todos os resultados referentes à síntese da resina furfurílica com o nanotubo de carbono *in situ*, bem como a obtenção dos compósitos e suas respectivas caracterizações térmicas, elétricas e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se planejado de forma a ser executado de maneira sistemática. A Figura 1 apresenta o fluxograma de execução do trabalho, mostrando as fases realizadas.

Figura 1- Fluxograma de Execução do Projeto de Pesquisa.



Fonte: Autoria Própria.

Além deste capítulo de introdução, este trabalho é composto por outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, com tópicos de importância relevante para a abordagem do tema proposto.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na síntese da resina furfurilica, assim como o preparo das amostras nanoestruturadas com diferentes porcentagens de NTC, além disso, descreve as técnicas e equipamentos utilizados para as caracterizações térmicas, microscópicas e elétricas.

O Capítulo 4, Resultados e Discussões, apresenta a discussão dos resultados obtidos por meio dos métodos de caracterização adotados para as resinas sintetizadas, os corpos de prova curados e corpos de prova carbonizados.

No Capítulo 5, encontram-se as considerações finais deste trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética.

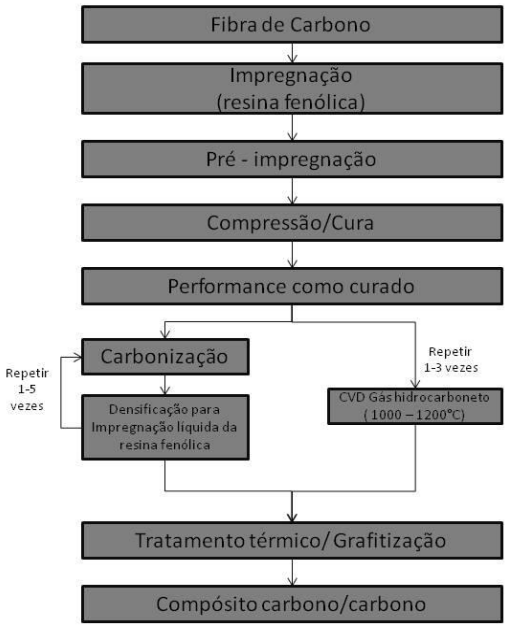
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS CARBONO/CARBONO

Atualmente os compósitos avançados, como os reforçados com fibras de carbono e vidro, vêm sendo muito utilizados visando uma redução significativa no peso final de um determinado componente. Além da redução na densidade em relação aos materiais metálicos e cerâmicos, outro fator importante na utilização de compósitos avançados é a sua contribuição para a melhoria das resistências à corrosão e à fadiga de uma infinidade de estruturas utilizadas em aeronaves de última geração, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade, artigos esportivos como raquetes de tênis e tacos de golfe, e implantes ortopédicos, dentre outras aplicações. (BOTELHO, 2001, 2002; COSTA, 2001).

Os compósitos carbono/carbono são os mais importantes dentre os compósitos cerâmicos e são obtidos a partir de fibras em direções variadas e hidrocarbonetos ou polímeros com elevado teor de carbono como matrizes (MANOCHA, 2003). As propriedades de compósitos carbono/carbono podem ser adaptadas pela seleção adequada de reforço, matriz e as condições de processamento que resultam na microestrutura desejada (BANSAL, PILLAY, VAIDYA, 2013). O processamento de compósitos carbono/carbono é feito em algumas etapas, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Etapas de processamento de compósitos carbono/carbono



Fonte: Bansal, Pillay, Vaidya (2013).

Devido às propriedades superiores dos compósitos carbono/carbono, eles são utilizados para aplicações de alta temperatura tais como cones de ogiva, escudos de calor, bocais para foguetes, veículos de reentrada, freios a disco para aviões, componentes de motor a diesel, guias na indústria de vidro, eletromagnética e nuclear, proteção contra radiações e placas para células de combustível (BANSAL, PILLAY, VAIDYA, 2013).

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas, têm-se as resinas termorrígidas que resultam em uma matriz carbonosa amorfa. As resinas termorrígidas mais utilizadas são as fenólicas, as furânicas e o poliarilacetileno. As resinas fenólicas são mais frequentemente utilizadas no *prepreg*, enquanto as resinas furânicas são utilizadas na reimpregnação. Ambas as resinas tem teores de carbono fixo em torno de 50% (RELLIK, 1992).

Juntamente com o crescimento do interesse por compósitos carbono/carbono está, também, o crescimento na área de nanotecnologia, na qual muitos estudos estão sendo realizados no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais (SENGUPTA, 2007; TAO, 2006).

As propriedades físicas excepcionais combinadas com um alto aspecto de dispersão e de densidade dos nanotubos de carbono são configurações atraentes para uma nova geração de engenharia multifuncional e compósitos de alto desempenho (MYUNGSOO et al., 2009).

A literatura consultada mostra poucos trabalhos envolvendo a resina furfurílica e os nanotubos de carbono (WANG, YAO, 2006; MEN et al., 2008; YI et al., 2006) e não foi encontrado até o presente momento, nenhum trabalho sobre compósitos carbono/carbono obtidos a partir desses materiais. Além do mais, as propriedades elétricas que estes materiais podem proporcionar ainda não foram exploradas.

Os nanotubos de carbono são considerados um material eficiente para impregnação com resinas, pois apenas uma pequena porcentagem deste na resina, pode resultar em melhorias significativas nas propriedades mecânicas. Estudos realizados nessa área envolvendo o desenvolvimento de compósitos de polímeros de alto desempenho que continham nanotubos de carbono, variando entre 0,1 e 5% em massa, demostraram melhorias significativas em tração, cisalhamento, propriedades de flexão, tenacidade à fratura e propriedades térmicas. Além disso, o módulo de elasticidade e a resistência à deformação de compósitos contendo 1 e 4% em massa de NTC pode dobrar e quadruplicar, respectivamente, em comparação com amostras de resinas puras (MYUNGSOO et. al, 2009).

Nos últimos anos, compósitos reforçados com fibra de carbono e nanotubos de carbono, conhecido como compósitos “multiscale”, pois são reforçados com nanotubos em nanoescala, têm atraído atenção significativa no campo dos materiais avançados e de alta performance. A maioria dos esforços em pesquisa envolvendo esses tipos de compósitos está focada em melhorar as propriedades da matriz dominadas pela dispersão do nanotubos de carbono na matriz polimérica. Sonificação de alta energia tem sido amplamente utilizada para pré-dipersar os nanotubos de carbono na resina, antes da fabricação do compósito (MYUNGSOO et al., 2009).

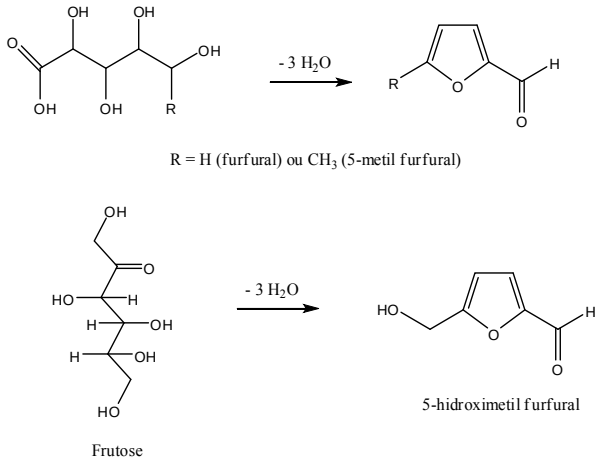
As nanopartículas apresentam, em geral, uma elevada área superficial levando a interações interfaciais entre o reforço e a matriz. Essa elevada área superficial, entretanto, pode resultar em interações também entre as nanopartículas por meio de atrações eletrostáticas de forças de van der Waals, formando aglomerados com dimensões micrométricas. Por isso, uma boa dispersão deve ser realizada, de maneira a aumentar o efeito promovido pelas interações interfaciais permitindo, assim, uma boa transferência das cargas aplicadas da matriz para o nanoreforço (ANTUNES et. al, 2006, BOTELHO, 2011).

2.2 RESINA FURFURÍLICA

A resina furfurílica tem atraído considerável atenção em trabalhos recentes que visam o preparo e a caracterização de materiais carbonosos, devido ao fato do seu precursor advir de fontes renováveis (MEN et al., 2008).

A maioria dos derivados furânicos é preparada a partir de duas estruturas básicas, que constituem a primeira geração (furfural e hidroximetilfurfural) e podem ser obtidas a partir de sacarídeos, os quais estão onipresentes na natureza na forma de monômeros, oligômeros e/ou polímeros. O furfural é derivado das pentoses e o hidroximetilfurfural das hexoses (Figura 3).

Figura 3 - Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.



Fonte: Oishi (2009).

Atualmente, cerca de 85% do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico por um simples processo de redução (OISHI, 2009). A resina furfurílica ou poli(álcool furfurílico) é obtida a partir do álcool furfurílico, e este tem como precursor o furfural, sendo uma das poucas resinas termorrígidas com alto teor de carbono, após carbonização. Além disso, este tipo de resina pode ser facilmente formado a partir do seu monômero líquido, cuja reação é extremamente exotérmica e pode ser catalisada pelo uso de ácidos orgânicos, inorgânicos, zeólitas, dentre outros. A resina, por conseguinte, pode ser utilizada como precursor para materiais de carbono industrialmente úteis, como carbono vítreo e matriz de compósitos carbono/carbono (SHINDO, IZUMINO, 1994; CHENG, 2010).

A resina furfurílica é compatível com muitos polímeros orgânicos e materiais inorgânicos e pode originar materiais com alto teor de carbono. Portanto, a resina furfurílica é importante não apenas para utilização como adesivos e ligantes, mas também amplamente usada para sintetizar carbono nanoporoso, carbono vítreo e nanocompósitos poliméricos

para uma vasta gama de aplicações, tais como membranas de separação, catalisadores, eletrodos de células de combustível, baterias de lítio e condensadores de camada (MEN et al., 2008).

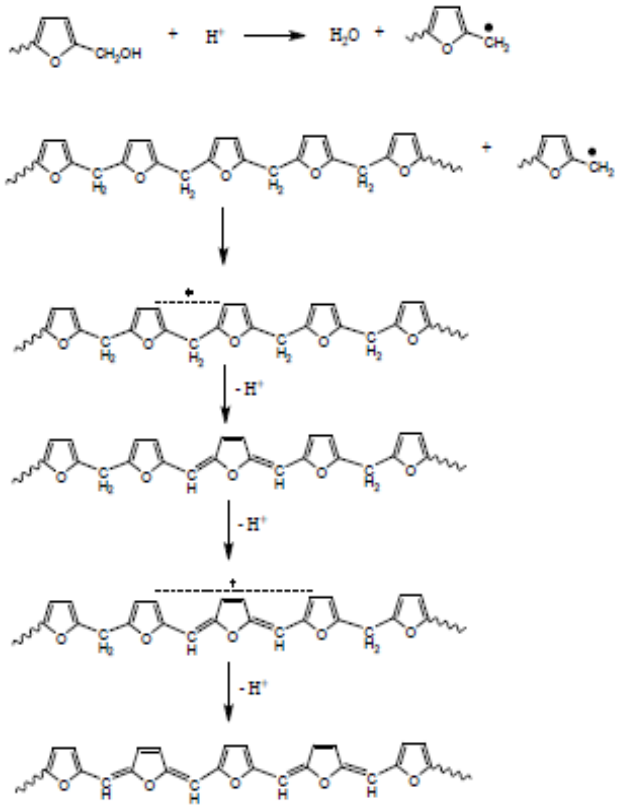
Uma desvantagem relacionada à sua cura é o fato desta resina apresentar porosidade decorrente da liberação de voláteis. Botelho et al. (2001) correlacionou análises reológicas e térmicas com análises de imagens obtidas por microscopia óptica para estabelecer os melhores parâmetros de cura na obtenção do carbono vítreo monolítico. A partir desse estudo observou-se que o carbono vítreo obtido com a utilização de resinas polimerizadas abaixo da temperatura de viscosidade mínima apresentou menor porosidade e distribuição de tamanho de poros mais estreita.

2.2.1 Síntese da resina furfurílica

Os processos de oligomerização e resinificação catalisados por ácidos têm sido intensivamente estudados e, em geral, as características do processo são compreendidas. Porém, muitos aspectos ainda são desconhecidos, como seu mecanismo de iniciação (OISHI, 2013).

O mecanismo da polimerização do álcool furfurílico mais amplamente aceito e confirmado por muitos autores foi proposto inicialmente por Dunlop e Peters (1953) e envolve duas reações: na primeira, o grupo metilol de um anel furano condensa com o C5 de outro anel furano para a formação de pontes metilênicas, e a segunda reação envolve a condensação de pares de grupos –OH para a obtenção do éter difurfurílico (GANDINI, 1997; DOMINGUÉZ, GRIVEL, MADSEN, 2012; OISHI, 2013). Posteriormente, Choura, Belgacem e Gandini (1996) propuseram um mecanismo mais complexo (Figura 4), que mostra a formação das sequências conjugadas nas cadeias poliméricas, associada ao surgimento da cor marrom escuro da resina.

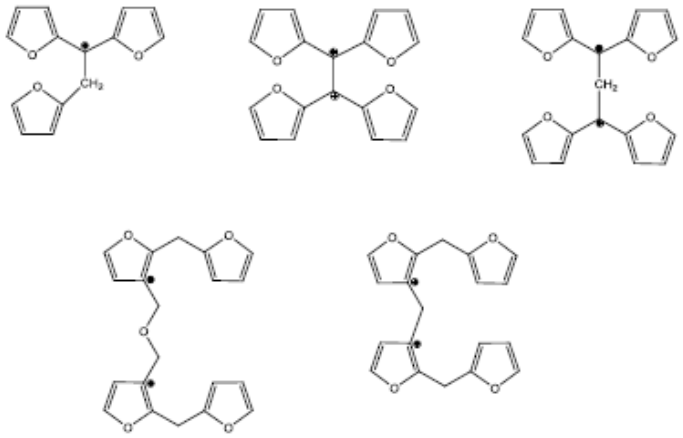
Figura 4 – Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica.



Fonte: Oishi (2013).

Em um estágio posterior do processo de polimerização, o crescimento do polímero é caracterizado pela formação de espécies ramificadas da resina. Presume-se que a ligação cruzada entre dois segmentos de poli(álcool furfurílico) e a formação de gel seja promovida pela fusão Diels-Alder de um segmento conjugado com um não conjugado ou por pontes metilênicas entre outras estruturas, como apresentado na Figura 5 (OISHI, 2013; PRINCIPE,ORTIZ, MARTINEZ, 1999).

Figura 5- Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico



Fonte: Oishi (2013).

Para se obter resinas com características físico-químicas mais repetitivas e consequentemente um processo mais eficiente, deve-se ter um controle dos parâmetros iniciais da síntese da resina furfurílica. Estes parâmetros são: temperatura e o tempo de reação, variação do pH, natureza e quantidade de catalisador (BERTARIONE et al., 2009).

Por ser uma bioresina e ter custo relativamente baixo, a resina furfurílica tem sido valorizada, além disso, ela possui dureza mais elevada, boa resistência mecânica e química e uma cura mais lenta e controlada, se comparada com a resina fenólica, por exemplo. (BOTELHO, 2011).

2.3 CARBONO VÍTREO

Carbono vítreo é um material de grande interesse tecnológico e investigação científica. Seu nome é devido ao seu alto brilho e sua fratura do tipo conchoidal. Além disso, apresenta elevada dureza e impermeabilidade a gases, tendo na sua composição mais de 99% de átomos de carbono (OISHI, 2013, LEVENDIS, FLAGAN, 1989).

Outras características atrativas no carbono vítreo, como baixa massa específica, elevada estabilidade química, biocompatibilidade e moderada condutividade elétrica, fazem com que este material seja utilizado, como material refratário, moderador para reatores nucleares, eletrodos, matriz de compósitos carbono/carbono dentre outras (BOTELHO, 2001, OISHI, 2013).

O carbono vítreo pode ser obtido na forma monolítica ou reticulada. Neste trabalho será utilizado o monolítico, que se caracteriza pela presença de micro e mesoporos. No entanto, podem ocorrer macroporosidades decorrentes do processo de preparação da resina (GAEFKE et al., 2007, OISHI, 2013).

O carbono vítreo pode ser obtido por meio da pirólise de diversos materiais como a celulose, resinas fenólicas, furânicas, policloreto de vinila e polifenilenos, que tem elevado teor de carbono (XU et al., 2012, OISHI, 2013). Vários autores vêm utilizando a resina furfurílica para o processamento do carbono vítreo (BOTELHO, 2001; GAEFKE et al. 2007; OISHI, 2013).

Este material possui diversas áreas de aplicação, devido as suas características físico-químicas e à sua elevada pureza, podendo-se citar sua utilização para a fabricação de carbonos nanoestruturados, nanocompósitos dentre outros (OISHI, 2013). Algumas das principais propriedades físicas do carbono vítreo monolítico encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físicas do carbono vítreo monolítico.

Propriedades	Carbono Vítreo Monolítico	
	Tratado a 1100°C	Tratado a 2200°C
Massa específica ($g.cm^{-3}$)	1,54	1,42
Temperatura máxima de serviço (°C)	1100	3000
Coeficiente de permeabilidade (cm^2s^{-1})	10^{-11}	10^{-9}
Resistência à flexão (MPa)	210	260
Resistência à compressão (MPa)	580	480
Módulo de Young (GPa)	35	35
Coeficiente de expansão térmica (20-200°C) (K^{-1})	$3,5 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica (30°C) ($WK^{-1}m^{-1}$)	4,6	6,3

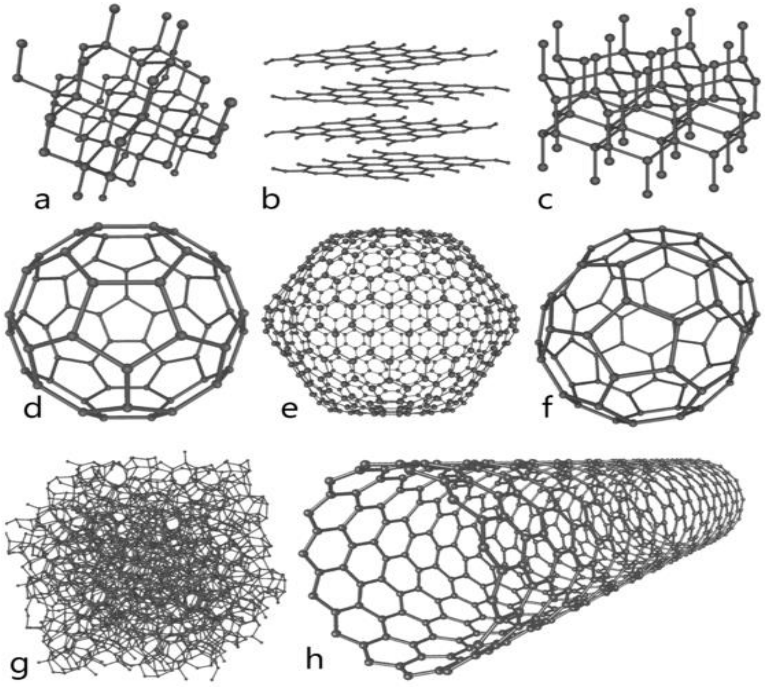
Fonte: Morgan (2005); Oishi (2013).

2.4 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono elementar com hibridização sp^2 pode formar uma variedade de estruturas surpreendentes. Além do grafite, que é bem conhecido, o carbono pode construir jaulas fechadas e abertas com arranjos que se assemelham a favos de mel, como os nanotubos de carbono (Figura 6) (POPOV, 2004).

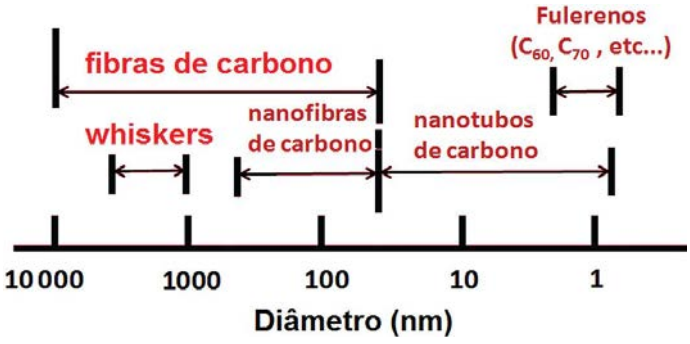
Durante estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizado na síntese de fulerenos, realizados por Sumio Iijima em 1991, foram observados pela primeira vez os nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono (NTC) são longos cilindros formados por átomos de carbono ligados covalentemente em rede hexagonal com diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. As extremidades dos nanotubos podem estar ou não fechadas por semiestruturas de fulerenos (Figura 7) (MONIRUZZAMAN, WINEY, 2006).

Figura 6- Representação das diversas formas alotrópicas do carbono. a- diamante, b- grafite, c- diamante hexagonal, d- fulereno C60, e- fulereno C540, f- fulereno C70, g-carbono amorfo, h-nanotubo de carbono



Fonte: Wikipedia (2016).

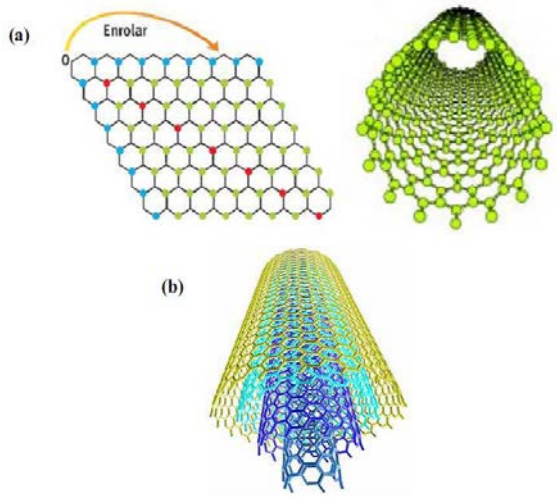
Figura 7 – Diâmetros comparativos entre diversos materiais carbonosos fibrosos.



Fonte: Botelho (2011).

Os nanotubos de carbono se apresentam em dois tipos básicos: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), sendo o último utilizado neste trabalho (Figura 8). Os MWCNT são caracterizados como folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (AWASTHI et al., 2005).

Figura 8- Classificação dos nanotubos de carbono: (a) SWCNT e (b) MWCNT



Fonte: Ribeiro (2011).

Atualmente, a utilização de nanotubos de carbono tem se mostrado vantajosa em aplicações nas áreas médica, molecular, de energia e militar, a partir do desenvolvimento de estruturas miniaturizadas, células combustíveis, sistemas condutores de energia, roupas inteligentes, etc (BOKOBZA, 2007). Os nanotubos de carbono possuem extraordinárias propriedades mecânicas e físicas além de uma elevada condutividade térmica e elétrica, que dependendo de sua estrutura atômica pode ser classificado como condutor ou semi-condutor (THOSTENSON et al., 2006).

Tratam-se ainda de materiais com elevada capacidade de adsorção, devido ao grande número de extremidades que acabam por favorecer interações físicas e químicas entre suas superfícies sólidas e as moléculas de um determinado fluido. Podem suportar grande densidade de corrente elétrica, se comparados aos metais, na ordem de 1000 vezes mais elevada. Também apresentam elevada condutividade elétrica e térmica, ao longo do eixo do tubo (CHEN et al., 2010). Quando adicionados a matrizes poliméricas, pode ser observado um

aumento da condutividade térmica em até 125%. São materiais extremamente resistentes, possuem módulo de Young na ordem de 1 TPa e elevada resistência máxima à tração (BOTELHO, 2011).

Hoje em dia os nanotubos de carbono são produzidos principalmente por três técnicas: arco-descarga, a ablação a laser e crescimento catalítico. Junto com a melhoria das técnicas de produção e caracterização de nanotubos, um grande progresso vem sendo feito em relação a sua aplicação (POPOV, 2004).

Essa combinação de propriedades mecânicas e elétricas dos nanotubos faz com eles sejam os agentes de reforço ideais em uma série de aplicações (SPITALSKY et al., 2010). A incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em polímeros pode originar materiais com resistência mecânica mais elevada, maior estabilidade térmica, e também com melhores propriedades ópticas e elétricas (COX, 2008).

Os primeiros compósitos nanoestruturados poliméricos utilizando nanotubos de carbono como agentes de reforço, foram relatados em 1994 por Ajayan et al. Desde então, tem havido muitos artigos dedicados ao processamento e resultados de propriedades mecânicas e elétricas de compósitos nanoestruturados (SPITALSKY et al., 2010).

A utilização de nanotubos de carbono nos compósitos poliméricos nanoestruturados apresenta vantagens em relação às fibras de carbono, pois podem ser torcidos e dobrados sem que haja rompimento dos seus componentes (TAIA et al., 2004). Além disso, os nanotubos de carbono vêm sendo considerados para serem utilizados nas indústrias aeronáutica e espacial e mais pesquisas, aprimoramentos e novas aplicações envolvendo esses materiais vêm sendo realizadas. Algumas incorporações de nanotubos à resina epóxi foram utilizadas em aviões Boeing e Airbus (BOTELHO, 2011).

2.4.1 Funcionalização de nanotubos de carbono

Atualmente, a modificação química de nanotubos de carbono não só pode melhorar a capacidade de dispersão de nanotubos de carbono, em solventes ou compostos, mas também pode aumentar a compatibilidade dos nanotubos, com matrizes de compósitos. Estudos verificam que nanotubos funcionalizados com grupos que são estruturalmente semelhantes ao da matriz polimérica, devem ter uma boa compatibilidade e levar a produção de nanocompósitos muito melhores (MEN et al., 2008).

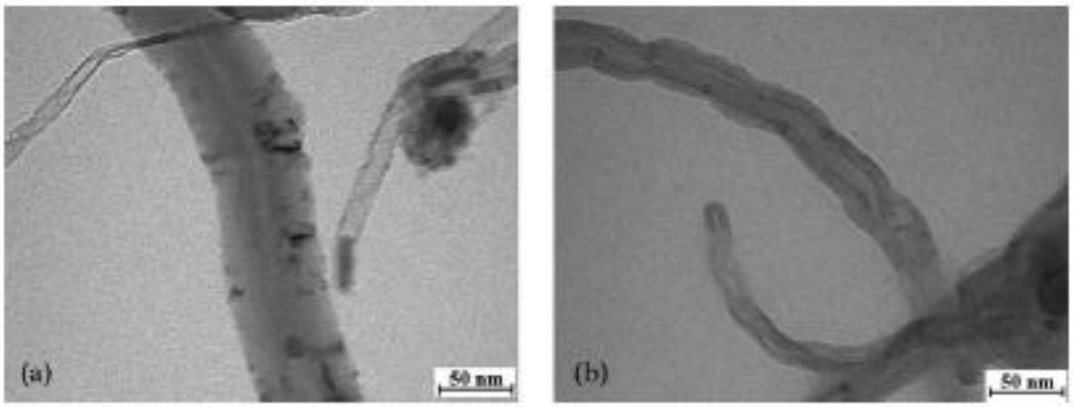
Foram observadas que as possíveis aplicações dos nanotubos de carbono têm sido prejudicadas pela sua dificuldade de manipulação, devido ao seu caráter hidrofóbico, o que

dificulta a sua solubilidade e dispersão em matrizes poliméricas e, para sua utilização como reforço efetivo, é necessária a existência de uma forte interação química a fim de propiciar uma boa transferência de carga entre a matriz e o reforço. Várias pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de se inserir novos grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, que interajam tanto com o reforço quanto com a matriz polimérica. Além disso, a funcionalização permite a solubilização dos nanotubos de carbono (dispersão em água ou solventes orgânicos), o que abre a possibilidade da formação de uma fase solúvel que permita sua utilização na fabricação de compósitos nanoestruturados (SHUI-HSIANG, WANG-TA, CHUN-CHAN, YOKOYA-MA, 2008).

A principal técnica utilizada para funcionalização dos nanotubos de carbono é a de tratamento oxidativo, utilizando-se meios ácidos oxidantes para inserção de grupos químicos contendo oxigênio. O processo de funcionalização dos nanotubos de carbono melhora significativamente suas características superficiais, no entanto, trazem a desvantagem do dano provocado pelos tratamentos oxidativos prolongados. Dessa forma, esse tipo de tratamento deve ser realizado de forma controlada a fim de que a funcionalização ocorra com o mínimo de destruição das paredes dos nanotubos de carbono (EDWARDS et al., 2011; PARKYS et al., 2001).

O tratamento oxidativo que mais vem sendo utilizado é a carboxilação por meio de uma mistura concentrada e aquecida de ácido sulfúrico e ácido nítrico, na proporção de 3:1, conforme foi utilizado neste trabalho. Também se utiliza a carboxilação por meio de um tratamento com ácido nítrico, no entanto, essa se mostra menos efetiva, conforme observado na Figura 9 (EDWARDS et al., 2011, PARKYS et al., 2001).

Figura 9- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono: (a) funcionalizados com HNO_3 e (b) funcionalizados com H_2SO4, HNO_3 (3:1)



Fonte: Edwards et al. (2011).

2.4.2 Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Nanotubos de carbono

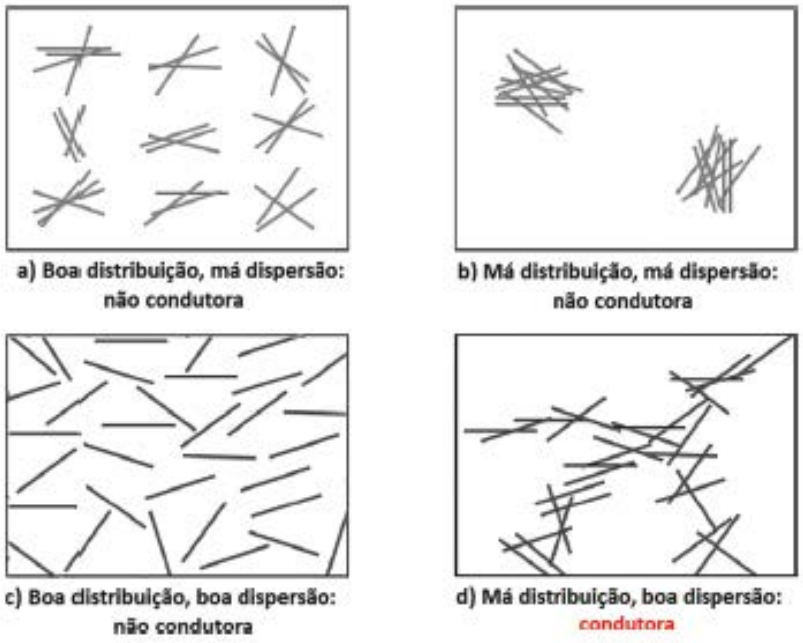
A adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode ocasionar um efeito benéfico nas propriedades mecânicas do material. Os nanotubos geralmente ocasionam um aumento no módulo de elasticidade sem acarretar perda na resistência e na tenacidade à fratura destes compósitos nanoestruturados (ANTUNES et al., 2006)

A nanotecnologia descreve a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Para sua compreensão faz-se necessário o entendimento da escala em que esta atua; um nanômetro equivale a um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. Como parâmetro para comparação, o fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro. Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanotecnologia confirma esta percepção pelo número de publicações de alcance internacional (RIBEIRO, 2011).

Dentro da categoria dos materiais nanoestruturados encontram-se as nanopartículas, nanocristais, nanofilamentos, nanotubos e compósitos nanoestruturados. Em um compósito nanoestruturado, os componentes podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica. No presente trabalho será utilizada a do tipo orgânico-orgânico (RIBEIRO, 2011).

Para se extrair o máximo de benefícios quanto ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados, as nanopartículas precisam estar homogeneamente dispersas na matriz polimérica, de maneira a aumentar o efeito promovido pelas interações interfaciais permitindo, assim, uma boa transferência das cargas aplicadas da matriz para o nanoreforço. Uma boa dispersão dos nanotubos de carbono também resulta em uma maior uniformidade na distribuição de tensões ao longo de todo o compósito, minimizando a concentração de tensões localizadas (PRASHANTHA et al., 2008). A Figura 10 ilustra a relação da dispersão com a condutividade.

Figura 10 – Cenários possíveis envolvendo condutividade, distribuição e dispersão dos NTC em uma matriz polimérica.



Fonte: Carballeira (2010).

Com o intuito de contribuir também para aplicações elétricas, as matrizes poliméricas, quando reforçadas com nanotubos de carbono, são consideradas como uma boa opção, uma vez que sua formulação pode resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, dando maior flexibilidade para o processamento de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas (VAISMAN et al., 2006; BOTELHO, 2011).

Nos últimos anos, os compósitos poliméricos nanoestruturados têm sido extensivamente estudados pelas universidades e centros de pesquisas industriais, pois os resultados têm demonstrado que estes materiais possuem um grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos elétricos sofisticados. Dentre os aspectos que devem ser levados em consideração, durante a sua formulação, é a avaliação da influência da razão de aspecto destas nanopartículas no desempenho elétrico dos compósitos, assim como, sua distribuição e dispersão em diferentes tipos de matrizes poliméricas (VAISMAN et al., 2006).

2.5 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é hoje uma ferramenta essencial para a investigação e desenvolvimento de um material. Sua aplicação inclui estudos de, entre outros: minerais

metais, cerâmicas, polímeros, substâncias orgânicas e inorgânicas, bem como produtos farmacêuticos (ZYBERT et al.,2014).

Este método de observação das mudanças que ocorrem em materiais devido ao aumento de temperatura ou diminuição oferece muitas oportunidades para a caracterização detalhada dos materiais testados: sua composição e pureza, estabilidade térmica e cinética das mudanças que ocorrem (ZYBERT et al.,2014).

A Tabela 2 apresenta as propriedades físicas envolvidas na análise térmica, as principais técnicas utilizadas e suas respectivas abreviaturas aceitáveis (KOREEDA, 2011).

Tabela 2- Classificação das principais técnicas de análise térmica.

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
Massa	Termogravimetria	TGA
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emanação	ETA
Temperatura	Determinação de curva de aquecimento	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Características mecânicas	Termodilatrometria	TD
	Análise termomecânica	TMA
	Análise dinâmico-mecânica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Emissão de luz	Termoluminescência	TL

Fonte: Koreeda (2011).

2.5.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica que envolve o estudo da variação de massa em função da temperatura e/ou tempo. Com auxílio desta técnica é possível realizar estudos da cinética de degradação de um material. O equipamento

termogravimétrico consiste basicamente de uma micro-balança que mede a massa do material continuamente em função do tempo (isotérmico) ou em função da temperatura (dinâmico), o que viabiliza a análise da variação de massa em condições pré-determinadas para o sistema, como o controle da taxa de aquecimento (em °C/min) a que o material estará submetido (OLIVEIRA, et al., 2006) e da escolha da atmosfera de trabalho, por exemplo, inerte (N_2 ou Ar) ou oxidativa (ar sintético ou O_2) podendo ser alteradas durante o ensaio (CARPIO, 2009).

Os fatores mais comuns que podem afetar as medidas de TGA estão representados na Tabela 3. Entretanto, há diversos outros fatores que podem provocar tais alterações, razão pela qual se deve reportar o maior número possível de detalhes quanto ao experimento realizado, incluindo informações sobre o historico da amostra, a fim de evitar análises errôneas (DENARI, 2013).

Tabela 3 - Principais fatores que podem afetar as medidas de TGA

Fatores Instrumentais	**Fatores da Amostra**
Razão de Aquecimento	Quantidade de amostra
Velocidade de registro (papel)	Solubilidade dos gases evolvidos
Atmosfera do forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte de amostra	Condutividade térmica

Fonte: Adaptado de Denari (2013).

Neste trabalho utilizou-se a técnica de Termogravimetria para avaliação da decomposição química da resina e do teor de cinzas obtidos variando-se as proporções de NTC.

2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

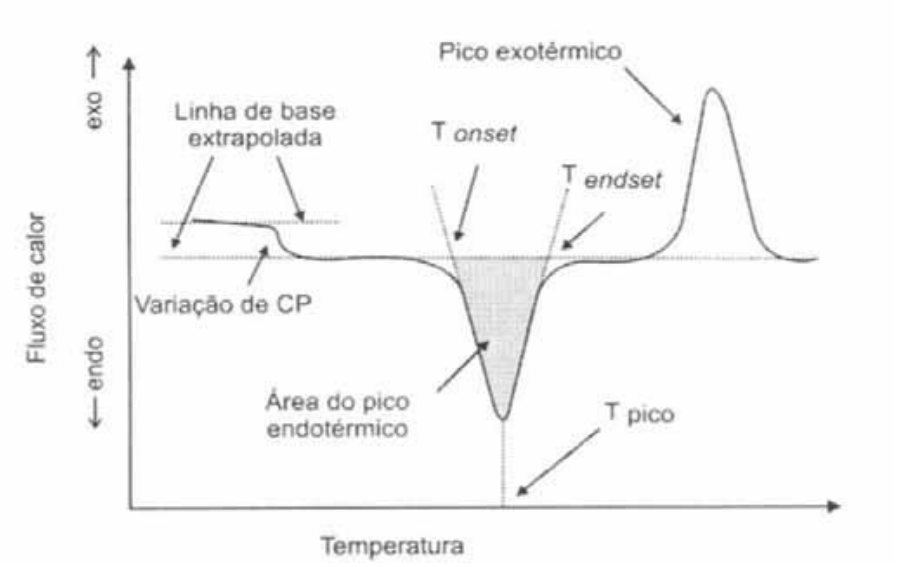
A Calorimetria Exploratória Direfenrcial pode ser definida como uma técnica que mede o fluxo de calor e as temperaturas associadas com as transições dos materiais em função da temperatra e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor),

exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002; NUNES, 2013).

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. Para as transições de primeira ordem são observadas variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – originando à formação de picos (Figura 11). Alguns eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Já para os eventos exotérmicos tem-se: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Desta forma estas transições não geram picos nas curvas de DSC, no entanto observa-se um deslocamento da linha base em forma de S. Entre alguns exemplos tem-se: a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica (CANEVAROLO JUNIOR, 2007; CONEJO, 2015).

Neste trabalho a técnica de DSC foi utilizada para verificação da influência das concentrações de nanotubos na temperatura inicial, final e entalpia de cura do compósito.

Figura 11 - Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC.



Fonte: Conejo (2015).

2.5.3 Análise Dinâmico-Mecânica

A Análise Dinâmico-Mecânica é uma técnica comumente usada para a caracterização mecânica dos materiais (CAUSSE et al., 2013). Ela consiste em submeter uma amostra a uma oscilação mecânica controlada medindo a sua resposta. Os dados recolhidos nos permite determinar as propriedades viscoelásticas do material polimérico. Esta técnica é particularmente adequada para fornecer informação sobre as alterações na mobilidade molecular ou nas propriedades físicas de um sistema polimérico devido à introdução de materiais de reforço, de envelhecimento ou mudanças na formulação química ou no processo de fabricação (CAUSSE et al., 2013).

Assim, o DMA é responsável pela análise sobre o comportamento viscoelástico do material estudado, ou seja, a mudança de comportamento do material de sólido para viscoso, fornecendo informações sobre os módulos viscoso e elástico, além da temperatura de transição vítrea (CASSU et al., 2005).

Neste trabalho o DMA será utilizado com o intuito de verificar a temperatura de transição vítrea (Tg) do compósito com diferentes concentrações de NTC.

2.5.4 Análise Termomecânica

A análise termomecânica avalia mudanças dimensionais de materiais em função da temperatura, tempo e força. Tal análise nos fornece informações relacionadas aos seguintes fenômenos: temperatura de transição vítrea, amolecimento, transição sólido-sólido, fusão, decomposição e ainda informar com precisão, coeficiente de expansão térmica linear, comportamento de contração relativa, comportamento de expansão (inchação), comportamento de expansão relativa, módulo, penetração e relaxação elástica (NUNES, 2013).

O coeficiente de expansão térmica linear, α, ou mais simplesmente coeficiente de dilatação, é o quociente que mede a alteração relativa de comprimento ou volume que se produz quando um corpo sólido ou um fluido dentro de um recipiente recebe uma alteração de temperatura ocorrendo uma dilatação térmica. O α possui um valor mais elevado para os polímeros, comparados com os metais e as cerâmicas (HADDAD, SAMPAIO, 2006; CONEJO, 2015.).

Neste trabalho o TMA foi utilizado para determinar a Tg e o coeficiente de expansão térmica linear nas amostras dos compósitos curados e carbonizados.

2.6 FT-IR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) pode proporcionar informações úteis sobre a cristalinidade de vários materiais, tais como poli (tereftalato de etileno) e celulose. Este método tem sido defendido, pois é simples, rápido, não destrutivo e não necessita de um complicado pré-tratamento antes da medição. Em teoria, o FT-IR pode ser utilizado para determinar se o material tem cristalinidade na banda sondada (variando com a cristalinidade do material) e uma banda de referência (proporcionando um tipo de padrão interno para eliminar os erros produzidos a partir de fontes, tais como a incerteza sobre a amostra, dosagem em disco KBr e o espalhamento de luz incontrolável (SUN et al., 2014).

O FT-IR foi utilizado neste trabalho para analisar a funcionalização dos NTC, as resinas com variadas proporções de NTC e o compósito após a cura.

2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é usada pelas ciências biológicas e pelas ciências de materiais para analisar a topologia e a composição elementar das superfícies de amostras. Esta tecnologia emprega um feixe de elétrons que varre ao longo da superfície da amostra num padrão de quadro. Esta interação emite radiação sob a forma de elétrons e de raios-X que são processados para formar uma imagem da superfície ou para analisar a composição química da amostra (POTTER, LOVE, 1999).

Neste trabalho o MEV foi utilizado com o intuito de analisar a dispersão dos NTC e a qualidade do material obtido em termos de porosidade na resina curada e após tratamento térmico.

2.8 ENSAIOS ELÉTRICOS- MÉTODO DE 4 PONTAS

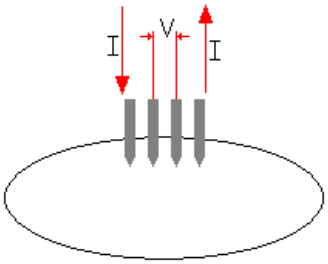
A habilidade dos polímeros em atuar como isolantes elétricos é a base de diversas aplicações elétricas e eletrônicas. No entanto, são muitos também os casos em que a condutividade elétrica dos materiais poliméricos é requerida, tais como para dissipação de carga estática, proteção contra interferência eletromagnética e embalagens protetoras para componentes eletrônicos. Nestes casos, a Engenharia de Materiais tem procurado combinar a versatilidade dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais. As vantagens dizem respeito não só à capacidade para produzir materiais condutores elétricos, mas também à possibilidade para modificar suas propriedades em ampla faixa. O método geralmente usado

para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros é através da incorporação de aditivos condutivos específicos a estes, como pós-metálicos, fibras metálicas, polímeros condutores iônicos e polímeros intrinsecamente condutores (SANTOS et al.,2001).

O ensaio de quatro pontos mede a resistividade de amostras e não é um método direto, pois depende da geometria da amostra. Os ensaios de quatro pontos com micro- escala foram inicialmente desenvolvidos por Petersen durante sua pesquisa de doutorado na MIC. Cada sonda é constituída por quatro colineares (ou *in-line*) cantilevers metalizados, que estão suspensos na ponta de um suporte de silício com arremessos de eletrodos que variam de 4 micrômetros a 60 micrômetros. (ZHANG et a., 2011).

O medidor quatro pontas funciona da seguinte forma: quatro eletrodos são colocados linearmente. Os dois eletrodos externos recebem a injeção de corrente, enquanto são medidas as tensões nos dois eletrodos do meio e desta forma é possível determinar a resistência de folha (r_s) do filme (LEAL, 2013). A resistência de folha é um parâmetro que pode ser definido como a resistência de um elemento resistivo que apresente uma unidade de comprimento e de largura padrão (LEAL, 2013). Na Figura 12 podemos verificar um esquema do medidor.

Figura 12- Esquema de funcionamento do medidor de quatro pontas.



Fonte: Leal (2013).

A partir da resistência de folha, outros parâmetros podem ser determinados, como por exemplo a resistividade, através da equação 1.

$$\rho = e.\ r_s \qquad \text{Eq. 1}$$

Onde ρ representa a resistividade, e a espessura e r_s a resistência de folha do filme.

O ensaio de quatro pontas foi utilizado nesse trabalho com o intuito de verificar a condutividade elétrica nos compósitos conforme se variava a proporção de NTC, além disso, buscava-se verificar o limite de percolação dos materiais produzidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizados na síntese da resina furfurílica: o álcool fufurílico G.C e o ácido sulfúrico P.A. diluído. Já para a funcionalização dos NTC, foram utilizados os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) que foram produzidos pela técnica de CVD e fornecidos pela empresa Bayer, codificado como Baytubes C 150 P. Trata-se de nanotubos de carbono na forma aglomerada que vem sendo utilizado para diversas aplicações. Estes são caracterizados por apresentarem um diâmetro médio de suas paredes entre 13 – 16 nm, número de paredes entre 3 -15 e densidade entre 140 – 160 Kg/m^3. Os fornecedores indicam ainda que o conteúdo de impurezas para estes nanotubos é menor que 5%. Estas dimensões e propriedades dão aos tubos uma elevada razão de aspecto, sendo esta importante para o aumento do desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados. As principais propriedades dos nanotubos utilizados neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 4.

Para a funcionalização dos nanotubos de carbono foram utilizados também os seguintes reagentes:

- Ácido sulfúrico P.A.;
- Ácido Nítrico P.A.;
- Água destilada;
- Cloreto de tionila;
- Tetrahidrofurano anidro;
- Piridina anidra;
- Álcool furfurílico destilado;
- Etanol absoluto.

Tabela 4- Principais propriedades dos NTCs utilizados neste trabalho.

Propriedade	Método	Valor
Densidade	EN ISO 60	120 – 170 Kg/m^3
Pureza	Ashing (queima)	95% em massa
Cor	Visual	Preto
Tamanho de aglomeração	Medido por PSD	0,1 – 1,0 mm
Tamanho médio de paredes	Medido por PSD	13 – 16 nm
Módulo de elasticidade (teórico)	Calculado	340 Gpa
Tensão a ruptura (teórico)	Calculado	2,7 Gpa
Comprimento	Medido por PSD	50 – 100 μm
Área superficial	Calculado por BET	178,4 m^2/g

Fonte: Autoria própria.

3.2 SÍNTESE DA RESINA

Como mencionado anteriormente, as diretrizes para síntese da resina furfurílica levaram em conta o fluxograma apresentado em 1.4, além de outros trabalhos (OISHI et al., 2013; CONEJO, 2015).

Para a reação de síntese da resina furfurílica utilizou-se 50 mL de álcool furfurílico destilado e como catalisador 7,1 mL de ácido sulfúrico diluído (50g/L). Esta reação foi conduzida em um balão de 3 bocas de 500 mL, colocado em banho-maria a 40 °C sob refluxo e agitação magnética. A reação foi controlada para a obtenção de uma rota padronizada com a temperatura do banho e com o tempo de reação estabelecido para ser utilizado posteriormente em todas as reações (com e sem nanotubos). As temperaturas foram medidas a cada 10 minutos e a cada 30 minutos aumentava-se a temperatura da chapa de aquecimento em 25°C. A padronização da síntese está apresentada na Tabela 5 e a Figura 13 ilustra o sistema montado para a reação de síntese.

Tabela 5- Padronização da síntese da resina furfurílica.

Temperatura do banho (°C)	**Temperatura da reação (°C)**	**Tempo (min)**
40	34,7	0
43	45,0	10
44	47,7	20
45	48,4	30
48	48,1	40
50	49,6	50
50	50,1	60
54	52,3	70
57	55,3	80
61	58,1	90
63	61,1	100

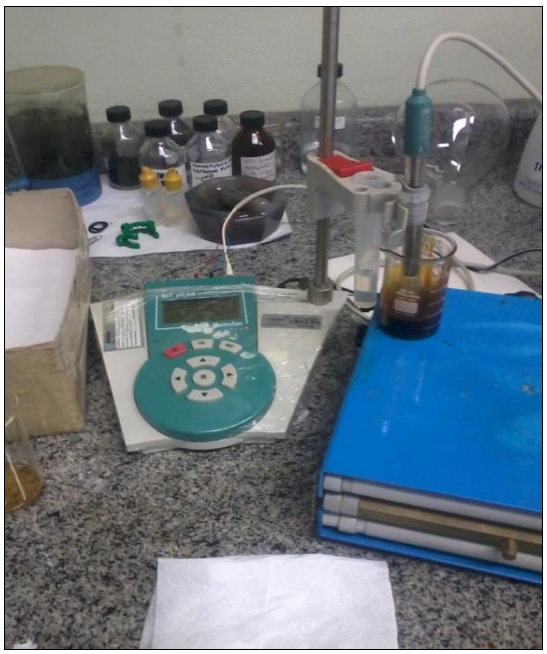
Fonte: Autoria própria.

Figura 13- Sistema montado para a síntese da resina furfurílica.

Fonte: Autoria própria.

As medidas de temperatura da reação foram tomadas por meio de um termômetro digital Minipa, modelo MT-600. A reação foi interrompida, quando se atingiu 100 minutos de reação, por meio de choque térmico em banho de gelo. Após a decantação da resina, a água que fica sobrenadante foi retirada e em seguida a resina foi neutralizada com aproximadamente 14 gotas de hidróxido de amônio. O pH da resina foi então verificado com auxílio de um pHmetro da marca Metrohm Pensalab, modelo 827 pHlab, adaptado com eletrodo combinado de vidro Unitrode, como ilustra a Figura 14.

Figura 14- Aparelho utilizado para medição do pH.



Fonte: Autoria própria.

Para reduzir a umidade da resina foi realizada uma destilação a pressão reduzida a 700 mmHg e temperatura entre 50 e 60°C por 20 minutos em um evaporador rotativo da marca IKA, modelo RV 10 digital. O teor de umidade foi determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab. As Figuras 15 e 16 ilustram o evaporador rotativo e o titulador Karl Fischer, respectivamente.

Figura 15- Equipamento para destilação da resina

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Equipamento para medidas de umidade da resina.

Fonte: Autoria própria.

A viscosidade da resina foi obtida com auxílio de um viscosímetro marca Brookfield, modelo RV DV-II + Pro (Figura 17), com fuso SC4-27, que se encontra no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Foram feitas duas medidas de viscosidade: uma logo após a síntese da resina furfurílica e outra após os procedimentos de neutralização e destilação.

Figura 17- Viscosímetro Brookfield para medida de viscosidade da resina**.**

Fonte: Autoria própria.

3.3 CURA DA RESINA

O ciclo de cura foi realizado de acordo com as condições citadas em trabalhos anteriores (OISHI et al., 2013). Adicionou-se 3% de catalisador ácido p-toluenossulfônico (APTS) 60% m/v. O ciclo térmico utilizado para a cura foi aquecimento da temperatura ambiente até 60°C, com isoterma a 60°C por 2 horas, aquecimento de 60°C a 80°C, com isoterma a 80°C por 2 horas, aquecimento de 80°C a 100°C, com isoterma a 100°C por 2 horas e novo aquecimento de 100°C a 150°C, com isoterma de 150°C por 2 horas.

O equipamento utilizado para cura foi uma estufa marca Vacucell. A Figura 18 ilustra esse equipamento.

Figura 18- Estufa utilizada para cura da resina.

Fonte: Autoria própria.

3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS

Para a funcionalização do NTC foram levados em conta alguns artigos e estudos, relacionados à área, e que obtiveram resultados significativos (MEN, 2008; EDWARDS et al., 2011). O método utilizado no presente trabalho foi baseado no artigo de Men e colaboradores (2008). As etapas deste método serão descritas a seguir:

1-Oxidação dos NTC

Para a oxidação, foram adicionados juntamente com os NTC, uma mistura de 3:1 de H_2SO_4 concentrado e HNO_3. Em seguida essa mistura foi tratada no banho de ultrassom (40kHz) durante 20 min e agitou-se durante 1h sob refluxo. Posteriormente, filtrou-se a mistura a vácuo através de um filtro marca Millipore 0,45 μm com membrana de politetrafluoroetileno e lavou-se a mesma com água destilada até obter pH neutro (7). Então, secou-se o produto da filtração sob vácuo a 40ºC durante 24h e obteve-se o nanotubo

funcionalizado com o grupamento COOH (NTC-COOH). A Figura 19 ilustra o sistema de filtração.

Figura 19- Sistema de filtração a vácuo para obtenção do NTC-COOH.

Fonte: Autoria própria.

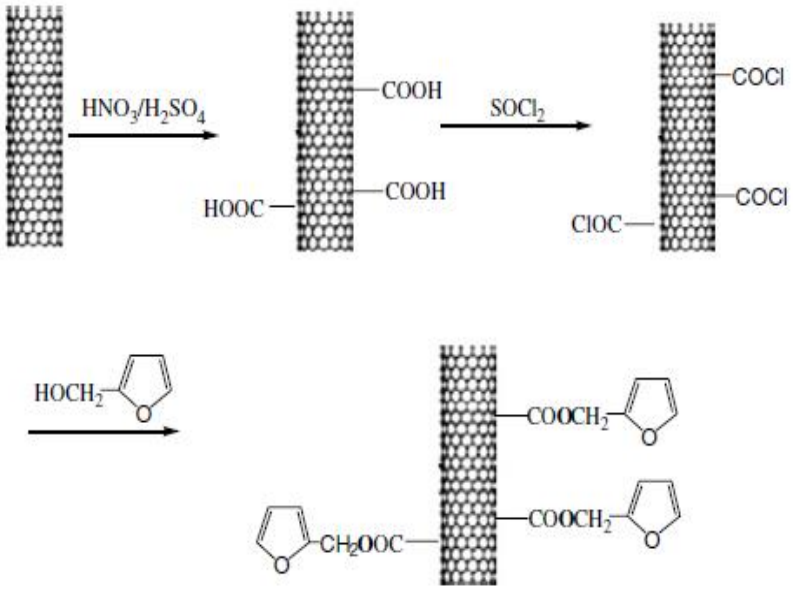
2- Funcionalização do NTC com o álcool furfurílico

Foi preparada uma suspensão de NTC-COOH com $SOCl_2$ e tratou-se esta suspensão num banho de ultrassom (40kHz) por 20 min. Então, o produto foi mantido sob refluxo durante 36h a 70ºC. Em seguida separou-se o sólido, através de filtração a vácuo, lavando-o com tetrahidrofurano anidro. Posteriormente secou-se o nanotubo sob vácuo, durante 12h a 40ºC, e obteve-se o nanotubo funcionalizado com o cloreto de acila (NTC-COCl).

Então, adicionou-se o álcool furfurílico destilado e a piridina anidra em um frasco juntamente com o NTC-COCl e a mistura foi mantida sob refluxo a 100ºC durante 72h.

Após o término da reação, filtrou-se o solvente, sob vácuo, e lavou-se por várias vezes o mesmo com etanol. Obteve-se, finalmente, o nanotubo funcionalizado com álcool furfurílico (NTC-FA), como apresentado na Figura 20.

Figura 20- Processo de funcionalização do NTC com álcool furfurílico.



Fonte: Men et al. (2008).

3.5 SÍNTESE DA RESINA FURFURÍLICA COM O NANOTUBO DE CARBONO *IN SITU*

Através da rota estabelecida anteriormente para síntese da resina furfurílica descrita na Tabela 5, e após a completa funcionalização dos nanotubos de carbono, adicionando-se o grupamento álcool furfurílico, deu-se início a etapa de síntese com os nanotubos *in situ*. Conforme proposto inicialmente as porcentagens de nanotubo de carbono utilizadas foram 0,1; 0,5 e 1,0% em massa.

Tendo em vista que a massa de álcool furfurílico a ser utilizada em cada reação é de 50 g têm-se as seguintes massas de nanotubos utilizadas:

1 0,1 % = 0,05 g

2 0,5 % = 0,25 g

3 1 % = 0,50 g

A princípio procurou-se utilizar o padrão de rota de síntese estabelecido anteriormente, no entanto, isso não foi possível, pois a introdução dos nanotubos fez com que o tempo de síntese fosse diminuído e a viscosidade aumentada rapidamente.

As Tabelas 6, 7 e 8 ilustram esse procedimento.

Tabela 6- Síntese da resina furfurílica com 0,1% NTC.

Temperatura do banho (°C)	Temperatura da reação (°C)	Tempo (min)
40	35,7	0
46	44,7	10
49	57	20
49	54,4	30
55	49	40
59	53,9	50
61	56	60
69	60	70
70	54,2	80
79	59,5	90
80	70,9	100

Fonte: Autoria própria.

O tempo de síntese com 0,1% de NTC foi o mesmo estabelecido na rota original, no entanto, as temperaturas finais foram maiores que as propostas na padronização.

Tabela 7- Síntese da resina furfurílica com 0,5% NTC.

Temperatura do banho (°C)	Temperatura da reação (°C)	Tempo (min)
41	36	0
45	47	10
46	Acima de 100	15

Fonte: Autoria própria.

Na síntese com 0,5% de NTC, a temperatura aumentou de maneira drástica após 15 min, o que fez com que o processo de síntese fosse interrompido, para evitar a obtenção de uma resina com viscosidade elevada e que comprometesse o seu uso.

Tabela 8- Síntese da resina furfurílica com 1% NTC.

Temperatura do banho (°C)	Temperatura da reação (°C)	Tempo (min)
31	27	0
30	31,8	10
30	32,9	20
36	33,4	30
36	37,3	40
36	39,4	50
36	40,7	60
38	40,9	70
40	42,5	80
42	44,5	90
47	46,3	100
54	49,9	110
60	57,4	120
70	65	130
74	72,6	140

Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato ocorrido na síntese com 0,5% de NTC optou-se por começar a síntese com uma temperatura menor que proposta, tendo assim uma síntese controlada e com viscosidade adequada para um bom processamento do compósito. Os procedimentos adotados para as medidas de pH, teor de umidade e viscosidade foram os mesmo utilizados para a resina pura.

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas para todas as etapas envolvendo a resina furfurílica, utilizando-se um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1}, com 8 varreduras, obtidos no modo UATR. Esse equipamento encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá.

As análises de FT-IR das amostras de nanotubo de carbono foram realizadas no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial – DCTA, no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), na Divisão de Química, em São José dos Campos. Estas análises foram realizadas utilizando-se a técnica de transmissão, com amostra preparada sob forma de pastilha de KBr. O equipamento utilizado foi o Spectrum One FT-IR Spectrometer PerkinElmer, nas condições 4000 a 600 cm^{-1} , ganho 1, resolução 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

3.7 ANÁLISES TÉRMICAS

3.7.1 Termogravimetria

O ensaio de TGA foi realizado com o intuito de avaliar o teor de voláteis e materiais residuais, assim como, as temperaturas de início de degradação das resinas obtidas neste trabalho. Para este ensaio foi utilizado um equipamento da SII Nanotechnology -Seiko, modelo TG/DTA 6200, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá, ilustrado na Figura 21. Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente, 10 mg, a taxa de aquecimento de 20 $^{o}C/min$ e, fluxo constante de nitrogênio (100 mL/min). Trabalhou-se em uma faixa de temperaturas compreendida entre 25 e 1000^{o}C. Durante a utilização desta técnica, curvas de TGA e suas derivadas (DTG) foram obtidas.

Figura 21- Equipamento de TGA da SII Nanotechnology -Seiko, modelo TG/DTA 6200, utilizado.

Fonte: Autoria própria.

3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

O equipamento utilizado para as análises de DSC foi o TA Instruments, modelo DSC 2910, acoplado a uma célula de pressão (Figura 22), previamente calibrado com índio. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 2 mg, sob pressão de 360mmHg a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, variando a temperatura de 25°C a 200°C. A temperatura inicial foi mantida por 4 minutos para estabelecimento do equilíbrio.

Figura 22- Equipamento TA Instruments, modelo DSC 2910, acoplado a uma célula de pressão.

Fonte: Autoria própria.

3.7.3 Análise Dinâmico-Mecânica

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento de DMA da marca SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100, mostrado na Figura 23. Foram utilizadas as seguintes condições para as análises: amostras com dimensões de (33 x 14 x 2) mm, variação de temperatura de 30 a 210°C, taxa de aquecimento de 3°C/min, fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, frequência de 1 Hz, amplitude de 15 μm e solicitação mecânica tipo flexão, *dual cantilever*.

Figura 23 - Equipamento SII Nanotechnology - SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100.

Fonte: Autoria própria.

3.7.4 Análise Termomecânica

O equipamento utilizado para o ensaio foi um TMA/SS 6100 (Thermo Mechanical Analysis) marca SII-Nanotechnology Inc. –Seiko, modelo EXSTAR6000, SW Muse Stantard Analysis Versão 6.2U, que encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG (Figura 24). Este equipamento foi calibrado em altura, temperatura e força, de acordo com as especificações do fornecedor, e calibrado periodicamente com padrões. As análises foram realizadas para conhecer o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear dos compósitos nanoestruturados curados e carbonizados de resina furfurilica e nanotubos de carbono. As amostras foram cortadas e lixadas para a obtenção de dimensões repetitivas de 8,0 mm x 8,0 mm e 1,5 mm (comprimento x largura x espessura). Os corpos de prova foram analisados utilizando-se o modo de expansão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 25 a 200ºC; taxa de aquecimento de 3ºC/min; força de 100 mN; atmosfera de N_2 (100 mL/min).

Figura 24 – Equipamento de TMA da *SII Nanotechnology* e o porta-amostra.

Fonte: Conejo (2015).

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a obtenção das micrografias, foi realizada a deposição de ouro por plasma *sputtering* nas amostras com o equipamento Quoru Technology, modelo Q150RES, como mostra a Figura 25.

Figura 25- Equipamento Quorum Technology, modelo Q150RES.

Fonte: Autoria própria.

Após a metalização, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura com o equipamento Zeiss EVO LS 15, a baixa voltagem (2kV) utilizando detector de elétrons secundários (Everhart-Thorley), com abertura de 30µm.

3.9 CARBONIZAÇÃO

Para a carbonização foi utilizado um Forno Tubular com fluxo de nitrogênio e com controlador de temperatura Novus N1200, que se encontra no Departamento de Materiais e Tecnologia da Unesp Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 26. A rampa de carbonização utilizada foi de 25 a 150º C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min; de 150 a 700°C, com taxa de aquecimento de 0,1 °C/min; de 700 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 0,16 °C/min; e patamar a 1000 °C por 1 hora. Desta forma o tempo total de carbonização foi de 7560 minutos ou 5 dias e 6 horas.

Figura 26- Forno tubular com fluxo de nitrogênio e com controlador Novus N1200.

Fonte: Autoria própria.

3.10 ENSAIOS ELÉTRICOS- 4 PONTAS

Os ensaios elétricos foram realizados no Laboratório de Plasma e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP-ITA). Os equipamentos utilizados foram um

Universal Probe and RM3000 Instructions ambos do fabricante JANDEL, conforme ilustrado na Figura 27.

Foram confeccionadas cinco amostras (uma de cada porcentagem de NTC), sendo uma amostra curada e quatro carbonizadas. Os cdp's foram numerados e suas medidas foram de aproximadamente (8,00 x 8,00 x 1,5) mm.

A corrente foi ajustada em 900µA para as amotras carbonizadas, de forma que a tensão fosse a mais estável possível. As medidas de resistência de folha foram realizadas em triplicata e os valores apresentados nos resultados representam a média dessas medidas.

Para a amostra curada não foi possível obter um ajuste de corrente estável, comprovando o carácter isolante do compósito nanoestrurado curado.

Figura 27- Equipamento de medida de resitência de folha: Modelo JANDEL.

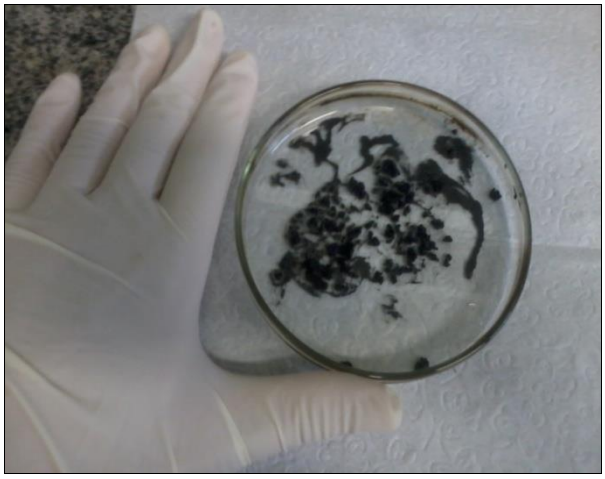
Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS

4.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A Figura 28 ilustra o aspecto visual dos nanotubos após filtração. É possível observar que os nanotubos funcionalizados com o grupamento COOH, tornam-se mais aglomerados após a etapa de filtração, sendo necessário macerá-los em um almofariz para se obter partículas menores.

Figura 28 – Nanotubos de carbono após filtração.

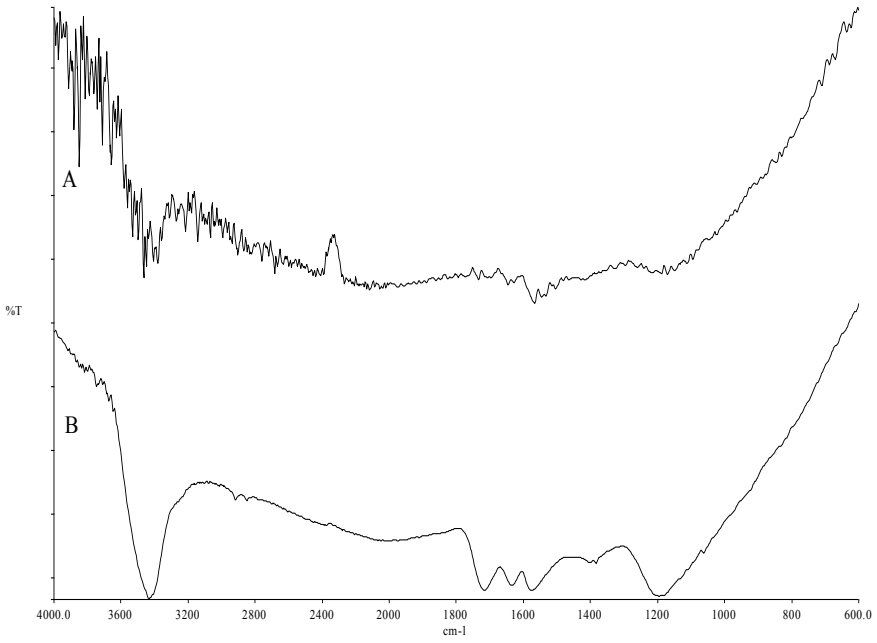


Fonte: Autoria própria.

4.2 FT-IR DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A Figura 29 apresenta o espectro de FT-IR, dos nanotubos de carbono não funcionalizados e funcionalizados com COOH. Através da observação dos espectros obtidos pode-se verificar a introdução do grupo NTC-COOH aos nanotubos de carbono. Tal fato fica claro ao observar um pico na região de 1700 cm^{-1} que segundo o que a literatura sugere, pertence a grupos carbonila, nesse caso, advindos a partir da oxidação do NTC com H_2SO_4 concentrado e HNO_3.

Figura 29 – Comparação de Espectros FT-IR – Pastilha de KBr – de :A) Nanotubo de carbono sem funcionalizar-IR/P/KBr 0,3:400mg - 4000a600cm^{-1} B)Nanotubo de carbono após a primeira etapa de funcionalização com COOH. - IR/P/KBr 0,3:400mg– 4000 a 600cm^{-1}

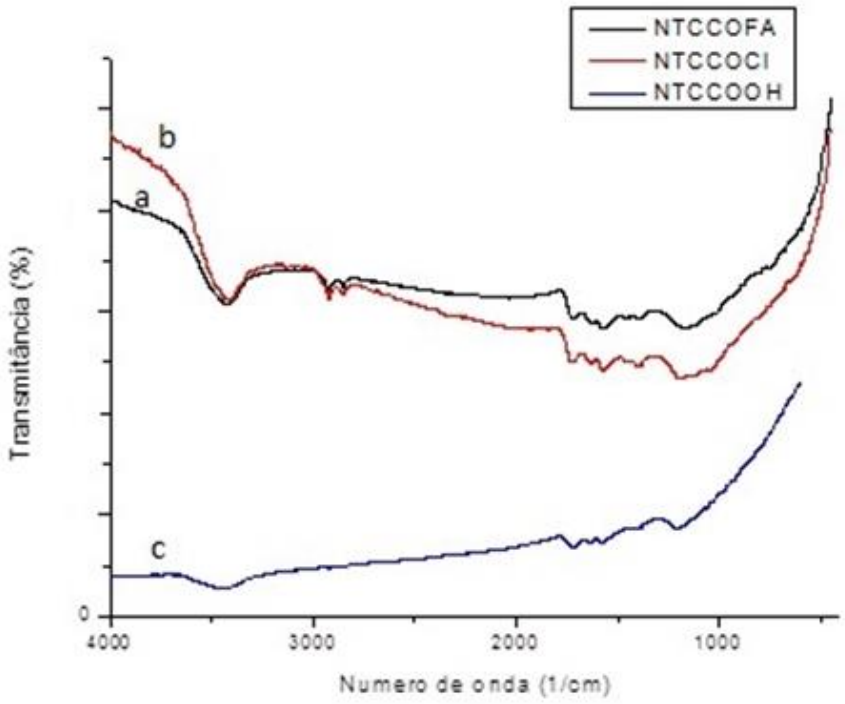


Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 mostra o espectro de FT-IR dos nanotubos de carbono obtidos em diferentes etapas da funcionalização. As bandas da região 2810-2960 cm^{-1} que ficam mais evidentes nos espectros marcados pelas linhas preta e vermelha são atribuídas ao alongamento do CH, e as suas intensidades são bastante reforçadas após a funcionalização com o álcool furfurílico (Fig. 30c, em comparação com a Fig. 29a e b). Isto pode ser explicado pela fixação de grupos alquila sobre as superfícies dos nanotubos de carbono e o aumento de defeitos por oxidação de ácido misto. A banda em 1.710 cm^{-1} na Fig. 29b é claramente atribuída aos grupamentos carbonila que se estendem, o que indica a presença de C=OOH nas superfícies dos nanotubos de carbono. A Fig. 29a mostra a presença de bandas em 738, 1016, 1151, 3125 cm^{-1} que são atribuídas aos anéis de furano. A banda em 788 cm^{-1} na Figura 29a e b é devido à flexão da articulação do HC. Além disso, no exterior de todos os espectros existe uma banda ombro em 3200 -3600 cm^{-1}. Esta região é atribuída não apenas à presença de grupos hidroxila, mas também aos vestígios de água na pastilha de KBr utilizada para a análise que não é passível de ser totalmente removida (MEN et al., 2008).

Os espectros obtidos para o COCl e COFA foram muito similares, conforme observado na Figura 30.

Figura 30- Espectros FT-IR de: A) NTC Funcionalizado COFA - IR/P/KBr 0,3:400mg, B) NTC Funcionalizado CoO Cl - IR/P/KBr 0,3:400mg, C) Nanotubo de carbono funcionalizado com COOH. - IR/P/KBr 0,3:400mg – 4000 a 600cm^{-1} .



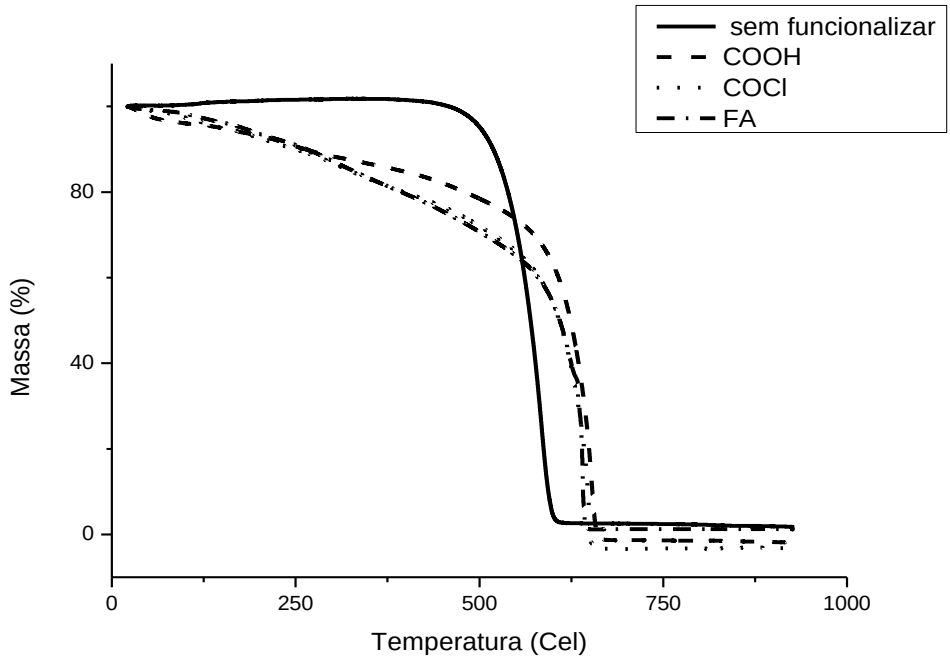
Fonte: Autoria própria.

Esperava-se encontrar picos mais distintos para os espectros A e B, o que poderia fornecer informações mais precisas a respeito da introdução efetiva desses grupos, então para complementar os resultados realizou-se análise de TGA nos nanotubos de carbono.

4.3 TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

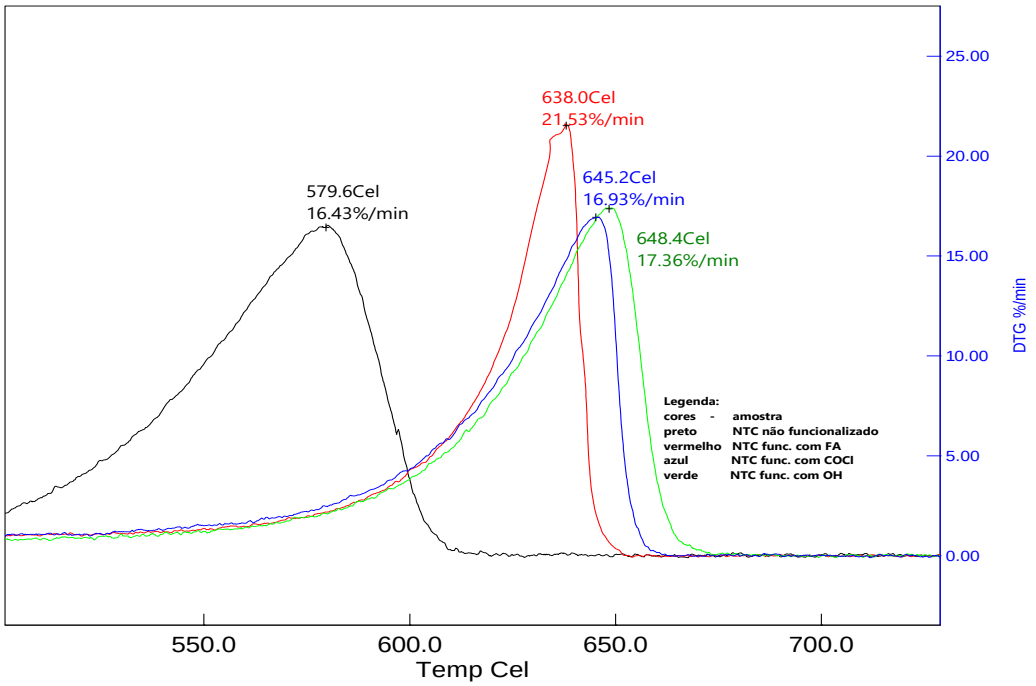
Os gráficos obtidos para esta análise encontram-se apresentados na Figura 31 e 32. A Figura 31 apresenta a curva de TGA e a Figura 32 de DTG das amostras de NTC não funcionalizados, funcionalizados com –OH, com COCl e com FA.

Figura 31- Curvas de TGA das diferentes funcionalizações dos NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32- Curvas de DTG das diferentes funcionalizações dos NTC.

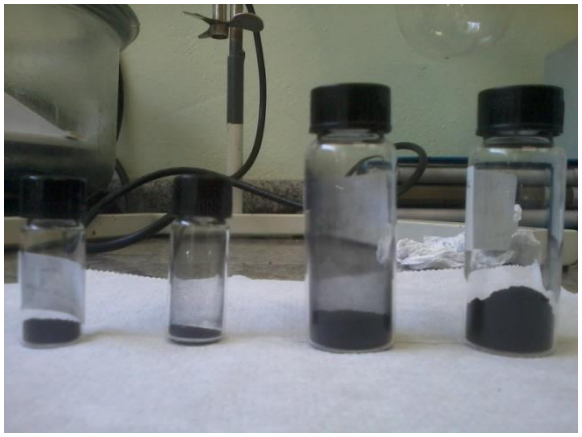


Fonte: Autoria própria.

Como a desfuncionalização dos nanotubos pode ser realizada através de decomposição térmica medida por TGA, aplicou-se essa técnica para provar a introdução do grupo FA na superfície do NTC. A Figura 31 mostra a evolução da degradação térmica dos NTC sem funcionalizar, NTC com grupamento OH, NTC com grupamento Cl e NTC com grupamento FA, evidenciada pela curva DTG (Figura 32). Pode ser visto que as diferenças entre os picos são bastante evidentes. Não há inflexão aparente na curva de NTC sem funcionalizar em comparação com as demais curvas. A perda de massa em torno de 230°C pode ser devido à decomposição dos grupos carboxílicos introduzidos. As temperaturas de decomposição entre as amostras indica que o grupamento FA foi introduzido na superfície do NTC com sucesso (MEN et al, 2008).

O aspecto visual dos nanotubos pode ser observado na Figura 33.

Figura 33- Aspecto visual dos NTC.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se notar através de uma análise macroscópica que a coloração, textura, compactação e dispersão dos nanotubos tornaram-se distintas nas diferentes etapas da funcionalização. Na primeira etapa onde se introduziu o grupo OH notou-se uma coloração levemente mais clara, o que se deve a oxidação dos nanotubos. Na segunda etapa onde se introduziu o grupo Cl observou-se uma maior desaglomeração dos nanotubos, e na última etapa, onde se introduziu o grupo FA notou-se uma coloração mais escura bem como um inchamento e maior dispersão dos nanotubos, o que ficou mais evidente ao pesar-se os nanotubos obtidos nessa etapa, pois grandes quantidades deste volume eram necessárias para igualar ao peso de pequenas quantidades obtidas em outras etapas.

4.4 RESINA SINTETIZADA COM NTC *IN SITU*

A seguir são apresentados, na Tabela 9, os resultados de viscosidade, pH e umidade obtidos após a síntese da resina furfurílica com diferentes porcentagens de NTC *in situ*.

Tabela 9- Resultados de viscosidade, pH e umidade obtidos para a resina furfurílica com 0; 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC.

Porcentagem de NTC adicionada	Viscosidade após síntese	Umidade antes da destilação	Umidade após a destilação	pH após destilação	pH após neutralização	Viscosidade final
0%	463,3 mPa.s	6,53%	2,49%	0,71	6,7	2050 mPa.s
0,10%	1816 mPa.s	7,27%	---	1,8	5,1	1816 mPa.s
0,50%	24014 mPa.s	12,87%	---	2,3	4	24014 mPa.s
1,00%	961,5 mPa.s	7,53%	---	1,7	5,1	961,5 mPa.s

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 mostra que tanto o tempo como as temperaturas e a metodologia utilizados para padronizar a resina com 0% de NTC foram eficazes, já que proporcionaram a obtenção de uma resina com baixa viscosidade. Devido à utilização de um ácido para a polimerização do álcool furfurílico, nota-se, conforme esperado, que o seu pH após a síntese é de caráter ácido. A neutralização da resina ajuda a mantê-la com a viscosidade inicial (recém-sintetizada), aumentando sua durabilidade. Nota-se que a quantidade utilizada de hidróxido de amônio foi efetiva para a neutralização da resina, obtendo-se um pH muito próximo de 7.

É possível observar que a resina contém um elevado teor de água após a síntese, proveniente do ácido sulfúrico diluído e da própria reação de condensação. Após a destilação, o teor de umidade (2,49%) foi reduzido em mais da metade do valor do teor de umidade inicial (6,53%). Baseado em estudos prévios (BOTELHO, 2001; OISHI et al., 2013), era desejável que se tivesse obtido um teor de umidade abaixo de 2%, o que permite o processamento de materiais com menor porosidade. No entanto, não foi possível obter esse teor, pois a quantidade de resina produzida foi menor quando comparada com os trabalhos citados, e a destilação muito prolongada poderia afetar de maneira significativa a viscosidade, que conforme observado, sofreu um grande aumento após todas as etapas mencionadas.

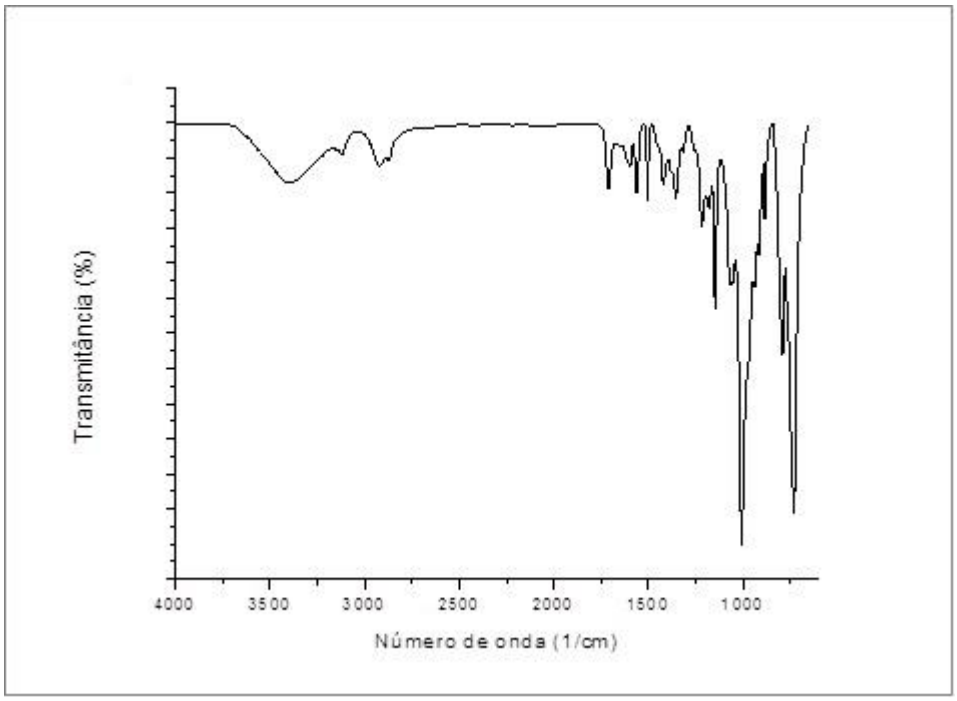
A viscosidade muito elevada pode comprometer a dispersão dos nanotubos de carbono e a preparação do compósito. Portanto, para garantir que a viscosidade da resina não se altere significativamente, a destilação será realizada misturando-se um pouco de metanol anidro na resina para permitir a destilação em temperaturas mais baixas. Desta forma foi constatado que a temperatura e o tempo de síntese bem como de destilação tem grande influência na viscosidade final da resina.

Conforme observado também na Tabela 9 optou-se por não realizar a destilação das resinas com porcentagens de NTC superiores a 0%, devido ao fato de sua viscosidade já estar elevada ao final da síntese. Conforme já mencionado no procedimento experimental, não foi possível realizar a mesma rota de síntese para nenhuma porcentagem de NTC quando comparada com a síntese sem NTC, ficando evidente que os NTC interferem na síntese, agindo como um catalisador, ou seja, diminuindo o tempo de reação e aumentado à viscosidade da resina. Observou-se, ainda, que quanto maior a viscosidade maior a umidade da resina, devido à dificuldade da água em se separar do polímero, possivelmente, ocasionada pela maior massa molar.

4.5 FT-IR DA RESINA COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE NTC

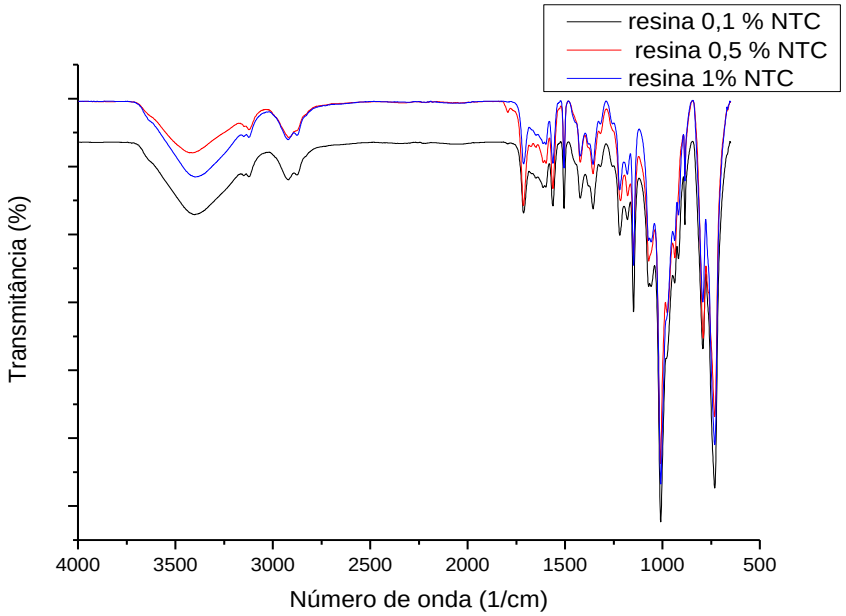
As Figuras 34 e 35 apresentam os resultados da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da resina furfurílica líquida com 0; 0,1; 0,5 e 1,0% NTC produzida. Nota-se que os espectros estão muito semelhantes para as diferentes porcentagens de NTC, demonstrando que através desse tipo de análise não é possível notar-se mudanças com a variação de quantidades de NTC. Em todos os espectros pode-se observar, uma banda em 3352 cm^{-1} referente ao estiramento OH proveniente do álcool furfurílico e da água; uma banda em 1716 cm^{-1}, atribuída à presença do grupo carbonila; a banda em 1557 cm^{-1}, atribuída à existência de espécies conjugadas C=C. A Tabela 10 mostra as atribuições das demais bandas presentes no espectro de FT-IR, de acordo com a literatura (OISHI, 2013).

Figura 34- Espectro de FT-IR da resina furfurílica.com 0% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 35- Espectro de FT-IR da resina furfurílica.com 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10- Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro da resina furfurílica sintetizada, de acordo com a literatura.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3352	Estiramento O-H
3123	-CH em anel aromático
2929	Estiramento alifático $-CH_2$ e –CH
2872	Estiramento alifático $-CH_2$ e –CH
1716	Estiramento C=O
1557	Estiramento C=C de espécies poliinsaturadas neutras ou catiônicas
1504	Estiramento –C=C-do anel furano
1420	Deformação da ligação CH
1354	Deformação do anel –CH e estiramento CO e CH no plano
1218	Estiramento assimétrico CO do anel
1146	Estiramento dos hidrogênios do anel ou C-O-H do álcool
1080	Estiramento C-O-C
1003	Estiramento C-O
881	Deformação C-H fora do plano do anel aromático
810	Deformação anel-CH
730	Deformação C-H vibração por flexão fora do plano do anel aromático

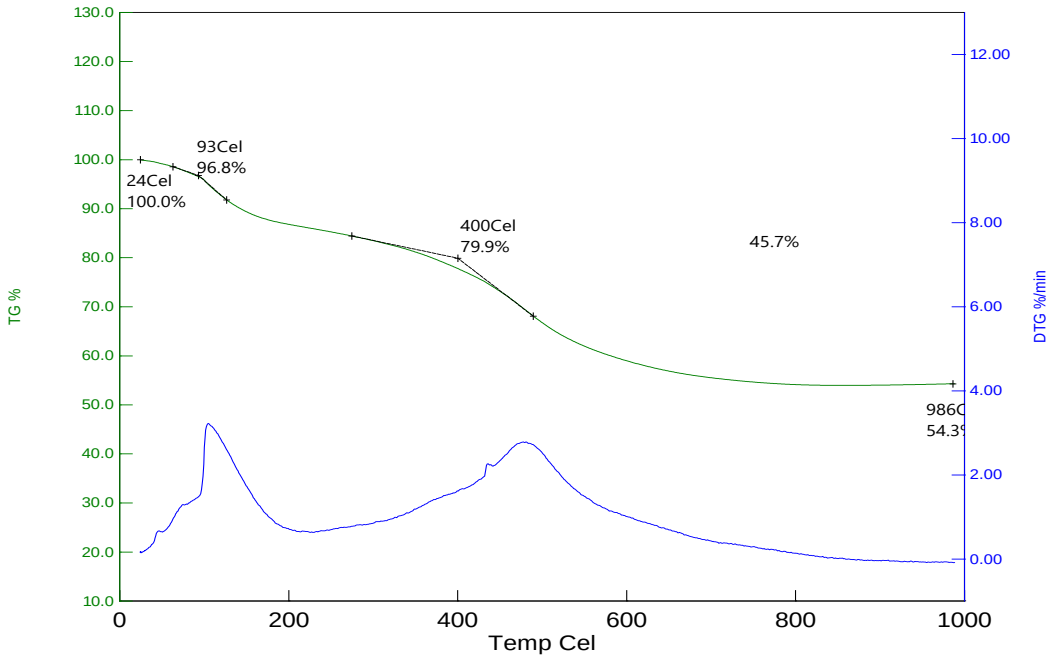
Fonte: Oishi (2013).

4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

4.6.1 Termogravimetria

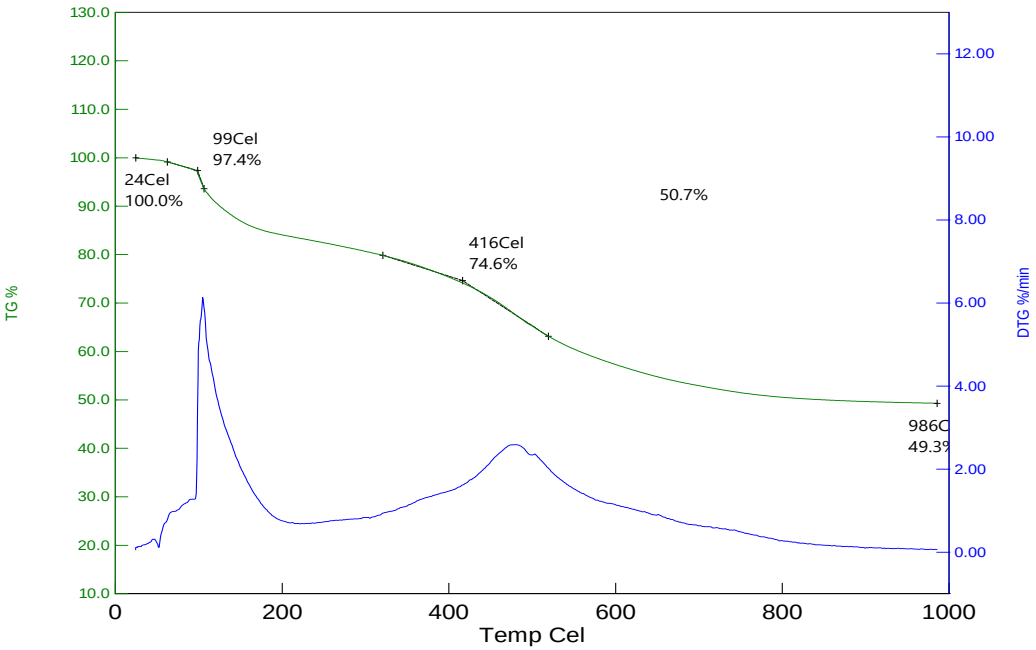
As Figuras 36 a 39 apresentam as curvas de TGA e DTG das amostras de resina furfurílica sem NTC, e com 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC. Em todas as curvas de termogravimetria pode-se observar que a decomposição do material se dá em pelo menos duas etapas, representadas pelos dois picos na curva de DTG. Estas duas temperaturas de perda estão ilustradas na Tabela 11. Outro aspecto importante é o resíduo final, que não foi decomposto com o aumento da temperatura do ensaio. O resíduo foi bem elevado em todos os casos, próximo a 50%, sendo este o teor de carbono fixo presente em cada resina adicionado a massa de NTC, já que as análises foram realizadas em nitrogênio.

Figura 36- Curva de TGAe DTG da resina furfurílica com 0% de NTC.



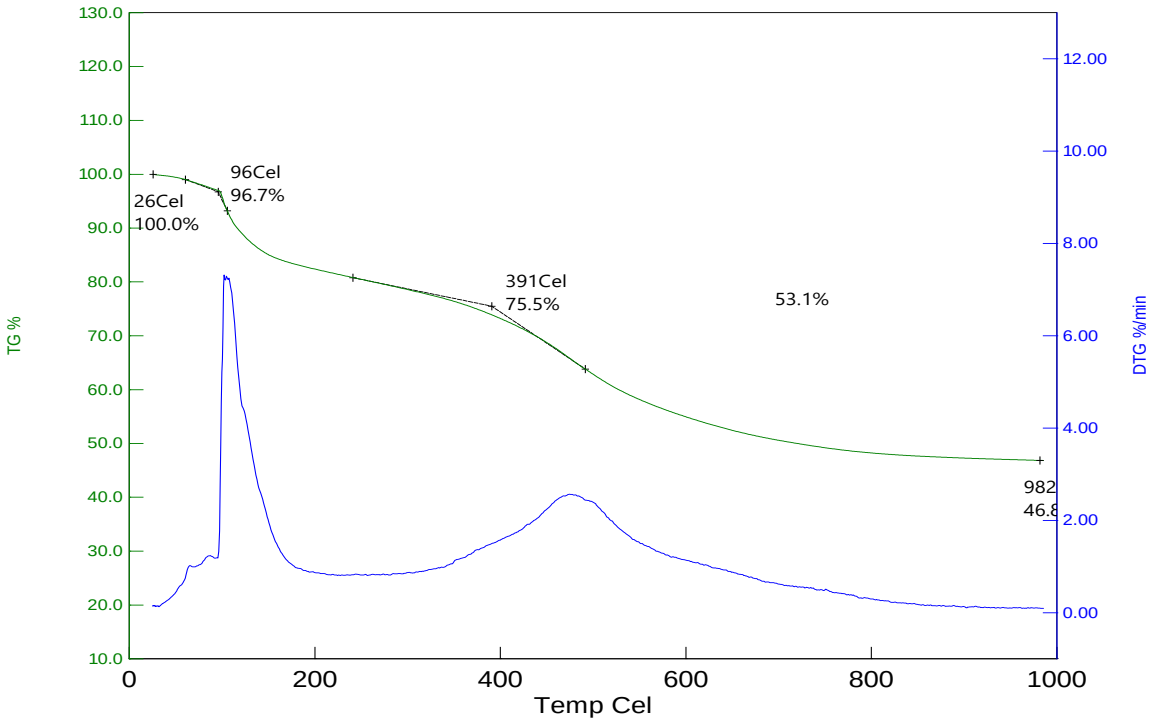
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - Curvas de TGA e DTG da resina furfurílica com 0,1% de NTC.



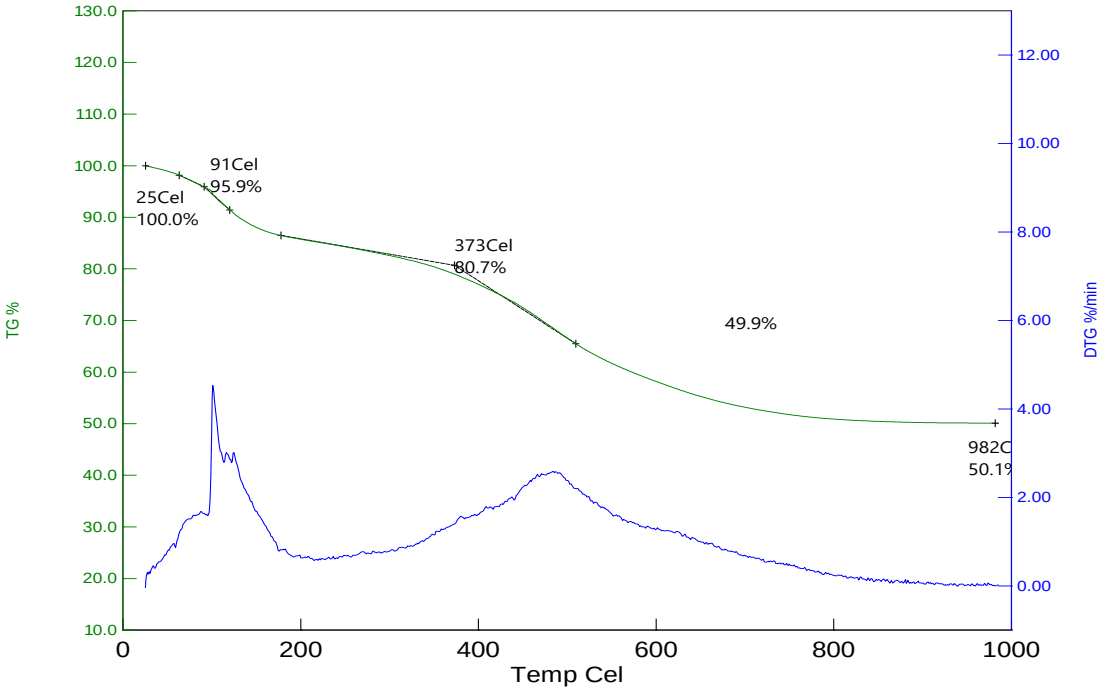
Fonte: Autoria própria.

Figura 38- Curvas de TGA e DTG da resina furfurílica com 0,5% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 39- Curvas de TGA e DTG da TGA resina furfurílica com 1% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Desta forma o ensaio de TGA mostra que tanto a resina furfurílica como seus compósitos nanoestruturados apresentam pelo menos duas etapas de decomposição representada pela curva de DTG que mostra dois picos de derivada, sendo o primeiro na faixa de 91-190°C e o segundo entre 373-600°C. A amostra de resina furfurílica apresentou um resíduo final de 54,3%, enquanto os seus compósitos nanoestruturados apresentaram valores menores, sendo estes variando entre 46 – 50%. Os valores reduzidos de teor de carbono das amostras com NTC podem estar relacionados com a maior umidade inicial já que não foram destiladas.

Tabela 11- Dados obtidos das análises de TGA.

Porcentagens de NTC	**Temperaturas de pico de decomposição (°C)**	**Perda máxima (%)**	**Resíduo (%)**
0	93 ; 400	46	54
0,1%	99; 416	51	49
0,5%	96; 391	53	46
1,0%	91; 373	50	50

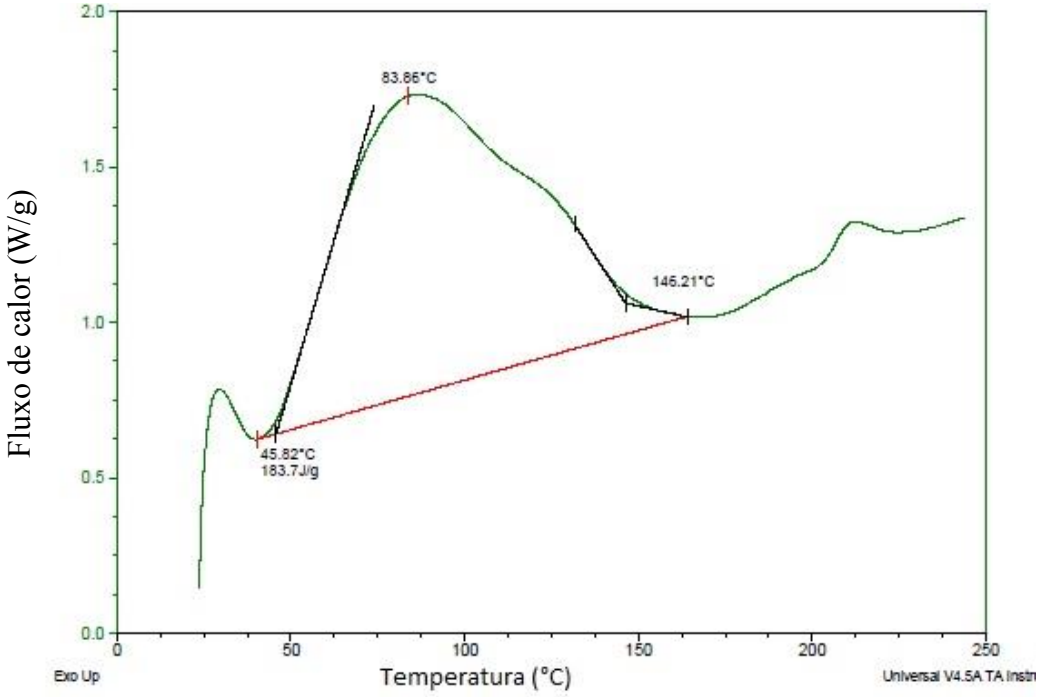
Fonte: Autoria própria.

4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial

As Figuras 40 a 43 apresentam as curvas de DSC da resina furfurílica e das amostras de resina furfurílica com 0,1; 0,5 e 1,0% de NTC. A Tabela 12 apresenta os principais eventos térmicos encontrados nas curvas de DSC.

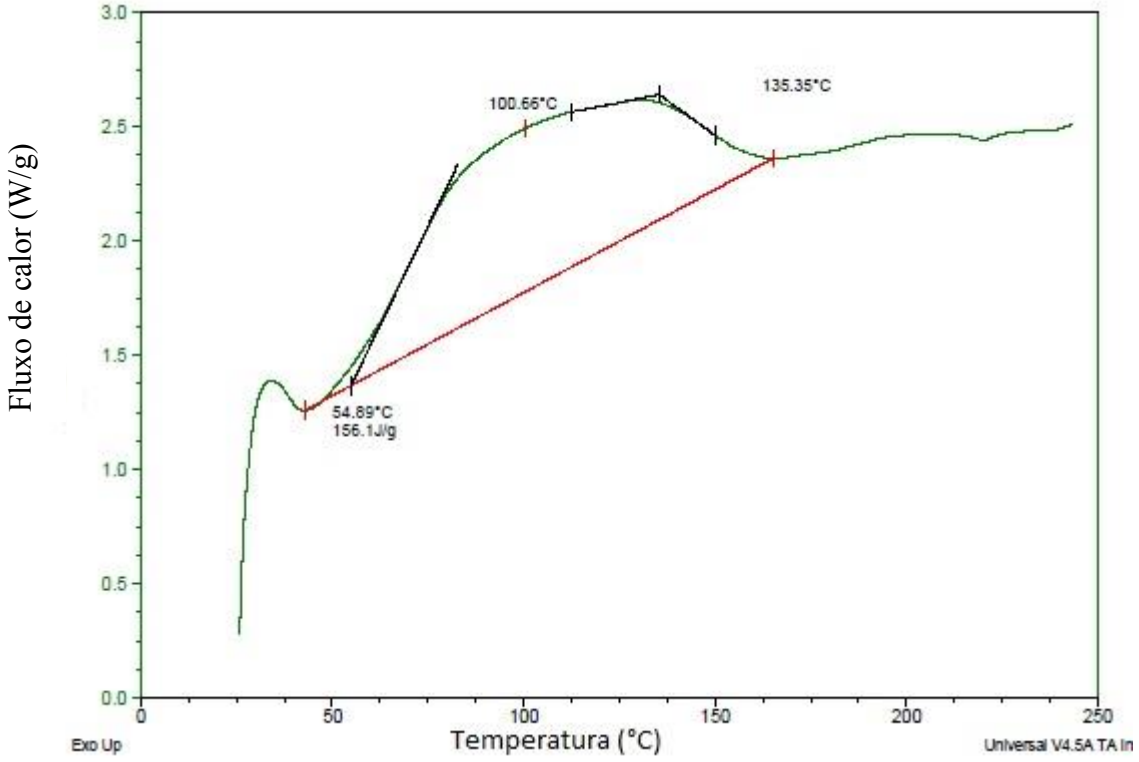
As curvas de DSC e a Tabela 12 mostram que a temperatura *onset* (início de cura extrapolado) aumenta com a introdução dos NTC, com exceção da amostra com teor de 1,0% de NTC (46°C-70°C). Esse comportamento sugere que possivelmente os NTC retardam o processo de cura ou dificultam a formação das ligações cruzadas. O mesmo comportamento é observado para a temperatura de pico (84°C a 117°C). Já a entalpia diminui com a introdução dos NTC até o valor de 1,0%. Isto pode estar relacionado ao fato dos NTC atuarem como catalisadores da reção de cura e reduzirem a exotermina da reação, promovendo uma cura mais controlada. A maior entalpia apresentada pela resina com 1,0% de NTC pode estar relacionada à sua menor viscosidade, o que possivelmente aumenta a sua exotermia de reação de cura devido a maior presença de monômeros livres e cadeias com baixa massa molar. Ou ainda ao fato, desta concentração de NTC não atuar mais como catalisador da reação, voltando à mesma a ser muito exotérmica.

Figura 40 - Curva de DSC resina furfurílica com 0% de NTC.



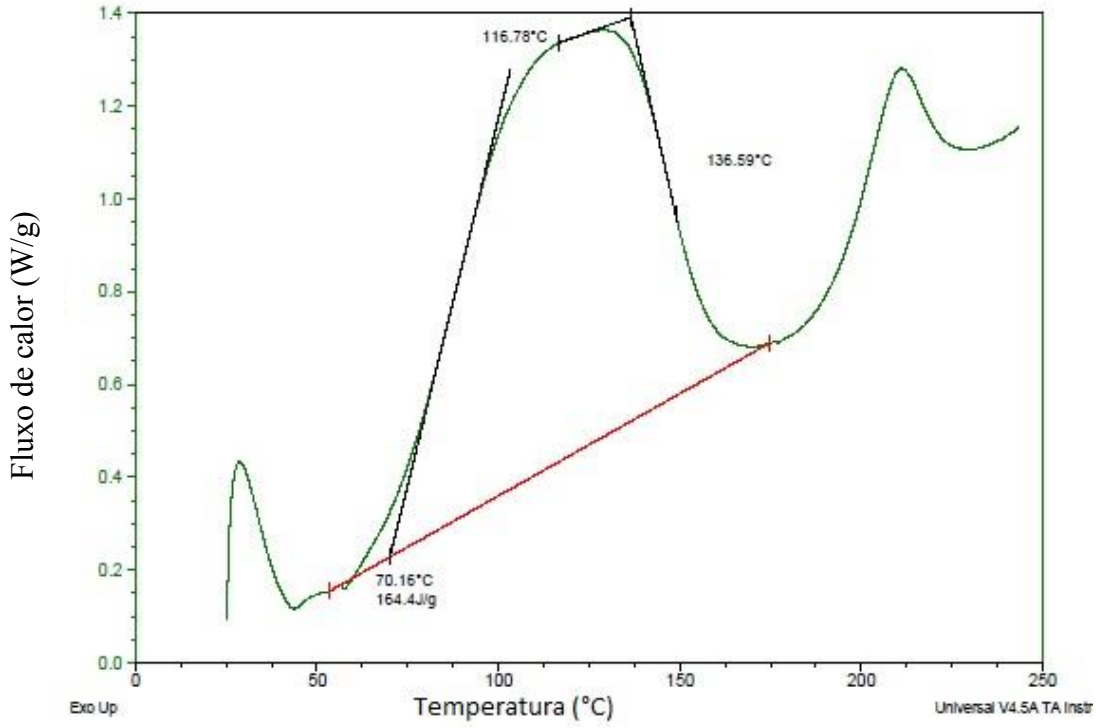
Fonte: Autoria própria.

Figura 41- Curva de DSC resina furfurílica com 0,1% de NTC.



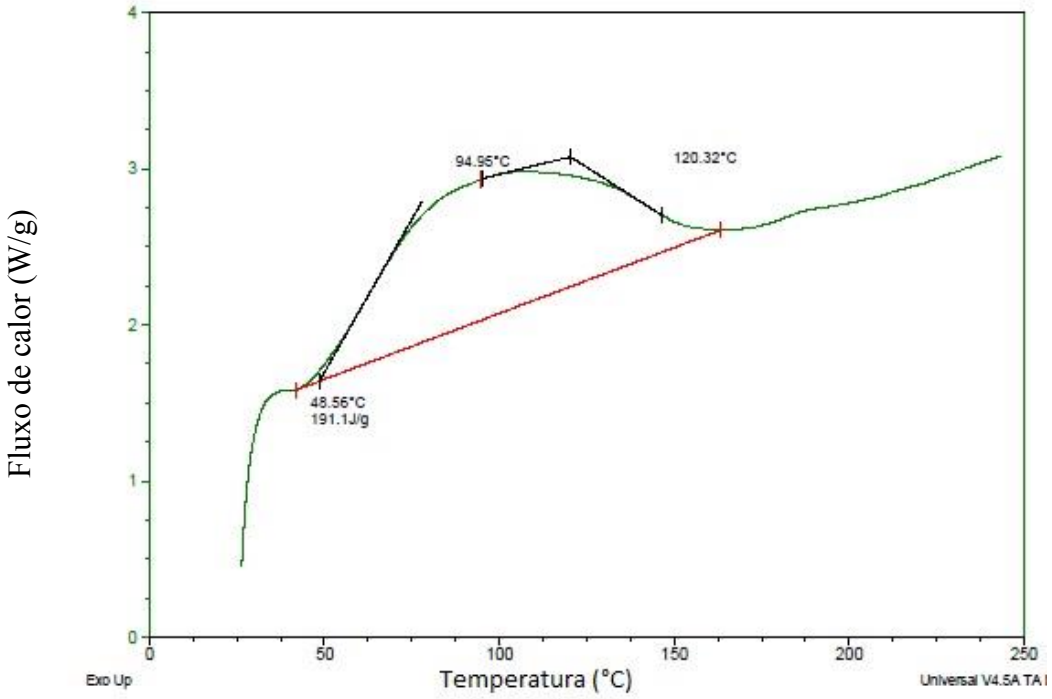
Fonte: Autoria própria.

Figura 42 - Curva de DSC resina furfurílica com 0,5% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 43 - Curva de DSC resina furfurílica com 1% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 12- Dados obtidos das análises de DSC para as amostras de resina furfurílica e de resina com diferentes concentrações de NTC.

% de NTC	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)	-ΔH (J/g)
0	46	84	146	184
0,1%	55	101	135	156
0,5%	70	117	137	164
1,0%	48	94	120	191

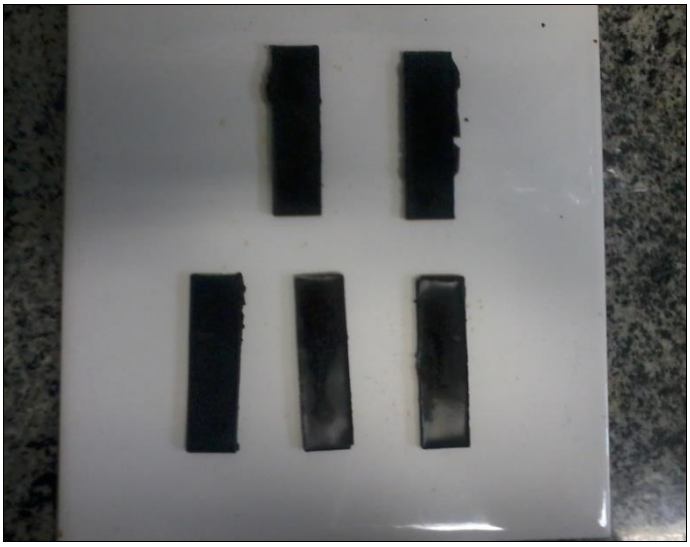
Fonte: Autoria própria.

4.7 RESINA CURADA

A Figura 44 apresenta os corpos de prova (cdp's) obtidos após a cura da resina furfurílica. Todos os cdp's observados na Figura 44, não possuem nanotubos de carbono, e serão utilizados como referência para posteriores análises.

Pode-se notar visualmente uma boa homogeneidade no material obtido e com superfície lisa, sem bolhas, o que é característico da resina furfurílica monolítica. Desta forma os resultados de inspeção visual estão satisfatórios.

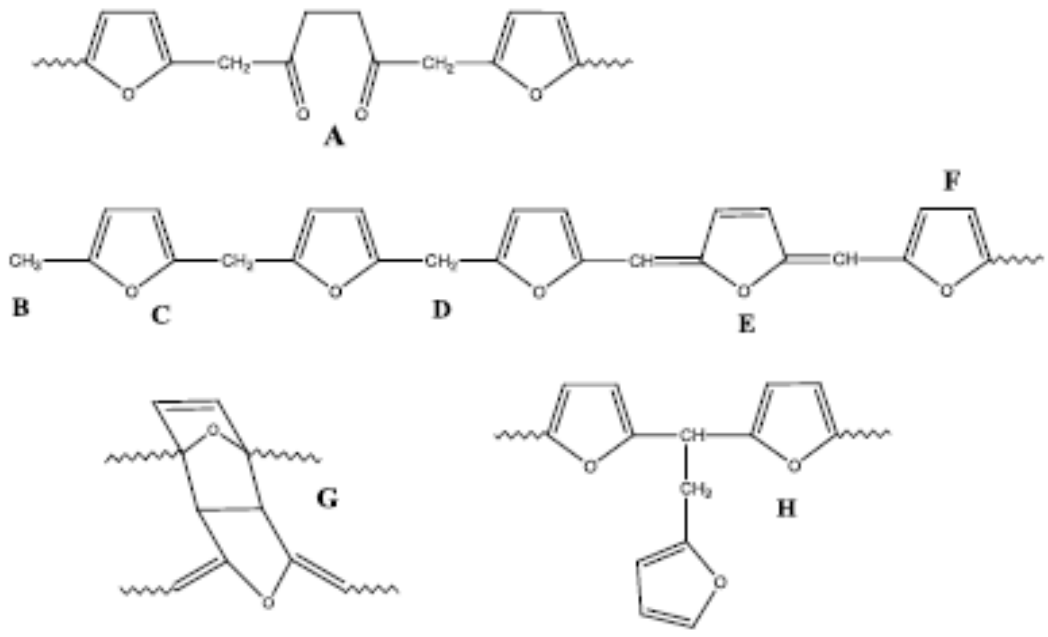
Figura 44- Cdp's obtidos após cura.



Fonte: Autoria própria.

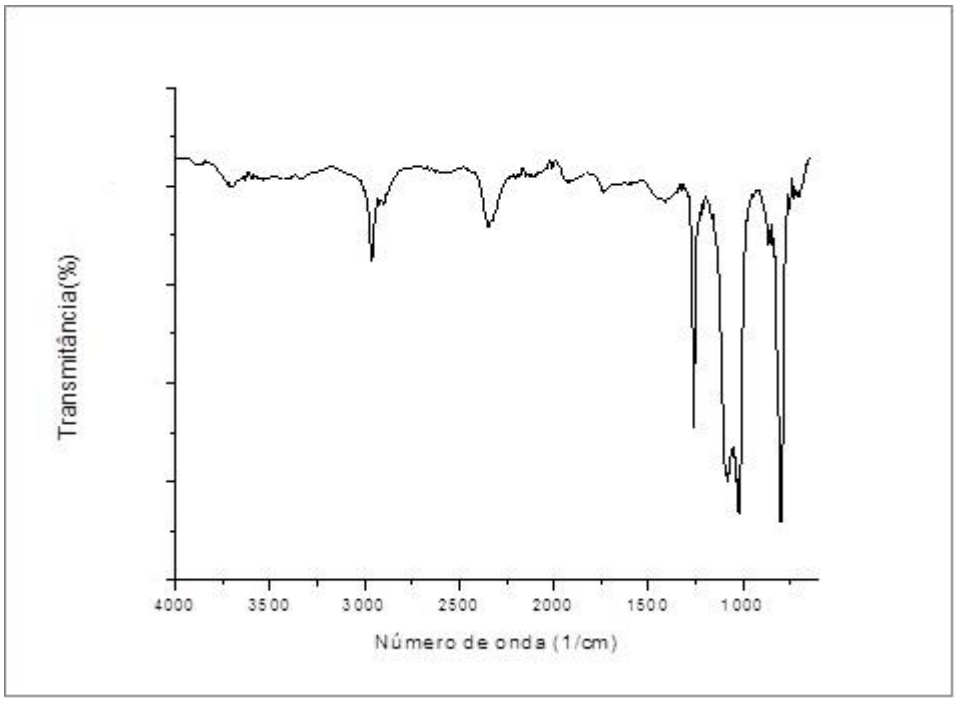
As Figuras 46 e 47 apresentam os espectros de FT-IR das amostras de resina furfurílica curada. Da mesma forma como ocorreu nos espectros das resinas líquidas com diferentes porcentagens de NTC, nas curadas os espectros foram muito semelhantes, no entanto, nesse caso para as amostras com NTC observa-se que as bandas em torno de 2500 cm^{-1} desapareceram e as em torno de 1500 cm^{-1} se tornaram mais evidentes. Na comparação geral com a resina líquida observa-se que no espectro da resina curada, há uma redução na intensidade de todas as bandas. As bandas que podem ser destacadas são as: 793 cm^{-1} característica do anel furano 2,5-dissubstituído (letra C na Figura 42); 1004 cm^{-1} atribuída ao νC-O do anel furano; 1260 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos =C-O-C pertencente ao anel furano 2-substituído e a banda fraca em torno de 2925 cm^{-1}, sugerindo a presença de grupos metilênicos (letra D na Figura 45) (GANDINI, 1996; OISHI, 2013).

Figura 45 – Modelos das estruturas encontradas na resina furfurílica: (A) grupos carbonilas; (B) grupo metil terminal; (C) carbonos 2,5; (D) pontes metilênicas; (E) conjunção da cadeia; (F) carbonos 3,4; (G) reação de Diels-Alder; (H) ramificação.



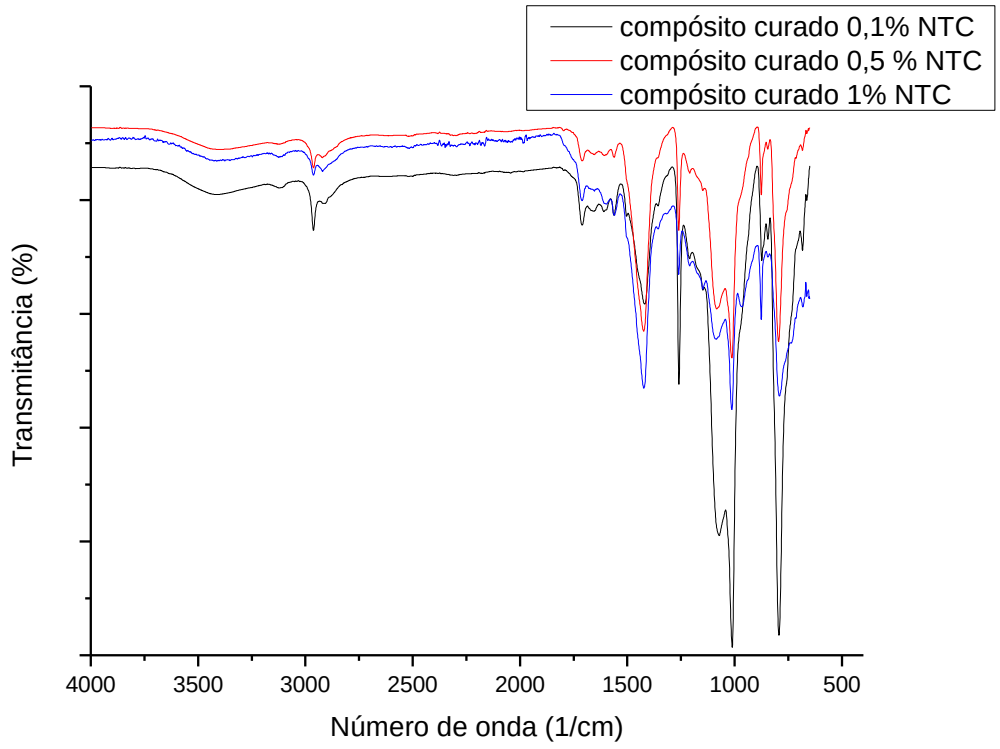
Fonte: Oishi (2013).

Figura 46- Espectro de FT-IR da resina furfurílica curada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 47- Espectro de FT-IR da resina furfurílica com NTC curada.



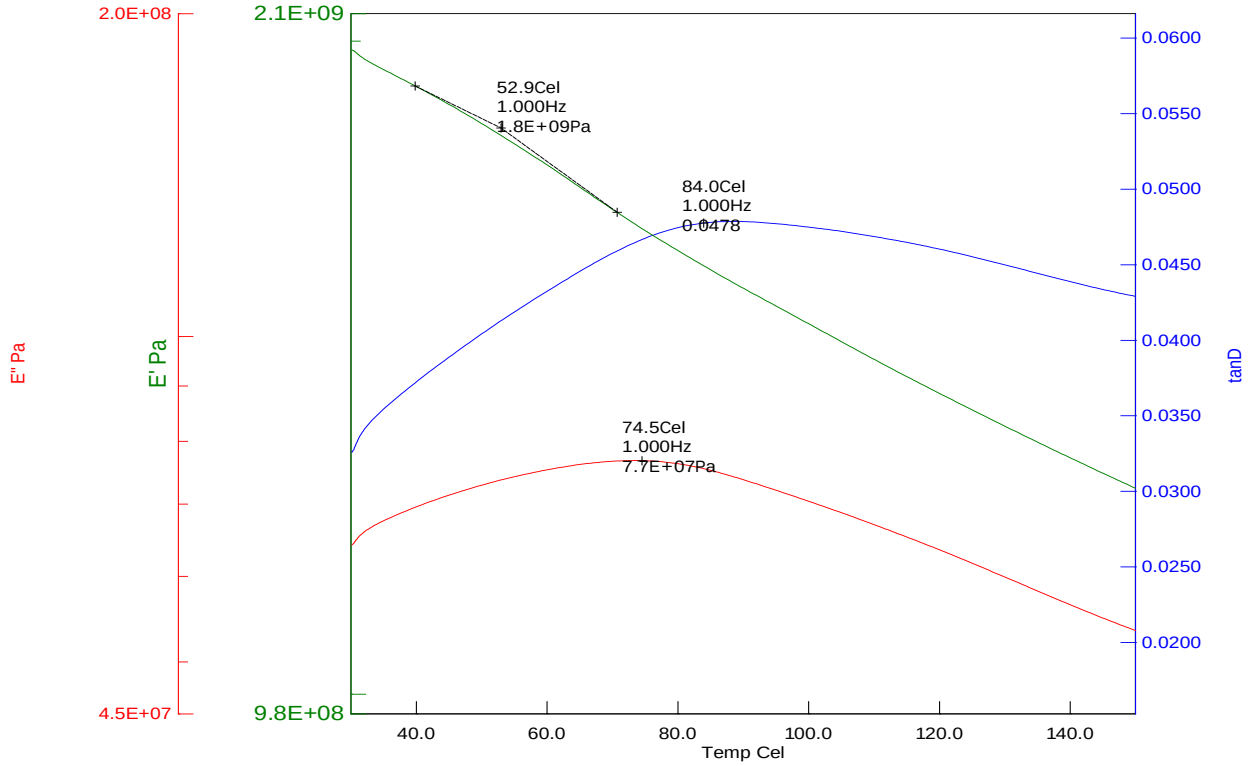
Fonte: Autoria própria.

4.8 DMA DAS AMOSTRAS CURADAS

As Figuras 48 a 51 apresentam os resultados da análise dinâmico-mecânica realizadas nos compósitos de resina furfurílica pura e com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono. As curvas de DMA obtidas não são convencionais, obsevando-se um decaimento contínuo do módulo elástico e picos pouco definidos em E" e tan delta. Assim, no presente trabalho optou-se por determinar a Tg dos compósitos pelo pico em tan delta.

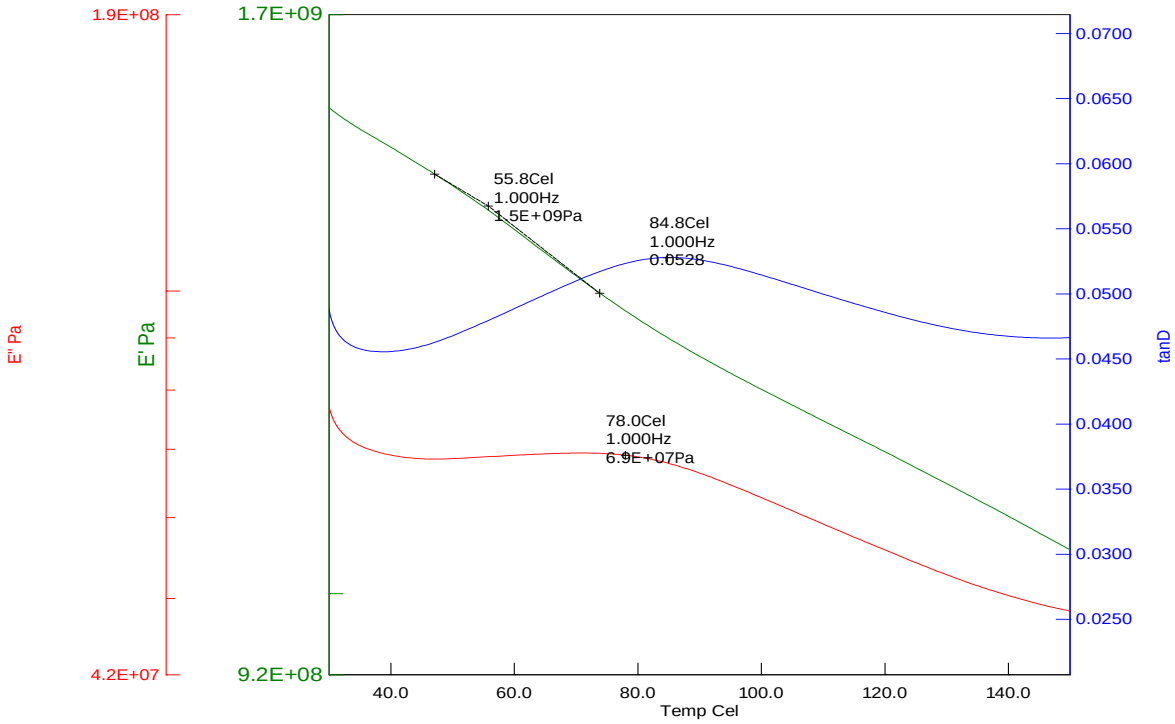
Pode-se observar que a Tg dos compósitos aumenta com a introdução de NTC. Isto indica que os NTC, além de atuarem como catalisadores de reação (como visto pelas análises de DSC), eles aumentam a reticulação do sistema e dificultam a mobilidade da cadeia polimérica aumentando consequentemente o valor da temperatura de transição vítrea.

Figura 48 - Curvas de DMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC.



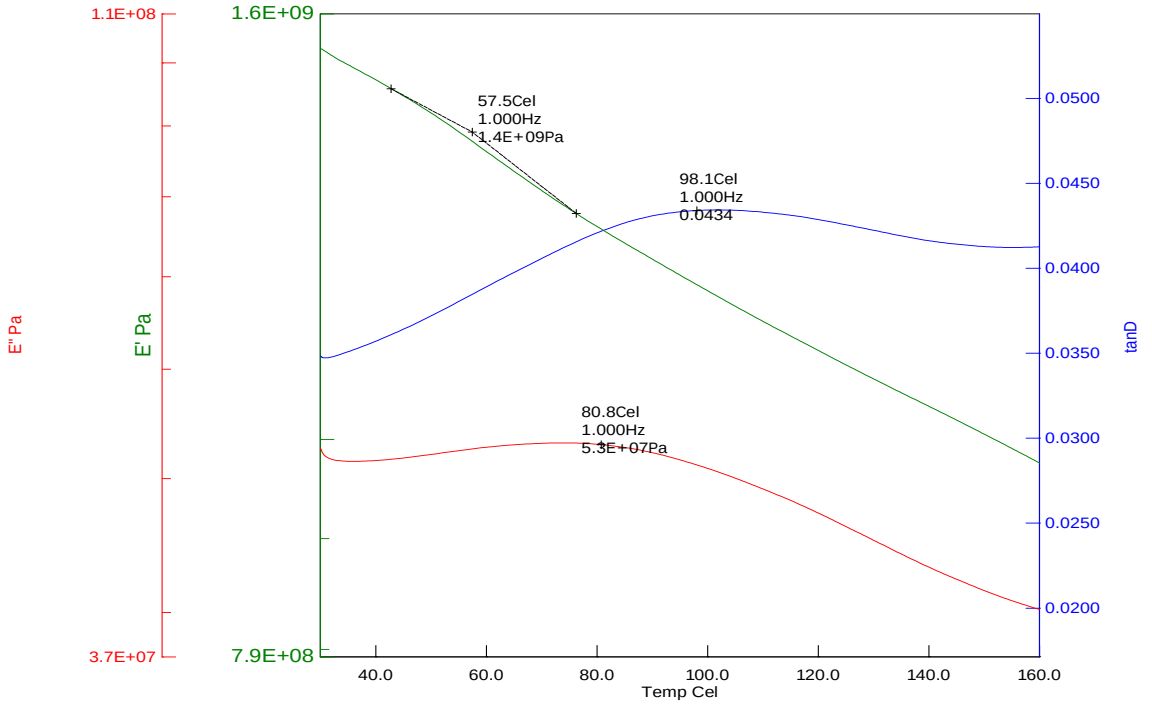
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Curvas de DMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC.



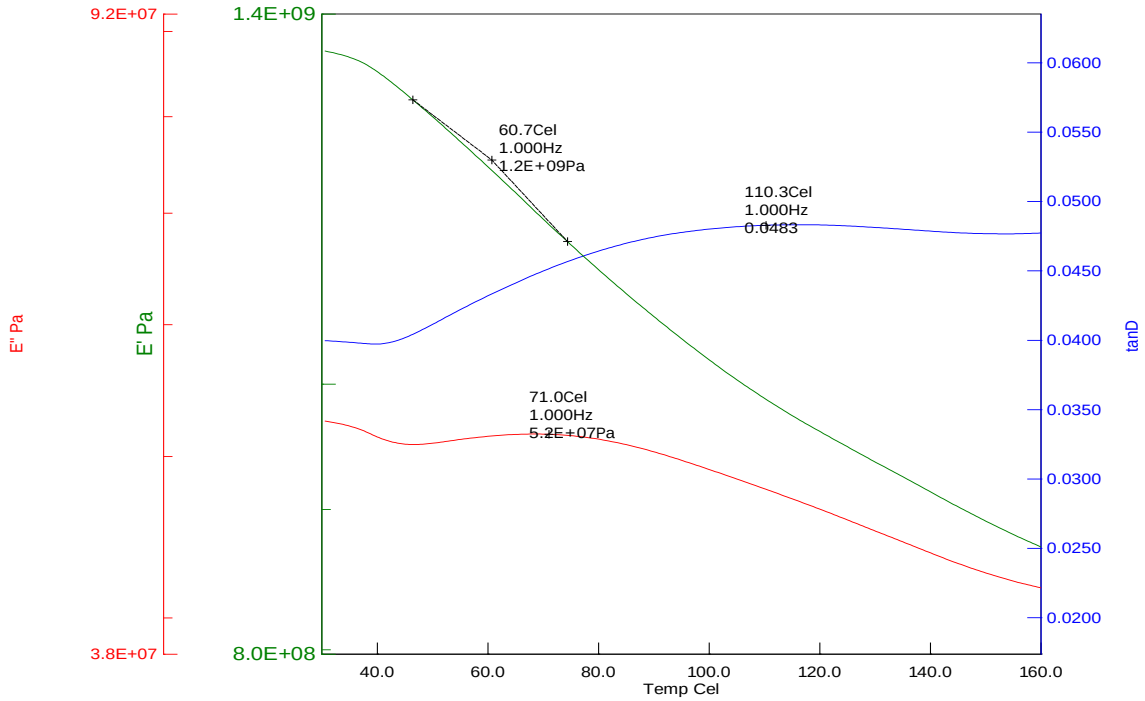
Fonte: Autoria própria.

Figura 50 - Curvas de DMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 51 - Curvas de DMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13- Dados obtidos das análises de DMA.

Porcentagem de NTC	**Transição vítrea (Tg)**
0%	84 °C
0,10%	85°C
0,50%	98°C
1,0%	110°C

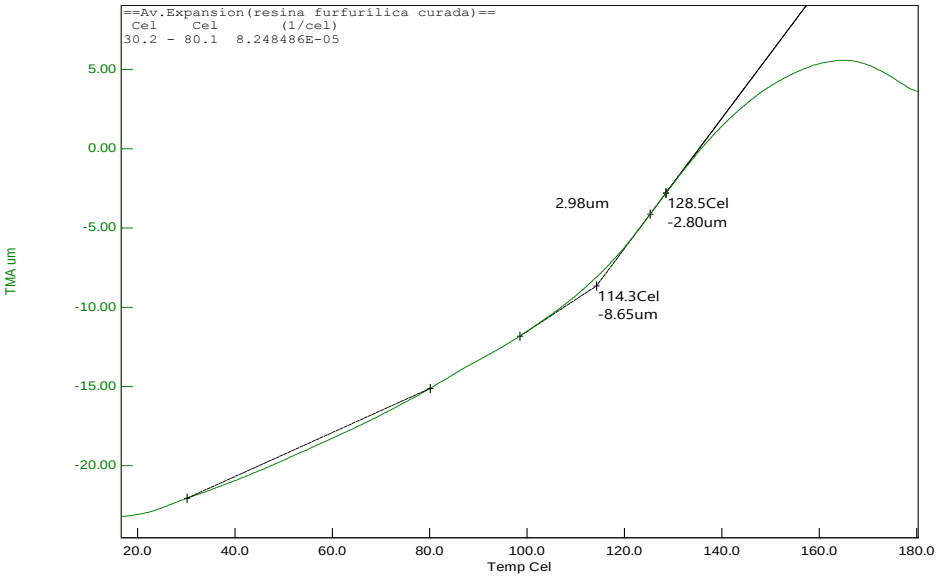
Fonte: Autoria própria.

4.9 TMA DAS AMOSTRAS CURADAS

As Figuras 52 a 55 apresentam os resultados da análise termomecânicas realizadas nos compósitos curados de resina furfurílica e com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono. As curvas de TMA obtidas mostram o efeito da Tg, estando bem nítida e descrecente com o aumento da porcentagem de NTC. Além disso, observa-se que os perfis térmicos determinados pela técnica de TMA dos compósitos nanoestruturados curados são semelhantes. Com o aumento de temperatura verifica-se uma ligeira dilatação do material (CONEJO, 2015).

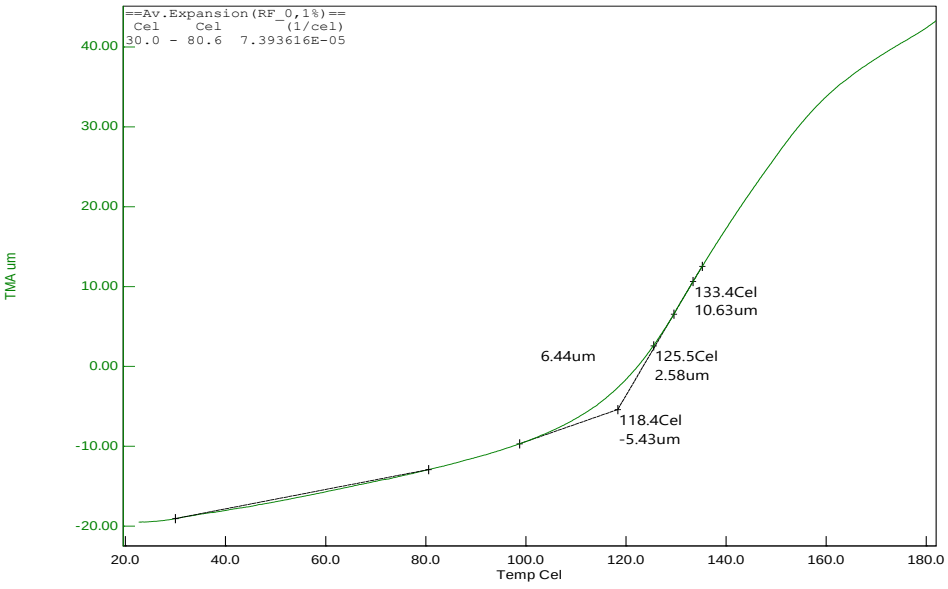
A Tabela 14 apresenta os valores de α e Tg encontrados para as amostras curadas em uma faixa de temperatura de 30 à 80°C, para todas as amostras analisadas. Desta forma observa-se uma variação do α entre 5,18 e 8,24.10^{-5}/°C, o que mostra que a adição de NTC praticamente não afeta o coeficiente de expansão térmico linear das amostras curadas. Valores encontrados na literatura indicam que para carbono vítreo monolítico, o coeficiente de expansão térmica apresenta valores na ordem de 2.10^{-6}/°C (FERRARI, REZENDE, 1998).

Figura 52 - TMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC.



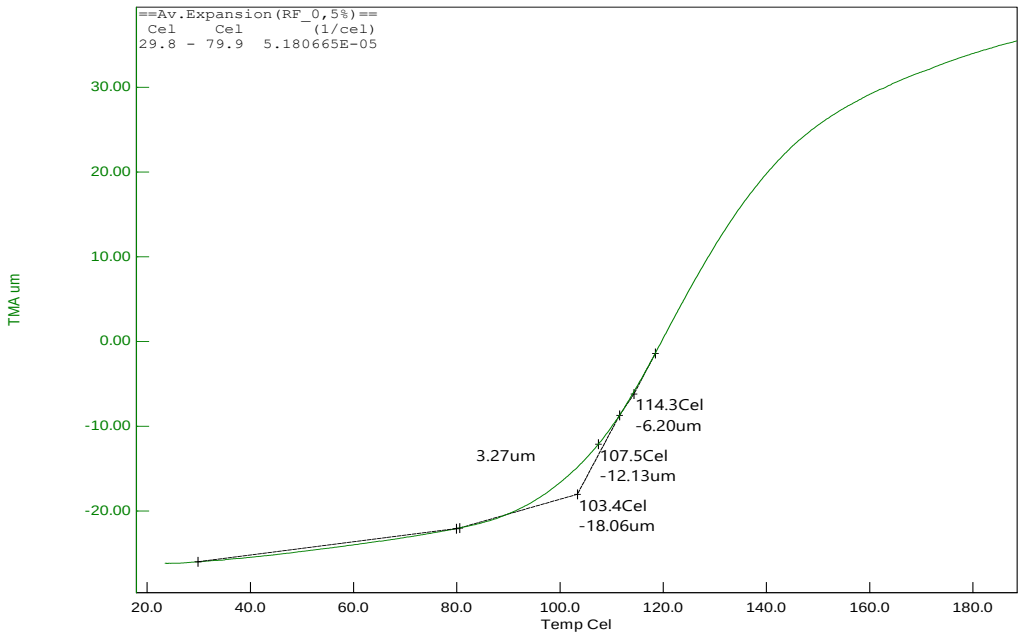
Fonte: Autoria própria.

Figura 53 - TMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC.



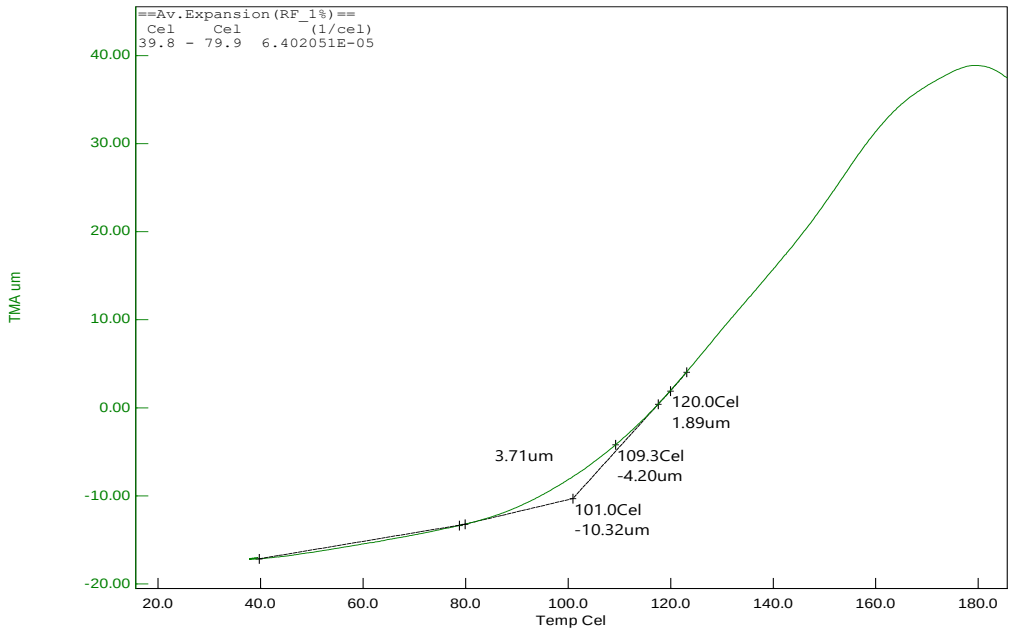
Fonte: Autoria própria.

Figura 54 - TMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 55 - TMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 14 – Tg e α encontrados para as amostras curadas.

Porcentagem de NTC	Transição vítrea (Tg)	**α (de 30 a 80°C°) (10^{-5}/°C)**
0%	114 °C	8,24
0,10%	118°C	7,39
0,50%	103°C	5,18
1,0%	101°C	6,40

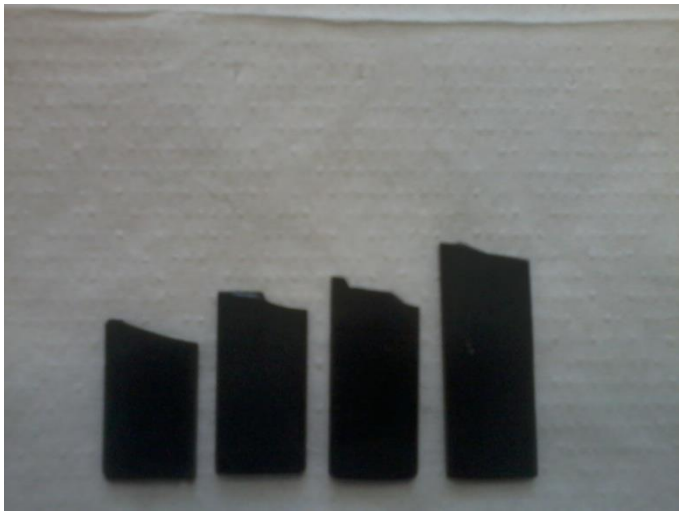
Fonte: Autoria própria.

Existe uma discrepância entre os resultados de Tg obtidos por DMA e por TMA. Por DMA observa-se que a Tg aumenta com a adição do NTCs, já pela análise de TMA a Tg diminui com a introdução dos NTCs. Tal conflito pode ser explicado pela dificuldade em se determinar a Tg pelo método de DMA, uma vez que as curvas não ficaram muito bem definidas (quase não se observa a formação do pico em tan delta). Sendo assim, a técnica de TMA se mostrou mais confiável para determinação da Tg no presente estudo.

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O aspecto visual das amostras segue ilustrado na Figura 56, que por sua vez foram fraturadas com o intuito de observar de maneira completa o seu interior.

Figura 56 - Compósitos fraturados para análise microscópica.

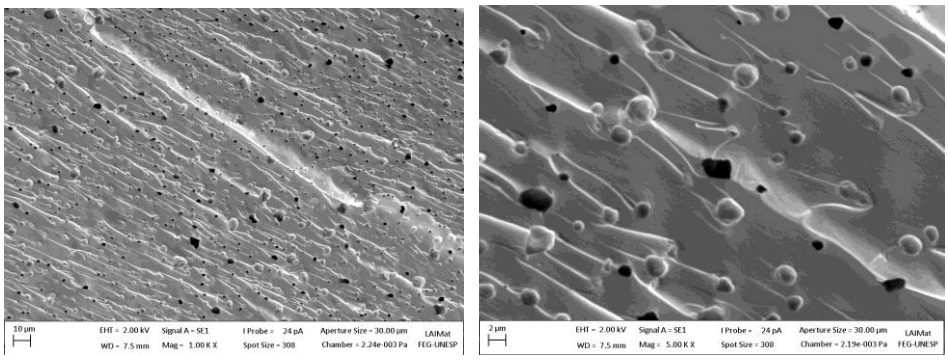


Fonte: Autoria própria.

Observando macroscopicamente as amostras nota-se que estes são bem homogêneas e de coloração semelhante. No entanto a resina que apresentava maior viscosidade (0,5% NTC) apresentou regiões de porosidade que podiam ser vistas a olho nu. As amostras estão distribuídas na Figura 56 na ordem crescente, sendo a primeira da esquerda com 0% de NTC e a primeira da direita com 1,0% de NTC.

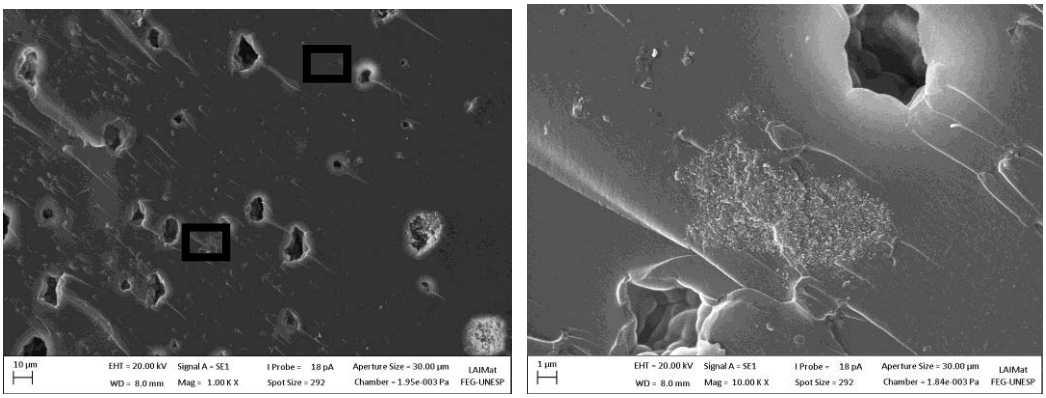
As imagens obtidas por MEV para as amostras curadas estão ilustradas nas Figuras 57 a 60.

Figura 57 - MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0% NTC) curado.



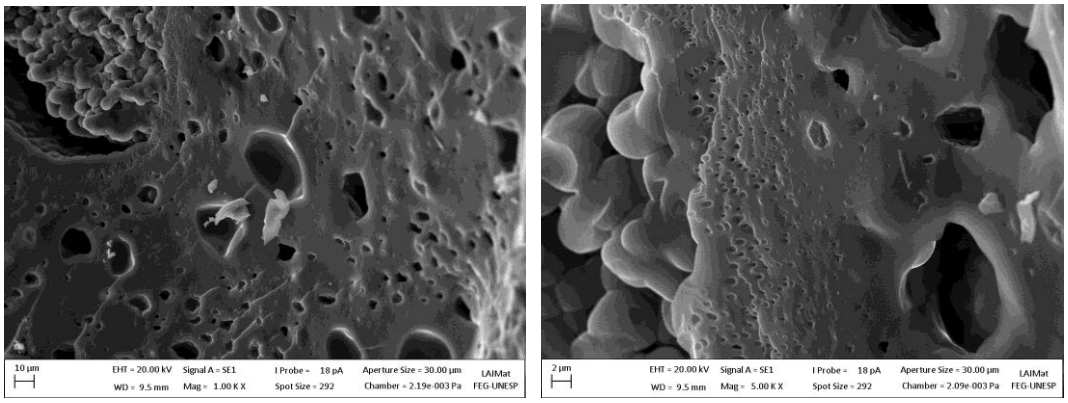
Fonte: Autoria própria.

Figura 58- MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0,1% NTC) curado.



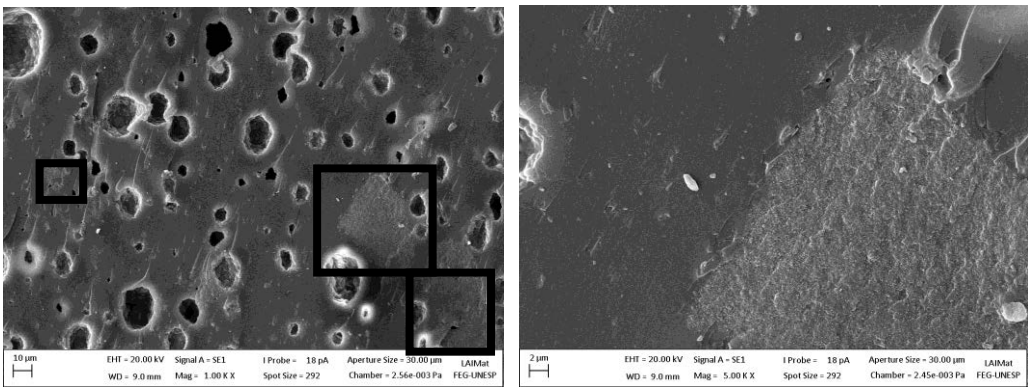
Fonte: Autoria própria.

Figura 59- MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0,5% NTC) curado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 60- MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 1% NTC) curado.



Fonte: Autoria própria.

Os retângulos pretos ilustram as regiões onde se observam os NTC.

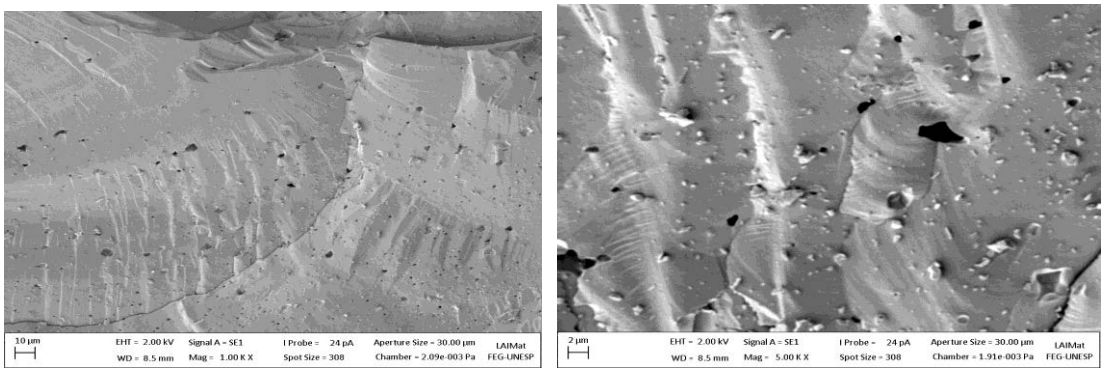
Através dos resultados obtidos percebe-se que os NTC foram incorporados à resina de maneira heterogênea, sendo observadas ilhas de NTC na extensão do compósito, o que fica evidente na comparação das imagens das Figuras 57, 58 e 60. Além disso, dessas mesmas imagens pode-se verificar que essas ilhas crescem e são mais distribuídas conforme a porcentagem de NTC é aumentada.

Por fim, observa-se também que a porosidade do compósito com 0,5 % de NTC (Figura 59) é maior, o que comprova discussões anteriores relacionadas a alta viscosidade e como ela interfere no processamento dos compósitos, tornando-os ruins.

As imagens obtidas no MEV para as amostras carbonizadas estão ilustradas nas Figuras 61 e 62. Para as amostras carbonizadas percebe-se a diminuição do tamanho dos poros, o que já era esperado devido às perdas de voláteis que ocorrem no tratamento térmico

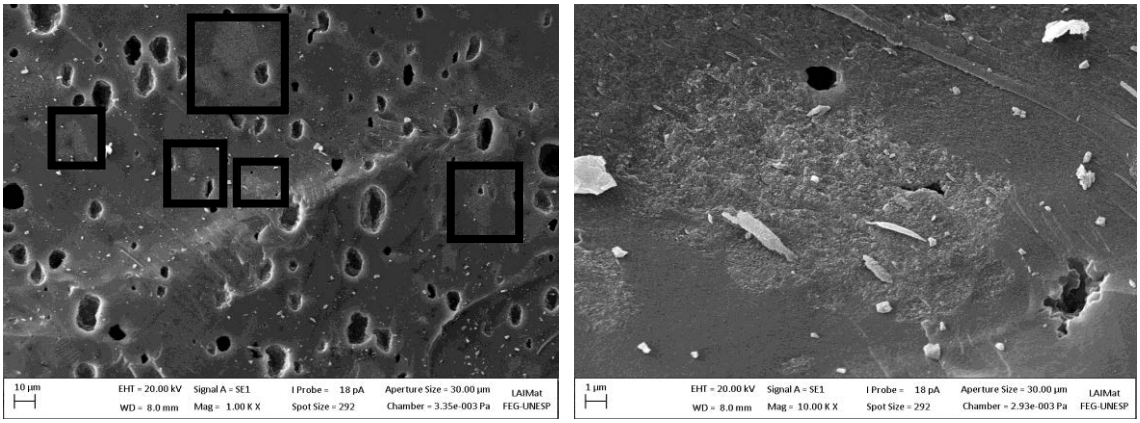
até 1000 °C. Além disso, observa-se um aspecto de fratura diferente, entre as Figuras 57 e 61, sendo a amostra carbonizada de aspecto mais frágil, o que é característico de um compósito cerâmico. As demais observações são similares as das amostras curadas, em relação à variação de porcentagem de NTC.

Figura 61- MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 0% NTC) carbonizada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 62- MEV das amostras do compósito (resina furfurílica com 1% NTC) carbonizada.



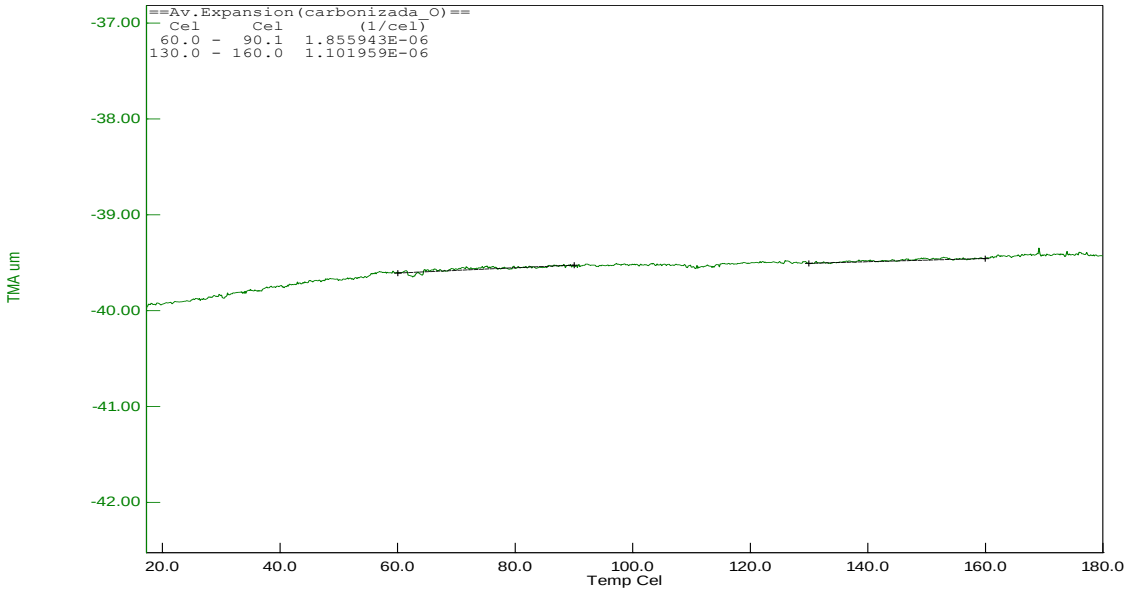
Fonte: Autoria própria.

4.11 TMA DAS AMOSTRAS CARBONIZADAS

As Figuras 63 a 66 apresentam os resultados das análises termomecânicas realizadas nos compósitos carbonizados de resina furfurílica e com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono. As curvas de TMA obtidas mostram que para os compósitos carbonizados não ocorre dilatação do material, tendo em vista que ele foi carbonizado em altas temperaturas. Os valores de α quando analisados em duas faixas de temperatura, em

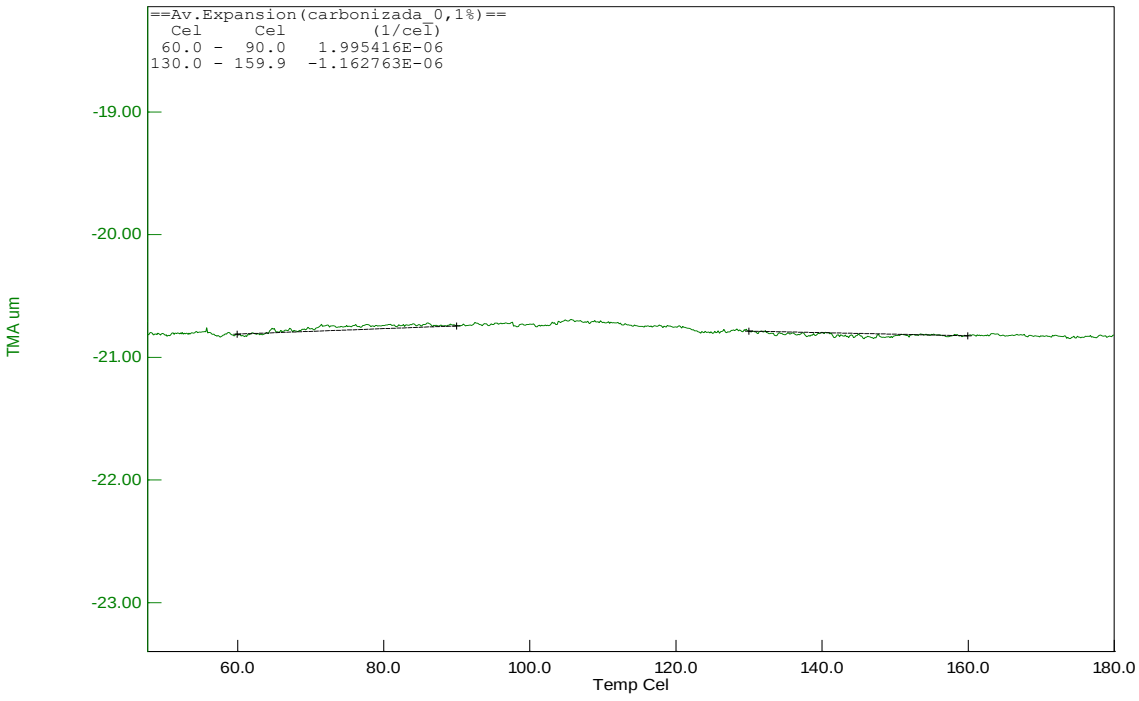
sua grande maioria, conforme Tabela 15, não apresentem variações relevantes, reforçando ainda mais o comportamento estável esperado e relatado em literatura para compósitos carbonizados.

Figura 63 - TMA compósito resina furfurílica com 0% de NTC carbonizada.



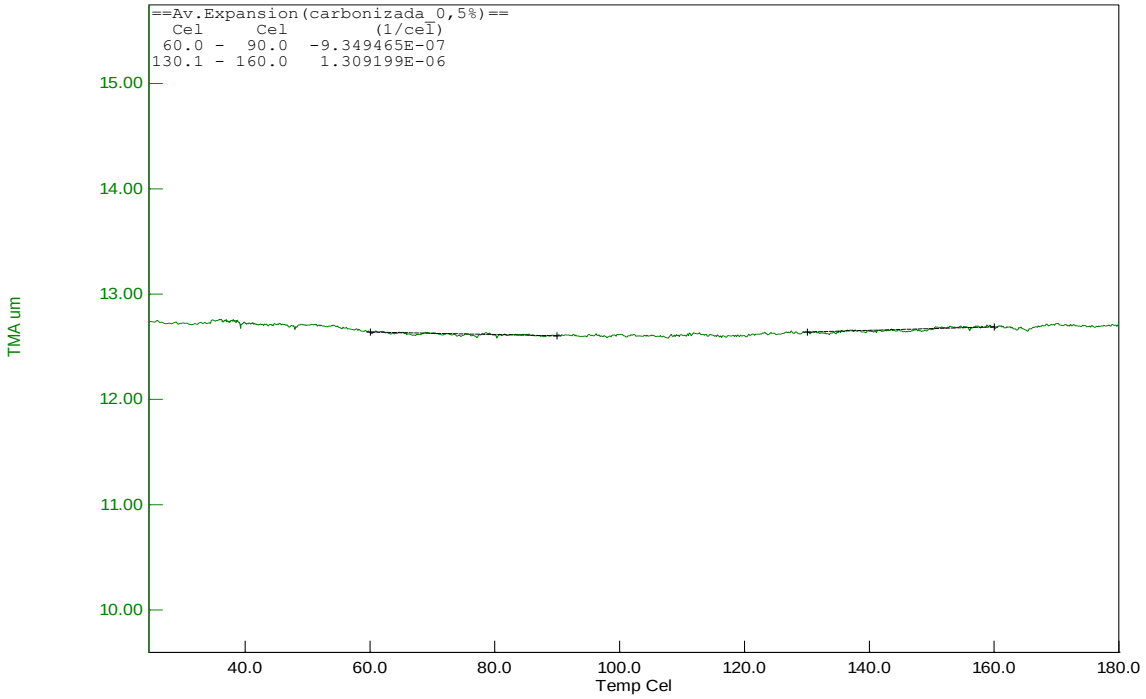
Fonte: Autoria própria.

Figura 64 - TMA compósito resina furfurílica com 0,1% de NTC carbonizada.



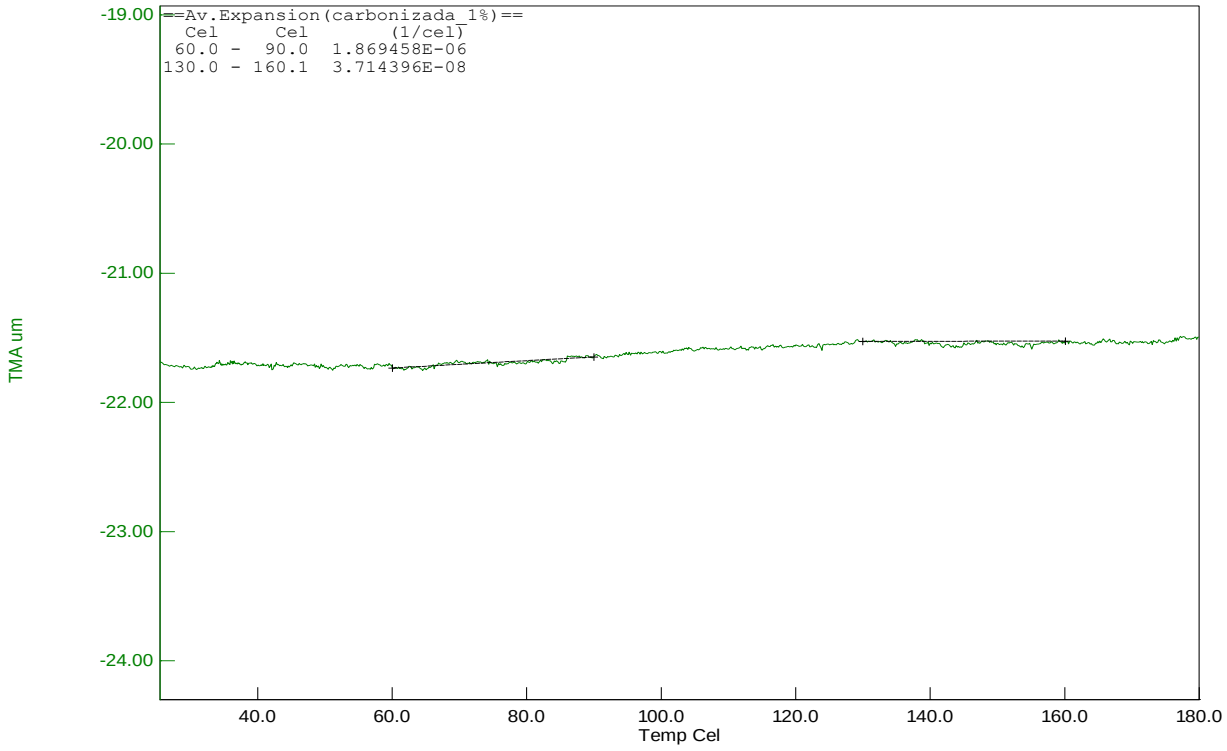
Fonte: Autoria própria.

Figura 65 - TMA compósito resina furfurílica com 0,5% de NTC carbonizada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 66 - TMA compósito resina furfurílica com 1% de NTC carbonizada.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Dados de α encontrados para as amostras carbonizadas em duas faixas de temperatura.

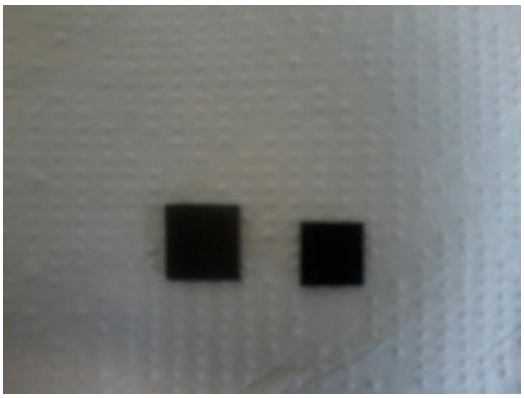
Porcentagem de NTC	α (de 60 a 90°C°)	α (de 130 a 160°C°)
0%	1,85 10^{-6}/°C	1,10 10^{-6}/°C
0,10%	1,99 10^{-6}/°C	1,16 10^{-6}/°C
0,50%	9,37 10^{-7}/°C	1,30 10^{-6}/°C
1,0%	1,86 10^{-6}/°C	3,71 10^{-8}/°C

Fonte: Autoria própria.

4.12 ENSAIOS ELÉTRICOS- 4 PONTAS

Conforme mencionado no procedimento experimental às amostras confeccionadas para a realização dos ensaios elétricos tinham que ter dimensões bem definidas, principalmente em relação à espessura, pois isso era um fator determinante para realização do ensaio de quatro pontas. A Figura 67 ilustra os cdp's obtidos.

Figura 67 – Compósitos obtidos para o ensaio elétrico. Cdp curado (esquerda) e carbonizado (direita).

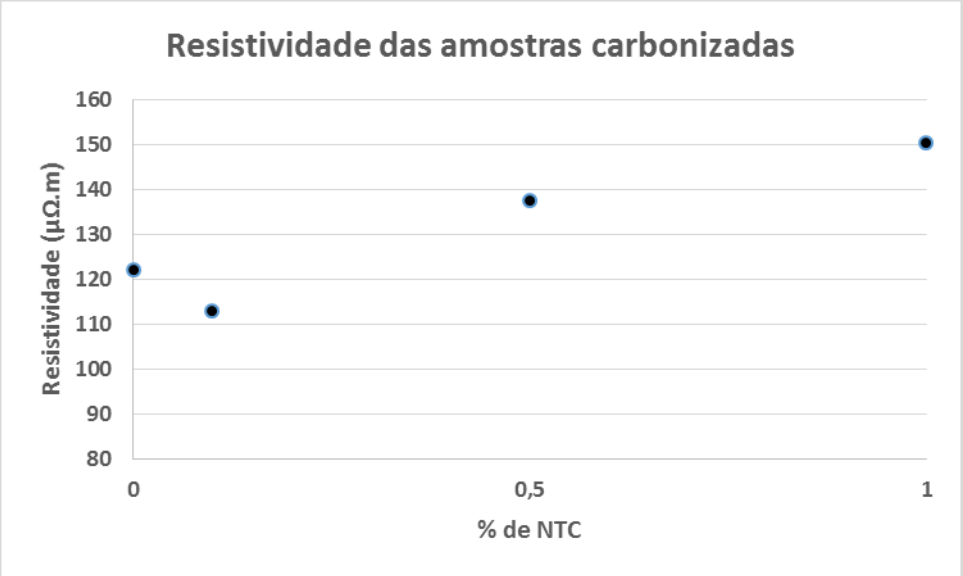


Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado percebe-se a diminuição de dimensões no cdp após a carbonização, tal fato deve-se a liberação de voláteis no processo de carbonização e ao rearranjo estrutural do compósito até então polimérico. Após a carbonização o compósito se torna cerâmico sendo caracterizado como compósito carbono/carbono.

A Figura 68 ilustra os resultados obtidos no ensaio elétrico realizado.

Figura 68- Resistividade obtida para diferentes porcentagens de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados encontrados para as análises elétricas do material carbonizado convergiram com o encontrado na literatura, sendo entre 35 e 140 μΩ.m (FERRARI,REZENDE, 1998).No entanto, esperava-se uma diminuição da resistividade conforme aumento da porcentagem de NTC, o que ocorreu somente no cdp com 0,1% de NTC.

Para os demais, duas análises podem ser feitas: o cdp com 0,5% apresentou viscosidade elevada no decorrer do processamento e que ficou evidente através das análises de MEV realizadas, onde se observou uma maior proporção de poros, desta forma a condutividade pode ter sido prejucada devido aos espaços vazios do material. Já para o cdp com 1% de NTC, levando em conta as análises térmicas, tudo indica que o limite de percolação foi atingido, desta forma o comportamento elétrico se encontra fora do esperado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, podem ser listadas as seguintes considerações finais:

- A rota estabelecida para síntese da resina furfurílica foi eficaz só para a qual possuía 0% de NTC, já que foi obtida uma viscosidade baixa o que é ideal para fabricação de compósitos.
- Para as demais porcentagens de NTC não foi possível utilizar a mesma rota, já que os NTC adicionados à síntese serviram como catalisadores da mesma. Desta forma a reação de síntese se tornou mais exotérmica e levou menos tempo para ocorrer,tornando a viscosidade da resina mais elevada e a síntese menos controlada.
- A quantidade de hidróxido de amônio utilizado foi suficiente para conferir a resina com 0% de NTC um caráter neutro.
- Os espectros de FT-IR também estão condizentes com a literatura, indicando que a resina foi obtida com sucesso.
- Os espectros de FT-IR para a resina líquida e curada mostram-se diferentes, sendo que na curada as bandas possuem menor intensidade, como já era esperado.
- Os espectros para resina líquida e curada com diferentes porcentagens de NTC foram muito próximos, apresentando bandas similares.
- A funcionalização dos nanotubos de carbono foi efetiva, pois além do aspecto visual destes terem se tornado diferente, o espectro de FT-IR e a análise de TGA confirmam a presença dos grupos funcionais inseridos.
- A análise de MEV mostra que os nanotubos ficaram dispersos em forma de ilhas e que quanto mais viscosa a resina mais poros possuirá o compósito.
- As análises de TMA comprovam que o compósito após carbonização não apresenta coeficiente de expansão linear significante, o que comprova o seu caráter estável, quando comparado com o compósito curado.
- Os ensaios elétricos demostraram que o compósito carbonizado apresenta maior condutividade que o compósito curado.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo para aperfeiçoar a dispersão dos NTC na resina furfurílica, bem como controlar de maneira mais efetiva a sua viscosidade quando sintetizada com os NTC *in situ.*
- Estudo reológico para comprovar o limite de percolação dos compósitos nanoestruturados.
- Estudos de comportamento mecânico (flexão) do compósito nanoestruturado.
- Estudos voltamétricos para análises da empregabilidade de compósitos nanoestruturados como eletrodos.
- Estudos de morfologia dos compósitos nanoestruturados.

REFERÊNCIAS

AJAYAN, P.M. et al. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v. 226, p. 364-371, 1994.

ANTUNES E. F. **Estudo de Nanotubos de Carbono como fonte de elétron na geração de plasmas.** 2007. f. 193. Tese de Doutorado - INPE, São José dos Campos, 2007.

ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, **Carbon,** v. 44, p. 2202-2211, 2006.

AWASTHI, K.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1616-1636, 2005.

BANSAL, D.; PILLAY, S.; VAIDYA, U. Nanographite-reinforced carbon/carbon composites. **Carbon**, v.55, p.233-244, 2013.

BEKYAROVA, E. et al. Applications of funcionalized Singlewalled Carbon Nanotubes, **American Chemical Society**, v. 49(2), p. 936, 2004.

BENTO, M. S. **Estudo cinético da pirólise de precursores de materiais carbonosos**. 2004. 215 f. Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

BERTARIONE, S. et al. Micro-FT-IR and micro-raman studies of a carbon film prepared from furfuryl alcohol polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B Letters**, v.113, p10571-10574, 2009.

BERTHOLDO, R. **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos.** 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2001.

BOKOBZA, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review, **Polymer**, v. 48, p. 4907-4920, 2007.

BOTELHO, E. C. **Compósitos Aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial.** 2002. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C. et al. Synthesis of polyamide 6/6 with simultaneous impregnation of cables of carbon fibers, **Macromolecules,** v. 34 (10), p. 3367-3375, 2001.

BOTELHO, E. C. **Processamento e Caracterização de Compósitos de Resina Fenólica com Nanotubos de Carbono com Aplicações Aeroespaciais** - 2011. 179f. Tese (Livre-Docência em Processamento de Compósitos) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BOTELHO, E. C. et al. Dispersing Carbon Nanotubes in Phenolic Resin using an Aqueous Solution, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22 (11), p. 2040-2047, 2011.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2007, p.448.

CARBALLEIRA, P. **Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites**. Tese de doutorado, Technischen Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Alemanha, 2010.

CARPIO, D. C. F. del. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. Dissertação de Mestrado. PUC Rio – Pontifícia Universidade Católica – 2009.

CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecâmico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. Química Nova. v.28, n.2, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000200017>. Acesso em: 10 Outubro. 2016.

CAUSSE N., et al. New bonded assembly configuration for dynamic mechanical analysis of adhesives, **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 46, p. 1-6, 2013.

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, p.391-399, 2010.

CONEJO, L. S. **Obtenção e Caracterização Térmica de Compósitos Nanoestruturados de Resina Fenol-Furfurílica/CNT**. 2015. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. de. Resinas bismaleimidas: obtenção e potencial de aplicação no setor aeroespacial, **Ciência e Tecnologia**, Piracicaba, v.9, p.97-108, 2001.

COSTA, P. F. R. **Estudo das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do compósito poli (fluoreto de vinilideno)/nanotubos de carbono**. Tese de Mestrado. Universidade do Minho. Escola de Ciências (2009).

COX, B. J.; HILL, J. M. Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes, **Carbon,** v. 46, p. 706-720, 2008.

DENARI, G. B.; **Contribuições ao Ensino de Analise Térmica**, Dissertação de mestrado; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

DOMÍNGUEZ, J. C.; GRIVEL, J. C.; MADSEN, B. Study of the non-isothermal curing kinetics of polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst. **Thermochimica Acta**, v.529, p.29-35, 2012.

EDWARDS, E. R. et al. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments, **Applied Surface Science**, v. 258, p. 641-648, 2011.

FERRARI, P. E.; REZENDE M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 22-30, 1998.

GAEFKE, C. B. et al. Effect of furfuryl alcohol addition on the cure of furfuryl alcohol resin used in the glassy carbon manufacture. **Journal of Applied Polymer Science**, v.106, p.2274-2281, 2007.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furans in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, v.22, p.1203-1379, 1997.

HADDAD, M.; SAMPAIO, R. A. **Polímeros – Propriedades, aplicações e sustentabilidade na construção civil**, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Mai. 2006.

KOREEDA, T. **Caracterização termoanalítica e estudo de cura de compósito de resina epóxi e mica com propriedades elétricas isolantes aplicado em máquinas hidrogeradoras.** Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo – 2011.

LEAL, G. **Estudo de filmes finos de carbeto de silício para aplicação em sensores piezoresistivos**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Aeronáutica e Mecânica). ITA-Instituto Tecnológico Aeroespacial- 2013.

LEVENDIS Y. A., FLAGAN R. C., Synthesis, formation and characterization of micron-sized glassy carbono spheres of controlled pore structure. **Carbon** v. 27, n. 2, p. 265-283, 1989.

MANOCHA, L. High performance carbon-carbon composites. **Sadhana**, v.28, p.349-358, 2003.

MEN, X. H. et al. Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1042-1049, 2008.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.

MORGAN, P. The forms of carbon. In. **Carbon fibers and their composites**. New York: Taylor & Francis Group, 2005. p.15-60.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de Materiais. São Paulo, iEditora, 2002.

MYUNGSOO K. et al., Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites. **Composites Science and Technology** v. 69, p. 335-342, 2009.

NUNES, L. M. **Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono** 2013. 62f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica Visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo.** 2009**.**

153f.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

OISHI, S.S., **Produção e caracterização de carbono vítreo monolítico a partir das resinas poliarilacetileno e furfurílica**. Tese (doutorado), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.

OISHI, S. S. et al. Viscosity, pH and moisture effect on the porosity of poly(furfuryl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, n.3, p.1680-1686, 2013.

OLIVEIRA, A. et al. Estudos cinéticos de degradação térmica de blendas formadas por carboximetilcelulose / goma guar ou hidroxipropilmeticelulose. 17 º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, p. 8191-8200, Foz do Iguaçu, 2006.

POPOV, V. N., Carbon nanotubes: properties and application, **Materials Science and Engineering** v. 43, p. 61-102, 2004.

POTTER U. J, LOVE G., **Elsevier Ltd**, volume 2, p. 1397–1406,1999,

PRASHANTHA, K. et al. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition, **Express Polymer Letters,** v. 2(10), p. 735-745, 2008.

PRINCIPE, M.; ORTIZ, P.; MARTÍNEZ, R. An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid. **Polymer International**, v.48, p.637-641, 1999.

RELLIK, G. **Carbon and graphite matrices in carbon-carbon composites**: an overview of their formation, structures and properties. U S Patent No A683852, 1992.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. p. 101 Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais- UNESP- Guaratinguetá.

SAEED, K. et al. **Preparation of electrospun nanofibers of carbon nanotube/polycaprolactone nanocomposite**. Universidade de Estrasburgo (2009).

SANTOS M. A. et al. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.

SENGUPTA, R. et al. MWCNT reinforced polyamide 6,6 films: preparation, characterization and properties. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 923-934, 2007.

SHINDO A., IZUMINO K., Structural Variation during pyrolysis of furfuryl alcohol and furfural-furfuryl alcohol resins. **Carbon**, v. 32, n. 7, p. 1233-1243, 1994.

SHUI-HSIANG, S. et al. Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance, **Physica E**, v. 40, p. 2322-2326, 2008.

SPITALSKY Z. et al., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 357-401, 2010.

SUN Y. et al. A new method for determining the relative crystallinity of chickpea starch by Fourier-transform infrared spectroscopy**. Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 153-158, 2014.

TAIA, N.H.; YEB, M. K.; LIUB, J.H.; **Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement** , 42 (12-13), 2774-2777, 2004.

TAO, K et al. Effects of Carbon Nanotube Fillers on the curing processes of Epoxy Resin-Based Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 5248-5254, 2006.

THOSTENSON E. T. et al., Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites, **Carbon**, v. 44, p. 3022-3029, 2006.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MARON, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 37-46, 2006.

VAN DER PAUW L. J., A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape, **Philips Research Reports** 13 (1958) 1-9.

VAN DER PAUW L. J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, **Philips Technical Review** 20 (1958) 220-224.

WIKIPEDIA.**Carbono.**Disponível em:< https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>. Acesso em: 19 out. 2016.

XU L. et al., Boron-doped glassy carbon fabricated by chemical vapor deposition. **New Carbon Materials**, v. 27, p. 226-232, 2012.

YASUDA, E. et al. Carbon alloys – multi-functionalization. **Materials Science and Engineering B**, v.148, p.7-12, 2008.

YI, B. et al. **Preparation and characterization of NPC/SWNT Nanocomposite**, vol. 963, p. 285-289, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006, Boston, Massachusetts, USA.

ZHANG Y. et al. An investigation of electrical transport properties through a monolithic square-configured micro-four-point probe with ultra-sharp tips. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 166, p. 247-250, 2011.

ZYBERT M. et al. Thermal analysis coupled with mass spectrometry as a tool to determine the cobalt content in cobalt catalyst precursors obtained by co-precipitation, **Thermochimica Acta**,v.584,p.31-35,2014.