



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Guaratinguetá

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DE RESINA FENOL-FURFURÍLICA/CNT**

Guaratinguetá

2015

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DE RESINA FENOL-FURFURÍLICA/CNT

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Michelle Leali Costa
Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá

2015

C747o

Conejo, Luíza dos Santos

Obtenção e Caracterização Térmica de Compósitos Nanoestruturados de Resina Fenol-Furfúrica/CNT / Luíza dos Santos Conejo – Guaratinguetá, 2015.

94 f : il.

Bibliografia: f. 88-94

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientadora: Prof^a Dr^a Michelle Leali Costa

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cochieri Botelho

1. Materiais compostos 2. Materiais nanoestruturados 3. Compósitos poliméricos I. Título

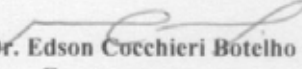
CDU 620.1(043)

LUIZA SANTOS CONEJO

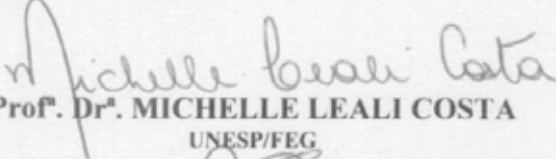
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

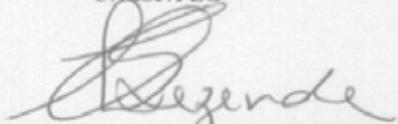
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
UNIFESP


Prof. Dr. KOSHUN IHA
ITA

Fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

LUÍZA DOS SANTOS CONEJO

NASCIMENTO	02.09.1988 – CAMPINAS / SP
FILIAÇÃO	Sara dos Santos Conejo Antônio Aquilino Conejo
2007/2012	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP

À memória da minha avó, Sarah Taparo dos Santos, que sempre me incentivou a estudar e apoiou minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali Costa, pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela confiança, incentivo e apoio para a conclusão deste trabalho.

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

À Dra. Silvia Sisuka Oishi pela amizade, contribuições na síntese da resina, participação no trabalho e toda ajuda ao longo desta pesquisa.

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

Ao técnico Elton Luiz Espíndola, pelo apoio e auxílio no laboratório.

Aos meus amigos, Alberto, Ana Beatriz, Bruno, Carlos Braga, Cirlene, Daniel, Juliana, Natássia e Samia, pelo carinho, amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

À minha mãe Sara, meu pai Antônio e meu irmão Vinícius pelo apoio, força e paciência que tiveram comigo ao longo deste trabalho.

À FAPESP e ao CNPq, pelos auxílios financeiros.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio das seguintes entidades:

- FAPESP – por meio do projeto nº 2012/24668-8
- CNPq – por meio do projeto UNIVERSAL

“O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

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.

RESUMO

As resinas fenólica e furfurílica possuem elevada densidade de ligações cruzadas e alto teor de carbono fixo, sendo, portanto, amplamente aplicadas na área aeroespacial, principalmente na obtenção de carbono vítreo. Apesar do domínio da produção de resinas fenol-furfurílica (FF) já se encontrar disponível em literatura, poucos dados a respeito de suas propriedades são publicados. Além disso, quase nenhuma informação pode ser encontrada a respeito da produção de compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurílica reforçada com nanotubos de carbono. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é a obtenção de resina fenol-furfurílica e seus compósitos nanoestruturados com diferentes concentrações de nanotubos de carbono (0,1; 0,5 e 1,0 % m/m) e a caracterização térmica dos mesmos. Durante o desenvolvimento deste trabalho, as amostras foram avaliadas via calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando obter informações a respeito do seu calor específico (c_p); análise termomecânica (TMA) para obtenção do coeficiente de expansão térmica linear (α) e termogravimetria (TGA) para o conhecimento da temperatura de degradação térmica, tanto via análises reais como simuladas por software, conhecido como *Highway Simulation*. As análises de DSC mostram que os valores de c_p tendem a aumentar com a temperatura até aproximadamente 150°C, a partir da qual tendem a decrescer. Além disso, a introdução dos CNT na resina FF aumenta o valor de c_p até a concentração de 0,5%. O coeficiente de expansão térmica linear obtido pela técnica de TMA para a amostra de FF foi $33.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A introdução de CNT nas amostras de FF não afeta significativamente sua estabilidade térmica. Os valores encontrados de c_p , α e temperatura inicial de degradação térmica para a resina FF são próximos aos valores da resina fenólica encontrados na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos nanoestruturados, resina fenol-furfurílica, CNT, análises térmicas.

CONEJO, L. S. **Obtaining and Thermal Characterization of Phenol-furfuryl alcohol Resin/CNT Nanostructured Composites**. 2015. 94f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Phenolic and furfuryl alcohol resins have a high density of cross-links and high carbon yield, and thus widely applied in the aerospace area, mainly in the vitreous carbon processing. The production of phenol-furfuryl alcohol resin (FF) is already available in the literature, however, few works report its properties. Furthermore, almost no information can be found regarding the production of nanostructured composites of FF/carbon nanotubes (CNT). In this way, the aim of this work is to obtain nanostructured composites of FF/CNT with different concentrations of carbon nanotubes (0.1, 0.5 and 1.0% w/w) and thermal characterization. The specimens were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC), in order to obtain information regarding your specific heat (c_p); thermo-mechanical analysis (TMA) for obtaining the linear thermal expansion coefficient (α) and thermogravimetry (TGA) to knowledge of the temperature of thermal degradation, either by actual analyses as simulated by software known as Highway Simulation. The DSC analysis shows that the samples studied show that c_p values tend to increase with the increase of temperature up to 150°C. Furthermore, the introduction of the CNT in FF resin increases the value of c_p up to a concentration of 0.5%. The coefficient of linear thermal expansion obtained by the TMA technique for sample FF was $33.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. The introduction of the CNT samples FF does not affect its thermal stability. The values found in the analyses are close to the values of the phenolic resin in the literature.

KEYWORDS: Nanostructured composites, Phenol-furfuryl alcohol resin, CNT, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma de execução do trabalho.	21
Figura 2.1 - Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.	23
Figura 2.2 - Mecanismo de Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico.	24
Figura 2.3 - Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica.	25
Figura 2.4 - Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ -dicetona.	26
Figura 2.5 - Ramificação na sequência linear do poli(álcool furfurílico).	26
Figura 2.6 - Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico.	27
Figura 2.7 - Reação de Diels-Alder do anel furano.	28
Figura 2.8 - Estágios de formação da resina fenólica.	30
Figura 2.9 - Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto, orto-para, e para-para.	32
Figura 2.10 - Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico.	33
Figura 2.11 - Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC.	37
Figura 2.12 - Subtração das curvas de DSC da amostra e da referência em relação à linha base.	38
Figura 2.13 – Deformação por (a) tração, (b) cisalhamento e (c) compressão.	40
Figura 2.14 – Gráfico da expansão da amostra pela temperatura.	44
Figura 2.15 – Curva teórica de degradação térmica de um material: TGA – curva termogravimétrica e DTG – derivada da curva TGA.	46
Figura 2.16 – Curva de decomposição térmica de um material.	46

Figura 2.17 – Gráfico de Arrhenius.....	47
Figura 3.1 - Sistema da reação de síntese da resina fenol-furfurílica.....	50
Figura 3.2 – Sistema de destilação da resina para eliminação da água residual.....	51
Figura 3.3 - Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.....	52
Figura 3.4 - Fuso SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro.	53
Figura 3.5 - Titulador Karl Fischer Titrino plus 870 da Metrohm Pensalab.	54
Figura 3.6 - Curva FT-IR para resina furfurílica encontrada na literatura.	55
Figura 3.7 - Curva FT-IR para resina fenólica resol encontrada na literatura.	56
Figura 3.8 – Teste do Catalisador.....	56
Figura 3.9 – Molde e corpos de prova.	57
Figura 3.10 – Equipamento de DSC com acessório de célula de pressão da <i>TA Instrument</i>	58
Figura 3.11 – Equipamento de TMA da <i>SII Nanotechnology</i> e o porta-amostra.	59
Figura 3.12 – Equipamento de TGA/DTA da <i>SII Nanotechnology</i> e o porta-amostra. .	60
Figura 3.13 – Equipamentos de microscopia: MET a esquerda e MO a direita.....	61
Figura 4.1 – Resina Fenol-Furfurílica sintetizada para a caracterização.....	62
Figura 4.2 – FT-IR da resina FF, em vermelho a resina produzida pelo grupo em 2011 e em azul a resina produzida neste trabalho.	63
Figura 4.3 – Curva de DSC para avaliação do ciclo de cura, com pico exotérmico para cima.	65
Figura 4.4 – Curva de DSC da panelinha vazia.....	67
Figura 4.5 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,0%.	68

Figura 4.6 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,1%	68
Figura 4.7 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,5%	69
Figura 4.8 – Curva de DSC –representativa da amostra FF/CNT 1,0%	69
Figura 4.9 – Curva de DSC das amostras 1 de todas concentrações de FF/CNT	70
Figura 4.10 – Variação do calor específico em função da temperatura obtida por DSC para uma amostra de compósito de fibra de vidro/resina fenólica.	71
Figura 4.11 – Gráfico da variação de c_p comparativo entre as amostras.	71
Figura 4.15 – Curvas de TMA comparativas dos cdp's FF/CNT	72
Figura 4.16 – Curva de TGA/DTG da FF/CNT 0,0% com taxa de aquecimento de 10°C/min	75
Figura 4.17 – Curvas de TGA da FF/CNT 0%, comparativas das taxas aquecimento.	76
Figura 4.18 – Curvas de TGA da FF/CNT 0,1%, comparativas das taxas.	76
Figura 4.19 – Curvas de TGA da FF/CNT 0,5%, comparativas das taxas.	77
Figura 4.20 – Curva de TGA da FF/CNT 1,0%, comparativas das taxas.	77
Figura 4.21 – Curva real da amostra FF/CNT 0,1% a 10°C/min	79
Figura 4.22 – Curva simulada da amostra FF/CNT 0,1% a 10°C/min	79
Figura 4.21 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0% com aumento de 20x.	82
Figura 4.22 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0,1% com aumento de 20x.	82
Figura 4.23 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0,5% com aumento de 20x.	83
Figura 4.24 – Micrografia da amostra de FF/CNT 1% com aumento de 20x.	83
Figura 4.21 – Micrografia comparativa das amostras com aumento de 20x.	84
Figura 4.26 – MET da amostra de FF/CNT 0,1%	84

Figura 4.27 – MET da amostra de FF/CNT 0,5%	85
Figura 4.28 – MET da amostra de FF/CNT 1,0%	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de módulo em função da deformação sofrida pelo material.	41
Tabela 2 - Principais propriedades dos CNT utilizados neste trabalho.	49
Tabela 3 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina Fenol-Furfúrica.	64
Tabela 4 – Valores de c_p calculados para a amostra de resina FF pura e de seus nanocompósitos FF/CNT.	67
Tabela 5 – Coeficientes de expansão térmica linear, α , para as amostras de FF pura e de seus compósitos nanoestruturados FF/CNT estudadas no presente trabalho.	73
Tabela 6 – Valores médios de α para a resina FF pura e seus compósitos nanoestruturados (0,1; 0,5 e 1,0% CNT).	74
Tabela 7 – Porcentagem de resíduo da FF/CNT.	78
Tabela 8 – Valores da temperatura de <i>onset</i> das curvas de TGA.	80
Tabela 9 – Valores das porcentagens de massa das curvas de TGA.	80
Tabela 10 - Valores da temperatura de <i>onset</i> das curvas de DTG.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
APTS	- Ácido p-toluenossulfônico
ASTM	- American Society for Testing and Materials
cdp's	- Corpos de prova
CNT	- Nanotubos de Carbono
c_p	- Calor específico
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- Análise Térmica Diferencial
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FF	- Resina Fenol-Furfurílica
FT-IR	- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HMTA	- Hexametilenotetramina
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MWCNT	- <i>Multiwall carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
NBR	- Norma Brasileira Registrada
MO	- Microscopia Óptica
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
rpm	- Rotações por minuto
SWCNT	- <i>Singlewall carbon nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Parede Simples)
TGA	- Termogravimetria
TMA	- Análise Termomecânica
UNESP	- Universidade Estadual Paulista “Júlio 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	PRECURSORES	22
2.1.1	Resina Furfurílica.....	22
2.1.2	Resina Fenólica	29
2.1.3	Resina Fenol-Furfurílica.....	31
2.1.4	Nanotubos de carbono.....	34
2.2	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM CNT	35
2.3	ANÁLISE TÉRMICA	36
2.3.1	Calor específico	37
2.3.1.1	ASTM E1269-11	38
2.3.2	TMA.....	40
2.3.2.1	Coeficiente de expansão térmica linear	41
2.3.2.2	ASTM E831-12	43
2.3.3	TGA	44
2.3.3.1	Software Highway Simulation	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	MATERIAIS	49
3.2	MÉTODOS	50
3.2.1	Síntese da resina Fenol-Furfurílica.....	50
3.2.1.1	Viscosidade.....	52
3.2.1.2	Teor de umidade	53
3.2.1.3	FT-IR.....	55

3.2.1.4	Teste de Catalisador.....	56
3.2.1.5	Obtenção dos compósitos nanoestruturados de FF/CNT	57
3.2.1.6	Corpos de Prova.....	57
3.2	ANÁLISE TÉRMICA	58
3.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial	58
3.2.2	Análise Termomecânica	59
3.2.3	Análise por Termogravimetria.....	60
3.2.4	Simulações com o Software Highway Simulation.....	60
3.2.5	Avaliação Morfológica	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENOL-FURFURÍLICA.....	62
4.2	CARACTERIZAÇÕES DOS CDP'S.....	66
4.2.1	DSC	66
4.2.2	TMA.....	72
4.2.3	TGA	74
4.2.4	Software Highway Simulation.....	78
4.2.5	Microscopia MET e MO	81
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
5.1	CONCLUSÕES	86
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
5.3	PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As resinas fenólicas são produzidas em grande escala há anos, pois possuem propriedades satisfatórias para diferentes finalidades e são relativamente de baixo custo. Entretanto, essas apresentam algumas desvantagens, como elevada porosidade, cura muito exotérmica, valores moderados de tensão e compressão e baixa resistência química após sua cura (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

A resina furfurílica, por outro lado, é considerada uma bioresina, por ser obtida a partir de biomassa rica em pentose, além de apresentar características interessantes, como dureza mais elevada e boas resistências mecânica e química (DOMÍNGUEZ et al, 2012). Porém, essa resina não vem sendo comercializada em maior escala, devido à dificuldade encontrada em controlar a sua reação de policondensação (LEBACH, 1949).

Entretanto, as resinas fenólica e furfurílica podem ser combinadas de forma a obter resinas com melhores propriedades, que as apresentadas pelas resinas fenólicas convencionais e de processos de síntese e de cura mais controlados que os observados para a resina furfurílica. Esta combinação pode ser realizada de várias maneiras: as duas resinas podem ser preparadas separadamente e, então, misturadas para formar um produto homogêneo ou, ainda, via síntese simultânea dessas duas resinas pela mistura de todos os reagentes precursores, ou pela adição de um ou mais reagentes para uma reação parcial ou completa (LEBACH, 1949; WUSKELL, 1981).

Dentro deste contexto, as resinas fenol-furfurílicas são excelentes candidatas a substituir as atuais matrizes termorrígidas utilizadas na obtenção de carbono vítreo ou no processamento de compósito carbono/carbono, tanto na sua forma pura, quanto reforçadas com estruturas nanométricas.

Atualmente, a nanotecnologia é um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Desta forma, uma das tendências que se tem observado ao longo dos últimos anos na área de materiais compósitos consiste na preparação de materiais em que a interação entre os constituintes ocorre em escala nanométrica, ou seja, em que pelo menos um dos constituintes apresente dimensões nanométricas, visando a melhoria dos desempenhos mecânico, térmico e elétrico de um determinado material (ORIAKHI, 2000). Em

princípio, alguns tipos de materiais podem ser produzidos com formas e tamanhos nanométricos, mas nenhuma dessas partículas ganhou tanta atenção como os nanotubos de carbono (CNT), descoberto por Iijima em 1991 (FIEDLER et al, 2006).

Para assegurar a qualidade da impregnação dos CNT em matrizes termorrígidas, é necessária a realização de um estudo sistemático e criterioso envolvendo a influência dos CNT nas cinéticas de cura e de degradação, assim como nas propriedades térmicas dessas matrizes.

Atualmente, a literatura vem apresentando uma extensa pesquisa nas áreas de caracterização e produção de compósitos poliméricos termorrígidos reforçados, tanto com fibras contínuas quanto com estruturas nanométricas (COSTA, 1998; COSTA et al, 2005; BOTELHO, 1998; FERRARI, 2005; PEREIRA, 2011; RIBEIRO, 2011). Têm-se também numerosos estudos envolvendo a relação processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos mais utilizados na indústria aeroespacial (principalmente envolvendo resinas epóxis e fenólicas). Contudo, quase nenhuma literatura científica descreve este estudo envolvendo as resinas fenol-furfurílica, principalmente quando esta matriz polimérica é reforçada com nanotubos de carbono. Assim, vê-se a necessidade de se desenvolver um estudo sistemático, no qual se estabeleça um procedimento apropriado para a produção de resina fenol-furfurílica reforçada com nanotubos de carbono e se faça a caracterização de suas propriedades térmicas, como calor específico, coeficiente de expansão térmica linear e temperatura de degradação.

1.2 MOTIVAÇÃO

Devido ao reduzido conhecimento acadêmico sobre as propriedades da resina fenol-furfurílica (FF) e, principalmente, de seus compósitos nanoestruturados (FF/nanotubos de carbono), aliado ao baixo número de publicações científicas sobre este assunto, vê-se a necessidade da realização deste projeto de pesquisa. Este trabalho também dá continuidade a outros já realizados no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Guaratinguetá, envolvendo a síntese da resina fenol-furfurílica, promovendo um maior conhecimento das propriedades térmicas da resina FF e de seus compósitos nanoestruturados.

Este estudo contribui, ainda, para o desenvolvimento de tecnologias de fabricação de materiais estratégicos, abrindo novas possibilidades para a produção de

carbono vítreo, assim como, de compósitos carbono/carbono, a partir não só da resina fenólica ou furfurílica, mas também de um sistema híbrido fenol-furfurílico; bem como contribui para o domínio da área de nanotecnologia, aliando as propriedades de um sistema de resina inovador aos nanotubos de carbono (CNT). O projeto permite obter dados a respeito das principais propriedades térmicas (calor específico, coeficiente de expansão térmica linear e temperatura de degradação) de compósitos nanoestruturados de fenol-furfurílica/CNT e da resina fenol-furfurílica pura que não estão disponíveis na literatura.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a produção e a caracterização térmica da resina fenol-furfurílica e de seus compósitos nanoestruturados com diferentes concentrações de nanotubos de carbono. Tanto a resina fenol-furfurílica quanto seus compósitos nanoestruturados são caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando obter o calor específico (c_p); por análise termomecânica (TMA), para conhecer o coeficiente de expansão térmica linear (α) e por termogravimetria (TGA), para obtenção da temperatura de degradação térmica por meio tanto de curvas de TGA reais como simuladas via software *Highway Simulation* (software de simulação para conversão de taxas de aquecimento).

1.4 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, adotando as etapas relacionadas na Figura 1.1. Além deste capítulo de introdução, esta dissertação é composta de outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo mostra um breve histórico dos principais precursores da resina fenol-furfurílica, materiais nanoestruturados e análises térmicas.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na síntese da resina fenol-furfurílica, assim como o preparo das amostras nanoestruturadas com diferentes quantidades de CNT. Este capítulo descreve, também, as técnicas utilizadas para a

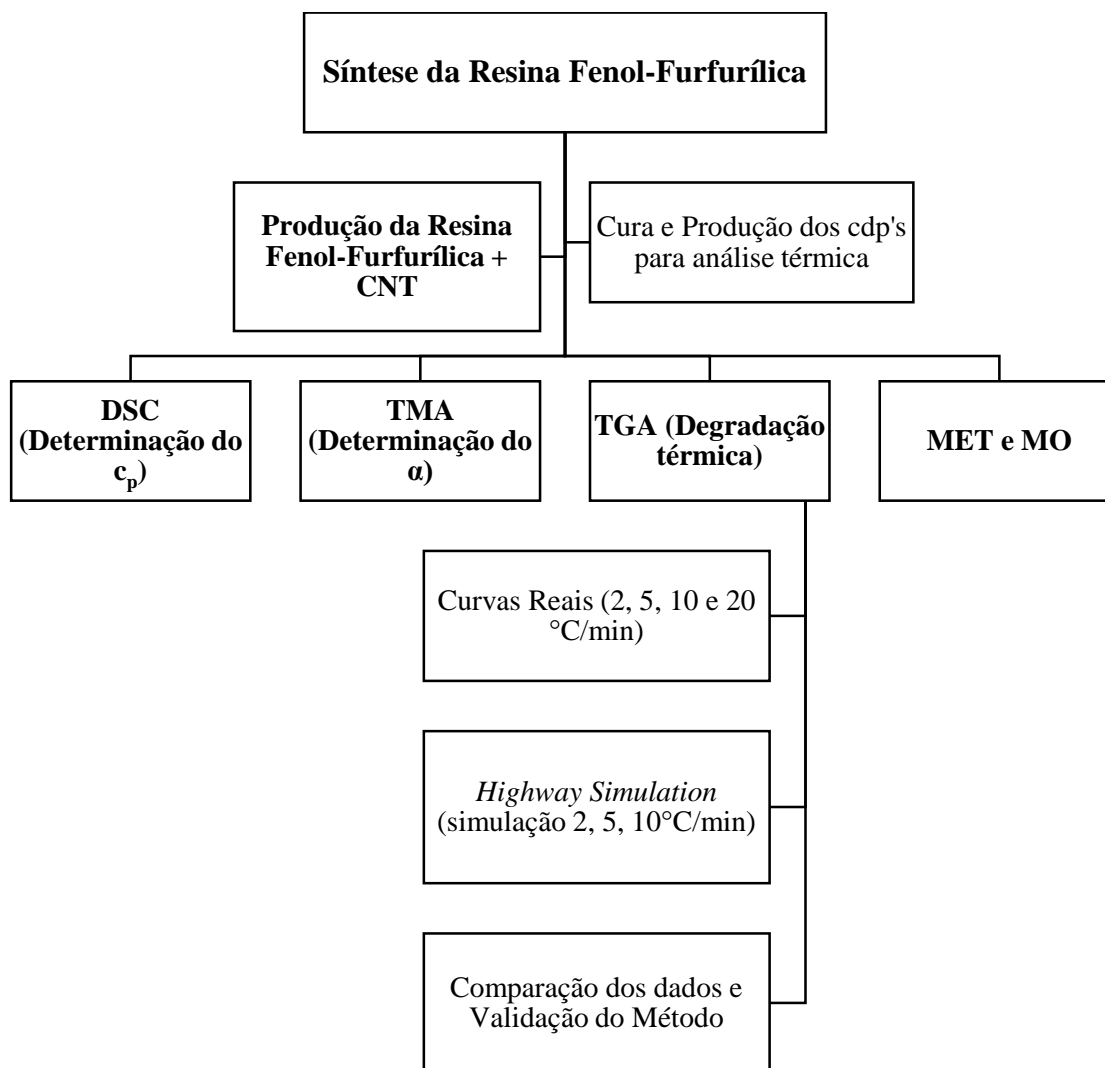
caracterização das resinas sintetizadas, bem como a caracterização térmica dos cdp's obtidos.

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

No Capítulo 5 encontram-se as considerações finais deste trabalho, sendo este subdividido em: conclusões; sugestões para trabalhos futuros e produção técnico-científica gerada.

O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 6023 de 2002.

Figura 1.1 - Fluxograma de execução do trabalho.



Fonte: Autoria própria.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PRECURSORES

2.1.1 Resina Furfurílica

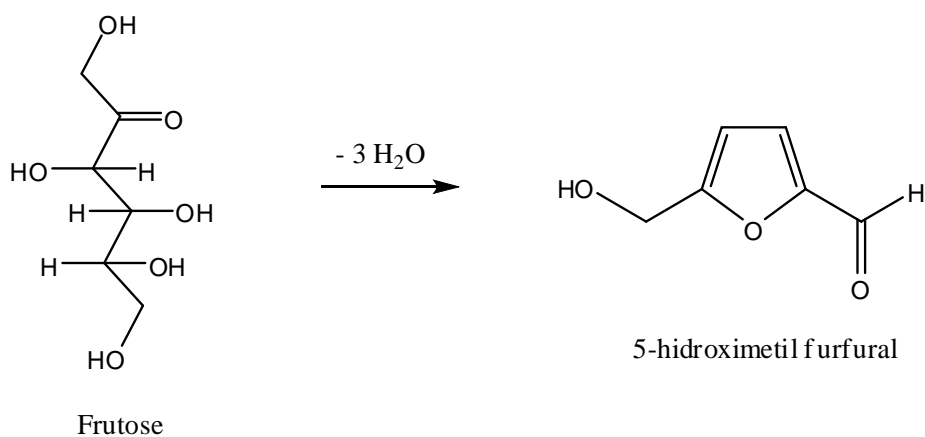
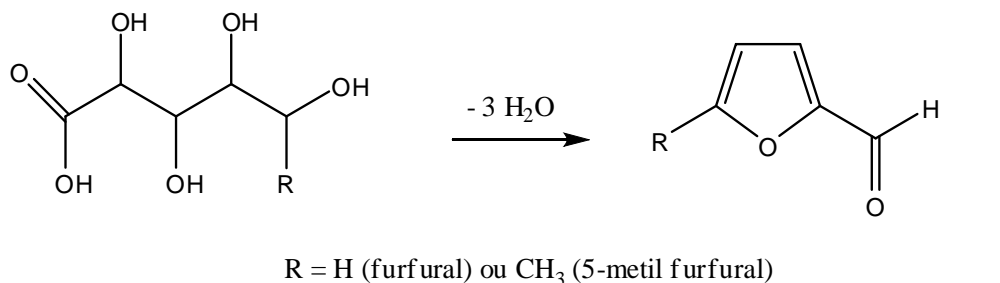
A resina furfurílica é um polímero da classe dos furanos, os quais ganharam importância por serem obtidos a partir de fontes renováveis de origem agrícola, substituindo a matéria-prima fóssil, que vem sofrendo um progressivo esgotamento (GANDINI; BELGACEM, 1997). Os monômeros furânicos são uma alternativa estratégica na elaboração de novos materiais poliméricos com aplicações em potencial, pois podem fornecer estruturas poliméricas originais, possuindo um comportamento químico muito peculiar (CHOURA et al, 1996).

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 presentes na natureza na forma de monômeros, oligômeros e/ou polímeros. O furfural é derivado das pentoses e o hidroximetilfurfural das hexoses (Figura 2.1). Atualmente, cerca de 85% do furfural é convertido industrialmente em álcool furfurílico por um simples processo de redução. O álcool furfurílico é um líquido transparente de coloração amarela, com temperatura de ebulição de 170°C, sendo um produto tóxico e carcinogênico. Este produto químico encontra um vasto potencial de aplicação, a maioria para moldes de fundição, materiais resistentes à corrosão, precursores para composição de materiais carbonosos, adesivos, área farmacêutica, fungicida, inseticida, solvente e resinas furânicas (CHOURA et al, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997; GANDINI, 2008; OLIVA-TELES et al, 2005). Deste modo, o álcool furfurílico é o mais importante derivado furânico atualmente disponível no mercado (CHOURA et al, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

A resina furfurílica não tem sido produzida comercialmente em larga escala, devido à dificuldade encontrada em controlar as reações de condensação inicial e da polimerização final e, também, devido ao custo relativamente elevado do produto. A reação de policondensação do álcool furfurílico é extremamente exotérmica e, para evitar uma reação muito violenta, deve-se controlar a temperatura da reação de polimerização ou utilizar ácidos fracos como catalisador (LEBACH, 1949). Deste modo, o complexo processo de polimerização do álcool furfurílico é promovido por um

catalisador ácido que leva à formação de um material polimérico marrom escuro (CHOURA et al, 1996).

Figura 2.1 - Conversão do açúcar C5 e C6 nos dois precursores monoméricos furânicos básicos.



Fonte: OISHI, 2009.

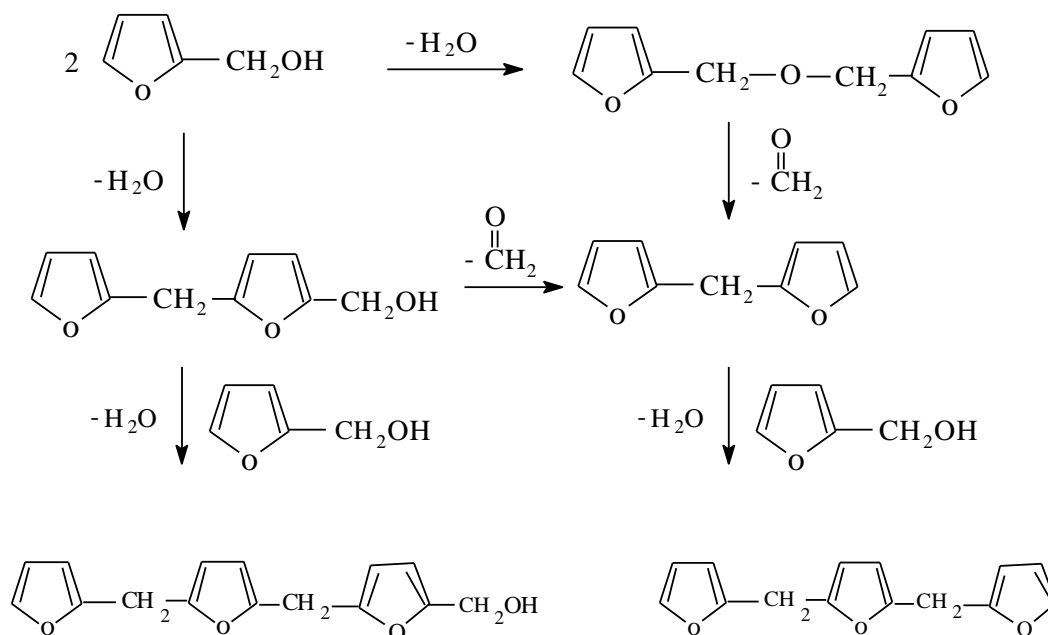
O primeiro mecanismo de síntese da resina furfurílica foi proposto por Dunlop e Peters (1953) e tem sido amplamente aceito desde então. Este mecanismo consiste na reação de condensação entre o grupo OH, derivado das moléculas do furfurool, com o hidrogênio ativo do C5 de um anel furano adjacente (estrutura cabeça-cauda), formando o álcool difurfurílico. Outra reação menos frequente é a condensação entre dois grupos OH adjacentes (estrutura cabeça-cabeça) para formar o éter difurfurílico que, em condições muito ácidas, tem a tendência de perder formaldeído transformando-se no metano difurfurílico. Este fenômeno, juntamente com a cinética mais propensa à condensação cabeça-cauda, resulta em estruturas macromoleculares nas quais pontes metilênicas são mais frequentes (Figura 2.2) (BOTELHO, 1998; CHOURA et al, 1996; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Se estas duas reações representassem a maioria dos eventos na policondensação do álcool furfurílico, o produto correspondente seria um material termoplástico incolor,

resultado de uma macromolécula linear sem nenhum cromóforo. De fato, a formação da cor e a ramificação são características inevitáveis no processo de polimerização e todas as tentativas para preparar um polímero linear incolor não têm obtido sucesso até o momento (MONTERO et al, 2006; GANDINI; BELGACEM, 1997).

Choura et al realizaram uma completa investigação a partir da revisão de trabalhos mais antigos e propuseram a origem das sequências conjugadas de polímeros formados pela autocondensação via catálise ácida do álcool furfurílico (CHOURA et al, 1996). Praticamente, em paralelo com o mecanismo proposto por Dunlop e Peters, uma sequência de íons hidretos, abstrações de prótons e migrações produzem segmentos cromóforos conjugados, que derivam dos segmentos não conjugados iniciais (Figura 2.3) (BARSBEG; THYGESSEN, 2008; BERTARIONE et al, 2008).

Figura 2.2 - Mecanismo de Dunlop e Peters para a catálise ácida do álcool furfurílico.

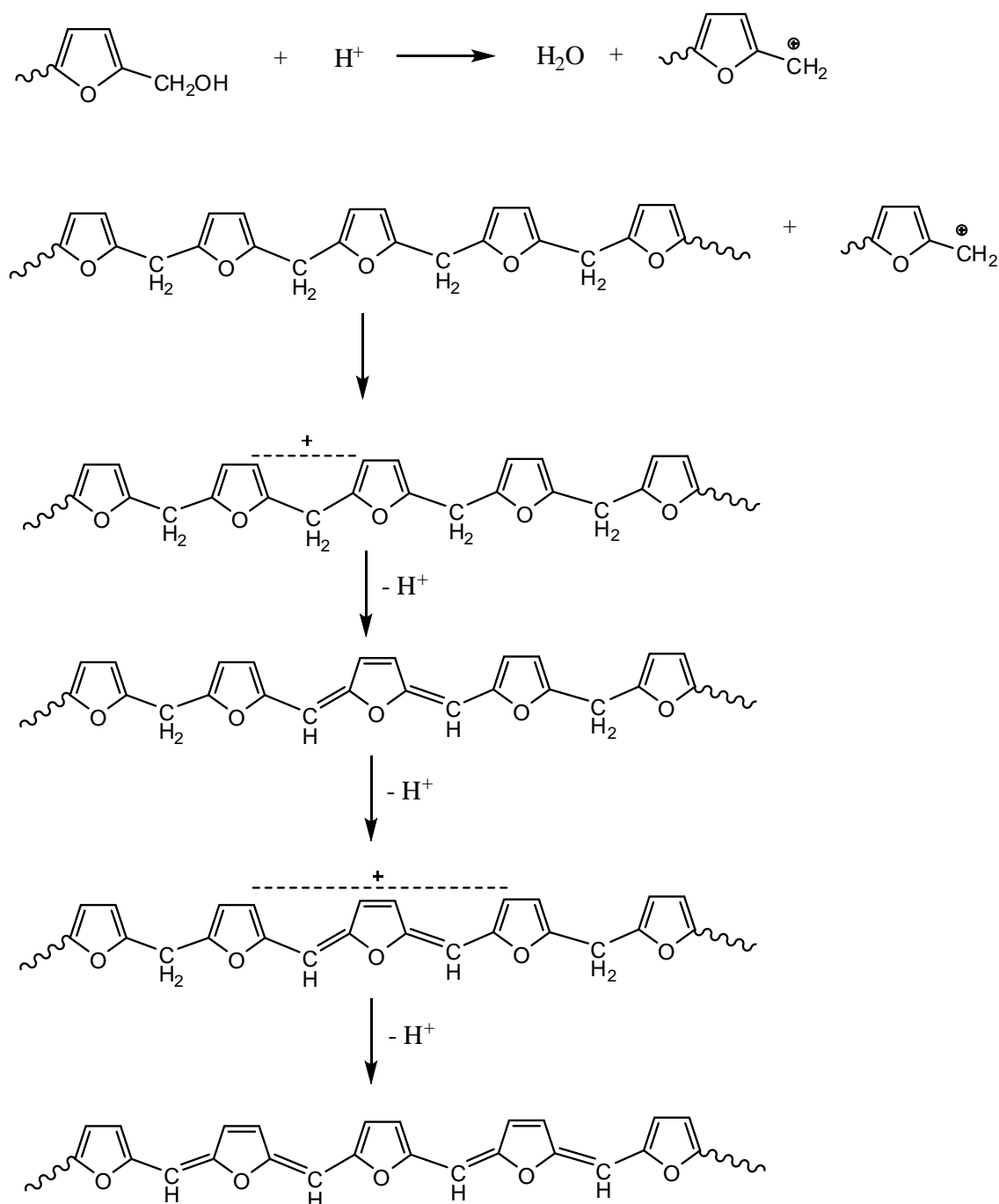


Fonte: BOTELHO, 1998.

O mecanismo proposto, a partir da identificação por espectroscopia de RMN ^1H das sequências observadas na Figura 2.3, mostra-se impossível. Os sinais refletem a possível presença de prótons metileno e metino, conforme apresentado na Figura 2.3 (MONTERO et al, 2006).

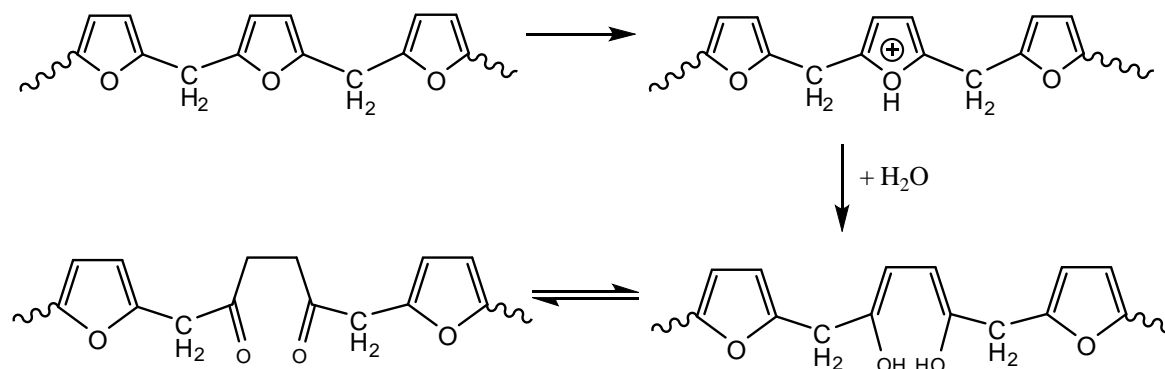
Deve-se mencionar que a reação lateral que leva à formação da cor da resina não é a única a ocorrer durante este processo. Espécies protônicas podem atacar os átomos de oxigênio do anel furano levando à abertura do anel, com a formação de estruturas γ -dicetona (Figura 2.4) (BERTARIONE et al, 2008).

Figura 2.3 - Formação das sequências conjugadas na cadeia polimérica.



Fonte: BERTARIONE et al, 2008.

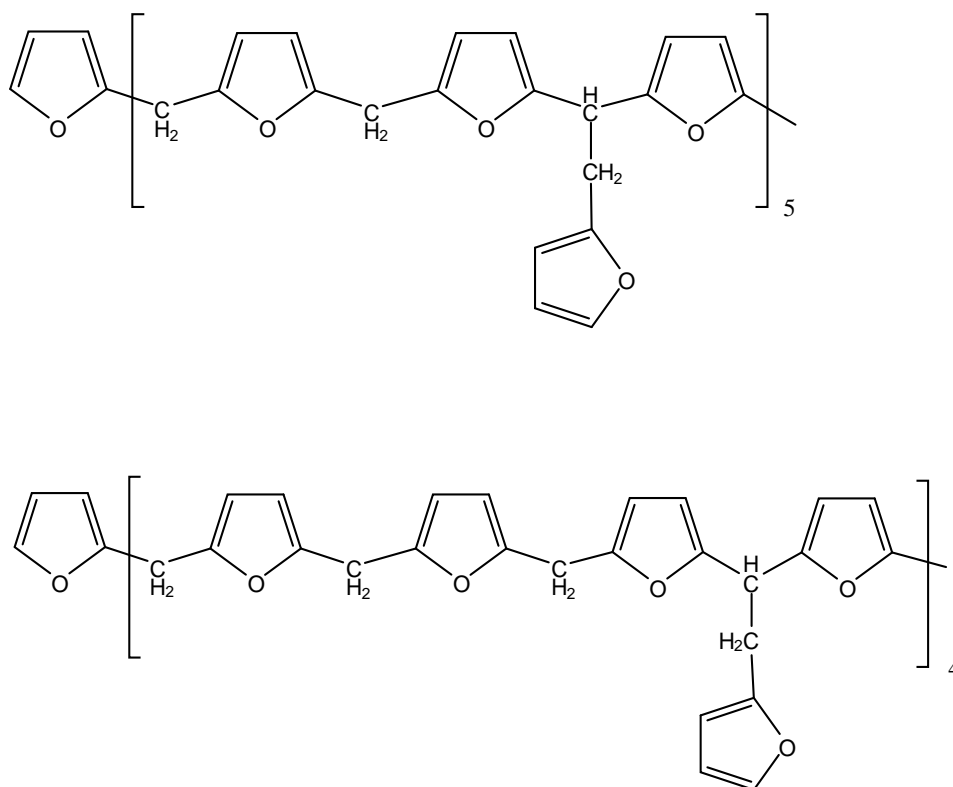
Figura 2.4 - Reação de abertura de anel com a formação de estruturas γ -dicetona.



Fonte: BERTARIONE et al, 2008.

Um estudo por RMN do poli(álcool furfurílico) preparado com ácido p-toluenossulfônico mostrou que a razão de ramificações por seqüências lineares na estrutura principal do polímero variou de 1:2 a 1:3, ou seja, a cada duas ou três pontes metilênicas ocorre uma ramificação, como é apresentado na Figura 2.5 (PRINCIPE et al, 1999).

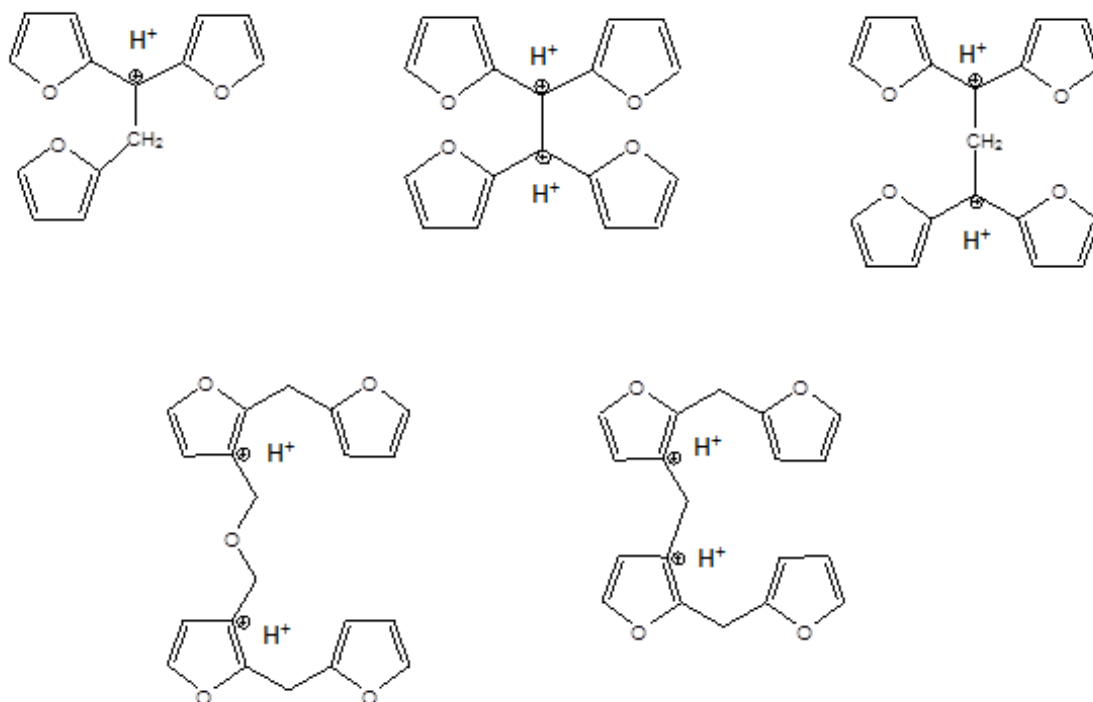
Figura 2.5 - Ramificação na seqüência linear do poli(álcool furfurílico).



Fonte: PRINCIPE et al, 1999.

Trabalhos anteriores sugerem que o formaldeído liberado durante a reação de condensação da resina furfurílica pode reagir com as ligações metilênicas e os carbonos 3 e 4 dos anéis furânicos e resultam em várias estruturas com ligações cruzadas, como as apresentadas na Figura 2.6 (ZHANG; SOLOMON, 1997).

Figura 2.6 - Possíveis estruturas com ligações cruzadas presentes na polimerização do álcool furfurílico.

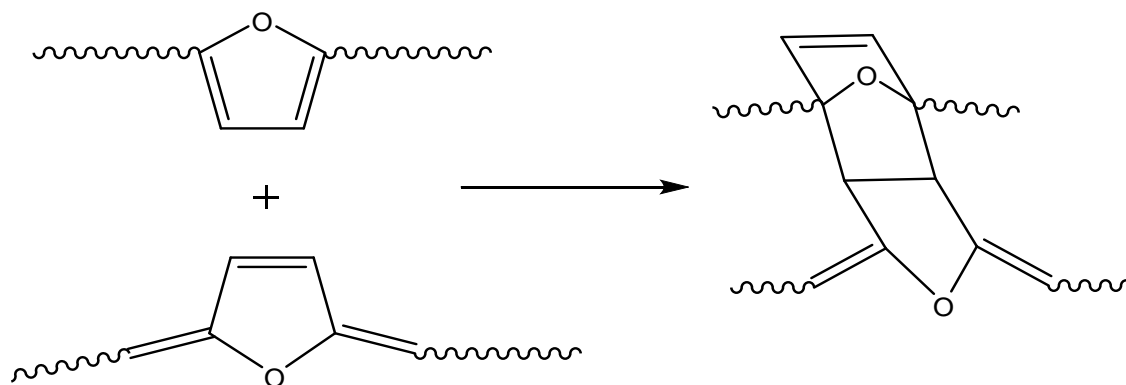


Fonte: ZHANG; SOLOMON, 1997.

Outro mecanismo proposto para esta reação consiste na formação da ligação cruzada entre dois segmentos de álcool furfurílico, com a formação de gel por meio de reação de Diels-Alder de um segmento conjugado com um segmento não-conjugado (Figura 2.7). Entretanto, até este momento, este processo completo ainda não está inteiramente compreendido em todos os detalhes (BARSBEG; THYGESEN, 2008).

Um estudo detalhado do mecanismo de cura da resina furfurílica é fundamental para a modificação da estrutura química das ligações cruzadas da resina e para aumentar as suas aplicações (ZHANG; SOLOMON, 1997).

Figura 2.7 - Reação de Diels-Alder do anel furano.



Fonte: BARSBEG; THYGESEN, 2008.

A polimerização do álcool furfurílico usando um ácido de Brønsted ou Lewis foi estudada anteriormente, utilizando-se diferentes condições experimentais (GONZÁLEZ et al, 1992a, 1992b). Variações na temperatura, solvente, presença de ar e concentração do iniciador não aumentaram significativamente a estrutura linear do polímero. Entretanto, o aumento da concentração do ácido ou da temperatura produz a diminuição das ligações éter (GONZÁLEZ et al, 1992a, 1992b). González et al (2002) estudaram a polimerização do álcool furfurílico com iodo em diclorometano. A estrutura obtida do polímero com iodo não mostrou diferenças significativas de acordo com os espectros de FT-IR e RMN, comparando-a com aquelas obtidas pelo uso de um ácido de Brønsted ou Lewis como iniciador.

A resina furfurílica possui a tendência em reter o ácido empregado como catalisador, desse modo, a neutralização do material polimerizado é dificultada. Polímeros provenientes de um meio pouco neutralizado tornam-se insolúveis em aproximadamente 2 horas, após serem isolados e secados; enquanto que polímeros obtidos após uma boa neutralização (acima de 90%) mantêm sua solubilidade por pelo menos um mês. Observa-se, também, que a exclusão do ar com a secagem da resina furfurílica em linha de alto vácuo evita a reticulação em ambas as condições (neutralizados e não neutralizados), o que indica que o polímero se torna insolúvel por oxidação, porém este processo é acelerado na presença de ácidos (PRINCIPE et al, 2000).

2.1.2 Resina Fenólica

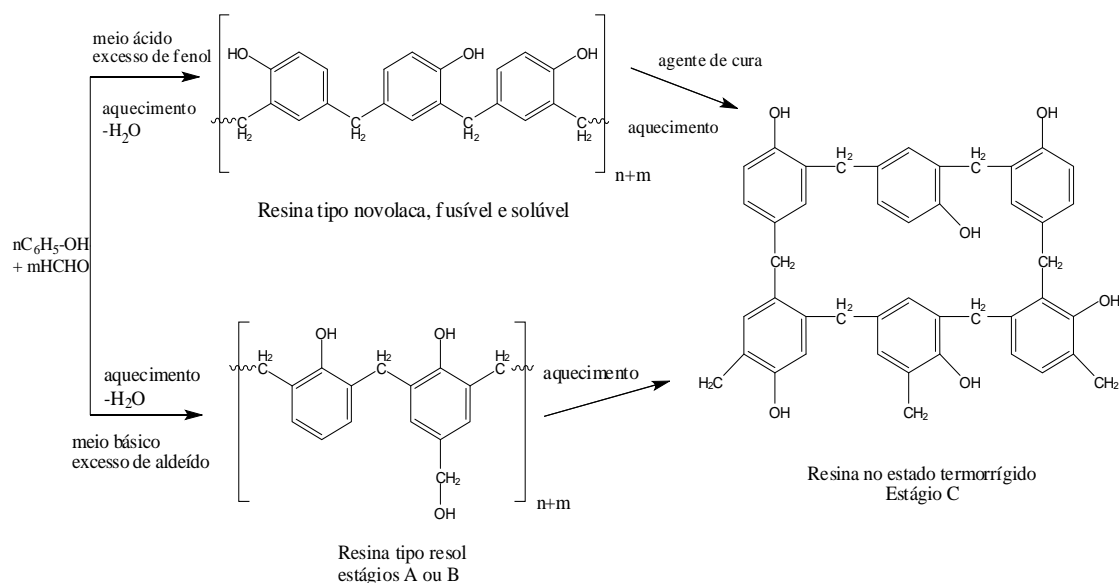
Apesar do aparecimento de novas classes de polímeros termorrígidos de alto desempenho e vários outros materiais da nova geração, com vantagens em alguns aspectos, as resinas fenólicas continuam retendo os interesses industrial e comercial há um século, desde a sua introdução. As resinas fenólicas são preferidas em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para a indústria aeroespacial de alta tecnologia. Este reconhecimento vem do fato de que estas resinas têm muitas características desejáveis quando comparadas às demais disponíveis no mercado, tais como, resistência mecânica superior, resistência ao calor e estabilidade dimensional, assim como, boa resistência a vários solventes, ácidos e água. Estas são resistentes à chama e emitem pouca fumaça quando incineradas. Embora as resinas fenólicas não substituam as resinas epóxis e poliimidas em muitas áreas da engenharia, seus compósitos ainda atendem à maioria dos requisitos em aplicações termoestruturais na indústria aeroespacial, devido às boas resistências ao calor e chama, excelentes propriedades ablativas e baixo custo (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

As clássicas resinas fenólicas tipo resol (razão fenol/formaldeído < 1) e novolaca (razão fenol/formaldeído > 1) dominam o mercado de resinas. Entretanto, sua aceitação como material universal em muitas áreas de engenharia é dificultada por algumas características próprias, oriundas de sua estrutura química particular (REGHUNADHAN NAIR, 2004). As resinas fenol-formaldeído são obtidas a partir da reação de policondensação entre o fenol (P) e o formaldeído (F). A policondensação pode ser realizada em meio básico como também em meio ácido, com diferentes proporções de aldeído e fenol. Diferentes produtos são obtidos da sua condensação em função do pH do meio, da temperatura da reação e da razão molar dos reagentes (RICCARDI et al, 2002). As resinas fenólicas podem ser produzidas por processos de um ou dois estágios. No processo de um estágio, o fenol é reagido com formaldeído em excesso, até que a razão fenol-formaldeído (P/F) seja menor que um. A mistura é aquecida na presença de catalisadores alcalinos, como hidróxido de sódio ou amônia (BOTELHO, 1998; SOBERA; HETPER, 2003).

No processo de dois estágios, a reação é interrompida logo no início, de tal forma que o grau de policondensação ocorra até que a resina alcance os estágios A ou B (Figura 2.8) (BOTELHO, 1998). A resina no estágio A é um polímero de baixa massa

molar, completamente solúvel em solução alcalina e fusível (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967). A resina de estágio B é um polímero preferencialmente de maior massa molar, com um pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias, insolúvel em soluções alcalinas, mas solúveis em solventes orgânicos. Os dois estágios podem ocorrer tanto em resinas do tipo resol quanto nas do tipo novolaca, porém, para resinas do tipo resol estes estágios são geralmente denominados como “resitol” (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967).

Figura 2.8 - Estágios de formação da resina fenólica.



Fonte: BOTELHO, 1998.

Quando resfriadas, estas resinas tornam-se duras e quebradiças, porém, quando aquecidas, esta característica desaparece. Um aumento excessivo das ligações cruzadas pode surgir se aquecidas a temperaturas mais elevadas ($\sim 180^\circ C$) formando um sólido rígido, infusível e insolúvel, atingindo o estágio final de polimerização (cura), chamado de estágio C. Para o processo em dois estágios, é inicialmente introduzida uma menor quantidade de formaldeído, tornando a razão P/F maior que um (BOTELHO, 1998; LENZ, 1967).

Para a resina fenólica do tipo resol não há a necessidade da utilização de catalisadores químicos para a polimerização completa, pois o aquecimento é suficiente para finalizar a reação de cura desta resina. Porém, para as do tipo novolaca, além do aquecimento há a necessidade da utilização de $\sim 9,5\%$ (p/p) de hexametilenotetramina (HMTA) como agente de cura, que fornece as pontes metilênicas necessárias à polimerização (BOTELHO, 1998; SOBERA; HETPER, 2003).

2.1.3 Resina Fenol-Furfurílica

As resinas fenólica e furfurílica podem ser combinadas de várias maneiras. Por exemplo, estas duas resinas podem ser preparadas separadamente e, então, misturadas objetivando o preparo de uma blenda, aliando as propriedades de seus dois constituintes ou, ainda, via síntese simultânea dessas duas resinas, pela mistura de todos os reagentes precursores, ou pela adição de um ou mais reagentes para uma reação parcial ou completa (LEBACH, 1949; WUSKELL, 1981).

Wuskell (1981) descreve o preparo da resina fenol-furfurílica como um processo de preparação de síntese de um terpolímero a partir da reação dos monômeros de fenol, álcool furfurílico e formaldeído, sob condições anidras em meio orgânico, pelo uso de um catalisador de sal metálico multivalente solúvel em meio orgânico (WUSKELL, 1981). Armbruster (1988) realizou a síntese deste terpolímero em água com um catalisador de sal metálico multivalente solúvel nesse solvente.

Poucos estudos têm sido dirigidos ao processo químico que ocorre quando uma mistura de resinas fenólica e furfurílica é curada. Também há poucas informações sobre a carbonização desse tipo de resina fenol-furfurílica (ZHANG; SOLOMON, 1999) e de suas propriedades físico-químicas. No entanto, considera-se que a combinação dessas duas resinas na obtenção de produtos carbonizados pode facilitar esta etapa do processamento e melhorar as propriedades mecânicas do material carbonoso obtido, principalmente, quando o álcool furfurílico é utilizado como um solvente para as resinas novolacas. Desta forma, a viscosidade do sistema e a força de ligação podem ser controladas alterando-se a quantidade do referido álcool (OISHI, 2009).

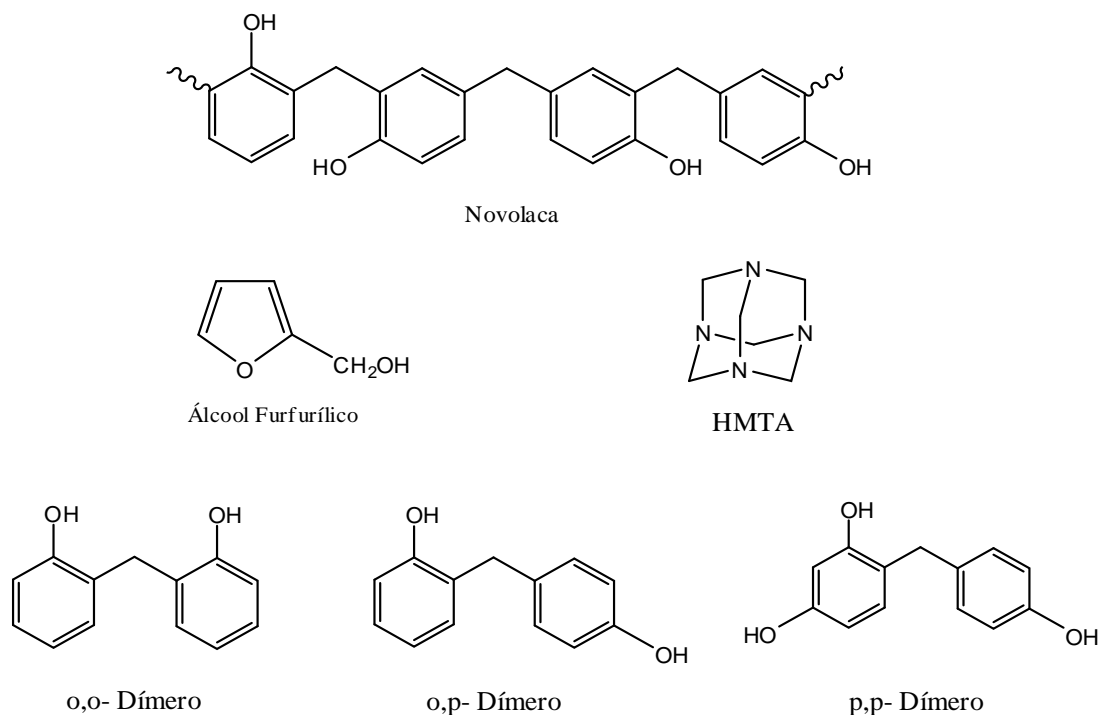
As resinas fenol-formaldeído e furfurílica têm sido utilizadas comercialmente como materiais precursores na produção de carbono vítreo, devido aos seus elevados teores de carbono fixo (resíduo de carbono resultante de tratamento térmico livre de oxigênio, geralmente acima de 50%). Essas resinas têm sido também empregadas como matrizes poliméricas precursoras na obtenção de compósitos carbono/carbono, materiais nanoestruturados e materiais refratários nas indústrias de alumínio e aço (ZHANG; SOLOMON, 1999).

O entendimento da relação entre as estruturas das resinas poliméricas iniciais, a química da carbonização e as propriedades dos materiais obtidos após a pirólise, é fundamental para a aplicação e modificação dos materiais carbonosos. Algumas das reações da resina furfurílica são similares àquelas que ocorrem na cura da resina

fenólica com formaldeído, e em algumas aplicações, a resina furfurílica é também usada em conjunto com a resina fenólica (ZHANG; SOLOMON, 1997, 1999).

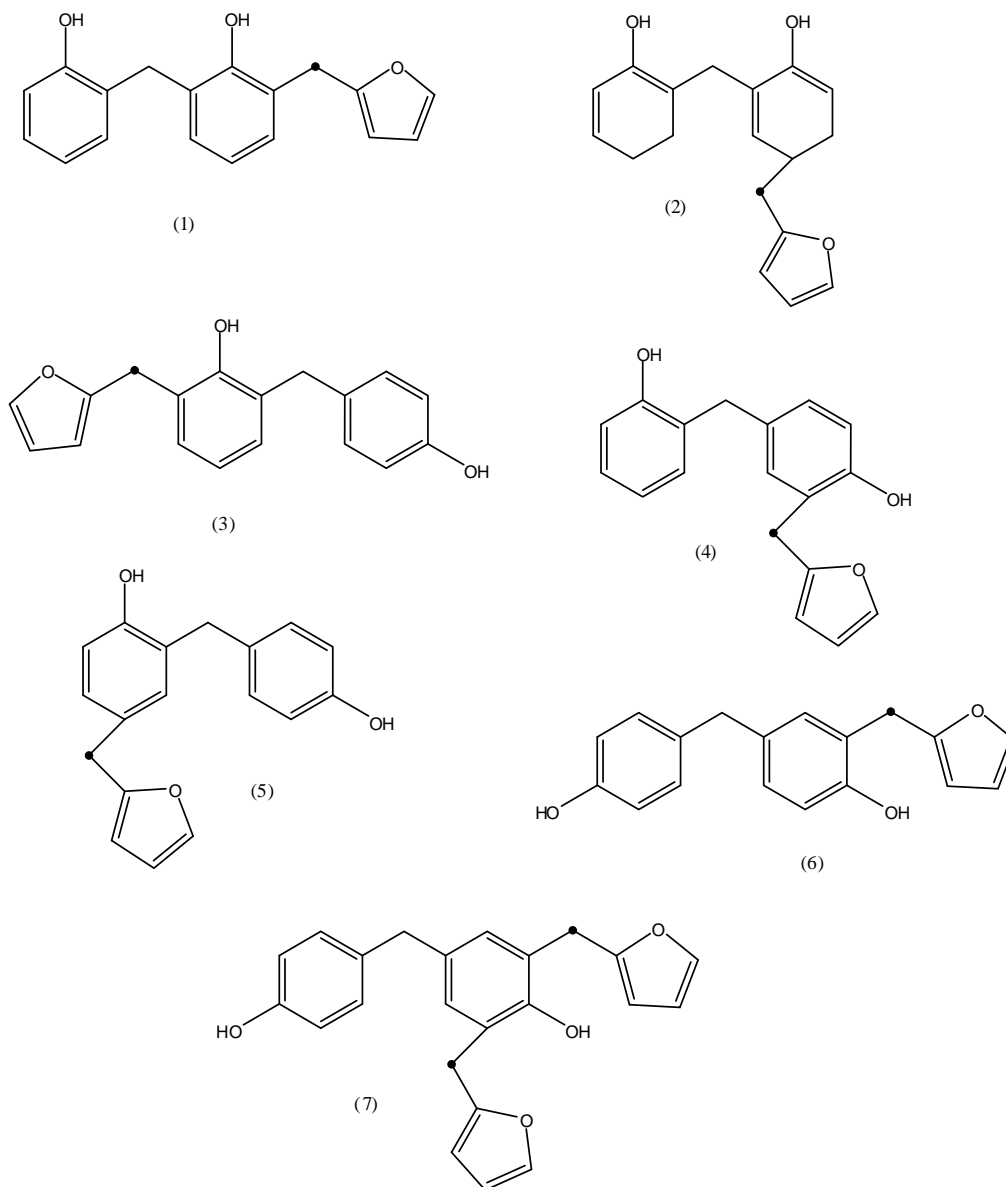
O hexametilenotetramina (HMTA) pode ser usado como agente de cura tanto para as resinas fenólicas quanto para as furfurílicas. Na ausência de HMTA praticamente não ocorrem ligações entre uma resina novolaca e o álcool furfurílico e, desta forma, as ligações cruzadas não são formadas. Quando o HMTA é adicionado no sistema para a cura da resina novolaca com álcool furfurílico, os resultados por RMN de ^{13}C indicam que ocorrem ligações entre a novolaca e o álcool furfurílico, via pontes metilênicas. Na Figura 2.9 são apresentadas as estruturas químicas dos compostos anteriormente citados e na Figura 2.10 são apresentadas as estruturas químicas de possíveis produtos formados a partir da reação entre dímeros/HMTA/álcool furfurílico (ZHANG; SOLOMON, 1998).

Figura 2.9 - Estruturas químicas da resina novolaca, álcool furfurílico, HMTA e os dímeros: orto-orto, orto-para, e para-para.



Fonte: ZHANG; SOLOMON, 1998.

Figura 2.10 - Estruturas químicas de possíveis produtos formados na reação entre dímeros/HMTA/álcool furfúrico.



Fonte: ZHANG; SOLOMON, 1998.

2.1.4 Nanotubos de carbono

Em 1991, Sumio Iijima comprovou a existência de uma nova estrutura elementar do carbono, os nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991). Nanotubos de carbono (CNT) são longos cilindros formados por átomos de carbono ligados covalentemente em uma rede hexagonal, com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. As extremidades dos nanotubos podem estar ou não fechadas por semiestructuras de fulerenos (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006).

Existem dois tipos básicos de CNT, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Os SWCNT podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico. Já os MWCNT consistem em folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (AWASTHI et al, 2005).

Para que a utilização de CNT como reforço em compósitos apresente bons resultados é necessária a existência de uma boa interação interfacial entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica. Uma adequada interação melhora a eficiência da transferência de carga do compósito com os CNT e, conseqüentemente, a eficiência do reforço nos compósitos nanoestruturados, conforme observado em trabalhos experimentais com MWCNTs e matriz epóxi (ZHU et al, 2003; RONG 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). No entanto, o estudo e a pesquisa da aplicação de nanotubos em polímeros termoplásticos e termorrígidos para o processamento de compósitos nanoestruturados em aplicações estruturais ainda é um grande desafio, pois depende, principalmente, do grau de dispersão e da distribuição dos nanotubos, assim como, da interação interfacial entre os nanotubos e a matriz polimérica (PEDRONI, 2009; RONG et al, 2010).

2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM CNT

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 diâmetro do 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. O grande destaque que essas nanoestruturas vêm recebendo da comunidade científica consiste em sua capacidade de potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir do seu confinamento em escala nanométrica. Os compósitos nanoestruturados são definidos como materiais híbridos, onde ao menos um de seus componentes possui dimensões em escala nanométrica. De maneira similar, como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes atua como matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (RIBEIRO, 2011).

Em um compósito nanoestruturado, os componentes podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica. No presente trabalho é dado enfoque aos compósitos nanoestruturados de matriz polimérica de interface orgânico-orgânica (fenol-furfúrica). A melhoria nas propriedades resultantes da incorporação de nanoreforços nos compósitos nanoestruturados se deve, basicamente, à elevada área superficial associada à natureza química das nanopartículas de reforço (razão de aspecto). A área superficial altera as propriedades da matriz, sendo responsável pela interação química específica entre o reforço e o polímero. A dinâmica molecular do polímero pode ser influenciada por essa interação química, podendo resultar em mudanças nas suas propriedades físicas, principalmente no comportamento térmico e/ou mecânico do compósito nanoestruturado (RIBEIRO, 2011). Desta forma, a elevada área superficial de contato das nanopartículas em conjunto com a ligação que ocorre entre nanopartículas e polímero, possibilita que os compósitos nanoestruturados venham a ter um promissor campo de aplicação com melhores características, quando comparados com os polímeros puros e com os compósitos tradicionais.

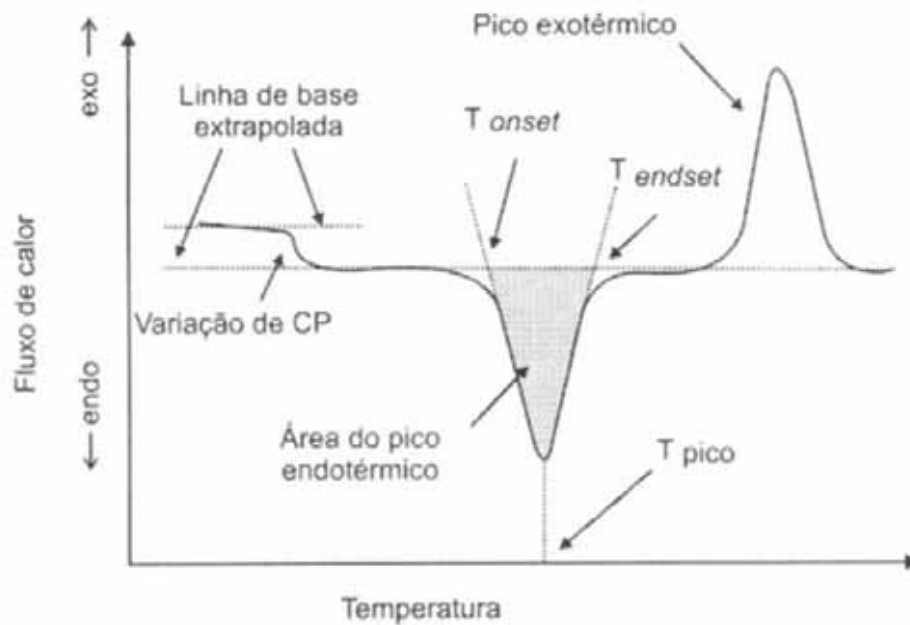
2.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica” (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme diversidade de estudos. É difícil encontrar uma área da ciência e da tecnologia em que as técnicas termoanalíticas não foram ou não podem ser aplicadas (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). Dentro da análise térmica, as técnicas mais conhecidas são: termogravimetria (TGA); calorimetria exploratória diferencial (DSC); análise dinâmico-mecânica (DMA), entre outras.

Assim, o equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução. Como eventos exotérmicos podem ser citados: 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. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Exemplos característicos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

Existem, basicamente, dois tipos de equipamentos de calorimetria exploratória diferencial: o DSC que trabalha com o princípio de operação de compensação de potência e o DSC que possui a operação baseada no princípio de fluxo de calor. Incondicionalmente, as grandezas físicas obtidas dos testes realizados em quaisquer dos tipos de instrumentos são as mesmas, como apresentado na Figura 2.11 (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

Figura 2.11 - Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC.



Fonte: CANEVAROLO JUNIOR, 2007.

2.3.1 Calor específico

As propriedades físicas de um material estão relacionadas às mudanças de temperatura e são responsáveis pela possibilidade de adequação de um material para determinado fim (SANTOS et al, 2004). O calor específico consiste em uma destas propriedades físicas e permite avaliar a energia necessária para realizar o aumento de 1°C em uma amostra de 1g (RESNICK et al, 2007).

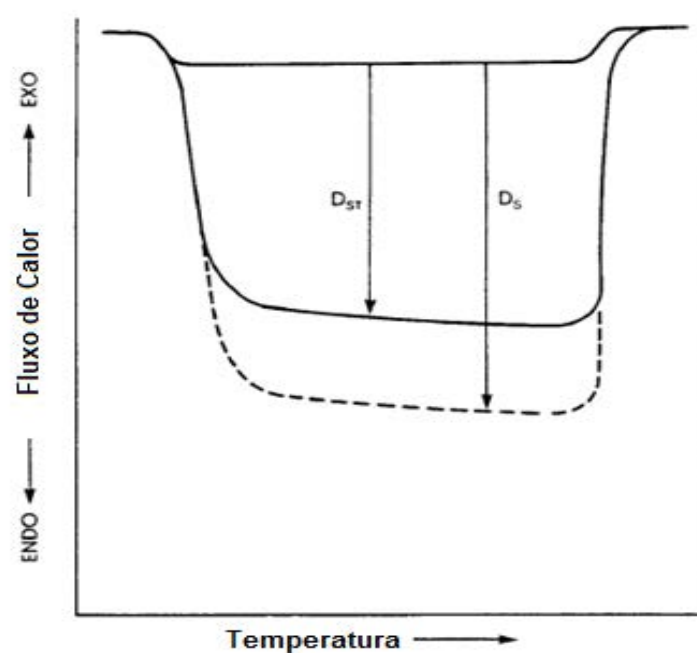
Esta propriedade pode ser determinada por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial segundo a norma ASTM E1269-11. Sendo o calor específico uma propriedade intrínseca do material, para compósitos, espera-se que esta propriedade seja influenciada à medida que o reforço é adicionado à matriz. No caso dos compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfúrica/CNT, sendo os CNT bons condutores térmicos, espera-se que a introdução destes diminua o calor específico do compósito à medida que sua concentração aumenta.

2.3.1.1 ASTM E1269-11

Para este trabalho, a norma utilizada para a determinação do calor específico da resina FF e dos seus compósitos nanoestruturados com o auxílio do DSC é a ASTM E1269-11. Este método consiste no aquecimento do material, sólido ou líquido, a uma taxa e a uma atmosfera controladas, variando a temperatura na região de interesse, normalmente entre -100 e 600°C . A diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência ou a variação da linha base são devidas às mudanças de energia no material, que é constantemente monitorada e gravada (ASTM E1269, 2011).

Esta norma aborda dois procedimentos, sendo estes: (a) com a referência conhecida e (b) com amostra desconhecida. Neste trabalho foi utilizado o primeiro procedimento, que consiste no ensaio de DSC, para a amostra, para a panelinha de alumínio e para a referência (safira) nas mesmas condições, especificadas na seção 3.2.1 da norma. O cálculo do calor específico é realizado a partir da obtenção das distâncias entre as curvas de DSC da amostra (D_s) e da linha base e da referência (D_{st}) e a linha base, conforme mostra a Figura 2.12.

Figura 2.12 - Subtração das curvas de DSC da amostra e da referência em relação à linha base.



Fonte: ASTM-E1269, 2011.

Para o cálculo do c_p utilizam-se as Equações (1) e (2) (ASTM-E1269, 2011):

$$E = \left[\frac{b}{60.Dst} \right] \cdot [Wst \cdot cp(st) + \Delta W \cdot cp(c)], \quad (1)$$

onde:

b = razão de aquecimento, em °C/min;

$cp(st)$ = capacidade do calor específico da safira padrão, em $J(g.K)^{-1}$;

$cp(c)$ = capacidade do calor específico da amostra aquecida, em $J(g.K)^{-1}$;

E = sensibilidade calorífica do aparelho de DSC;

Dst = distância vertical entre as curvas de aquecimento do DSC da panela vazia e da safira padrão em relação a temperatura, em mW;

Wst = massa da safira, em mg;

ΔW = diferença de massa entre a panela vazia aquecida e a safira padrão, em mg.

Usando a sensibilidade calorífica, E , calculada pela Equação (1), pode-se proceder com o cálculo do c_p da amostra aplicando-se a Equação (2):

$$cp(s) = \frac{(60.E.Ds)}{Ws.b} - \frac{\Delta W \cdot cp(c)}{Ws}, \quad (2)$$

onde:

$cp(s)$ = capacidade do calor específico da amostra, em $J(g.K)^{-1}$;

Ds = distância vertical entre as curvas de aquecimento da panela vazia e da amostra em relação a temperatura, em mW;

Ws = massa da amostra, em mg;

ΔW = diferença de massa entre a panela vazia aquecida e amostra aquecida, em mg.

2.3.2 TMA

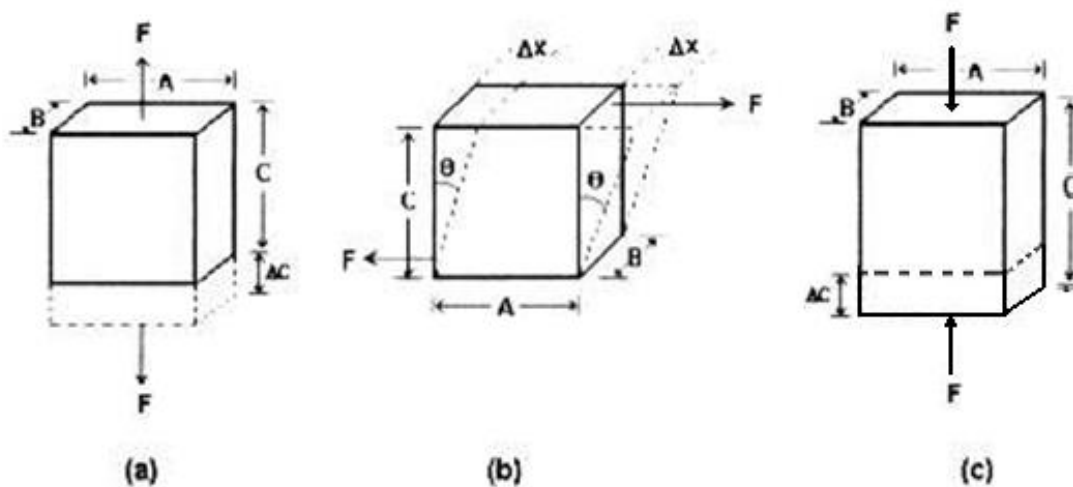
A análise termomecânica é a técnica a partir da qual a deformação de um material, sob carga não oscilatória, é medida em função da temperatura ou tempo (este quando a temperatura é constante), enquanto ele é submetido a um programa controlado de temperatura (BANDEIRA et al, 2011).

De forma geral, a análise termomecânica pode avaliar as mudanças nas dimensões (comprimento) de uma amostra a partir de variações da temperatura do material (ICHIMURA, 1985).

A deformação mecânica em materiais ocorre de três modos: tração, cisalhamento e compressão (Figura 2.13). Quando uma tensão é aplicada sobre um corpo sólido, este tende a sofrer uma deformação proporcional. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Quanto maior o módulo, maior a resistência à deformação do mesmo (Tabela 1) (BANDEIRA et al, 2011).

Basicamente, o equipamento de TMA é composto de uma ponta de teste que fica em contato com a amostra e acoplado a um sensor de deslocamento vertical (LVDT) de forma que, qualquer variação na dimensão da amostra possa ser detectada. A amostra é colocada sobre um suporte de quartzo no interior de um forno com temperatura programável e controlada (BANDEIRA et al, 2011).

Figura 2.13 – Deformação por (a) tração, (b) cisalhamento e (c) compressão.



Fonte: BANDEIRA et al, 2011.

Tabela 1 - Tipos de módulo em função da deformação sofrida pelo material.

Tipos de Deformação	Tensão	Deformação	Módulo	Complância
Tração	$\sigma_t = F/AB$	$\varepsilon = \Delta C / C$	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young $E = \sigma_t / \varepsilon$	de Tração $D = 1 / E$
Cisalhamento	$\sigma_s = F/AB$	$\gamma = (\Delta x/C) = \tan \theta$	Módulo de Cisalhamento $G = \sigma_s / \gamma$	de Cisalhamento $J = 1 / G$
Compressão	$P = F/\text{área}$	$\varepsilon_c = -\Delta V/V_0$	Módulo de Compressão $K = P / \varepsilon_c$	de Compressão $B = 1 / K$

Fonte: COSTA, 2010.

2.3.2.1 Coeficiente de expansão térmica linear

Dentro de uma faixa linear de temperatura limitada, pode-se considerar que há uma relação linear entre as deformações térmicas (ε_T) de expansão (+) ou contração (-), sofridas por um material e a variação de temperatura (ΔT) a ele imposta. Deve-se recordar que as deformações normais de um componente são adimensionais e representam o quociente de uma variação de comprimento em relação ao comprimento inicial do mesmo. A relação linear entre estas duas grandezas ($\varepsilon_T/\Delta T$), é definida pelo coeficiente de expansão térmica linear (α) do material (NETO; PARDINI, 2006; JANG, 1994; PETERS, 1998).

Em geral, os polímeros expandem-se mais que os materiais cerâmicos. Os metais puros, normalmente, apresentam coeficiente de expansão térmica, α , intermediários entre os valores elevados dos polímeros (exemplo, resina epóxi $44-120 \cdot 10^{-6}C^{-1}$) e os reduzidos dos cerâmicos ($0,81 \cdot 10^{-6}C^{-1}$), sendo que algumas ligas especiais (exemplo, Fe-Ni-Co) podem possuir baixos coeficientes de expansão térmica (CALLISTER, 2001). No caso de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, devido ao

baixo α da fibra de carbono ($-0,26 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (longitudinal) e $26 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (transversal)), os laminados multidirecionais tipicamente possuem α (1,8 a $9,0 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) menores que os metais (alumínio $23 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$) (NETO; PARDINI, 2006; PETERS, 1998).

Normalmente, para $\Delta T > 0$ o material expande e para $\Delta T < 0$ ocorre uma contração, pois na maioria dos casos α é positivo. Entre os materiais que apresentam negativo podem-se citar as fibras não isotrópicas de aramida ($-2,33 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (longitudinal) e $41 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ (transversal)) e de carbono, nas quais α é negativo na direção longitudinal e positivo na transversal dos filamentos. As matrizes termorrígidas utilizadas nos compósitos poliméricos apresentam coeficientes de expansão térmica positivos e razoavelmente elevados. Entretanto, por serem porosas estas matrizes podem tanto absorver umidade, e se expandir, bem como liberar umidade e se contrair. Essas expansões (ou contrações) dimensionais, por unidade de comprimento, são denominadas de deformações higroscópicas, ϵ_H , e, em muitos casos, são diretamente proporcionais à quantidade de água que a resina absorve ou libera (NETO; PARDINI, 2006; JANG, 1994; PETERS, 1998). Já as matrizes termoplásticas possuem menor porosidade e, conseqüentemente, menor absorção de umidade, por isto apresentam menores variações no coeficiente de expansão térmica linear quando expostas a umidade e temperatura (JANG, 1994; PETERS, 1998).

Assim, 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).

Com esse valor se pode analisar o comportamento do material em função da temperatura, bem como estabelecer suas possíveis aplicações. O valor de α pode ser obtido com base em uma análise dilatométrica, com o equipamento de TMA segundo a norma ASTM E831.

2.3.2.2 ASTM E831-12

A norma ASTM E831-12 padroniza que as amostras devem ter entre 2 e 10 mm de comprimento e largura, e a espessura não pode ser maior que 10 mm. Inicialmente, a amostra deve ser medida com um instrumento com erro máximo de $\pm 25 \mu\text{m}$, a uma temperatura entre 20 e 25°C (ASTM E831, 2012).

A amostra deve ser colocada embaixo da ponteira bem centralizada. Deve ser selecionada uma força compatível com o material da amostra entre 1 e 10 mN. A razão de aquecimento escolhida deve ser de, no máximo, 5°C/min, quanto menor melhor será a avaliação. Depois de finalizada a primeira análise, deve-se realizar uma nova corrida com a mesma amostra ensaiada, e assim, o α poderá ser calculado com maior segurança e precisão (ASTM E831, 2012).

Para o cálculo de α são utilizadas as Equações (3) e (4) (ASTM E831, 2012):

$$\alpha_m = \frac{\Delta L_{sp} \times k}{L \times \Delta T}, \quad (3)$$

$$k = \frac{\alpha_{ref} \times L_{ref} \times \Delta T_{ref}}{\Delta L_{ref}}, \quad (4)$$

onde:

α_m = coeficiente de expansão térmica linear, expresso em $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$;

α_{ref} = α de um material referência já conhecido, em $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$;

k = coeficiente de calibração, determinado pela norma E2113;

L = comprimento inicial da amostra, em m;

ΔL_{ref} = diferença do comprimento da referência após o aquecimento, em μm ;

L_{ref} = comprimento inicial da referência, em m;

ΔL_{sp} = diferença no comprimento da amostra, em μm .

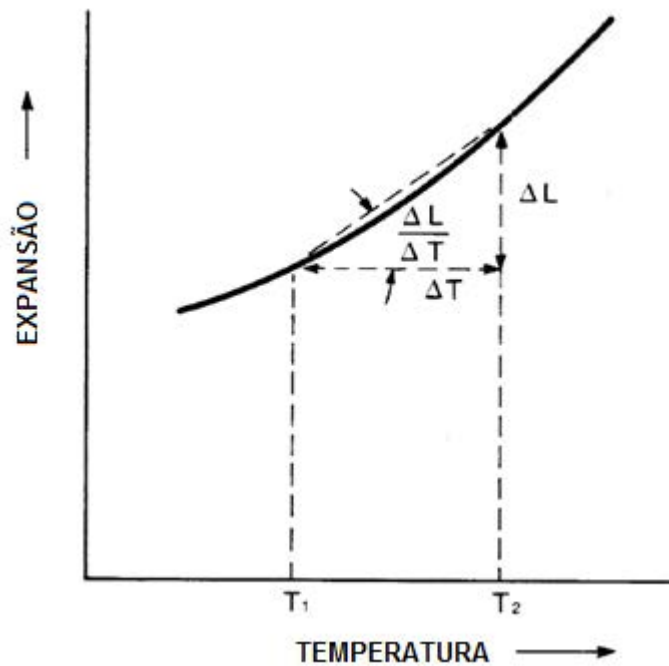
ΔT_{ref} = diferença de temperatura sobre o qual a referência foi submetida na análise, em $^\circ\text{C}$;

ΔT = diferença de temperatura sobre o qual a amostra foi submetida na análise, em $^\circ\text{C}$;

T = temperatura do ponto médio da diferença ΔT .

Na Figura 2.14 observa-se como se extrai os valores necessário para o cálculo do α (ASTM E831, 2012).

Figura 2.14 – Gráfico da expansão da amostra pela temperatura.



Fonte: ASTM E831, 2012.

2.3.3 TGA

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperaturas em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (LAGE; KAWANO, 2009; RIBEIRO, 2011).

Os experimentos destinados para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura, são executados em uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Durante os processos térmicos, a amostra pode liberar um produto volátil, devido à ocorrência de processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução entre outros; ou pode interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolvam ganho, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva de TGA são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais (LAGE; KAWANO, 2009; RIBEIRO, 2011).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a Equação (5):

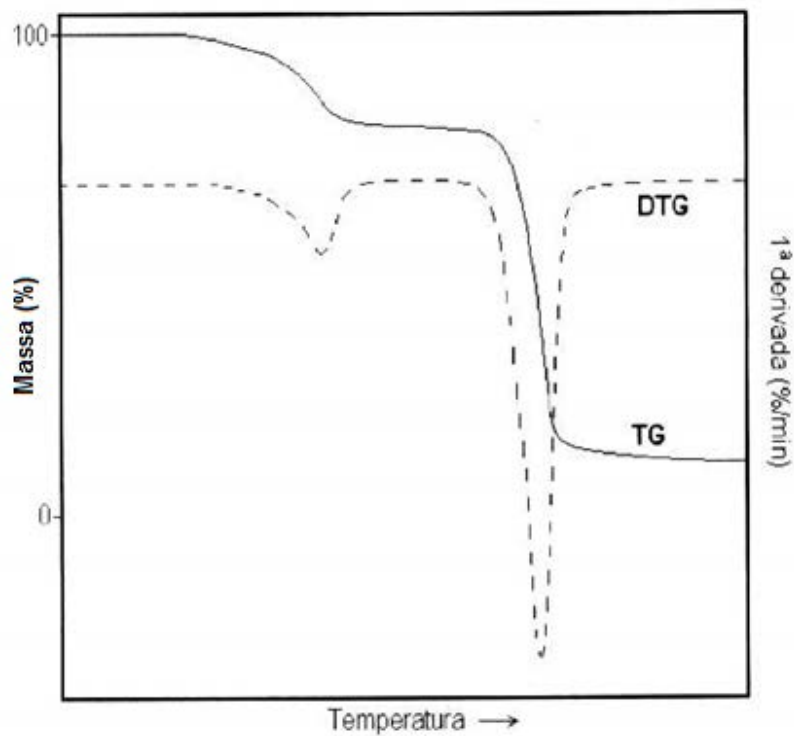
$$m = f(T \text{ ou } t), \quad (5)$$

Estas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas de TGA. As curvas de TGA podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada), que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT), conforme Equação (6) (RIBEIRO, 2011):

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t), \quad (6)$$

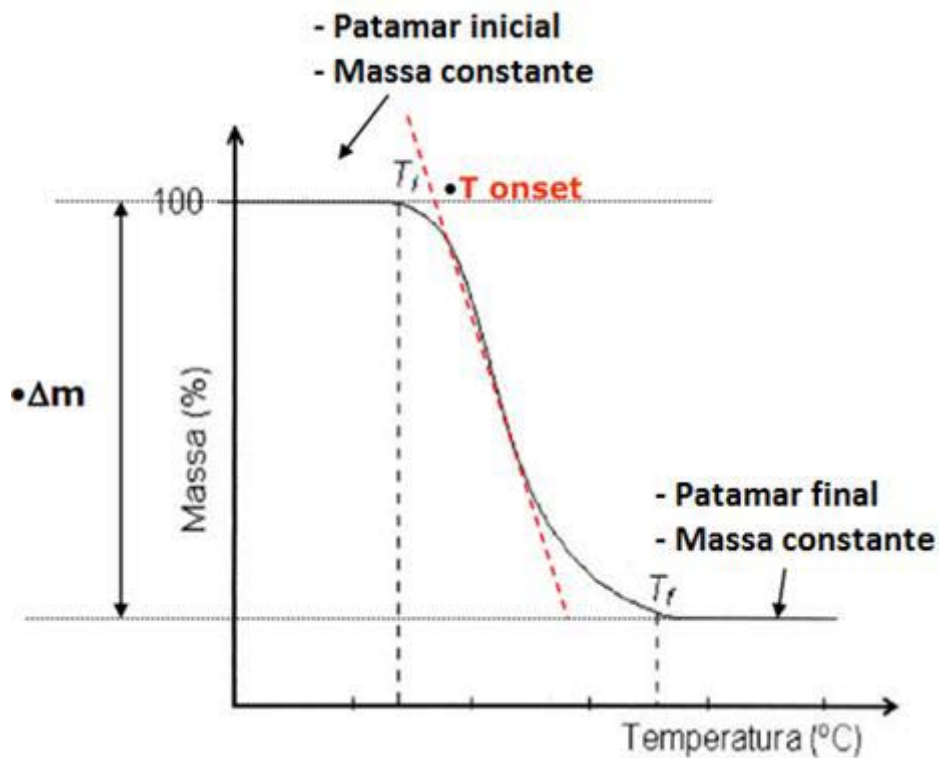
As Figuras 2.15 e 2.16 exemplificam uma curva padrão de TGA e DTG. De acordo com a norma ASTM E 2550-11, a T_i (Temperatura inicial) é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e T_f (Temperatura final) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

Figura 2.15 – Curva teórica de degradação térmica de um material: TGA – curva termogravimétrica e DTG – derivada da curva TGA.



Fonte: COSTA, 2010.

Figura 2.16 – Curva de decomposição térmica de um material.



Fonte: COSTA, 2010.

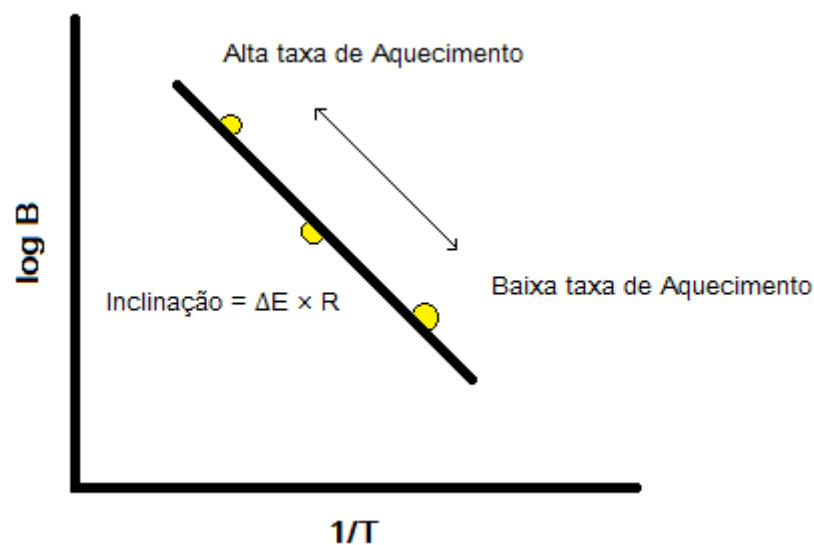
2.3.3.1 Software *Highway Simulation*

O Software *Highway Simulation* permite a simulação de diferentes taxas de aquecimento (mais rápidas ou mais lentas) a partir de uma única taxa de aquecimento experimental realizada. Ele faz uma previsão dos dados combinando os 4 passos a seguir:

1. Os dados são medidos em uma determinada taxa de aquecimento;
2. A separação dos picos (quando múltiplos picos estão sobrepostos);
3. Cálculo da energia de ativação (ΔE);
4. Conversão de tempo e temperatura com base na equação da Arrhenius (EXSTAR6000, 2003).

O princípio da conversão de tempo-temperatura com base na equação de Arrhenius é mostrado na Figura 2.17:

Figura 2.17 – Gráfico de Arrhenius.



Fonte: Autoria própria.

onde:

T: Temperatura absoluta (K)

B: Taxa de aquecimento

ΔE : Energia de ativação

R: Constante Universal dos Gases

A alteração da taxa pode ser convertida em mudança de temperatura nos eventos cinéticos que obedecem a equação de Arrhenius. Na realidade, de posse da temperatura de medição original é calculada a temperatura de conversão baseando-se na Equação 6 (EXSTAR6000, 2003):

$$T' = \frac{1}{\frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta E} \cdot \ln\left(\frac{B}{B'}\right)} \quad (6)$$

onde:

T: Temperatura original (Temperatura absoluta)

T': Temperatura convertida (Temperatura absoluta)

ΔE : Energia de ativação (valor calculado ou inserido)

R: Constante Universal dos Gases

B: Taxa de aquecimento original ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

B': Taxa de aquecimento convertida ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Como está claro na Equação 5 quando a velocidade de aquecimento dos dados convertida é menor do que a taxa de aquecimento dos dados originais, a temperatura dos dados convertidos se move para temperaturas mais baixas. Contrariamente, quando a taxa de aquecimento dos dados convertidos é maior do que a taxa de aquecimento dos dados originais, a temperatura dos dados convertido move-se para temperaturas mais elevadas. Por outro lado, quanto maior for o valor de ΔE , menor a quantidade de movimento na conversão, e vice-versa (EXSTAR6000, 2003).

Limites aplicados com base no princípio de conversão de taxas de aquecimento:

O princípio da conversão de taxas de aquecimento é um fenômeno associado com a regra da cinética onde é possível aplicar a equação de Arrhenius. Por outro lado, fenômenos associados com a regra de fases, como por exemplo: transição de fase, temperatura de fusão; sublimação, cristalização, etc., é limitado para se aplicar o modelo matemático de conversão de taxas de aquecimento (EXSTAR6000, 2003).

Assim, exemplos de fenômenos associados à regra cinética com base na equação da Arrhenius são as reações químicas (decomposição, cura, etc.) e algum tipo de reações de difusão. Os exemplos de fenômenos associados à regra de fases são transições de fase (fusão, cristalização, sublimação, etc.) (EXSTAR6000, 2003).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A produção da resina fenol-furfurílica foi obtida baseando-se no estudo de Oishi (OISHI, 2009). Todos os reagentes usados nesse estudo foram de grau analítico e utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), utilizados neste trabalho, foram fornecidos pela empresa Bayer, codificado como Baytubes C 150 P. Tratam-se de nanotubos de carbono, na forma aglomerada, que vêm sendo utilizados para diversas aplicações. Para a manipulação destes foram usados equipamentos de proteção individual necessários, tais como luva e máscara. As principais propriedades dos nanotubos utilizados neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 2.

Estes são caracterizados por apresentarem um diâmetro externo médio de suas paredes entre 13 – 16 nm, número de paredes entre 3 – 15 e massa específica entre 140 – 160 kg/m³. Os fornecedores indicam ainda que o conteúdo de impurezas para estes nanotubos é menor que 5%. Estas dimensões e propriedades conferem aos nanotubos uma elevada razão de aspecto, sendo esta importante para o aumento dos desempenhos mecânico, térmico, elétrico e reológico de compósitos nanoestruturados.

Tabela 2 - Principais propriedades dos CNT utilizados neste trabalho.

Propriedade	Valor
Massa específica	120 – 170 kg.m ⁻³
Pureza	95% em massa
Cor	Preto
Módulo de elasticidade (teórico)	340 GPa
Tensão a ruptura (teórico)	2,7 GPa
Comprimento	50 – 100 µm
Área superficial	178,4 m ² .g ⁻¹

Fonte: BAYTUBES, 2012.

Os reagentes utilizados na síntese da resina FF e na caracterização das amostras foram: álcool furfurílico G.C., da Fluka, ácido sulfúrico P.A., fenol P.A., hidróxido de

amônio 28% P.A., formaldeído P.A., ácido clorídrico P.A., metanol anidro, Karl Fischer sem piridina (5 mg H₂O/mL), todos da Vetec; ácido p-toluenossulfônico (APTS) P.A. da Cromoline, hidróxido de sódio P.A. da Nuclear e metanol anidro da Mallinckrodt.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese da resina Fenol-Furfurílica

A rota utilizada neste trabalho para a síntese da resina fenol-furfurílica é baseada na patente de Lebach (LEBACH, 1949), onde o processo se inicia com a reação do fenol e formaldeído na presença de um catalisador básico (NaOH). Após a reação parcial do fenol-formaldeído, o álcool furfurílico é adicionado juntamente com uma quantidade de ácido suficiente para neutralizar primeiramente o catalisador básico e, em seguida, catalisar a condensação do álcool furfurílico.

A reação é conduzida em um balão de três bocas, equipado com condensador de refluxo e agitador magnético em um banho de glicerina e termômetros inseridos no banho e na reação para melhor controle da temperatura como apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Sistema da reação de síntese da resina fenol-furfurílica.



Fonte: OISHI, 2009.

Usa-se 2,89g de solução hidróxido de sódio como catalisador na proporção de 2,89g de NaOH/61,05g de fenol. Procede-se a reação do fenol com formaldeído (103,11g) na temperatura de 90-95°C, durante 30 min em banho de glicerina.

Em seguida, a reação é resfriada até temperatura ambiente e, então, adiciona-se o álcool furfurílico (69,84g) e depois ácido sulfúrico diluído (0,6mL de H₂SO₄/18mL de água) para que a reação volte a apresentar um meio ácido (em torno de 2-3). A mistura é então aquecida até 50°C e deixada sob agitação até atingir viscosidade dinâmica em torno de 1000 mPa.s. Então, a resina é resfriada e neutralizada com NaOH até que o meio esteja neutro. Essas medidas são realizadas diretamente na resina com um pHmetro, da Metrohm Pensalab, modelo 827, com eletrodo combinado de vidro Unitrode.

A água presente nas amostras de resina fenol-furfurílica é eliminada a partir da realização da destilação à pressão reduzida, à temperatura de, aproximadamente, 50°C. Para este procedimento, utiliza-se um evaporador rotativo da IKA, modelo RV 10 digital, adaptado a uma bomba de vácuo da Marconi, modelo MA-058 e a um banho termostatizado da Tecnal, modelo TE-184, com refrigeração e circulação para resfriar a água do condensador, como mostrado na Figura 3.2. Este procedimento é repetido até que a umidade esteja em torno de 5% (ou o mais baixo possível).

Figura 3.2 – Sistema de destilação da resina para eliminação da água residual.

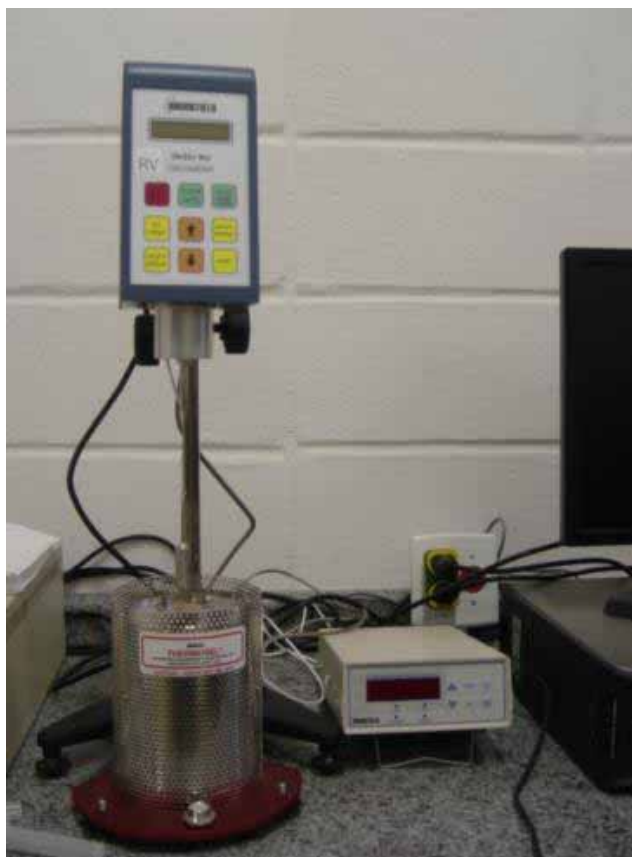


Fonte: Autoria própria.

3.2.1.1 Viscosidade

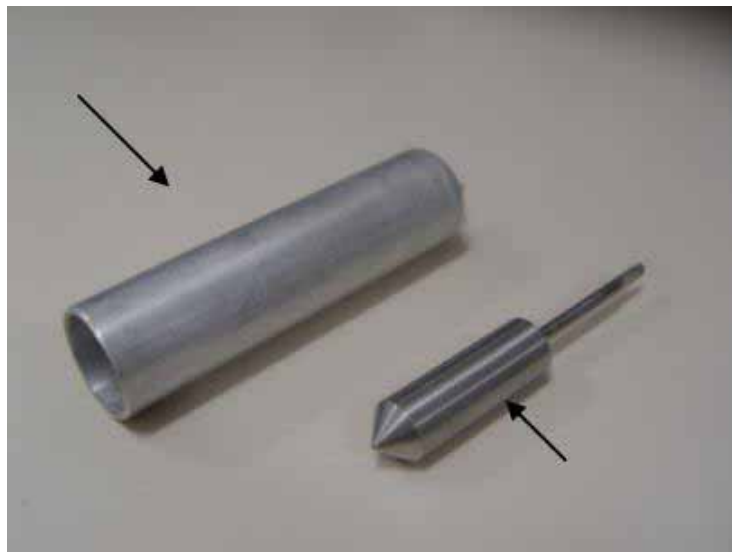
A determinação da viscosidade dinâmica das amostras de resinas é realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro (Figura 3.3), adaptado com o fuso SC4-27 e com o tubo (chamber) de alumínio (Figura 3.4), acoplado a um sistema de aquecimento com temperatura programável até 300°C. Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. O volume de resina utilizado é de, aproximadamente, 10 mL. A velocidade de rotação do fuso é variada de 10 a 90 rpm, objetivando-se avaliar os parâmetros mais adequados para a obtenção da viscosidade dinâmica da resina em temperatura ambiente.

Figura 3.3 - Viscosímetro Brookfield, modelo RV DV-II + Pro utilizado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.4 - Fuso SC4-27 e tubo (chamber) de alumínio do viscosímetro Brookfield modelo RV DV-II+Pro.



Fonte: OISHI, 2009.

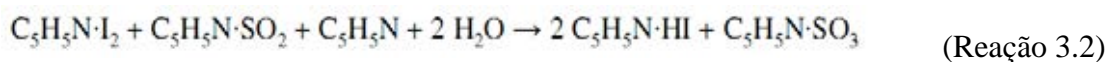
3.2.1.2 Teor de umidade

A reação de Karl Fischer se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água (Reação 3.1). Trata-se da mesma reação utilizada para titular dióxido de enxofre com iodo, mas no presente caso, o determinante do ponto final não é o SO_2 e sim a água (SKOOG et al, 2006).

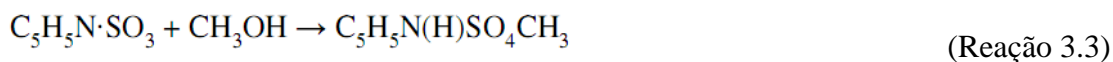


Esta reação pode ser usada para a determinação de água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso e os ácidos produzidos forem neutralizados por uma base. No início, a piridina era utilizada como base, mas devido à sua toxicidade, esta tem sido substituída pelo imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) (SKOOG et al, 2006).

A reação é realizada em meio anidro (geralmente em metanol) e para que a reação se complete é necessário deslocar o equilíbrio para direita, neutralizando o ácido formado (Reação 3.2) (SKOOG et al, 2006).



O excesso de metanol favorece a formação do radical sulfato de metil alcalino segundo a Reação 3.3 (SKOOG et al, 2006):

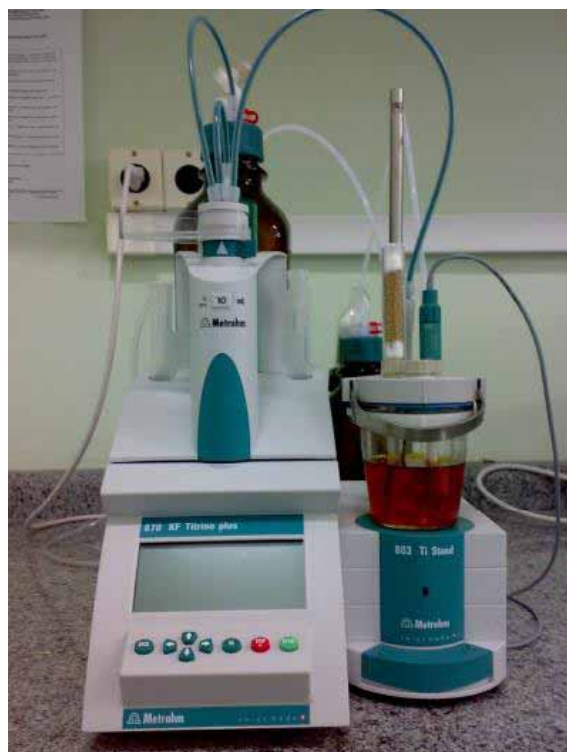


A falta de metanol no meio reacional pode levar à reação paralela abaixo (Reação 3.4), gerando um consumo de água e, conseqüentemente, introduzindo erros na análise (SKOOG et al, 2006).



O teor de umidade das resinas é determinado por meio de um titulador Karl Fischer Titrimo plus 870 da Metrohm Pensalab (Figura 3.5), disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá. Para este procedimento, utiliza-se um reagente Karl Fischer sem piridina (5mg H₂O/mL) e álcool metílico anidro.

Figura 3.5 - Titulador Karl Fischer Titrimo plus 870 da Metrohm Pensalab.



Fonte: Autoria própria.

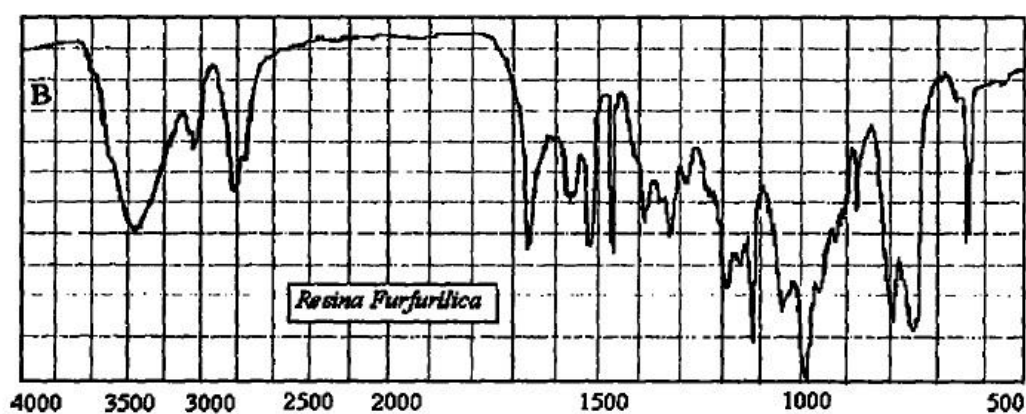
3.2.1.3 FT-IR

A espectrofotometria de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada na identificação de compostos orgânicos. Esta se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, às quais correspondem a níveis de energia da molécula (denominado, nesse caso, de níveis vibracionais). A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto e estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes (SILVERSTEIN et al, 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

O espectro obtido no infravermelho fornece um agregado muito rico de bandas de absorção. Embora o espectro seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais permite a obtenção de informações estruturais úteis para a identificação da estrutura da molécula (SILVERSTEIN et al, 1994; LOPES; FASCIO, 2004).

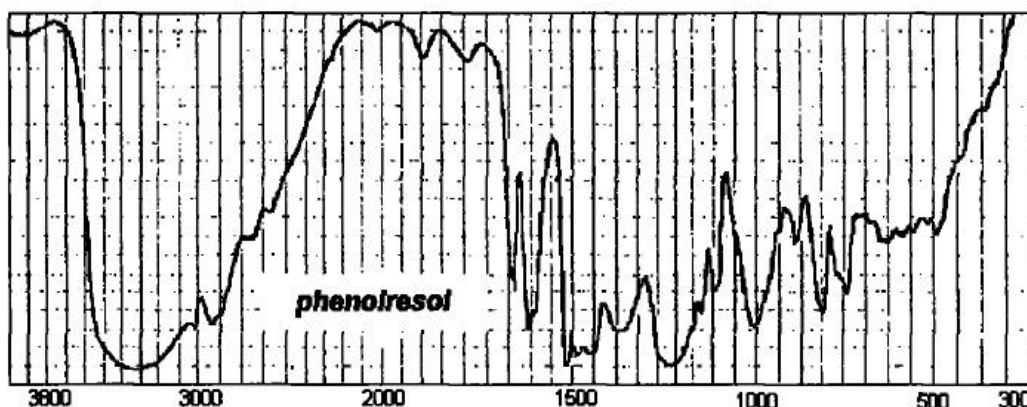
Para este trabalho, as análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro da marca PerkinElmer Instruments, modelo Spectrum 100, pelo uso da técnica de refletância total atenuada universal (UATR). O equipamento utilizado encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá. Nas Figuras 3.6 e 3.7 pode-se observar as curvas FT-IR para a resina furfurílica e para a resina fenólica-resol encontradas na literatura.

Figura 3.6 - Curva FT-IR para resina furfurílica encontrada na literatura.



Fonte: BOTELHO et al, 2011.

Figura 3.7 - Curva FT-IR para resina fenólica resol encontrada na literatura.



Fonte: BOTELHO et al, 2011.

3.2.1.4 Teste de Catalisador

Antes de se obter os corpos de prova curados foi necessário realizar um teste de catalisador. Para a cura das resinas fenol-furfurílicas utilizou-se uma solução aquosa de ácido p-toluenossulfônico (APTS), 60% m/v. O teste foi realizado em recipientes descartáveis adicionando-se de 1 a 10 % em massa de catalisador em uma pequena quantidade de resina (em torno de 5 g).

Esse teste consistiu em inspecionar o aspecto da resina 24 h após a adição do catalisador, onde a resina furfurílica apresentou o aspecto levemente borrachoso após esse tempo de polimerização. A escolha deste parâmetro é baseada em trabalhos anteriores (REZENDE, 1991; BOTELHO, 1998; PAULA, 2004). Neste trabalho, o percentual de catalisador escolhido foi de 4%. A Figura 3.8 representa o teste do catalisador.

Figura 3.8 – Teste do Catalisador.



Fonte: Autoria própria.

Esta avaliação é necessária a fim de controlar a velocidade da reação de cura, que, dependendo da quantidade de catalisador, pode tornar-se muito exotérmica levando à obtenção de um material polimérico com elevadas tensões internas e/ou poroso (OISHI, 2009).

3.2.1.5 Obtenção dos compósitos nanoestruturados de FF/CNT

A dispersão dos CNT foi realizada com o auxílio de uma ponteira ultrassônica marca Sonics & Materials, modelo VC 750, utilizando 25% de sua amplitude máxima de operação (750 W, 20 kHz), durante um intervalo de tempo de 4 min, já na resina FF sintetizada. Utilizando-se desta metodologia, foram produzidas dispersões nas seguintes concentrações em massa de CNT: 0,0; 0,1; 0,5 e 1,0% m/m.

3.2.1.6 Corpos de Prova

Para preparar os corpos de prova para a caracterização térmica dos compósitos nanoestruturados de FF/CNT foi necessário um estudo e testes para aperfeiçoar o ciclo de cura, de forma a não empenar nem ter muitas bolhas nos corpos de prova. Primeiramente, após colocar o material no molde o mesmo foi deixado em repouso por 24 h e depois colocado em estufa com um ciclo de cura pré-determinado que consiste em 5 etapas: 60°C por 2 h; 90°C por 2 h; 120°C por 2 h; 150°C por 2 h e 180°C por 2 h. Após este procedimento, os cdp's foram resfriados por 24 h dentro da estufa e foram desmoldados, conforme apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Molde e corpos de prova.



Fonte: Autoria própria.

3.2 ANÁLISE TÉRMICA

3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

O equipamento utilizado para estas análises foi o DSC marca *TA Instruments* modelo 2940 (Figura 3.10) previamente calibrado com índio. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 2 mg, em um porta-amostra de alumínio hermeticamente fechado, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, variando a temperatura de 25°C a 300°C. A temperatura inicial foi mantida por 4 min para estabelecimento do equilíbrio térmico.

O procedimento adotado para determinar o calor específico dos materiais estudados consistiu em três etapas: (1) realização de ensaios das amostras (dois para cada tipo), do porta-amostra vazio e do material de referência (safira) pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC); (2) subtração das curvas de DSC das amostras e da safira em relação à curva da linha base; e (3) determinação do c_p . Todas as condições utilizadas nesta etapa seguem a norma ASTM E 1269-11 (*Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*).

Figura 3.10 – Equipamento de DSC com acessório de célula de pressão da *TA Instrument*.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Análise Termomecânica

Os materiais estudados foram ensaiados em um TMA/SS 6100 (*Thermo Mechanical Analysis*) marca *SII-Nanotechnology Inc. - Seiko*, modelo EXSTAR6000, *SW Muse Standard Analysis* Versão 6.2U, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG (Figura 3.11). 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 segundo a norma ASTM E831, para conhecer o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear das amostras de resina fenol-furfúrfica curada e de seus compósitos nanoestruturados. As amostras foram cortadas em fresas 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) e deixadas expostas a um ambiente com temperatura, umidade e luz controladas, por um período não inferior a 24h.

Os corpos de prova foram analisados em triplicata, utilizando-se o modo de expansão sob as seguintes condições: modo de medida: expansão; medidas dinâmicas na faixa de 25 a 300°C; taxa de aquecimento de 3°C/min; força de 100 mN; atmosfera de N₂ (100 mL/min).

Figura 3.11 – Equipamento de TMA da *SII Nanotechnology* e o porta-amostra.



Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Análise por Termogravimetria

As análises foram realizadas, em triplicata, utilizando-se o equipamento TGA/DTA 6200, modelo EXSTAR6000 da *SII Nanotechnology* (Figura 3.12). Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 8,0 mg, porta-amostra de platina e alumina como material de referência (Figura 3.12).

As amostras foram aquecidas utilizando-se taxas de aquecimento de 2,0; 5,0; 10 e 20°C/min, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL/min e em uma faixa de temperaturas compreendida entre 25 e 1000°C. Os ajustes e a calibração foram realizados de acordo com as especificações do fabricante.

Figura 3.12 – Equipamento de TGA/DTA da *SII Nanotechnology* e o porta-amostra.



Fonte: Autoria própria.

3.2.4 Simulações com o Software *Highway Simulation*

Com o uso do software *Highway Simulation* foram simuladas as curvas de 2, 5 e 10°C/min de cada tipo de amostra a partir da curva experimental realizada a 20°C/min. Utilizando a norma ASTM E2550-11 que cita a reprodutibilidade por TGA pode-se considerar as curvas obtidas pelas simulações como válidas ou não, a partir dos seguintes parâmetros:

- A diferença da temperatura de *onset* do evento térmico avaliado das curvas de TGA que estão sendo comparadas não pode ser maior que 54°C;
- A diferença da % de massa das curvas de TGA, que estão sendo comparadas, pode ser de até 2,3%;
- E a temperatura de *onset* do evento térmico avaliado das curvas de DTG não pode ser maior que 18°C de diferença.

Se satisfeitas todas as 3 condições a simulação pode ser considerada válida e reprodutiva.

3.2.5 Avaliação Morfológica

Os cdp's de FF com CNT foram caracterizados pelo uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um modelo JEOL JEM-2100 (Figura 3.13). As amostras foram microtomadas com faca de diamante em temperatura ambiente e espessura nominal de corte de 50nm, e a voltagem utilizada foi de 200kV. Essa análise foi realizada na UDESC em Joinville.

Também foi utilizado um microscópio óptico motorizado da marca *Zeiss AXIO Imager Z2m*, realizando a técnica de reconstrução por extensão de foco, em campo claro, utilizando uma objetiva LD EC *Epiplan-Neofluar 50x/0.55HD DIC M27* (Figura 3.13), disponível no Laboratório de Imagens da FEG/UNESP.

Figura 3.13 – Equipamentos de microscopia: MET a esquerda e MO a direita.



Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA FENOL-FURFURÍLICA

Conforme os procedimentos descritos no item 3.2.1, a síntese da resina fenol-furfurílica obtida apresenta os seguintes resultados:

- pH de 7,02;
- viscosidade de 940,2 mPa.s;
- umidade de 8,5%.

Esses resultados foram obtidos após a síntese de todo o lote produzido de resina FF (1600 mL) que foi conduzida em 6 etapas (aproximadamente 270 mL por síntese) para maior segurança laboratorial neste trabalho, considerando que esta reação é extremamente exotérmica. As reações foram realizadas sequencialmente em dias consecutivos com os mesmos reagentes e condições, a fim de diminuir as diferenças entre estas.

Após a obtenção de 1600 mL (Figura 4.1), quantidade esta pré-estabelecida como suficiente para todo trabalho com uma boa margem de segurança, todas as resinas foram misturadas e homogeneizadas com o auxílio da ponteira ultrassônica, *Sonics & Materials*, modelo VC 750, utilizando 25% da potência máxima de operação (750 W, 20 kHz) por um intervalo de 4 min. Após esta etapa, a resina foi neutralizada com NaOH até alcançar um meio neutro e destilada para reduzir a porcentagem de água, que após neutralização foi de 19,5%.

Figura 4.1 – Resina Fenol-Furfurílica sintetizada para a caracterização.

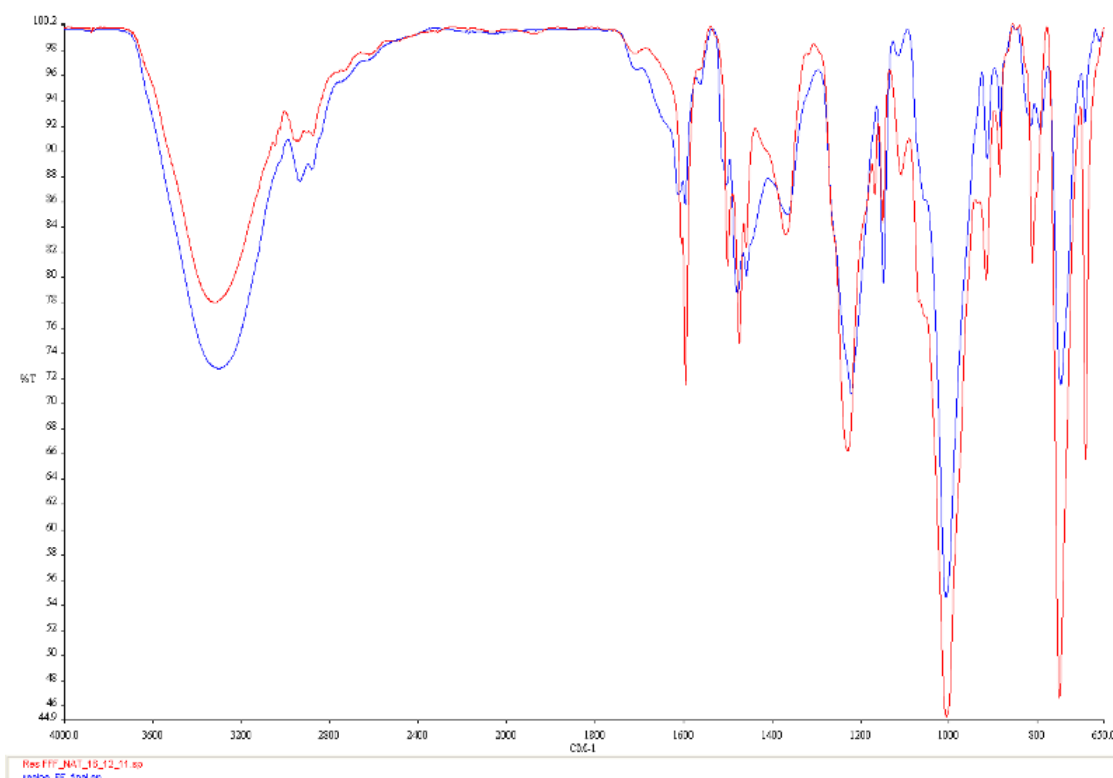


Fonte: Autoria própria.

Depois do procedimento de destilação, a resina atingiu um teor de água de 8,5%. Não foi possível diminuir ainda mais essa quantidade porque a viscosidade começou a ficar excessivamente alta, finalizando em 940,2 mPa.s. Caso a viscosidade fique muito baixa, a dispersão dos nanotubos de carbono na resina FF e a produção dos cdp's é consideravelmente dificultada ou até mesmo impossibilitada.

Finalizada essa caracterização inicial foi realizado um ensaio de FT-IR, com o objetivo de avaliar se a resina sintetizada encontra-se dentro do padrão esperado, comparando os dados obtidos com os provenientes da resina fenol-furfurílica já obtida pelo grupo de pesquisa da FEG em 2011. A Figura 4.2 mostra o espectro para a resina FF obtida neste estudo e a obtida pelo grupo de pesquisa em 2011.

Figura 4.2 – FT-IR da resina FF, em vermelho a resina produzida pelo grupo em 2011 e em azul a resina produzida neste trabalho.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado a partir da Figura 4.2, os picos coincidem em sua maioria e estão bem próximos entre si, o que mostra que a resina FF produzida no presente trabalho encontra-se dentro do padrão estabelecido pelo grupo e, portanto, adequada para a continuidade deste trabalho. A Tabela 3 apresenta as atribuições propostas das principais bandas identificadas a partir da análise de FT-IR da resina FF.

Tabela 3 – Atribuições propostas para as principais bandas presentes no espectro FT-IR da resina Fenol-Furfurílica.

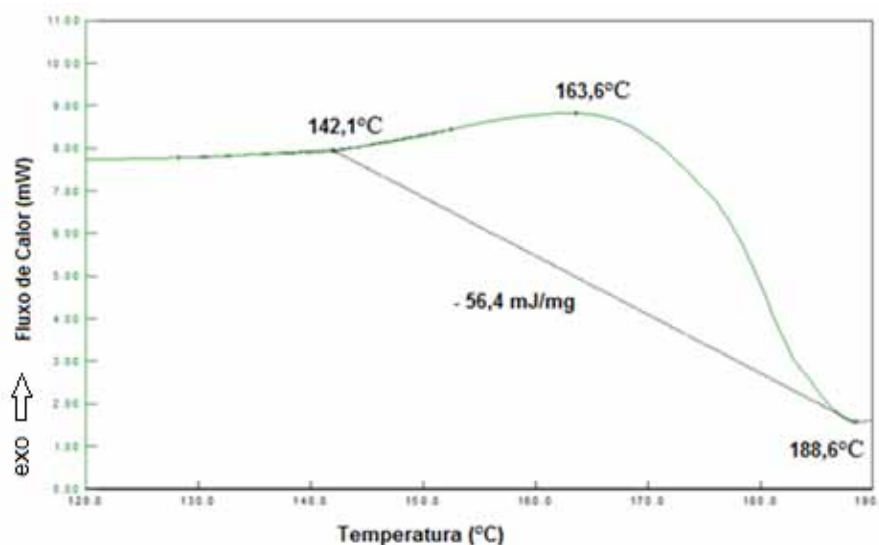
Número de onda (cm^{-1})	Grupos	Atribuição Proposta
3300	Grupo OH	v O-H
2904	Estiramento em fase do alcano -CH ₂ -	v Csp ³ -H
1604	Ligação C=C do anel aromático	v C=C
1471	C-H alifático	v C-H
1437	Ligação C=C do anel benzeno oculto pela ponte metilênica CH ₂	v C=C
1350	Ligações -C=C- conjugadas	v C=C
1200	Estiramento assimétrico da ligação fenólica C-C-OH ou ligações C-O do álcool ou C-O-C do anel furano	v C-C-OH, v C-OH, v C-O-C
1142	Estiramento C-O ou hidrogênios do anel furano ou C-O-H do álcool	v C-O, δ C-C-H, v C-O
970	Hidrogênios do anel furano ou 1,2,4-anel benzeno substituído	δ C-C-H, 1,2,4-anel benzeno substituído

Fonte: OISHI, 2009.

Depois da caracterização inicial da resina FF sintetizada, foi realizado o estudo de seu ciclo de cura mais apropriado, para que as amostras de compósitos nanoestruturados fossem produzidas da melhor maneira possível. A escolha das temperaturas para estabelecer os parâmetros de cura em estufa da resina fenol-furfurílica foi realizada com base nos valores de temperaturas de início e de final de cura obtidos por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial. Desta forma, optou-se por realizar a cura por meio de uma rampa de aquecimento, de modo a minimizar o surgimento de tensões térmicas nos cdp's da resina curada, assim como, evitar a liberação rápida de voláteis, associada à degradação térmica do polímero.

Após ser determinada a quantidade adequada de catalisador APTS para a cura da resina a partir do teste do catalisador (item 3.2.1.4), foram realizados os ensaios de DSC. A Figura 4.3 mostra a curva obtida da cura da resina FF com 4% de catalisador APTS.

Figura 4.3 – Curva de DSC para avaliação do ciclo de cura, com pico exotérmico para cima.



Fonte: Autoria própria.

Como se pode observar na Figura 4.3, a temperatura de *onset* é de 142°C, a temperatura de pico é de 163°C e a temperatura de *endset* é de 188°C. A partir destes dados, foram realizados experimentos iniciando o ciclo de cura em 140°C e finalizando em 190°C, porém os cdp's obtidos não foram de boa qualidade devido, possivelmente, à elevada liberação de voláteis e concentrações de tensões na cadeia da estrutura.

Por isso, foi determinado o procedimento já descrito no item 3.2.1.6, onde o material foi deixado em repouso por 24 h já no molde e depois se iniciou o processo de cura em uma temperatura mais baixa (60°C) e com uma razão de aquecimento de 1°C/min e patamares de 2 h entre cada incremento da temperatura. Assim, o ciclo de cura utilizado consiste das seguintes etapas: 60°C por 2 h; aquecimento de 60°C a 90°C a 1°C/min; 90°C por 2 h; 90°C a 120°C a 1°C/min; 120°C por 2 h; de 120°C a 180°C a 1°C/min e finalmente 180°C por 2 h.

Temperaturas acima de 180°C fizeram com que os cdp's transbordassem do molde e ficassem com aparência modificada, por isso a temperatura máxima usada neste trabalho foi de 180°C. A partir deste procedimento conseguiu-se obter corpos de prova curados da resina FF e seus compósitos nanoestruturados com sucesso.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CDP'S

4.2.1 DSC

As curvas de DSC geradas para obtenção do calor específico encontram-se apresentadas nas Figuras 4.4 a 4.9. Pode-se observar, na Figura 4.4, que a curva de DSC praticamente não apresenta variação significativa do sinal de fluxo de calor, o que era esperado, pois a Figura 4.4 é um ensaio de um porta-amostra de alumínio vazio (portanto, nenhum material encontra-se dentro do mesmo, não gerando nenhum sinal no equipamento de DSC). Vale lembrar que, para cada amostra, a ser calculado o calor específico, foi gerada a curva do porta-amostra vazio (que depois será usado para confinar inicialmente a safira e depois a amostra) e da safira. Porém, no presente trabalho para evitar repetições, optou-se por apresentar apenas uma curva de DSC de cada, uma vez que são representativas das demais.

A Figura 4.5 apresenta o perfil térmico das amostras de resina curada fenol-furfurilica pura, sem reforço, e em conjunto o aquecimento da amostra padrão de safira. Deve-se lembrar que todos ensaios foram realizados em triplicata. Observa-se que, a amostra apresenta um desvio da linha base na faixa de temperaturas estudada (50°C a 300°C), de aproximadamente 0,24 mW.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam o perfil térmico das amostras de resina fenol-furfurilica reforçadas com as diferentes concentrações de nanotubos de carbono, 0,1; 0,5 e 1,0% (m/m), respectivamente, e o aquecimento de uma amostra padrão de safira para cada. Com base na Figura 4.6 pode-se observar que a variação da linha base, na faixa de temperaturas de 50°C a 300°C, foi de 0,63 mW para a amostra com 0,1% de CNT; de 0,75 mW para a amostra com 0,5% de CNT e de 0,50mW para a amostra com 1% de CNT.

Isto sugere que as amostras de FF sofrem uma variação térmica quando recebem determinada quantidade de calor, e esta variação no caso da FF não é constante, pois aumenta com o aumento da % de CNT até a concentração de 0,5%. Com base nos dados das Figuras 4.4 a 4.8 procedeu-se os cálculos dos valores de c_p (de acordo com as Equações 1 e 2) e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 4. Na Figura 4.9 pode-se observar melhor a comparação entre as diferentes concentrações de CNT nas amostras.

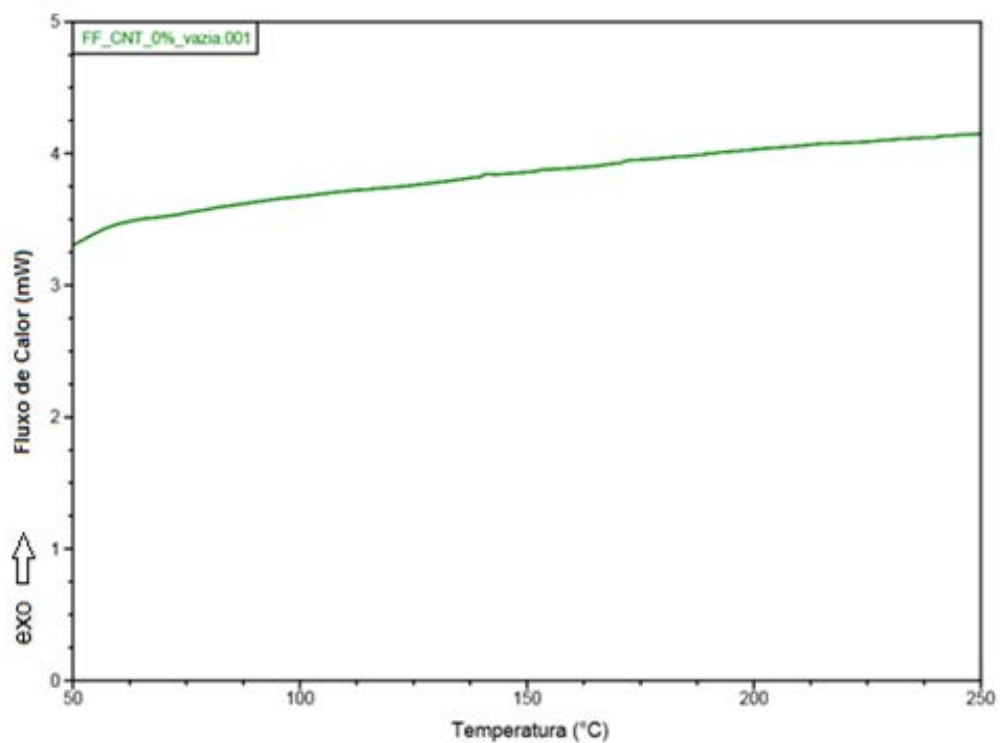
Tabela 4 – Valores de c_p calculados para a amostra de resina FF pura e de seus nanocompósitos FF/CNT.

Amostra (FF/CNT)	c_p [J/g.K] (à temperatura de 370K)
0% *	$1,91 \pm 0,18$
0,1% *	$3,15 \pm 0,61$
0,5% *	$3,66 \pm 0,40$
1,0% *	$2,11 \pm 0,26$

*realizados em triplicatas

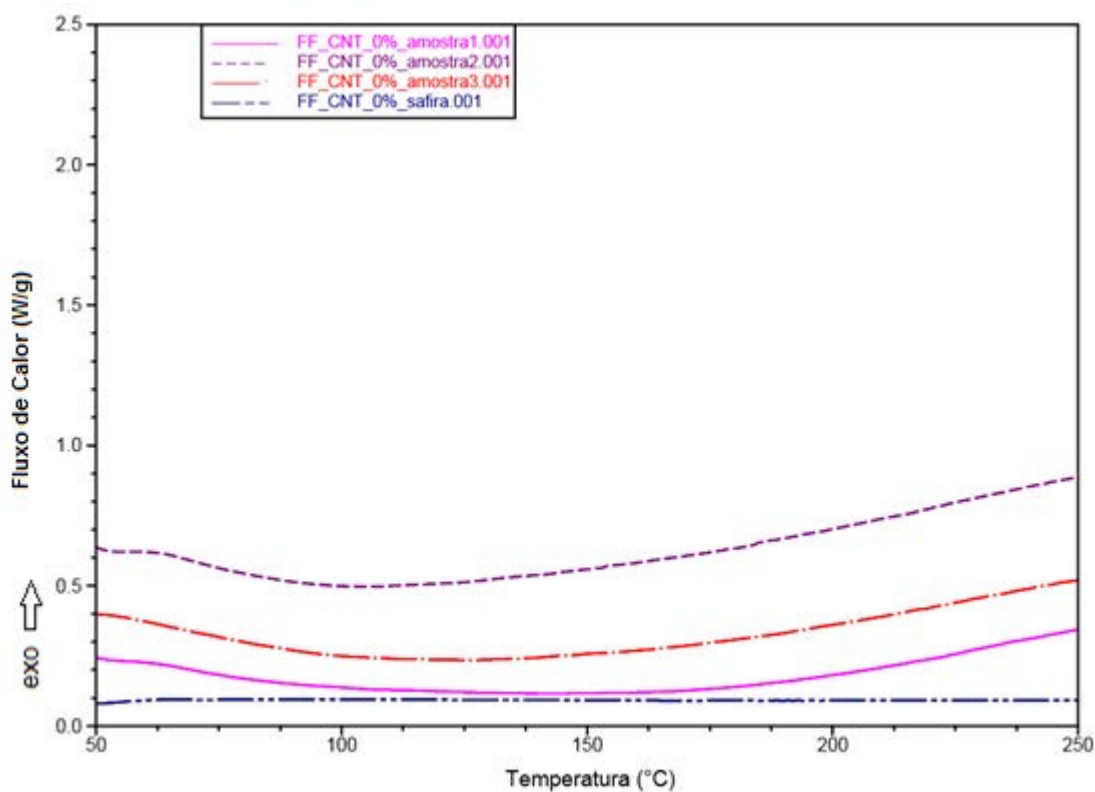
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.4 – Curva de DSC da panelinha vazia.



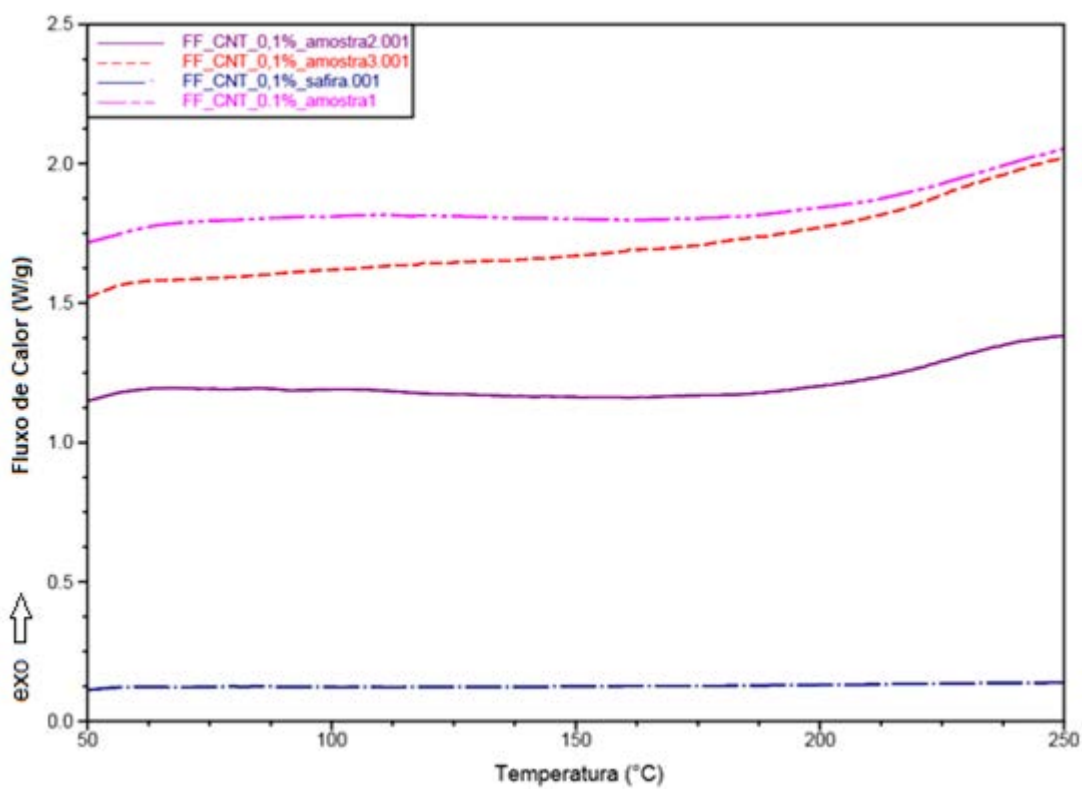
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.5 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,0%.



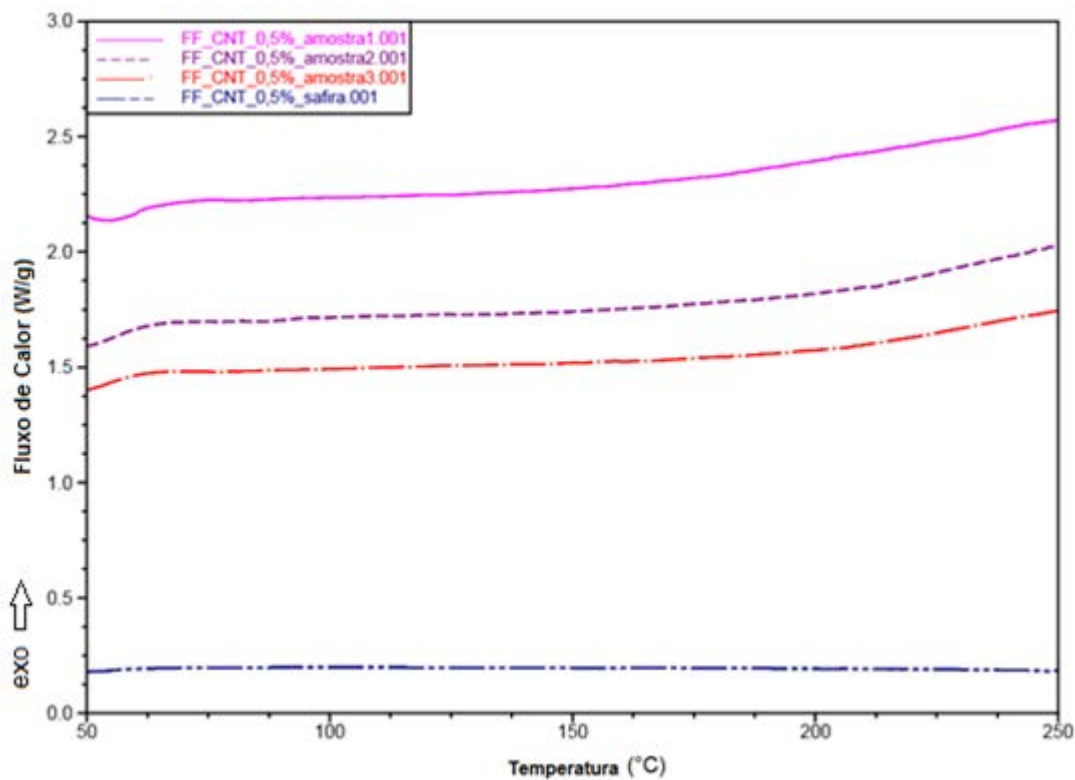
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.6 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,1%.



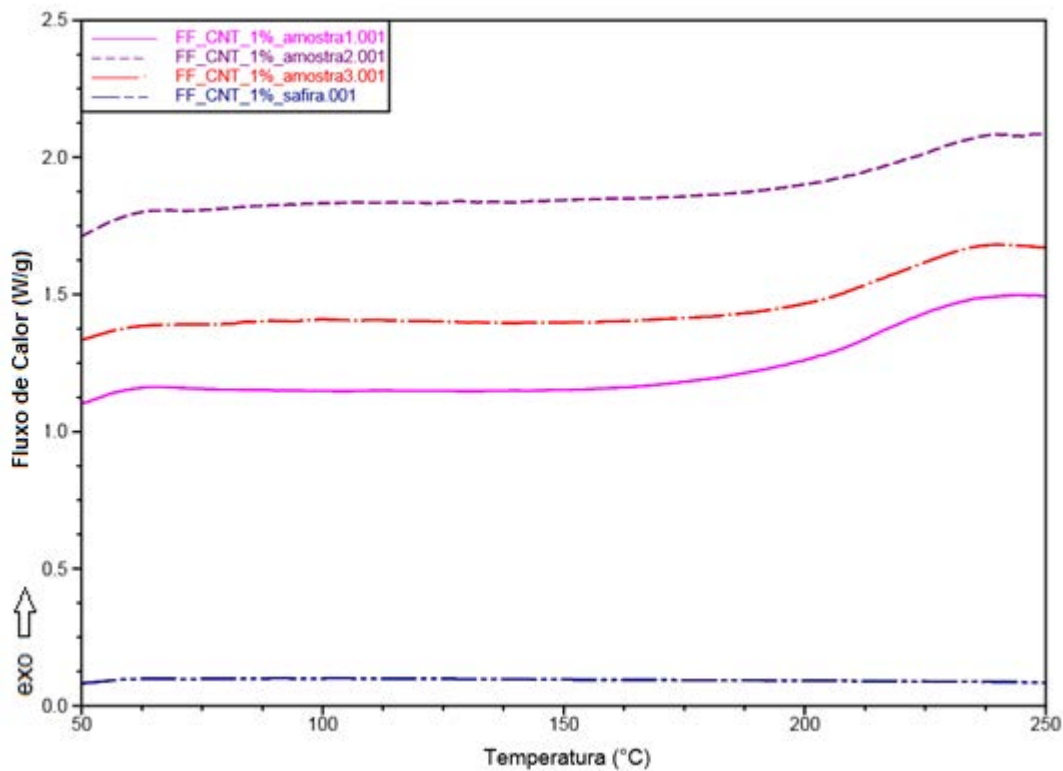
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.7 – Curva de DSC da amostra FF/CNT 0,5%.



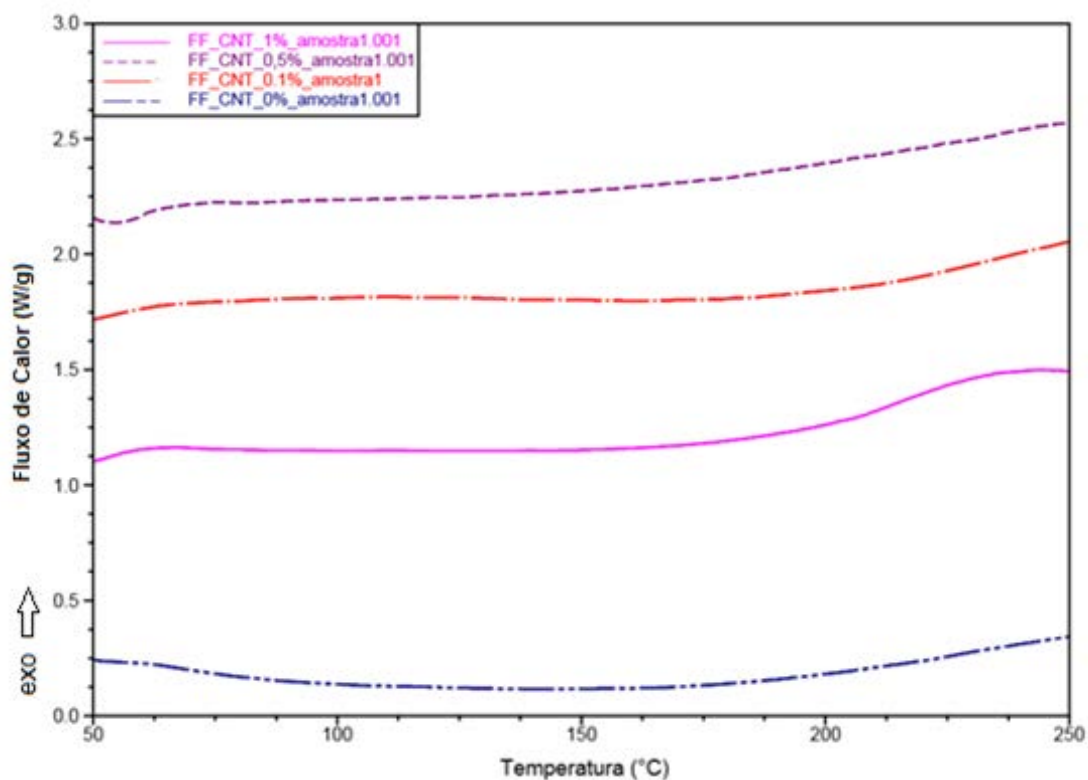
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.8 – Curva de DSC –representativa da amostra FF/CNT 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.9 – Curva de DSC das amostras 1 de todas concentrações de FF/CNT.



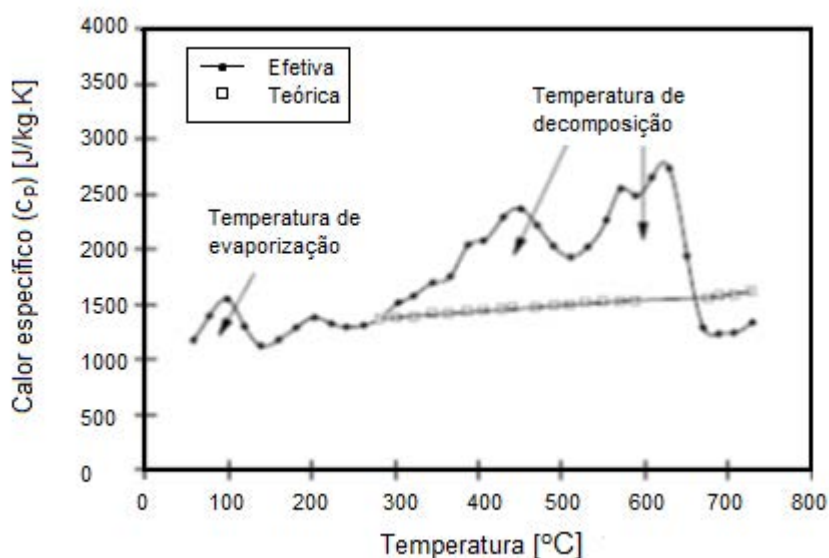
Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados disponíveis em literatura (WANG et al, 2011), o c_p da resina fenólica é de 1,92 J/g.K, em 370K (96,85°C), e como pode ser observado na Tabela 4, o valor de c_p encontrado para a resina fenol-furfurílica (aproximadamente 1,32 J/g.K) está próximo ao valor da resina fenólica sem a adição de carga.

O valor de c_p tende a aumentar com o aumento da concentração de CNT até 0,5%, acima desta concentração o c_p diminui. Ou seja, os resultados mostram que nas amostras estudadas, os CNT dificultam a transferência de calor dentro do material até a concentração de 0,5%, o que é um resultado contrário ao que se esperava, uma vez que os CNT são bons condutores de calor, o c_p deveria diminuir com o aumento da concentração dos CNT. Isto pode sugerir que as amostras com CNT não estão bem homogêneas de forma que o calor possa ser transferido eficientemente. Porém, este mesmo comportamento não homogêneo da variação de c_p pode ser observado para um compósito de fibra de vidro/resina fenólica, como mostra a Figura 4.10. Assim, este comportamento não homogêneo pode também ser uma característica de resinas fenólicas (HENDERSON et al, 1985).

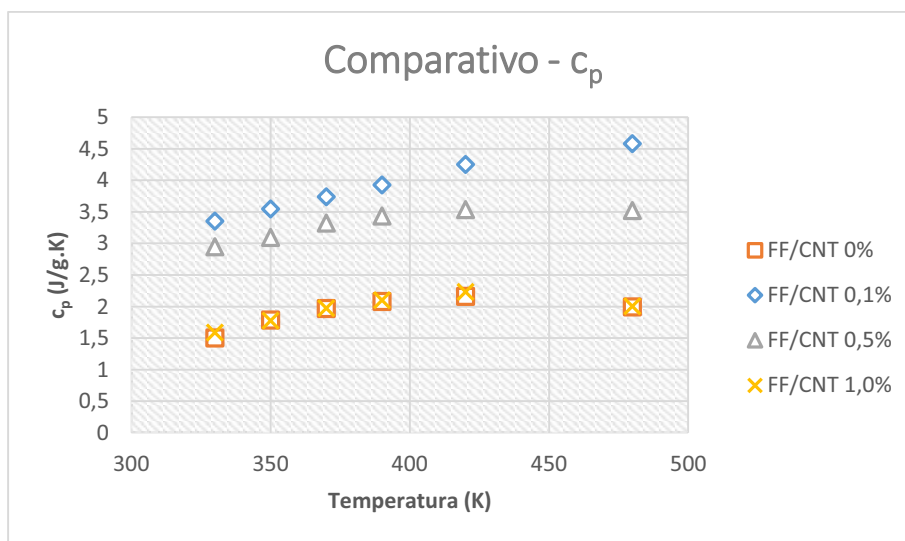
A Figura 4.11 apresenta o gráfico comparativo das variações dos valores de c_p em função da temperatura das amostras de FF/CNT nas diferentes concentrações de nanotubos de carbono. Observa-se que, as amostras apresentam perfis parecidos, e o aumento do c_p é verificado com o aumento da temperatura até aproximadamente 150°C. Atingindo este valor tende a decrescer. Possíveis divergências podem ser dadas devido à leitura dos dados para o cálculo ter sido feita de forma manual.

Figura 4.10 – Variação do calor específico em função da temperatura obtida por DSC para uma amostra de compósito de fibra de vidro/resina fenólica.



Fonte: HENDERSON et al, 1985.

Figura 4.11 – Gráfico da variação de c_p comparativo entre as amostras.

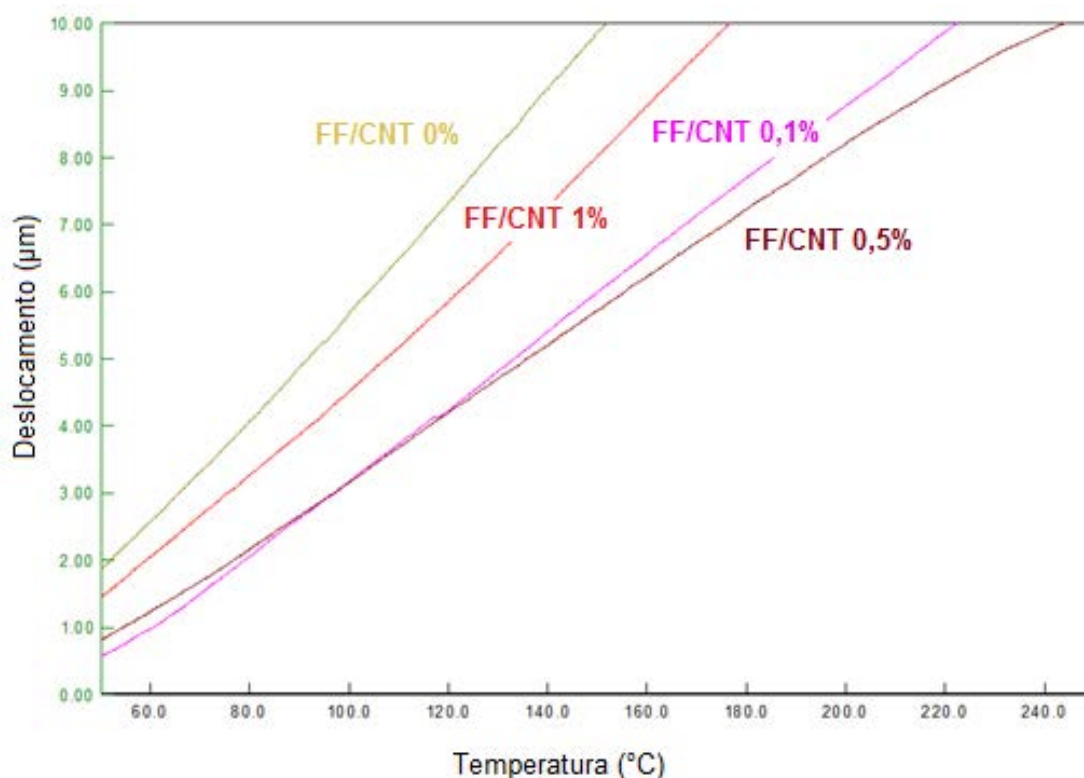


Fonte: Autoria própria.

4.2.2 TMA

Cada amostra foi analisada duas vezes, ou seja, a mesma amostra foi aquecida e resfriada e aquecida novamente, conforme cita a norma ASTM 831-12. Este procedimento foi realizado para cada porcentagem (0,0; 0,1; 0,5 e 1,0% (m/m)) das FF/CNT. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Para calcular o coeficiente de expansão (α) foi utilizada a curva da segunda corrida. A Figura 4.15 apresenta a comparação entre as curvas das diferentes concentrações de nanotubos de carbono para melhor visualização dos resultados obtidos.

Figura 4.15 – Curvas de TMA comparativas dos cdp's FF/CNT.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados encontrados, pode-se observar que os perfis térmicos determinados pela técnica de TMA da resina FF e de seus compósitos nanoestruturados de CNT são semelhantes. Com o aumento da temperatura observa-se uma ligeira dilatação do material, porém não foi possível atingir a temperatura de transição vítrea dos materiais estudados na faixa de temperaturas avaliada.

A Tabela 5 apresenta os valores de α encontrados para os materiais estudados no presente trabalho em duas faixas de temperatura, a primeira entre 70 e 130°C e a segunda entre 150 e 200°C, para todas as amostras analisadas.

Tabela 5 – Coeficientes de expansão térmica linear, α , para as amostras de FF pura e de seus compósitos nanoestruturados FF/CNT estudadas no presente trabalho.

cdp	α (de 70 a 130°C) (10 ⁻⁶ /°C)	α (de 150 a 200°C) (10 ⁻⁶ /°C)
FF/CNT 0,0% amostra 1	33,26	32,61
FF/CNT 0,0% amostra 2	57,85	20,12
FF/CNT 0,0% amostra 3	38,33	36,94
FF/CNT 0,1% amostra 1	32,74	32,22
FF/CNT 0,1% amostra 2	39,42	38,88
FF/CNT 0,1% amostra 3	38,13	47,48
FF/CNT 0,5% amostra 1	41,02	47,78
FF/CNT 0,5% amostra 2	34,20	34,30
FF/CNT 0,5% amostra 3	31,05	32,11
FF/CNT 1,0% amostra 1	40,59	44,50
FF/CNT 1,0% amostra 2	43,35	38,45
FF/CNT 1,0% amostra 3	39,52	43,12

Fonte: Autoria própria.

A partir deste estudo, pode-se observar que α variou entre 33. 10⁻⁶/°C e 47. 10⁻⁶/°C, e que a adição de CNT praticamente não afeta o coeficiente de expansão térmico linear da FF. O valor de α encontrado para a resina FF encontra-se dentro da faixa descrita na literatura para sistemas de resinas termorrígidas utilizadas em compósitos poliméricos, tais como a resina epóxi (varia de 15 a 100.10⁻⁶/°C) e a resina fenólica (de 40 a 80.10⁻⁶/°C) (OLIVEIRA, 2011).

Na Tabela 6 podem ser melhor observados os valores de α , apresentando o valor médio para cada material estudado: resina FF pura e seus compósitos nanoestruturados (0,1; 0,5 e 1,0% CNT).

Tabela 6 – Valores médios de α para a resina FF pura e seus compósitos nanoestruturados (0,1; 0,5 e 1,0% CNT).

Material	Valor médio α (de 70 a 130°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Valor médio α (de 150 a 200°C) ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
FF/CNT 0,0%	43,15 \pm 12,98	29,89 \pm 8,73
FF/CNT 0,1%	36,76 \pm 3,54	39,53 \pm 7,65
FF/CNT 0,5%	35,42 \pm 5,10	38,06 \pm 8,49
FF/CNT 1,0%	41,15 \pm 1,98	42,02 \pm 3,17

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 TGA

As amostras de resina fenol-furfúrica curadas e de seus compósitos nanoestruturados foram caracterizadas via termogravimetria da temperatura ambiente até 1000°C, em diferentes taxas de aquecimento de (2, 5, 10 e 20°C/min) sob atmosfera de nitrogênio (100mL/min), visando conhecer suas temperaturas de degradação térmica.

Depois de realizar algumas análises a 50°C/min, como era previsto inicialmente, foi encontrada muita dificuldade para a obtenção de uma boa curva, pois a amostra possui um alto teor de voláteis e ao aquecer muito rapidamente a mesma é arremessada da panelinha e a análise é perdida. Por isso, essa taxa de aquecimento foi descartada.

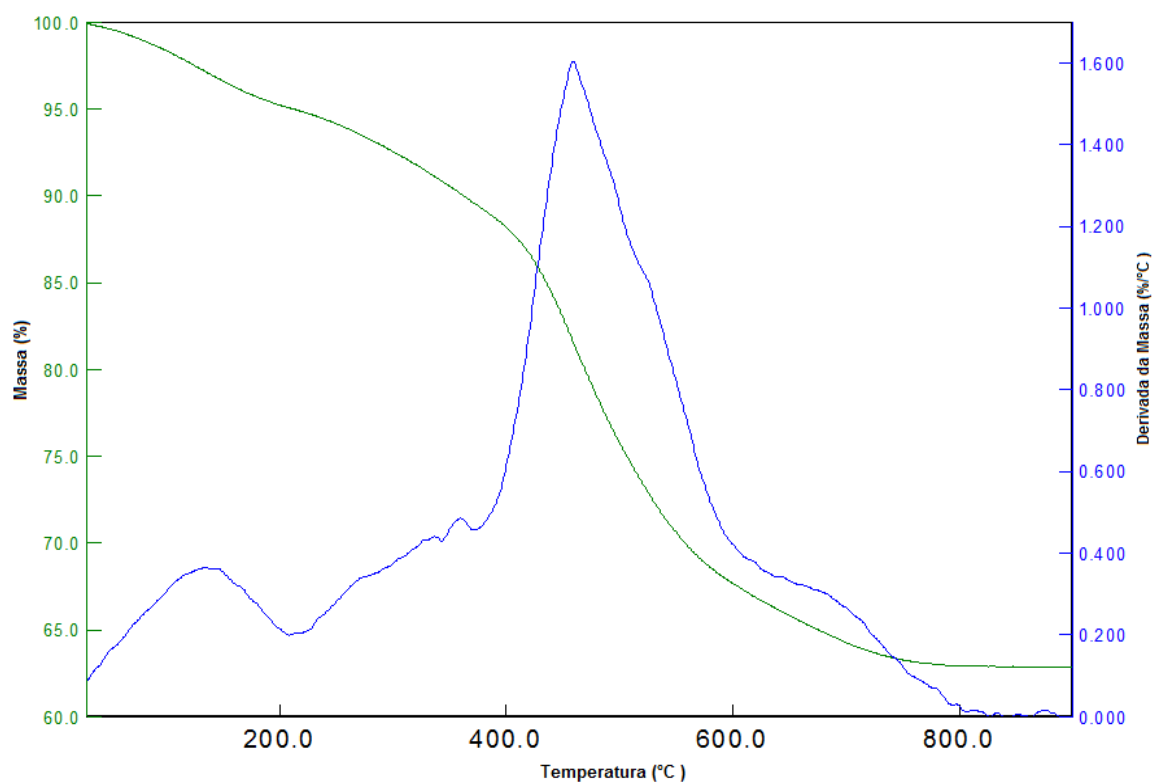
As Figuras de 4.16 a 4.20 apresentam curvas de TGA representativas das amostras estudadas de FF/CNT, nas diferentes taxas de aquecimento, 2,0; 5,0; 10 e 20°C/min. Na Figura 4.16, verifica-se que a resina FF pura apresenta pelo menos três etapas de degradação térmica em presença de nitrogênio, mostrando um resíduo, provável de carbono, de 39% (Tabela 7). Além disso, verifica-se que a região de estabilização inicial é bem pequena, sugerindo que a amostra, apesar de curada, ainda apresenta muitos voláteis associados.

Por possuir em sua formulação a resina fenólica, fez-se um comparativo da resina FF com a fenólica. De acordo com a literatura, durante a pirólise da resina fenólica são eliminados, entre 300 a 500°C, água e uma mistura de fenol e cresol sendo somente uma pequena quantidade de dióxido de carbono detectada. Durante esse processo, a produção de água é atribuída às reações concorrentes da condensação de grupos hidroximetil, residual do processo de cura e a condensação de grupos hidroxilas.

Entre 400 e 800°C, os principais produtos eliminados são o hidrogênio, metano, monóxido de carbono, água e pequenas quantidades de dióxido de carbono e etano. Na faixa entre 560 e 900°C, a maioria do produto formado é o hidrogênio, resultante da separação de átomos de hidrogênio ligados diretamente a núcleos benzênicos (OISHI, 2009).

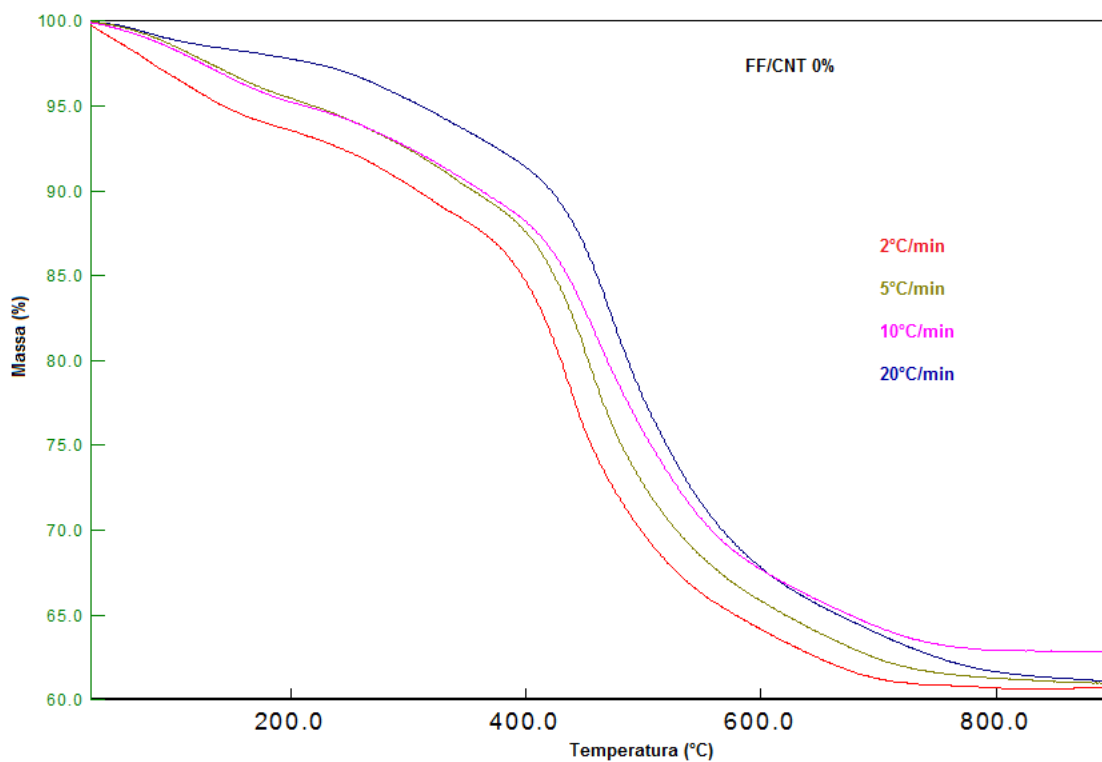
Durante esse processo, o monóxido de carbono, água e dióxido de carbono são formados em pequenas quantidades (TRICK; SALIBA, 1995). A partir dos resultados encontrados, nas resinas fenol-furfurílicas é possível observar dois picos de perda de massa na derivada, sendo o primeiro entre 100 e 200°C e o segundo entre 350 e 600°C. O primeiro pico provavelmente encontra-se relacionado à saída de água, metano, fenol e álcool furfurílico, enquanto que o segundo pico pode ser atribuído à liberação de água intrínseca à amostra, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

Figura 4.16 – Curva de TGA/DTG da FF/CNT 0,0% com taxa de aquecimento de 10°C/min.



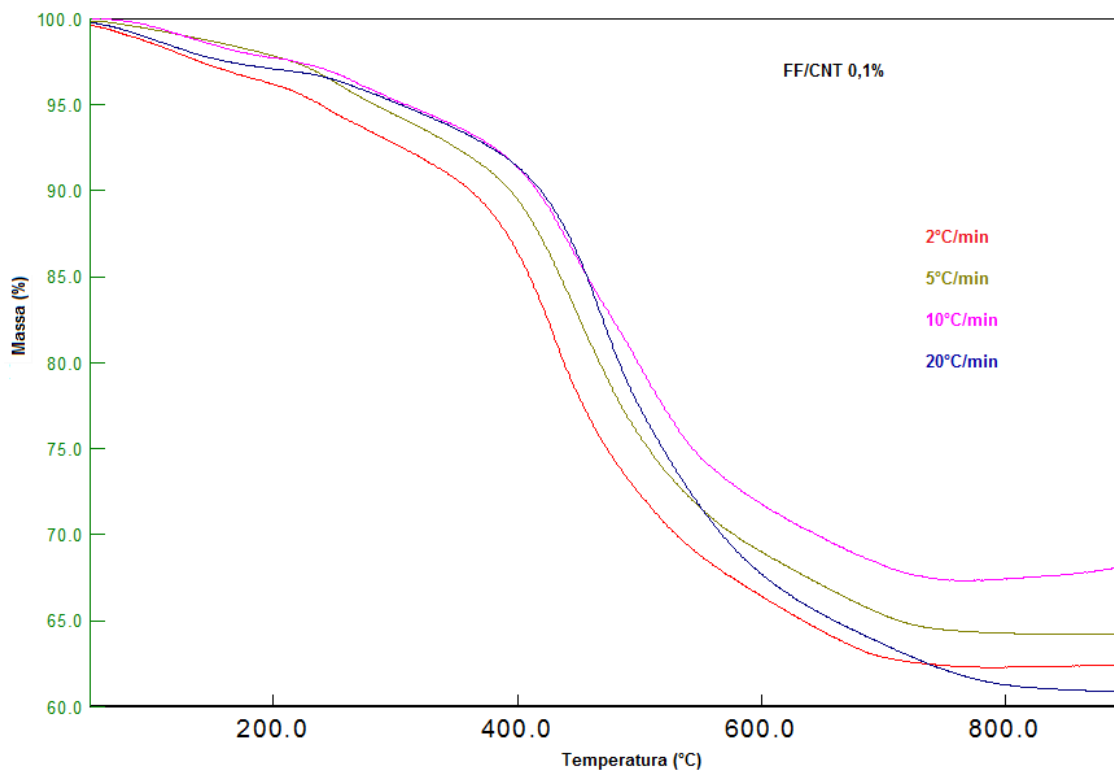
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.17 – Curvas de TGA da FF/CNT 0%, comparativas das taxas aquecimento.



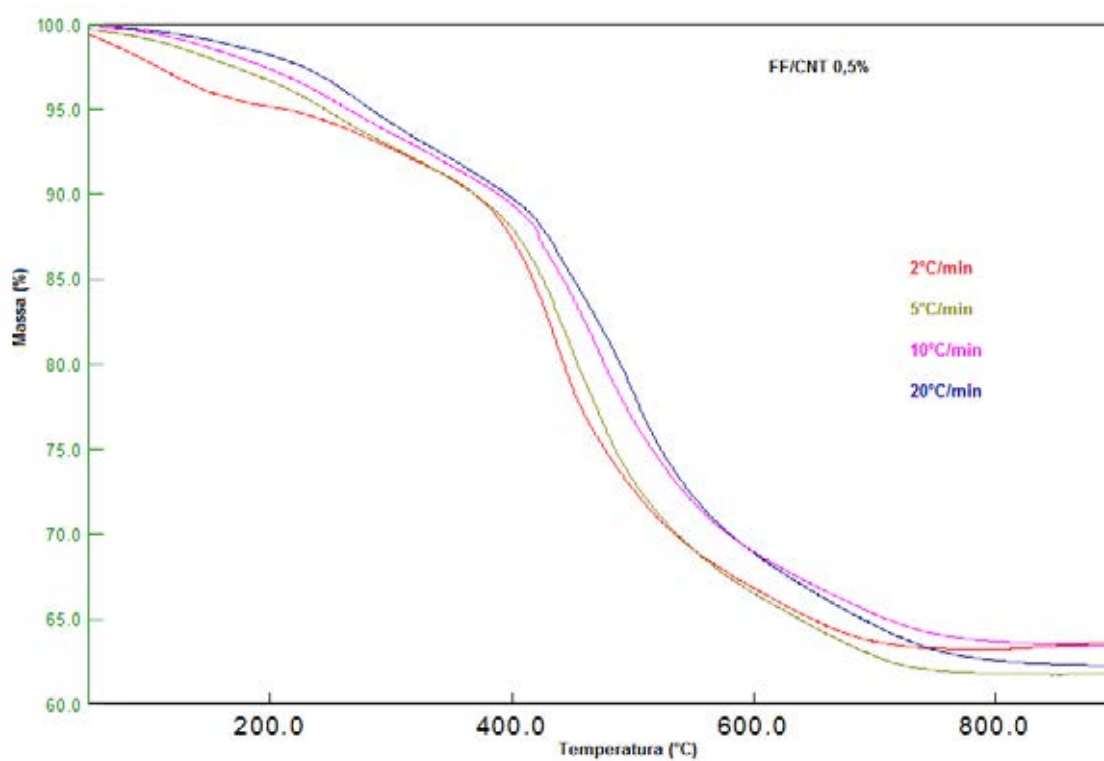
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.18 – Curvas de TGA da FF/CNT 0,1%, comparativas das taxas.



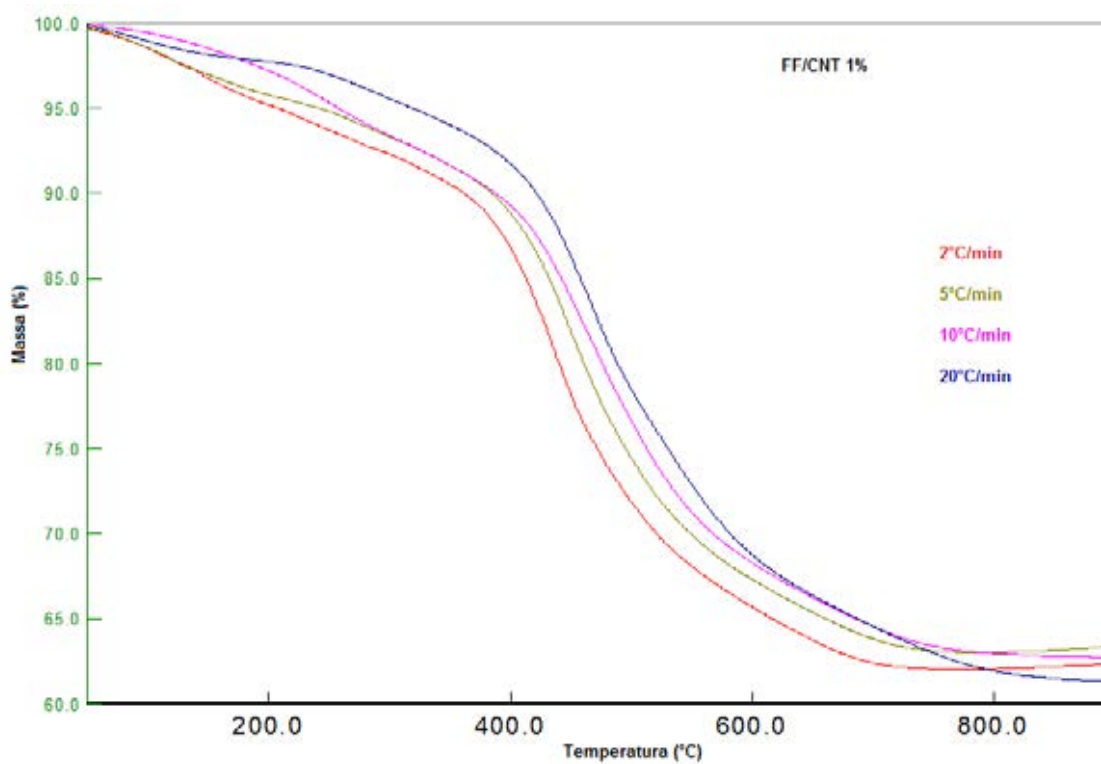
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.19 – Curvas de TGA da FF/CNT 0,5%, comparativas das taxas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.20 – Curva de TGA da FF/CNT 1,0%, comparativas das taxas.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, pode-se dizer que as porcentagens de resíduo final para os nanocompósitos de resina FF/CNT não são afetados significativamente pela quantidade de nanotubos de carbono na sua composição, e também não tem grande variação, devido à diferença das taxas de aquecimento utilizadas, como esperado.

Porém, na taxa de aquecimento de 10°C/min os valores de resíduos foram menores que os encontrados para as outras taxas. Dentre as hipóteses da causa disto está que as análises de 10°C/min foram realizadas em sequência (todas as amostras foram ensaiadas uma após a outra sem limpeza do forno). Assim, devido à alta concentração de voláteis da resina FF foi verificado que o forno do equipamento de TGA ficou contaminado (sujo) e isso pode ter afetado os resultados dessa sequência.

Tabela 7 – Porcentagem de resíduo da FF/CNT.

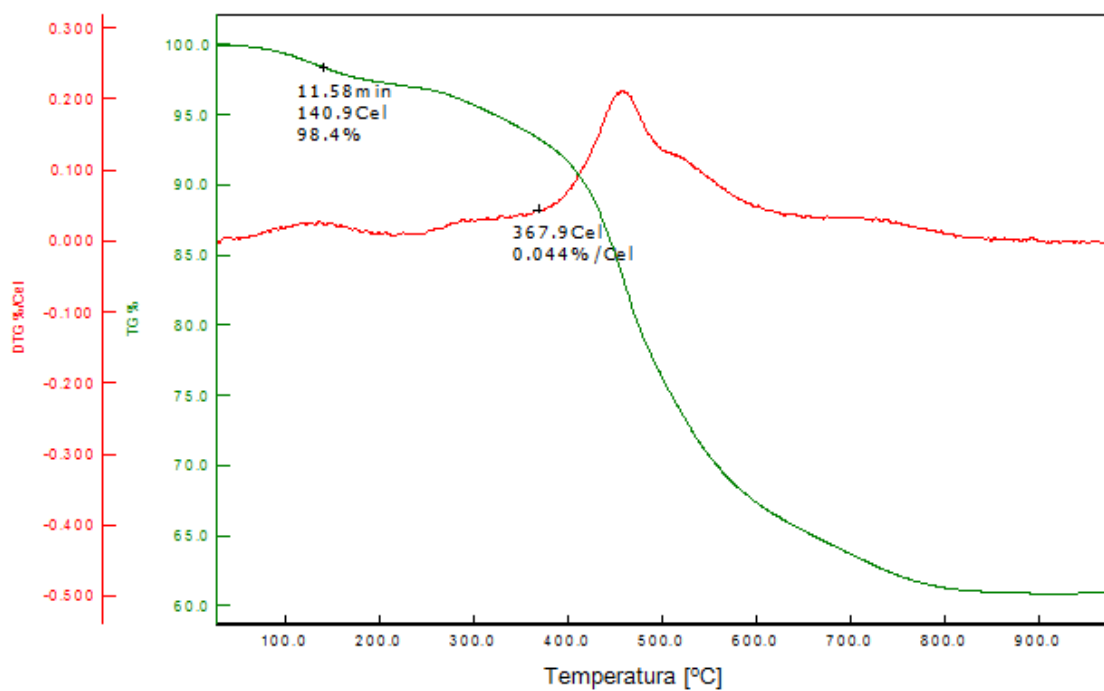
Taxa de Aquecimento:	2°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
Amostra				
FF/CNT 0,0%	39,2%	39,1%	36,7%	39,1%
FF/CNT 0,1%	37,7%	35,7%	30,8%	39,1%
FF/CNT 0,5%	36,0%	38,1%	36,3%	37,8%
FF/CNT 1,0%	37,5%	36,1%	37,1%	38,9%

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Software *Highway Simulation*

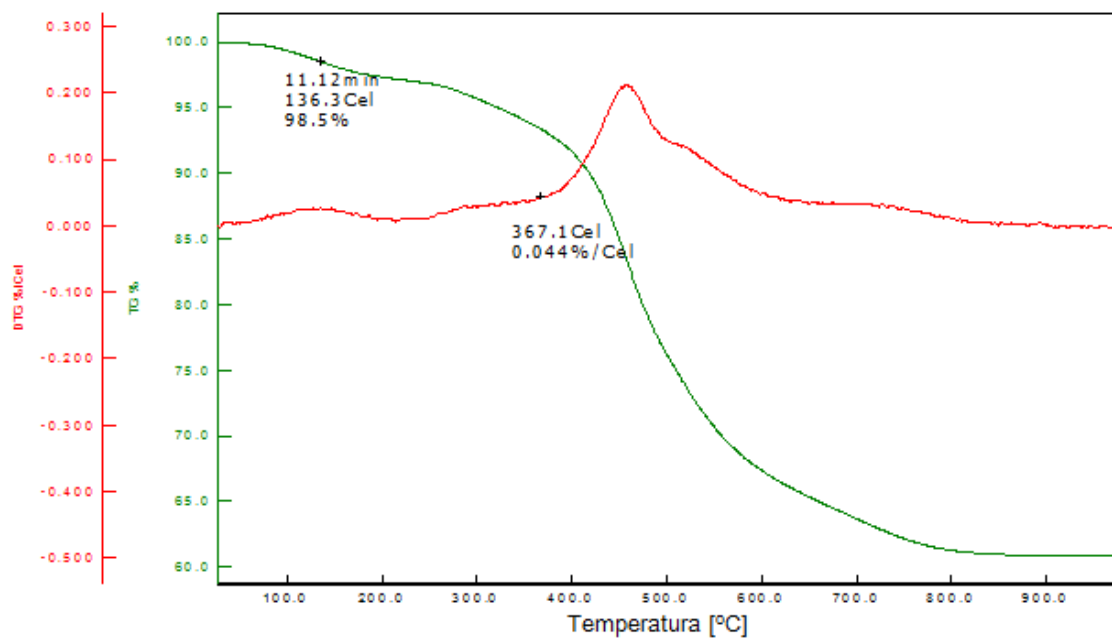
A Figura 4.21 apresenta a representação de uma curva real da amostra FF/CNT 0,1% a 10°C/min e na Figura 4.22 a curva simulada da mesma amostra, assim pode-se observar os pontos onde os valores foram comparados para verificação de reprodutibilidade segundo a norma ASTM E2550-11.

Figura 4.21 – Curva real da amostra FF/CNT 0,1% a 10°C/min.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.22 – Curva simulada da amostra FF/CNT 0,1% a 10°C/min.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresenta os valores da temperatura de *onset* da curva de TGA para as curvas reais e simuladas de cada uma das amostras. O mesmo para a porcentagem de

massa da curva de TGA na Tabela 9 e para a temperatura de *onset* da curva de DTG na Tabela 10.

Tabela 8 – Valores da temperatura de *onset* das curvas de TGA.

Amostra	Real (°C)	Simulada (°C)	Diferença (°C)
FF/CNT 0%_2	105,8	105,1	0,7
FF/CNT 0%_5	108,5	98,5	10,0
FF/CNT 0%_10	116,5	96,7	19,8
FF/CNT 0,1%_2	128,9	133,5	4,6
FF/CNT 0,1%_5	143,7	141,9	1,8
FF/CNT 0,1%_10	140,9	136,3	4,6
FF/CNT 0,5%_2	109,7	110,5	0,8
FF/CNT 0,5%_5	124,1	123,7	0,4
FF/CNT 0,5%_10	91,9	111,5	19,6
FF/CNT 1%_2	100,1	109,5	9,4
FF/CNT 1%_5	99,2	102,0	2,8
FF/CNT 1%_10	126,3	117,9	8,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Valores das porcentagens de massa das curvas de TGA.

Amostra	Real (%)	Simulada (%)	Diferença (%)
FF/CNT 0%_2	97,4	98,9	1,5
FF/CNT 0%_5	97,9	99,0	1,1
FF/CNT 0%_10	97,8	99,2	1,4
FF/CNT 0,1%_2	98,2	98,1	0,1
FF/CNT 0,1%_5	98,1	98,1	0,0
FF/CNT 0,1%_10	98,4	98,5	0,1
FF/CNT 0,5%_2	98,3	99,8	1,5
FF/CNT 0,5%_5	98,6	99,7	1,1
FF/CNT 0,5%_10	99,6	99,8	0,2
FF/CNT 1%_2	98,6	98,5	0,1
FF/CNT 1%_5	98,9	98,8	0,1
FF/CNT 1%_10	98,7	98,8	0,1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Valores da temperatura de *onset* das curvas de DTG.

Amostra	Real (°C)	Simulada (°C)	Diferença (°C)
FF/CNT 0%_2	337,4	351,3	13,9
FF/CNT 0%_5	353,4	343,7	9,7
FF/CNT 0%_10	370,6	369,1	1,5
FF/CNT 0,1%_2	342,8	341,0	1,8
FF/CNT 0,1%_5	354,0	343,8	10,2
FF/CNT 0,1%_10	367,9	367,1	0,8
FF/CNT 0,5%_2	319,6	306,9	12,7
FF/CNT 0,5%_5	328,3	330,3	2,0
FF/CNT 0,5%_10	353,9	345,3	8,6
FF/CNT 1%_2	307,0	319,2	12,2
FF/CNT 1%_5	332,2	332,2	0,0
FF/CNT 1%_10	349,2	347,3	1,9

Fonte: Autoria própria.

Com base na análise das tabelas e dos valores estabelecidos pela norma ASTM E2550-11 pode-se validar o método utilizado para simular as curvas de TGA já que todas se encontram dentro do padrão aceitável e coerente com as curvas reais realizadas.

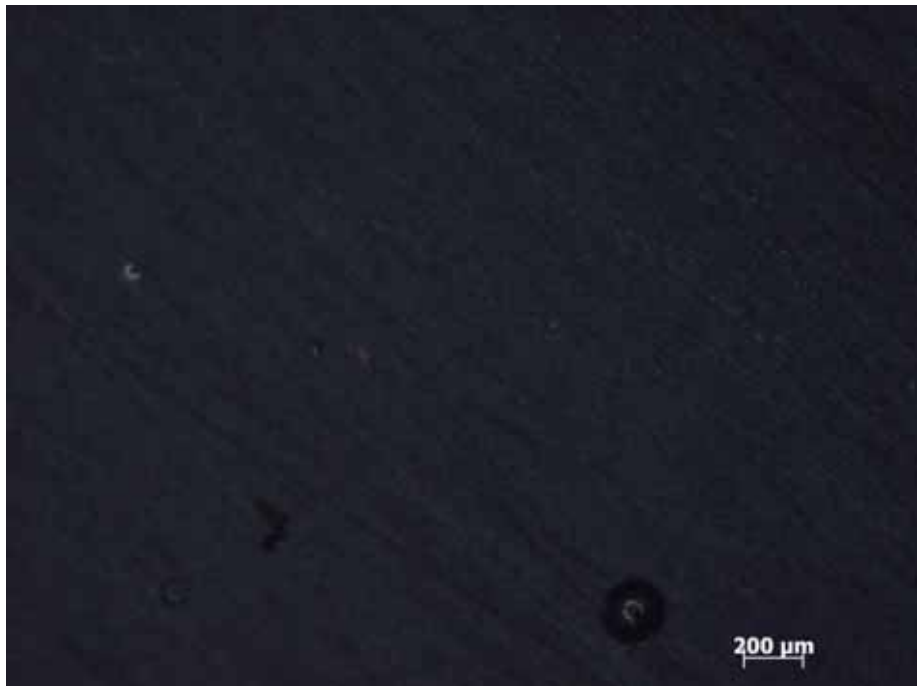
4.2.5 Microscopia MET e MO

Todas as amostras de FF/CNT foram analisadas por microscopia óptica (MO) e as reforçadas com 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de CNT foram também analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), objetivando avaliar a morfologia das amostras curadas.

Como pode ser observado a partir das Figuras 4.21 a 4.24, quando se adiciona nanotubos de carbono na resina FF têm-se um aumento no número de poros e formação de bolhas. Isso provavelmente se deve a agitação que a resina recebe pela ponteira ultrassônica para a dispersão dos CNT. Na Figura 4.25 pode-se observar melhor a comparação entre as diferentes quantidades de CNT e o aumento da quantidade e do tamanho dos poros nas amostras.

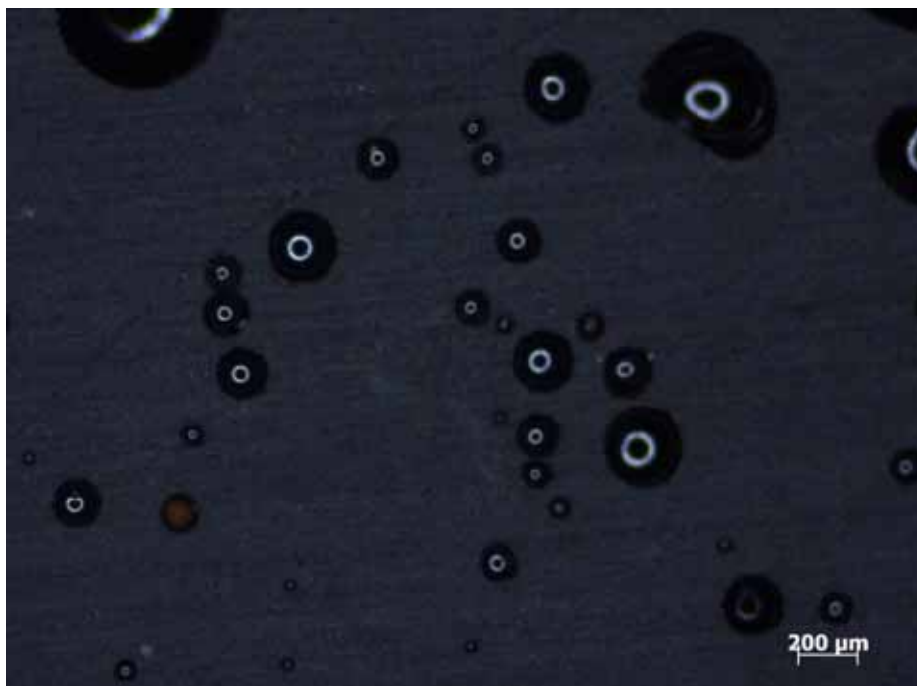
Nas Figuras 4.26 a 4.28, pode-se constatar a presença dos nanotubos de carbono com a técnica de MET, e notar que estes estão em sua maioria aglomerados e formando ilhas. Isto sugere que a metodologia para dispersão dos CNT precisa ser aprimorada.

Figura 4.21 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0% com aumento de 20x.



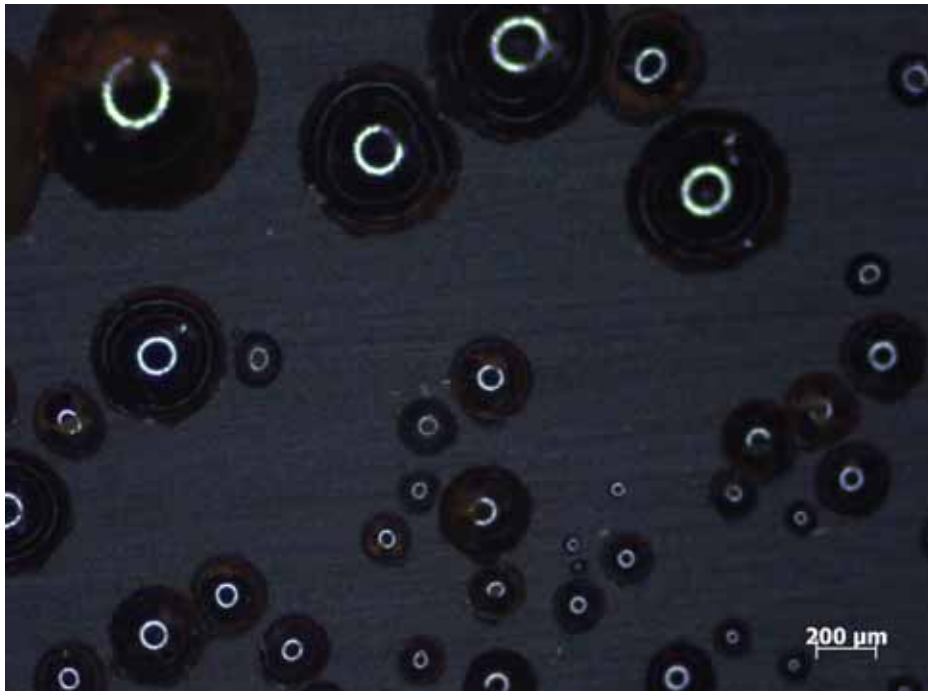
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.22 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0,1% com aumento de 20x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.23 – Micrografia da amostra de FF/CNT 0,5% com aumento de 20x.



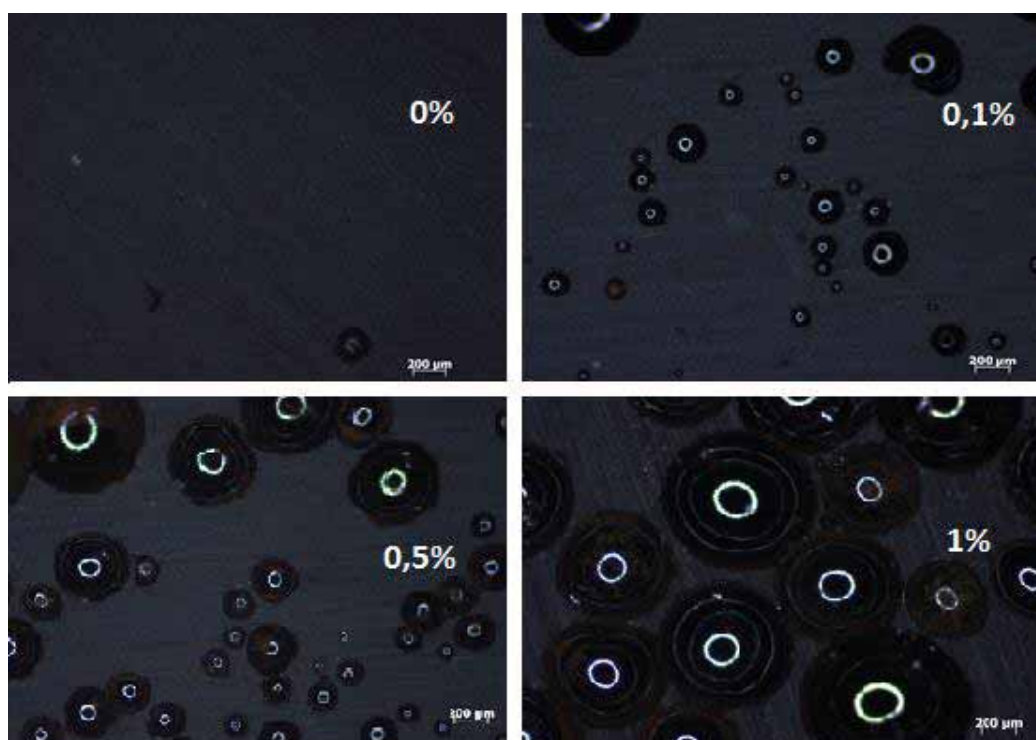
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.24 – Micrografia da amostra de FF/CNT 1% com aumento de 20x.



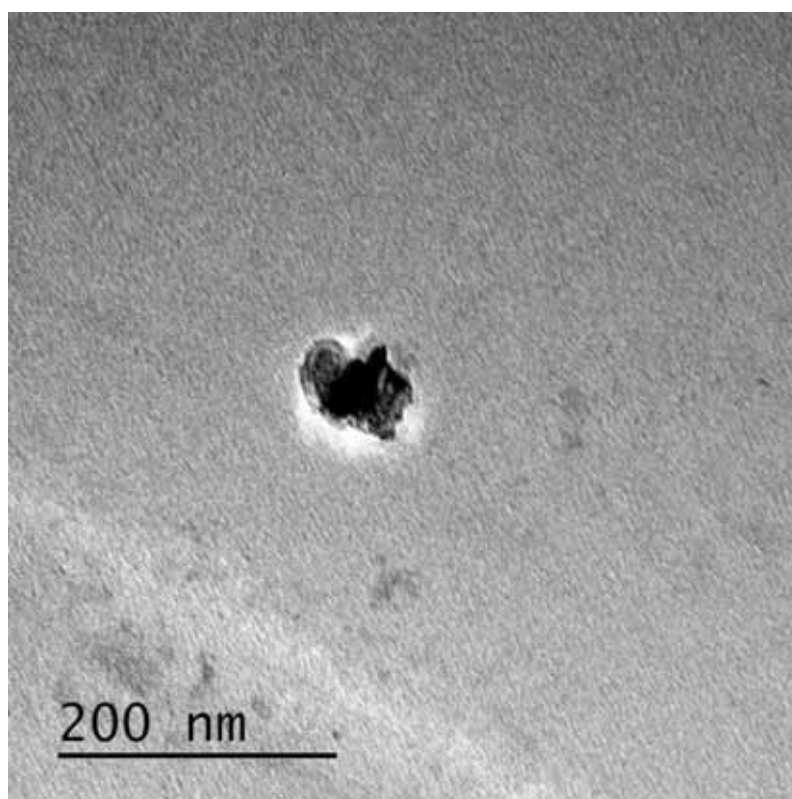
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.21 – Micrografia comparativa das amostras com aumento de 20x.



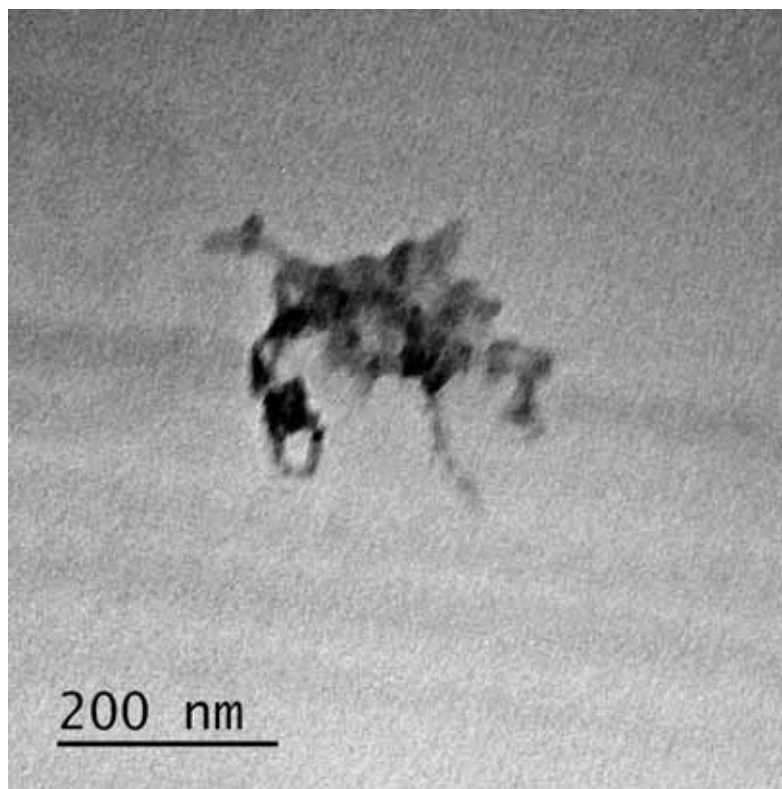
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.26 – MET da amostra de FF/CNT 0,1%.



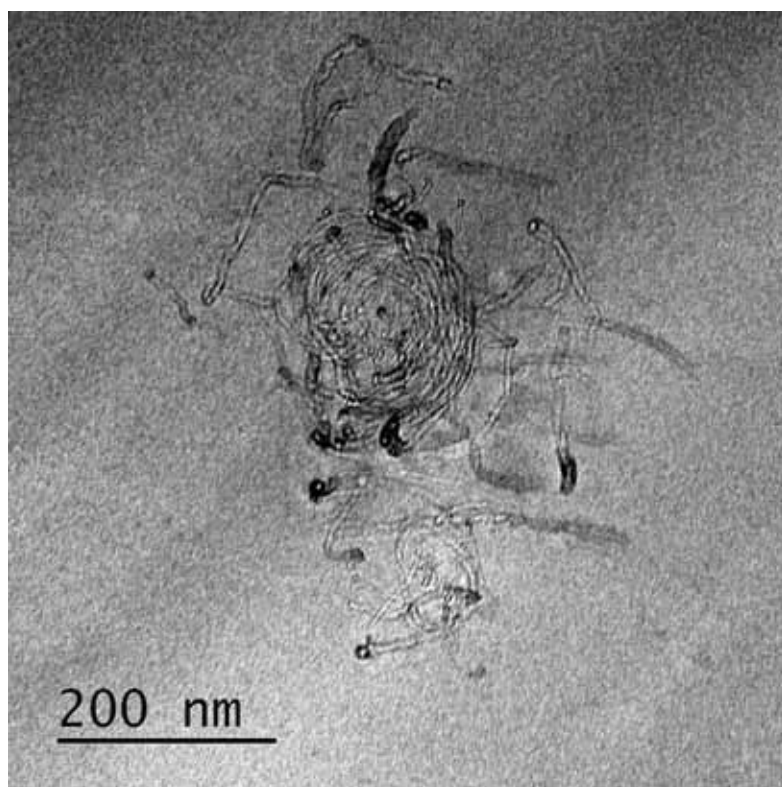
Fonte: Autoria própria.

Figura 4.27 – MET da amostra de FF/CNT 0,5%.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4.28 – MET da amostra de FF/CNT 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

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

- A síntese da resina fenol-furfurílica foi realizada com sucesso, como pode ser observado a partir dos resultados obtidos da caracterização da mesma.
- As análises de DSC mostram que as amostras estudadas apresentam variações térmicas com o aumento da temperatura, e os valores de c_p tendem a aumentar com a temperatura até aproximadamente 150°C, quando decrescem. Os valores de c_p encontrados são próximos do valor da resina fenólica encontrado na literatura.
- O coeficiente de expansão térmica linear obtido pela técnica de TMA para a amostra de FF foi de 33.10^{-6}C^{-1} . O valor de α para a amostra de FF é próximo ao valor de α da resina fenólica. A introdução de CNT no sistema de FF praticamente não afetou os valores de α .
- Por termogravimetria pode-se observar que as amostras produzidas possuem voláteis associados, uma vez que as amostras perdem massa em temperaturas relativamente baixas. O comportamento de degradação térmica da FF é similar ao da resina fenólica. A introdução de CNT na amostra de FF não afeta sua estabilidade térmica.
- A simulação via software *Highway Simulation* é válida segundo a norma ASTM E2550, já que todas as condições são atendidas e as temperaturas e porcentagens de massas estão dentro do padrão de diferença aceitável para a reprodutibilidade de amostras.
- Pelas análises de MET pode-se observar que há aglomerados de CNT nas amostras.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo para avaliar e otimizar a dispersão dos nanotubos de carbono na resina FF.
- Testar outras quantidades de nanotubos de carbono entre 0,5% e 1% para avaliar a melhora e encontrar o limite de percolação da mesma.
- Estudo reológico para determinação do limite de percolação dos compósitos nanoestruturados.

5.3 PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO

- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Evaluation of thermal expansion coefficient in phenol-furfuryl alcohol resin / carbon nanotubes composites*. 2nd Brazilian Conference on Composites Materials (BCCM 2), São José dos Campos, Set. 2014.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Avaliação do calor específico dos compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurílica / nanotubos de carbono**. XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros (XIV SLAP), Porto de Galinhas, Out. 2014.
- CONEJO, L. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Potencialidade do uso de técnicas de análise térmica na caracterização de materiais nanoestruturados**. IX Congresso Brasileiro de Análises Térmicas e Calorimetria (XI CBRATEC), Serra Negra, Nov. 2014.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Thermal behavior of carbon nanotubes / phenol-furfuryl alcohol resin composites*. **Composites Part B**, 2014, no prelo.
- CONEJO, L. S.; OISHI, S. S.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Degradation of multiwalled carbon nanotubes / phenol-furfuryl alcohol resin composites*. **Journal of Materials Science**, 2015, no prelo.

REFERÊNCIAS

ARMBRUSTER, D. R. **Phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol resins**. United States Patent, USA, n.4.722.991, 1988.

ASTM. **E831**: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. West Conshohocken, 2012.

ASTM. **E1269**: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken, 2011.

ASTM. **E2550**: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. West Conshohocken, 2011.

AWASTHI, K. et al. Synthesis of carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.5, n.10, p.1616-1636, Oct. 2005.

BANDEIRA, A.M.B. et al. Influence of thermal or chemical degradation on the frictional force of an experimental coated NiTi wire, **Angle Orthod.** v.81, n.3, p.484-489, May. 2011.

BARSBEG, S.; THYGESEN, L. G. Poly(furfuryl alcohol) formation in neat furfuryl alcohol and in cymene studied by ATR-IR spectroscopy and density functional theory (B3LYP) prediction of vibrational bands. **Vibrational Spectroscopy**, v.49, n.1, p.52-63, Jan. 2008.

BAYTUBES, **Data Sheet Baytubes**, Disponível em: <http://www.baytubes.com/downloads/datasheet_baytubes_c_150_p.pdf>. Acesso em: 12 Dez.2012.

BERTARIONE, S. et al. Furfuryl alcohol polymerization in H – Y confined spaces: reaction mechanism and structure of carbocationic intermediates. **J. Phys. Chem. B**, v.112, n.9, p.2580-2589, Mar. 2008.

BOTELHO, E. C. **Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfúrica na Obtenção de Materiais Carbonosos**. 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física de Plasmas), CTA/ITA, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C. et al. Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl alcohol resin. **Carbon**, v.39, n.1, p.45-52, Jan. 2001.

BOTELHO, E. C. **Processamento e caracterização de compósitos de resina fenólica com nanotubos de carbono com aplicações aeroespaciais**. 2011. 179 f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e engenharia de materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

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

CHOURA, M. et al. Acid-catalyst polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking. **Macromolecules**, v.29, n.11, p.3839-3850, Mai. 1996.

COSTA, M. L. **Curso de Análise Térmica**: anotações de aula, UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010.

COSTA, M. L. et al. Estabelecimento de Ciclo de Cura de Pré-impregnados Aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 224-231, Jul/Set. 2005.

COSTA, M.L. **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**. 1998. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA, São José dos Campos, 1998.

DOMÍNGUEZ, J. C. et al. Study of the non-isothermal curing kinetics of polyfurfuryl alcohol bioresin by DSC using different amounts of catalyst. **Thermochimica Acta**, v.529, n.1, p.29-35, 2012.

DUNLOP, A. P.; PETERS, F. N. **The Furans**. American Chemical Society Monographs, n.119, 1953.

EXSTAR6000. **Optional Software TG/DTA Highway Conversion Software TG/DTA_Highway_simulation**. Operation Manual. 2003.

FERRARI, V. M. **Estudo da cura de pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas DSC e DMTA**. 2005. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA, São José dos Campos, 2005.

FIEDLER, B. et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n.16, p. 3115-3125, dec. 2006.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furan in polymer chemistry. **Progress in Polymer Science**, v.22, n.6, p. 1203-1379, may. 1997.

GANDINI, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, v.41, n.24, p.9491-9504, Oct. 2008.

GONZÁLEZ, R. et al. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions. **Makromol. Chem.**, v.193, n.1, p.1-9, Mar. 1992a.

GONZÁLEZ, R. et al. Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid, the formation of difurfuryl ether. **Makromol. Chem.**, v.13, n.11, p.517-523, Mar. 1992b.

GONZÁLEZ, R. et al. Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride. **European Polymer Journal**, v.38, n.2, p.281-286, Feb. 2002.

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

HENDERSON, J. B. et al. A model for thermal response of polymer composite materials with experimental verification. **Journal of Composites Materials**, v. 19, pp. 579-595, 1985.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

ICHIMURA, Y. **The anisotropy of thermal expansion and shrinkage**. Tóquio: SII NanoTechnology Inc. TA n.21, Jun. 1985. Disponível em: <http://www.siint.com/en/documents/technology/thermal_analysis/application_TA_021e.pdf>. Acesso em: 13 Mai. 2013.

JANG, B. Z. **Advanced Polymer composites: Principles and Applications**, ASM International, Material Park, OH, USA, 1994.

LAGE, L. G; KAWANO, Y. Estudos sobre a cinética de decomposição térmica do poli (sulfeto de fenileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.4, n.9, p. 82-85, 2009.

LEBACH, H. H. **Furfuryl alcohol-phenol aldehyde resinous products and method of making the same**. United States Patent Office. USA, n.2.471.631, 1949.

LENZ, R. W. **Organic chemistry of synthetic high polymers**. New york: John Wiley & Sons, Inc, 1967.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p.670-673, 2004.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n.16, p. 5194-5205, 2006.

MONTERO, A. L. et al. Ab initio modelling of crosslinking in polymers. A case of chains with furan rings. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, n.1-3, v.770, p.99-106, 2006.

NETO, F. L.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 2006.

OISHI, S. S. **Síntese, Dopagem e Caracterização das Resinas Furfurílica e Fenol-Furfurílica visando a Otimização do Processamento de Carbono Vítreo**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

OLIVEIRA, A. C. M. **Avaliação dos Parâmetros de Processo na Reticulação do Polietileno de Baixa Densidade**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

OLIVA-TELES, M. T. et al. Determination of free furfuryl alcohol in foundry resins by chromatographic techniques. **Analytica Chimica Acta**, v.537, n.1-2, p.47-51, 2005.

ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **Journal of Chemical Education**, v. 77, n.9, p. 1138-1146, 2000.

PAULA, C. C. **Determinação de parâmetros de fabricação de carbono vítreo por meio da análise estatística de Weibull**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – ITA/CTA, São José dos Campos, 2004.

PEDRONI, L. G., **Nanocompósitos Elastoméricos Baseados em MWCNTs: Preparação, Caracterização, e Aplicações**. 2009. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2009.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e dos seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PETER S.T, **Handbook of Composites**, 2nd edn., Chapman and Hall: London, 1998.

PRINCIPE, M. et al. An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulfonic acid. **Polymer International**, v.48, n.8, p.637-641, 1999.

PRINCIPE, M. et al. The polymerization of furfuryl alcohol with p-toluenesulfonic acid: photocross-linkable feature of the polymer. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.1, p.8-14, 2000.

REGHUNADHAN NAIR, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, v.29, n.1, p.401-498, 2004.

RESNICK, R. et al. **Fundamentos de Física**. v.2, 7^a ed., São Paulo: LTC, 2007.

RESENDE, M. C. **Produção de carbono vítreo, em escala de laboratório, a partir de resinas furfurílica e fenólica**. 1991. 289 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RICCARDI, C. C. et al. Modelling of phenolic resin polymerisation. **Polymer**, v.43, n.5, p.1631-1639, 2002.

RONG, C. et al. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties and Crystallization behavior of poly(ether ether ketone), **Composites Science and Technology**, v. 70, n.1, p. 380-386, 2010.

SANTOS, W. N. et al. Método de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, Dez 2004, v.14, n.5, p.354-359, 2004.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994, p.387.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Trad. 8ª ed. norte-americana, Stamford: Editora Thomson, 2006.

SOBERA, M.; HETPER, J. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. **Journal of Chromatography A**, v.993, n.1-2, p.131-135, 2003.

STHEL, M. et al. Testing a furfuryl alcohol resin as a negative photoresist. **Polymer Testing**, v.18, n.1, p.47-50, 1999.

TAIA, N.H. et al. Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement. **Carbon**, v.42, n.12-13, p.2774-2777, 2004.

TRICK, K. A.; SALIBA, T. E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. **Carbon**, v.33, n.11, p.1509-1515, 1995.

WANG, R.M. et al. Polymer matrix composites and technology, **Woodhead Published**, USA, 2011.

WUSKELL, J. P. **Process form preparing phenol-formaldehyde-furfuryl alcohol terpolymers.** United States Patent. USA, n. 4.255.554. 1981.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. The reaction of furfuryl alcohol resins with hexamethylenetetramine: A ^{13}C and ^{15}N high-resolution solid-state NMR study. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.35, n.14, p.2233-2243, 1997.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. Chemistry of novolac/furfuryl alcohol resins cured with hexamethylenetetramine: a solid-state NMR study. **Chemistry of Materials**, v.10, n.7, p. 1833-1840, 1998.

ZHANG, S.; SOLOMON, D.H. Carbonization reactions in novolac resins, hexamethylenetetramine, and furfuryl alcohol mixtures. **Chemistry of Materials**, v.11, n.2, p.384-391, 1999.

ZHU, J. et al. Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled carbon nanotubes in Epoxy Composites through Funcionalization, **Nano letters**, v.3 n.8, p.1107-1113, 2003.