

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL - MG
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia dos Materiais - PPGCEM**

CARMEN GREICE RENDA

**ESTUDO DA RESINA FENÓLICA FENOL/FORMALDEÍDO E SUA
APLICAÇÃO COMO MATRIZ NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO**

POÇOS DE CALDAS/ MG
2015

CARMEN GREICE RENDA

**ESTUDO DA RESINA FENÓLICA FENOL/FORMALDEÍDO E SUA
APLICAÇÃO COMO MATRIZ NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL – MG.

Área de concentração: Materiais amorfos e semicristalinos.

Orientador: Prof^o Dr. Roberto Bertholdo

Poços de Caldas/MG
2015

R397e Renda, Carmem Greice.
Estudo da Resina Fenólica Fenol/Formaldeído e sua Aplicação como Matriz na
Preparação de Nanocompósitos Poliméricos contendo Nanotubos de Carbono. /
Carmem Greice Renda

Orientação de Roberto Bertholdo. Poços de Caldas, 2015.
99 fls.: il.; 30 cm.
Inclui bibliografias: fls. 96-99

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas – Campus de Poços de Caldas, MG.

1. Nanocompósito. 2. Resina Fenólica. 3. Nanotubos de Carbono. I. Bertholdo,
Roberto. (orient.). II. Universidade Federal de Alfenas - Unifal. III. Título.

CDD 620.192

CARMEN GREICE RENDA

**ESTUDO DA RESINA FENÓLICA FENOL/FORMALDEÍDO E SUA
APLICAÇÃO COMO MATRIZ NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO**

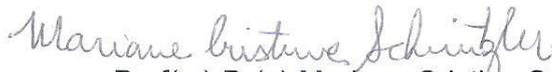
A banca examinadora abaixo-assinada,
aprova a Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais, pelo Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 29 de janeiro de 2015.



Prof. Dr. Roberto Bertholdo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Mariane Cristina Schnitzler

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei - UFSJ



Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Instituição: Universidade Estadual Paulista – UNESP/Araraquara

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mais esta oportunidade em minha vida; Aos meus pais, Rosimere e Manoel, aos meus irmãos e sobrinhas, ao Felipe, meu namorado, e a minha sogra Rosinha, pelo apoio, suporte e pelo entendimento nos momentos de ausência. A Sofia e a D. Teresinha pela imensa amizade.

Ao Prof^o Dr. Roberto Bertholdo, meu orientador, pela dedicação, paciência, pelos conhecimentos transmitidos e confiança depositada para realização deste trabalho;

Aos Prof. Dra. Mariane Cristina Schnitzler (UFSJ) e Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques (UNESP) por aceitarem o convite para a banca; à Prof. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos (UNIFAL-MG) e ao Prof. Dr. Edson Nossol (UFU) por aceitarem ser suplentes da minha banca;

Ao Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental - LECA da Unifal, Campus Poços de Caldas, pelas análises TGA. Ao Laboratório de Química Interdisciplinar de Química da Universidade Federal de Alfenas - Unifal, Campus Alfenas, pelas análises de infravermelho em modo reflectância atenuada com aquecimento, na pessoa do Prof. Dr. Marcelo Trevisan; Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química de Araraquara – UNESP, pelas análises RMN, na pessoa da Dra. Silvia Helena Santagneli; Ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UNESP-Araraquara, pelas análises de espectroscopia Raman, na pessoa do Sr. Sergio Luis Scarpari e prof. Dr. Sidney Ribeiro; Ao Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, pelas análises DRX, na pessoa do Deiverson; Ao prof. Dr. Marcos V. Rodrigues que ajudou com o viscosímetro.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade e pela bolsa PIB-POS oferecida por um período; À Coordenação do Curso de Pós-Graduação pela política de incentivo à produção acadêmica; Às Prof^{as}. Dr^{as}. Neide Aparecida Mariano, Sylma Maestrelli e Tânia R. Giraldi pelas ideias e discussões durante o Curso.

Ao Corpo técnico/administrativo e aos amigos da Unifal pelo total e incondicional apoio em todas as fases desta Dissertação, Adriano Barbosa,

Alessandra Fanger, Aline, Ana Paula Kawabe, Bruno, Carlos, Cristiano, Flávia de Souza, Gustavo, Ícaro Mandai, Jefferson Dias, João Lima, Juliete Pereira, Mayara Matos, Sônia Pedrezini, Talita Carvalhal, Valéria Pereira.

Aos amigos Bianca Pinheiro, Caroline, Cíntia Polli, Celso Braz, Jéssica Oliveira, José Henrique, Juliana Freitas, Mansueto Pederiva, Maria Eurenice, Mário Carvão, Nice Cronemberger, Patrícia Battaglini, Patrícia Bertoni, Rafael Carvão, Rafael Matsumoto, Rogério Squarsado, Samira Brianezi, Suzana, Walkíria, Tássia Gonçalves, obrigada pelo companheirismo.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e estudo das propriedades de materiais nanocompósitos, formados por resina fenólica (fenol-formaldeído) e nanotubos de carbono (NT) com camadas múltiplas (MWCNTs). No preparo dos nanocompósitos a matriz foi polimérica, sendo sintetizados dois conjuntos de resinas fenólicas, com variações nas razões molares e nas concentrações $[H^+]$. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia Infravermelho, com Reflectância Total Atenuada (FT-IR-ATR), FT-IR-ATR com aquecimento *in situ*, ^{13}C -RMN e Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman dos resíduos de TGA, comprovando que a amostra 1 mol fenol: 3 mols formaldeído, com catalisador na razão 3,2M (1phe:3form_3,2M) deveria ser utilizada para introdução dos NT. Os NT foram oxidados e funcionalizados com organossilano APTES (3-aminopropil-tri-etoxissilano) melhorando sua dispersão na matriz, caracterizados por Raman e DRX. Várias amostras foram preparadas contendo porcentagens diferentes de NT (0,3 a 2,5% com relação ao fenol). Os nanocompósitos foram caracterizados por FT-IR – ATR, evidenciando que incorporação dos NT não alterou estruturalmente os polímeros. Também através de TGA comprovou-se que o comportamento térmico dos nanocompósitos contendo NT melhorou. A DRX dos resíduos de TGA comprovou que graças à formação de redes de NT interconectados no interior da matriz, a amostra contendo maior quantidade de NT, diminuiu a perda de massa em cerca de 10%, quando comparada ao polímero puro, o que provavelmente também propiciará menor incidência de fumaça e resultados significativos na proteção térmica de outros materiais. A adição do NT interferiu na viscosidade final do pré-polímero e conseqüentemente na cura do polímero. Com a realização da Espectroscopia Raman feita nos resíduos de TGA das amostras puras e dos nanocompósitos, foi possível verificar que as Razões I_D/I_G destes, são próximas as dos NT funcionalizados e a do grafite, tendo a possibilidade deste polímero ser precursor polimérico de carbono.

Palavras-chave: Nanocompósito. Resina Fenólica. Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

This work describes the preparation, characterization and study of the properties of materials nanocomposites formed by phenolic resin (phenol-formaldehyde) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). In the preparation of the matrix polymer nanocomposites, were synthesized two sets of phenolic resins, one with variations in molar reasons and another one with variations in the concentration $[H^+]$. The samples were characterized by Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FT-IR-ATR), FT-IR-ATR with heating *in situ*, ^{13}C -RMN and TGA (Thermogravimetric Analysis), x-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy of TGA residues proving that the sample 1phenol:3formaldehyde with 3,2M HCl (1phe:3form_3,2M), should be used for prepare the matrix of nanocomposite. The carbon nanotubes (CNT) were oxidized and funcionalized with organofuncional silans APTES (3-Triethoxysilylpropylamine) improving its dispersion in the array, TGA residues were characterized with Raman Spectroscopy and DRX. Several samples were prepared containing percentages of CNT (0,3 to 2,5%p relative to phenol). The Nanocomposites were characterized by FT-IR – ATR evidencing that incorporation of CNT did not change structurally polymers. Also through TGA attesting that the thermal properties of the Nanocomposites containing CNT have been improved. TGA residues were analysed by DRX proving the formation of CNT networks interconnected within the array, the sample containing higher amounts of CNT, decreased the loss of mass by about 10 percent when compared to the neat polymer, which probably also provide lower incidence of smoke and significant results on thermal protection of other materials. The addition of the CNT interfered in viscosity end of polymer pre and consequently in curing of the polymer. With the realization of Raman Spectroscopy made in the remaining TGA neat samples and nanocomposites was possible to verify that the reason I_D/I_G of these nanocomposites are close to those of the funcionalized CNT and the graphite having the possibility of this polymer be polymeric precursor of carbon.

Key-words: Nanocomposites. Phenolic Resin. Carbon Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1- | Classificações quanto à morfologia dos revestimentos térmicos..... | 21 |
| Figura 2 - | Exemplos de aplicação dos revestimentos térmicos: a) argamassa à base de vermiculita aplicada jateada ou com uso de espátulas; b) Placas de gesso acartonado, montadas sobre a estrutura..... | 21 |
| Figura 3 - | Tipos de reforços fibrosos : a) Contínuas b) Descontínuas e orientadas c) Descontínuas e orientadas aleatoriamente..... | 23 |
| Figura 4 - | Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas (A) reação com catálise básica; (B) reação com catálise ácida..... | 29 |
| Figura 5 – | Reação entre fenol e formaldeído com catálises básica e ácida..... | 29 |
| Figura 6 - | Resinas do tipo: a) Resol e b) Novalaca..... | 31 |
| Figura 7 - | Mecanismo proposto para a primeira etapa da reação catalisada por ácido..... | 32 |
| Figura 8 - | Ilustração esquemática da: (1) ligação covalente com o final do NT; (2) ligação covalente com a parede lateral dos NT (3) funcionalização não covalente dos NT..... | 41 |
| Figura 9 - | Ilustração esquemática da (a) formação de ilhas e (b) da rede estruturada da camada. A cor verde clara representa a camada fundida. Círculos são bolhas..... | 50 |
| Figura 10 - | Representação esquemática da estrutura das fibras de carbono propostas por Rulland..... | 55 |
| Figura 11 - | Formação das pontes metilênicas (resina Novalaca)..... | 65 |
| Figura 12 - | Aspectos das resinas puras com variação de razão fenol e formaldeído: a) 2phe:1form _{3,2M} , b)1,5phe:1form _{3,2M} , c) 1phe:1form _{3,2M} , d) 1phe:3form _{3,2M} e e)1phe:4form _{3,2M} | 66 |
| Figura 13 - | Aspectos das resinas puras com variação de concentração H ⁺ a) 1phe:4form _{0,3M} , b)1phe:4form _{1M} , c) 1phe:4form _{3,2M} e d) 1phe:4form _{12M} | 66 |
| Figura 14 - | Espectros FT-IR (ATR), sendo: a) do fenol b) da resina 1phe:3form _{3,2M} | 67 |
| Figura 15 - | Espectros FT-IR (ATR) das amostras obtidas variando-se as razões molares de fenol e formaldeído. a)1phe:4form _{3,2M} ; b) 1phe:3form _{3,2M} ;c) 1phe:1form _{3,2M} ; d) 1,5phe:1form _{3,2M} ; e) 2phe:1form _{3,2M} | 68 |
| Figura 16 - | Ampliação da região 1100-1000cm ⁻¹ da Figura 15. a)1phe:4form _{3,2M} ; b) 1phe:3form _{3,2M} ; c) 1phe:1form _{3,2M} ; d) 1,5phe:1form _{3,2M} ; e) 2phe:1form _{3,2M} | 69 |
| Figura 17 - | Espectros FT-IR (ATR) das amostras variando a concentração [H ⁺]. a) 1phe:4form _{12M} ; b) 1phe:4form _{3,2M} ; c) 1phe:4form _{1M} e d) 1phe:4form _{0,3M} | 70 |
| Figura 18 - | Espectros FT-IR (ATR) da amostra 1phe:3form _{3,2M} , com aquecimento <i>in situ</i> | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 19 - Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:3form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M..... | 72 |
| Figura 20 - Modelo de estrutura de RMN adotada para atribuição dos tipos de ligação de carbono..... | 72 |
| Figura 21 - Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:3form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M, mostrando a deconvolução Lorenziana da região ~50 e ~23 ppm..... | 73 |
| Figura 22 - Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:4form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana da região ~162 e ~107 ppm..... | 74 |
| Figura 23 - TGA das amostras puras variando as razões molares fenol e formaldeído, sendo a) 2phe:1form_3,2M; b) 1,5phe:1form_3,2M; c) 1phe:1form_3,2M; d) 1phe:3form_3,2M e e) 1phe:4form_3,2M. Em quadro lateral: resíduo de amostra após TGA (no cadinho de platina) | 75 |
| Figura 24 - TGA das amostras puras variando a concentração $[\text{H}^+]$, sendo a) 1phe:4form_0,3M; b) 1phe:4form_1M; c) 1phe:4form_3,2M e d) 1phe:4form_12M..... | 77 |
| Figura 25 - DRX dos resíduos de TGA das amostras variando as razões molares de fenol e formaldeído. a) 1phe:4form_3,2M; b) 1phe:3form_3,2M; c) 1phe:1form_3,2M; d) 1,5phe:1form_3,2M; e) 2phe:1form_3,2M..... | 79 |
| Figura 26 - DRX do resíduo de TGA da amostra 2phe:1form_3,2M, mostrando a deconvolução Lorenziana da região ~11 e ~50 graus (2θ)..... | 80 |
| Figura 27 - Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído. Sendo: a) 2phe:1form_3,2M; b) 1,5phe:1form_3,2M; c) 1phe:1form_3,2M; d) 1phe:3form_3,2M e e) 1phe:4form_3,2M..... | 81 |
| Figura 28 - Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) do resíduo da TGA da amostra 2phe:1form_3,2M, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana das bandas em ~1800 e ~900 cm^{-1} | 82 |
| Figura 29 - Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) dos resíduos de TGA das amostras com variação de concentração $[\text{H}^+]$. Sendo: a) 1phe:4form_12M; b) 1phe:4form_3,2M ; c) 1phe:4form_1M e d) 1phe:4form_0,3M..... | 83 |
| Figura 30 - Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) a) NT oxidados e funcionalizados com APTES; b) NT oxidados e c) NT sem tratamento, conforme recebidos..... | 85 |
| Figura 31 - Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) da amostra dos NT puros, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana das bandas em ~1700 e ~1200 cm^{-1} | 86 |
| Figura 32 - DRX das amostras de: a) NT oxidados e funcionalizados com APTES; b) NT oxidados e c) NT sem tratamento, conforme recebidos..... | 87 |
| Figura 33 - Aspecto das Resinas antes da secagem de 24 horas a 50°C a) Resina pura 1 phe:3form_3,2M e com NT, % em peso, sendo: b) 1 phe:3form_3,2M_2,5%, c) 1 phe:3form_3,2M_1,3%, d) 1phe:3form_3,2M_0,7%, e) 1 phe:3form_3,2M_0,3%..... | 88 |
| Figura 34 - Aspecto das Resinas após a secagem de 24 horas a 50°C a) Resina pura 1phe:3form_3,2M e com NT, % em peso, sendo: b) | |

| | | |
|-------------|--|----|
| | 1phe:3form_3,2M_2,5%, c) 1phe:3form_3,2M_1,3%, | 89 |
| | d)1phe:3form_3,2M_0,7%, e) 1phe:3form_3,2M_0,3%..... | |
| Figura 35 - | Espectros FT-IR (ATR), com secagem a 50 ^o C por 24 horas: a) resina pura 1 phe:3form_3,2M; e com variação %NT: b) 1 phe:3form_3,2M_0,3%; c) 1 phe:3form_3,2M_0,7%; d) 1 phe:3form_3,2M_1,3% e e) 1 phe:3form_3,2M_2,5%..... | 89 |
| Figura 36 - | TGA das amostras, com secagem a 50 ^o C por 24 horas: a)resina pura 1phe:3form_3,2M; e com variação % NT: b) 1phe:3form_3,2M_2,5%; c)1phe:3form_3,2M_1,3%; d) 1phe:3form_3,2M_0,7% e e)1phe:3form_3,2M_0,3%..... | 90 |
| Figura 37 - | DRX dos Resíduos de TGA, sendo: a) resina pura 1phe:3form_3,2M; b) 1phe:3form_3,2M_2,5%, c) 1phe:3form_3,2M_1,3%, d) 1phe:3form_3,2M_0,7%, e) 1phe:3form_3,2M_0,3%, todas as amostras com secagem prévia de 50 ^o C por 24 horas..... | 91 |
| Figura 38 - | Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) a) NT oxidados e com APTES; com os Resíduos de TGA: b) resina pura 1phe:3form_3,2M; c) 1phe:3form_3,2M_2,5%, d) 1phe:3form_3,2M_1,3%, e) 1phe:3form_3,2M_0,7%, f) 1phe:3form_3,2M_0,3%, , sendo todas as amostras com NT com secagem prévia de 50 ^o C por 24 horas..... | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 1- | Propriedades de alguns materiais utilizados para revestimento térmico..... | 21 |
| Tabela 2- | Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos..... | 27 |
| Tabela 3 - | Propriedades físicas dos diferentes alótropos de carbono | 37 |
| Tabela 4 - | Resumo das características das principais técnicas de síntese de NT..... | 38 |
| Tabela 5 - | Novas técnicas de fabricação de nanocompósitos NT/polímeros..... | 48 |
| Tabela 6 - | Porcentagens de fixação de carbono usuais para o piche e polímeros diversos..... | 53 |
| Tabela 7 - | Estudo das amostras com variações das razões molares fenol e formaldeído com catalisador 3,2M..... | 57 |
| Tabela 8 - | Estudo da variação da concentração do catalisador $[H^+]$ na amostra 1phe:4form..... | 58 |
| Tabela 9 - | Porcentagem NT-Ox-NH ₂ adicionados na Amostra 1phe:3form_3,2M..... | 60 |
| Tabela 10 - | Atribuição das bandas do fenol com as da resina 1phe:3form_3,2M..... | 68 |
| Tabela 11- | Estruturas Intermediárias esperadas e dados obtidos pelos espectros ¹³ C-RMN..... | 72 |
| Tabela 12 - | Dados obtidos da deconvolução Lorenziana da região ~50 e ~23ppm dos Espectros ¹³ C-RMN para as amostras a)1phe:3form_3,2M e b)1phe:4form_3,2M | 73 |
| Tabela 13 - | Dados obtidos por deconvolução Lorenziana da região ~162 e ~107ppm dos Espectros ¹³ C-RMN para as amostras a)1phe:3form_3,2M e b)1phe:4form_3,2M..... | 74 |
| Tabela 14 - | Dados TGA referentes às resinas com variação de razão fenol e formaldeído..... | 76 |
| Tabela 15 - | Dados TGA referentes às resinas com variação de concentração $[H^+]$ | 78 |
| Tabela 16 - | DRX dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído..... | 80 |
| Tabela 17- | Razões I _D /I _G dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído..... | 82 |
| Tabela 18 - | Razões I _D /I _G dos resíduos de TGA das amostras com variação de concentração de $[H^+]$ | 84 |
| Tabela 19 - | Razões I _D /I _G dos NT..... | 85 |
| Tabela 20 - | DRX referentes aos NT..... | 88 |
| Tabela 21- | TGA dos nanocompósitos | 90 |
| Tabela 22 - | DRX dos nanocompósitos..... | 92 |
| Tabela 23 - | Razões I _D /I _G das amostras com NT, comparadas com a resina pura e com os NT oxidados e com APTES..... | 93 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------------------|---|
| APTES ou APTS- | 3-Triethoxysilylpropylamine – 3-aminopropil-tri-etoxisilano |
| <i>Armchair</i> - | Poltrona |
| <i>Buckypaper</i> - | Fina Superfície feita de Nanotubos de Carbono |
| CCVD - | Deposição Química Catalítica de Vapor |
| CMC - | Compósito de Matriz Cerâmica |
| CMP - | Compósito de Matriz Polimérica |
| CMM - | Compósito de Matriz Metálica |
| CP-MAS - | Ângulo Mágico e Polarização Cruzada |
| CPV - | Carbono Polimérico Vítreo |
| CVD - | Deposição Química Vapor |
| DDM - | Difenil Diamina Metano ou 4,4'-Diamino Difenil Metano – nome comercial Aradur® |
| DDS - | Diamino Difenil Sulfona |
| DGEBA - | Éter Diglicidil de Bisfenol A – nome comercial Araldite® |
| DMF - | Dimetilformamida |
| <i>Dry Powder Mixing</i> - | Mistura de Pó Seco |
| DRX - | Difração de Raios-X |
| DSC - | Calorimetria Diferencial de Varredura |
| DWCNT - | Nanotubo(s) de Carbono de Camada Dupla |
| <i>Formaldehyde</i> - | Formaldeído (<i>Form</i>) |
| FT-IR-ATR - | Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada |
| He-Ne - | Hélio e Neônio |

| | |
|-------------------------|---|
| <i>Hyperbranched</i> - | Polímeros Dendríticos |
| HMTA - | Hexametilenotetramina |
| HOPG - | Grafite Pirolítico Altamente Orientado |
| <i>Hot Plate Test</i> - | Método de Placa Quente Protegida (Norma ASTM - C177 - 1997) |
| IV - | Infravermelho |
| L _c - | Dimensão do Cristalito ao Longo do Eixo c |
| LOI - | Índice de Oxigênio Limitante |
| <i>melanine</i> – | MA- melanina |
| MET ou TEM - | Microscópio Eletrônico de Transmissão |
| MEV ou SEM - | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| MMF - | Método da Mistura Fundida |
| MMS - | Método de Mistura de Solução |
| MS - | Método de Processamento da Solução |
| MWCNT - | Nanotubo(s) de Carbono de Camadas Múltiplas |
| MWCNTs-RF-Mo - | Nanotubo(s) de Carbono de Camadas Múltiplas enxertados com Resina Fenólica e Molibdênio |
| NaDDBS - | Dodecilbenzenossulfonato de Sódio |
| NFC - | Nanofibra(s) de Carbono |
| NCMP - | Nanocompósito de Matriz Polimérica |
| NT - | Nanotubo(s) de Carbono |
| NT-Ox-NH ₂ - | Nanotubos de Carbono Oxidados e Funcionalizados com APTES |
| <i>Offshore</i> – | Afastado da costa. Quanto se trata de exploração de petróleo, está também relacionado com a atividade (prospecção, perfuração e exploração) das empresas que operam ao largo da costa |
| PE - | Polietileno |

| | |
|------------------|---|
| <i>Peeling</i> - | Desgaste. Polimento. |
| <i>Phe</i> - | Fenol |
| PMMA - | Polimetil-meta-acrilato |
| PN - | Polimerização <i>in situ</i> |
| POSS - | Siloxano Oligomérico |
| PP - | Polipropileno |
| PPO - | Polióxido de Fenileno |
| PPS - | Polissulfeto de Fenileno - Poli Sódio 4-estirenosulfonado sódio |
| PVC - | Cloreto de Polivinila |
| PS - | Poliestireno |
| PU - | Poliuretano |
| <i>Quiral</i> – | Quiral |
| <i>Rad</i> - | Radianos |
| RF-Mo - | Resina Fenólica com Molibdênio |
| RMN - | Ressonância Magnética Nuclear |
| RTM - | Moldagem por Transferência da Resina |
| SB - | Mistura de Solventes |
| SWCNT - | Nanotubo(s) de Carbono de Camada Simples (Única) |
| T - | Temperatura |
| Tg - | Temperatura de Transição Vítre |
| TGA - | Análise Termogravimétrica |
| TL - | Tecnologia Látice – <i>Latex</i> |
| TPO - | Polioléfina Termoplástica |
| TRC - | Processo de 3 Rolos de Calandra |

| | |
|-------------|--|
| TWCNT - | Nanotubos de Carbono de Parede Tripla |
| unid.arb. - | Unidades Arbitrárias |
| UL-94 - | <i>Underwriters Laboratories</i> |
| XPS - | Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X |
| zig-zag - | Zigue-Zague |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 18 |
| 2.1 | MATERIAIS RETARDANTES À CHAMA..... | 18 |
| 2.2 | REVESTIMENTOS TÉRMICOS..... | 20 |
| 2.3 | COMPÓSITOS, COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (CMP) E NANOCOMPÓSITO..... | 22 |
| 2.4 | POLÍMEROS E MATRIZES POLIMÉRICAS | 24 |
| 2.4.1 | Resinas fenólicas e resina fenol/formaldeído..... | 28 |
| 2.5 | ALÓTROPOS DE CARBONO E NANOTUBOS DE CARBONO (NT)..... | 34 |
| 2.5.1 | Tratamento e purificação de nanotubos de carbono (NT)..... | 39 |
| 2.5.2 | Funcionalização de nanotubos de carbono (NT)..... | 40 |
| 2.6 | NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS (NCMP)..... | 43 |
| 2.7 | NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS CONTENDO NANO-TUBOS DE CARBONO (NCMP/NT) E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO..... | 44 |
| 2.7.1 | Nanocompósitos de matriz polimérica (NCMP) com nanotubos de carbono (NT) aplicados como retardantes de chama..... | 48 |
| 2.8 | PRECURSORES POLIMÉRICOS DE CARBONO | 51 |
| 2.9 | MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 2.9.1 | Metodologia experimental..... | 56 |
| 2.9.1.1 | Preparação da resina fenol/formaldeído | 56 |
| 2.9.1.2 | Funcionalização dos NT | 58 |
| 2.9.1.3 | Preparação dos NCMP (resina fenólica/NT)..... | 59 |
| 2.9.2 | Métodos Físicos de Caracterização..... | 60 |
| 2.9.2.1 | Espectroscopia no infravermelho (FT-IR-ATR) | 60 |
| 2.9.2.2 | Análise termogravimétrica (TGA) | 61 |
| 2.9.2.3 | Ressonância magnética nuclear (RMN) | 62 |
| 2.9.2.4 | Difração de raios-X (DRX) | 62 |
| 2.9.2.5 | Espalhamento raman | 63 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.10 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 64 |
| 2.10.1 | Caracterização resina fenol/formaldeído | 65 |
| 2.10.2 | Caracterização dos nanotubos de carbono | 84 |
| 2.10.3 | Caracterização dos nanocompósitos resina fenólica/ nanotubos de carbono | 88 |
| 3 | CONCLUSÕES | 94 |
| 3.1 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 95 |
| | REFERÊNCIAS | 96 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente com o desenvolvimento dos materiais de alto desempenho (de ponta) algumas das propriedades buscadas são diminuição do peso e de custos de aquisição/operação e alto grau de confiabilidade¹. Com a intenção de se obter uma proteção térmica para edificações em caso de incêndio, além destas propriedades anteriores, deseja-se também maior resistência à chama, baixa condutividade térmica, fácil processamento e controle do processo de combustão². As atuais tecnologias baseadas em materiais compósitos não revelam capacidade para atender todos estes requisitos. Neste contexto, um material nanocompósito combinando as propriedades dos Nanotubos de carbono (NT) com as de uma resina fenólica foi estudado.

A utilização dos NT em nanocompósitos de matriz polimérica (NCMP) poderia diminuir o peso do revestimento, e a espessura desta proteção térmica para estruturas em caso de incêndio. Estes nanomateriais ofereceriam resistência à chama, pela formação de uma camada protetora, fazendo com que o processo de retroalimentação térmica seja retardado ou interrompido, isolando a matriz polimérica, retardando sua degradação térmica e trazendo benefícios quanto à integridade do material que protegeriam^{3,4}.

O polímero para matriz destes nanocompósitos contendo NT estudado foi a resina fenólica, uma vez que, apresenta as seguintes características: excelente resistência ao fogo, auto-retardamento da sua inflamabilidade e pouca liberação de fumaça^{5,6,7}.

A partir daí, a meta deste trabalho é auxiliar no desenvolvimento de um nanocompósito, baseado no estudo de uma resina ainda não comercial, e no seu reforço com NT.

A dispersão dos NT no material compósito, o seu alinhamento e a união interfacial são determinantes para as propriedades do nanocompósito⁸ e, quando NT são oxidados e funcionalizados, sua superfície é alterada, melhorando a interação com outros materiais⁹. Neste sentido, os NT foram oxidados com HNO₃ e funcionalizados com organossilano 3-aminopropil-tri-etoxissilano (APTES), com o

intuito de estabilizar a dispersão, tornando a carga mais homogênea na resina fenólica, e evitando a sua reagregação, sem a necessidade de uso de solvente.

Os objetivos deste estudo foram basicamente três: i) sintetizar uma resina fenólica que pudesse servir de matriz para um nanocompósito; ii) funcionalizar os NT, definindo quando e como seria feita a sua introdução na resina; iii) sintetizar o NCMP com NT.

Também foram caracterizados tanto as resinas, quanto os NT e os NCMP, investigando primeiramente as propriedades da resina, depois as dos NCMP principalmente com relação ao comportamento térmico. Para todas as amostras foram verificados vários parâmetros como a estabilidade, a resistência térmica e a constituição estrutural, utilizando-se técnicas como Análise Termogravimétrica - TGA, Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier - Reflectância Total Atenuada (FT-IR-ATR), Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X por pó (DRX) e, para as resinas puras, também foram feitos estudos de Ressonância Magnética Nuclear de carbono de alta resolução (^{13}C -RMN).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente será dada uma rápida explicação sobre incêndio e materiais retardantes a chama, dentre eles o revestimento térmico, contextualizando o que são nanocompósitos, com as explicações dos polímeros que podem ser utilizados como matriz, mostrando o quanto a resina fenólica é superior aos outros polímeros com relação as propriedades desejadas. Passando à carga dos NCMP, que são os NT, elencando os tipos de tratamento, purificação e funcionalização e exemplos de trabalhos literários tanto de NCMP com outros polímeros, quanto com resina fenólica e NCMP com NT com propriedades retardantes à chama.

2.1 MATERIAIS RETARDANTES À CHAMA

O incêndio é considerado uma ação controlável e, portanto, pode ser estudado e prevenido. Assim como apagar um incêndio é importante, são fundamentais a prevenção de suas causas e a retirada do público da área com segurança, evitando o pânico e as tragédias. Se o incêndio for controlado em seu princípio gera um sinistro de menor vulto, salva vidas e pode poupar inclusive o patrimônio e as perdas materiais².

O incêndio inicia-se, na sua maioria, bem pequeno e o crescimento dependerá de vários fatores como: qual o item ignizado; características do comportamento do fogo; dos materiais na proximidade do item ignizado e da distribuição no ambiente².

O incêndio pode ser dividido em quatro estágios, que são: pré-ignição (abrasamento e chamejamento); crescimento do incêndio; incêndio desenvolvido e extinção do fogo. Para o incêndio desenvolvido, as temperaturas do ambiente atingirão valores acima de 1100°C, e, a esta temperatura, todos os materiais do ambiente entrarão em combustão, porém, antes de atingir esta temperatura o incêndio pode ser controlado².

A preocupação com a proteção da edificação contra o incêndio não está ligada, simplesmente, ao interesse em preservar o patrimônio, mas em garantir a capacidade portante (ou de suporte) da estrutura, por um período suficiente para garantir a total fuga dos ocupantes da edificação¹⁰.

São utilizadas as medidas de proteção contra incêndio, para dificultar a propagação do incêndio e manter a estabilidade da edificação, estas medidas podem ser classificadas em ativas e passivas. As ativas abrangem detecção, alarme e extinção do fogo (automática e/ou manual) e, as passivas, abrangem o controle dos materiais, os meios de escape, a compartimentação e a proteção da estrutura do edifício (como os retardantes à chama e os revestimentos térmicos)².

Os retardantes de chama interferem no processo de queima do material, como se fosse uma etapa particular. Podem atuar fisicamente, quimicamente ou de ambas as formas¹¹.

A utilização de retardantes de chama de ação física interrompe o processo de geração de fogo, de fuligem e de substâncias voláteis tóxicas ou inflamáveis, porém necessitam de altas dosagens para obter o efeito antichama desejado. Dentre as maneiras que estes materiais podem retardar os processos de combustão está a formação de camada protetora de carbono, que, na superfície do polímero retarda ou interrompe o processo de retroalimentação térmica^{11,12}.

Os retardantes a chama que agem quimicamente, retardam os processos de combustão, reduzindo sua inflamabilidade e resfriando o material, inibindo apenas a etapa de ignição, podendo ser dosados em quantidades que, normalmente, não prejudicam as propriedades mecânicas e elétricas dos polímeros, porém aumentam a emissão de fumaça e gases tóxicos^{11,12}.

Quando combinam retardantes com diferentes modos de ação, suas propriedades são melhoradas¹¹.

Os aditivos retardantes de chama mais utilizados são hidróxido de alumínio ou alumina tri hidratada, boratos, fosfatos, halogenados, trióxido de antimônio e hidróxido de magnésio¹¹.

Já os revestimentos térmicos podem ajudar no controle de materiais, ajudando a impedir o crescimento do incêndio e até o colapso da edificação e, podendo ser constituídos por vários materiais. O revestimento térmico mais utilizado no Brasil e mais econômico, é a argamassa projetada, com espessura entre 5 a

20mm, porém, resulta em um peso final (da estrutura mais do revestimento) bastante elevado¹⁰.

2.2 REVESTIMENTOS TÉRMICOS

Os revestimentos térmicos devem fornecer a proteção térmica, garantindo a integridade durante o incêndio. Para estes revestimentos, são características desejáveis: não aumentar o peso próprio da estrutura; ter baixa condutividade térmica e calor específico elevado; acompanhar o deslocamento; não apresentar fissuras ou desprendimento; cobrir a estrutura de forma homogênea e completa; não conter materiais nocivos à saúde; não propagar chama; não proliferar insetos; ter durabilidade compatível com a vida útil da estrutura; possibilitar pequenos reparos manuais; além de, não ser higroscópico, mesmo que, para isto, necessite de uso de produtos anticorrosivos nas estruturas internas, como exemplo “primers”¹⁰.

Também devem ser levados em conta a densidade do material portante e do material de proteção, além da espessura do material¹⁰.

São três fatores de classificação: quanto ao material constituinte; à morfologia e à técnica de colocação¹⁰:

Quanto ao material constituinte: alvenaria, concreto de cimento *portland*, concreto leve, argamassas à base de cimento, de fibras minerais ou de lã de rocha, de vermiculita ou de gesso, mantas de fibras cerâmicas, tintas intumescentes, entre outros (vide Tabela 1);

Quanto à morfologia: dos tipos contorno, caixa com vãos ou sem vãos (Figura 1);

Quanto à técnica de colocação: moldados com o uso de fôrmas, aplicados manualmente, aplicados por jateamento, fixados por dispositivos específicos ou montados¹⁰.

Na Tabela 1 podem ser vistos alguns materiais utilizados como revestimentos térmicos.

Tabela 1- Propriedades de alguns materiais utilizados para revestimento térmico.

| Material | Densidade Kg/cm ³ | Calor Específico J/Kg°C | Condutividade W/m°C |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Argamassa de fibras minerais | 200-350 | 1050 | 0,08-0,10 |
| Placas de vermiculita | 150-300 | 1200 | 0,12-0,17 |
| Placas de vermiculita e gesso | 800 | 1200 | 0,15 |
| Argamassa de vermiculita (Figura 2) | 300-800 | 920 | 0,06-0,15 |
| Argamassa de gesso | 500-800 | 1700 | 0,20-0,23 |
| Mantas de fibras minerais | 100-500 | 1500 | 0,23-0,25 |
| Mantas cerâmicas | 64-192 | 1067 | 0,10-0,25 |
| Concreto celular | 300-1000 | 1200 | 0,12-0,40 |
| Concreto leve | 1200-1600 | 1200 | 0,64-0,81 |
| Concreto de cimento Portland | 2200-2400 | 1200 | 1,28-1,74 |

Fonte: Mendes (2004, p.63).

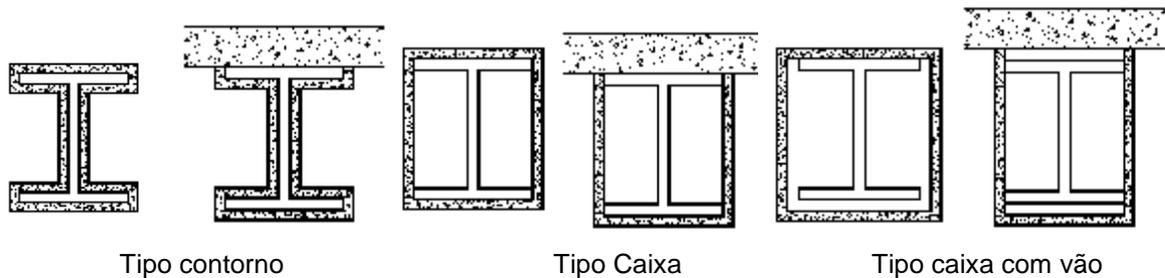


Figura 1 – Classificações quanto à morfologia dos revestimentos térmicos.

Fonte: Mendes (2004, p.61).

Na Figura 2 tem exemplos de aplicação prática destes revestimentos em vigas, como a argamassa projetada aplicada e o recobrimento com placas de gesso.

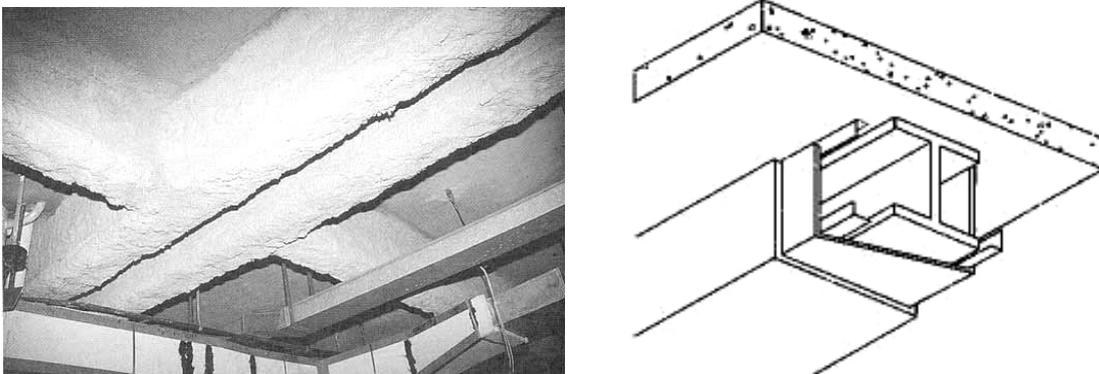


Figura 2 – Exemplos de aplicação dos revestimentos térmicos: a) argamassa à base de vermiculita aplicada jateada ou com uso de espátulas; b) Placas de gesso acartonado, montadas sobre a estrutura.

Fonte: Mendes (2004, p.72); Mendes (2004, p.75).

No sentido de proteger um material, em caso de incêndio, através de um revestimento térmico (proteção passiva), sugere-se a utilização de um nanocompósito polimérico, iniciando-se pela explicação de compósito, compósito de matriz polimérica (CMP) e nanocompósito.

2.3 COMPÓSITOS, COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (CMP) E NANOCOMPÓSITO

Um compósito é um material multifásico, que deve combinar as fases, visando produzir um novo material com características superiores às de seus componentes bases, por exemplo, ligas metálicas, cerâmicas e os polímeros multifásicos. As fases devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Todas as importantes propriedades de materiais sólidos podem ser agrupadas em seis diferentes categorias: mecânicas, elétricas, térmicas, magnéticas, ópticas e deteriorativas¹³. Os compósitos melhoraram estas propriedades.

Os novos materiais compósitos estão sendo utilizados nas indústrias de ponta, como aeronáutica e espacial, tanto quanto no transporte, nas indústrias químicas, nos eletrodomésticos, biomateriais e substituindo materiais⁸.

O peso do material e o custo são limitantes no uso de materiais compósitos, mas, no caso dos setores aeroespacial, aeronáutico, civil e militar e dos artigos esportivos, o custo não é uma variável fundamental. O uso de compósitos pode desenvolver os processos de fabricação e baratear o preço final desses materiais, através da melhora de seus desempenhos. Os setores automobilístico e energético também utilizam materiais compósitos, para reduzir impactos ambientais e potencializar o uso de energias renováveis⁸.

Muitos compósitos são constituídos de apenas duas fases: matriz (contínua que envolve a outra fase) e dispersa (reforço ou simplesmente carga). De acordo com a natureza da matriz, os compósitos podem ser: matriz metálica (CMM), compósitos matriz cerâmica (CMC) e compósito matriz polimérica (CMP). Os CMP como o próprio nome diz, consistem numa matriz polimérica (neste caso, de resina),

devido à sua facilidade de manipulação e de fabricação, às suas propriedades à temperatura ambiente e pelo custo, podendo ter vários reforços¹³.

Os reforços são utilizados para melhorar e complementar as propriedades da matriz¹⁴. A matriz transfere parte da tensão aplicada ao reforço, que suporta uma fração de carga aplicada, mas a matriz suporta a maior parte desta carga^{8,13}.

Os constituintes do material compósito são insolúveis, então a interface proporciona a continuidade das propriedades e tem a responsabilidade pela sinergia da combinação dos materiais, transferindo a carga mecânica, a elétrica e a térmica dos constituintes e tendo compatibilidade química entre a matriz e a carga. O controle das propriedades desta interface pode modificar a superfície do reforço, física ou quimicamente. Diversos métodos de fabricação podem ser utilizados, de maneira controlada, para alcançar propriedades ótimas. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa^{8,13}.

O compósito tem três divisões principais de acordo com sua geometria^{8,13}:

- Reforços fibrosos: tem relação entre longitude e diâmetro muito alta. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas. Estas últimas podem ser orientadas ou distribuídas (Figura 3).

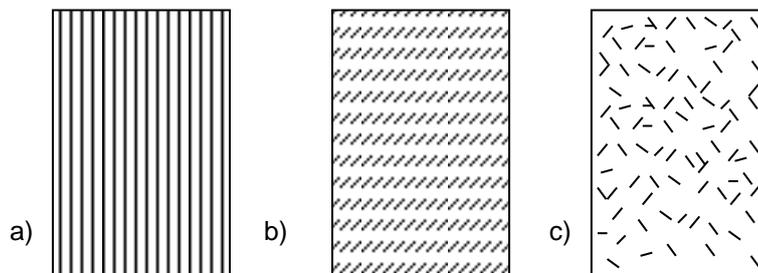


Figura 3 - Tipos de reforços fibrosos: a) Contínuas b) Descontínuas e orientadas c) Descontínuas e distribuídas aleatoriamente.

Fonte: Cai (2012,p.19).

- Reforços estruturais: combinação de materiais compostos e materiais homogêneos. Ex.: materiais laminados (constituídos por lâminas paralelas empilhadas) ou painéis sanduíche.

- Reforços particulados: podem ser divididos em partículas grandes ou reforçados por dispersão. Para a maioria dos compósitos reforçados com partículas, a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz, tendendo a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. No caso dos compósitos

reforçados por dispersão, a partícula, em geral, tem diâmetros entre 0,01 e 0,1 μ m (10 e 100nm)^{8,13}.

São requeridos materiais cada vez com maior qualidade, capacidade e rendimento na nossa sociedade, com melhores propriedades mecânicas, elétricas, com resistência à chama e à corrosão, solucionando problemas tradicionais através de materiais já utilizados ou novos⁸.

Atualmente existe um grande interesse nos materiais que se situam entre 1 e 100nm, chamados nanomateriais, porque podem apresentar propriedades únicas. Estes materiais podem ser utilizados em compósitos, então chamados de nanocompósitos. E são materiais híbridos, que associam de forma sinérgica, os componentes orgânicos e inorgânicos em escalas nanométricas. Surgiram nas indústrias de tintas e polímeros, onde as cargas e pigmentos inorgânicos eram dispersos em materiais orgânicos para fabricar produtos comerciais de alto desempenho, e hoje já estão presentes no mercado como bloqueadores solares, tecidos retardantes a chama, roupas que não mancham, termoplásticos e autopeças¹⁵.

Quando nanopartículas são dispersas numa matriz polimérica, são chamados de nanocompósitos de matriz polimérica (NCMP). Alguns polímeros utilizados para estes fins estão representados a seguir.

2.4 POLÍMEROS E MATRIZES POLIMÉRICAS

A palavra polímeros significa “muitos meros”, sendo derivado do grego “poly” significa muitos, e “mer” significa parte ou uma unidade repetida. Os polímeros são macromoléculas constituídas de repetições de unidades simples, chamados de monômeros, através de um processo chamado polimerização^{8,16}.

Os polímeros naturais são derivados de plantas e animais ou importantes em processos biológicos e fisiológicos destes, tais como proteínas, enzimas, amidos e celulose. Na sua maioria, os polímeros são de origem orgânica e, muitos deles, são hidrocarbonetos (hidrogênio e carbono). Os polímeros sintéticos tem propriedades

alteradas até o ponto de, muitas vezes, serem superiores às dos materiais naturais¹³.

Muitas propriedades dos polímeros são afetadas pelo comprimento das cadeias poliméricas. O peso molecular médio determina várias propriedades físicas (através do grau de polimerização) tais como a viscosidade, o módulo de elasticidade e a resistência¹³.

As matrizes poliméricas são normalmente compostos orgânicos de elevado peso molecular, produtos de reações por adição ou condensação de diversos compostos⁸.

As características físicas de um polímero dependem do seu peso molecular e da sua forma, mas, também de diferenças nas estruturas das cadeias moleculares. O controle destas possibilidades estruturais é feito pelas técnicas de síntese⁷.

Os polímeros, também chamados de plásticos de engenharia, podem se dividir em termoplásticos e termorrígidos (ou termofixos)⁷. Há também os elastômeros, que mostram um comportamento elástico a temperatura ambiente, são adesivos, partes flexíveis e fechamentos herméticos⁸.

Os termoplásticos são polímeros que, ao completarem a polimerização, possuem moléculas constituídas de cadeias predominantemente lineares, às vezes ramificadas, mas sujeitas apenas a interações secundárias (*Van der Waals* ou de hidrogênio) entre moléculas adjacentes (cadeias). Após aquecido, esse polímero deforma, amolece ou plastifica, possibilitando moldagem e depois resfriando e endurecendo, reversivelmente até níveis de temperatura abaixo de sua temperatura de degradação. São processados por métodos tradicionais, tais como laminação, injeção e extrusão¹³.

Os termorrígidos ou termofixos são materiais com ligações cruzadas intermoleculares, resultando estrutura reticulada (também chamada de rede), infusível e insolúvel, que sofrem alterações, do ponto de vista químico, sob aquecimento. Essas alterações podem acontecer em uma ou várias etapas. As uniões entre as cadeias são reação de reticulação, também denominadas curadas. A preparação e as estruturas químicas destas resinas influenciam o mecanismo de cura e afetam diretamente a qualidade do produto final. Nos polímeros com ligações cruzadas, as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições, por meio de ligações covalentes (durante a síntese ou por uma reação

química irreversível) e a cura destes polímeros afeta suas propriedades reológicas, conferindo propriedades mecânicas e térmicas distintas: parte deste grupo são os epóxis, as poliuretanas e os fenol-formaldeído^{7,8,13,14,17,18}.

As resinas termofixas são isotrópicas e são polímeros onde a polimerização pode ocorrer em dois níveis: o primeiro, de um composto intermediário (com cadeias lineares ou ramificadas) e o segundo, quando a polimerização se completa (quando um reagente específico, agente de cura e/ou catalisador, por ação do calor, estabelece as ligações cruzadas que produzem complexas moléculas tridimensionais estáveis) e após endurecerem não podem mais ser remodeladas^{10,17}.

Há três zonas específicas: a zona líquida, a zona de gel e a zona sólida. A zona líquida é onde a resina se encontra no seu estado inicial; a zona de gel, onde há uma mudança brusca de viscosidade e a zona sólida, onde a resina completa sua reação de cura⁵.

É necessário analisar o mecanismo de cura das resinas e a temperatura na qual ocorre o fenômeno de reticulação porque, com o aumento das temperaturas das zonas de aquecimento, diminuem os tempos de gel e de cura⁵.

As resinas termofixas puras, à temperatura ambiente, podem estar em diversos estados físicos, variando de líquidos de baixa viscosidade a materiais sólidos. Os termofixos de baixo peso molecular, quando submetidos a condições propícias e/ou complementadas com aditivos específicos, passam por reações que dão origem a polímeros com alta densidade de ligações cruzadas¹⁴.

Com relação ao processo de queima um polímero pode ser dividido em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão e propagação e extinção. A maior parte dos polímeros tem a taxa de decomposição máxima entre 300 e 350°C, intervalo que coincide com as temperaturas de pirólise dos mesmos. Os polímeros são geralmente inflamáveis (com exceção do PVC e de alguns elastômeros)^{12,17}. Sendo que para resina fenólica foram encontrados resultados⁴ de temperatura máxima de degradação de 437°C a 570°C e a decomposição térmica do pré-polímero iniciando em aproximadamente 300°C e atingindo o ponto máximo na temperatura próxima a 600°C.

Podem ser adicionados alguns aditivos para produção de peças em material plástico, misturados à resina previamente à moldagem, entre eles estão plastificantes, cargas, corantes e pigmentos, estabilizadores, lubrificantes,

catalisadores, agentes de cura, agentes de esponjamento, retardantes a chama e agentes antiestáticos. Os retardantes apenas reduzem o risco de inflamação e combustão do plástico, mas não o eliminam totalmente. Seu uso consiste na incorporação física de determinadas substâncias durante a etapa de processamento dos polímeros^{12,17}.

Entre os polímeros que já foram estudados para matriz de compósitos poliméricos (reforçados por dispersão de partículas) estão: o polimetil-meta-acrilato (PMMA)¹¹, os poliuretanos (PU), a Poliolefina termoplástica (TPO), o Siloxano Oligomérico (POSS), a resina epóxi e a resina fenólica.

Na Tabela 2 pode-se encontrar os exemplos de resinas poliméricas, utilizadas como matrizes de compósitos, com destaque para a resina fenólica, a base de fenol e formaldeído, pois apresentam resistência superior à chama e a altas temperaturas^{5,14}.

Tabela 2– Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos.

| Resina Termorrígida | | Resina Termoplástica | |
|----------------------------|---|-----------------------------|---|
| Tipo | Características Principais | Tipo | Características Principais |
| Epóxi | <ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência química e térmica; • Boas propriedades elétricas; | Poliacetato | <ul style="list-style-type: none"> • Alta resistência mecânica; • Boa resistência química e térmica; |
| Fenólica | <ul style="list-style-type: none"> • Excelentes propriedades elétricas; • Excelente resistência ao fogo; | Poliimida | <ul style="list-style-type: none"> • Boa processabilidade; • Boa resistência térmica; |
| Poliéster | <ul style="list-style-type: none"> • Curam em baixas e altas temperaturas; • Boa resistência química; | Poliarilato | <ul style="list-style-type: none"> • Boa tenacidade; • Boa resistência química e térmica; |
| Poliuretano | <ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência química e a abrasão; • Excelente tenacidade e propriedades; | Policloreto | <ul style="list-style-type: none"> • Baixo coeficiente de expansão térmica |
| Silicone | <ul style="list-style-type: none"> • Excelentes propriedades térmicas e elétricas; • Resistente a hidrólise e a oxidação; | Poli propileno | <ul style="list-style-type: none"> • Alta resistência a tensão; • Boa resistência ao impacto; |
| Éster Vinílico | <ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência a fadiga e a agentes químicos; • Boa tenacidade; | Poli Carbonato | <ul style="list-style-type: none"> • Excelente resistência térmica; • Excelentes propriedades térmicas; |
| Melanina-Uréia | <ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência térmica e ao impacto; | PPS | <ul style="list-style-type: none"> • Alta resistência térmica e química; • Boas propriedades elétricas; |
| Alquídicas | <ul style="list-style-type: none"> • Boa resistência química e térmica; | PPO | <ul style="list-style-type: none"> • Boas propriedades mecânicas; • Boa resistência térmica e química; |

Fonte: Borges (2004, p.33).

As resinas fenólicas sólidas e as novalacas em solução são classificadas como atóxicas, por não costumarem apresentar mais do que 1% em peso de fenol livre. Têm baixa emissão de fumaça e outras substâncias nocivas ao homem^{5,14}.

A resina fenólica corretamente combinada com o tipo e o teor de reforço (fibras de vidro e carbono, tecidos transversais ou NT), aditivos (desmoldantes, agentes de cura, redutores de viscosidade, entre outros) e as demais cargas necessárias melhoram as propriedades de um material composto⁵.

2.4.1 Resinas fenólicas e resina fenol/formaldeído

O primeiro polímero sintético que foi usado em escala comercial foi a resina fenol-formaldeído (fenólica), desenvolvida em 1900 pelo químico belga Leo Baekeland, conhecida comercialmente como baquelite¹⁶.

Muitos polímeros termoplásticos foram estudados para materiais poliméricos, mas poucos estudos com termofixos (especialmente resinas epóxi) e assim, menos dados acumulados das propriedades estruturais da resina fenólica¹⁹.

As resinas fenólicas são produzidas através da reação de polimerização entre fenóis e aldeídos ou vários de seus derivados. A formação de resinas poliméricas a base de fenol e formaldeído compreende três etapas distintas: i) Adição do formaldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico; ii) Crescimento da cadeia polimérica ou formação de um pré-polímero (em temperaturas inferiores a 100°C); iii) Ocorrência da reação de cura ou reticulação⁵.

A formação destas resinas deve ser cuidadosamente controlada a fim de se obter o produto desejado⁵. A reação de formação de um pré-polímero depende do pH do meio reacional; da razão molar entre fenol e formaldeído, da concentração do catalisador entre outros fatores¹⁸.

Quanto ao meio reacional e a razão molar de fenol e formaldeído poderiam ser obtidos dois produtos: uma resina resol seria obtida através da catálise básica, com excesso de formaldeído; uma resina novalaca seria obtida através da catálise ácida, com excesso de fenol¹⁸ (Figura 4).

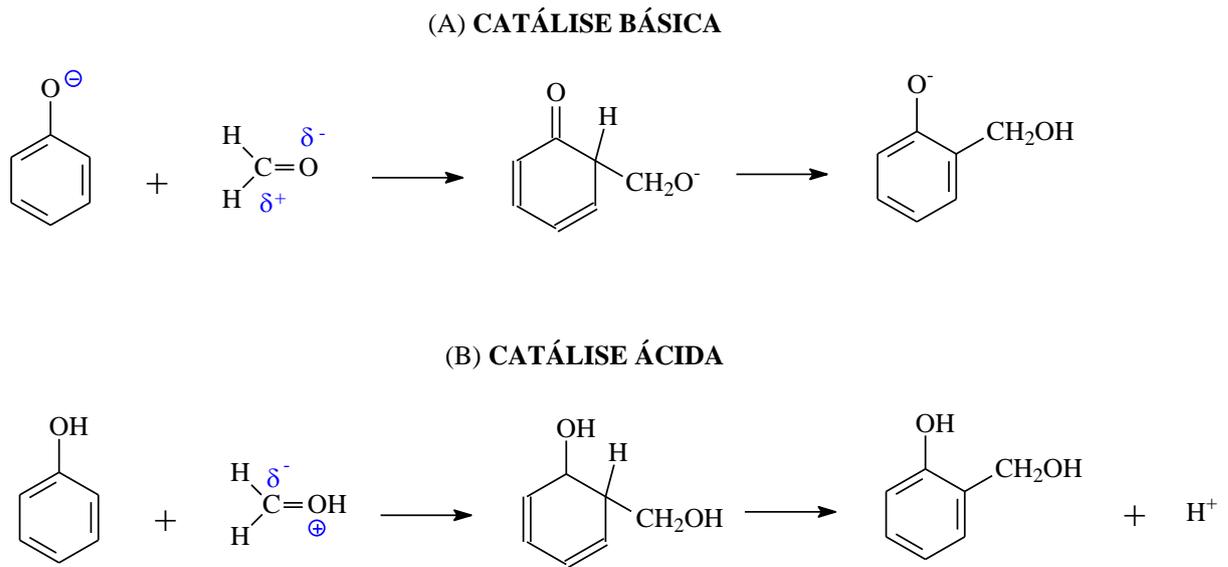


Figura 4 - Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas (A) reação com catálise básica; (B) reação com catálise ácida.
Fonte: Adaptado de Borges (2004, p.10).

A Figura 5 também mostra as catálises básica ou ácida, mas acrescenta quais os produtos esperados com as variações molares de fenol:formaldeído.

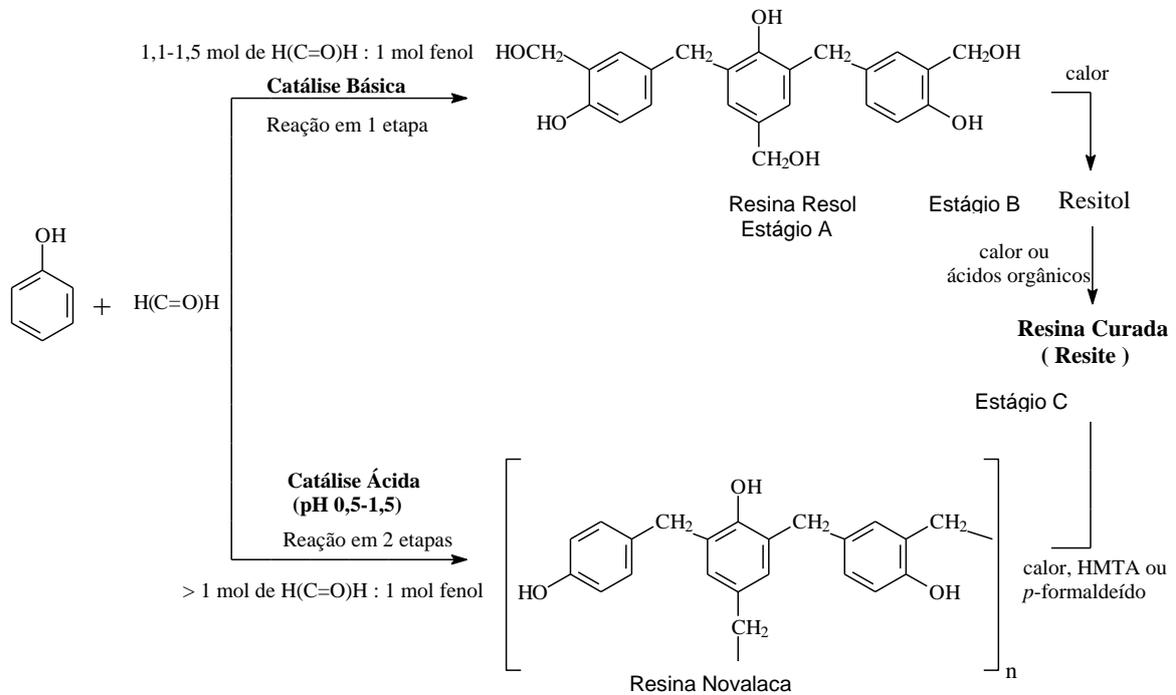


Figura 5 – Reação entre fenol e formaldeído com catálises básica e ácida .
Fonte: Adaptado de Borges (2004, p.9).

O pré-polímero de estágio A tem peso molecular baixo, pode ser líquido ou sólido, solúvel na maioria dos solventes orgânicos, e, a resina de estágio B é, de preferência, de maior peso molecular, com pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias e ambos os estágios podem ocorrer tanto nas resinas resóis como nas novalacas, mas, para as resóis, este estágio é normalmente denominado “resitol”⁶.

Com o excesso de formaldeído, com reação em meio ácido, a resina obtida é uma novalaca e a reação ocorre em duas etapas. Já com excesso de formaldeído, com reação em meio básico, a resina obtida é uma resol e a reação ocorre em uma etapa⁵.

Se as resinas forem aquecidas a temperaturas mais elevadas apresentarão ligações cruzadas tridimensionalmente e o produto final, com o final da polimerização (cura), será um sólido rígido, insolúvel em qualquer solvente orgânico e infusível, chamado estágio C. As temperaturas de cura variam dependendo do tipo de agente de cura (ácido ou básico) empregado⁵.

Conforme mostrado na Figura 5, para chegar ao estágio final (resina curada – estágio C), o pré-polímero, estágio B, pode ter a colaboração de calor, hexametileno tetramina (HMTA) ou *p*-formaldeído, corroborando com o que o cientista Lebach mostrou, em 1909. Embora o processo de moldagem já tivesse sido descrito previamente, ele foi o primeiro a afirmar que resinas solúveis poderiam se tornar insolúveis na presença de excesso de formaldeído e, sugeriu o uso de HMTA¹⁸.

A reação de polimerização, por qualquer um dos mecanismos possíveis, libera, além de calor (reação exotérmica) e água, também os reagentes em excesso: fenol e/ou formaldeído (dependendo da razão molar). No decorrer da reação, a resina realizará sua reação de cura formando retículos de cadeias lineares com a ocorrência da formação de gel, em um estágio intermediário e, a estrutura final é formada, principalmente, por ligações metilênicas (-CH₂-) mais estáveis termodinamicamente e/ou ligações oxi-metilênicas (-CH₂-O-CH₂-). As resinas do tipo novalaca, necessitam de um agente de cura específico, geralmente a base de formaldeído⁵.

As resinas tipo resol necessitam apenas de calor para iniciar a reação de cura, na faixa de 130-200°C, e podem ser altamente reticuladas sem adição de

agente de cura, devido à presença de grupos hidroximetilados ligados ao anel. Esta faixa pode ser diferente dependendo dos tipos de reagentes envolvidos durante a síntese⁵.

As ligações cruzadas também podem ser obtidas por formaldeído adicional ou, mais comumente, por adição *p*-formaldeído ou HMTA. Este sólido com estrutura que permite reação do formaldeído com a amônia, sob influência de pressão e calor, permite que a ligação cruzada ocorra novamente com a formação de “pontes” de metileno¹².

A estrutura química da novalaca, com o término da cura, é controlada pela quantidade inicial de um agente de cura, como a HMTA, adicionada à resina e pela razão de posições *orto* e *para* disponíveis no polímero²⁰.

Em temperaturas próximas a 100°C, as resinas novalacas liberam uma quantidade significativa de componentes voláteis e com a decomposição do HMTA, fazem parte do seu processo de cura, sem prejudicar a estabilidade à temperatura ambiente. No primeiro estágio, o HMTA (aproximadamente a 100°C) reage e formam-se ligações cruzadas e grupos funcionais nitrogenados, formam-se compostos intermediários dando origem a “pontes” metilênicas e também grupos funcionais secundários como amidas, imidas e iminas^{5,7,14}.

A Figura 6 mostra que as resinas resóis também possuem “pontes” metilênicas no polímero linear, mas possuem grupos metilóis⁵ (-CH₂OH) nas extremidades e, as novalacas possuem apenas “pontes” metilênicas (-CH₂-), tanto no polímero linear quanto entre as cadeias, o que permite a estas a reticulação.

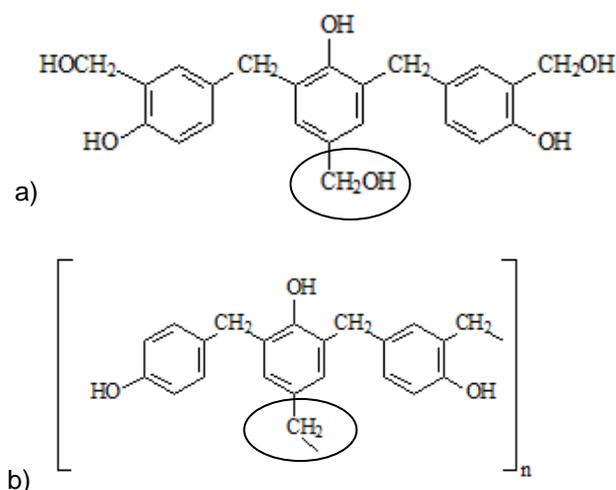


Figura 6 - Resina do tipo: a) Resol e b) Novalaca.
Fonte: Da Autora.

Lebach também mostrou, que as resinas resultantes de fenol e formaldeído em meio básico poderiam ser curadas de maneira muito mais rápida, se fossem produzidas em meio ácido¹⁸.

Dando ênfase ao mecanismo proposto para a reação com catálise ácida, que foi utilizada neste estudo, a Figura 7 mostra em um primeiro estágio, o formaldeído é protonado. Em um segundo estágio, este formaldeído protonado ataca o fenol, formando um produto CH₂OH na posição *orto*.

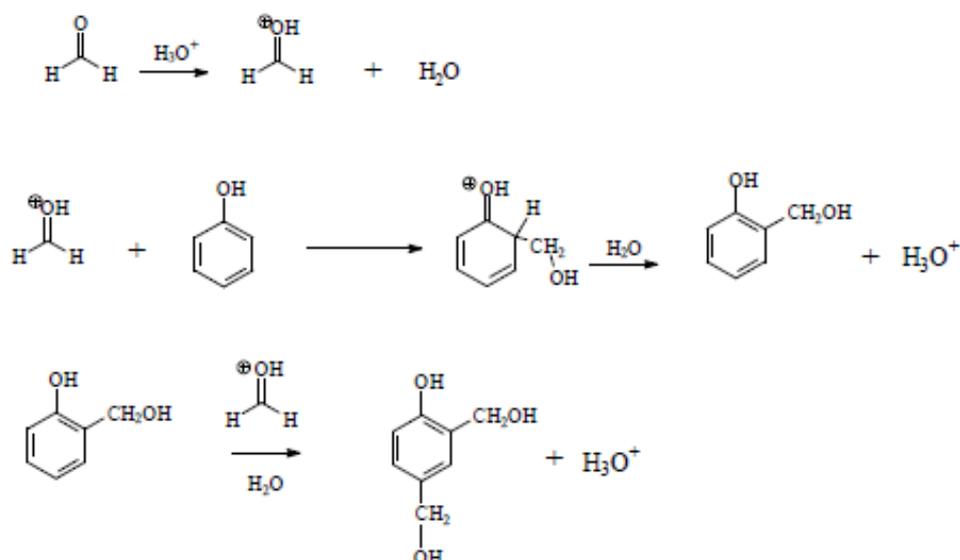


Figura 7 - Mecanismo proposto para a primeira etapa da reação catalisada por ácido.
Fonte: Da Autora.

Ainda na Figura 7, com o excesso de formaldeído, a água e o catalisador ácido ocorre a substituição eletrofílica na posição *para*. Como tanto a hidroxila quanto o íon fenolato são ativadores fortes e a hidroxila é um orientador *orto-para*, o produto obtido provavelmente será um bissubstituído ou um *orto-para*.

Dependendo do mecanismo da reação (influenciado por vários fatores) as posições *orto* e *para* do anel podem ser altamente favorecidas e, neste caso, as “pontes” de metileno (ligações metilênicas) seriam favorecidas também, nas mesmas posições *orto* e *para*, entre os intermediários formados, possibilitando formar primeiro, um polímero linear, sem a presença de grupos livres do tipo metilol¹⁸. A rede resultante de reações de substituição eletrofílica, forma estágios primários de polimerização, mistura de polímeros complexos e de baixo peso molecular, caracterizada por ligações de metileno *para-para*, *orto-orto*, *orto-para*. Esta posição *para* é mais reativa com catálise ácida forte, pH menor que 3 (condições de

condensação usual) então, neste caso, as ligações *orto-orto* sem dúvida ocorrem com menor frequência¹⁶.

No caso das novalacas, as ligações *orto-para* são predominantes, representando 50% das ligações entre os anéis aromáticos da resina, enquanto que as ligações *orto-orto* e *para-para* representam em torno de 25% cada⁷.

Analisando os reagentes precursores da resina fenólica tem-se que o fenol é considerado um ácido relativamente fraco, e que o formaldeído (solução 37%) também tem caráter ácido, e estes à temperatura de 95°C resultam numa reação de acidez média, onde a condensação acontece mais lentamente. Com a adição de um catalisador ácido, a reação ocorre mais rapidamente (minimizando o tempo total) sem perder o controle da viscosidade do pré-polímero, além de possibilitar a produção de uma quantidade maior de resina. A adição do catalisador ácido favorece a obtenção de um pré polímero fenólico⁵.

A facilidade de queima é, geralmente, uma desvantagem para os polímeros orgânicos, entretanto, polímeros termorrígidos, como resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão e, por isso, são amplamente utilizadas na confecção de peças de uso elétrico, especialmente para materiais de isolamentos térmicos, compostos de moldagem, coberturas e materiais compósitos. Quando o polímero apresenta anéis aromáticos e ausência de cadeias parafínicas, há um auto-retardamento da sua inflamabilidade, sem manutenção da chama; forma-se resíduo negro, grafitico, com liberação de pouca fumaça. Assim, são materiais importantes nas aplicações de alta-tecnologia, oferecendo alta confiabilidade, possuem excelentes propriedades abrasivas, integridade estrutural, estabilidade térmica e resistência a solventes^{7,14}.

A obtenção de tecnologia nacional no desenvolvimento e aplicação de resinas fenólicas ainda se faz necessário a fim de atender as demandas do mercado interno⁵.

As resinas à base de fenol e formaldeído são designadas para atenderem a demanda de mercado, onde a segurança contra o fogo é o principal objetivo a ser atingido. Estes materiais são utilizados basicamente na construção de grades de piso para plataformas de petróleo (*offshore*) em alto mar e refinarias de petróleo em terra; peças e partes internas e externas de veículos de passeio, transporte e de trabalho; peças e partes internas e externas de aeronaves; prédios públicos; túneis

industriais e de processamento; barcos e outras embarcações de pequeno, médio e grande porte; entre outros⁵.

Resinas fenol-formaldeído são amplamente utilizadas para lacas, vernizes, compostos moldáveis, laminados (particularmente painéis de parede e tampos de mesa) e adesivos (compensados e particulados). Cerca de 75% da resina fenólica produzida é consumida na indústria da madeira, isolamento térmico e de compostos de moldagem. A resistência mecânica, os compósitos a base de resinas fenólicas se comportam semelhantes ao alumínio e ao aço, entretanto os valores de resistência à deformação e à alongação são superiores^{5, 18}.

Um estudo cinético da formação destas resinas é complexo e, quando nanorreforços são adicionados, fica ainda mais⁶. Um dos nanorreforços para NCMP mais utilizados é o Nanotubo de carbono (NT).

2.5 ALÓTROPOS DE CARBONO E NANOTUBOS DE CARBONO (NT)

Um dos elementos mais abundantes na Terra é o carbono, com três formas alotrópicas mais conhecidas: grafite, diamante e carbono amorfo. Os dois primeiros tendo arranjos de ligações covalentes, mas propriedades distintas. O grafite é lamelar com estrutura cristalina hexagonal, anisotrópico, mole, opaco, com pequeno brilho metálico, boa condutividade elétrica, aceitável resistência à corrosão e alta condutividade térmica no plano basal (ab), com pequena condutividade ao longo do eixo c, lubrificante. O diamante apresenta uma fase cúbica isotrópica, é isolante, possui alta dureza, é transparente, alto ponto de fusão^{21,22}.

Atualmente o carbono amorfo, faz parte de uma grande família de materiais a base de carbono, de importância tecnológica, genericamente conhecida como carbono desordenado, contendo também materiais como fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso e carbono vítreo²¹. O carbono polimérico vítreo (CPV) é obtido através de um tratamento térmico, a partir da carbonização de resinas termorrígidas previamente curadas, geralmente, resinas fenólicas ou furfurílicas, devido ao elevado grau de ligações cruzadas após suas curas, obtendo carbono vítreo sem distorções dimensionais²³.

Novas formas de alótropos de carbono foram surgindo ao longo das pesquisas. A partir de 1960, foi sintetizado o primeiro grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) quando se procurava produzir diamante sintético, sob condições excepcionais de temperatura e pressão e, em 1969, produziu-se o “carbono branco”, sublimando grafite pirolítico a baixa pressão¹⁸.

Em 1985 foi descoberto, através de um método de vaporização de grafite em hélio utilizando um feixe a laser, um novo alótropo de carbono, chamado de fulereno, contendo sessenta átomos de carbono perfeitamente simétricos dispostos como se fossem uma bola com 32 faces – 12 pentagonais e 20 hexagonais (C-60), 60 vértices, com diâmetro aproximado de 1,0nm. O fulereno (C-60) tem atrativos químicos, biológicos, elétricos e propriedades ópticas e físicas, que podem ser modificados por funcionalização, ou seja, anexação de grupos funcionais. Normalmente é isolante, mas, pode ser dopado com metais alcalinos, tais como potássio, césio e rubídio tornando-se metálico. Pode-se aumentar também a hidrofília dos fulerenos, pois eles têm afinidade elevada física e quimicamente, com a ativação de várias enzimas e podem ser antioxidantes, resistentes ao metabolismo e altamente estáveis⁴.

Em 1991, o cientista Sumio Iijima tentando desenvolver um novo método de produção de fulerenos descobriu, como subprodutos, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) com diâmetro de 1nm a 100nm²⁴. Em 1993, dois grupos de cientistas descobriram, de forma independente, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), consistindo de uma parede cilíndrica, uniforme, de átomos de carbono, de diâmetro pequeno de 0,4nm a 4nm, metálicos ou semicondutores, dependendo da helicidade. Também foram descobertos os nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNT) que podem ter propriedades de materiais superiores aos SWCNT e MWCNT³. Também há Nanotubos de carbono de parede tripla (TWCNT)²⁵. Em 1992, foi prevista teoricamente a possibilidade de existirem NT de paredes simples, dependendo do diâmetro e da quiralidade do tubo¹.

Os materiais como fulerenos e NT tem algumas de suas dimensões, tamanho da ordem de nanômetros, tem uma relação superfície/volume muito elevada, e suas propriedades são controladas por suas características superficiais em vez de suas volumétricas⁸.

NT e Nanofibras de Carbono (NFC) tem atraído atenção por suas extraordinárias propriedades físicas e químicas, aplicações potenciais e versatilidade⁸.

Também existem as películas delgadas em rede de NT, os *buckypapers*, que são folhas, fáceis de manejar e pode-se utilizar nos processos convencionais para fabricação de nanocompósitos. Para fazer nanocompósitos de alta qualidade, podem ser verificados a dispersão e o alinhamento, antes da impregnação dos *buckypapers* na resina⁸.

Combinando-se estrutura lamelar das argilas e baixo custo com propriedades térmicas e elétrica superiores dos NT, e excelentes propriedades multifuncionais, tem-se as nanofolhas de grafite²².

Também pode ser utilizado como nanocarga, o grafite, por apresentar propriedades de barreira a gases e estabilidade térmica. A dispersão das nanofolhas, permite o acesso a toda a sua alta área superficial, aumentando as propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos²².

Os NT são camadas cilíndricas formadas enrolando-se folhas de material semelhante ao grafite (chamado grafeno) sob a forma de nanoestruturas tubulares fechadas com diâmetros correspondentes ao do C_{60} (0,5nm), mas com comprimentos de até micrômetros¹⁵.

NT são em essência enrolados, altamente ordenados, como folhas de favo de mel hexagonal de carbono, podem ser fechados com uma estrutura de fulereno, ou abertos, com pelo menos uma dimensão do tubo devendo ter 100nm ou menos. No caso de MWCNT, o SWCNT crescido dentro deles é apenas 0,3nm de diâmetro. São quase consideradas estruturas unidimensionais pela relação entre comprimento e diâmetro⁴.

Os NT podem ser classificados como zigue-zague, poltrona ou quiral, dependendo da direção em que a folha de grafite é enrolada, ou seja, da direção do eixo dos NT em relação a folha de grafite¹.

Dependo da quiralidade dos NT, suas propriedades podem sofrer um impacto significativo, principalmente as propriedades eletrônicas. No caso dos MWCNT, por serem múltiplas camadas de grafeno e cada camada ter uma quiralidade diferente, então as propriedades físicas são mais complexas de serem estudadas do que as dos SWCNT²⁶.

A qualidade dos nanocompósitos de polímero com NT depende de fatores como quiralidade, pureza, defeitos, densidade, proporção de carregamento (%), dispersão, alinhamento e adesão interfacial entre o NT e matriz polimérica²⁷.

As características dos NT dependem do número de defeitos, assim como nas interações entre as camadas dos MWCNT e de defeitos estruturais nos feixes de SWCNT. A resistência dos NT é afetada significativamente pelas dobras e torções. A helicidade define de maneira crítica se um NT terá propriedades metálicas ou de semicondutores²⁷.

Não há consenso sobre as propriedades mecânicas dos NT, mas resultados experimentais e teóricos, para um NT isolado, tem mostrado propriedades incomuns como Módulo de Young ser da ordem de 1,2 TPa e a resistência à tração, ser entre 50 e 200 GPa, além das propriedades físicas (como as demonstradas na Tabela 3). A capacidade dos NT de sustentar elasticamente cargas lhes permitem armazenar ou absorver energia considerável. NT possuem muitas propriedades físicas, mecânicas, eletrônicas, térmicas e ópticas diferentes e melhoradas se comparadas aos demais alótropos de carbono²⁶.

Tabela 3- Propriedades físicas dos diferentes alótropos de carbono.

| Propriedades | C material | | | | |
|---|--|-------------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Grafite | Diamante | Fulereno | SWCNT | MWCNT |
| Gravidade específica (g/cm ³) | 1,9-2,3 | 3,5 | 1,7 | 0,8 | 1,8 |
| Condutividade elétrica (S/cm) | 4000 ^p ,3,3 ^c | 10 ⁻² -10 ⁻¹⁵ | 10 ⁻⁵ | 10 ² -10 ⁶ | 10 ³ -10 ⁵ |
| Mobilidade elétron (cm ² /V s) | 2,0x10 ⁴ | 1800 | 0,5-6 | ~10 ⁵ | 10 ⁴ -10 ⁵ |
| Condutividade térmica (W/mK) | 298 ^p , 2,2 ^c | 900-2320 | 0,4 | 6000 | 2000 |
| Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹) | 1x10 ^{-6p} 2,9x10 ^{-5c} | (1~3)x10 ⁻⁶ | 6,2x10 ⁻⁵ | Negligenciável | Negligenciável |
| Estabilidade térmica ao ar (°C) | 450-650 | <600 | ~600 | >600 | >600 |

Sendo p= no plano e c=no eixo.

Fonte: Ma et al. (2010, p.1346).

Os NT podem ter aplicações em esportes e engenharia, além de implantes. Tem aplicações potenciais para o desempenho mecânico e elétrico dos compósitos com aplicações aeroespaciais^{4,19,26}.

Quanto aos métodos de síntese de NT, são citadas as principais técnicas na Tabela 4²⁸.

A decomposição catalítica de hidrocarbonetos, como um método utilizado para produção de NT em grandes quantidades, consistindo na pirólise de um precursor (normalmente um hidrocarboneto insaturado como acetileno ou benzeno), sob condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera. Sendo que os catalisadores metálicos (como Fe, Co, Ni, etc) podem agir como nucleantes²¹.

Tabela 4- Resumo das características das principais técnicas de síntese de NT.

| Método | Arco Elétrico | CVD | Ablação a laser |
|------------|---|--|--|
| Descrição | Duas varetas de grafite conectadas a uma fonte de potência. O carbono vaporiza e forma um plasma | Substrato é colocado em um forno, aquecido e vagorosamente se adiciona um gás carbonoso, que se decompõe e libera átomos de carbono, que se recombinam em NT | Consiste em vaporizar grafite mediante radiação Laser, numa atmosfera de gás inerte |
| Rendimento | 30 a 90% | 20 a 100% | Até 70% |
| SWCNT | Emaranhados de tubos curtos | Tubos longos | Emaranhado de tubos |
| MWCNT | Tubos curtos | Tubos longos | Não é de muito interesse nesta técnica, mas também é possível |
| Produção | Pode produzir facilmente SWCNT e MWCNT, sendo os SWCNT com poucos defeitos estruturais. | O mais fácil para produção industrial, diâmetro controlável dos MWCNT e bastante puro. | SWCNT com bom controle de diâmetro e poucos defeitos. Produto da reação é bastante puro. |
| Conclusão | Os tubos tendem a ser curtos com tamanhos e distribuições aleatórias, geralmente precisam de muita purificação. | NT são geralmente MWCNT. | Técnica muito cara, pois exige Laser de alta potência. |

Fonte: Adaptado de SILVA (2006, p.14).

O método de síntese dos NT pode acarretar impurezas, diminuindo o desempenho dos mesmos e de seus materiais compostos e podendo inviabilizar o seu uso em menor escala²⁹. A síntese de amostras menos heterogêneas e desalinhadas ainda consiste em desafio, já que as propriedades dos NT dependem destas variáveis, levando em consideração a dificuldade em purificar e/ou homogeneizar estas amostras. É fundamental o desenvolvimento de novas rotas e o aperfeiçoamento das já existentes para obtenção de NT puros, homogêneos e alinhados²¹.

Os NT são potencialmente o material de alta resistência mais utilizado como reforço de materiais poliméricos^{4,19,26}, sendo quatro os principais fatores que determinam as propriedades mecânicas dos NT: a) dispersão dos NT no material compósito; b) o alinhamento dos NT; c) união interfacial entre a matriz e os NT; d) a interface para a transferência de carga⁸.

A interação⁹ dos NT com as matrizes, para utilização em Nanocompósitos, pode ser melhorada quando se realizam tratamentos para alterar a superfície dos NT.

2.5.1 Tratamento e purificação de nanotubos de carbono (NT)

Os NT possuem ligações covalentes saturadas entre seus carbonos, dificultando a interação com outros materiais⁹. A purificação dos NT é utilizada para remover estas impurezas e está sendo estudada a mais de 10 anos²⁷. A oxidação ácida pode servir para retirada de impurezas, mas também de carbono amorfo e de eliminação do restante de catalisador³⁰.

Quando a oxidação ácida for feita, é preferível que sejam escolhidos, os MWCNT porque, como esta danifica a superfície do NT, as paredes mais internas se conservam, mantendo as características originais dos NT⁹.

A oxidação ou preparação da superfície, por meio de ácidos, quebra algumas ligações de carbono possibilitando criar novas ligações ou a introdução de grupos funcionais ativos na superfície dos NT⁹. Wepasnick et al.³¹ chamam esta função de criação de pontos de ancoragem para grupos funcionais.

Exemplos de usos de oxidações podem ser vistas nos estudos abaixo^{31,32}.

No estudo de Wepasnick et al.³¹ foram comparadas oxidações de MWCNT feitas de 6 maneiras diversas: com HNO₃, HNO₃ e H₂SO₄, KMnO₄, H₂O₂, O₃ e (NH₄)₂S₂O₈ e avaliadas usando uma combinação de técnicas analíticas. Foi investigada a distribuição de três grupos funcionais contendo oxigênio (carboxil, carbonil e hidroxil). Neste estudo a grande maioria dos átomos de oxigênio estava nas paredes dos NT (devido a introdução de defeitos) e não nos seus finais. A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio X (XPS) demonstrou que a

oxidação HNO_3 (mais agressiva) proporcionou uma mudança na estrutura eletrônica das paredes do NT e que a distribuição do grupo funcional contendo oxigênio foi determinada pelo oxidante utilizado, sendo que, para oxidantes mais fortes (como o HNO_3), a concentração de grupos $-\text{COOH}$ foi maior, mas os grupos C-OH e C=O também aumentaram e, no caso de oxidantes mais fracos (como H_2O_2), foi menor de grupos $-\text{COOH}$ e maior para grupos C=O . Nesses estudos de Wepasnick et al.³¹, as condições de reação (ex. %peso/peso do oxidante) não foram determinantes, mas, só a título de informação, para HNO_3 foram utilizadas concentrações desde 10 até 70% peso/peso por 1 hora.

O estudo de Jia et al.³² corrobora com outro que fala que NT oxidados com HNO_3 produzem mais átomos de oxigênio livres. A reação de oxidação ocorre quando este átomo de oxigênio encontra o carbono do NT, criando um grupo $>\text{C=O}$ (normalmente essa ligação acontece na extremidade do NT por estes serem átomos de carbono com duas ligações livres). Muitos átomos de oxigênio podem ser conectados a átomos de carbono nas paredes externas dos NT formando grupos funcionais $-\text{OH}$. Na solução de HNO_3 em refluxo por 60 minutos as moléculas de H_2O formam ligações de hidrogênio com estes grupos funcionais $-\text{OH}$ dos NT facilitando as filtrações. Já quando o tempo passa para 120 minutos as forças de atração foram enfraquecidas e os NT precipitaram. Se muitos átomos de carbono ligados aos NT forem oxidados, o NT será destruído, o tempo de ebulição é importante porque é inversamente proporcional a média do comprimento dos NT³².

A funcionalização dos NT pode ajudar na dispersão dos mesmos em uma matriz polimérica para utilização como nanocompósito.

2.5.2 Funcionalização de nanotubos de carbono (NT)

Os átomos de carbono nas paredes dos NT são estáveis quimicamente por causa da natureza aromática da ligação. A Figura 8 mostra duas formas de funcionalização de NT, a covalente (química) e a não covalente (física)²⁹.

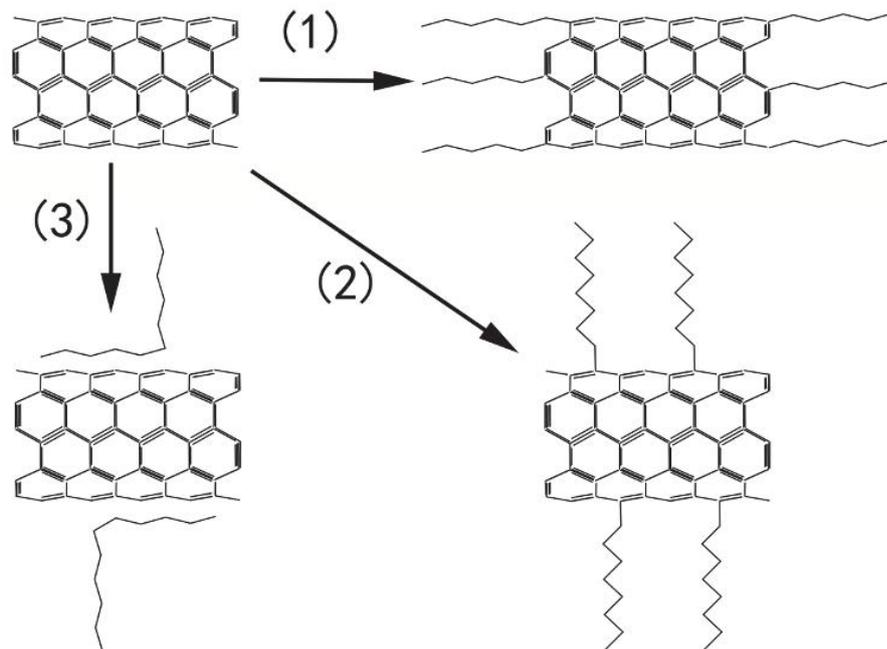


Figura 8 - Ilustração esquemática da: (1) ligação covalente com o final do NT; (2) ligação covalente com a parede lateral dos NT (3) funcionalização não covalente dos NT.
 Fonte: LU et al. (2011, p.16).

A funcionalização química é baseada na funcionalização da parede lateral através da ligação covalente das entidades funcionais com os NT ou através da introdução de defeitos na funcionalização, abrindo as terminações dos NT por um processo de oxidação com ácidos fortes como HNO_3 , H_2SO_4 ou misturas deles. Estes grupos funcionais ricos quimicamente e os NT servem de percussores para reações químicas como a silanização, enxertos em polímeros, esterificação, tiolação, alquilação e arilação e algumas biomoléculas. A funcionalização dos nanotubos torna-os solúveis em solventes orgânicos porque a natureza hidrofóbica muda para hidrofílica podendo ser atacada pelos grupos polares e produzindo ligações fortes com vários polímeros. Melhorando suas propriedades mecânicas e funcionais²⁶. Podendo-se utilizar a funcionalização específica para esfoliar os feixes de NT e prevenir a aglomeração¹⁵.

Para melhorar a união interfacial, pode-se enxertar grupos químicos requeridos nas paredes dos NT, o que pode ser feito por halogenação, hidrogenação, cicloadição, adição de radicais, adição de compostos inorgânicos, de cadeias de polímeros, etc⁸.

A abordagem covalente muda inevitavelmente as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos NT, importantes para várias aplicações. Há vantagens

nesse tipo de ligações fortes (covalentes) como, por exemplo, podem reforçar a aderência da matriz com os NT de compósitos²⁹.

A funcionalização física, também chamada de funcionalização não covalente se baseia nas interações fracas com os NT, não mudando as propriedades dos mesmos mas, fornecendo várias funções aos NT²⁹. Este tipo de funcionalização é feito, por exemplo, através da interação de *van der Waals* e de empilhamento. O método não-covalente, é um método alternativo para propriedades interfaciais dos NT, é feita uma suspensão dos NT nos polímeros, como poli (fenileno vinileno) ou poliestireno (PS), estes polímeros podem enrolar em torno dos NT e formar complexas supermoléculas de NT²⁶.

Recentemente várias pesquisas estão sendo realizadas sobre a dispersão de NT, para entender seu mecanismo e a estabilização dos NT em água. Na literatura²⁸ pode-se encontrar a afirmação que NT pristine (NT sem tratamento) tem uma forte tendência a se agregar em água tornando a dispersão difícil.

A funcionalização da superfície dos NT pode causar deterioração das suas propriedades intrínsecas e que a funcionalização covalente leva a fragmentação do tubo e a não covalente leva a uma esfoliação pobre. O tamanho do grupo hidrofílico de um surfactante ou polímero desempenham papel fundamental na dispersão de NT e o surfactante sozinho não consegue suspender NT de forma eficaz e vigorosa, sem a sonicação²⁷.

A funcionalização não covalente dos MWCNT não foi estável na matriz epóxi (tendendo a permanecer aglomerados e não dispersando uniformemente), mas, a funcionalização covalente interferiu na solubilidade dos MWCNT em solvente e aumentou sua compatibilidade com as matrizes poliméricas³³.

Segundo Atkins & Shriver¹⁵ alguns silanos tem sido desenvolvidos para controlar o estado de dispersão e melhorar a interação entre matriz e nanopartículas, ajustar as propriedades da superfície do NT (promover o acoplamento das nanopartículas com a matriz polimérica) e atuar como tensoativos (reduzir a energia superficial da carga para impedir a aglomeração e promover a dispersão).

SWCNT funcionalizados com éster-PU tiveram desempenho melhor (em análise do tipo força-tensão) quando comparados aos SWCNT-PU não

funcionalizados, sendo que ambos os NCMP apresentaram melhor Módulo de Young comparados ao PU sem NT¹⁵.

Os estudos mostraram que os NT foram oxidados e funcionalizados quimicamente, através da silanização, com organossilano 3-aminopropil-trietoxissilano ($((C_2H_5O)_3SiC_3H_6HN_2)$ - APTES), e foram dispersados em matriz de epóxi através de fortes ligações (covalentes), onde a sua forte interação, dificultou a propagação de microtrincas e barrou ou desviou o trajeto dessas microtrincas, diminuindo sua energia e melhorando a resistência do compósito. O organossilano possui um grupo funcional e que reagiu com o epóxi (material orgânico) e outro reagiu com materiais inorgânicos (juntando-se com hidroxilas presentes na região das ligações abertas pela oxidação dos NT)⁹.

Definidos matriz polimérica como sendo resina fenólica, carga como MWCNT, com a funcionalização química, a seguir serão apresentados os tipos de processamento que poderiam ser utilizados no nanocompósito.

2.6 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS (NCMP)

Em nanocompósitos, as matrizes dependem não só da natureza e da porcentagem de carga, como também da dispersão ou orientação da carga na matriz e da superfície de interação⁸. A natureza da carga e de quaisquer cavidades pequenas influenciam muito as propriedades mecânicas dos compósitos, uma vez que elas controlam a distribuição das tensões através da matriz do NCMP. Tanto à dureza quanto a resistência à tensão são controladas pelo tamanho e dispersão da nanopartícula e da interação de contato (matriz e carga)¹⁵.

Com o uso de matriz polimérica nos nanocompósitos e com uma baixa quantidade de nanocargas, os NCMP podem adquirir propriedades como baixa densidade e flexibilidade, melhoram as propriedades mecânicas, oferecem área interfacial por volume grande entre os NT e a matriz polimérica, tem maiores propriedades térmicas, formando melhor barreira térmica, como comportamento auto-extinguível, e estabilidade oxidativa²⁷.

O uso da resina fenólica como matriz de nanocompósitos abre novas perspectivas para o uso destes materiais.

2.7 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO (NCMP/NT) E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Os NT em NCMP aumentam a transição vítrea, temperaturas de decomposição térmica e de derretimento, influenciam na taxa de cristalização e na porcentagem de cristalinidade, melhorando suas propriedades mecânicas e de processamento²⁷.

A incorporação de NT em matrizes poliméricas é usada para melhorar a resistência mecânica de materiais compósitos¹⁵, além de melhorar outras propriedades do mesmo. Como já foi dito na Tabela 2, vários são os polímeros que já foram utilizados como matrizes poliméricas⁵, dentre eles a resina fenólica. E, no caso da utilização de NT como fase dispersa, muitos fatores, como os físicos (sólido ou líquido) e estados químicos (termoplásticos ou termorrígidos) da matriz polimérica, processos de fabricação, dimensões e conteúdo dos NT a serem adicionados, fazem com que se chegue a uma forma adequada para dispersão dos NT²⁶.

Os NT comercializados são fornecidos aglomerados resultando em dificuldades inerentes à dispersão, além do processamento e interação interfacial pobre entre os NT e a matriz polimérica. É difícil dispersar uniformemente as partículas, mais que em outras cargas, devido a grande quantidade de partículas e ao efeito do seu tamanho. Sem a dispersão adequada, a carga agrega em locais de defeito que limitam seu desempenho mecânico^{23,26}. Porém, quando bem dispersos, os NT reforçando a matriz, aumentam o vínculo de transferência de carga²⁶.

São citados vários métodos de preparação para os Nanocompósitos de Matriz Polimérica, entre eles o Método de polimerização *in situ* (PN), o Método de Mistura de Solução (MMS), o Método da Mistura Fundida (MMF) e a Tecnologia Látice (TL)²⁶.

O Método PN é eficiente para realizar a dispersão uniforme dos NT em polímeros termofixos, onde os NT são misturados com monômeros, na presença ou ausência de solvente. Estes monômeros são incorporados por reações de adição ou condensação, com endurecedor ou agentes de cura a altas temperaturas. Uma das maiores vantagens desse método é que pode formar as ligações covalentes, resultando em propriedades mecânicas e ligações interfaciais fortes. É o método com maiores relatos para nanocompósitos baseados em epóxi²⁶. No caso de nanocargas lamelares, o polímero se forma entre as lamelas, com a adição de um iniciador ou de um catalisador²².

O Método MMS é o método mais comum para amostras pequenas e geralmente utilizado para preparar filmes compósitos. Normalmente tem três passos: i). dispersão dos NT em solvente adequado com agitação mecânica, agitação magnética ou sonicação, onde o solvente pode também dispersar as resinas poliméricas; ii) os NT dispersos são misturados à matriz de resina polimérica com auxílio ou não de altas temperaturas e iii) o nanocompósito (NCMP) é obtido pela precipitação ou mistura fundida²⁶.

O Método MMF tem a vantagem de não utilizar solvente para dispersar os NT. Os polímeros termoplásticos, tais como polipropileno (PP), podem ser processados como matrizes. As misturas fundidas usam altas temperaturas e força de cisalhamento para dispersar NT na matriz polimérica²⁶. Esse processamento é o preferido pelas indústrias pelo seu baixo custo e pela simplicidade de produção em larga escala. Com a alta força mecânica e a alta temperatura podem se deteriorar propriedades dos nanocompósitos, causando sua fragmentação. A tensão ideal necessária é muito crítica, para alcançar a dispersão desejada e menor dano possível ao NT, além da otimização das temperaturas ser muito importante, porque temperaturas muito altas podem degradar as propriedades intrínsecas do polímero²⁷.

A Tecnologia TL é uma dispersão coloidal de SWCNT ou MWCNT, geralmente em meio aquoso, onde é possível dispersar na maioria dos polímeros produzidos por polimerização da emulsão ou em forma de emulsão. Ao contrário da PN, a adição dos NT é feita após a síntese do polímero. O primeiro passo é um processo que consiste na esfoliação (para SWCNT) ou na dispersão/estabilização dos NT (para MWCNT), em solução aquosa com surfactante. Seguido pela mistura desta dispersão estável em látice de polímero. Depois de liofilização e fundição,

obtem-se um nanocompósito de NT disperso na matriz polimérica. As vantagens desta técnica são: o processo é fácil (basicamente mistura simples de dois componentes aquosos), versatilidade, reprodutibilidade e confiabilidade, permitindo a incorporação dos NT individualmente na matriz de um polímero altamente viscoso. O solvente é utilizado para dispersar os NT em água, assim o processo, é seguro, de baixo custo e não agride o meio ambiente. O processo industrial de larga escala amadureceu e a tendência é que aumente no que diz respeito aos NCMP/NT²⁶.

Outros métodos foram citados como Mistura de Solventes (SB), Mistura de pó seco, Método de Processamento da Solução (MS) e Mistura Assistida de Surfactante²⁷.

No MS o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. Com a utilização de um solvente compatível, para nanocargas lamelares, a fraca interação que une as nanofolhas umas às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, gerando um nanocompósito intercalado²².

A orientação randômica dos NT na matriz pode levar a baixas condutividades elétrica e térmica, podendo ser obtido o alinhamento dos NT antes, durante ou depois da fabricação do compósito, este último por PN, por alongamento mecânico, por derretimento da fibra ou aplicação de campo elétrico ou magnético. Em geral, as técnicas de processamento são boas para uma propriedade, mas ruins para outra. A modificação da superfície dos NT aumenta as propriedades mecânicas, mas deteriora as propriedades eletrônicas²⁷.

Em um trabalho com resina epóxi (tipo DGEBA - éter diglicidil de bisfenol A - nome comercial Araldite[®]), com agente de cura DDM (difetil diamina metano ou 4,4'-diamino difenil metano – nome comercial Aradur[®]) e MWCNT não funcionalizados e funcionalizados com DDM, além de filmes finos com MWCNT não funcionalizados (*buckypaper*). No estudo de Lacerda¹ foram utilizadas duas metodologias a) pré-dispersão do MWCNT na acetona (solvente) seguida de adição na resina e b) dispersão direta dos MWCNT na resina.

Lacerda¹ afirma que não foram observados ganhos significativos nas propriedades mecânicas e não justificando as etapas de pré-dispersão e secagem do solvente. Já os *buckypapers* foram preparados por meio de filtragem de uma dispersão de NT em solução aquosa de surfactante. Resultados demonstraram que

os NCMP com 1% peso MWCNT-DDM ganharam 5,5% vezes mais módulo de elasticidade e 1% peso MWCNT e MWCNT-*buckypaper* aumentaram respectivamente 44% e 32% a tenacidade se comparados aos sem MWCNT, sendo mais interessantes para aplicações aeroespaciais. Tanto a dispersão quanto o processamento dos NCPM influenciaram nos resultados obtidos¹.

Estudos realizados⁸ utilizaram *buckypapers* de MWCNT *pristine* (conforme recebidos) ou de MWCNT funcionalizados na formação de nanocompósitos, com o objetivo de melhorar a interface com a matriz epóxi (industrial). Os *buckypapers* foram incorporados a resina, utilizando maquinário desenvolvido especificamente ou com adaptações nos existentes. Os MWCNT foram dopados com oxigênio e nitrogênio ou tiveram quatro tipos de funcionalização: com epóxi (Bisfenol A), com polioxido de fenileno (PPO), com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e com Diamino Difenil Sulfona (DDS).

Segundo estes estudos⁸ após ensaios de tração, ficou comprovado que os nanocompósitos com NT funcionalizados com Bisfenol A (um dos componentes principais da resina utilizada como matriz) foram mais resistentes que os demais, fortalecendo a interface, portanto, mais compatível com a própria resina e mais adequados aos nanocompósitos. A utilização do *Buckypaper* sobre a matriz foi um método útil para reforço de filmes muito finos de resina, mas, só reforçou a superfície do material, deixando como aspecto a melhorar, a busca por uma outra resina e métodos de se impregnar o NT por todo o nanocompósito. A dispersão foi mais difícil, com maior quantidade de NT. Os módulos elásticos do material aumentaram com a adição dos NT, mas, não a resistência. Houve uma melhora na interface quando os NT foram tratados.

Novos métodos têm sido desenvolvidos nos anos recentes: incluindo os apresentados na Tabela 5²⁶.

| Método | NT | Processo de Fabricação | Vantagens |
|-----------------------------|--|--|--|
| Densificação | NT aglomerados | Aglomerados de NT são preparados e transferidos para um reservatório de epóxi não curada. A matriz onde os NT foram submersos é curada | %vol de NT pode ser controlada (5-20%) variando a densidade do aglomerado, NT alinhados nos NCMP. |
| Malha coagulante | de Pré-dispersão dos NT usando solução surfactante | Coagulação dos NT numa malha molhada em solução polimérica, e convertendo esta malha num sólido de fibras por um processo de secagem lenta | Empregado para fabricação de fibras poliméricas/NT |
| Deposição camada-por-camada | de A pré-dispersão de NT em solventes é necessária | Mergulha-se um substrato sólido (pedaços de vidro, silicone) na solução polimérica com NT e segue a cura | Defeitos estruturais originados na fase de segregação do polímero/NT podem ser minimizados carregando altamente de NT (acima de 50%peso) |
| Pulverização | NT conforme recebidos | Polímero e NT são misturados e pulverizados no moinho ou rosca dupla | Possíveis enxertos de polímeros nos NT, fácil aumento, processo com menos solvente. |

Fonte: Ma et al. (2010, p.1355) .

2.7.1 Nanocompósitos de matrizes poliméricas (NCMP) com nanotubos de carbono (NT) aplicados como retardantes de chama

Na literatura podem ser encontrados diferentes trabalhos de materiais nanocompósitos de matrizes poliméricas (NCMP) com NT, processados de diferentes maneiras, por MMF, por PN e através de calandragem; e com os NT funcionalizados e com uso de surfactante, alinhados ou não, e o possível uso como precursor de carbono ^{3,6,14,15,19,33,34,35,36,37} .

Os MWCNT carboxilados ou não, foram dispersos de dois métodos: MMF e PN. Para ambos os métodos foi utilizada razão 1:0,9:0,0045 de fenol:formaldeído:ácido oxálico para síntese de uma resina não comercial. Os MWCNT foram oxidados com mistura de H₂SO₄ + HNO₃. No MMF a adição dos MWCNT foi de aproximadamente 1% peso para resina. Já no PN, os MWCNT foram dispersos em solução aquosa de formaldeído, e a quantidade de NT foi 0,92 a 0,95% em peso da resina MWCNT-PN e MWCNT carboxilado-PN. Observaram que

a fratura da resina pura foi de natureza frágil e a dos NCMP foram de natureza dúctil³⁴.

Os MWCNT carboxilados tiveram melhor dispersão na matriz. No MMF houve degradação da estabilidade térmica, que foi atribuída a aglomeração de NT. No PN, os MWCNT estavam bem dispersos e fortemente aderidos na resina fenólica. Com os MWCNT carboxilado-PN melhoraram a dispersão e a adesão interfacial, melhorando a estabilidade térmica, melhorando o desempenho dos nanocompósitos³⁴.

Há relatos³⁵ que conseguiram um aumento de 300% na condutividade térmica dos nanocompósitos de matriz epóxi com 3% peso de SWCNT e um aumento adicional de 10%, quando os SWCNT foram alinhados magneticamente. Sendo que citam outro artigo onde utilizaram MWCNT alinhados em compósitos PMMA e também aumentaram 10% em comparação, com os não alinhados.

Um artigo³⁶ relata que os nanocompósitos de epóxi com 1% peso bruto de SWCNT não purificado tiveram um aumento de condutividade térmica de 125% à temperatura ambiente. Estes SWCNT foram ultrassonicados com DMF (dimetilformamida) até a formação de uma suspensão estável, a resina foi acrescentada a mistura, formando uma emulsão suave, houve a utilização de um agente de cura e de chapa de aquecimento a 130⁰C e cozimento pós cura de 120⁰C.

No caso do uso de surfactantes para dispersão de SWCNT há um trabalho³⁷ mostrando que uma grande desvantagem do seu uso nos nanocompósitos é a degradação da propriedade de transferência de calor entre a matriz e a carga, no caso da propriedade térmica. Com uso do surfactante NaDDBS (dodecilbenzenossulfonato de sódio), para dispersão dos SWCNT, o nanocompósito teve menor condutividade térmica do que o com DMF.

Foram sintetizados NCMP com PMMA e SWCNT³. Na Figura 9 a) pode-se verificar que, uma dispersão desigual ou desproporcional dos NT, leva a formação de ilhas discretas e bolhas na matriz polimérica, o que resulta em falhas na camada de proteção que deveriam formar. A função desta camada seria impedir a retroalimentação e a degradação do polímero utilizado como matriz. A cor verde escura representa o polímero íntegro, e a verde clara, a que tem contato com a chama ou o calor (fundida). Os NT estão em preto e os círculos, são bolhas, da degradação do PMMA em MMA. Já na Figura 9 b) pode-se verificar que, quando há

uma boa dispersão dos NT, as bolhas são menos vigorosas, e o polímero demora mais a degradar, formando a camada protetora. Demonstrando que a concentração dos SWCNT altera a inflamabilidade do polímero PMMA, resultando na queima da matriz (sem carga) em menos tempo que a da matriz que continha acima de 1%*m/m* SWCNT e, conseqüentemente, na menor perda de massa ao longo do tempo.

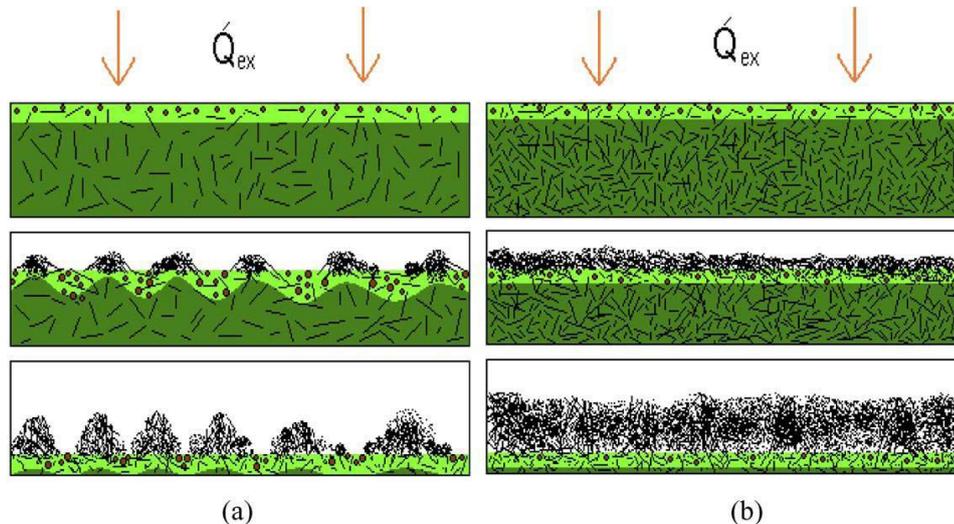


Figura 9- Ilustração esquemática da: (a) formação de ilhas e (b) rede estruturada da camada. A cor verde clara representa a camada fundida. Círculos são bolhas.
Fonte: Kashiwagi et al. (2005, p.478).

As cargas de óxidos metálicos tem sido utilizadas para otimizar a resistência e as propriedades térmicas dos polímeros¹⁵.

A superfície MWCNT foi enxertada com resina fenólica e Molibdênio (RF-Mo), para serem utilizados no nanocompósito de resina epóxi (DGEBA) com NT. A dispersão dos MWCNT foi melhorada se comparada apenas com o nanocompósito de resina epóxi com MWCNT, sem resina fenólica. Os MWCNT funcionalizados com RF-Mo (MWCNT-RF-Mo) mostraram propriedades mecânicas melhores, devido ao aumento da interação interfacial com a resina epóxi, concluindo que se uma camada puder ser formada durante a combustão do polímero, ela pode agir como isolante de calor, limitando a transferência do calor da fonte para o polímero e a transferência de massa do polímero para a chama, obtendo assim o resultado de retardante à chama, melhorando a taxa de liberação de calor e diminuindo a produção total de fumaça. Com a adição da melanina (Ma) houve um maior grau de cura, uma maior temperatura de transição vítrea (T_g) e, simultaneamente, as propriedades

mecânicas puderam ser melhoradas, com formação de uma camada residual mais densa e íntegra³³.

Nanocompósitos PSS (polissulfeto de fenileno) foram sintetizados, onde baixas concentrações como <2-4% em peso de NT, puderam ser facilmente incorporados aos NCMP (de resina fenólica), aumentando a viscosidade, melhorando as propriedades viscoelásticas significativamente e modificaram a estabilidade térmica. Foram utilizadas duas técnicas: uma em solução aquosa com surfactante e outra com processamento através de calandragem (processo de 3 rolos de calandra - TRC). Para o processo TRC a incorporação e distribuição dos NT na resina fenólica foi mais efetiva que no processo de dispersão em solução aquosa¹⁹.

Quanto mais desaglomerados os NT, maior o aumento da área de interface entre as partículas e o polímero. Com baixas concentrações das partículas sólidas, a transferência da tensão foi mais eficiente, controlando a interface entre a matriz e os NT. Para estes autores, a resina fenólica pura mostrou um comportamento Newtoniano típico, com viscosidade relativamente baixa da resina (por volta de 5Pa). Já os nanocompósitos reforçados com NT exibiram um comportamento típico de pseudo-plástico, com a viscosidade aumentando drasticamente com a presença dos NT e com a dispersão através do TRC. Afirmando que a presença dos NT perturbou o fluxo normal dos polímeros e, dificultou a mobilidade das cadeias de polímeros no fluxo, aumentando a viscosidade do sistema polimérico¹⁹.

Anteriormente teores superiores a 0,5% em massa de NT não tiveram melhoras significativas nos desempenhos térmico, viscoelástico, mecânico e elétrico de nanocompósitos de resina fenólica com NT com aplicações aeroespaciais⁶.

Dentro destas aplicações de resistência a chama ou ao calor, ainda tem-se uma provável empregabilidade da resina fenólica para produção de refratários e como precursores poliméricos de carbono¹⁴, como será visto a seguir.

2.8 PRECURSORES POLIMÉRICOS DE CARBONO

Existem polímeros capazes de se converter em carbonos puros. As

potencialidades das resinas termofixas na produção de carbono, seja na aplicação em refratários, aeroespaciais ou em outras áreas da engenharia dos materiais, devem ser testadas em todos os aspectos ligados à resina (formulação, processamento, pirólise do termofixo), não se podendo afirmar que são capazes de resultados interessantes ou que possa ser descartada¹⁴.

Em um estudo de Bitencourt & Pandolfelli¹⁴ propõe-se que seria interessante analisar a aromaticidade de estruturas, que poderiam interferir nas propriedades do carbono obtido com a pirólise destes polímeros, e essa característica poderia contribuir para a formação de um carbono mais propenso a grafitar. Uma explicação para este processo seria que a resina sem a cura, quando pirolisada, poderia favorecer a sua capacidade de grafitação, uma vez que, as ligações cruzadas poderiam atrapalhar este processo e outra explicação seria que esta incapacidade de cristalização do carbono não grafitável se deveria a presença de anéis de carbono não hexagonais em sua estrutura tridimensional (lamelas torcidas), não permitindo um empacotamento destas lamelas que produzisse a estrutura gráfica com o aumento da temperatura.

Pode-se fazer uma investigação sobre a possibilidade de cristalização do carbono não grafitável, já que dependendo do tipo de termofixo, há uma composição química das unidades repetitivas da estrutura e uma configuração molecular, e esta, quanto mais simétrica, tende a favorecer uma pirólise mais produtiva, sendo provavelmente esta a razão pela qual o polímero curado atinja a estrutura mais densa (menos aberta). Uma proposta é que, essa grafitação, seja facilitada pela ocorrência das ligações entre os átomos de carbono durante a pirólise, o que dificultaria a saída de voláteis e mesmo as reações com agentes externos (como o oxigênio)¹⁴.

O teor total de carbono gerado com o processo de pirólise pode ser em função de três variáveis: o teor original de carbono na resina, a produção de voláteis contendo carbono e o retorno desses voláteis ao estado sólido (condensação). As resinas fenólicas tem 80% de carbono original na sua estrutura química, enquanto que as resinas furânicas tem 75%¹⁴.

As qualidades das resinas fenólicas que despertam o interesse das indústrias de refratários (para o uso em substituição ao piche) e siderúrgicas são: a) emissão de substâncias tóxicas durante a pirólise são mínimas; b) maior salubridade ao

ambiente de trabalho; c) alta resistência mecânica ao refratário verde, após a cura; d) colaboram com a redução da porosidade do refratário; e) manutenção da geometria do refratário após a cura; f) menor consumo de energia para processamento (às vezes a frio); g) maior teor do sólido na composição do refratário, inclusive partículas de grafite e negro de fumo; h) sua pirólise pode levar à fixação de maiores porcentagens de carbono; i) propriedades mais previsíveis que as do piche¹⁴.

Na pirólise a 1000°C, os materiais derivados do fenol atingiram valores maiores de fixação de carbono (50 a 55%p), baixos valores de área superficial específica e uma microestrutura com poros mais estreitos¹⁴ (Tabela 6).

Tabela 6- Porcentagens de fixação de carbono usuais para o piche e polímeros diversos.

| Fontes de Carbono | Carbono fixo (%p) | |
|-----------------------------|-------------------|------------|
| | 13 apud 14 | 38 apud 14 |
| Piche | - | 45-55 |
| Resina Fenólica | 55-70 | 40-60 |
| Resina Furânica | 55-60 | 45-50 |
| Resina Epóxi | 25-35 | - |
| Resina Poliéster Insaturada | 25-25 | - |
| Poliacrilonitrila | - | ≈44 |

Fonte: Bitencourt et al. (2013, p.3).

Na literatura¹⁴ afirmaram que o carbono não grafitizável dos termofixos possui a vantagem de ser mais reativo com aditivos antioxidantes que os do piche.

A incapacidade de grafitização do carbono derivado dos termofixos é a principal desvantagem destes em relação ao piche¹⁴. Quanto ao carbono não grafitizável e os motivos que acabam por impedi-lo de grafitizar, mesmo quando submetido a temperaturas de mais de 3000°C, ainda estão sendo investigados¹⁴.

A grafitização catalítica é o processo pelo qual aditivos especiais são acrescentados às resinas, desenvolvendo a cristalização do carbono não grafitizável, em condições viáveis tanto técnica quanto economicamente. Utilizado para produção de refratários¹⁴.

Outros agentes de cura podem alterar esse comportamento e o formaldeído pode ser parcialmente ou totalmente substituído por dialcoois aromáticos, diéteres aromáticos, diolefinas, entre outras substâncias enquanto o fenol pode ser substituído por naftol, fenóis metiolados, etc¹⁴.

O 3-metilfenol que seria favorável a grafitação e o 3,5-dimetilfenol, cuja reatividade dele para o formaldeído seria maior que a do fenol, levando a uma resina altamente condensada, porém com poucas ligações cruzadas entre si, estrutura predominantemente linear (poucas ligações “para-para”)¹⁴.

Polímeros dendríticos ou “*hyperbranched*” são uma nova classe de polímeros com macromoléculas altamente ramificadas, variando de estrutura randômica a altamente simétrica. Podem atingir elevados pesos moleculares, são muito solúveis e atingem baixa viscosidade em comparação aos polímeros lineares e ramificados comuns, quando solvatados ou fundidos, tem grande interesse em termos de processabilidade¹⁴.

Para esta aplicação em refratários, as resinas com alta viscosidade também seriam benéficas por permitirem um maior teor de sólidos na composição, por formarem um carbono com estrutura menos porosa e por, geralmente, atingirem maiores níveis de fixação de carbono durante a pirólise. A densidade de ligações cruzadas, o tamanho e a configuração de suas moléculas antes e após a cura, e a presença de heteroátomos em sua cura química afetam a produção de voláteis resultantes da pirólise e pode ser exatamente pelas ligações cruzadas que haja dificuldade na formação do carbono grafítico, porque estas reduzem os movimentos da macromolécula, podendo impedir a formação da estrutura grafítica mesmo quando tratadas a temperaturas superiores a 2000°C¹⁴.

As unidades fullerênicas estariam se formando apenas a temperaturas muito elevadas (acima de 3000°C), como no caso do chamado carbono vítreo, uma classe especial de carbonos não grafitizáveis, com meios para evitar a formação de anéis não-hexagonais ou desmanchá-los de algum modo¹⁴.

Uma resina resol comercial foi estudada como precursora de CPV, através do processo de carbonização em ambiente inerte. Sintetizou as resinas com e sem íons metálicos (Cr, Fe, Ce) na estrutura cristalina. O CPV pode ser utilizado para materiais eletrolíticos e eletroanalítica. Definiu os materiais de carbono, com relação à estrutura (de acordo com a distância interplanar d_{002} e altura de empilhamento), em carbono grafítico anisotrópico ($d_{002} \approx 3,354 \text{ \AA}$) e isotrópico turbostrático ($d_{002} \approx 3,44 \text{ \AA}$). Apresenta o carbono grafitizável tendo uma estrutura bastante organizada e planos hexagonais paralelos enquanto o carbono não grafitizável tendo uma estrutura mais

desorganizada, devido às ligações cruzadas existentes quando comparado ao anterior²³.

A caracterização do carbono desordenado é feita através de seus cristalitos na direção do plano basal (L_a), determinado por espectroscopia Raman, e através do tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c) e pelo valor do espaçamento interplanar referente ao plano 002 (d_{002}), determinados por DRX o carbono desordenado. Dentre os materiais grafíticos desordenados, um dos exemplos mais importantes são as fibras de carbono ou microfibras (com fitas de aproximadamente 6nm de espessura e alguns microns de comprimento, ordenadas paralelamente), que sob o ponto de vista estrutural tem o modelo apresentado na Figura 10. A microestrutura do carbono vítreo consiste de um emaranhado de “fitas grafíticas” de até 100 Å de comprimento (L_a) e 30 Å na seção cruzada (L_c), sendo semelhante à configuração da cadeia polimérica da qual deriva. O CPV é importante na separação de gases e na preparação de materiais compósitos²¹.

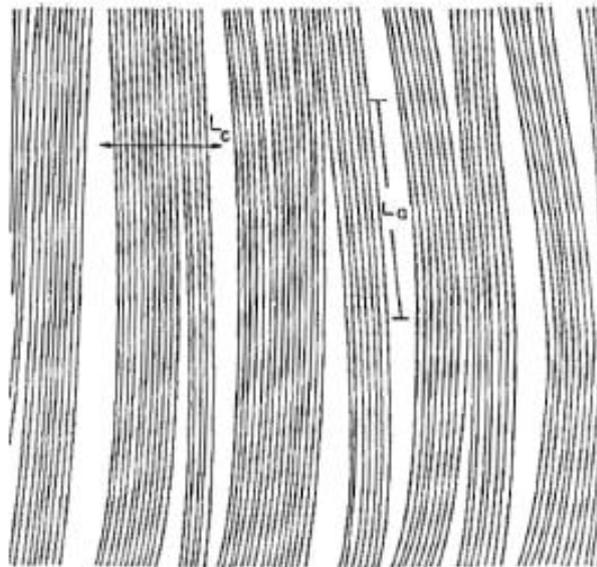


Figura 10 - Representação esquemática da estrutura das fibras de carbono propostas por Rulland. Fonte: Donnet & Ehrburger (1977, p. 145) .

2.9 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos foram divididos em metodologia experimental e métodos de caracterização.

2.9.1 Metodologia experimental

A Metodologia Experimental mostra que foram sintetizadas várias resinas fenol:formaldeído (entre resóis e as novalacas), sendo escolhida uma para introdução dos NT. Analisando suas estruturas complexas, observando o processo envolvido na cura desses materiais, pois ainda não são completamente compreendidos e, controlar cuidadosamente a formação do pré polímero a fim de se obter o produto desejado^{5,14}. Foram variados parâmetros como concentração $[H^+]$ e razão molar, conseqüentemente variando sua cura e viscosidade, a fim de se obter as propriedades desejadas em uma resina não comercial.

Com a adição dos NT funcionalizados na resina, foram sintetizados os NCMP.

2.9.1.1 Preparação da resina fenol-formaldeído

Inicialmente, procurou-se investigar a influência de alguns parâmetros de síntese no tipo de resina fenólica obtida a partir da reação de polimerização catalisada por ácido.

Neste sentido, um parâmetro estudado foi à influência da razão molar entre os reagentes fenol (phe) e formaldeído (form), conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7- Estudo das amostras com variações das razões molares fenol e formaldeído com catalisador 3,2M.

| Nome da Amostra | $n_{\text{phe}} / n_{\text{form}}$ |
|-------------------|------------------------------------|
| 2phe:1form_3,2M | 2:1 |
| 1,5phe:1form_3,2M | 1,5:1 |
| 1 phe:1form_3,2M | 1:1 |
| 1phe:3form_3,2M | 1:3 |
| 1phe:4form_3,2M | 1:4 |

Fonte: Da Autora.

Em um béquer de 25 mL foram adicionados fenol (Proquímios, 99% pureza), formaldeído (Proquímios, solução 36 a 38%) e uma solução de ácido clorídrico 3,2 M (Vetec) usada como catalisador na proporção 2:3 em volume com relação ao formaldeído.

A reação foi conduzida a temperatura ambiente e sob agitação. Nas primeiras vezes em que a reação foi feita, o catalisador foi adicionado a cada 1mL e os períodos de agitação também foram variados para verificar alterações no aspecto de cada amostra.

No caso das amostras que foram caracterizadas, o catalisador foi adicionado na sua totalidade após 30 minutos da adição dos reagentes, sob agitação. O período de agitação total foi de 150 minutos. Após cessar a agitação, em todas as amostras observou-se a formação de duas fases, sendo a fase transparente (inferior) e branca (superior), a solução decantou e foram separadas, por gravidade, as fases inferiores contendo o pré-polímero, que foram levadas a banho-maria a 70°C, com agitação, até ganhar viscosidade e o corpo de prova poder ser moldado.

As amostras foram guardadas em dessecador para posterior caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando-se a técnica de reflexão total atenuada (ATR), análise termogravimétrica (TGA), Ressonância Magnética Nuclear de carbono de alta resolução (^{13}C -RMN), Difração de Raios-X por pó (DRX) e Espectroscopia Raman.

Outro parâmetro estudado envolveu a variação da concentração do catalisador na amostra 1phe:4form, conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8- Estudo da variação da concentração do catalisador [H⁺] na amostra 1phe:4form.

| Nome da Amostra | [H ⁺](M) |
|------------------|----------------------|
| 1phe:4form_12,0M | 12,0 |
| 1phe:4form_3,2M | 3,2 |
| 1phe:4form_1,0M | 1,0 |
| 1phe:4form_0,3M | 0,3 |

Fonte: Da Autora.

Esta amostra foi escolhida dentre as apresentadas na Tabela 7 por se tratar de uma resina tipicamente novalaca, conforme apontaram previamente os resultados de FT-IR (ATR). Estas novas amostras foram preparadas da mesma maneira e todas as amostras foram armazenadas em dessecador para posteriores caracterizações FT-IR (ATR), TGA, ¹³C-RMN, DRX e Raman.

Adicionalmente, foi realizado um estudo de ATR envolvendo o processo de aquecimento *in situ* da amostra 1phe:3form_3,2M, na faixa de temperatura entre 25 e 185°C, para verificar possíveis modificações estruturais na resina, ajudando na caracterização.

2.9.1.2 Funcionalização dos NT

Após o estudo da resina, foi iniciada a funcionalização dos NT (MWCNT).

Os MWCNT usados neste trabalho foram obtidos da *CNT Corporation*. Produzidos com diâmetro de 10-40nm e comprimento 5-20µm com 95% de pureza. Foram escolhidos MWCNT, pois segundo afirmações de outros autores¹¹ os MWCNT podem ter sua superfície danificada pela oxidação, mas as suas paredes internas se conservam, mantendo as características originais dos NT.

Os MWCNT foram dispersos em HNO₃ (Proquímios, solução 69 a 71%) e refluxados durante 1 hora³¹. Após este período, foi feita uma filtração a vácuo, com membrana tipo Anodisc 47, poro de 0,02µm e diâmetro de 47mm, CAT n°6809 5002, marca *Whatman*, retirando-se o excesso de HNO₃, depois duas filtrações com água destilada e uma filtração com álcool etílico Absoluto P.A.-A.C.S. (marca Synth – teor mín. 99,5%). Após mais uma filtração com água destilada, foi verificada a neutralização da solução e, depois a adição de álcool etílico Absoluto P.A.-A.C.S.

Quando retirados da membrana, os MWCNT foram imersos em álcool etílico Absoluto P.A.-A.C.S. Ultrassonicados por 5 minutos para redispersar.

O reagente utilizado para funcionalizar MWCNT foi o APTES (3-amino propil-tri-etoxissilano – Aldrich Chemical, 99% pureza). A metodologia para funcionalização com APTES foi descrita para resina epóxi⁹ e adaptada para resina fenólica.

Inicialmente foram ultrassonicados, por alguns minutos, cerca de 900mg de MWCNT oxidados mais 100mL de álcool etílico Absoluto P.A.-A.C.S. Em seguida foram acrescentados 475µL de APTES e 330µL de água destilada para hidrólise. Esta mistura foi refluxada a 75-80°C, sob agitação por 4 horas. Após um resfriamento, realizou-se a filtração a vácuo para retirada do excesso de álcool etílico Absoluto P.A.-A.C.S. Os MWCNT foram novamente redispersos com ultrassom por 15 minutos, com 40mL solução álcool:água (1:1), seguido de 3 filtrações com solução álcool:água (1:1). Após a última filtração, foram colocados MWCNT na estufa, a 50°C, durante 48 horas. Seguido de armazenamento em dessecador. Foram obtidos 860mg de MWCNT funcionalizados e secos em estufa a 50°C.

2.9.1.3 Preparação dos NCMP (resina fenólica/NT)

Os MWCNT oxidados e funcionalizados com APTES (NT-Ox-NH₂) foram triturados em um almofariz de ágata para retirar os aglomerados (grumos), para utilização nas resinas.

Foram sintetizadas quatro resinas com razão 1phe:3form_3,2M, da mesma maneira que as resinas puras citadas anteriormente. A fase polimérica de cada uma destas resinas, foi aquecida em banho maria a 70°C, durante 2 minutos e meio, e então adicionados os NT-Ox-NH₂ na mistura fundida, nas porcentagens especificadas conforme Tabela 9 abaixo.

Os dados experimentais se referem a %peso NT em relação ao peso do fenol e na literatura foi utilizado 1% MWNCT em relação ao peso resina ³⁴.

Após a adição dos NT-Ox-NH₂, as amostras continuaram em banho maria, sob agitação até ficarem mais consistentes e os corpos de prova poderem ser moldados.

Tabela 9- Porcentagem NT-Ox-NH₂ adicionados na Amostra 1phe:3form_3,2M.

| Nome da Amostra | Fenol (g) | NT-Ox-NH ₂ (g) | % referência em relação ao fenol |
|----------------------|-----------|---------------------------|----------------------------------|
| 1phe:3form_3,2M_2,5% | 2,025 | 0,052 | 2,55 |
| 1phe:3form_3,2M_1,3% | 2,025 | 0,027 | 1,34 |
| 1phe:3form_3,2M_0,7% | 2,025 | 0,014 | 0,67 |
| 1phe:3form_3,2M_0,3% | 2,025 | 0,006 | 0,27 |

Fonte: Da Autora.

2.9.2 Métodos físicos de caracterização

Os Meios Físicos de Caracterização discriminam as técnicas e equipamentos que foram utilizados para avaliar o conjunto de amostras tanto das resinas fenol:formaldeído quanto dos NT e dos NCMP.

2.9.2.1 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR-ATR)

A FT-IR é um estudo da interação da radiação infravermelho com a matéria, relacionando a intensidade da radiação absorvida pela matéria com o comprimento de onda dessa radiação – o espectro de infravermelho (IV). A excitação das moléculas sob a forma de um aumento da sua vibração, induzida pela absorção de radiação IV nas ligações químicas, fazem com que vibrem de formas diferentes. As vibrações possíveis podem ser de extensão (simétrica ou assimétrica); envolver alterações do comprimento das ligações e a deformação (no plano ou fora do plano principal da molécula). Na ATR, dependendo da reflexão no interior do cristal (depende do ângulo de incidência do feixe no cristal $-\theta-$) e da onda evanescente que é refletida pela amostra, com atenuação nas regiões do espectro em que a amostra absorve energia (dando informação sobre a superfície da amostra). As bandas

características das amostras permitem a análise química das substâncias e a identificação dos grupos funcionais, através da identificação das superfícies das mesmas ($\sim 1\mu\text{m}$)⁴⁰.

Na técnica FT-IR as amostras foram avaliadas nos estados líquido, pastoso, pó ou sólido, sem necessidade de tratamento prévio, sob mesma pressão, através do travamento do êmbolo, diferenciando-as entre resóis e novalacas (de maneira qualitativa) e evidenciando ou não a funcionalização dos NT e sua entrada na rede.

As amostras foram caracterizadas por FT-IR (ATR) e o equipamento utilizado foi um espectrômetro *Agilent Technologies Cary 630 FT-IR* e o software *Microlab*. Foi utilizada a faixa de leitura de 650 a 4000cm^{-1} . Cada espectro teve 32 ou 64 acumulações, com uma resolução de 4cm^{-1} . O equipamento está localizado no Campus da Unifal de Poços de Caldas.

Uma amostra 1phe:3form_3,2M foi caracterizada por FT-IR (ATR) e o equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet FT-IR iS50, com um *GladiATR* da *Pike Technologies* e acessório de aquecimento, com Transformada de Fourier, da empresa *Thermo Scientific*, e o software *Omnice*. Foi utilizada a faixa de leitura de ondas de 525 a 4000cm^{-1} . Cada espectro teve 32 acumulações, com incremento de 4cm^{-1} . A taxa de aquecimento usada foi de aproximadamente 6°C por minuto. O equipamento fica no Laboratório de Química Interdisciplinar de Química da Universidade Federal de Alfenas - Unifal, Campus Alfenas.

2.9.2.2 Análise térmogravimétrica (TGA)

A TGA tem como função observar a perda de massa da amostra em função da temperatura. Os fenômenos que resultam em perda de massa como decomposição podem ser observados. Um dado composto ou sistema tem uma sequência de reações físico-químicas que ocorrem ao longo de um intervalo definido de temperaturas, em função da estrutura molecular, e as variações na massa resultam da ruptura e/ou formação de diferentes ligações químicas e físicas, conduzindo a liberação de produtos voláteis ou à formação de novos produtos. Amostras mais adensadas se decompõem com maior dificuldade, elevando as

temperaturas em que ocorrem as perdas de massa. Para que este ensaio possa ser reproduzido, devem ser observadas todas as condições utilizadas em cada experimento²³.

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) foram obtidos utilizando um equipamento *Jupiter STA 449 F3*, da *Netzsch*, está localizado no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental - LECA da Unifal, Campus Poços de Caldas. Foi utilizado um fluxo de argônio de 50mL/minuto, as temperaturas de análise foram de 30 a 1000°C, com uma taxa de crescimento de 10°C/min. Foi utilizado cadinho de platina com a tampa furada e a massa foi de aproximadamente 10mg por amostra.

2.9.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Um estudo das resinas, evidenciando a formação de ligações cruzadas nos carbonos do anel aromático (tanto no polímero linear quanto na reticulação), de maneira quantitativa, e em quais posições ocorrem (orto-para, para-para e orto-orto), conseguindo assim uma representação mais fiel das diferenças estruturais dos polímeros 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M, melhorando a compreensão do que ocorre durante o processo de cura e reticulação dos mesmos.

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidas em um aparelho Bruker BioSpin GmbH (400 MHz), com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada (CP-MAS), nas frequências de 125.77 MHz para os espectros de ¹³C utilizando TMS como padrão interno. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

2.9.2.4 Difração de raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X por pó (DRX) corresponde a uma das principais

técnicas de caracterização microestrutural. Um feixe de Raios-X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina. Utilizou-se a técnica para determinar se há fase cristalina nas amostras.

Os Difractogramas DRX foram obtidos para as amostras na forma de pó em um equipamento da marca Rigaku modelo Ultima IV, geometria θ - 2θ , radiação de feixe de Raios-X linha α do cobre (1,5406 Å), intervalo em 2θ de 5 a 75 graus, passo de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de 1 grau por minuto, disponível no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG. A deconvolução do pico 002 foi feita no programa ORIGIN 8.0, através de *fitting* Gaussiano nas regiões apresentadas. Este procedimento determinou a posição exata do pico 002 e a determinação da largura à meia altura.

2.9.2.5 Espalhamento raman

Os espectros Raman foram obtidos em espectrofotômetro Labran HR da Horiba Jobin Yuon, no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UNESP-Araraquara. O equipamento conta com um microscópio óptico acoplado para visualização das amostras. Neste caso, utilizou-se aumentos de 10x e 50x, focando a radiação incidente em uma área de amostra $100\mu\text{m}^2$. O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potência de $17\mu\text{w}$. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, líquidos viscosos ou monolitos, na região de 200 a 2000 cm^{-1} , com acumulações 2 espectros a cada 30 segundos. A deconvolução bi-Lorentziana na região espectral entre 900 e 1800 cm^{-1} e das bandas dos espectros foi feita utilizando-se o programa *ORIGIN* 8.0.

Nos espectros Raman do grafite e de várias formas de carbono desordenado apresentam basicamente duas bandas: uma em 1580cm^{-1} , observada em todos os materiais a base de carbono, é atribuída à banda G de um dos dois modos ativados E_{2g} (modo de primeira ordem), sendo que para materiais altamente ordenados, somente aparece esta banda, em alta intensidade e largura de linha muito pequena. Já no carbono desordenado, há um deslocamento para até 1602cm^{-1} . Aparece uma

outra banda em aproximadamente 1350cm^{-1} , que é atribuída a banda D do modo ativado A_{1g} , com elevado alargamento. Sua largura e intensidade são fatores que indicam o grau de desordem do material (quanto maior intensidade e largura, mais desordenado), podendo ser por tamanho reduzido dos cristais e por efeitos de orientação²⁹. A intensidade relativa pode ser calculada para estas bandas (razão I_D/I_G) e fornece uma idéia geral da estrutura³². Podendo ser retiradas informações sobre o grau de grafitação de um material, que só devem ser comparadas utilizando o mesmo comprimento de onda de excitação⁴¹.

As bandas D e D' surgem devido a processos Raman de dupla ressonância (ou processos de segunda ordem e proporcionam um aumento ressonante da intensidade Raman, por meio de dois espalhamentos consecutivos, um elástico e uma emissão ou absorção inelástica). Em materiais carbonosos, estas bandas D e D', são relativas ao efeito de distorção na rede ou ao tamanho finito de partículas. Devido ao comprimento de onda da excitação do laser, estas bandas podem sofrer dispersão, variando sua posição no espectro (tamanho do domínio planar do cristal de grafite). Um erro maior pode estar embutido no valor das posições dos carbonos amorfos, pois quanto maior o intervalo de frequência ativado durante o processo Raman maior será a largura de linha, as bandas muito largas⁴¹.

A banda G indica o ordenamento da estrutura associada aos carbonos sp^2 das paredes do grafeno (átomos hexagonais), já a banda D é associada aos carbonos sp^3 , presentes nos defeitos nos átomos de carbono nas paredes do MWCNT e no carbono amorfo, dificultando a identificação porque o carbono adsorvido é generalizado em quase todas as fontes comerciais de NT. Ao mesmo tempo em que o tratamento oxidativo reduz o carbono amorfo, produz defeitos na estrutura, sendo assim, a análise da razão I_D/I_G fica ambígua, a menos que os NT sejam completamente livres de carbono amorfo^{31, 32}.

2.10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da mesma maneira que na seção anterior, as caracterizações foram separadas em resina fenol/formaldeído, NT e NCMP.

2.10.1 Caracterização resina fenol/formaldeído

Inicialmente, estudou-se a influência das razões molares do fenol e do formaldeído na característica da resina final. Para as reações com excesso de fenol ou formaldeído e catalisador ácido são esperadas, normalmente, resinas do tipo novalacas^{5,42}.

No primeiro estágio da reação de formação de resinas fenólicas, o formaldeído reage formando ligações cruzadas e compostos intermediários dando origem à pontes metilênicas^{14,19}. O mecanismo catalisado por ácido envolve a protanação do grupo carbonila do formaldeído seguido pela substituição eletrofílica aromática do fenol nas posições *orto* e *para*, conforme mostrado nas Figuras 6 e 7.

A semelhança entre as resinas resóis e resinas novalacas é que ambas possuem “pontes” metilênicas no polímero linear, e a principal diferença é que as resóis possuem grupos metilóis (-CH₂OH) nas extremidades (Figura 6a) e as novalacas possuem apenas “pontes” metilênicas (-CH₂-), tanto no polímero linear quanto entre as cadeias, o que permite a estas a reticulação (Figura 6b)⁵.

A Figura 11 mostra o mecanismo de formação das pontes metilênicas e a reticulação da resina para o catalisador ácido.

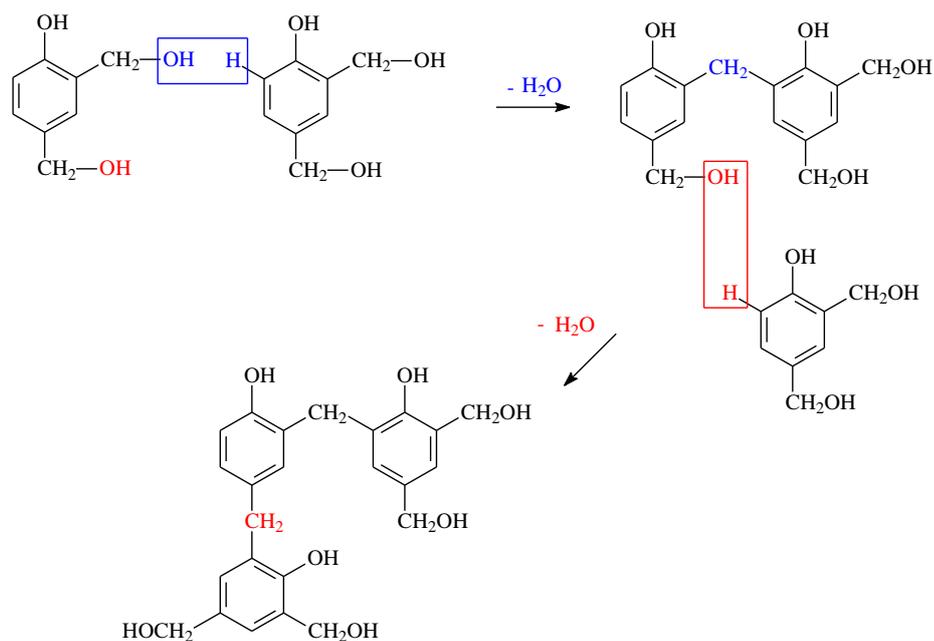


Figura 11: Formação das pontes metilênicas (resina Novalaca).
Fonte: Da Autora.

As amostras sintetizadas com variação de razão molar tem aspecto líquido/pastoso, quando tem excesso de fenol ou proporções iguais fenol-formaldeído e, sólido quando tem excesso de formaldeído. Todas são rosadas, sendo que as primeiras a solidificarem foram as 1phe:3form_{3,2M} e 1phe:4form_{3,2M} (Figura 12).

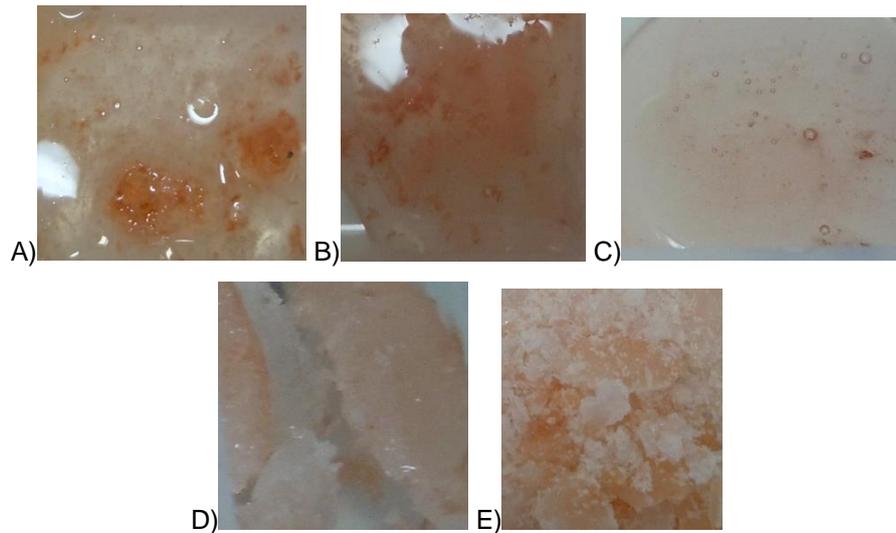


Figura 12 - Aspectos das resinas puras com variação de razão fenol e formaldeído: a) 2phe:1form_{3,2M}, b)1,5phe:1form_{3,2M}, c) 1phe:1form_{3,2M}, d) 1phe:3form_{3,2M} e e)1phe:4form_{3,2M}.

Fonte: Da Autora.

As amostras 1phe:4form, sintetizadas com variação de $[H^+]$, são sólidas e rosadas, tendo como remanescentes da reação os excessos de reagente e catalisador e água. A amostra 1phe:4form_{12M} teve uma reação mais rápida que as demais, solidificando logo que o catalisador foi adicionado. Os aspectos visuais são apresentados na Figura 13.

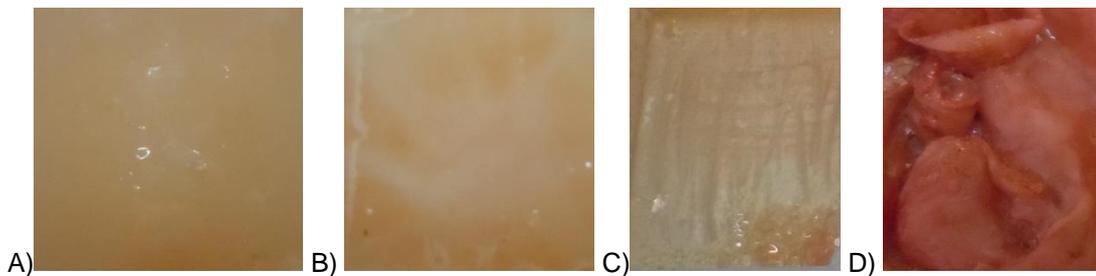


Figura 13 – Aspectos das resinas puras com variação de concentração H^+ a) 1phe:4form_{0,3M}, b)1phe:4form_{1M}, c) 1phe:4form_{3,2M} e d) 1phe:4form_{12M}.

Fonte: Da Autora.

A avaliação do conjunto de amostras com mesma concentração $[H]^+$, e variação da razão fenol e formaldeído proporcionou verificar que com razão molar maior de fenol, ou igual entre fenol e formaldeído, as amostras ficaram líquidas, ou pastosas e com maior concentração de formaldeído em relação ao fenol, as amostras ficaram mais rígidas. Variando-se a concentração $[H]^+$ para a mesma razão molar 1phe:4form, quanto maior a concentração de $[H]^+$ mais rápida a reação acontece, sendo que a 1phe:4form_12M a mais a reação mais vigorosa.

Foi feito o espectro FT-IR (ATR) da resina 1phe:3form_3,2M e comparada ao espectro do fenol, e comparados na figura 14, onde pode-se verificar que as bandas características do fenol estão fortemente presentes no polímero.

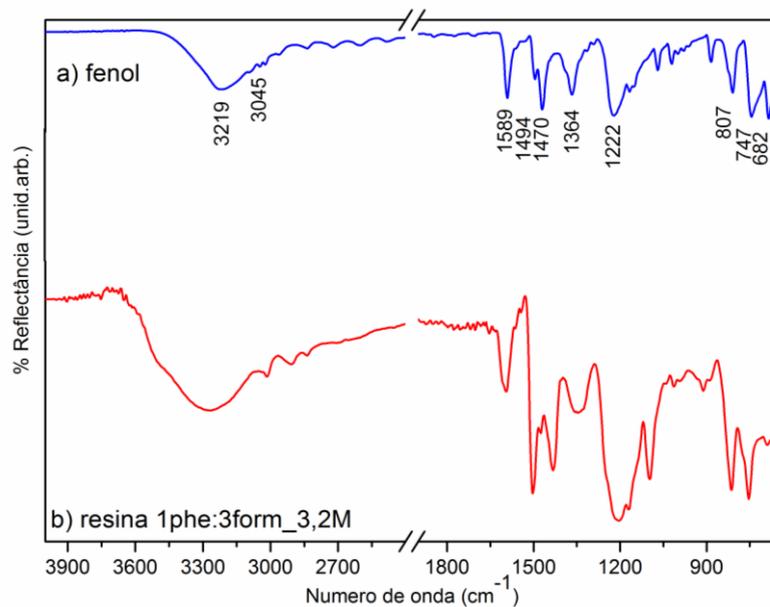


Figura 14: Espectros FT-IR (ATR), sendo: a) do fenol b) da resina 1phe:3form_3,2M. Fonte: Da Autora.

Na tabela 10 são mostradas as posições e atribuições destas bandas, quanto as ligações e tipo de deformação ou estiramento.

Tabela 10 – Atribuição das bandas do fenol com as da resina 1phe:3form_3,2M.

| Bandas (cm ⁻¹) | | Atribuídas a |
|--------------------------------|----------------|---|
| Referências | FIGURA 14 | |
| 3244 ⁴² | 3219 | Def. axial de O-H, larga, em ligação hidrogênio molecular |
| 3052 ⁴² | 3045 | Def. axial C-H de aromáticos |
| 2980-2850 ⁵ | - | Estiramento dos hidrogênios alifáticos oriundos de ligações -CH ₂ - observados como uma série de picos de intensidade fraca ⁵ |
| 1601, 1501, 1478 ⁴² | 1589,1494,1470 | Deformação axial de C-H metilênico (C-H alifático). Def. axial de C=C do anel |
| 1452, 1468, 1442 ⁴² | 1454,1468,1444 | Def. angular C-H, ciclização diminui a frequência da vibração de def. angular simétrica no plano CH ₂ |
| 1378 ⁴² | 1364 | Def. angular no plano de O-H (fenol) |
| 1231 ⁴² | 1222 | Def. axial de C-O (fenol) ⁴² |
| 1040, 1023, 1014 ⁴² | - | Deformação axial C-O de alcoóis primários do grupo CH ₂ -OH(metilol) |
| 815, 753 ⁴² | 807,747 | Def. angular fora do plano de C-H |
| 699 ⁴² | 682 | Def. angular fora do plano de C=C do anel |
| Cerca de 650 ⁴² | - | Def. angular fora do plano de O-H em ligação de hidrogênio (larga) |

Fonte: Borges (2004, p.78) ;Silverstein; Webster & Kiemle (2006) e Da Autora.

Um comparativo das amostras obtidas com variação das razões molares de fenol e formaldeído, caracterizadas através de FT-IR (ATR), é mostrado na Figura 15.

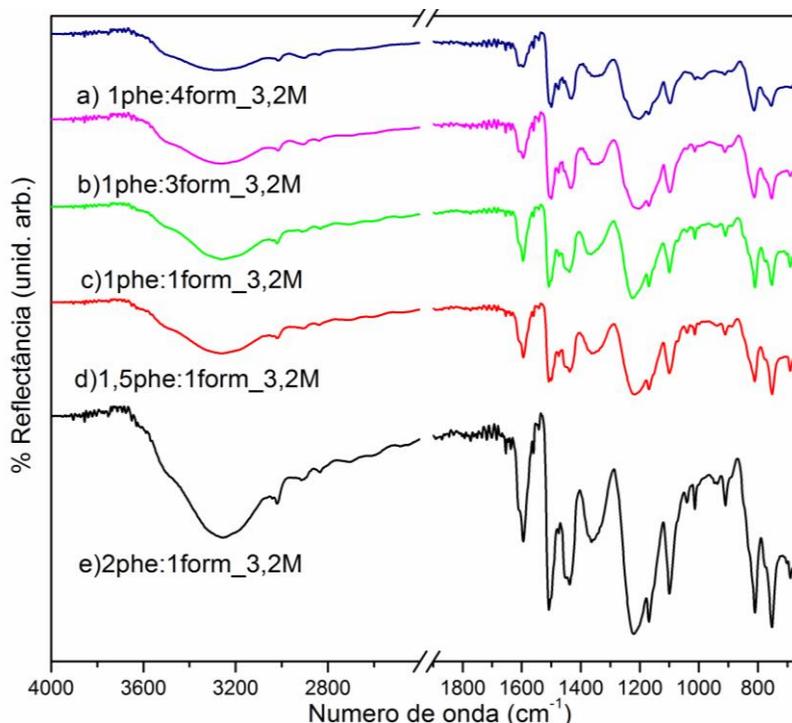


Figura 15 - Espectros FT-IR (ATR) das amostras obtidas variando-se as razões molares de fenol e formaldeído. a)1phe:4form_3,2M; b) 1phe:3form_3,2M;c) 1phe:1form_3,2M; d) 1,5phe:1form_3,2M; e) 2phe:1form_3,2M.

Fonte: Da Autora.

Pode-se verificar que aparentemente não aparecem bandas diferentes nos espectros com variações de razões molares, mas é necessária uma ampliação para melhor compreensão.

A Figura 16 é uma ampliação da região $1100-1000\text{cm}^{-1}$, onde é possível observar que as amostras 2phe:1form_{3,2M}, 1,5phe:1form_{3,2M} e 1phe:1form_{3,2M} apresentam bandas mais intensas na região de $1040-1014\text{cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas a deformação axial de alcoóis primários, os quais caracterizam a presença de grupos metilol na resina do tipo resol. Estas bandas diminuem até praticamente desaparecer nas amostras 1phe:4form_{3,2M} e 1phe:3form_{3,2M}, indicando que nestas amostras formam-se ligações cruzadas através da desidratação do grupo metilol ($1040-1014\text{cm}^{-1}$) e portanto são resinas do tipo novalaca. De fato, estas amostras com excesso de formaldeído apresentam-se muito mais rígidas dos que as demais, indicando a formação de ligações cruzadas.

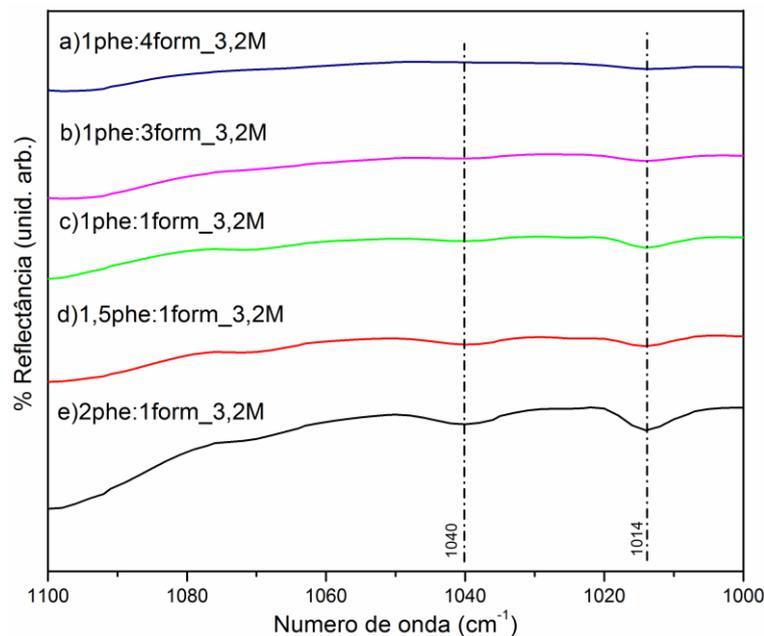


Figura 16 - Ampliação da região $1100-1000\text{cm}^{-1}$ da Figura 15. a) 1phe:4form_{3,2M}; b) 1phe:3form_{3,2M}; c) 1phe:1form_{3,2M}; d) 1,5phe:1form_{3,2M}; e) 2phe:1form_{3,2M}.

Fonte: Da Autora.

Outro estudo utilizando a técnica FT-IR (ATR) foi da variação da concentração $[\text{H}^+]$ do catalisador, uma vez que este parâmetro pode influenciar diretamente as características do produto final nesta reação e na velocidade que a polimerização acontece. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 17.

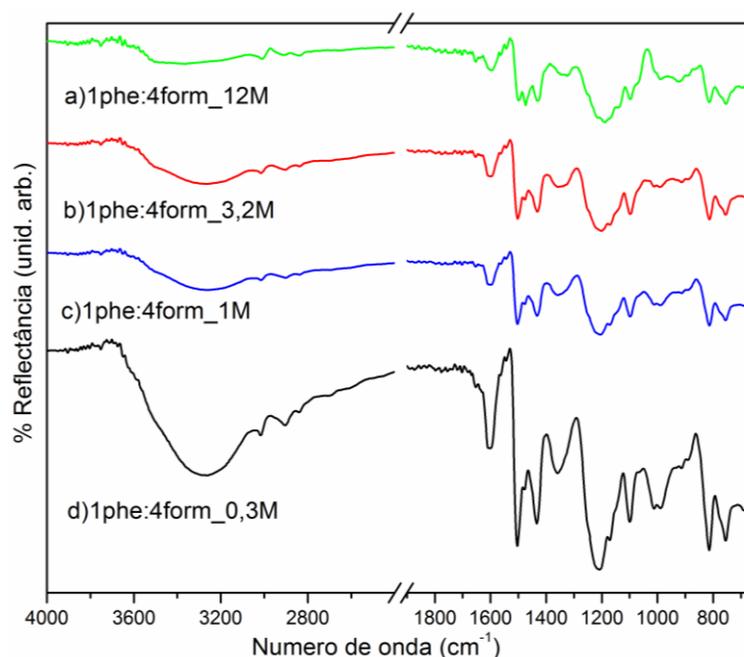


Figura 17 - Espectros FT-IR (ATR) das amostras variando a concentração $[H^+]$. a) 1phe:4form_12M; b) 1phe:4form_3,2M; c) 1phe:4form_1M e d) 1phe:4form_0,3M.
Fonte: Da Autora.

O espectro da amostra 1phe:4form_0,3M, apresenta uma banda larga em aproximadamente 3230cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular com a água⁴². Esta banda vai diminuindo de intensidade conforme é aumentada a concentração de $[H^+]$ (1phe:4form_3,2M e 1phe:4form_12M), indicando uma menor quantidade de água nas amostras. Este fato corrobora com a observação de que as amostras com maior $[H^+]$ mostraram-se mais rígidas em um tempo relativamente menor do que as demais. As bandas entre 2906 e 2835cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial de C-H metilênico (C-H alifático)⁴² não sofrem alterações significativas.

Quanto à variação de concentração $[H^+]$ foi possível verificar que as caracterizações por FT-IR (ATR) deram resultados similares e sugerem que a melhor concentração seria mesmo a 3,2M, pela rapidez da reação 12M não permitir a introdução de NT. De maneira geral, o estudo da variação da $[H^+]$ foi interessante no sentido de que é possível controlar a cinética da reação, o que é interessante para a aplicação da resina neste trabalho (preparação dos NCMP).

Um estudo visando a confirmação da retirada de água do polímero através da temperatura foi realizada com medidas de espectroscopia FT-IR (ATR) com aquecimento *in situ*, conforme mostrado na Figura 18.

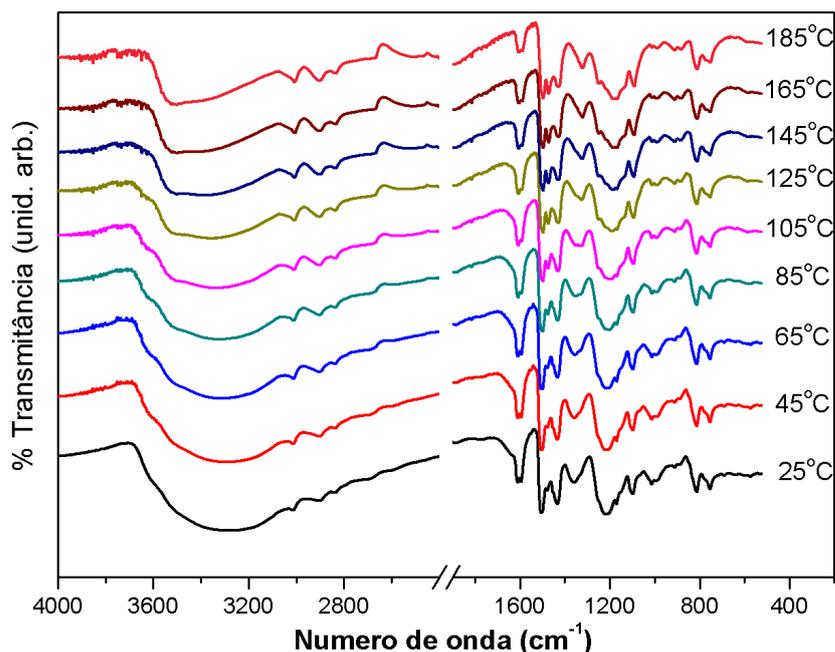


Figura 18: Espectros FT-IR (ATR) da amostra 1phe:3form_3,2M, com aquecimento *in situ*.
Fonte: Da Autora.

As principais diferenças entre os espectros das amostras mostradas na Figura 18 desde 25°C a 185°C referem-se a banda larga de OH intermolecular em aproximadamente 3300cm^{-1} . Conforme progressão do aquecimento a amostra perde água intermolecular⁴² mas não altera a sua estrutura da resina novalaca, e indica que a amostra não sofre desidratação intramolecular.

Com este estudo foi possível verificar que não houve a formação de grupos metilol, o que aconteceria se fosse uma resina resol, portanto a resina 1phe:3form_3,2M, quando avaliada com aquecimento *in situ*, pode ser caracterizada como tipicamente novalaca e continuou não apresentando grupo metilol, conforme o esperado.

Para complementar o estudo estrutural do polímero, evidenciando a formação de ligações cruzadas nos carbonos do anel aromático (tanto no polímero linear quanto na reticulação), melhorando a compreensão do que ocorre durante o processo de cura e reticulação dos mesmos, foram realizadas medidas de ^{13}C -RMN, nas duas amostras novalacas 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M, conforme mostrado na Figura 19.

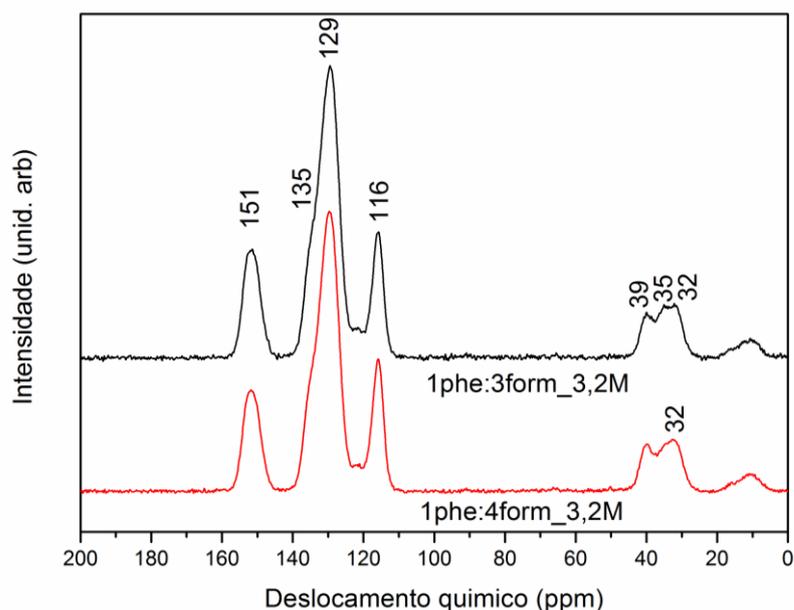


Figura 19: Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:3form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M. Fonte: Da Autora.

A Figura 20 mostra o modelo estrutural que foi considerado para atribuições de ^{13}C -RMN das ligações de Carbono e a Tabela 11, comparada as atribuições teóricas⁴¹ e as obtidas na espectroscopia.

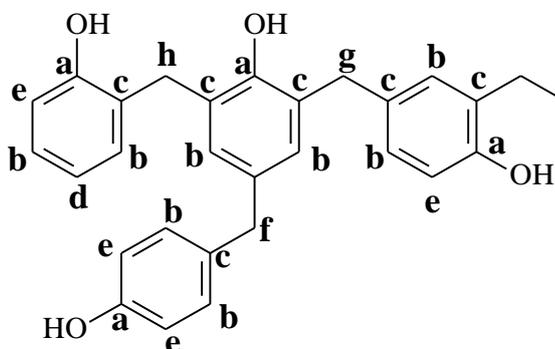


Figura 20: Modelo de estrutura de RMN adotada para atribuição dos tipos de ligação de carbono. Fonte: Da Autora baseado no Hatfield & Maciel (1987, p.610).

Tabela 11- Estruturas Intermediárias esperadas e dados obtidos pelos espectros ^{13}C -RMN .

| Carbono | Mudança química, ppm (próprio autor) | Mudança química, ppm Ref. 41 | Descrição |
|---------|--------------------------------------|------------------------------|--|
| A | 151 | 150 | Carbono fenólico hidroxi-substituído |
| B | 135 | 130 | Carbono aromático meta insubstituído |
| C | 129 | 125 | Carbono aromático metileno-substituído |
| D | 120 | 120 | Carbono aromático para insubstituído |
| E | 115 | 115 | Carbono aromático orto insubstituído |
| F | 40 | 40 | Ponte metilênica para-para |
| G | 35 | 35 | Ponte metilênica orto-para |
| H | 30 | 30 | Ponte metilênica orto-orto |

Fonte: Da autora e Hatfield & Maciel (1987, p.610).

A Figura 21 mostra como foi feita a deconvolução dos espectros de ^{13}C -RMN, utilizando-se o programa *ORIGIN 8.0*, através de *fitting* Lorenziano nas regiões entre ~50 e ~23 ppm.

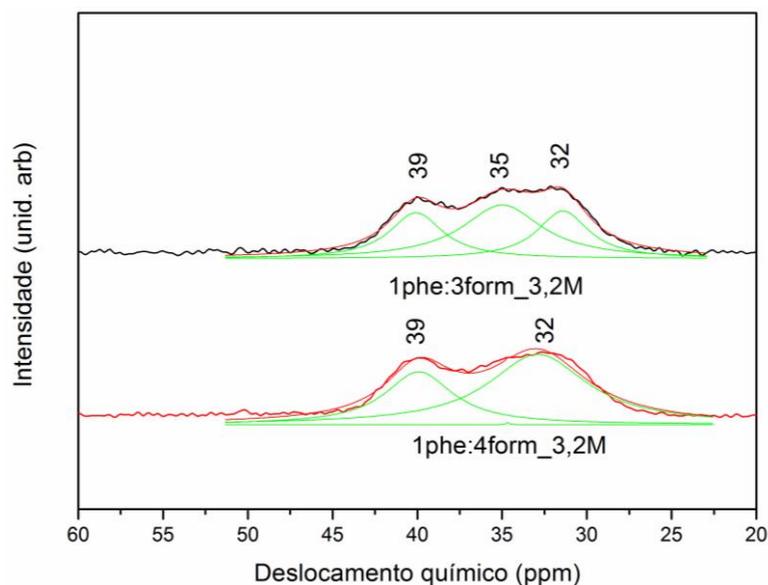


Figura 21 - Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:3form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M, mostrando a deconvolução Lorenziana da região ~50 e ~23 ppm.

Fonte: Da Autora.

Na Figura 21 pode se supor que a resina 1phe:3form_3,2M possa ter formado um polímero mais reticulado. Sugere-se que houve um maior tempo de reação lenta antes de passar a reação rápida (pré-polímero linear, formando um polímero bissubstituído e, o excesso de formaldeído mais água e catalisador ácido, talvez tenham provocado a reação dos CH_2OH com novas cadeias também na posição orto-para, não só nas posições orto-orto e para-para). Esta sugestão pode ser comprovada pelos resultados da Tabela 12, onde a posição 35 aparece apenas para a resina 1phe:3form_3,2M.

Tabela 12 - Dados obtidos da deconvolução Lorenziana da região ~50 e ~23 ppm dos Espectros ^{13}C -RMN para as amostras a) 1phe:3form_3,2M e b) 1phe:4form_3,2M.

| Amostra | Áreas das Regiões | | |
|-----------------|-------------------|--------|---------|
| | 39 (40) | 35 | 32 (30) |
| 1phe:3form_3,2M | 0.0544 | 0.0949 | 0.0545 |
| 1phe:4form_3,2M | 0.0792 | - | 0.1536 |

Fonte: Da Autora.

O que pode ser explicado também pela literatura⁴ onde se encontra a afirmação de que a polimerização em etapas de resinas fenólicas ocorre entre

monômeros difuncionais (formaldeído ou derivado) com monômeros de funcionalidade dois ou superior (fenol), em meio ácido, ocorrerá uma reação de substituição eletrofílica no anel aromático do fenol (ou derivado), alterando a sua reatividade e determinando a orientação da substituição a ser realizada, que neste caso, será nas posições orto e para do anel aromático em relação ao grupo hidroxila presente. O ácido catalisa a reação, protonando o formaldeído e aumentando a deficiência eletrônica do carbono carbonílico.

A Figura 22 mostra como foi feita a deconvolução dos espectros de ^{13}C -RMN, utilizando-se o programa *ORIGIN 8.0*, através de *fitting* Lorenziano nas regiões entre ~162 e ~107 ppm.

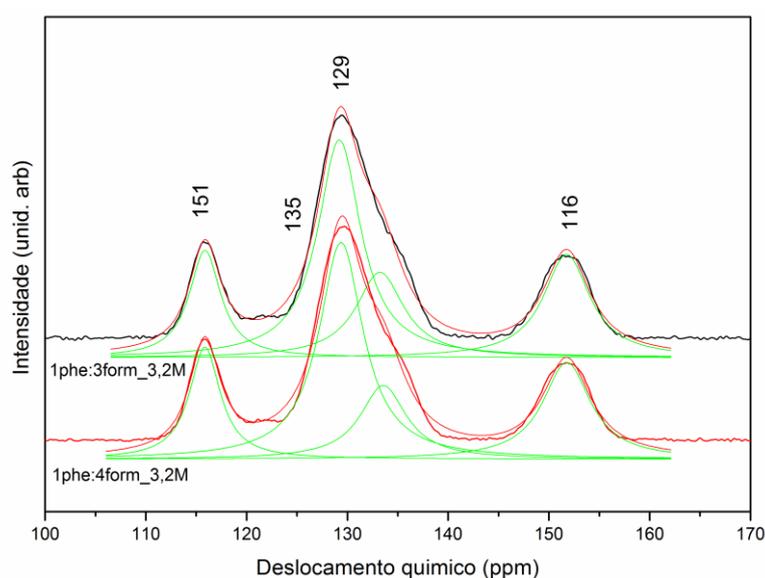


Figura 22 - Espectros de ^{13}C -RMN a) amostra 1phe:4form_3,2M e b) amostra 1phe:4form_3,2M, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana da região ~162 e ~107 ppm.

Fonte: Da Autora.

Na Figura 22 e na Tabela 13, para a resina 1phe:3form_3m2M são apresentados um aumento das ligações meta insubstituídas (região 135) e uma diminuição das substituições na posição –meta (região 129), comprovando a informação da região ~50 e ~23 ppm.

Tabela 13- Dados obtidos por deconvolução Lorenziana da região ~162 e ~107 ppm dos Espectros ^{13}C -RMN para as amostras a) 1phe:3form_3,2M e b) 1phe:4form_3,2M.

| Amostras | Áreas das Regiões | | | |
|-----------------|-------------------|----------|----------|---------------|
| | 151 (150) | 135(130) | 129(125) | 116 (120-115) |
| 1phe:3form_3,2M | 0.2875 | 0.2448 | 0.5600 | 0.2019 |
| 1phe:4form_3,2M | 0.2759 | 0.2028 | 0.5738 | 0.2064 |

Fonte: Da Autora.

Quanto as substituições nas posições –orto e –para (como estão representadas juntas – região 116) não se consegue saber para cada um individualmente, mas não apresentam grandes alterações entre as duas amostras.

Para comprovação da estrutura da resina com a estrutura polimérica proposta foi feita a ^{13}C -RMN. Esta técnica pode demonstrar que as ligações orto-para só foram apresentadas na resina 1phe:3form_3,2M, pela presença do deslocamento químico a 35ppm. Também houve aumento das ligações meta não substituídas (a 135 ppm) e diminuição das ligações meta substituídas (129 ppm) na resina 1phe:3form_3,2M, indicando provavelmente que a amostra 1phe:4form_3,2M por reagir mais rapidamente, só teve tempo de reticular linearmente, e que para a amostra 1phe:3form_3,2M teria mais carbono eletrodeficiente, causando a dissustituição, diminuindo as pontes metilênicas entre os anéis nas posições orto-orto e para-para para fazer uma rede mais reticulada e aberta. Lembrando que nestas posições (orto-para) é que se encontram os carbonos com maior tendência a grafitação.

Quanto a estabilidade térmica das resinas, as informações foram obtidas conforme mostra a curva da Figura 23. A Tabela 14 mostra a porcentagem de massa residual em determinadas faixas de temperatura.

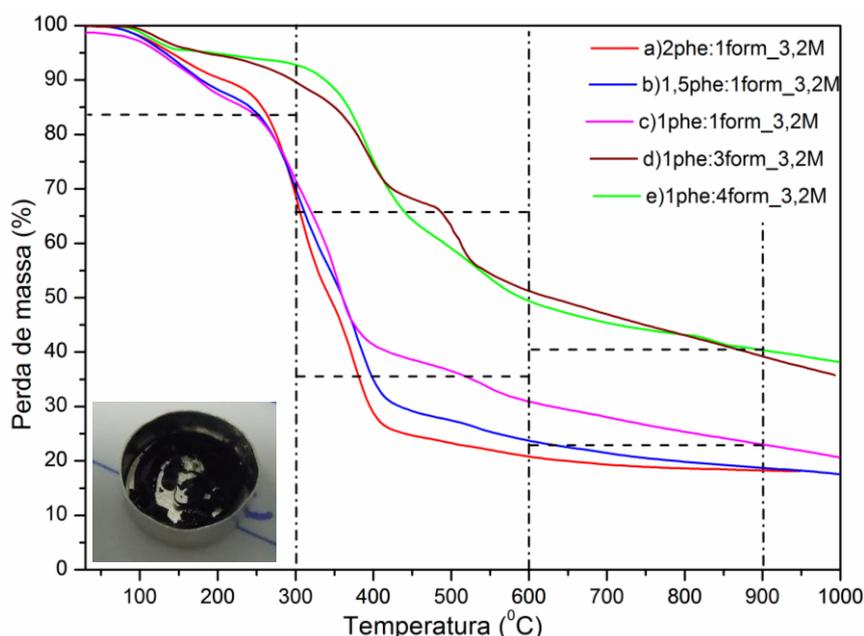


Figura 23 - TGA das amostras puras variando as razões molares fenol e formaldeído, sendo a) 2phe:1form_3,2M; b) 1,5phe:1form_3,2M; c) 1phe:1form_3,2M; d) 1phe:3form_3,2M e e) 1phe:4form_3,2M. Em quadro lateral: resíduo de amostra após TGA (no cadinho de platina).

Fonte: Da Autora.

De uma maneira geral, é possível observar que, na variação de razão entre fenol e formaldeído, as amostras que perdem menos massa são as amostras 1phe:4form_3,2M e 1phe:3form_3,2M, ou seja, as amostras com excesso de formaldeído ou as novalacas (Tabela 14).

Tabela 14- Dados TGA referentes às resinas com variação de razão fenol e formaldeído.

| Nomes das Amostras | Massa Residual % | | | |
|--------------------|------------------|-------|-------|--------|
| | 300°C | 600°C | 900°C | 1000°C |
| 2phe:1 form_3,2M | 68,39 | 20,74 | 18,24 | 18,11 |
| 1,5phe:1form_3,2M | 69,83 | 23,65 | 18,70 | 17,59 |
| 1 phe:1 form_3,2M | 71,46 | 30,81 | 22,98 | 20,66 |
| 1phe:3form_3,2M | 89,56 | 51,09 | 39,11 | 35,77 |
| 1phe:4form_3,2M | 92,78 | 49,23 | 40,31 | 38,18 |

Fonte: Da Autora.

Verifica-se que antes de 300°C, as amostras perderam em média 22% de massa, podendo ser atribuída esta perda a decomposição térmica das moléculas livres e/ou componentes com ligações cruzadas imperfeitas³² ou a perda a água adsorvida. Segundo estudo similar⁵, a perda de componentes gasosos liberados durante esta fase é em torno de 15-30% e consiste principalmente em água decorrente da reação de condensação e monômeros que não reagiram.

Entre 300°C e 600°C, perderam em média 65%, podendo se referir as decomposições dos componentes do pré-polímero. Nesta faixa são emitidos principalmente componentes gasosos como monóxido de carbono, gás carbônico, metano, fenol, cresóis e xilenóis⁵. E, entre 600°C e 900°C, as amostras perderam em média 72%, e na última faixa, perdem em média 74%. O estudo³² afirma que o resíduo nesta faixa é carbono pirolisado³¹. A faixa acima de 600°C pode ser atribuída à liberação de CO₂, CH₄, H₂O, benzeno, tolueno, fenol, cresóis e xilenóis⁵. Sendo que as amostras do estudo⁵ utilizaram agentes de cura, foram feitas em atmosfera de Nitrogênio (N₂) e com taxa de aquecimento de 20°C/min. E as amostras do estudo³⁴ utilizaram ácido oxálico, e as análises foram feitas em atmosfera N₂ e com taxa de aquecimento de 15°C/min.

As amostras 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M perderam menos (63%).

Além disso, as duas amostras com excesso de fenol (2phe:1form e 1,5phe:1form) não ficaram com aspecto tão homogêneo quanto as com excesso de formaldeído. Estas amostras, nas caracterizações por FT-IR (ATR) apresentaram

mais grupos metilóis, sendo resóis e, nas caracterizações TGA tiveram mais perda de massa, sugerindo maior estabilidade térmica para as resinas novalaca.

As informações quanto a estabilidade térmica da resina 1phe:4form, variando concentração de $[H^+]$, foram obtidas conforme mostra a curva da Figura 24.

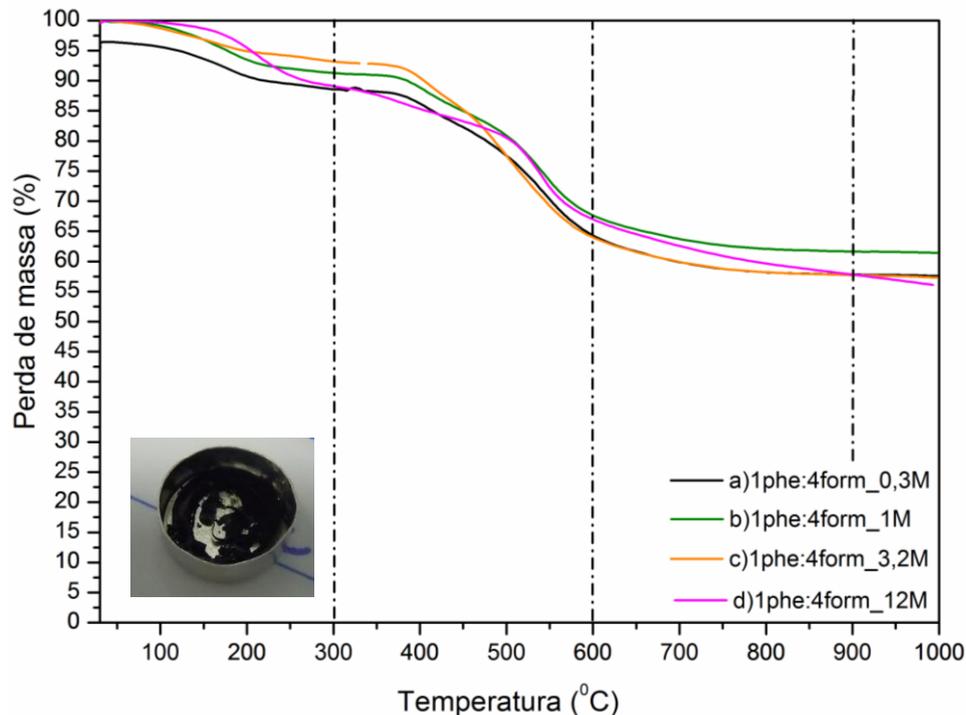


Figura 24 - TGA das amostras puras variando a concentração $[H^+]$, sendo a) 1phe:4form_0,3M; b) 1phe:4form_1M; c) 1phe:4form_3,2M e d) 1phe:4form_12M.

Fonte: Da Autora.

A Tabela 15, de uma maneira geral, demonstra que, na variação de concentração $[H^+]$, a amostra que perde menos massa nas temperaturas abaixo de 300°C é a 1phe:4form_3,2M, menos que 9%. Na média, a esta temperatura, as amostras perdem 9,46%, o que, de acordo com a atribuição anterior pode significar menos ligações cruzadas imperfeitas.

Entre 300 e 600°C , a média da perda de massa é 34,46%, entre 600 e 900°C , a média da perda de massa é 41,27% e entre 900 e 1000°C é de 41,90%. Nestas últimas temperaturas, a amostra que menos perde massa, ou que a massa residual é maior, é a 1phe:4form_1M, seguida de perto pela 1phe:4form_0,3M, pela 1phe:4form_3,2M e por último pela 1phe:4form_12M.

Tabela 15- Dados TGA referentes às resinas com variação de concentração $[H^+]$.

| Nomes das Amostras | Massa Residual % | | | |
|--------------------|------------------|-------|-------|--------|
| | 300°C | 600°C | 900°C | 1000°C |
| 1phe:4form_0,3M | 88,59 | 64,10 | 57,82 | 57,58 |
| 1phe:4form_1M | 91,27 | 67,48 | 61,63 | 61,41 |
| 1phe:4form_3,2M | 93,19 | 63,80 | 57,70 | 57,32 |
| 1phe:4form_12M | 89,10 | 66,80 | 57,76 | 56,08 |

Fonte: Da Autora.

Na literatura⁴ foram encontrados resultados de perda média, com temperaturas até 300°C, de 28,31% para resina fenólica comercial, 25,44% para resinas fenólicas curadas com HMTA e 18,21% para resinas fenólicas curadas com HMTA e resorcinol. Também foram elevadas a 1000°C e os resíduos foram quantificados, sendo a média de perda, respectivamente, 62%, 55% e 52%.

Lembrando que, para estes resultados comparativos apresentados⁵, as amostras utilizaram agentes de cura, foram feitas em atmosfera de N₂ e com taxa de aquecimento de 20⁰C/min.

A resina resol foi avaliada em atmosfera de N₂, os resultados foram até 210°C perda de 5,9% atribuída a liberação de água formada com as ligações entre os monômeros para formação das cadeias poliméricas e grupos fenóis, entre 210 e 700°C mais 38,7% de perda, atribuída a reação de condensação entre as cadeias poliméricas, e entre 700 a 1000°C perda de 6,4% atribuída à conformação da estrutura de carbono polimérico vítreo, ou seja, 49% de massa residual²³.

As amostras²³ utilizaram agentes de cura, foram feitas em atmosfera de N₂ e com taxas de aquecimento de 5,10 e 20⁰C/min.

Os resultados obtidos comparados com a literatura⁵, estão dentro do esperados, já que as resinas novalacas são mais estáveis termicamente do que as resóis.

Com relação ao estudo térmico das amostras com variação de fenol e formaldeído, as resinas 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M novamente se mostraram superiores, tendo maior massa residual que as demais. Os resultados de TGA das amostras com variação de concentração [H]⁺ são praticamente iguais mostrando que as resinas novalaca tem maior estabilidade térmica que as resóis.

As amostras de resinas puras com variação de razões molares fenol e formaldeído após terem passado por TGA, foram analisadas pela técnica de DRX, conforme figura 25, e todos os DRX apresentaram perfis muito similares, com pico

característico relativo à distância interplanar do grafite (d_{002}) “bastante alargado”, referente a materiais a base de carbono desordenado.

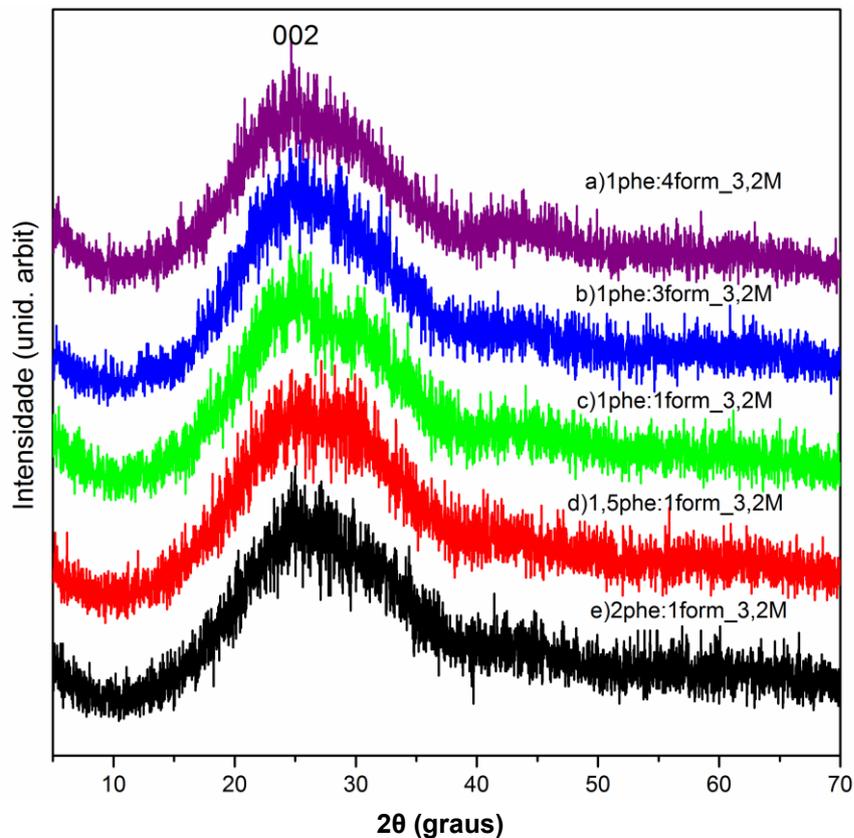


Figura 25 - DRX dos resíduos de TGA das amostras variando as razões molares de fenol e formaldeído. a)1phe:4form_3,2M; b) 1phe:3form_3,2M;c) 1phe:1form_3,2M; d) 1,5phe:1form_3,2M; e) 2phe:1form_3,2M.

Fonte: Da Autora.

As análises DRX, juntamente com a deconvolução Lorentziana, feita conforme descrito na Figura 26, permitiram estimar a dimensão do cristalito na direção do eixo c (L_c), calculado pela fórmula de Scherrer⁴¹, a partir da largura à meia altura do pico 002. A Equação de Scherrer é representada a seguir:

$$\tau = (k \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: τ = o tamanho do cristalito; λ = comprimento de onda dos Raios-X; β = largura a meia altura (em rad); k = constante (0,9 para cristalitos esféricos) e θ = ângulo de Bragg do pico 002.

A Figura 26 mostra como foi feita a deconvolução dos DRX, utilizando-se o programa *ORIGIN 8.0*, através de *fitting* Lorentziano na região entre os graus (2θ) 11 e 50.

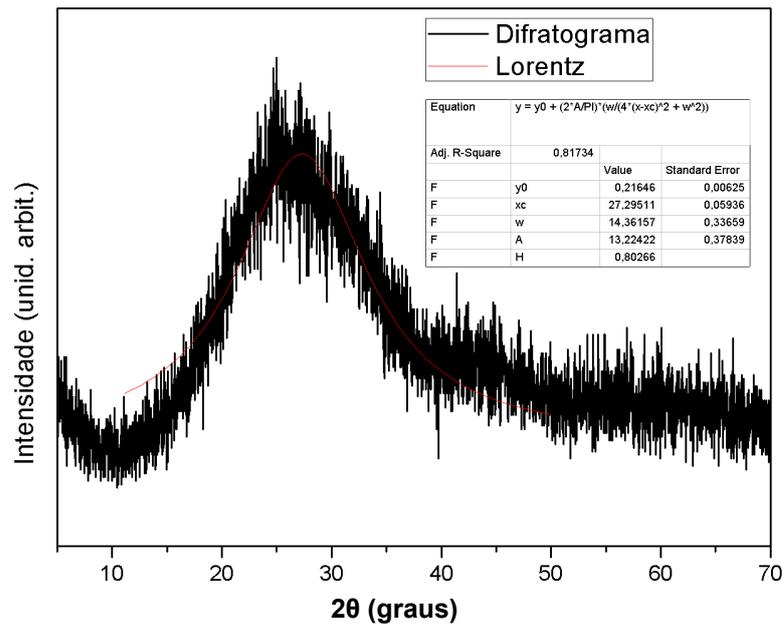


Figura 26 - DRX do resíduo de TGA da amostra 2phe:1form_3,2M, mostrando a deconvolução Lorentziana da região ~11 e ~50 graus (2θ).

Fonte: Da Autora.

A Tabela 16 mostra os dados apurados na Figura 26, da Lei de Bragg e da Equação 1, lembrando que as distâncias interplanares (d_{002}) do grafite e do diamante são, respectivamente $3,354\text{Å}$ e $3,567\text{Å}$ ²¹ e em carbono grafítico anisotrópico ($d_{002} \approx 3,354\text{Å}$) e isotrópico turbostrático ($d_{002} \approx 3,44\text{Å}$)²³.

Tabela 16- DRX dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído.

| Amostras | 2θ (graus) | Largura a meia altura (rad) | d_{002} (Å) | L_c (Å) |
|-------------------|-------------------|-----------------------------|---------------|-----------|
| 2phe:1form_3,2M | 27,295 | 0,2507 | 3,2647 | 5,69 |
| 1,5phe:1form_3,2M | 27,49336 | 0,2555 | 3,2416 | 5,59 |
| 1phe:1form_3,2M | 26,833721 | 0,2366 | 3,3198 | 6,03 |
| 1phe:3form_3,2M | 26,70157 | 0,2258 | 3,3359 | 6,31 |
| 1phe:4form_3,2M | 26,74579 | 0,2308 | 3,3305 | 6,18 |

Fonte: Da Autora.

As amostras 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M foram as que mais se aproximaram das distâncias interplanares do grafite $3,354\text{Å}$, sendo a 1phe:3form_3,2M um pouco mais aproximada do carbono grafítico anisotrópico.

Para uma resina resol comercial avaliada²³ como precursor de CPV os resultados encontrados foram $d=3,7$ a $3,9\text{Å}$ (podendo variar até $3,6\text{Å}$, similares a do carbono sp^2 menos ordenados, como o carbono vítreo) e $L_c = 9,7$ a $12,2\text{Å}$ (similares a do carbono vítreo, onde se esperava ter menos de 10Å), afirmando que o

microcristalito pequeno está associado a um material de baixa porosidade. No caso²³ mais próximos do carbono isotrópico turbostrático.

As amostras de resinas puras com variação de concentração $[H]^+$ após terem passado por TGA, tiveram seus resíduos de carbono também foram caracterizados por DRX, sendo a amostra pouco representativa para afirmar que em concentrações $[H]^+$ menores, seriam melhores para formação destes planos.

Os resíduos de carbono obtidos após as análises de TGA dos dois conjuntos de polímeros também foram caracterizados por espectroscopia Raman. Estes espectros mostraram a presença de duas bandas principais: uma banda em torno de 1600cm^{-1} , denominada de banda G e uma banda em torno de 1320cm^{-1} , denominada de banda D. Os espectros do conjunto de amostras com variação de razão phe:form são mostrados na Figura 27.

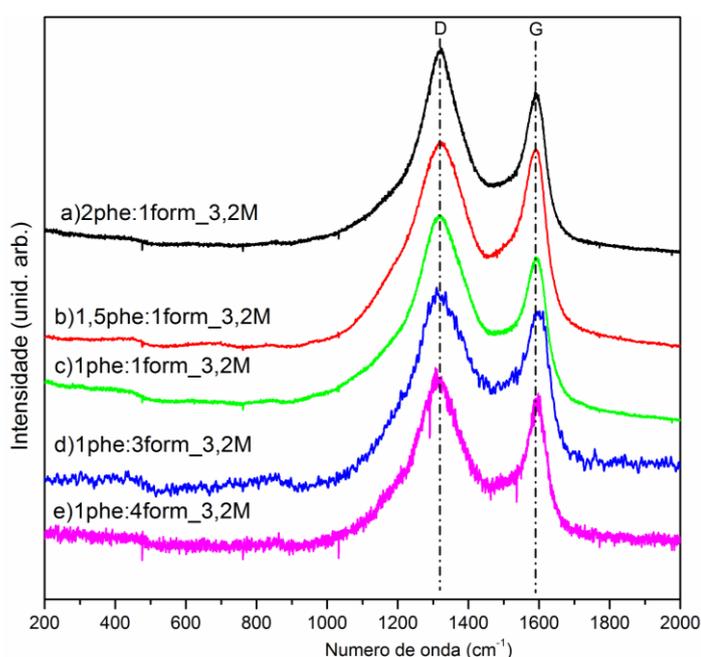


Figura 27 – Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído. Sendo: a) 2phe:1form_3,2M; b) 1,5phe:1form_3,2M; c) 1phe:1form_3,2M; d) 1phe:3form_3,2M e e) 1phe:4form_3,2M.

Fonte: Da Autora.

Os valores de área de cada banda mostrada nos espectros Raman da Figura 27, foram calculados a partir da integração da área abaixo das curvas de deconvolução demonstrada na Figura 28.

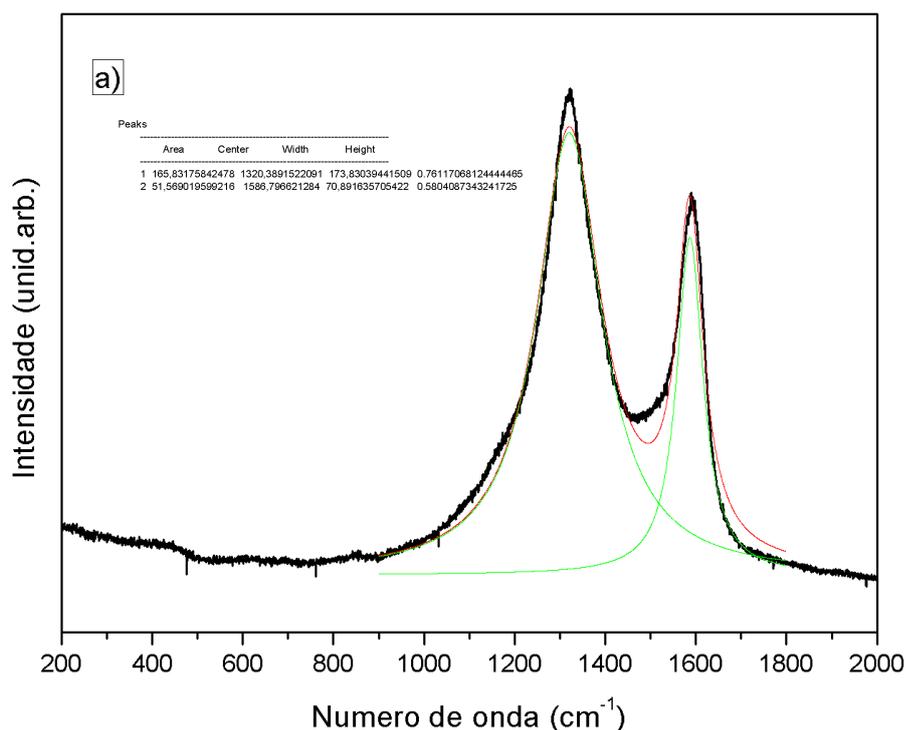


Figura 28 – Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) do resíduo da TGA da amostra 2phe:1form_3,2M, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana das bandas em ~ 1800 e $\sim 900\text{cm}^{-1}$.

Fonte: Da Autora.

Na Tabela 17 estão os resultados das bandas D e G foram dispostos e comparados e a razão I_D/I_G

Tabela 17- Razões I_D/I_G dos resíduos de TGA das amostras com variação de razão fenol e formaldeído.

| Nomes das Amostras | Posição da Banda D | Área da Banda D | Posição da Banda G | Área da Banda G | Razão I_D/I_G |
|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 2phe:1form_3,2M | 1320,39 | 165,83 | 1586,80 | 51,57 | 3,22 |
| 1,5phe:1form_3,2M | 1319,98 | 219,29 | 1584,67 | 73,40 | 2,99 |
| 1phe:1form_3,2M | 1321,46 | 232,66 | 1587,60 | 53,92 | 4,31 |
| 1phe:3form_3,2M | 1325,01 | 27,88 | 1590,04 | 10,74 | 2,60 |
| 1phe:4form_3,2M | 1315,79 | 49,51 | 1590,78 | 15,72 | 3,15 |

Fonte: Da Autora.

A Tabela 17 mostra as razões das bandas I_D/I_G das amostras com variação phe:form, onde verifica-se que, para este primeiro conjunto, a amostra 1phe:3form_3,2M foi a que proporcionou um carbono mais ordenado e que a amostra menos ordenada foi a 1phe:1form_3,2M.

Os resultados Raman vem comprovando os resultados de FT-IR, ^{13}C -RMN TGA e DRX, confirmam que a resina 1phe:3form_3,2M é novalaca, mais estável termicamente, possui mais ligações orto-para e tem maior propensão ao ordenamento, faltando apenas a comprovação da melhor concentração $[\text{H}^+]$.

Os espectros do conjunto de amostras de carbono pirolisado obtido com a variação da $[H^+]$ são mostrados na Figura 29.

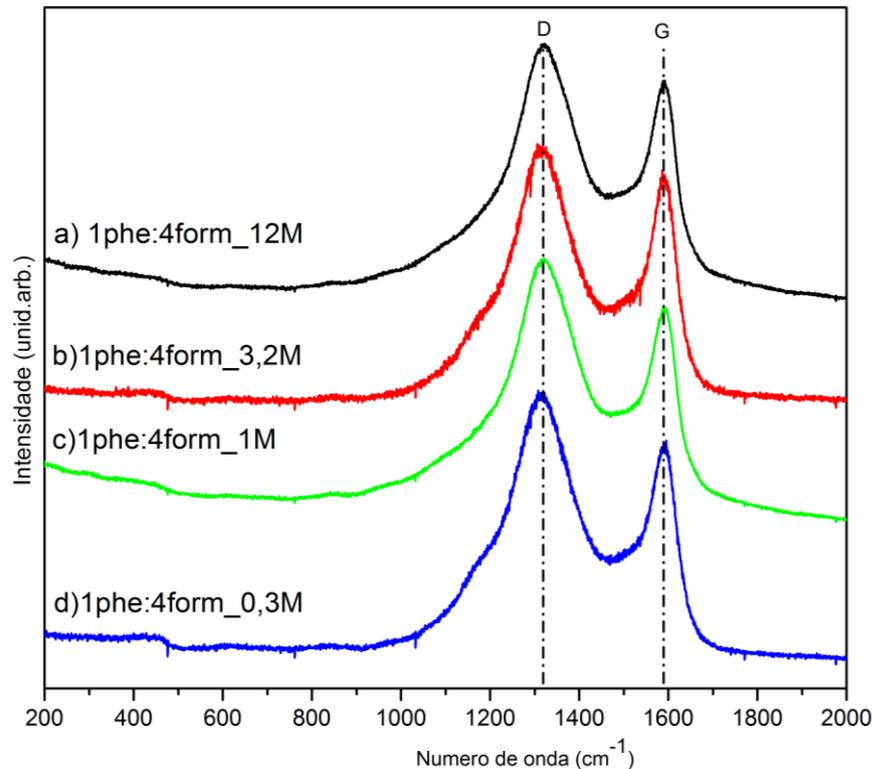


Figura 29 – Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) dos resíduos de TGA das amostras com variação de concentração $[H^+]$. Sendo: a) 1phe:4form_12M; b) 1phe:4form_3,2M ; c) 1phe:4form_1M e d) 1phe:4form_0,3M.

Fonte: Da Autora.

As bandas D e G e seus valores foram dispostos e comparados na Tabela 18 dando a razão I_D/I_G .

Tabela 18 - Razões I_D/I_G dos resíduos de TGA das amostras com variação de concentração de $[H]^+$.

| Nomes das Amostras | Posição da Banda D | Área da Banda D | Posição da Banda G | Área da Banda G | Razão I_D/I_G |
|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 1phe:4form_12M | 1323,11 | 215,40 | 1585,57 | 60,38 | 3,57 |
| 1phe:4form_3,2M | 1316,36 | 137,71 | 1585,98 | 41,79 | 3,30 |
| 1phe:4form_1M | 1322,16 | 221,67 | 1586,69 | 54,49 | 4,07 |
| 1phe:4form_0,3M | 1314,31 | 192,26 | 1585,52 | 48,35 | 3,98 |

Fonte: Da Autora.

Os resultados de Raman das amostras de resinas pirolisadas, com variação de concentração $[H]^+$, indicaram que a amostra 1phe:4form_3,2M apresenta características estruturais que proporciona a obtenção de um carbono mais ordenado (Razão $I_D/I_G = 3,30$).

Este ordenamento pode ocorrer devido a formação de um maior número de ligações cruzadas, o que poderia tornar o carbono mais grafitizável.

Na técnica DRX do resíduo das resinas com variação fenol e formaldeído tiveram as resinas 1phe:3form_3,2M e 1phe:4form_3,2M com d_{002} representando carbonos mais ordenados, dando destaque a 1phe:3form_3,2M (3,3359 Å) onde ficou próxima ao do grafite (3,354 Å).

Baseados nos resultados de FT-IR, ^{13}C -RMN, TGA e DRX para os dois conjuntos de resinas e Raman para o conjunto de resinas com variação de razão fenol e formaldeído, estes resultados de Espectroscopia Raman para a variação de concentração $[\text{H}]^+$, confirmam que a 3,2M é a mais viável, sendo assim, estes resultados Raman vem finalizar a escolha da resina 1phe:3form_3,2M para preparação dos NCMP. Na análise por Raman do resíduo das resinas com variação fenol e formaldeído foram apresentados resultados de carbono mais ordenado para a amostra 1phe:3form_3,2M (mostrando razão I_D/I_G menor), o que já era esperado, assim como para a variação da concentração $[\text{H}]^+$ era esperado que a melhor fosse 3,2M (novamente mostrando razão I_D/I_G menor).

Sendo assim, a conclusão parcial é que a resina 1phe:3form_3,2M apresentou características mais interessantes para sua utilização como matriz na formação dos NCMP com nanotubos de carbono.

2.10.2 Caracterização dos nanotubos de carbono

As amostras de NT sem tratamento ou conforme recebidos, oxidados e funcionalizados foram caracterizadas através das técnicas de Espectroscopia Raman e DRX.

Estudos de espectroscopia Raman aplicado as amostras com NT podem ter a funcionalização covalente monitorada pelo aumento da intensidade relativa da banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) e a tangencial (vibrações ao longo do eixo do tubo) alongamento modo G ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$). A intensidade destes modos aumenta devido à quebra de simetria induzida e aos grupos funcionais presentes nos defeitos ^{1,25}.

Na Figura 30, além dos dois picos característicos já relacionados (D e G), aparece outro, sendo denominado de D', bem evidenciado. As banda D e D' são associadas à desordem estrutural em vários materiais carbonosos (estrutura sp^2)¹.

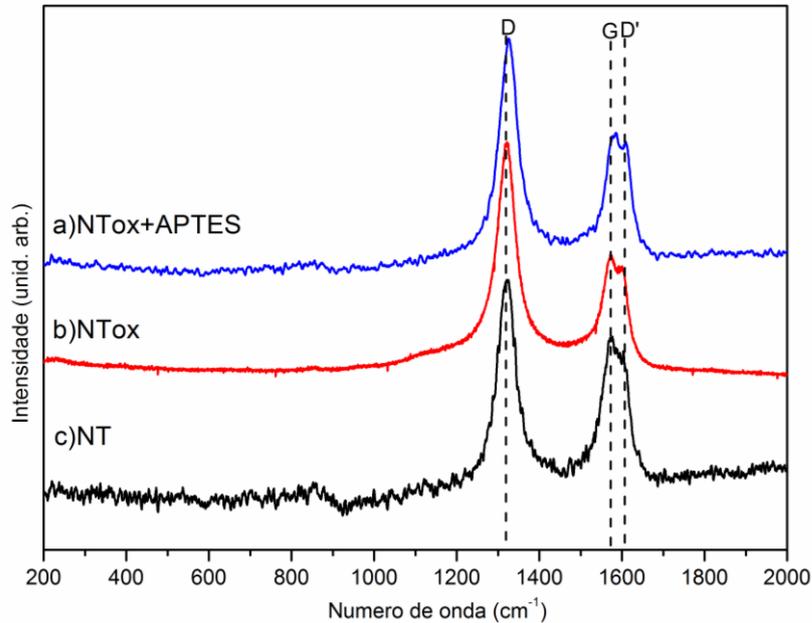


Figura 30 – Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) a) NT oxidados e funcionalizados com APTES; b) NT oxidados e c) NT sem tratamento, conforme recebidos.

Fonte: Da Autora.

As áreas de cada banda mostrada nos espectros Raman, a localização correta dos picos, foram calculados a partir da deconvolução bi-Lorenziana das bandas em ~ 1700 e $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ (Figura 31).

Feita a deconvolução, o resultado desta banda (D') foi somado ao da banda D, representados na Tabela 19, dando a razão I_D/I_G .

Tabela 19- Razões I_D/I_G dos NT.

| Nomes das Amostras | Posição da Banda D | Área da Banda D | Posição da Banda D' | Área da Banda D' | Posição da Banda G | Área da Banda G | Razão I_D/I_G |
|--------------------|--------------------|-----------------|---------------------|------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| NT sem tratamento | 1321 | 5,8265 | 1607 | 0,8437 | 1574 | 4,2979 | 1,5520 |
| NTox | 1320 | 53,2718 | 1603 | 5,2686 | 1572 | 20,2529 | 2,8905 |
| NT+NH ₂ | 1326 | 9,7488 | 1612 | 1,2540 | 1580 | 5,0124 | 2,1951 |

Fonte: Da Autora.

O pico D' para alguns materiais pode se tornar muito intenso com o aumento do comprimento de onda e se sobrepõe ao pico G, dando a impressão que um deles

não existe, embora os picos G+D' possam ser vistos possuindo um leve alargamento⁴³.

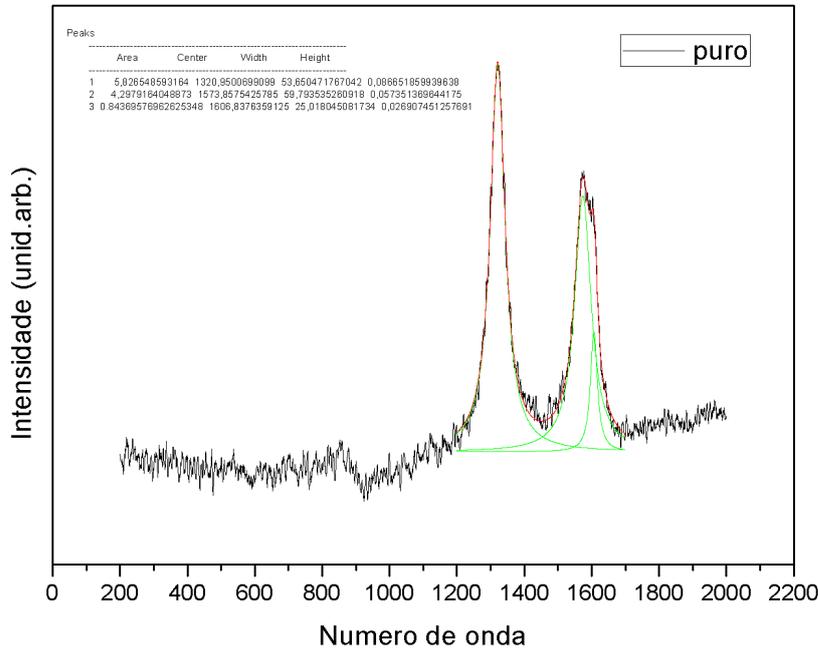


Figura 31 – Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) da amostra dos NT puros, mostrando a deconvolução bi-Lorenziana das bandas em ~ 1700 e $\sim 1200\text{cm}^{-1}$.
Fonte: Da Autora.

Como se percebe, o NT sem tratamento já tinha a banda D bem evidente, e a razão I_D/I_G era 1,5520, o mais organizado dos três comparados. O NT quando foi oxidado ficou mais desordenado e quando funcionalizado, ficou com uma razão I_D/I_G intermediária. Os dados que aparecem na Tabela 19 mostram que a razão I_D/I_G dos NT sem tratamento é mais próxima da amostra dos NT+NH₂ do que do NT_{ox}. Na literatura^{44,45} foram encontrados resultados menores de Razões I_D/I_G porém com outros tipos de sínteses, oxidações e funcionalizações, e como os espectros Raman não apresentaram boa intensidade, este tipo de análise comparativa ficou prejudicado.

Mesmo não sendo uma amostra de NT apenas com banda G, decidiu-se utilizá-la para preparação do NCPM, pois a banda D não trouxe informações muito claras se os NT (conforme recebidos) estavam com muito carbono amorfo, devido a pureza de 95%, ou, se após oxidados e funcionalizados, foram criados defeitos nas paredes dos NT que pudessem se ligar aos grupos funcionais criados. Baseado nos resultados Raman da Tabela 19, pode-se sugerir que alguns destes defeitos, tenham sido funcionalizados com o APTES, razão I_D/I_G maior que dos NT oxidados,

mas, podem ter sido criados mais defeitos além destes, devido ao tipo de oxidação utilizado, comprovados em outros estudos³¹.

Conforme já citado anteriormente a banda D está presente nos defeitos das paredes do MWCNT e no carbono amorfo, dificultando a identificação porque o carbono adsorvido é generalizado em quase todas as fontes comerciais de NT. Ao mesmo tempo em que o tratamento oxidativo reduz o carbono amorfo, produz defeitos na estrutura, sendo assim, a análise da razão I_D/I_G fica ambígua, a menos que os NT sejam completamente livres de carbono amorfo^{31,32}.

Também conforme já citado anteriormente, a grande maioria dos átomos de oxigênio estava nas paredes dos NT (devido a introdução de defeitos) e não nos seus finais. NT oxidados com HNO_3 produzem mais átomos de oxigênio livres. Foram investigados 3 grupos funcionais $-COOH$, $C-OH$ e $<C=O$, e com a oxidação HNO_3 (10 até 70% peso/peso por 1 hora) houve uma mudança na estrutura eletrônica das paredes do NT e a concentração de grupos $-COOH$ foi maior, mas as concentrações dos grupos $C-OH$ e $C=O$ também aumentaram^{31,32}.

Assim como nos DRX dos NT estão na Figura 32, onde, foi feita a deconvolução dos DRX utilizando-se o programa *ORIGIN* 8.0, através de *fitting* Lorentziano na região entre graus (2θ) 11 e 50 cm^{-1} , mostrada na Tabela 20.

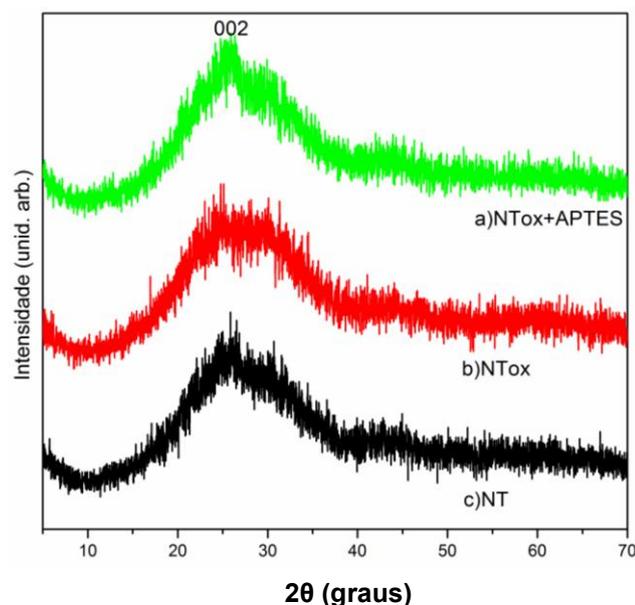


Figura 32 – DRX das amostras de: a) NT oxidados e funcionalizados com APTES; b) NT oxidados e c) NT sem tratamento, conforme recebidos.

Fonte: Da Autora.

Tabela 20- DRX referentes aos NT.

| Amostras | 2 θ (graus) | Largura a meia altura (rad) | d ₀₀₂ (Å) | L _c (Å) |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|
| NT oxidados e funcionalizados APTES | 27,0481 | 0,2177 | 3,2939 | 6,55 |
| NT oxidados | 27,84347 | 0,2609 | 3,2016 | 5,48 |
| NT sem tratamento | 27,4310 | 0,2351 | 3,2488 | 6,07 |

Fonte: Da Autora.

Estes resultados corroboram com os resultados da Espectroscopia Raman e ainda acrescentam que os NT funcionalizados com APTES ficam mais próximos dos carbonos mais ordenados anisotrópicos (já que a distância d₀₀₂ destes é $\approx 3,354$ Å)²³.

2.10.3 Caracterização dos nanocompósitos resina fenólica/nanotubos de carbono

Foi escolhida a resina 1phe:3form com 3,2M para introdução dos NT funcionalizados, por conter duas fases bem definidas, pelo aspecto do seu pré-polímero ser o desejado e pelos resultados apresentados nas análises de FT-IR (ATR), TGA, ¹³C-RMN, DRX e Raman.

Foram fundidas cinco amostras, sendo uma do polímero puro e quatro com NT (2,5%, 1,3%, 0,7% e 0,3% em peso, com relação ao fenol respectivamente), demonstradas na Figura 33. Considerando o aspecto, a amostra pura era mais esbranquiçada e com textura menos viscosa, e entre as que continham NT, todas aumentaram a viscosidade, sendo a 1phe:3form_3,2M_2,5%, a mais viscosa. Todas apresentaram ondulações na superfície (irregularidades). A quantidade de NT interferiu proporcionalmente na viscosidade das mesmas, além de variar a cor de rosa para pretas independente da quantidade de NT.

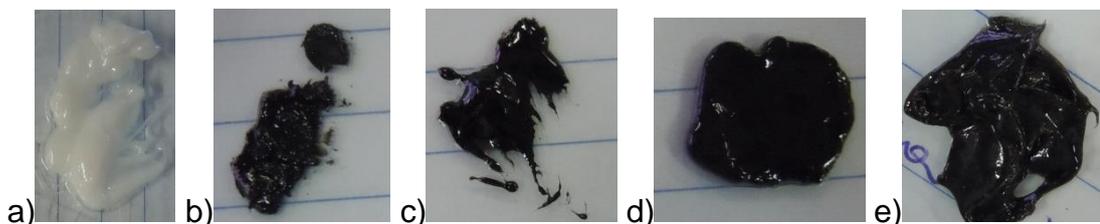


Figura 33 –Aspecto das Resinas antes da secagem de 24 horas a 50°C a)Resina pura 1 phe:3form_3,2M e com NT, em peso, sendo: b)1 phe:3form_3,2M_2,5%, c)1phe:3form_3,2M_1,3%, d)1phe:3form_3,2M_0,7%, e)1 phe:3form_3,2M_0,3%.

Fonte: Da Autora.

A Figura 34 mostra as amostras após passarem por secagem durante 24 horas na estufa a 50°C .

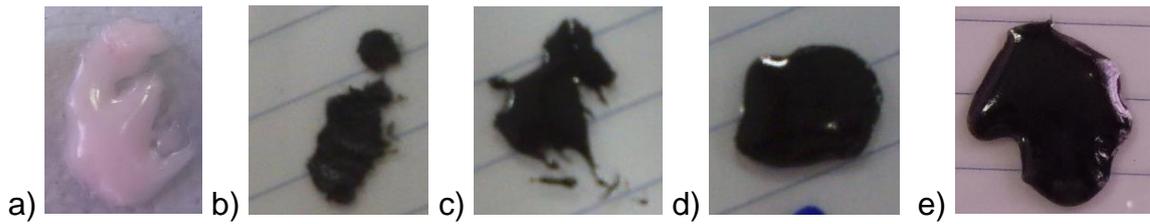


Figura 34 – Aspecto das Resinas após a secagem de 24 horas a 50°C a) Resina pura 1phe:3form_3,2M e com NT em peso, sendo: b) 1phe:3form_3,2M_2,5%, c) 1phe:3form_3,2M_1,3%, d) 1phe:3form_3,2M_0,7%, e) 1phe:3form_3,2M_0,3%.

Fonte: Da Autora.

Os NCMP ficaram mais brilhantes após secagem, suas superfícies ganharam aspecto mais brilhantes e suas resistências mecânicas melhoraram. A resina pura ficou mais rosada e também mais brilhante.

Foram feitas caracterizações nos NCMP e nos espectros de FT-IR (ATR), não foram percebidas mudanças significativas na estrutura da resina 1phe:3form_3,2M com e sem NT, vide figura 35, indicando que os NT aparentemente não afetam estruturalmente a resina.

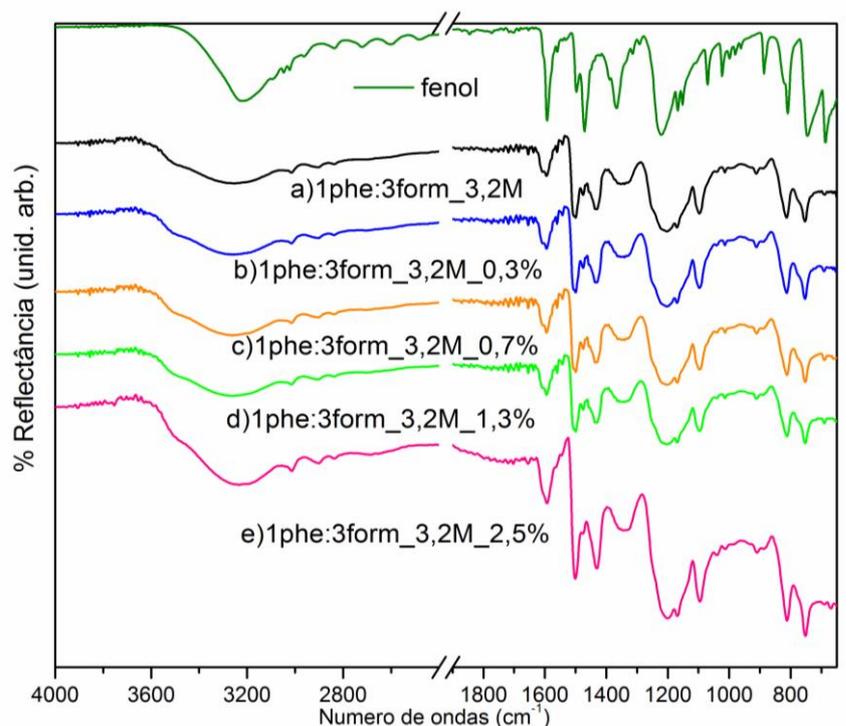


Figura 35- Espectros FT-IR (ATR), com secagem a 50°C por 24 horas,: a) resina pura 1 phe:3form_3,2M; e com variação %NT: b) 1 phe:3form_3,2M_0,3%; c) 1 phe:3form_3,2M_0,7%; d) 1 phe:3form_3,2M_1,3% e e) 1 phe:3form_3,2M_2,5%.

Fonte: Da Autora.

A amostra da resina pura, 1phe:3form_3,2M, foi caracterizada juntamente com os nanocompósitos, por TGA, demonstrando as perdas de massa em função da

temperatura na figura 36. A respectiva Tabela 21 traz um resumo destes resultados obtidos.

Na Figura 23 e Tabela 14, a massa residual era de 35,77% para essa amostra 1phe:3form_3,2M, já na Figura 36 e na Tabela 21, a resina pura ficou com a massa residual de 40,54% devendo demonstrar que o grau de polimerização pode ser diferente dependendo da região da amostra em que for coletada, e que mesmo a estrutura deve ser confirmada por análises complementares.

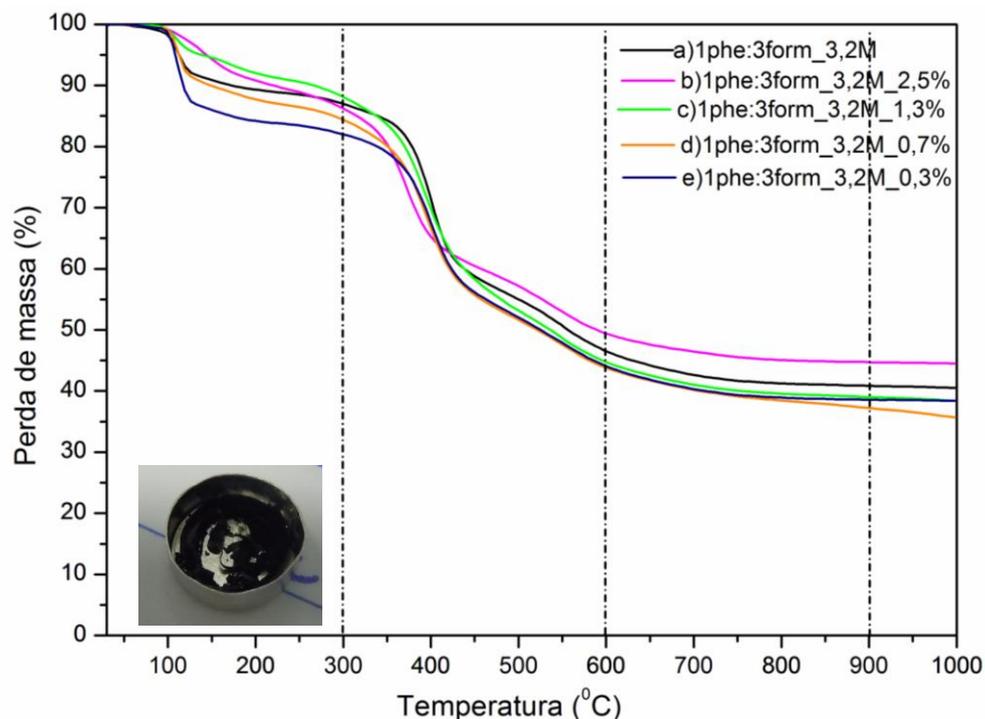


Figura 36 – TGA das amostras, com secagem a 50°C por 24 horas: a)resina pura 1phe:3form_3,2M; e com variação % NT: b) 1phe:3form_3,2M _2,5%; c)1phe:3form_3,2M_1,3%; d) 1phe:3form_3,2M _0,7% e e)1phe:3form_3,2M _0,3%.

Fonte: Da Autora.

Tabela 21- TGA dos nanocompósitos.

| Nomes das Amostras | Massa Residual % | | | |
|-----------------------|------------------|-------|-------|--------|
| | 300°C | 600°C | 900°C | 1000°C |
| 1phe:3form_3,2M_2,5% | 86,16 | 49,29 | 44,69 | 44,51 |
| 1phe:3form_3,2M_1,3% | 88,05 | 44,56 | 39,02 | 38,40 |
| 1phe:3form_3,2M_0,7% | 84,35 | 43,63 | 37,19 | 35,68 |
| 1phe:3form_3,2M_0,3% | 81,97 | 43,90 | 38,58 | 38,41 |
| 1 phe:3form_3,2M_pura | 86,94 | 46,33 | 40,86 | 40,54 |

Fonte: Da Autora.

As amostras com menores porcentagens de NT (até 1,3%) tem comportamentos parecidos com a amostra pura. Já a amostra

1phe:3form_3,2M_2,5% tem 10% a menos de perda de massa, se comparada a resina pura e 20% a menos se comparada a resina com 0,7%.

Estudos de Cui et al.³⁴ utilizaram MWNCT em quantidade aproximadamente 1% peso da resina fenólica pura (referência), e vários métodos de introdução destes MWCNT na resina: uma por MMF e duas amostras por PN (MWCNT-PN e MWCNT carboxilado-PN). As análises TGA destas amostras, feitas em atmosfera N₂ e com taxa de aquecimento de 15°C/min, tiveram como resultados de massa residual a 900°C, respectivamente, 50,4%, 50,9%, 51,5% e 53,4%.

Enquanto pode-se observar que a amostra 1phe:3form_3,2M_2,5%NT, que perde menos massa, fica com massa residual de 44,69% a 900°C, sendo bem próximo do resultado obtido por MWCNT-PN³⁴, de foram 51,5%.

As amostras de NCMP e da resina pura após terem passado por TGA, foram analisadas pela técnica de DRX, conforme figura 37.

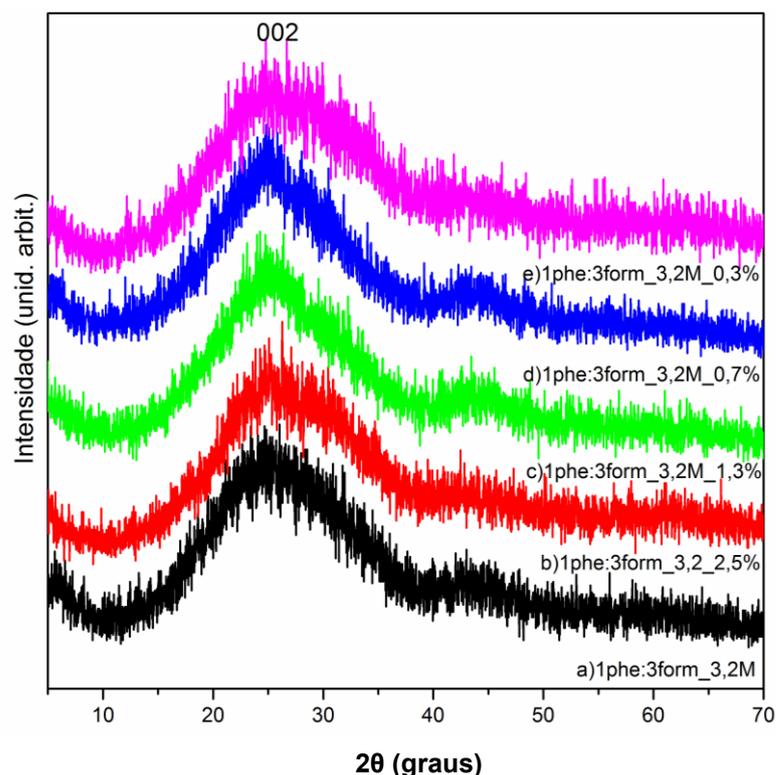


Figura 37 – DRX dos Resíduos de TGA, sendo: a) resina pura 1phe:3form_3,2M; b) 1phe:3form_3,2M_2,5%, c) 1phe:3form_3,2M_1,3%, d) 1phe:3form_3,2M_0,7%, e) 1phe:3form_3,2M_0,3%, todas as amostras com secagem prévia de 50°C por 24 horas.

Fonte: Da Autora.

Todos os DRX apresentaram perfis muito similares, com pico característico relativo à distância interplanar do grafite (d_{002}) “bastante alargado”, referente a materiais a base de carbono desordenado.

Assim como feito anteriormente, os dados dos DRX passaram pela deconvolução Lorentziana, e os resultados são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22- DRX dos nanocompósitos.

| Amostras | 2 θ (graus) | Largura a meia altura (rad) | d_{002} (Å) | L_c (Å) |
|----------------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------|
| 1phe:3form_3,2M | 26,2051 | 0,2423 | 3,489 | 6,66 |
| 1phe:3form_3,2M_2,5% | 27,1335 | 0,2435 | 3,378 | 5,86 |
| 1phe:3form_3,2M_1,3% | 25,815 | 0,1981 | 3,448 | 7,18 |
| 1phe:3form_3,2M_0,7% | 25,6432 | 0,2024 | 3,471 | 7,02 |
| 1phe:3form_3,2M_0,3% | 27,2805 | 0,2654 | 3,267 | 5,38 |

Fonte: Da Autora.

Estes resultados mostram que a amostra 1phe:3form_2,5% é mais próxima dos carbonos mais ordenados anisotrópicos ($\approx 3,354$ Å), tendo propensão ao ordenamento.

Os resíduos de carbono obtidos após as análises de TGA foram caracterizados por espectroscopia Raman. Os espectros Raman das destas amostras mostram a presença de duas bandas principais: uma banda em torno de 1600cm^{-1} , denominada de banda G e uma banda em torno de 1320cm^{-1} , denominada de banda D, com acoplamento da banda G com a D' conforme citado anteriormente.

As banda D e D' são associadas à desordem estrutural em vários materiais carbonosos (estrutura sp^2)¹.

Os espectros do conjunto de amostras com variação de %NT são mostrados na Figura 38.

A Tabela 23 traz as posições das bandas D e G juntamente com suas áreas e razões I_D/I_G , sendo que o comportamento da amostra com 1phe:3form_3,2M_2,5% é a mais similar ao dos NT funcionalizados com APTES.

Tabela 23- Razões I_D/I_G das amostras com NT, comparadas com a resina pura e com os NT oxidados e com APTES.

| Nomes das Amostras | Posição da Banda D | Área da Banda D | Posição da Banda G | Área da Banda G | Razão I_D/I_G |
|----------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| NTox+APTES | 1325,48 | 10,43 | 1582,58 | 6,36 | 1,639937 |
| 1phe:3form_3,2M pura | 1326,68 | 22,65 | 1588,93 | 9,93 | 2,280967 |
| 1phe:3form_3,2M_2,5% | 1329,24 | 16,49 | 1595,58 | 8,78 | 1,878132 |
| 1phe:3form_3,2M_1,3% | 1324,88 | 25,51 | 1594,84 | 8,52 | 2,994131 |
| 1phe:3form_3,2M_0,7% | 1324,69 | 48,75 | 1592,35 | 15,04 | 3,241356 |
| 1phe:3form_3,2M_0,3% | 1327,96 | 11,8 | 1598,53 | 5,65 | 2,088496 |

Fonte: Da Autora.

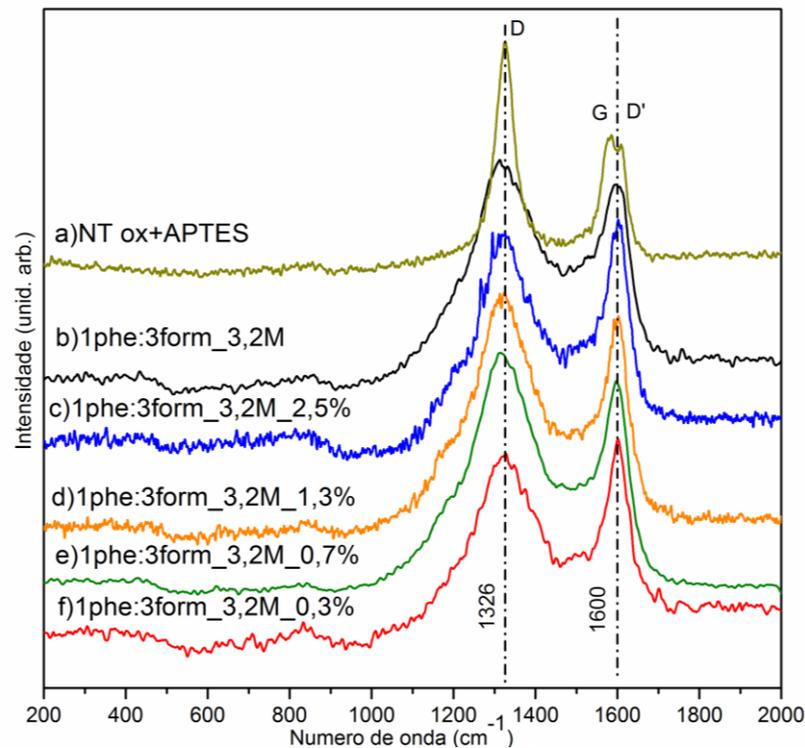


Figura 38 –Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) a) NT oxidados e com APTES; com os Resíduos de TGA: b) resina pura 1phe:3form_3,2M; c) 1phe:3form_3,2M_2,5%, d) 1phe:3form_3,2M_1,3%, e) 1phe:3form_3,2M_0,7%, f) 1phe:3form_3,2M_0,3%, sendo todas as amostras com NT com secagem prévia de 50°C por 24 horas.

Fonte: Da Autora.

Baseados nos resultados de FT-IR, TGA, DRX e Raman para os NCMP, confirmam que o NCMP 1phe:3form_3,2M_2,5% é o mais viável para utilizações com relação a resistência térmica, inclusive propenso a grafitação, por apresentar estrutura mais ordenada (razão I_D/I_G) e planos interplanares próximas aos dos carbonos mais ordenados anisotrópicos. Há indícios de ter maior resistência mecânica, já que os testes comprobatórios serão feitos futuramente, sendo um material interessante para maiores estudos em aplicações de alto desempenho.

3 CONCLUSÕES

Foi realizada a síntese e a caracterização de diferentes amostras da resina fenólica fenol:formaldeído a partir de uma reação de polimerização catalisada por ácido. Neste caso, verificou-se que o excesso de formaldeído proporcionou a obtenção de amostras de resina do tipo novalaca com maior estabilidade térmica, com destaque para a amostra 1phe:3form_3,2M. Além disso, verificou-se nesta amostra uma boa capacidade de grafitização e, conseqüentemente, uma menor probabilidade de emissão de fumaça a altas temperaturas.

Nanocompósitos utilizando a resina fenólica em destaque e nanotubos de carbono (NT) em diferentes quantidades foram obtidos e caracterizados, os quais mostraram que maiores quantidades de NT proporcionam amostras com maior estabilidade térmica frente à resina fenólica pura.

Além disso, verificou-se que os resíduos de carbono obtidos após a análise de TGA, tanto para a resina fenólica pura quanto para o nanocompósito desta resina com NT, apresentaram amostras com características estruturais próximas ao grafite, sendo portanto uma amostra de carbono com bom grau de organização.

Finalmente, os materiais estudados apresentaram características interessantes que permitem qualificá-los como potenciais para diferentes aplicações na área tecnológica, bem com a aplicação como material para proteção térmica.

3.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ficam para próximas etapas de trabalho, as seguintes sugestões:

- a) repetir os ensaios para confirmação dos resultados, melhorando a dispersão dos NT;
- b) comprovar a microestrutura através de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- c) fazer a RMN (Ressonância Magnética) dos NCMP para quantificação dos NT que entraram na rede;
- d) diminuir a espessura dos monólitos e/ou tentar novamente fazer os filmes;
- e) verificar se as modificações estruturais causam defeitos no nanocompósito, e se são provocados pela incorporação dos NT;
- f) analisar a possibilidade de se utilizar *buckypapers* (filmes de NT);
- g) determinar do tempo de gel pela norma ASTM D2471-99 (“*Hot Plate Test*”) onde se misturam todos os reagentes da composição da resina termorrígida até o ponto onde se inicia a solidificação do produto, em condições semelhantes às de uso ou através de termopar ou pico exotérmico⁵;
- h) estudar o retardo da chama;
- i) analisar a flamabilidade conforme norma UL-94, classificando-os como v-0, v-1 e v-2;
- j) fazer o teste de LOI – *Limit Oxygen Index* para determinar a TRRF – Tempo Requerido de Resistência ao Fogo, para revestimento térmico;
- k) verificar possibilidades quanto ao uso deste material de ponta, como desenvolvimento de novos materiais para uso aeroespacial, CPV ou com uso em refratários.

REFERÊNCIAS

- 1 LACERDA, K. A. **Materiais Compósitos Baseados em Nanotubos de Carbono para o Setor Aeroespacial**. 2010. 169p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais da Redemat – Rede Temática em Engenharia de Materiais UFOP-CETC-UEMG), Ouro Preto, 2010. Disponível em: <http://www.tede.ufop.br/tde_arquivos/2/TDE-2012-03-14T133844Z-705/Publico/REDEMAT%20-%20Tese%20-%20Kassio%20Andre%20Lacerda.pdf>. Acesso em: 1 nov. 2014.
- 2 SEITO, A. I. et al. **A Segurança contra Incêndio no Brasil**. São Paulo: Projeto Editora, 2008. Disponível em: <http://www.corpodebombeiros.sp.gov.br/novo/Downloads/aseguranca_contra_incendio_no_brasil.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2014.
- 3 KASHIWAGI, T. et al. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration. **Polymer** v. 46, p. 471-481, 2005. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0032386104010791/1-s2.0-S0032386104010791-main.pdf?_tid=2010a94e-c815-11e4-bfbb-00000aacb362&acdnat=1426095558_cb33a3d083cb94f48fba8e7706eda1c3>. Acesso em: 27 dez. 2012.
- 4 ROSZEK, B.; JONG, W.H.de; GEERTSMA, R.E. **Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices**. RIVM report 265001001/2005. Disponível em: <<http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/7265/1/265001001.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2014.
- 5 BORGES, S. G. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novalaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. 2004. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/29362/000456883.pdf?sequence=1>>. Acesso em 27 dez. 2012.
- 6 BOTELHO, E. C. **Processamento e caracterização de Compósitos de Resina Fenólica com Nanotubos de Carbono com Aplicações Aeroespaciais**. 2011. 180f. Tese (Livre-Docência) – Faculdade de Engenharia, UNESP, Guaratinguetá, 2011. Disponível em: <http://base.repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/106719/botelho_ec_id_guara.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 27 set. 2014.
- 7 MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1991.
- 8 CAI, M. **Efecto Interfases en Material Compuesto CNT-Epoxy: Propriedades Mecánicas**. 2011/2012. 94f. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Ciencia e Ingenieria de Materiales e Ingenieria Química, Universidad Carlos III, Madrid, 2011/12. Disponível em: <<http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/16080/Proyecto%20de%20carrera-Ming%20Cai.pdf?sequence=1>>. Disponível em: 14 jan. 2014.
- 9 BORBA, R. T.; LEBRÃO, G. W. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. Escola de Engenharia de Mauá. [20--]. Disponível em: <www.maua.br/arquivos/index/h/a683a85dd2eb6cc0be2cbad8d68458c8>. Acesso em: 27 dez. 2012.
- 10 MENDES, C. L. **Estudo Teórico sobre Perfis Formados a Frio em Situação de Incêndio**. 2004. 160p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2004. Disponível em: <http://web.set.eesc.usp.br/static/data/producao/2004ME_CristianeLopesMendes.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2014.
- 11 WANG, X. et al. Intumescent Flame Retardant TPO Composites: Flame Retardant Properties and Morphology of the Charred Layer. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 124, p. 2071-2079.

May/2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.35253/abstract>>. Acesso em: 27 dez. 2012.

12 GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspecto do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Jan/Mar. 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281998000100005&script=sci_arttext>. Acesso em: 27 dez. 2012.

13 CALLISTER JR, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

14 BITENCOURT, C.S., PANDOLFELLI, V.C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**. v.59, p.1-26, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n349/a02v59n349.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2014.

15 ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. Tradução. 4. ed. Porto Alegre: Artmed Editora S/A (Bookman), 2008.

16 STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry- An Introduction**. 3. ed. New York : Oxford University Press, 1999.

17 BLASS, A. **Processamento de Polímeros**. 2 ed. Florianópolis: Editora da UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.

18 WANDERLEY, B. L. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Fenol-Formaldeído Reforçados com Argila Montmorilonita**. 2010. 123p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia, USP, Lorena, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-26092012-145758/pt-br.php>>. Disponível em: 27 dez. 2012.

19 BOTELHO, E. C. et al. Viscoelastic Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes into Phenolic Resin. **Materials Research**, São Carlos, v. 16, n.4, p.713-720, Jul/Aug. 2013. Epub Mar. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000400004>. Acesso em: 27 dez. 2012.

20 KNOP, A; PILATO, L.A.; GARDZIELLA, A. **Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. Germany: Springer, 1999.

21 BERTHOLDO, Roberto. **Síntese e Caracterização de Novas Formas de Carbono Obtidas a Partir da Pirólise de Precursores Poliméricos Incorporados em Vidros Porosos**. 2001. 155f. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2001.

22 FERREIRA, C. I. **Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e Propriedades**. 2008. 85f. Dissertação (Pós Graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/14372/000664866.pdf?>>. Acesso em: 28 out. 2014.

23 JESUS, C. R. N. **Preparação e Caracterização de Carbono Polimérico Vítreo a Partir de Resina Resol e Modificação com Íons Metálicos**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-19082009-133738/pt-br.php>>. Acesso em: 13 fev. 2014.

24 IJIMA, S.. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991. DOI:10.1038/354056a0. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/pdf/354056a0.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2014.

25 OSSWALD, S. et al. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. **Elvesier**, v.402, p.422-427, feb. 2005. Issues 4-6. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.12.066.

Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404019785>>. Acesso em: 15 fev. 2014.

26 MA, P. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Elsevier**, v. 41, p.1345-1367, 2010. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10002009>> Acesso em: 27 dez. 2012.

27 CHOUDHARY, V.; GUPTA, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: SIVA, Y. **Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites**. ISBN 978-953-307-498-6. Croatia: Intech, 2011. Chapter 4, p.65-90. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books/authors/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>>. Acesso em:27 jan. 2014.

28 SILVA, C. A. **Purificação e Caracterização de Nanotubos de Carbono para Utilização como Suporte de Catalisadores em Eletrodos de Células a Combustível**. 2006. 78f. Tese (Departamento de Química Inorgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/capitalhumano/arquivos/prh34/cristiane-abrantes-da-silva_prh01_ufrj-iq_g.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2014.

29 LU, L. et al. Carbon Nanotubes Engineering Assisted by Natural Biopolymers. In: SIVA, Y. **Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites**. ISBN 978-953-307-498-6. Croatia: Intech, 2011. Chapter 2, p.15-34. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/carbon-nanotubes-engineering-assisted-by-natural-biopolymers>>. Acesso em:27 jan. 2014.

30 HONG, K. B. et al. Production of High Purity Multi-Walled Carbon Nanotubes From Catalytic Decomposition of Methane. **Journal of Natural Gas Chemical**, v.15, p.266-270, dec. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995307600048#>>. Acesso em 01 nov. 2014.

31 WEPASNICK, K. A. et al. Surface and Structural Characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. Science Direct. **Carbon**, v. 49, p.24-36, 2011. Disponível em: <<http://pages.jh.edu/chem/fairbr/Publications/Carbon%20paper%202011.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2014.

32 JIA, Z. et al. Production of Short Multi-walled Carbon Nanotubes. **Carbon**, v.37, p.903-906, 1999. Disponível: < http://ac.els-cdn.com/S0008622398002292/1-s2.0-S0008622398002292-main.pdf?_tid=3a6e2230-9679-11e4-b44f-00000aacb35d&acdnat=1420640994_c435252fdea0129d40557a62c87da846>. Acesso em: 28 out. 2014.

33 YU, H. et al. Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin. **Polymer**, v.52, p.4891-4898, 2011. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111006616>>. Acesso em: 27 dez. 2012.

34 CUI, J. et al. Phenolic Resin-MWNT Nanocomposites Prepared through an *in situ* Polymerization Method. **Polymer Journal**, The Society of Polymer Science, Japan, v.40, n.11, p.1067-1073, jul/aug. 2008. DOI:10.1295/polymj.PJ2008118. Disponível em: < <http://www.nature.com/pj/journal/v40/n11/abs/pj2008169a.html>>. Acesso em: 20 ago. 2014.

35 CHOI E.S.et al. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. **Journal of Applied Physics**. v.94, n.9, p.6034-6039, nov. 2003. DOI 10.1063/1.1616638. Disponível em:< <http://lmm.gatech.edu/pdf/2003applied%20physics%20paper.pdf> >. Acesso em: 27 jan. 2014.

36 BIERCUK, M.J. et al. Carbon Nanotube Composites for Thermal Management. **Applied Physics Letters**, v.80, p.2767, may. 2002. Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0205/0205418.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2014.

37 BRYNING M.B. et al. Thermal Conductivity and Interfacial Resistance in Single-Wall Carbon Nanotube Epoxy Composites. **Applied Physics Letters**, v.87, 2005. DOI:10.1063/1.2103398. Issue

16. Disponível em: < http://www.physics.upenn.edu/yodhsoftmattergroup/pubs/2005/APL_2005.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2014.
- 38 KRIVOKORYTOV, E.V, GUR'EV, A. G., POLYAK, B.I.. High-carbon binders in refractories and corrosion-resistant ceramics technology (a review). **Glass and Ceramics (Steklo I Keramika)**, v.55, p.144-147, may/jun 1998. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02694727#page-1> >. Acesso em: 20 ago. 2014.
- 39 DONNET, J.B.; EHRBURGER, P. Carbon-fiber in polymer Reinforcement. **Carbon**, v.15, n.3, p.143-152, 1977. DOI:10.1016/0008-6223(77)90047-1. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/0008622377900471/1-s2.0-0008622377900471-main.pdf?_tid=161aceec-9e6c-11e4-9ece-00000aacb361&acdnat=1421514959_d9eb16c34431a3e98302d5c080e3fb5f>. Acesso 13 fev. 2014.
- 40 MONTEIRO, G. M. M. **Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho: Construção de uma Base de Dados de Espectros**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007. Disponível em: < <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137461902/Tese%20Final%20de%20Mestrado.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2014.
- 41 CUESTA, A.et al. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2875-2879, 1998. DOI:10.1039/A805841E. Disponível em:< <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1998/JM/a805841e#!divAbstract>>. Acesso em: 13 fev. 2014.
- 42 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006.
- 43 LOBO, A. O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Rev. Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.24, n.2, p.98-103, 2005. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/99/99>> . Acesso em: 28 out. 2014.
- 44 MANSOR, N. B.T. et al. Chemically Modified Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT) with Anchored Acidic Groups. **Sains Malaysiana**, v.41 (5), p.603-609, 2012. Disponível em: < http://www.ukm.my/jsm/pdf_files/SM-PDF-41-5-2012/12%20Nuruzatulifah.pdf >. Acesso em: 20 ago. 2014.
- 45 YUDIANTI, R. et al. Analysis of Functional Group Sited on Multi-Wall Carbon Nanotube Surface. **The Open Materials Science Journal**, v.5, p.242-247, 2011. Disponível em: < <http://benthamopen.com/contents/pdf/TOMSJ/TOMSJ-5-242.pdf> >. Acesso em: 20 ago. 2014.