

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo
Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**

Sandro Gasparetto Borges

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo
Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**

Sandro Gasparetto Borges
Bacharel Químico,

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2004

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (orientador) – PPGEM/UFRGS

Prof. Dra Maria Madalena de Camargo Forte – PPGEM/UFRGS

Prof. Dra. Sandra Einloft (LOR) - PUC/RS

Prof. Dr. Sandro Campos Amico – DEMEC/PR

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e acabe provando o contrário”.
(Albert Einstein 1897-1956)

Dedico esta obra a Deus, a minha família e a todos os alquimistas, pesquisadores e simpatizantes da ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, detentor de todo o conhecimento, pela oportunidade de compreender um pouco melhor a grandiosidade deste universo e seu comportamento.

A meus pais, que me deram a vida e me apoiaram em todas as situações do cotidiano.

Ao professor Carlos Arthur Ferreira pela disposição e interesse em orientar-me neste trabalho e pelo seu estímulo, dedicação e esforço proporcionado.

Aos Professores Maria Madalena de Camargo Forte e Raquel Mauler pelas valiosas contribuições.

Aos colegas Daniel Kersting, Vinícius de Andrade, Flávia Monteiro, Maria Teresa Campezo, Miguel Bastos, Franco Amado, Giovani Rosa, Maria Denise, Fabrício Celso, Vinícius Veronese, Jones de Andrade e Débora Bertolazzi pelas sugestões e outras observações importantes.

Aos alunos de iniciação científica, Misael Schleger, Adriana Feurharmel, Jéferson Machado pelo interesse e dedicação ao trabalho desenvolvido.

Aos voluntários Rafael Trindade e Carla Bianchini pelo interesse, pelo tempo disponibilizado e pelo ótimo trabalho realizado.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CNPq, CAPES pelo suporte técnico e financeiro.

Enfim, a todos que colaboraram positivamente ou negativamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e gratidão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 RESINAS FENÓLICAS.....	5
3.1.1 Histórico	5
3.1.2 Síntese de Resinas a Base de Fenol e Formaldeído.....	7
3.1.2.1 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Alcalinas - Resol	11
3.1.2.2 Reações de Cura de Resinas do Tipo Resol.....	14
3.1.2.3 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Ácidas - Novolaca	15
3.1.2.4 Reações de Cura de Resinas do Tipo Novolaca	18
3.1.2.5 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Especiais.....	19
3.1.3 Estabilidade.....	20
3.1.4 Propriedades.....	21
3.1.5 Aplicações.....	25
3.2 COMPÓSITOS	27
3.2.1 Introdução	27
3.2.2 Seleção de Compósitos	29
3.2.3 Propriedades dos Compósitos	31
3.2.4 Resinas Poliméricas em Compósitos.....	34
3.2.5 Processos Industriais Envolvendo Compósitos	36

3.2.6	Aplicações de Compósitos.....	36
3.3	O PROCESSO DE PULTRUSÃO	38
3.3.1	Introdução	38
3.3.2	Características dos Materiais Pultrudados.....	40
3.3.3	Vantagens e Desvantagens do Processo de Pultrusão.....	41
3.3.4	Condições Operacionais do Processo	43
3.3.5	Penetração no Mercado e Aplicações	45
3.3.6	Processo de Pultrusão Envolvendo Resinas Fenólicas.....	46
3.3.7	Importância da Utilização de Resinas Fenólicas em Pultrusão	50
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1	SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS.....	53
4.1.1	Materiais e Equipamentos.....	53
4.1.2	Síntese de Resinas Fenólicas Líquidas	55
4.1.3	Considerações Gerais.....	56
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS	57
4.2.1	Determinação do pH	57
4.2.2	Colorimetria.....	58
4.2.3	Determinação de Solubilidade	58
4.2.4	Viscosimetria.....	58
4.2.5	Determinação do Tempo de Gel.....	58
4.2.6	Determinação de Curvas Isotérmicas Utilizando um Termopar.....	59
4.2.7	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	60
4.2.8	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	60
4.2.9	Termogravimetria - Análise Termogravimétrica (TGA)	60
4.2.10	Flamabilidade – Teste de Queima Vertical	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS	62
5.1.1	Influência do Catalisador no pH da Reação de Polimerização	62
5.1.2	Análise de Cores das Resinas Fenólicas.....	63
5.1.3	Solubilidade de Resinas Fenólicas em Solventes Polares e Apolares	66

5.1.4	Viscosimetria.....	67
5.1.4.1	Variação da Viscosidade em Função do Tempo de Reação.....	68
5.1.4.2	Variação da Viscosidade em Função do Tempo de Bancada.....	70
5.1.5	Determinação do Tempo de Gel – Método “Hot-Plate”.....	72
5.1.6	Determinação do Tempo de Gel Utilizando um Termopar.....	74
5.1.7	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	76
5.1.7.1	Resinas Fenólicas Novolaca e Resol.....	77
5.1.7.2	Agente de Cura - Hexamina.....	79
5.1.7.3	Agente de Cura – Mistura de Hexamina e Resorcinol.....	80
5.1.7.4	Agente de Cura - GP® 012G23.....	81
5.1.8	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	82
5.1.9	Análise Termogravimétrica de Resinas Fenólicas.....	87
5.1.10	Teste de Queima Vertical.....	90
6	CONCLUSÕES.....	92
7	TRABALHOS FUTUROS.....	95
8	BIBLIOGRAFIA.....	97
	ANEXO 1.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas da reação entre o fenol e o formaldeído segundo Freeman e Lewis [21].	8
Figura 2. Reação entre o fenol e o formaldeído em diferentes concentrações e pH [24].	9
Figura 3. Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas. (A) Reação de adição eletrofílica; (B) Reação de substituição eletrofílica.	10
Figura 4. Efeito do pH no tempo de início da reação de policondensação de resinas fenólicas do tipo resol e novolaca à temperatura de 120 ^o C [31].	14
Figura 5. Mecanismo de formação de um pré-polímero fenólico do tipo novolaca. (A) Protonação do grupo carbonila do metileno glicol; (B) Mecanismo de Substituição Eletrofílica Aromática na posição orto.	16
Figura 6. Formação de um intermediário da reação entre o fenol e o formaldeído cujas substituições metilênicas entre os anéis aromáticos se encontram nas posições orto-orto do anel.	17
Figura 7. Mecanismo de reação para a formação da hexametiltetramina (HMTA) [18]. A reação é reversível mediante a adição de calor.	19
Figura 8. Variação da resistência a tração, compressão e flexão de resinas fenólicas em função da temperatura [45].	24
Figura 9. Variação do módulo de tração, compressão e flexão de resinas fenólicas em função da temperatura [45].	24
Figura 10. Densidade ótica de resinas fenólicas, epóxi e poliéster conforme norma ASTM E 662-95 [46].	25
Figura 11. Exemplos de compósitos. (a) Plástico reforçado com fibra de vidro; (b) Ferrita e Cementita; (c) Palha e barro [46].	27
Figura 12. Resistência à tração de vários materiais em função de sua densidade [47].	28
Figura 13. Resistência mecânica de plásticos reforçados e outros materiais. [48].	32
Figura 14. Módulo de elasticidade de plásticos reforçados e outros materiais. [48].	32

Figura 15. Expansão térmica de plásticos reforçados e outros materiais [48].	33
Figura 16. Massa específica de plásticos reforçados e outros materiais [48].	33
Figura 17. Esquema ilustrativo do processo de pultrusão [46].	39
Figura 18. Perfis normalmente produzidos pelo processo de pultrusão [53].	41
Figura 19. Comportamento esperado da variação de viscosidade em função da temperatura de uma resina fenólica no interior de uma matriz aquecida [54].	48
Figura 20. Comportamento de uma resina termorrígida no interior de uma matriz aquecida.	50
Figura 21. Exemplo de um perfil fenólico tipo I produzido pelo processo de pultrusão utilizando uma resina comercial do tipo resol.	52
Figura 22. Modelo esquemático do equipamento utilizado em laboratório para a produção de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca.	54
Figura 23. Cor das resinas fenólicas em estudo sem a adição de agentes de cura aquecidas a 100 ^o C por 15 minutos. (A) Resina comercial GP® 652D79. (B) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico.	64
Figura 24. Cores obtidas para as diferentes resinas fenólicas curadas em um banho térmico a 130 ^o C por 60 minutos. (A) novolaca/Ac.Oxálico-10%HMTA; (B) novolaca/Ac.Oxálico-10%HMTA/Resorcinol; (C) novolaca/Ac. Sulfúrico-10%HMTA; (D) novolaca/Ac.Sulfúrico-10%HMTA/Resorcinol; (E) Resol comercial GP® 652D79-0,5%Ag.Cura GP® 012G23-0,3%Desmoldante.	65
Figura 25. Variação da viscosidade em função do tempo de reação para a síntese de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca na temperatura entre 95 e 100 ^o C. (●) novolaca catalisada com ácido oxálico; (■) novolaca catalisada com ácido sulfúrico.	69
Figura 26. Influência da velocidade da adição do catalisador (ácido sulfúrico) no decorrer da reação de condensação na temperatura entre 95-100 ^o C. (◆) adição lenta; (■) adição média; (▲) adição rápida.	70
Figura 27. Variação da viscosidade em função do tempo das resinas fenólicas estudadas à 25 ^o C. (☆) Resol comercial; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (△) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (■) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (▲) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol.	71

Figura 28. Tempo de gel em função da temperatura para as resinas fenólicas estudadas. (■) Resol comercial; (▲) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (◆) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (●) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (✱) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol.	73
Figura 29. Curvas exotérmicas obtidas para as resinas fenólicas em estudo de acordo com o método proposto por Sumerak e Martin [69]. (✱) Resol comercial; (◆) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (▲) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (○) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol; (-) Linha de base à temperatura 130 ⁰ C.	74
Figura 30. Espectro de Infravermelho de resinas fenólicas: (a) Resina resol comercial GP® 652G79 combinada com 0,5% de agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante. (b) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico e combinada com 10% de HMTA.	77
Figura 31. Estrutura cíclica do HMTA (C ₆ H ₁₂ N ₄).	79
Figura 32. Espectro de infravermelho do HMTA (C ₆ H ₁₂ N ₄).	80
Figura 33. Espectros de infravermelho para (a) HMTA, (b) Resorcinol e (c) mistura de HMTA com o resorcinol.	81
Figura 34. Espectros de infravermelho para (a) resina resol comercial GP® 652G79. (b) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico e combinada com 10% de HMTA; (c) agente de cura GP® 012G23.	82
Figura 35. DSC das resinas fenólicas obtidas por Ma et al. [43]. (A) Resina novolaca curada com 10% de HMTA. (B) Resina resol curada com 5% de ácido para-tolueno-sulfônico.	84
Figura 36. DSC da resina fenólica comercial GP® 652G79 curada com 0,5% do agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante.	85
Figura 37. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de HMTA.	85
Figura 38. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de HMTA.	86
Figura 39. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de mistura HMTA e resorcinol.	86
Figura 40. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de mistura HMTA e resorcinol.	87

Figura 41. Termograma das diferentes resinas fenólicas analisadas. (⊕) Resol comercial; (○) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (●) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (■) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de velocidades da reação entre o fenol e o formaldeído segundo Freeman, Lewis, Zavitsas e Beaulieu.....	8
Tabela 2. Resistência térmica e temperatura de transição vítrea (Tg) de algumas resinas termorrígidas [18].	22
Tabela 3. Comparação de algumas propriedades térmicas, físicas e químicas de resinas fenólicas e poliéster [44].	23
Tabela 4. Resistência química de resinas fenólicas e poliéster [44].	23
Tabela 5. Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos [48], [49], [50].	35
Tabela 6. Principais características dos materiais pultrudados [52].	40
Tabela 7. Solubilidade de resinas fenólicas sem agente de cura em vários solventes	66
Tabela 8. Tempo de início da reação de cura das resinas fenólicas em estudo.	75
Tabela 9. Variação da massa de resinas fenólicas em função da temperatura e seus respectivos teores de sólidos.	89

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

HMTA – Hexa metil tetra amino (hexamina)

GP[®] - Marca Registrada da Georgia Pacific Inc.

V – Velocidade de reação.

k – Constante de velocidade.

[p⁻] – Concentração do ânion do componente fenólico.

[F] – Concentração do formaldeído que não reagiu.

SEC – Size Exclusion Chromatography

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

Izod – Teste de Impacto

GRP – Glass Reinforced Polymer

FRP – Fiber Reinforced Polymer

SPI - Sociedade da Indústria Plástica

ASPLAR - Associação Brasileira do Plástico Reforçado

RESUMO

Neste estudo foram investigadas as reações de síntese e cura de resinas fenólicas líquidas que são empregadas na fabricação de perfis reforçados com fibra de vidro utilizando o processo de pultrusão. Reações químicas envolvendo o fenol e o formaldeído foram realizadas em laboratório com o objetivo de produzir resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca cuja viscosidade fosse em torno de 700-2000 mPa.s variando-se o tipo de catalisador ácido e o agente de cura. As resinas fenólicas obtidas foram submetidas a análises por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), Colorimetria, Viscosimetria, Tempo de Gel, Tempo de cura e Flamabilidade. Além disto, também foram avaliadas a reatividade e a processabilidade destas resinas. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles adquiridos para uma resina fenólica comercial do tipo resol. Verificou-se que as resinas novolacas produzidas neste trabalho são mais estáveis quimicamente do que a resol comercial. Além disto, as resinas novolacas obtidas apresentaram a gelificação em um período de tempo menor, favorecendo assim, o aumento na velocidade da reação de cura destas resinas. A análise por TGA mostrou que as resinas novolacas possuem estabilidade térmica e temperatura máxima de degradação superior à resina comercial empregada tornando-as mais adequadas para serem utilizadas no processo de pultrusão. O teste de flamabilidade mostrou que ambas resinas são auto-extinguíveis, correspondendo às especificações da norma UL-94. Através dos resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que é possível desenvolver resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca de baixo custo, que atendem as exigências do mercado nacional e que são adequadas ao processo de pultrusão.

ABSTRACT

The synthesis and cure reactions of liquid state phenolic resins used in the production of profiles reinforced with glass fiber using the pultrusion process has been investigated. Chemical reactions involving phenol and formaldehyde were carried out at the laboratory with the aim of producing liquid state novolac type phenolic resins whose viscosity was about 700-2000 mPa.s varying the acid catalyst type and the cure agent. The phenolic resins were submitted to analyses of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Colorimetry, Viscosimetry, Gel Time, Curing Time and Flamability. Besides, the reactivity and the processability of these resins were also investigated. The results were compared with those acquired for a commercial resol type phenolic resin. It was verified that the novolac resins obtained in this work are chemically stabler than the commercial resol. Also, the liquid state novolac type phenolic resins completed its gelification reaction in a smaller time, increasing, therefore, the cure reaction rate of these resins. The TGA analysis showed that the novolac resins possess higher thermal stability and maximum temperature of degradation than the commercial resin which assures its use in the pultrusion process. The flamability test showed that both resins are self-extinguishing, complying with the specifications of the UL-94. Through the results obtained in this work, it is possible to develop liquid state novolac type phenolic resins with low cost, which attends the demands of the national markets and is proper to the pultrusion process.

1 INTRODUÇÃO

O processo de pultrusão é um processo industrial contínuo de fabricação de perfis compostos por fibra de vidro ou de carbono e resina polimérica. Este processo baseia-se na orientação de uma série de fios de fibra que são impregnados por uma resina termorrígida e são direcionados para o interior de um molde aquecido ao mesmo tempo em que é aplicada uma força de tracionamento sobre o perfil pré-moldado. A resina termorrígida reage quimicamente quando aquecida iniciando a reação de cura de natureza exotérmica e provocando a solidificação do produto na forma desejada. Entre as resinas empregadas atualmente neste processo estão as do tipo éster-vinílicas, epoxi, poliéster e as fenólicas.

Resinas fenólicas são produzidas através da reação química entre o formaldeído e o fenol ou qualquer um de seus derivados. As estruturas obtidas dependem fundamentalmente da razão molar entre estes dois componentes, do pH da reação, do tipo de catalisador (ácido ou básico) e da temperatura da síntese. Basicamente, as resinas fenólicas estão divididas em dois grandes grupos: novolacas e resóis, ambas curadas a temperaturas que variam de 130-170⁰C dependendo do tipo do agente de cura (ácido ou básico) empregado.

As propriedades mecânicas, físicas e químicas de resinas fenólicas do tipo resol e novolaca quando curadas são praticamente as mesmas. A principal diferença está na estrutura molecular do pré-polímero. Resinas do tipo resol apresentam massa molar mais baixa que as novolacas e curam sob alta temperatura com ou sem a ajuda de um ácido forte como agente de cura. O teor de sólidos é menor do que 75% devido à presença do grupo metilol ligado ao anel aromático. Para as resinas do tipo novolaca, a massa molar do pré-polímero é mais elevada do que as resóis, não apresentam nenhum grupo metilol ligado ao anel aromático e são curadas mediante a adição de um agente de cura alcalino, geralmente hexametiltetramino também conhecido como hexamina (HMTA).

O processo de pultrusão envolvendo resinas fenólicas do tipo resol, por exemplo, gera uma quantidade massiva de vapor de água decorrente da reação de policondensação sofrida pela resina que está impregnada nos fios de fibra de vidro ou de carbono. Este vapor produz uma pressão interna muito elevada na matriz o que leva a instabilidade do processo de pultrusão, especialmente a altas velocidades de processamento. Isto também causa a formação de uma série de vacúolos na parte interna do perfil pultrudado o que diminui grandemente a sua resistência mecânica. Da mesma forma, a resina fenólica não consegue realizar a sua reação de cura eficientemente, comprometendo o aspecto final do produto, tornando-o muito frágil. Além disso, a utilização deste tipo de resina catalisada com ácidos fortes tende a corroer o interior da matriz e demais partes do equipamento. Consequentemente há um aumento significativo dos custos de manutenção e reposição de peças. Por esta razão, a utilização do processo de pultrusão envolvendo resinas fenólicas do tipo resol é muito mais complicada do que qualquer outra resina termorrígida.

Resinas líquidas do tipo novolaca apresentam algumas vantagens frente as resóis e por isso podem ser empregadas no processo de pultrusão minimizando a maioria dos problemas de processamento. A grande vantagem é o fato de que os agentes alcalinos utilizados para a reação de cura não corroem o interior da matriz e as demais partes do equipamento que geralmente são feitas de aço. A temperatura de processamento é relativamente mais baixa, o que diminui os gastos com energia e a resina apresenta uma vida de bancada superior, pois é mais estável à temperatura ambiente quando combinada com o agente de cura. Isto facilita o processamento, pois não ocorrem mudanças abruptas de viscosidade no decorrer do tempo. Além disto, a quantidade de vapor gerado durante o processo é inferior aquela liberada pela resina do tipo resol, devido a menor quantidade de água formada durante a reação. Consequentemente, a pressão interna da matriz a altas temperaturas é menor o que facilita a produção de perfis de boa qualidade com excelente desempenho mesmo a velocidades elevadas.

O desenvolvimento de uma resina fenólica líquida que possa ser aplicada no processo de pultrusão é justificado pela necessidade de atender a certos critérios de segurança contra a chama e a emissão de fumaça em caso de incêndio, mas que

são difíceis de serem atingidos com o emprego de outras resinas convencionais. Desta forma, é possível atender plenamente as exigências nacionais e internacionais de segurança de grandes empresas do ramo da construção civil, dos transportes, petrolífero, marítimo entre outras.

No Brasil, poucas empresas utilizam o processo de pultrusão para a fabricação de perfis reforçados com fibra de vidro. Além disto, o uso de resinas fenólicas neste processo é extremamente limitado, pois ainda não há uma tecnologia nacional definitiva no desenvolvimento destas resinas o que exige a sua importação, tornando o processo caro e muitas vezes inviável economicamente. Por esta razão se decidiu produzir resinas fenólicas de baixo custo que atendem às exigências do mercado nacional além de serem aplicadas no processo de pultrusão.

Pesquisas realizadas anteriormente no Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAPOL/UFRGS) demonstram a viabilidade do processo a nível nacional (incluídos em duas dissertações de mestrado, apresentação de trabalhos e seminários em congressos científicos e dois projetos de pesquisa) e estudos atuais mostram que é possível desenvolver diferentes tipos de resinas fenólicas que atendem plenamente aos requisitos básicos deste processo.

Neste trabalho, foram desenvolvidas quatro resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca, variando o tipo de catalisador ácido e o tipo de agente de cura. Estas resinas foram comparadas com uma resol comercial a fim de verificar a sua reatividade, processamento e desempenho frente à chama.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca que atendem aos requisitos básicos do processo de pultrusão na fabricação de perfis reforçados com fibra. Para tal, se deseja sintetizar resinas fenólicas com viscosidade entre 700 e 2000 mPa.s; tempo de gel e tempo de cura inferior a 100 segundos; temperatura máxima de cura que não ultrapasse 200⁰C; liberação de componentes voláteis durante a reação de cura mínima e que seja resistente à chama. Também é objetivo deste trabalho, caracterizar as resinas novolacas produzidas e apresentar um estudo comparativo de reatividade, processamento e resistência à chama com uma resina fenólica comercial do tipo resol.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 RESINAS FENÓLICAS

3.1.1 Histórico

O estudo e desenvolvimento de resinas fenólicas teve seu início no ano de 1872 por intermédio de A. Von Bayer [1] enquanto pesquisava os diferentes pigmentos originados da reação entre o fenol e o formaldeído. Mais tarde, Ter Meer [2], A. Claus e E. Trainer [3] descobriram um material resinoso e solúvel cujo ponto de fusão era de 100⁰C. Até este momento, ainda não existia uma aplicação para este tipo de material e os estudos sobre resinas fenólicas continuaram até 1889 quando então Claisen [4] e Kleeberg [5] obtiveram uma resina reticulada e insolúvel a partir da reação contendo excesso de formaldeído e ácido clorídrico. Algum tempo depois, devido aos estudos realizados por Manasse [6] e Lederer [7], a empresa Bayer [8] patenteou o processo de obtenção do orto e para-hidróxibenzilálcool sem mencionar a formação de uma resina fenólica.

A primeira idéia de uma possível aplicação para este tipo de resina surgiu a partir dos trabalhos realizados por Speier [9], Smith [10] e Luft [11] por volta de 1900, que identificaram a utilização deste material como isolante térmico e como um possível substituto da *ebonita* e da madeira. Mais tarde, descobriu-se que era possível empregar estas resinas (com ou sem carga) como revestimentos a prova de água, na confecção de fibras, na fabricação de bolas de bilhar, botões entre outras. Neste mesmo período, a empresa Louis Blumer [12] patenteou a produção de resinas fenólicas sólidas e solúveis utilizando ácidos orgânicos como catalisador. O produto foi conhecido como Lacaína e pode ser vendido pela primeira vez em escala comercial.

Outros pesquisadores como Henschke [13], Fayolle [14], Story [15] e Laire [16], prosseguiram com os estudos e aperfeiçoaram a síntese desta resina, desenvolvendo novos produtos para várias aplicações. Foi então que em 1907 Leo H. Baekeland [17] patenteou o processo de fabricação de resinas fenólicas

envolvendo pressão e calor. Através deste processo, foi possível desenvolver resinas cuja aplicação se estendeu pelo mundo afora, tornando as resinas à base de fenol e formaldeído o primeiro material polimérico sintético a ser produzido e vendido comercialmente. A partir dos estudos de Baekeland, resinas fenólicas combinadas com cargas específicas podiam ser endurecidas sob pressão a temperaturas acima de 100°C em um curto espaço de tempo sem a formação de bolhas de ar. Este conhecimento permitiu a fabricação de peças moldáveis o que favoreceu sua aplicação em escala mundial. Entre 1907 e 1909, Baekeland escreveu várias patentes sobre o assunto, mas foi somente em 05 de fevereiro de 1909 que ele relatou na *American Chemical Society* seus estudos sobre este tipo de resina a qual foi chamada de *Baquelite*. Através dos resultados obtidos por Baekeland foi possível verificar que as resinas a base de fenol e formaldeído na presença de catalisadores ácidos ou básicos ocorrem em três fases distintas:

- (i) Formação de um produto solúvel em vários solventes orgânicos que pode ser líquido ou sólido e que foi chamado de A;
- (ii) A formação de um sólido intermediário que também é solúvel em alguns solventes, chamado de B;
- (iii) A formação de um produto infusível e insolúvel chamado de C;

Entretanto, foi Lebach em 1909 que sugeriu chamar a resina líquida e curável (produto A) de *resol*, o produto B como *resitol* e o produto C como *resite*. Mais tarde, Baekeland propôs denominar de *novolaca* a resina que era fusível e termoplástica, diferenciando então os dois tipos de resinas fenólicas possíveis. Em 1909, devido ao sucesso obtido por Baekeland, foi fundada a *Bakelite Gesellschaft mbH* na Alemanha, a primeira empresa no mundo a produzir resinas sintéticas. Posteriormente, em 1910 foi fundada a empresa *General Bakelite Company* nos Estados Unidos assim como várias outras pelo mundo.

No decorrer dos anos, com o avanço da tecnologia e do conhecimento científico, muito pesquisadores aperfeiçoaram e modificaram a produção destas resinas permitindo seu uso nas mais variadas aplicações e processos industriais. Atualmente, as resinas fenólicas continuam tendo uma importância significativa no mercado mundial devido as suas propriedades, como por exemplo, excelente

rigidez, boa resistência à chama e a ataques químicos, baixa densidade e liberação de fumaça, boa estabilidade térmica, baixo custo de produção, boa resistência à corrosão e à umidade entre outras.

Devido a estas propriedades é possível entender a importância econômica que este tipo de resina apresenta nas distintas áreas da engenharia e demais campos industriais. A aplicação de resinas fenólicas no mercado mundial se faz presente atualmente em três grandes áreas [18]: (i) na indústria moveleira; (ii) na moldagem de peças e (iii) na fabricação de produtos que necessitam de isolamento térmico. Entretanto, sua aplicação não se restringe a estas áreas somente. Devido ao conhecimento adquirido no passado sobre este tipo de material e também dos estudos que estão sendo desenvolvidos atualmente, é possível produzir resinas fenólicas que contenham as propriedades exigidas e que atendam a qualquer aplicação desejada.

3.1.2 Síntese de Resinas a Base de Fenol e Formaldeído

Resinas fenólicas são produzidas através da reação de condensação entre fenóis e aldeídos ou vários de seus derivados. As estruturas químicas obtidas por meio deste tipo de reação dependem basicamente da relação molar entre os componentes presentes, do meio reacional (pH ácido ou básico), da temperatura de síntese e da concentração de catalisador. A formação de resinas poliméricas a base de fenol e formaldeído compreende três etapas distintas que devem ser cuidadosamente controladas a fim de se obter o produto desejado [19], [20]:

1. Adição do formaldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico;
2. Crescimento da cadeia polimérica ou formação de um pré-polímero em temperaturas inferiores a 100⁰C;
3. Ocorrência da reação de cura ou reticulação em temperatura acima de 100⁰C;

A velocidade de reação para estas resinas foi primeiramente determinada por Freeman e Lewis [21] e confirmada posteriormente por Zavitsas e Beaulieu [22] ao realizarem um estudo cinético da reação de condensação. Verificou-se então, que para quantidades catalíticas de base e variando o pH do meio reacional, para

sistemas onde a concentração de formaldeído é inferior a 1M ou 3% em peso em relação à concentração de fenol, a velocidade de reação pode ser descrita como:

$$V = k [p^-][F] \quad (1)$$

onde $[p^-]$ é a concentração do ânion do componente fenólico e $[F]$ a concentração do formaldeído que não reagiu. A Figura 1 descreve as possíveis etapas de formação de um pré-polímero fenólico assim como suas respectivas constantes de velocidade.

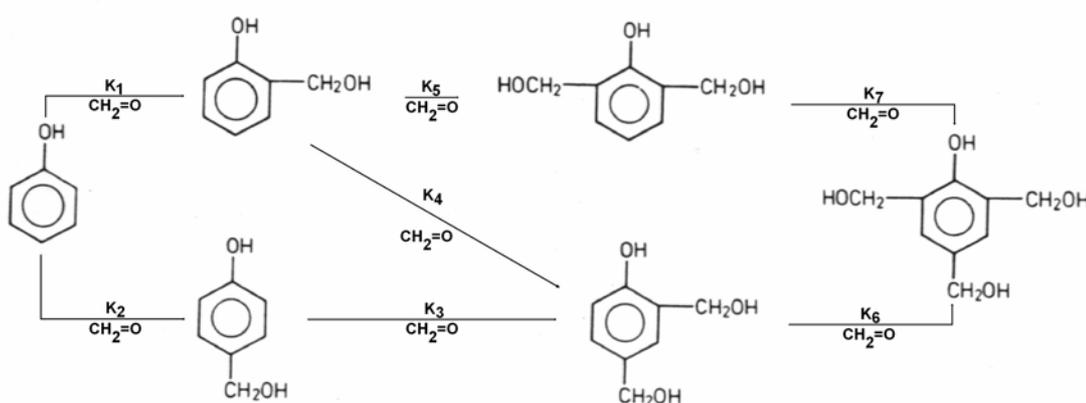


Figura 1. Etapas da reação entre o fenol e o formaldeído segundo Freeman e Lewis [21].

Através deste estudo, concluiu-se que a velocidade de reação de formação de um pré-polímero a base de fenol e formaldeído é diretamente dependente do pH do meio reacional. A Tabela 1 apresenta as constantes de velocidade em cada etapa da reação polimérica proposto por Freeman e Lewis [21], Zavitsas e Beaulieu [22].

Tabela 1. Constantes de velocidades da reação entre o fenol e o formaldeído segundo Freeman, Lewis, Zavitsas e Beaulieu.

Constantes de Velocidade ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)
$k_1 = 6,2 \times 10^{-6}$
$k_2 = 10,5 \times 10^{-6}$
$k_3 = 7,5 \times 10^{-6}$
$k_4 = 7,3 \times 10^{-6}$
$k_5 = 8,7 \times 10^{-6}$
$k_6 = 9,1 \times 10^{-6}$
$k_7 = 41,7 \times 10^{-6}$

Para sistemas cujo meio reacional é ácido (pH entre 0 e 4,0) a velocidade de reação de condensação é proporcional à concentração de hidrogênio, enquanto que para sistemas em meio alcalino (pH entre 5,0 e 11,0) a velocidade de reação é proporcional à concentração de íons hidroxilas [23], indicando a mudança no mecanismo de reação que também é influenciado pela variação da razão molar entre o fenol e o formaldeído e da concentração do catalisador empregado. Por esta razão, dois tipos de pré-polímeros fenólicos podem ser obtidos quando se varia o pH do meio reacional: as resinas do tipo novolacas e as do tipo resóis. A Figura 2 apresenta os diferentes tipos de resinas que podem ser obtidas e suas respectivas condições de reação.

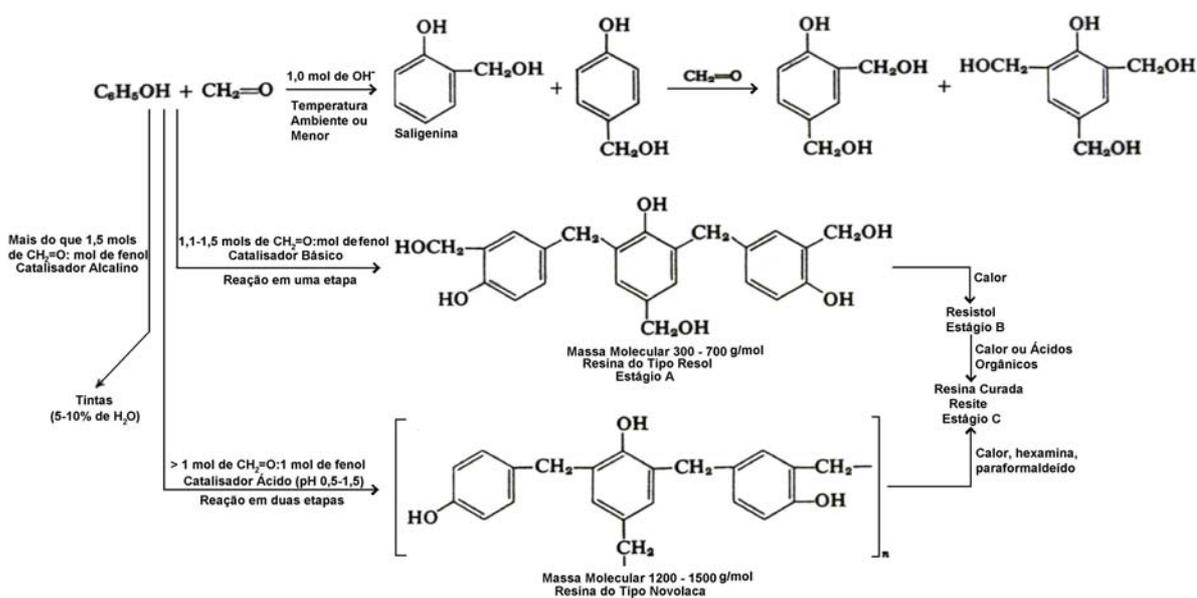


Figura 2. Reação entre o fenol e o formaldeído em diferentes concentrações e pH [24].

Para quantidades equimolares de fenol e formaldeído (ou um excesso deste) em meio alcalino, a reação de condensação ocorre de forma controlada formando produtos em uma única etapa (resóis). Para situações onde o pH do meio é ácido, a reação se torna incontrolável [23], [25].

Nos casos onde a relação molar entre os componentes é de um mol de fenol e menos de um mol de formaldeído, duas situações são possíveis, ou seja, para sistemas onde o pH é ácido a reação de polimerização ocorrerá de forma controlada e será em duas etapas, formando uma resina do tipo novolaca. Se o meio reacional for alcalino, a reação também se processará formando resinas novolacas com substituições altamente orientadas nas posições orto-orto do anel aromático.

A polimerização em etapas de resinas fenólicas ocorre entre monômeros difuncionais (formaldeído ou qualquer um dos seus derivados) com monômeros de funcionalidade dois ou superior (fenol). Devido a natureza dos reagentes constituintes e do meio reacional ácido, ocorrerá uma reação de substituição eletrofílica no anel aromático do fenol (ou um de seus derivados), alterando a sua reatividade e determinando a orientação da substituição a ser realizada, que neste caso, será nas posições orto e para do anel em relação ao grupo hidroxila presente [26]. Este ataque nas posições orto e para do anel aromático também é favorecida mediante a utilização de um solvente polar (ataque na posição para) e apolar (ataque na posição orto) no sistema. O ácido, por sua vez, catalisa a reação, protonando o formaldeído e aumentando a deficiência eletrônica do carbono carbonílico.

Se o meio reacional for básico, ocorrerá uma reação de adição eletrofílica do anel aromático ao carbono do grupo carbonila do formaldeído. Neste caso, a base catalisa a reação convertendo o fenol em um ânion fenolato que é altamente reativo e nucleófilo [26]. A Figura 3 apresenta os dois mecanismos possíveis para este tipo de reação de polimerização.

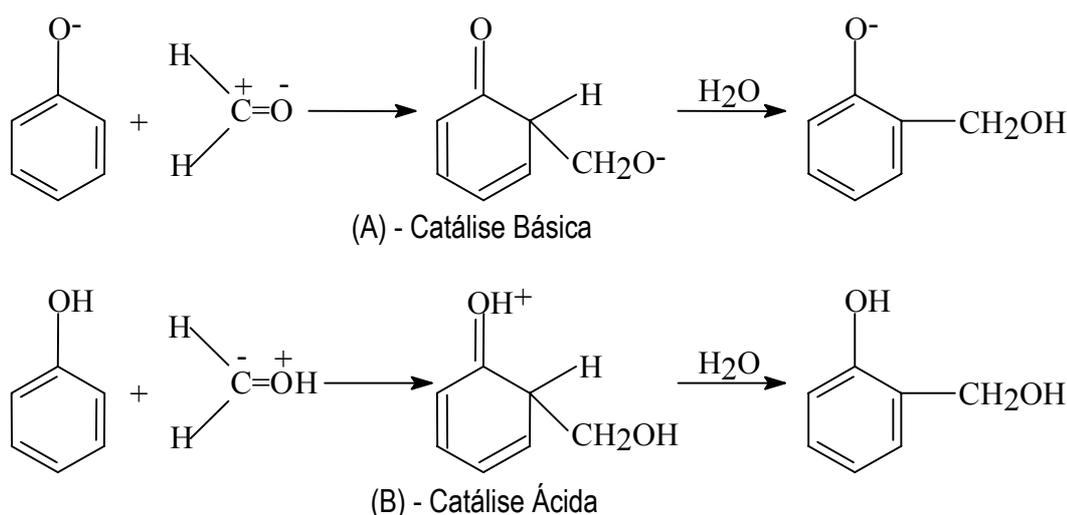


Figura 3. Possíveis mecanismos de reação para a formação de resinas fenólicas. (A) Reação de adição eletrofílica; (B) Reação de substituição eletrofílica.

A reação de polimerização por condensação, por qualquer um dos mecanismos possíveis libera calor decorrente da natureza exotérmica da reação, água, fenol e/ou formaldeído (dependendo da razão molar das espécies presentes) como resíduos. 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. A estrutura final, tridimensional, é formada principalmente por ligações metilênicas (-CH₂-) que é o ponto de reticulação mais estável termodinamicamente e também por ligações oxi-metilênicas (-CH₂-O-CH₂-) [20]. Além das diferenças já mencionadas, as resinas do tipo resol necessitam apenas de calor para iniciar a reação de cura, enquanto que as resinas do tipo novolaca necessitam de um agente de cura específico, geralmente a base de formaldeído.

Observa-se então, que a síntese de resinas fenólicas apresenta um número significativo de variáveis reacionais e, uma vez que estas sejam perfeitamente compreendidas e dominadas, é possível fabricar uma variedade de materiais resinosos com diferentes propriedades mecânicas, químicas e físicas com diferentes tamanhos de cadeia polimérica e massa molar. Por esta razão, é possível fabricar resinas fenólicas que possuem as propriedades necessárias para as distintas aplicações e processos industriais conhecidos atualmente. Da mesma forma, o desenvolvimento sustentável de novas resinas que diminuam ou anulem definitivamente os efeitos negativos para o meio ambiente (liberação de fenol, formaldeído entre outros produtos tóxicos) sem afetar suas características principais e aplicabilidade é imprescindível e necessário.

3.1.2.1 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Alcalinas - Resol

Este tipo de reação foi investigada primeiramente por L. Lederer [6] e O. Manasse [7] em 1894 e por isso, ela é conhecida muitas vezes como a reação de Laderer-Manasse. O mecanismo de reação segue o modelo proposto por Freeman, Lewis e Zavitsas [21], [22].

As resinas fenólicas do tipo resol são obtidas pela reação em meio alcalino de fenóis e formaldeídos ou qualquer um de seus derivados, desde que haja um

excesso de aldeído no sistema. Razões molares características deste tipo de reação estão entre 1 mol de fenol para 1 a 3 moles de formaldeído. São mono ou poli (hidroxi-metil-fenóis) com substituições nas posições orto e para do anel aromático que se unem por intermédio de ligações metilênicas predominantes (-CH₂-) e oximetilênicas (-CH₂-O-CH₂-). Estas resinas são estáveis à temperatura ambiente (quando o pH do produto final é ajustado corretamente) e sofrem a reação de cura ou reticulação através da adição de calor com ou sem a presença de um ácido orgânico forte como agente de cura. O pré-polímero (estágio A) formado pode ser sólido ou líquido, alcalino ou neutro, solúvel na maioria dos solventes orgânicos e altamente reativo, dependendo dos componentes presentes. O produto final (estágio C), por sua vez, é um polímero que apresenta ligações cruzadas tridimensionalmente, insolúvel em qualquer solvente orgânico e infusível.

Os catalisadores empregados nesta reação (geralmente 1-6% em relação à quantidade de fenol) são hidróxidos metálicos, carbonatos e aminas primárias, secundárias e terciárias. Estes agentes afetam diretamente a velocidade de reação e a orientação da adição do eletrófilo no anel aromático que contém o grupo hidroxila. Estudos sobre a influência destes catalisadores na velocidade de reação e orientação dos grupos substituintes ligados ao anel aromático foram realizados por Loustalot et al. [27], [28], segundo os quais, a utilização de hidróxidos metálicos, cujos cátions apresentam valência maior que um e raios iônicos elevados (em torno de 8 angstroms), diminui a velocidade de reação devido ao impedimento estérico que estes íons apresentam.

Por outro lado, o uso de hidróxidos contendo cátions divalentes modifica o mecanismo de reação e direciona a mesma no sentido da formação de espécies substituídas nas posições orto do anel aromático. O direcionamento da reação para as posições orto-orto do anel é aumentado mediante o decréscimo de polaridade do meio reacional, o que é análogo a qualquer outra substituição eletrofílica do fenol. Isto torna estas espécies mais reativas na reação de cura quando comparadas com aquelas em que há substituições nas posições orto e para do fenol. Estudos complementares [29], [30] mostraram um melhor entendimento do mecanismo de reação, reatividade e orientação de adição para este tipo de resina fenólica.

A formação do pré-polímero envolve, além da adição do formaldeído no anel aromático contendo o grupo hidroxila, reações de condensação entre os intermediários (metil-fenóis) formados em temperaturas na faixa de 60 a 100⁰C. Abaixo desta temperatura e em meios altamente alcalinos a reação de condensação é negligenciada. A condensação destes intermediários leva a formação de éteres metilênicos que reagem a 160⁰C a fim de formar estruturas fenólicas que são ligadas por pontes metilênicas nas posições orto e para do anel. Reações subsequentes destas estruturas originam espécies altamente reticuladas cujas características já foram mencionadas.

O controle do pH do meio reacional é fundamental nesta reação. O estudo realizado por Kornblum et al [31] mostrou o efeito do pH no tempo de início da reação de policondensação para as resinas fenólicas do tipo novolaca e resol. Segundo o autor, para valores de pH na faixa de 7,5 a 9,0, o tempo de início da reação de polimerização é muito menor do que aquela observada para pH entre 3,5 e 5,5. O mesmo acontece para a faixa de 1,0 a 3,5. Conclui-se então que a reação de polimerização entre o fenol e formaldeído inicia mais rapidamente em meios fortemente ácidos.

Por outro lado, meios reacionais levemente alcalinos também favorecem a reação de policondensação, mas em uma velocidade menor. Se, ao final da reação o meio reacional não for neutralizado corretamente (mediante a adição de um ácido ou uma base), ela continuará ocorrendo e, conseqüentemente, a viscosidade da resina produzida será alterada, o que pode afetar a sua utilização em um determinado processo industrial. O conhecimento deste comportamento permite controlar a natureza exotérmica da reação, diminuindo o tempo de processo e atingindo o melhor desempenho possível da reação. A Figura 4 apresenta o resultado obtido por Kornblum et al.

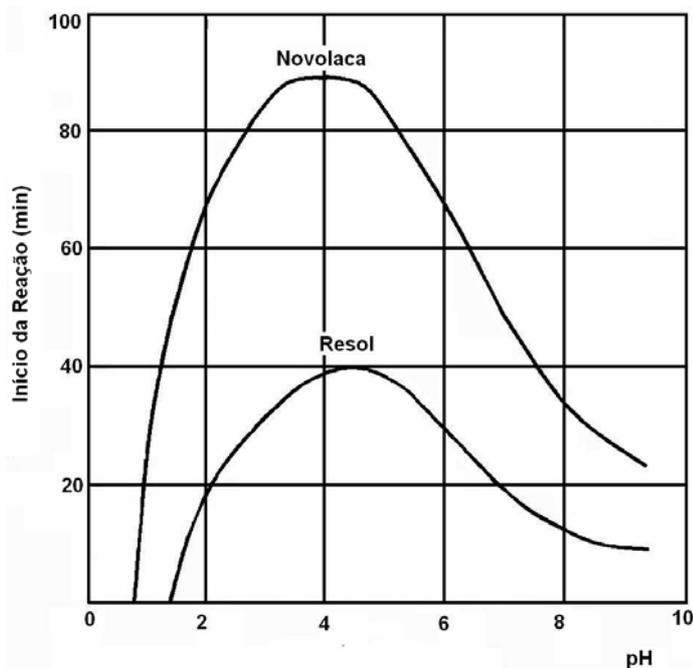


Figura 4. Efeito do pH no tempo de início da reação de policondensação de resinas fenólicas do tipo resol e novolaca à temperatura de 120°C [31].

Este tipo de resina é produzida de forma contínua em reatores que possuem um sistema de resfriamento eficiente. Isto permite eliminar qualquer efeito de auto-aceleração que a reação porventura possa sofrer. Esta reação, entretanto, é mais versátil do que aquela realizada para produzir uma resina do tipo novolaca. Tendo em vista que o catalisador empregado é uma base forte, ela deverá ser neutralizada ao final da reação pela adição de um ácido forte (geralmente ácido sulfúrico). Geralmente a água residual é retirada por desidratação a vácuo e a resina obtida se apresenta na forma líquida.

3.1.2.2 Reações de Cura de Resinas do Tipo Resol

Resinas fenólicas do tipo resol podem ser convertidas em produtos altamente reticulados sem a adição de um agente de cura. Isto é possível devido à presença de grupos hidroxi-metilados ligados ao anel. Deste modo, a simples adição de calor ao sistema pode iniciar a reação de cura característica. Temperatura na faixa de 130-200°C é ideal para este processo. Entretanto, esta temperatura de cura pode ser diferente dependendo dos tipos de reagentes envolvidos durante a síntese.

Hultsch e Von Euler [32], [33], [34], [35] em seus estudos identificaram a formação de quinonas metídicas como intermediários durante a reação de cura. Estes produtos são formados a partir da eliminação de água no decorrer da reação entre os compostos hidroximetilados ou então dos éteres dibenzílicos presentes. Como as quinonas metídicas são compostos altamente reativos elas podem formar dímeros, trímeros ou outros oligômeros de baixa massa molar. Além destes intermediários de reação, é possível verificar a liberação de formaldeído na presença de cátions de sódio. Para diminuir a liberação deste componente na reação é necessário controlar a formação de ligações (-CH₂-O-CH₂-). Deste modo, é difícil obter uma rede tridimensional na qual todos os grupamentos fenólicos que contenham exatamente três ligações oxi-metilênicas.

Além da adição de calor ao sistema reacional, é possível curar estas resinas à temperatura ambiente utilizando um ácido orgânico ou inorgânico forte. Os ácidos mais comuns são o p-tolueno sulfônico, ácido clorídrico e o ácido fosfórico. O mecanismo de reação corresponde ao segundo estágio da formação de uma resina do tipo novolaca e o intermediário reativo é o cátion benzílico.

3.1.2.3 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Ácidas - Novolaca

Este tipo de resina polimérica é obtido através da reação em meio ácido ou básico entre o fenol e o formaldeído ou qualquer um dos seus derivados, desde que a concentração de aldeído no sistema seja inferior a do fenol. As razões molares características deste tipo de reação estão entre 1,0 mol de fenol para 0,75 a 0,85 moles de formaldeído. Esta reação origina produtos lineares de condensação unidos exclusivamente por ligações metilênicas (-CH₂-), cuja massa molar está entre 1200 e 1500 g/mol. Tais resinas são solúveis em solventes orgânicos, permanentemente fusíveis e somente podem sofrer a reação de reticulação mediante a adição de um agente de cura, geralmente hexametiltetramino (HMTA) juntamente com o calor. O produto final também apresenta uma estrutura tridimensional semelhante à resina do tipo resol.

Os catalisadores mais comuns empregados neste tipo de síntese são os ácidos orgânicos fortes, como por exemplo, o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido

oxálico e o ácido p-tolueno sulfônico. O mecanismo de reação envolve a protonação do grupo carbonila (hidroximetilação eletrofílica do metileno glicol formado a partir do formaldeído aquoso) seguido de uma substituição eletrofílica aromática nas posições orto e para, conforme pode ser observado na Figura 5.

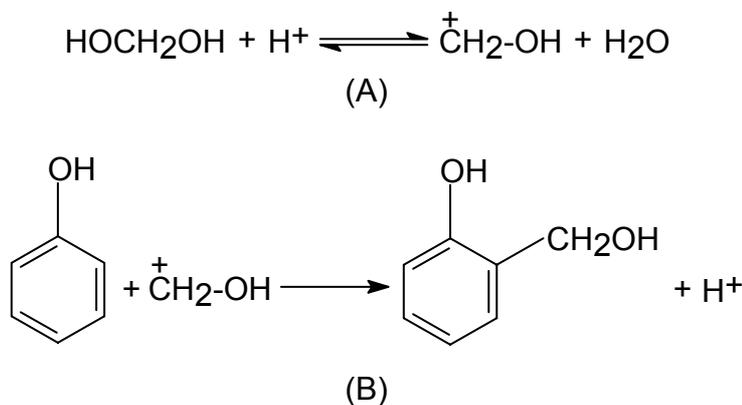


Figura 5. Mecanismo de formação de um pré-polímero fenólico do tipo novolaca. (A) Protonação do grupo carbonila do metileno glicol; (B) Mecanismo de Substituição Eletrofílica Aromática na posição orto.

Em condições ácidas e mediante o excesso de fenol na reação, é possível verificar a formação de ligações metilênicas (-CH₂-) entre os intermediários formados. Reações posteriores resultam na formação de misturas complexas de baixa massa molar cuja característica principal é a alternância das ligações metilênicas de substituição nas posições para-para, orto-para e orto-orto do anel aromático.

A Figura 6 apresenta a formação de um intermediário de reação com substituições nas posições orto-orto dos anéis envolvidos [20], [36], [37]. Estudos realizados por Mechin et al. [38], [39] utilizando a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) mostraram a existência de uma série de produtos intermediários de massa molar variada. Estes mesmos intermediários de reação também podem ser encontrados para as resinas fenólicas do tipo resol.

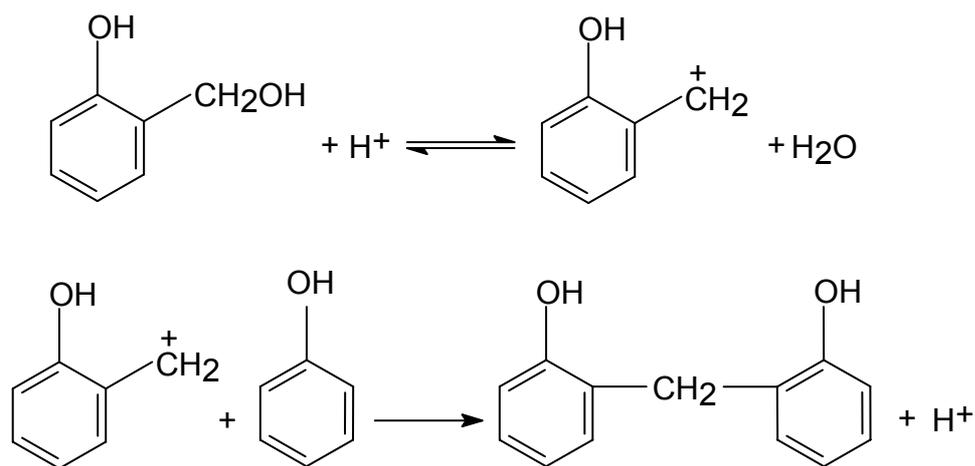


Figura 6. Formação de um intermediário da reação entre o fenol e o formaldeído cujas substituições metilênicas entre os anéis aromáticos se encontram nas posições orto-orto do anel.

A velocidade de reação nestas condições é proporcional à concentração de catalisador, formaldeído e fenol, mas inversamente proporcional à concentração de água presente no meio e do pH. Estudos realizados por Malhotra e Avinish [40] mostraram que aumentando o pH do meio reacional de 1,1 para 3,0 ocorre um aumento da energia de ativação, com conseqüente variação da entropia de ativação de um valor negativo para um valor positivo. Em meio básico, a reação de formação de um pré-polímero se torna complicada devido à formação de produtos ramificados e a ocorrência da formação de gel.

A preparação destas resinas consiste em refluxar o fenol e o formaldeído na presença de um ácido forte que serve como catalisador na temperatura de 95-100⁰C. Deste modo, o pH do meio reacional é suficientemente baixo para favorecer a reação exotérmica e iniciar o processo de polimerização. Quanto mais baixo for o pH do meio, mais rápida se torna a reação de condensação. Os ácidos fortes podem ser neutralizados posteriormente pela simples adição de uma base ao final da reação.

Para realizar uma reação mais controlada é necessário introduzir ácidos com caráter mais fraco, como o ácido oxálico e o fosfórico. O ácido oxálico é preferencial uma vez que ele sublima a 157⁰C na pressão ambiente. Acima de 180⁰C ele se decompõe formando espécies como CO, CO₂ e H₂O que não precisam ser retirados do sistema. A reação se processa até que se atinja uma viscosidade desejável onde

então é encerrada mediante a retirada de água e do fenol residual do sistema. Esta água residual afeta diretamente nas propriedades da resina quando comparado com o fenol que não reagiu. Entretanto, a viscosidade destas resinas pode ser reduzida em até 90% a temperaturas elevadas com a permanência de cerca de 3% de água no sistema. A água também facilita a reação de cura das resinas fenólicas com o agente de cura, aumentando a reatividade das espécies envolvidas.

3.1.2.4 Reações de Cura de Resinas do Tipo Novolaca

A cura de resinas do tipo novolaca requer a adição de um agente de reticulação (geralmente o HMTA) juntamente com a adição de calor. Entretanto, outros agentes de cura como a uréia, melanina, di-isocianatos, resinas epóxi e resinas fenólicas do tipo resol também podem ser empregadas.

A utilização do HMTA, entretanto, provoca a formação de resinas reticuladas com aproximadamente 6% das ligações contendo nitrogênio. Por se tratar de uma reação reversível, acredita-se que o HMTA ao sofrer hidrólise abre o seu anel produzindo intermediários aminometilados (geralmente aminas secundárias e terciárias) que interagem com o fenol, o formaldeído e os grupos hidroxila presentes no pré-polímero fenólico acelerando a reação de cura destas resinas e formando uma série de reticulações a base de nitrogênio [18] conforme pode ser observado na Figura 7.

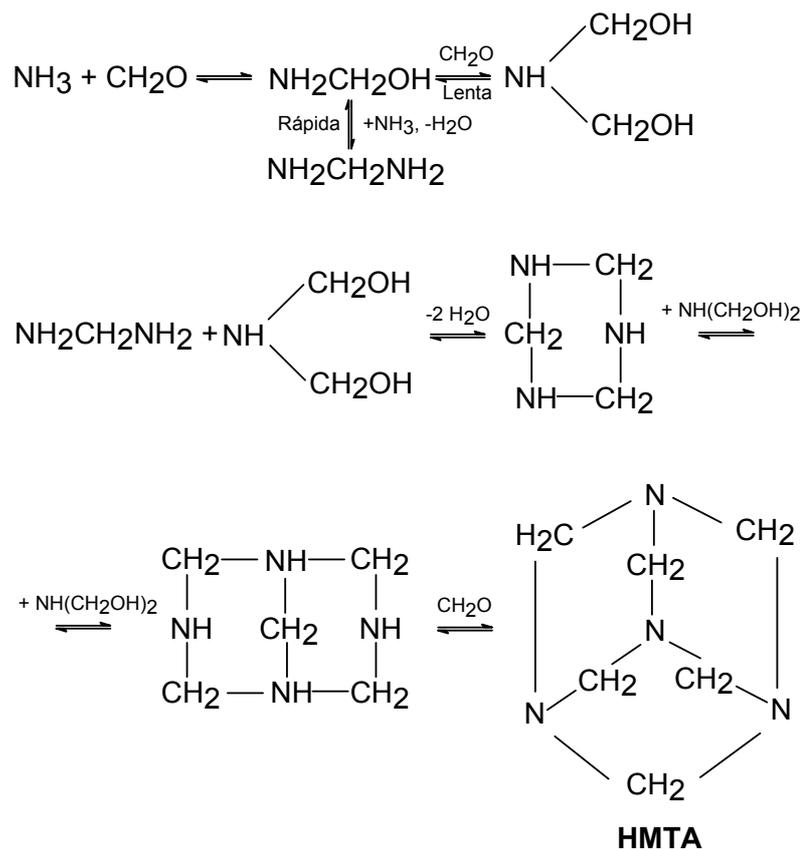


Figura 7. Mecanismo de reação para a formação da hexametiltetramina (HMTA) [18]. A reação é reversível mediante a adição de calor.

Em suma, muitas sequências de reação foram propostas no decorrer dos anos com o objetivo de explicar corretamente o mecanismo de cura destas resinas, mas ainda há incertezas sobre qual reação realmente ocorre assim como sua extensão e as condições sob as quais uma determinada reação acontece. É provável também que as posições meta do anel aromático estejam envolvidas durante a reação de cura, mesmo sabendo que a natureza da reação e dos substituintes presentes favorecem primordialmente as posições orto e para do anel aromático.

3.1.2.5 Reação entre Fenol e Formaldeído em Condições Especiais

Sob condições especiais, é possível produzir resinas fenólicas (novolaca ou resol) que apresentam alta taxa de orientação das pontes metilênicas e oximetilênicas nas posições orto-orto do anel fenólico. Estas resinas possuem uma taxa

de cura muito superior às resinas convencionais visto que elas apresentam as posições para do anel aromático livres.

Bender e Farnham [41] em seus estudos iniciais, produziram uma resina novolaca orientada na posição orto-orto em condições cujo pH inicial era de 4,7, sob excesso de fenol e na presença de sais de metais divalentes como cálcio, magnésio, zinco, cádmio, chumbo, cobalto e níquel. Posteriormente, verificaram também a possibilidade de produzir uma resina fenólica do tipo resol nas mesmas condições anteriores, mas com remoção de água do sistema reacional e excesso de formaldeído.

Outra situação especial é o caso das resinas do tipo resol que são catalisadas por meio de amônia. Tais resinas apresentam uma coloração amarelada que pode ser atribuída à presença do grupo azometina (-CH=N-). A mesma cor também é verificada na reação de cura de resinas novolaca em presença de HMTA. Estes pré-polímeros contém estruturas que possuem grupamentos amino (secundário e terciário) além de formarem substâncias conhecidas como benzoxazinas que são estruturas cuja reação por abertura de anel favorece a polimerização de resinas fenólicas sem a liberação de água com ligações contendo nitrogênio. Estudos realizados por Ishida e Wang [42] mostram como ocorre esta reação e as suas aplicações industriais.

3.1.3 Estabilidade

Resinas líquidas do tipo resol são menos estáveis termodinamicamente que as novolacas e tendem a reagir mesmo depois de estocadas. Isto ocorre porque a reação de formação do pré-polímero não se encontra em equilíbrio cinético em temperaturas iguais ou superiores a ambiente, ocasionando assim um aumento significativo da viscosidade em um tempo muito pequeno (horas). Em vista disso, é importante que estas resinas sejam armazenadas a temperaturas abaixo da ambiente.

As resinas novolacas sólidas, por sua vez, são extremamente estáveis (mais de um ano) e podem ser armazenadas à temperatura ambiente sem apresentarem

problemas de viscosidade. As novolacas líquidas, entretanto, necessitam de um cuidado especial, uma vez que, a sua reação de polimerização também não está em equilíbrio cinético em temperaturas iguais ou superiores a ambiente. Em vista disso, elas também devem ser estocadas abaixo da temperatura ambiente. A grande vantagem destas resinas quando comparadas com as resóis é que elas não apresentam resíduos de ácidos fortes quando aquecidas. Estudos comparativos entre estas duas resinas, no que diz respeito da variação da viscosidade em função do tempo e na presença de agentes de cura específicos foram realizados por Ma et al. [43]. Segundo ele, as resinas fenólicas do tipo novolaca contendo 10% de HMTA não apresentaram uma variação significativa de viscosidade por um período superior a 24 horas. Para as resinas do tipo resol contendo 5% de ácido para-tolueno-sulfônico, entretanto, a viscosidade atingiu 8000 mPa.s em um período de 8 horas. Este estudo provou que as resinas novolacas são mais estáveis que as resóis.

3.1.4 Propriedades

Resinas fenólicas são empregadas comercialmente desde 1909 devido a sua elevada resistência ao calor, ao impacto, a agentes químicos diversos, à deformação e por apresentarem excelentes propriedades dielétricas (não conduzem eletricidade). Contudo, suas características mais importantes e as razões pelas quais a sua utilização cresce atualmente são a sua alta resistência à chama (não sofrem ignição espontânea, não propagam chamas) e os baixos índices de emissão de fumaça e outros gases tóxicos. Nenhum outro material polimérico conhecido até então apresenta o mesmo desempenho neste aspecto como as resinas fenólicas. Por estas razões, este tipo de material é capaz de atender a grande maioria das normas internacionais onde a segurança contra o fogo é a prioridade imediata.

Resinas fenólicas estão diretamente associadas a compósitos e é a partir desta idéia que as propriedades da grande maioria dos materiais são avaliadas e comparadas. Deste modo, é possível escolher o tipo de resina polimérica que atenda às demandas do processo de fabricação de um compósito e que apresente todas as propriedades desejadas.

Tabela 3. Comparação de algumas propriedades térmicas, físicas e químicas de resinas fenólicas e poliéster [44].

Propriedade	Fenólica com carga mineral	Fenólica com fibra de vidro	Poliéster com fibra de vidro
Temperatura de Deflexão a 1820 kPa (°C)	200	250	200
Resistência Máxima ao Calor Contínuo (°C)	175	175	160
Coefficiente de Expansão Linear (cm/°Cx10 ⁻⁵)	2,0	1,5	2,5
Resistência à Flexão (kPa)	-	-	83.000
Resistência à Compressão (kPa)	172.400	120.000	172.000
Resistência ao Impacto (Izod, cm.N)	21,5	75	160
Resistência à Tração (kPa)	41.400	60.000	69.000
Elongamento (%)	0,5	0,2	1,5
Dureza (Rockwell)	M110	E70	M50
Massa Específica (g/cm ³)	1,5	1,85	2,0
Absorção de Água (%)	0,03	0,5	-
Constante Dielétrica	8	5	5

No que diz respeito à resistência química, os compósitos apresentam comportamento diferenciado a ataques químicos. A Tabela 4 apresenta a ação de agentes químicos nos compósitos fenólicos e poliéster reforçados.

Tabela 4. Resistência química de resinas fenólicas e poliéster [44].

Propriedade	Fenólica com carga mineral	Fenólica com fibra de vidro	Poliéster com fibra de vidro
Ácidos não oxidantes (20% H ₂ SO ₄)	S	S	S
Ácidos oxidantes (10% HNO ₃)	Q	Q	Q
Soluções aquosas de sal (NaCl)	S	S	S
Soluções aquosas alcalinas (NaOH)	Q	Q	Q
Solventes polares (C ₂ H ₅ OH)	S	S	S
Solventes apolares (C ₆ H ₆)	S	S	Q
Água	S	S	S

As letras (S) e (Q) significam resistência satisfatória e resistência questionável respectivamente.

Para melhorar as propriedades de um material composto contendo resinas fenólicas, é necessário combinar corretamente o tipo de resina fenólica a ser utilizada (resol, novolaca ou modificada), o tipo e o teor de reforço (fibra de vidro, de carbono, tecidos transversais), os aditivos (desmoldantes, agentes de cura,

redutores de viscosidade, entre outros) e as demais cargas necessárias. Cada componente empregado na fabricação de um compósito desempenha uma função específica no produto final e o conhecimento adequado destas funções possibilita fabricar materiais que terão as propriedades selecionadas.

As Figuras 8 e 9 mostram as mudanças sofridas pelos compósitos fenólicos no módulo e resistência a tração, compressão e flexão para temperaturas de 0 a 500°C. De acordo com estas figuras, observa-se que para temperaturas acima de 250°C estas propriedades diminuem drasticamente.

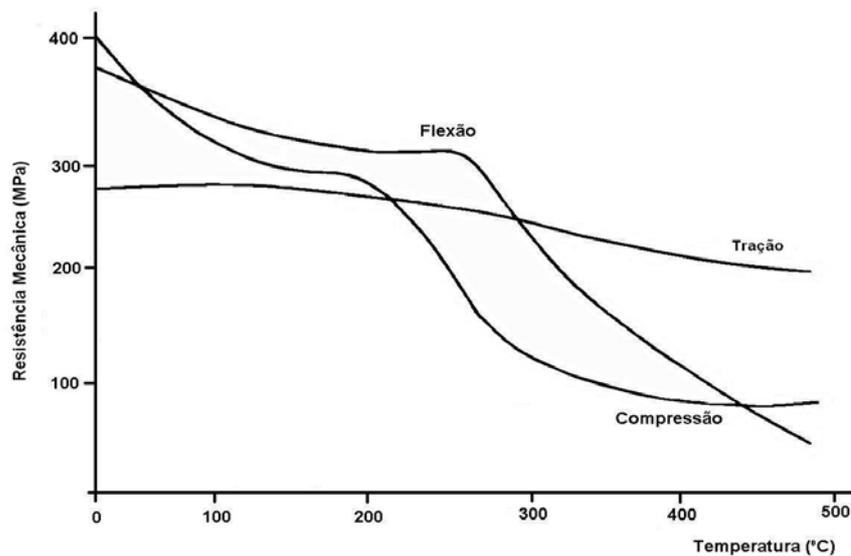


Figura 8. Variação da resistência a tração, compressão e flexão de resinas fenólicas em função da temperatura [45].

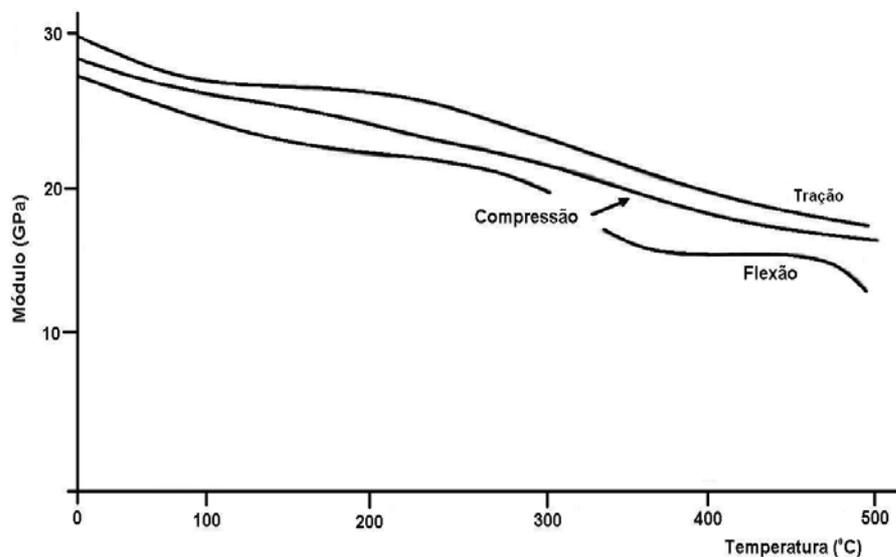


Figura 9. Variação do módulo de tração, compressão e flexão de resinas fenólicas em função da temperatura [45].

A característica principal das resinas fenólicas é a sua capacidade de não propagar a chama e emitir fumaças tóxicas. A Figura 10 apresenta a densidade ótica em função do tempo para as resinas fenólicas, epóxi e poliéster. Comprova-se então que a liberação de fumaça é muito pequena o que garante a sua aplicação em ambientes onde há a possibilidade de formação de incêndios

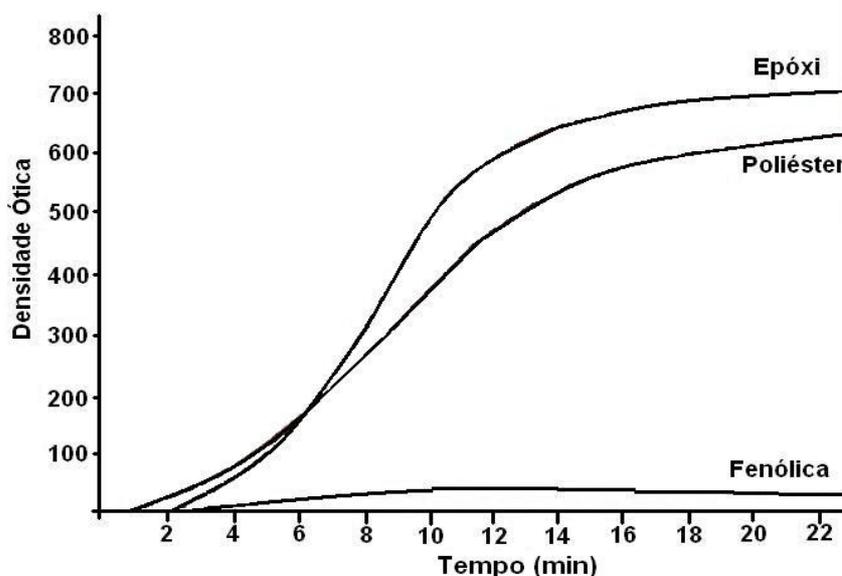


Figura 10. Densidade ótica de resinas fenólicas, epóxi e poliéster conforme norma ASTM E 662-95 [46].

Além das vantagens já mencionadas, as resinas fenólicas apresentam boa estabilidade dimensional, dureza de superfície, alta durabilidade sem falar no baixo custo de produção. As desvantagens relacionadas à aplicação deste tipo de resina na fabricação de compósitos estão diretamente relacionadas com a sua dificuldade de processamento (liberação de água durante a reação de cura e a dificuldade em controlar a viscosidade da resina) e de reciclagem do material (reaproveitamento do material como carga) a fim de se atingir um desenvolvimento sustentável ao meio ambiente.

3.1.5 Aplicações

Compósitos a base de fenol e formaldeído são designados especificamente para atenderem a demanda de mercado onde a segurança contra o fogo é o

principal objetivo a ser atingido. Desta forma, estes materiais são utilizados basicamente na construção de:

- Grades de piso para plataformas de petróleo (offshore) em alto mar;
- Túneis de superfície e subterrâneos onde há circulação de pessoas;
- Plantas industriais e de processamento;
- Barcos e outras embarcações de pequeno, médio e grande porte;
- Peças, partes internas e externas de veículos de passeio, transporte e de trabalho;
- Peças, partes internas e externas de aeronaves;
- Prédios públicos;
- Refinarias de petróleo em terra;

Entretanto, a utilização de resinas fenólicas em compósitos não se restringe somente a estas aplicações. Com o avanço da tecnologia e devido às exigências e normas de segurança cada vez mais rígidas, novas aplicações são conhecidas a fim de atender a estas necessidades. É por esta razão, em particular, que o estudo e desenvolvimento de resinas fenólicas ainda tem um papel fundamental no aperfeiçoamento dos compósitos.

Atualmente, o desenvolvimento de resinas a base de fenol e formaldeído têm atingido grande parte do seu papel no mercado mundial que é a produção de compósitos que apresentam resistência superior à chama e a altas temperaturas tendo uma baixa emissão de fumaça e outras substâncias nocivas ao homem. Contudo, ainda é necessário prosseguir com estes estudos a fim de criar um desenvolvimento sustentável, de forma a causar o menor dano possível ao meio ambiente e ao homem. Acredita-se que no futuro isto será possível mediante a diminuição da quantidade de resíduo produzido pelos processos industriais e da reutilização de parte destes resíduos como carga. O problema ainda reside no fato de que estes compósitos são muito abrasivos devido à quantidade de fibra de vidro presente e por esta razão, os equipamentos empregados para moê-los perdem sua eficiência muito rápido o que encarece o custo de sua reciclagem.

3.2 COMPÓSITOS

3.2.1 Introdução

Um compósito pode ser definido como um material consistindo de dois ou mais constituintes diferentes que mantêm cada um sua identidade quando combinados entre si, a fim de obter certas propriedades que não podem ser adquiridas com os constituintes sozinhos [46].

Conhecido desde os primórdios dos tempos, estes materiais surgiram para suprir algumas necessidades do ser humano. Desde o uso de palha misturada com barro para a fabricação de casas até os mais avançados tipos de compósitos conhecidos atualmente, seu uso se torna cada vez mais visível nos variados ramos da ciência e tecnologia. A idéia principal que é mantida até os dias atuais, é tornar um material mais resistente ou mais reforçado pela simples adição de um outro material que apresente uma natureza fibrosa. A adesão entre esses componentes é tal que os esforços mecânicos são transferidos para os elementos de maior resistência mecânica ou módulo e que, na maioria dos casos, se restringe aos componentes estruturais que geralmente estão dispersos na matriz (termo utilizado para representar os materiais poliméricos, metálicos ou cerâmicos). Exemplos de compósitos podem ser vistos na Figura 11.

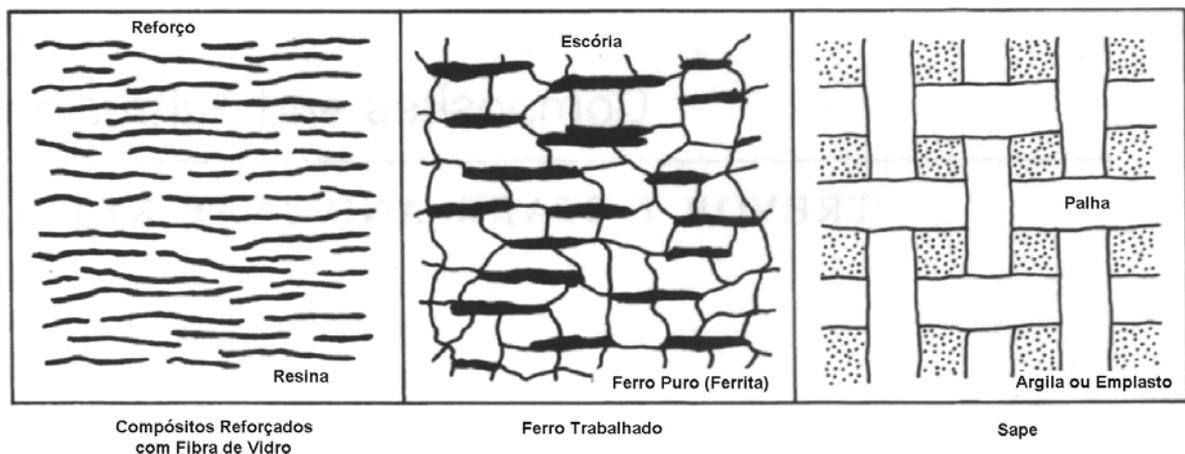


Figura 11. Exemplos de compósitos. (a) Plástico reforçado com fibra de vidro; (b) Ferrita e Cementita; (c) Palha e barro [46].

A fabricação de compósitos permite contornar uma série de limitações naturais pertencentes aos materiais no que diz respeito a suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. A Figura 12 apresenta, de uma forma simplificada, a relação entre a densidade de uma variedade de materiais em função de suas respectivas resistências à tração. É possível verificar que os compósitos apresentam um valor superior de resistência quando comparados aos materiais poliméricos e elastômeros de mesma densidade. Isto porque há uma combinação das propriedades dos materiais envolvidos, que neste caso pode ser um polímero e fibra de vidro. Outro aspecto importante é a relação existente entre os materiais metálicos e os compósitos. Estes são mais leves que os metais e apresentam uma resistência mecânica semelhante em alguns casos. Estas são apenas algumas das inúmeras vantagens de desenvolver e fabricar um compósito.

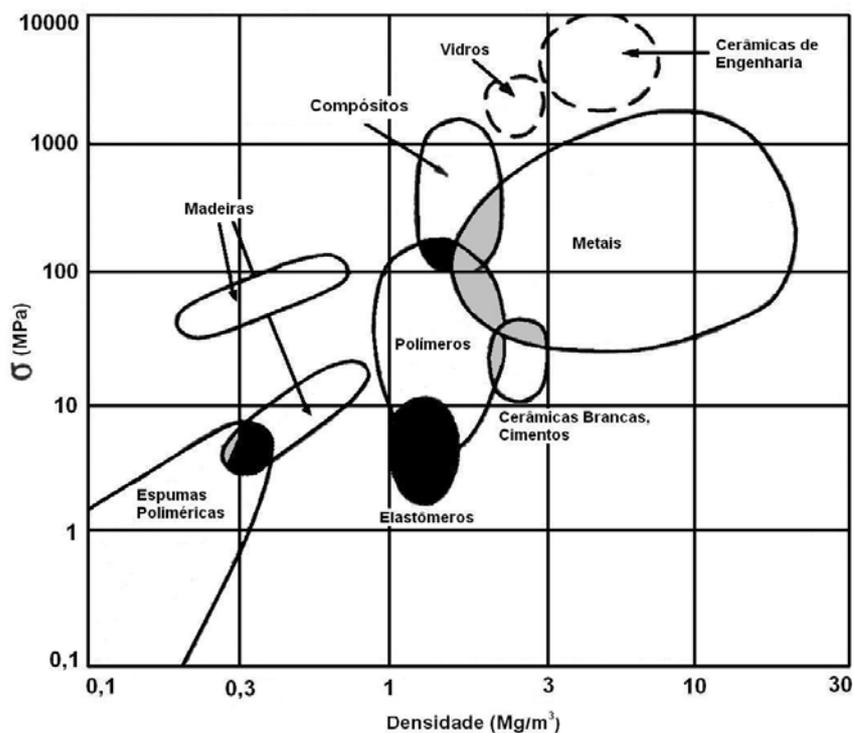


Figura 12. Resistência à tração de vários materiais em função de sua densidade [47].

Dentre os vários tipos de compósitos conhecidos há os que são compostos de fibras de vidro e resinas poliméricas termorrígidas, também chamados de polímeros reforçados com fibra de vidro (*GRP – Glass Reinforced Polymer*) e/ou polímeros reforçados com fibra (*FRP – Fiber Reinforced Polymer*). Estes materiais assim como seus respectivos processos de fabricação entraram no mercado mundial a partir dos

anos 40 e desde então, eles têm competido de forma desigual com os materiais compósitos tradicionais. Isto porque, além de serem manufaturados em escala industrial a baixo custo e com rapidez, também são moldados na forma desejada de modo a apresentar as mais diversas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Além disso, a utilização de resinas poliméricas com fibra de vidro produz materiais que apresentam propriedades distintas a cada um deles sem a perda da característica individual dos componentes. Por esta razão, o desenvolvimento contínuo e sólido deste tipo de material, assim como de novos processos de fabricação, se faz necessário devido a sua importância industrial e tecnológica no mercado mundial.

3.2.2 Seleção de Compósitos

A escolha ou seleção de um compósito depende exclusivamente das características que ele possui. Uma vez que estes materiais sejam fáceis de produzir, tenham baixos custos de produção e apresentem propriedades mecânicas, físicas e químicas que atendam às demandas de mercado então, eles poderão ser fabricados e comercializados em escala industrial. Por esta razão, é fundamental conhecer algumas das vantagens atribuídas aos materiais poliméricos reforçados com fibra de vidro. Salienta-se, entretanto, que grande parte destas características também são encontradas em outros tipos de compósitos. As vantagens mais significativas são [46], [47], [49]:

- Alta resistência com baixo peso;
- Moldagem destinada a atender dimensões específicas;
- Boas propriedades elétricas;
- Boa resistência ao impacto, compressão e fadiga;
- Excelente resistência a ataques químicos e corrosão;
- Possibilidade de produzir peças grandes e complexas;
- Baixo custo de manutenção dos equipamentos;
- Moderado custo de produção;
- Boa aparência do produto final;
- Estabilidade à radiação ultravioleta;

- Excelente resistência contra o fogo;
- Boa integridade estrutural;
- Bom isolamento térmico e acústico;
- Média a altas taxas de produtividade;

Não obstante, estes materiais apresentam certas desvantagens que limitam seu uso na indústria e, em alguns casos, comprometem significativamente o desenvolvimento sustentável do meio ambiente. São elas:

- Baixa ductilidade, quando comparados com materiais metálicos;
- Baixa ou nula possibilidade de reciclagem;
- Dificuldade de processamento;

Nota-se então que estes compósitos apresentam uma habilidade única que não é verificada no mesmo grau em nenhum outro tipo de material empregado nas diversas aplicações conhecidas. Desta forma, a fabricação de um produto que atenda às especificações de sua aplicação se baseia na escolha adequada do tipo de reforço (fibra de vidro e de carbono principalmente), da resina termorrígida (fenólica, poliéster, epóxi, poliuretana), do processo industrial selecionado, das condições de produção e dos aditivos (cargas, desmoldantes, agentes de cura, catalisadores, corantes, entre outros).

A correta combinação destes componentes na fabricação de um determinado produto não é simplesmente uma mera especulação ou suposição. Estudos significativos e detalhados vêm sendo realizados por uma variedade de instituições públicas e privadas no mundo inteiro, com o objetivo de compreender a função e o comportamento de cada um dos itens envolvidos na formulação do material. Grandes investimentos tem sido destinados a estas instituições para que sejam otimizados não só a utilização destes componentes como também os mais distintos processos industriais vigentes. Isto diminui consideravelmente o custo e o tempo de produção, aumentando a produtividade sem perder a qualidade do produto final.

3.2.3 Propriedades dos Compósitos

A combinação de resinas poliméricas, reforços e aditivos resulta na produção de materiais muito versáteis com características distintas, já discutidas anteriormente. Desta forma é imprescindível avaliar o desempenho destes compósitos frente a outros materiais que são normalmente empregados na indústria. O conhecimento adequado das propriedades mais significativas dos compósitos torna mais fácil a escolha e a seleção de um determinado material que atenda às necessidades do usuário e do ambiente onde ele será usado.

A adição de reforços especiais confere a resistência e a dureza necessária para sobrepujar as intempéries da natureza, os esforços mecânicos e os ataques químicos e biológicos. Deste modo, os plásticos reforçados com fibra de vidro são largamente utilizados devido a sua grande resistência a tração, a flexão, a torção e ao impacto entre outras. Da mesma forma, estes materiais apresentam valores elevados do módulo de elasticidade, pequeno coeficiente de expansão térmica e pequena condutividade térmica. As Figuras 13 a 16 apresentam algumas propriedades que são encontradas nos compósitos, nos materiais metálicos, poliméricos, na madeira e no concreto.

Nota-se na Figura 13, que os plásticos reforçados e demais compósitos apresentam uma resistência mecânica muito superior à madeira, ao concreto e aos plásticos simples. Mesmo comparando com o aço e ao alumínio, estes materiais se mostram muito resistentes, o que permite sua utilização em situações onde se exige grandes esforços mecânicos. Além disso, eles normalmente não necessitam de grandes investimentos em manutenção ou reposição de peças ou partes, como no caso dos materiais metálicos. Geralmente, a vida média da maioria dos compósitos a base de fibra de vidro e resina polimérica é superior aquela apresentada pela grande parte dos materiais mais simples, chegando a até 50% em alguns casos [46], [48].

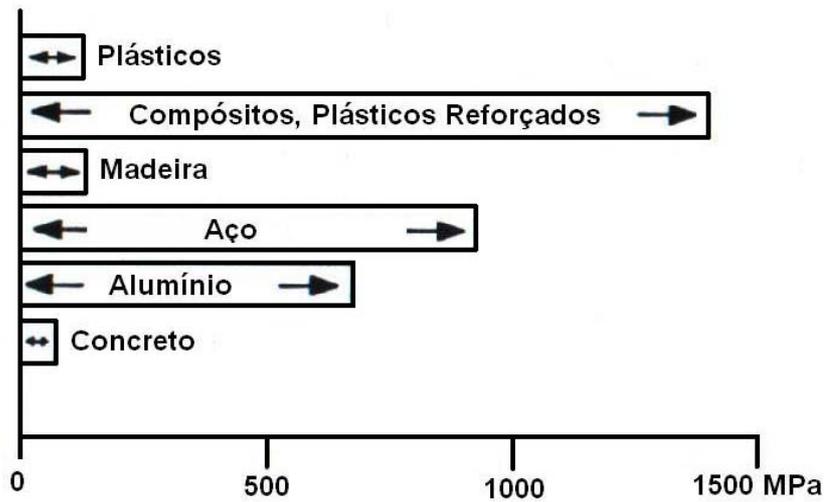


Figura 13. Resistência mecânica de plásticos reforçados e outros materiais. [48].

Geralmente, materiais que apresentam valores de módulo de elasticidade elevado são altamente resistentes à tração, à compressão, ao cisalhamento, à torção e à flexão. Esta é uma característica intrínseca da grande maioria dos compósitos. De acordo com a Figura 14 é possível observar que o módulo de elasticidade dos compósitos ou plásticos reforçados é superior a qualquer outro material.

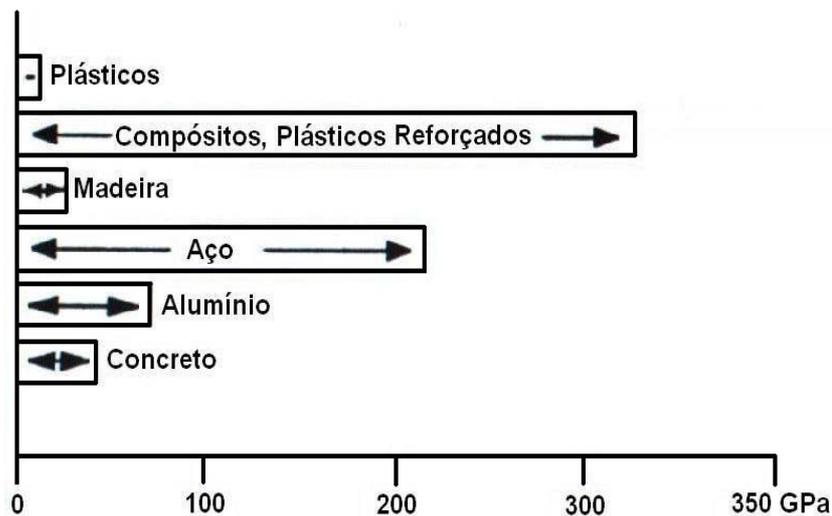


Figura 14. Módulo de elasticidade de plásticos reforçados e outros materiais. [48].

Uma característica da maioria dos materiais poliméricos é a sua alta taxa de expansão térmica. Desta forma, de acordo com a Figura 15, é possível diminuir consideravelmente esta propriedade combinando o plástico com um reforço

especial. Assim, há um ganho considerável desta propriedade o que o torna os compósitos compatíveis, em alguns casos, com a madeira, aço, alumínio e concreto.

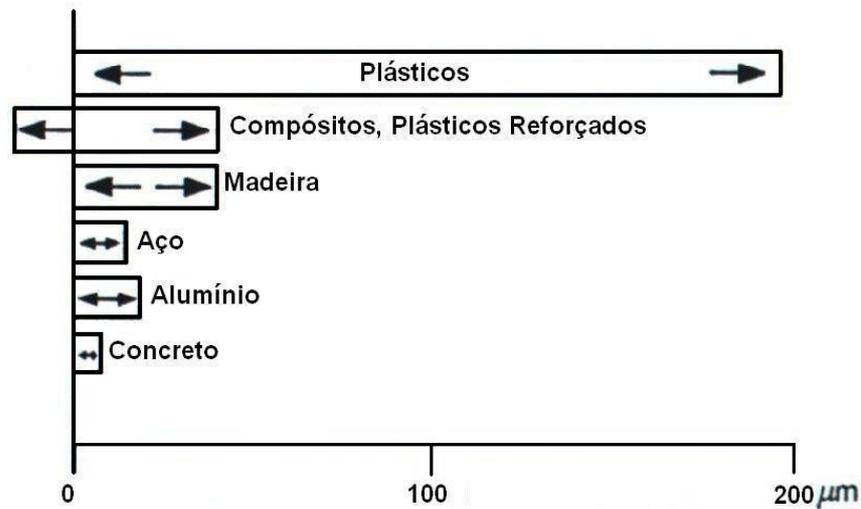


Figura 15. Expansão térmica de plásticos reforçados e outros materiais [48].

Outra propriedade muito importante para os materiais é o seu peso. Materiais muito pesados são difíceis de manusear e transportar, o que aumenta significativamente os custos operacionais de sua aplicação. A Figura 16 mostra que os plásticos reforçados e os compósitos são compatíveis com o alumínio, concreto e os plásticos comuns. Pode-se dizer também, que estes materiais são relativamente leves quando comparados com o aço.

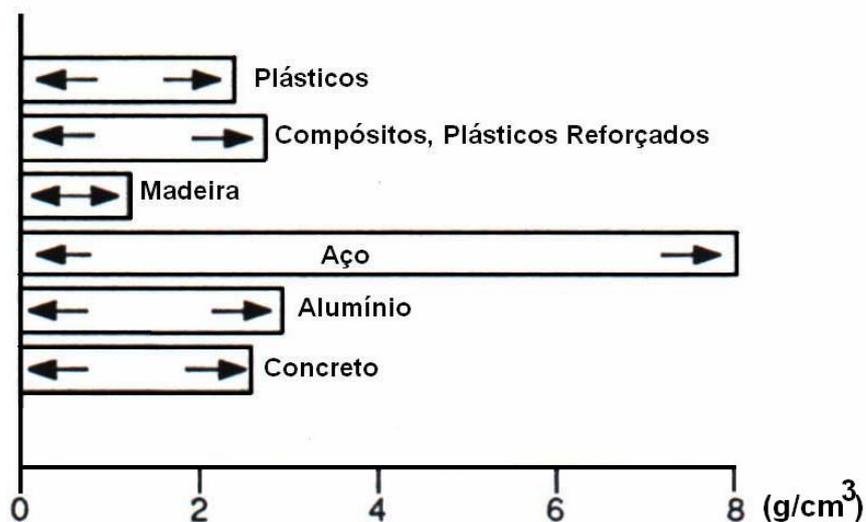


Figura 16. Massa específica de plásticos reforçados e outros materiais [48].

3.2.4 Resinas Poliméricas em Compósitos

Existe uma grande variedade de resinas termoplásticas e termorrígidas que são utilizadas na fabricação de compósitos. A seleção adequada de um sistema de resina depende do tipo e das condições operacionais de cada processo industrial. Além disto, é necessário avaliar as vantagens e desvantagens que cada tipo de resina apresenta de forma a desenvolver um compósito de alto desempenho. Em vista disto, há algumas considerações que são comuns a qualquer sistema de resina utilizado [47].

Uma resina termorrígida ou termoplástica é o meio onde os reforços e as fibras estão contidas. Além de permitir uma distribuição uniforme de carga sobre o reforço, ela também protege a superfície externa do compósito contra a abrasão e a corrosão, minimizando ou impedindo o processo de fratura. Por esta razão, a adesão entre os componentes do compósito é um fator determinante de grande parte das propriedades deste tipo de material.

A Tabela 5 apresenta uma breve descrição das resinas poliméricas que são normalmente utilizadas na indústria. Cada um dos polímeros listados apresenta algumas características e propriedades que são inerentes a sua natureza química. Informações adicionais podem ser encontradas na literatura [45], [46], [48], [49], [50].

Segundo Pilato e Michno [45], uma resina polimérica deve apresentar um módulo de elasticidade em torno de 3 GPa a fim de prevenir a deformação e a ruptura das fibras quando submetidas a ação de cargas permanentes. Além disto, o compósito deve ter a capacidade de absorver a energia de impacto de forma a reduzir os pontos de deformação e promover a sua fratura frágil. Isto permite aumentar a tolerância a danos e a durabilidade do compósito.

Tabela 5. Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos [48], [49], [50].

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; 	Poliacetel	<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;
Poliuretana	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência química e a abrasão; Excelente tenacidade e propriedades; 	Policloreto de vinila	<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 vinílica	<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;

A resina polimérica também deve apresentar um bom desempenho frente ao calor e à umidade do meio. A absorção de água e a mudança das propriedades do compósito sob a ação de calor prolongado é um problema grave que requer cuidados especiais. Ambientes que apresentam alternância contínua de calor e umidade podem causar uma pequena variação de volume do polímero. Esta expansão e contração de volume causam uma série de microfaturas no compósito, diminuindo drasticamente o seu desempenho. Por fim, a resina precisa ser resistente ao calor para que não ocorra a degradação do material em condições que exigem a sua utilização em altas temperaturas.

3.2.5 Processos Industriais Envolvendo Compósitos

Existem atualmente cerca de 20 processos industriais destinados especificamente a fabricação de compósitos. Assim, é possível escolher um determinado processo que atenda as necessidades do mercado em termos de produção, custo, forma dimensional, complexidade, além das propriedades mecânicas e físicas exigidas pelo cliente para um componente particular ou aplicação [46].

A grande maioria dos processos utilizados se aplica particularmente a compósitos que utilizam fibra de vidro e resina polimérica em sua estrutura. Neste caso, o compósito é produzido a medida que os componentes são misturados e moldados ao mesmo tempo.

Neste trabalho, por questão de conveniência, não serão mencionados todos os processos industriais conhecidos. Entretanto, informações adicionais sobre os demais processos, vantagens e desvantagens, limitações e outras regras fundamentais podem ser encontradas na literatura [48], [49], [50].

Os processos industriais que produzem compósitos podem ser divididos em duas grandes áreas: (i) aqueles que utilizam um molde aberto, onde apenas um lado da matriz é moldada (*hand lay-up* e *spray-up*) e (ii) aqueles que utilizam um molde fechado, onde ambos os lados da matriz são moldados (moldagem por injeção, por compressão, por transferência de resina e por infusão a vácuo, entre outros). Além destes, existem também os processos contínuos (pultrusão, extrusão) e aqueles destinados à fabricação de perfis vazados (*filament winding*).

3.2.6 Aplicações de Compósitos

A aplicação de compósitos depende grandemente da viabilidade técnica e econômica do material e do meio onde ele será utilizado. Por isto, muitas são as

aplicações dos compósitos. Entretanto, é possível separar a utilização destes materiais em cinco grandes áreas [46]:

- TRANSPORTES: Indústria automotiva, ferroviária, aérea e aeroespacial (peças e partes de motores, revestimento interno e externo, junções, vedações, estruturas internas de veículos);
- CONSTRUÇÃO CIVIL: revestimentos externos e internos, casas pré-fabricadas, estruturas, elementos decorativos, pontes, escadas, móveis, utensílios de uso comum;
- ELÉTRICO/ELETRÔNICO: Componentes internos e externos, junções, componentes de geração e transmissão, isolantes, postes de luz, escadas, estruturas de sustentação, canaletas;
- PETROLÍFERO: Plantas industriais, dutos, condutores, grades de piso, compartimentos de estocagem de materiais, estruturas;
- MARÍTIMA: Construção de botes, barcos, navios, iates, revestimentos externos e internos, peças e partes internas;

Com o desenvolvimento de novos materiais e tendo em vista a grande demanda de compósitos com fibra de vidro e resina polimérica no mercado interno brasileiro e mundial novas aplicações vem sendo identificadas ao longo dos anos, assim como um aumento progressivo da produção destes materiais. Como o crescimento na área de fabricação de compósitos tem aumentado significativamente a cada ano no Brasil e no mundo, a formação de pessoal especializado, o aperfeiçoamento e a otimização dos processos industriais e dos seus produtos são justificados.

3.3 O PROCESSO DE PULTRUSÃO

3.3.1 Introdução

A primeira patente industrial deste processo foi obtida por W. Brandt Goldsworthy nos Estados Unidos em 1951. Graças a sua grande inovação tecnológica, os primeiros perfis produzidos em escala industrial foram as barras sólidas que eram utilizadas na fabricação de varas de pesca, suporte para barracas, pequenos mastros de bandeira entre outros. Ao final dos anos 50, já era possível fabricar uma variedade de perfis para as mais diversas aplicações. Entre os anos 60 e 70 este processo foi largamente utilizado por um número considerável de países pelo mundo inteiro. Contudo, foi a partir dos anos 80 que esta tecnologia sofreu um aperfeiçoamento significativo de forma a incluir outros reforços como as mantas trançadas, véus de superfície e fibras especiais. No início dos anos 90 novos equipamentos foram construídos de forma a otimizar o processo, aumentar o ritmo de produção e a qualidade além de minimizar os custos. Também, foi a partir deste período que novos sistemas de resinas começaram a ser desenvolvidos e novas aplicações desencadearam uma enorme demanda por este tipo de material.

Pultrusão é um processo industrial contínuo que permite fabricar perfis altamente reforçados de seção uniforme mediante a orientação de um conjunto de fibras (rovings) e reforços flexíveis (mantas e véus de superfície), através de uma série de placas de introdução (pré-moldes) específicas até um reservatório (banho) que contém uma resina polimérica termorrígida líquida (contendo cargas e outros aditivos especiais). As fibras e reforços impregnados com a resina passam então por outras placas de introdução para retirar o excesso e são novamente direcionadas e alinhadas para o interior de uma matriz aquecida ao mesmo tempo em que é aplicada uma força de tracionamento contínuo (por puxadores) no perfil pré-moldado. A resina então reage quimicamente quando aquecida iniciando a reação de cura de natureza exotérmica e provocando a solidificação do produto na forma desejada. No final do processo ocorre o corte do perfil a temperatura ambiente, nos comprimentos estabelecidos. Dependendo do tipo de perfil, é necessário um número

maior ou menor de rovings para o material apresentar boas propriedades mecânicas. A Figura 17 apresenta um esquema genérico do processo de pultrusão.

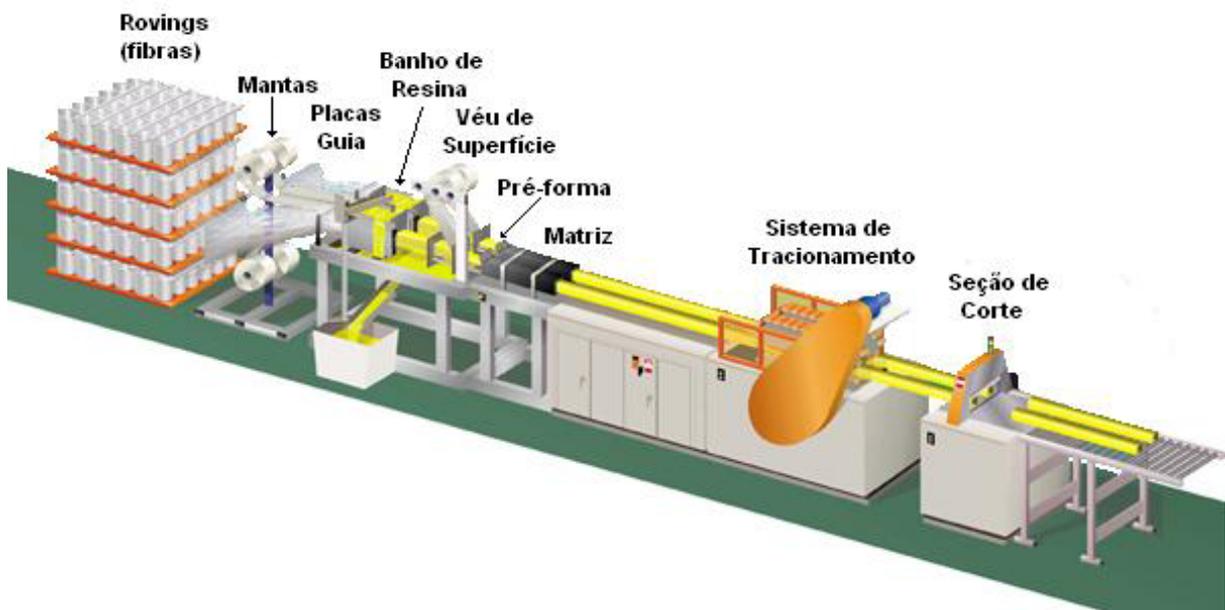


Figura 17. Esquema ilustrativo do processo de pultrusão [46].

Este processo permite a produção de perfis sólidos e vazados com excelentes propriedades mecânicas. Estes materiais apresentam uma grande quantidade de fios de fibra de vidro em sua composição que são orientados na direção longitudinal, conferindo ao produto uma melhor resistência à tração, a compressão e a flexão. O uso das mantas de reforço na direção transversal melhora consideravelmente a sua resistência mecânica e a utilização de véus de superfície confere ao material uma alta resistência à corrosão em ambientes severos, além de atuar como uma barreira de proteção contra a exposição contínua de raios ultravioleta.

Um teor de fibra e reforço na faixa de 65 a 85% em peso é necessário para que o processo de pultrusão seja eficiente a fim de produzir perfis livres de defeitos estruturais e com boa resistência mecânica. O volume de fibra, entretanto, pode ser diminuído pela adição de 10 a 15% de cargas, como o talco e o carbonato de cálcio, reduzindo assim o custo de produção [51].

Os custos operacionais deste processo são relativamente baixos. Para cada perfil produzido é necessário construir uma matriz de aço cromado e uma série de placas de introdução à base de Teflon e/ou polietileno de alto peso molecular. O

resto corresponde à resina, os reforços, aditivos e cargas. Assim, o processo de pultrusão é ideal para aplicações contínuas de grande volume.

3.3.2 Características dos Materiais Pultrudados

Materiais pultrudados apresentam praticamente as mesmas características que os compósitos obtidos por outros processos industriais (seção 3.2.3). A Tabela 6 apresenta as propriedades mais importantes para este tipo de material.

Tabela 6. Principais características dos materiais pultrudados [52].

Propriedade	Característica
Resistência química	Elevada resistência química;
Resistência à corrosão	Difícilmente sofrem corrosão;
Resistência específica	Resistência/Massa específica 20 vezes maior que a do aço-carbono;
Resistência ao impacto	Alta resistência ao impacto. Boa absorção de vibrações;
Módulo de Elasticidade	4 vezes menor que o do aço e 2 vezes menor que o do alumínio;
Condutividade elétrica	Excelentes isolantes elétricos;
Condutividade térmica	Baixa condutividade térmica. Resistente ao ataque de raios UV;
Estabilidade dimensional	Baixo coeficiente de dilatação e deformação;
Acabamento superficial	Excelente aspecto final. Possibilidade de pigmentação;
Absorção de umidade	Baixa ou nula absorção de água;
Flamabilidade	Excelente resistência a chama (depende da fórmula empregada);
Massa Específica	75% menor que o aço e 30% menor que o alumínio;

O custo inicial dos perfis pultrudados é superior aos similares metálicos e alguns plásticos altamente resistentes. Entretanto, é necessário avaliar a relação custo e benefício que este tipo de material apresenta a fim de constatar se é vantajosa a sua utilização no mercado.

Tendo em vista que os materiais pultrudados não sofrem corrosão, a sua manutenção é quase inexistente, o que não ocorre com os materiais metálicos. Além disso, a vida útil dos compósitos pultrudados é superior a 20 anos em perfis que possuem revestimento protetor (pintura) na sua camada externa. Já os metais

necessitam de constante manutenção e a sua vida útil em ambientes hostis é inferior a 2 anos.

Por serem mais leves que os metais, estes materiais são mais fáceis de transportar, manejar e instalar. Por estas razões, verifica-se que para uma variedade de aplicações (seção 3.2.6) é mais viável economicamente investir em produtos pultrudados do que nos materiais metálicos e outros similares, mesmo que o custo inicial do material seja mais elevado.

3.3.3 Vantagens e Desvantagens do Processo de Pultrusão

Por ser um processo contínuo, é possível produzir perfis pultrudados de tamanhos, formas e comprimentos variados conforme pode ser observado na Figura 18. Este também é um processo praticamente automatizado (depois de previamente preparado) o que exige muito pouco trabalho humano (um ou dois operários por equipamento).

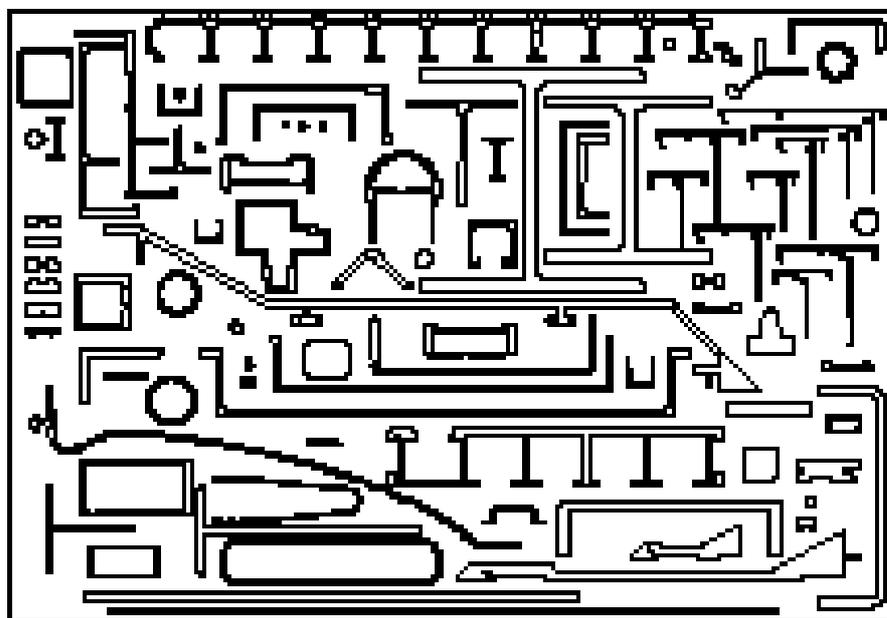


Figura 18. Perfis normalmente produzidos pelo processo de pultrusão [53].

Uma outra vantagem do processo é a sua flexibilidade em utilizar uma grande variedade de reforços, cargas, aditivos e resinas termorrígidas e termoplásticas.

Nenhum outro processo industrial de fabricação de compósitos oferece tamanha versatilidade quanto a pultrusão.

Talvez a vantagem mais significativa seja o volume de produção. É possível produzir materiais pultrudados de excelente qualidade por um longo período de tempo e numa velocidade relativamente grande (cerca de 30 a 75 cm/min) [43], [65]. A otimização dos parâmetros de processo como formulação, temperatura e velocidade de produção permite aumentar a produtividade, minimizando os custos sem afetar a qualidade do perfil.

Apesar destas vantagens, este processo também apresenta algumas desvantagens importantes que precisam ser consideradas. Algumas delas podem ser solucionadas mediante o uso adequado dos acessórios. São elas:

- Dependendo do sistema de resina utilizado, há a liberação de produtos voláteis que podem ser prejudiciais a saúde como o estireno e a acetona. Isto pode ser solucionado mediante a instalação de um exaustor de alta potência. A acetona utilizada para limpar as peças e partes do equipamento pode ser reciclada mediante uma destilação simples.
- Algumas resinas, com a adição de agentes de cura, aceleradores e catalisadores, mudam rapidamente de viscosidade em função do tempo e da temperatura. Isto faz com que sejam produzidos perfis com diferentes aspectos de cor, superfície e propriedades mecânicas, sem mencionar que pode haver um desperdício de resina e tempo e de produção;
- Se o tracionamento exercido sobre o perfil e a velocidade do processo forem muito elevados, ocorrerá o rompimento do compósito assim como das fibras e reforços. Consequentemente, o desempenho das propriedades mecânicas do perfil será afetado assim como seu aspecto final. O mesmo acontece se o teor de fibra for muito pequeno;

- A preparação do equipamento utiliza um tempo relativamente grande. Para cada perfil produzido, é necessário uma nova preparação da máquina e seus acessórios. Em alguns casos, este processo pode levar várias horas.
- Quando o perfil é cortado no tamanho desejado, há uma liberação significativa de pó de vidro que é prejudicial a saúde, mesmo que os operários estejam utilizando máscaras contra poeira e gases tóxicos. Isto pode ser evitado mediante a utilização de um sistema coletor de partículas acoplado na seção de corte;
- Este processo produz uma quantidade grande de rejeitos que não é reciclado. Geralmente, eles são depositados em lixões a céu aberto ou estocados pelas próprias empresas. Por esta razão, é interessante desenvolver um sistema que permita a sua reciclagem e reutilização no processo na forma de cargas. Por ser um material muito resistente e abrasivo, a reciclagem deste material é difícil e relativamente oneroso;

3.3.4 Condições Operacionais do Processo

O processo de pultrusão possui três variáveis principais que são importantes e seletivas na fabricação de perfis reforçados com fibra de vidro. São elas: (i) a formulação, que inclui a resina termorrígida, os agentes de cura e outros aditivos; (ii) a temperatura das zonas de aquecimento sobre a matriz, que é dependente do tipo de sistema utilizado e (iii) a velocidade de processamento.

Outros fatores como a viscosidade e a impregnação da resina nas fibras, o tempo de gel e o tempo de cura, o tamanho da matriz, o tipo de banho e a quantidade de fibra e a adição de outros aditivos também são responsáveis para a obtenção de perfis com boas propriedades mecânicas e aspecto final. O domínio destes fatores e das variáveis do processo permite aumentar a produtividade sem perder a qualidade do produto. Por esta razão, é necessário compreender cada um destes fatores a fim de atingir as melhores condições operacionais do processo.

No que diz respeito à viscosidade, o processo de pultrusão requer que as resinas selecionadas apresentem um valor tal que permita a sua impregnação nas

fibras de vidro dos rovings e das mantas. Segundo Sumerak e Martin [54], esta viscosidade deve ser em torno de 400-5000 mPa.s.

A capacidade de impregnação (I) de uma resina qualquer depende exclusivamente da sua viscosidade inicial (η), do tempo de imersão das fibras (t), da temperatura da resina quando ela estiver no banho térmico (T) e da quantidade de trabalho (tensão) aplicada sobre as fibras durante o processo (w). Estes parâmetros combinados resultam na seguinte equação:

$$I \propto \frac{T \cdot w \cdot t}{\eta} \quad (2)$$

De acordo com a equação (2), o grau de impregnação pode ser melhorado, aumentando a temperatura do banho térmico, a tensão exercida sobre as fibras e o tempo de imersão ou mediante a redução da velocidade de processo. Soluções alternativas como a produção de resinas com viscosidade diferenciada, a adição de redutores de viscosidade que não interferem na reação de cura e a utilização de fibras e reforços contendo agentes de acoplamento a base de siloxano, melhoram significativamente a impregnação das resinas sobre as fibras proporcionando um melhor desempenho do material produzido.

Outro fator importante é que as resinas poliméricas aplicáveis em pultrusão precisam realizar a reação de cura, no interior da matriz, em um tempo relativamente curto a fim de que o processo seja economicamente viável. Por esta razão, é imprescindível conhecer a combinação correta da resina, agente(s) de cura, e aditivos para que seja possível minimizar este tempo. Quanto maior o tempo de cura de uma resina, menor será a velocidade do processo que pode ser comprovada pelo aumento da temperatura das zonas de aquecimento. Porém, isto pode tornar inviável a sua aplicação em alguns casos.

No que diz respeito ao banho termostático, se for utilizada uma resina que contenha um ácido forte como agente de cura, o banho de resina deve ser construído de aço cromado, caso contrário, seu tempo de uso será limitado devido à corrosão que irá ocorrer em seu interior. Tanto o banho quanto a matriz e qualquer

outra parte do equipamento cuja resina tenha contato, deve ser feito com este tipo de material. Para as demais resinas, as peças podem ser construídas em aço comum.

O tamanho da matriz, por sua vez, afeta diretamente o desempenho e o aspecto final dos perfis produzidos. Matrizes de tamanho inferior a um metro de comprimento requerem um tempo maior do perfil em seu interior para que ele esteja bem curado. Isto diminui a velocidade de processo e conseqüentemente a produtividade. Entretanto, matrizes cujo comprimento é superior a um metro são caras e pesadas, o que dificulta a sua utilização no processo. Normalmente, é possível produzir perfis pultrudados em matrizes de um metro de comprimento com várias resinas termorrígidas.

Para que uma resina termorrígida inicie e complete a sua reação de cura ainda no interior da matriz, é necessário que as zonas de aquecimento na superfície desta sejam ajustadas de forma a produzir o calor necessário para que esta reação ocorra. A temperatura é definida em função do mecanismo de cura da resina e pode ser otimizada mediante a utilização de equipamentos específicos, como o GELSTAR® [55], que analisa o efeito da temperatura e a velocidade de processamento mediante a utilização de termopares flexíveis no interior do perfil que está em formação na parte interna da matriz.

Por fim, a quantidade de fibra de vidro (rovings e mantas) a ser utilizada neste processo depende exclusivamente das três variáveis principais do processo. Entretanto, uma quantidade entre 65 e 85% é suficiente para produzir perfis com alto desempenho das propriedades mecânicas e com excelente acabamento de superfície. A utilização de um desmoldante líquido é ideal para conferir um bom acabamento ao perfil. Desmoldantes sólidos, por sua vez, são mais baratos, porém o aspecto final do produto é inferior.

3.3.5 Penetração no Mercado e Aplicações

Pelo que se sabe, o setor de pultrusão tem crescido consideravelmente a cada ano numa taxa média de 3 a 5%, superior a muitos outros setores de produção

de compósitos. Em alguns casos, este crescimento pode ser superior a 12% ano. De fato, o mercado mundial está produzindo atualmente mais de 40 mil toneladas de material pultrudado por ano, segundo fontes provenientes do Instituto de Compósitos, patrocinada pela Sociedade da Indústria Plástica (SPI) americana [46].

A demanda de perfis pultrudados na América Latina chegou a 800 toneladas por ano em 1995. Estimativas apontam um consumo de aproximadamente 1000 toneladas/ano em 1996 e cerca de 1200 toneladas/ano no ano 2000 [52], segundo a Associação Brasileira do Plástico Reforçado (ASPLAR). Estes valores são expressivos tendo em vista que o mercado brasileiro ainda é considerado novo e pouco competitivo neste setor em particular. O mesmo não acontece para outros compósitos produzidos no Brasil.

Estudos recentes avaliam os desafios e o potencial que este tipo de processo enfrentará nos próximos anos. Segundo Bannister [56], o desenvolvimento do processo de pultrusão estará concentrado especificamente no aperfeiçoamento da sua técnica, no que diz respeito a taxas de produção, melhoria do aspecto final dos perfis, otimização dos parâmetros de processo, como velocidade, temperatura e formulação.

No futuro, acredita-se que os materiais pultrudados terão um lugar de destaque frente aos seus similares normalmente empregados na indústria. Eles poderão ser mais competitivos não somente no mercado interno, mas também para o externo. Sua produção anual apresenta uma forte tendência de crescimento devido a suas características, vantagens e sua vasta aplicação.

3.3.6 Processo de Pultrusão Envolvendo Resinas Fenólicas

Embora as condições operacionais do processo de pultrusão para as resinas fenólicas sejam idênticas às aquelas empregadas para outras resinas termorrígidas como as poliésteres, éster-vinílicas e epóxi, há algumas diferenças específicas que precisam ser compreendidas e levadas em consideração durante o processo [46].

Para as resinas fenólicas com viscosidade muito elevada é necessário utilizar um banho termostático a fim de aumentar a temperatura da resina e diminuir a sua viscosidade para que haja uma boa impregnação das fibras. Para resinas catalisadas com ácido, um pequeno decréscimo da temperatura do banho é suficiente para diminuir a reatividade da resina mantendo a viscosidade. Para as resinas que são curadas térmicamente e para aquelas que necessitam de um agente básico para iniciar a reação de cura, o aumento da temperatura do banho é suficiente para diminuir a viscosidade e permitir uma boa impregnação das fibras. Resinas a base de resorcinol tendem a curar à temperatura ambiente e por isso devem ser usadas rapidamente a fim de não sofrerem um aumento muito elevado na sua viscosidade.

A avaliação da viscosidade das resinas fenólicas em função da temperatura é fundamental para assegurar uma boa impregnação das fibras que serão orientadas para o interior da matriz. Além disto, a quantidade de resina depositada sobre as fibras no início da matriz afeta diretamente na pressão inicial que será exercida pelo sistema (fibra mais resina fenólica) sobre a mesma. Se houver uma quantidade pequena de resina sobre as fibras, ocorrerá a formação de um perfil poroso cujo desempenho será comprometido. Por outro lado, se houver um excesso de resina, a pressão exercida pelo sistema será muito elevada o que acarretará no rompimento do perfil ou no travamento do sistema de tracionamento.

A medida em que a temperatura do sistema aumenta ocorre uma leve diminuição da viscosidade das resinas fenólicas no início da matriz, o que facilita a impregnação das fibras de vidro que porventura não receberam resina suficiente para produzir um perfil homogêneo. No ponto em que inicia a reação de cura (ponto este determinado avaliando o tempo de gel da resina), a mudança na viscosidade ocorre de forma abrupta, de forma que a resina passa pelo estágio da formação de gel até realizar a cura total. Para assegurar que a integridade física do material não seja comprometida é importante que a esta reação de cura ocorra a uma pressão suficiente que minimize a formação de poros internos decorrentes da liberação de vapor de água e de outros resíduos reacionais. É neste ponto que a viscosidade da resina ajuda a garantir a pressão adequada na zona de gel restringindo a fluidez do material de volta para a entrada da matriz.

Segundo Sumerak e Martin [54] há uma curva que descreve as mudanças na viscosidade em função da temperatura no interior de uma matriz qualquer. Esta curva está representada na Figura 19.

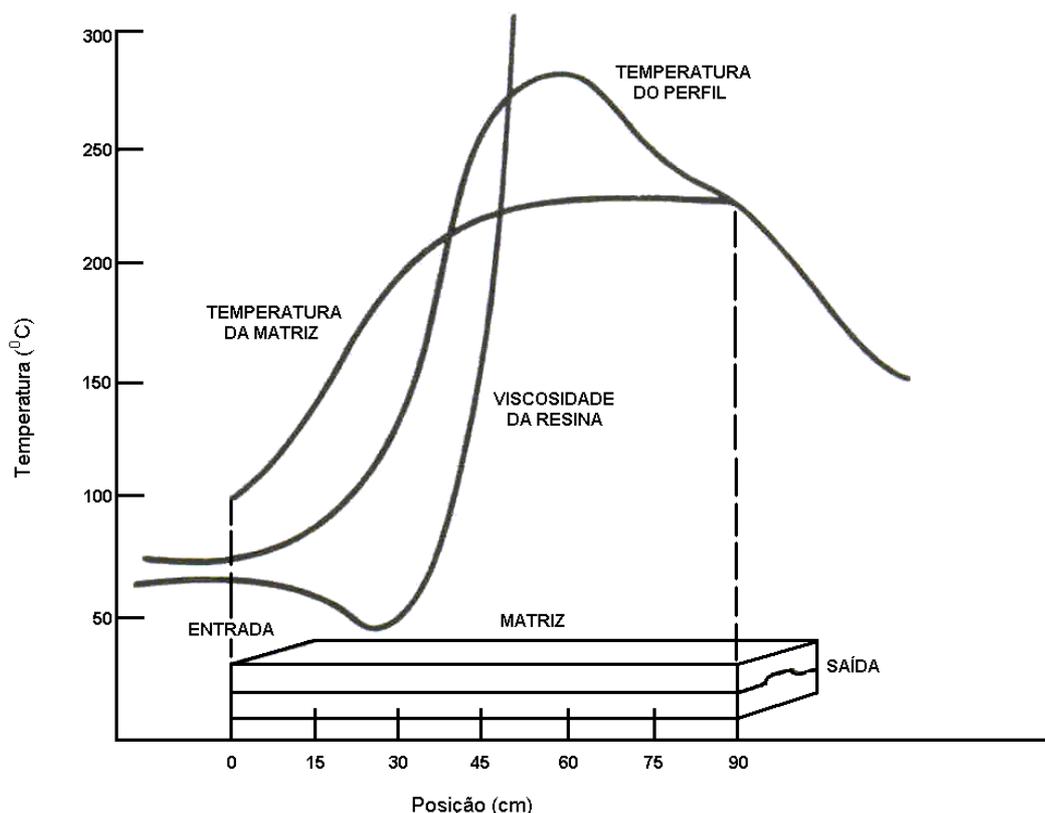


Figura 19. Comportamento esperado da variação de viscosidade em função da temperatura de uma resina fenólica no interior de uma matriz aquecida [54].

Como qualquer outra resina utilizada no processo de pultrusão, as resinas fenólicas tendem a realizar rapidamente a sua reação de reticulação quando combinadas com agentes de cura específicos. Isto é possível conhecendo o mecanismo de cura destas resinas e a temperatura na qual este fenômeno ocorre. Além disto, o aumento da temperatura das zonas de aquecimento diminui o tempo de gel e de cura da resina.

Conforme mencionado anteriormente, resinas fenólicas do tipo resol podem ser curadas com a presença de um ácido inorgânico forte. Isto favorece a corrosão da matriz e das peças do equipamento. Resinas do tipo novolaca empregam um agente de cura básico e por isso são mais apropriadas para serem utilizadas no processo de pultrusão.

No que diz respeito ao tamanho da matriz, ela deve ser maior do que aquelas empregadas para as poliésteres, éster-vinílicas ou epóxi. O tamanho ideal é de um metro e meio, mas é possível fabricar perfis em matrizes de um metro de comprimento com uma formulação adequada. Há duas razões para isto. A primeira reside no fato de que o perfil precisa permanecer no interior da matriz por aproximadamente um minuto para que seja possível atingir o melhor desempenho das propriedades mecânicas. Isto significa que a velocidade de processo deve ser no mínimo de um metro por minuto para que seja economicamente viável. A outra razão está relacionada com a temperatura do perfil no interior da matriz. Para produzir um produto fenólico de boa qualidade e bom desempenho é necessário que o perfil percorra a matriz por três estágios de aquecimento diferenciados.

A Figura 20 apresenta um esquema genérico do comportamento de uma resina termorrígida qualquer no interior da matriz [46]. O tamanho da matriz, a velocidade de tracionamento contínuo e a temperatura das zonas de aquecimento devem ser adequados para que uma resina polimérica possa ser curada ainda no seu interior.

Nota-se que há três zonas específicas, a zona líquida, 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 cura. Da mesma forma, existem as forças de cisalhamento, as coesivas e as de fricção respectivamente. As forças de cisalhamento são decorrentes da tensão exercida sobre as fibras pelo sistema de tracionamento. As forças coesivas são originárias da combinação entre a resina e as fibras a altas temperaturas no estado onde aumenta a viscosidade da resina até atingir o estado de gel. Quando a reação de cura se completa, há o surgimento das forças de fricção que o perfil exerce sobre as paredes da matriz.

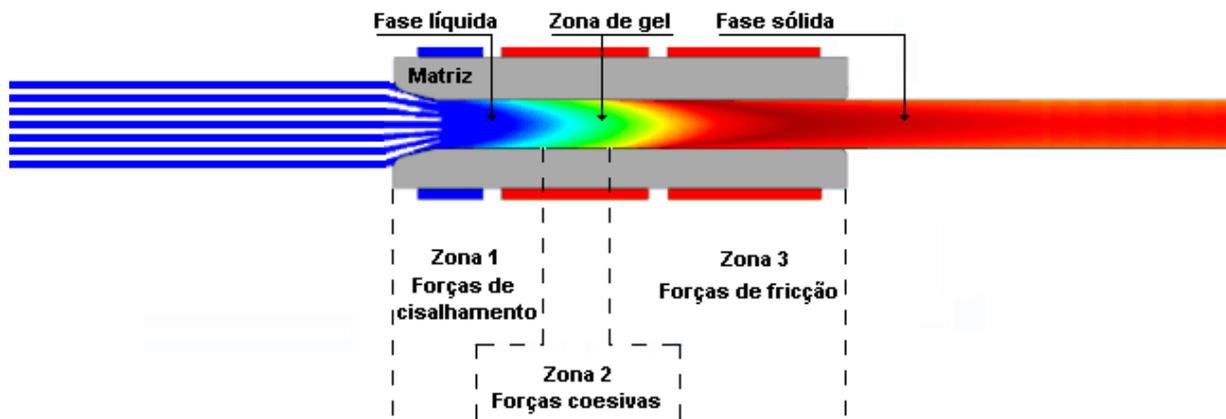


Figura 20. Comportamento de uma resina termorrígida no interior de uma matriz aquecida.

Uma particularidade das resinas fenólicas é que elas liberam água no decorrer da reação de polimerização. Quando as fibras, reforços e a resina entram na matriz passando pela primeira zona de aquecimento (temperatura acima de 100°C), esta água residual permanece no interior do perfil sem poder vaporizar-se por completo. Isto cria uma pressão interna muito elevada. Como a velocidade do processo é pequena, o vapor formado cria uma camada gasosa fina contra a matriz e causa uma pequena fricção. Grande parte da água escapa na forma de vapor juntamente com o perfil, mas uma outra parte fica presa causando a formação de micro-esferas vazias no seu interior. A quantidade e o tamanho destes espaços dependem exclusivamente do tipo de resina e dos aditivos empregados.

A liberação de água pode ser minimizada mediante a utilização de siloxanos que tendem a absorver parte desta água residual e facilitam o acoplamento entre as fibras e a resina. Outra sugestão é utilizar uma resina que não libere água durante a cura, como é o caso da polimerização por abertura de anel de espécies conhecidas como benzoxazinas realizada por Ishida e Wang [42].

3.3.7 Importância da Utilização de Resinas Fenólicas em Pultrusão

Existem três tipos de resinas fenólicas comerciais que são atualmente utilizadas no processo de pultrusão: (i) aquelas que necessitam de um agente de cura ácido; (ii) as que precisam apenas da adição de calor para realizarem a reação de cura e (iii) as que utilizam resorcinol em sua composição. Embora todas estas resinas já tenham sofrido grandes modificações e aperfeiçoamentos, sua principal

diferença (resistência à chama) permanece inalterada. Um outro tipo de resina fenólica que utiliza um agente de cura básico e a adição de calor está em fase de desenvolvimento e possivelmente poderá entrar no mercado nos próximos anos [43]

A fabricação de produtos pultrudados com resinas fenólicas é justificada pela necessidade de atender a critérios internacionais de segurança que não podem ser atingidos com o emprego de resinas convencionais como as poliéster insaturadas, éster-vinílicas e epóxi, mesmo com o emprego de aditivos. Por este motivo, alguns fabricantes de equipamentos para pultrusão registraram o emprego de resinas fenólicas na fabricação de perfis [57], [58], [59], [60]. A empresa BP Chemicals descreve a utilização de seu produto Cellobond[®] em aplicações de alta tecnologia como em plataformas de extração de petróleo situadas no mar do Norte em plataformas operadas pela Amoco e pela Mobil [61].

O desempenho dos materiais fenólicos frente à chama torna-os a escolha natural para um ambiente onde a segurança não pode ser comprometida [18], [19], [46], [48], [49]. Atualmente, resinas fenólicas modificadas encontram-se em desenvolvimento pela empresa Ameron para o mercado de tubulações construídas com polímeros reforçados com fibra de vidro. Estas resinas híbridas são compostas de polisiloxanos, que viabilizam sua aplicação em altas temperaturas. Testes iniciais demonstraram que o produto chamado Bondstrand resiste a condições de temperatura da ordem de 1000°C [62]. Além disso, perfis pultrudados com resinas fenólicas apresentam significativas propriedades anti-chama e níveis de emissão de fumaça em caso de incêndio impossíveis de serem atingidos com outras resinas poliméricas, atendendo plenamente as exigências de qualidade e segurança de empresas como a Petrobrás que utiliza grades de piso pultrudado com resinas fenólicas em plataformas de extração de petróleo em alto mar.

Entretanto, o elevado custo operacional e o correto conhecimento das variáveis de processo envolvendo resinas fenólicas tornam difíceis à fabricação e o desenvolvimento tecnológico deste tipo de produto. Por esta razão, a obtenção de uma tecnologia nacional no desenvolvimento e aplicação de resinas fenólicas em pultrusão ainda se faz necessário a fim de atender as demandas do mercado nacional.

Resultados obtidos anteriormente [63] demonstram a viabilidade do processo, utilizando resinas fenólicas importadas na produção de perfis do tipo I, conforme pode ser observado na Figura 21. Este material serve de base para a fabricação de grades de piso que podem utilizadas em plataformas de petróleo em alto mar.

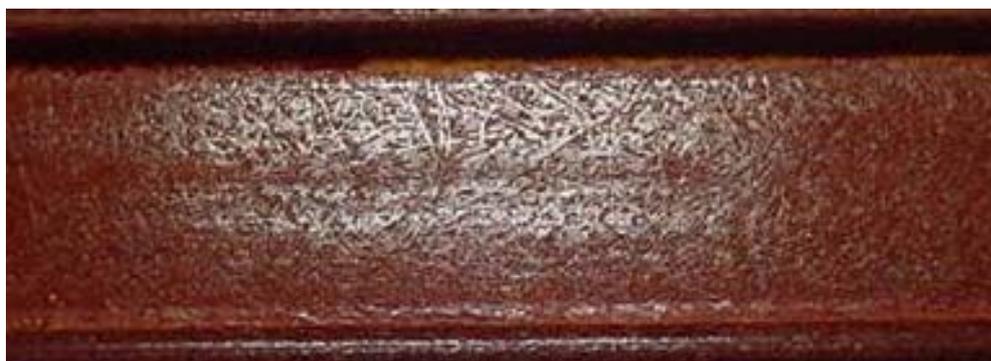


Figura 21. Exemplo de um perfil fenólico tipo I produzido pelo processo de pultrusão utilizando uma resina comercial do tipo resol.

Estudos atuais [42], [43] mostram que é possível desenvolver uma resina fenólica de baixo custo que atende as exigências de mercado nacional e que pode ser aplicada no processo de pultrusão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS

4.1.1 Materiais e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese e cura de resinas fenólicas novolaca líquidas: fenol (Nuclear), resorcinol (Synth), formaldeído (37% Nuclear), ácido sulfúrico concentrado (Nuclear), ácido oxálico (Nuclear), hidróxido de cálcio (Synth) e hexamina (Vetec).

O agente de cura a base de HMTA e resorcinol utilizado neste estudo foi sintetizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAPOL/UFRGS) segundo a metodologia sugerida por Rhodes [64]. Segundo o autor, esta mistura de hexamina com resorcinol permite a cura das resinas fenólicas em temperaturas inferiores às aquelas que contém somente o HMTA como agente de cura. A redução de temperatura e do tempo de cura pode chegar a 50% em alguns casos. A mistura foi obtida na forma sólida, o que permitiu sua estocagem, longe da luz e da umidade, por um período de tempo prolongado a temperaturas acima de 40⁰C sem que a mesma sofresse alteração química. Além disto, o produto é solúvel em uma série de solventes orgânicos o que facilitou a sua utilização na reação de cura das resinas fenólicas.

A resina fenólica comercial de referência (GP[®] 652D79/GP[®] 012G23 RESI-SET[®]) é específica para o processo de pultrusão [65]. Ela é do tipo resol e o agente de cura empregado apresenta caráter básico. Esta resina foi sintetizada pela empresa Syntheko Produtos Químicos S.A., localizada em Gravataí, no Rio Grande do Sul sob liberação da empresa Georgia Pacific Resins Inc. situada em Massachussets, nos Estados Unidos. Amostras desta resina foram doadas pela empresa Webber Perfis Pultrudados Ltda, localizada em Torres no Rio Grande do Sul.

As resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca foram produzidas utilizando um balão de vidro comum (reator) com capacidade para dois litros e com quatro saídas laterais conforme apresentado na Figura 22.

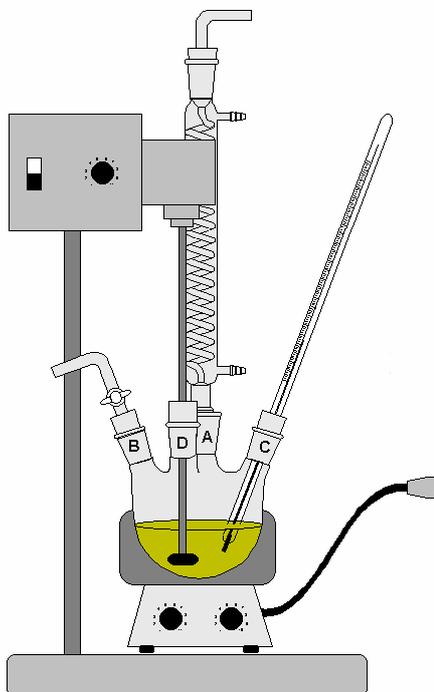


Figura 22. Modelo esquemático do equipamento utilizado em laboratório para a produção de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca.

Um condensador de refluxo com serpentina foi acoplado na saída A e um agitador mecânico da marca Fisaton, modelo 713T, cuja faixa de rotação varia de 0 a 6000 rpm foi adaptado na saída D. Um termômetro de mercúrio cuja escala era de 0 a 200^oC foi acoplado na saída C. A última saída (B) foi reservada para a adição dos reagentes. Esta adição foi realizada utilizando um funil de sólidos e um funil de adição de 50 mL para os reagentes líquidos. Depois de adicionados todos os reagentes, um controlador de pressão foi acoplado nesta saída. Além destes equipamentos também foram utilizadas uma manta de aquecimento com controlador de temperatura da marca Fisaton, modelo 652 e potência de 660W, uma bomba com poder de vácuo de 760 mmHg da marca SA e modelo DOA-V152-AA, que serviu para extrair a água do sistema ao final da reação e uma estufa com capacidade para 50 litros.

4.1.2 Síntese de Resinas Fenólicas Líquidas

Resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca foram sintetizadas de acordo com os procedimentos propostos por Ma [43] e Sorenson [66]. As quantidades dos reagentes foram adaptadas de modo a produzir uma quantidade suficiente de resina para as análises propostas sem ultrapassar o limite de segurança do reator. Deste modo, foram realizadas 24 sínteses sendo 10 catalisadas com ácido sulfúrico e as outras 10 com ácido oxálico. Outras 4 sínteses de caráter investigativo foram realizadas utilizando o resorcinol como reagente ao invés do fenol. O resorcinol é mais reativo que o fenol por apresentar um grupo hidroxila a mais ligado ao anel aromático. Por esta razão, analisou-se esta reação de condensação a fim de verificar a sua viabilidade frente às demais. Duas sínteses envolvendo o resorcinol foram catalisadas com ácido sulfúrico e as outras duas com o ácido oxálico.

O procedimento realizado envolveu cerca de 0,40 moles de fenol que foram pesados e adicionados no reator de vidro. O fenol foi então aquecido até a temperatura de 95⁰C. Posteriormente, foram adicionados o catalisador ácido em solução (0,32% de ácido sulfúrico concentrado em 20 mL de água) e o formaldeído (0,33 moles de uma solução 37% aquosa). A solução reacional foi então mantida sob aquecimento, refluxo e agitação constante até a resina atingir uma viscosidade desejável (este tempo é variável de acordo com o catalisador empregado) onde então foi devidamente neutralizada pela adição de 0,41% de hidróxido de cálcio (definido principalmente em função da quantidade de ácido presente na mistura) em 5mL de água. A neutralização da reação pode ser comprovada mediante a mudança de cor da solução que alternou do branco para o bege. Passados aproximadamente 3 minutos da adição da base, a agitação foi interrompida e a haste retirada. Uma bomba de vácuo para a retirada da água e do fenol residual presente foi então acoplada ao reator. Esta etapa se prolongou até que a resina apresentasse uma cor transparente, o que ocorreu a uma temperatura próxima de 120-130⁰C. O produto então formado (pré-polímero) foi resfriado à temperatura ambiente e reservado para ser analisado posteriormente.

O mesmo procedimento experimental foi utilizado para produzir resinas novolacas líquidas empregando o ácido oxálico como catalisador. A diferença,

entretanto, foi na concentração do ácido oxálico que foi superior a do ácido sulfúrico em 9% além de não precisar ser diluído em água. Devido à natureza deste ácido, a reação de condensação não precisou ser neutralizada com uma base.

4.1.3 Considerações Gerais

O pH da reação de condensação contribui de forma significativa para o tipo de resina fenólica a ser produzida além de determinar a velocidade com que esta polimerização acontece. Por esta razão, a quantidade de ácido sulfúrico e oxálico utilizado afetou diretamente o pH do meio reacional alterando assim a velocidade de reação de condensação. De fato, quanto mais rápido ocorrer a polimerização, mais difícil será o controle da viscosidade da resina em função do tempo, pois a viscosidade da resina poderá se tornar muito elevada, inviabilizando sua utilização no processo de pultrusão [23], [24], [31], [39], uma vez que comprometerá a impregnação das fibras. Segundo Keutgen [23] e Kornblum et al. [31] valores de pH entre 0 e 3,0 assim como 5,0 e 10,0 favorecem a reação de condensação, diminuindo o tempo de polimerização através do aumento da velocidade com que os reagentes interagem entre si. Valores entre 3,1 e 4,9 diminuem significativamente esta velocidade tornando a reação muito lenta. Isto foi mostrado anteriormente na Figura 4. O pH final da resina seja ela na forma pura ou combinada com outros componentes como diluentes e estabilizantes, determina a sua estabilidade.

Tendo em vista que a quantidade de catalisador a ser utilizada no sistema é muito pequena frente à quantidade de fenol, uma porção fixa de ácido foi padronizada mediante a utilização de uma pipeta graduada especial. Desta forma, foi possível garantir sempre a mesma quantidade de catalisador na reação de formação do pré-polímero. A razão disto está no fato de que tanto a concentração como a natureza do ácido age diretamente na velocidade de reação influenciando assim a viscosidade da resina, o que torna difícil o seu controle.

Por se tratar de uma reação de condensação, haverá necessariamente a formação de resíduos líquidos no sistema. Neste caso, estará presente à água e o fenol, visto que ele está em quantidade estequiométrica superior a de formaldeído. Deste modo, a retirada destes resíduos ao final da reação é extremamente

necessária uma vez que a presença da água em combinação com a resina fenólica e o agente de cura afeta o desempenho da reação de cura.

A escolha da utilização do ácido oxálico como catalisador de reação é justificada pelo fato de que ele é um ácido mais fraco que sublima a 157^oC na pressão ambiente e se decompõe a temperaturas acima de 180^oC formando CO, CO₂ e H₂O. Estes componentes não precisam ser retirados do sistema ao final da reação de cura. Além disso, ele não corrói o reator de síntese, a matriz de aço e tampouco o banho térmico utilizado para acomodar a resinas durante o processo de impregnação sobre as fibras de vidro no processo de pultrusão. O mesmo não acontece com o ácido sulfúrico.

Da mesma forma, a escolha da mistura de HMTA e resorcinol como agente de cura é justificada tendo em vista a necessidade de produzir resinas fenólicas que apresentem um tempo de cura relativamente pequeno quando comparados com os sistemas tradicionais, que envolvem apenas o HMTA. A mistura obtida é estável à temperatura ambiente e é solúvel em uma série de solventes orgânicos, inclusive na própria resina fenólica. Isto facilita a homogeneização do sistema permitindo uma boa impregnação de resina sobre as fibras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS

4.2.1 Determinação do pH

O pH das resinas fenólicas foi determinado utilizando o papel indicador universal da marca Merck, cuja faixa de pH está entre 0 e 14. O pH da reação foi medido no início e no final de cada síntese para os dois tipos de resinas novolacas. Isto foi possível através da retirada de pequenas alíquotas de mistura do interior do reator mediante a utilização de um bastão de vidro. Também foi determinado o pH da resina depois da adição do agente de cura (HMTA e mistura HMTA e resorcinol). Para a resina resol comercial somente foi determinado o pH da mistura (resina, agente de cura e desmoldante) na proporção indicada pelo fabricante.

4.2.2 Colorimetria

A diferenciação de cor entre as resinas fenólicas foi realizada pelo método visual direto sem a utilização de equipamentos. Análises foram realizadas antes e depois da adição do agente de cura.

4.2.3 Determinação de Solubilidade

A solubilidade das resinas fenólicas foi obtida mediante a análise do seu comportamento em vários solventes orgânicos previamente selecionados a temperatura ambiente e à pressão atmosférica. O método consistiu em adicionar uma quantidade de 0,5 g de resina e misturá-la com cerca de 5 a 10 mL do solvente. A verificação visual de uma turbidez acentuada indica solubilidade positiva.

4.2.4 Viscosimetria

As medidas de viscosidade foram obtidas utilizando um viscosímetro digital da marca Brookfield, modelo HBDV-II+ programável acoplado a um banho térmico. O cone utilizado foi o CP-52 cujo ângulo é de $3,0^{\circ}$. As medidas foram realizadas a várias temperaturas e em rotação cujo torque seja no mínimo de 10%. Esta análise seguiu a norma DIN 53229, parágrafo 8.1 [67].

4.2.5 Determinação do Tempo de Gel

A determinação de tempo de gel foi realizada segundo o método descrito na norma ASTM D2471-99 [68], também conhecido como “Hot Plate Test”. Este teste tem por finalidade especificar o tempo decorrente a partir da mistura de todos os reagentes pertencentes a uma composição química que contém uma resina termorrígida qualquer (neste caso, o agente de cura e a resina fenólica) até o ponto

onde inicia a solidificação do produto, de modo a promover condições semelhantes às de uso.

O método consiste em aquecer uma superfície metálica plana e circular (na forma de um prato) até uma temperatura desejada. Posteriormente, coloca-se sobre esta chapa uma quantidade equivalente a um ou dois gramas da composição química preparada. Uma ponteira de teste (que pode ser um alfinete ou cliques, por exemplo) foi inserida e retirada manualmente de forma vertical (uma vez a cada segundo) no reservatório onde estava a mistura a fim de verificar a sua aderência sobre a ponteira. O tempo decorrido desde a mistura dos reagentes até o ponto onde não foi observada nenhuma aderência da mistura sobre a ponteira foi caracterizado como o tempo de gel.

4.2.6 Determinação de Curvas Isotérmicas Utilizando um Termopar

Este método de determinação do tempo de gel, de cura e temperatura máxima de cura seguiu o procedimento proposto por Sumerak e Martin [69] para sistemas de resinas cuja temperatura de cura ocorra acima de 100⁰C. A determinação das curvas exotérmicas para as resinas fenólicas foi obtida misturando cerca de 20 g de resina com aproximadamente 2 g do agente de cura e colocando a mistura em um tubo de ensaio onde permaneceu sob a ação de um equipamento de ultrassom por 5 minutos. Ao mesmo tempo, um banho de óleo foi aquecido até a temperatura atingir 130⁰C. Passado o tempo necessário para a retirada de bolhas da resina, o tubo de ensaio foi mergulhado no banho de óleo ao mesmo tempo em que foi colocado o termopar exatamente no centro do tubo, de modo a não ter contato com as paredes. Um medidor de temperatura (marca Digi-Sense, fabricante Cole Parmer e modelo 89000-15) coletou os dados continuamente até a resina atingir o seu ponto mais elevado de temperatura. Passados dois minutos deste ponto, o medidor foi desligado e os dados analisados. Os parâmetros foram determinados conforme a descrição abaixo:

- Tempo de gel: tempo a partir de 65,6⁰C até 135,5⁰C.
- Tempo de cura: tempo a partir de 65,6⁰C até o pico exotérmico.
- Pico Exotérmico: temperatura máxima atingida.

4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro FTIR da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. A análise dos dados foi realizada através do programa Spectrum, versão 3.02.01, modelo 2000. A resolução dos espectros obtidos foi de 2 cm^{-1} e a faixa de frequência observada foi de 400 à 4000 cm^{-1} .

4.2.8 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

O calorímetro utilizado foi o DSC 2010 da marca TA Instruments. Todas as varreduras foram realizadas a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em cápsulas hermeticamente fechadas e sob atmosfera de nitrogênio cujo fluxo é de $56\text{ mL}/\text{min}$. Esta técnica possibilita definir as temperaturas nas quais ocorrem as diversas reações químicas, os calores de reação e todas as transições que as resinas sofrerão ao longo do tempo e da temperatura. Além disto, é possível determinar a cinética de reação, velocidade de cura, energia de ativação e a temperatura de transição vítrea.

4.2.9 Termogravimetria - Análise Termogravimétrica (TGA)

As resinas fenólicas foram analisadas utilizando um analisador termogravimétrico, modelo TGA 2050 da marca TA Instruments. A faixa de temperatura observada foi de 0 a 1000°C sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento empregada foi de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta análise permitiu inferir sobre a estabilidade térmica das resinas mediante o estudo da perda de massa quando se aumenta gradativamente a temperatura.

4.2.10 Flamabilidade – Teste de Queima Vertical

Amostras das resinas fenólicas foram submetidas à análise de flamabilidade seguindo os procedimentos descritos na norma UL 94 [70]. Os resultados foram classificados em V-0, V-1 e V-2, de acordo com os dados obtidos da aplicação da

técnica sobre 5 corpos de prova cujas dimensões são 125 ± 5 mm x 13 ± 5 mm e cuja espessura não ultrapassou 13 mm. Um bico de Bunsen foi utilizado para gerar a chama azul de aproximadamente 20 ± 1 mm. A chama foi então ajustada para permanecer a uma distância de cerca de 10 mm abaixo da extremidade inferior do corpo de prova que está na posição vertical por 10 segundos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização de Resinas Fenólicas

5.1.1 Influência do Catalisador no pH da Reação de Polimerização

A resina fenólica comercial líquida do tipo resol GP[®] 652D79 apresentou um pH entre 7,5 e 8,5 o que permite a sua estocagem por um período de 30 dias a temperatura de 25⁰C, ou 180 dias na temperatura de 5⁰C, conforme especificação apresentada pelo fabricante [65]. O agente de cura GP[®] 012G23 apresentou um pH de 8,0 e 8,5 e pode ser utilizado dentro de um período de 6 meses caso seja estocado a temperatura de 25⁰C. Ambos valores de pH mostraram que os componentes são básicos, o que diminui significativamente o seu potencial corrosivo. A combinação da resina com o catalisador e desmoldante apresentou um pH igual a 7,5.

No caso das resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca catalisadas com ácido sulfúrico ou oxálico, é preciso avaliar primeiramente a natureza química dos componentes que fazem parte da reação de condensação. O fenol é considerado como um ácido relativamente fraco (pKa igual a 10) e apresenta um valor de pH entre 5,0 e 6,0. O formaldeído (solução 37%) também apresenta um caráter ácido, com o pH variando entre 3,0 e 4,0. A combinação entre estes componentes à temperatura de 95⁰C resulta na formação de uma solução cujo pH se encontra na faixa 3,0 e 4,0, ou seja, exatamente na região mencionada por Kornblum et al. [31] onde a reação de condensação ocorre mais lentamente. Por esta razão, é necessário adicionar um catalisador ácido a fim de que a reação de condensação ocorra a uma velocidade maior sem perder o controle da viscosidade do pré-polímero. A adição de um catalisador ácido pode minimizar o tempo de reação ao mesmo tempo em que possibilita a produção de uma quantidade maior de resina.

A adição do ácido sulfúrico e oxálico ao sistema levou a uma diminuição do pH para a faixa entre 0 e 1,0, o que deslocou a velocidade de reação para um valor aceitável e controlável. Ao final da reação, o pH das resinas fenólicas produzidas

ficou entre 7,0 e 8,0. Para que isto fosse possível, foi necessário neutralizar completamente as reações que continham o ácido sulfúrico como catalisador. Isto também diminuiu a reatividade destas resinas minimizando as alterações de viscosidade pós-reação. Para o caso das resinas catalisadas com o ácido oxálico, não foi necessário adicionar nenhum reagente para neutralizar a reação, uma vez que este ácido é um ácido fraco e reage mais lentamente do que o ácido sulfúrico. Conclui-se então que a adição de um catalisador ácido ao sistema acelera a reação de polimerização favorecendo assim a obtenção de um pré-polímero fenólico.

Uma diferença significativa no tempo de reação foi observada para os dois tipos de ácido empregados. Verificou-se que a reação de formação do pré-polímero ocorreu mais rapidamente no sistema que continha o ácido sulfúrico como catalisador. Para este sistema, o início da reação ocorreu por volta de 10 minutos após a adição do formaldeído e do fenol. Para o ácido oxálico, entretanto, o início da reação ocorreu somente depois de passados 30 minutos. Isto se deve à natureza do ácido em questão. O ácido sulfúrico apresenta um valor de $pK_a = -9$, muito mais negativo do que do ácido oxálico ($pK_a = 1,2$) e por isto tende a se ionizar rapidamente em solução aquosa formando íons H^+ que serão utilizados para protonar o metileno glicol oriundo do formaldeído aquoso. Esta reação foi anteriormente mostrada na Figura 5 onde se verifica a presença da espécie protonada $^+CH_2-OH$ que será o agente eletrófilo que irá substituir o hidrogênio nas posições *orto* e *para* do anel aromático. Como a espécie que contém o grupo metilol ligado ao anel é uma estrutura intermediária e instável em meio ácido, haverá a formação quase imediata de íons benzílicos carbônicos que reagirão com outras moléculas de fenol para formar estruturas aromáticas contendo o grupo $-OH$ e ligados por pontes metilênicas nas posições *para* do anel [18]. É por esta razão que as resinas fenólicas do tipo novolaca não realizam a reação de reticulação sem um agente de cura específico.

5.1.2 Análise de Cores das Resinas Fenólicas

A caracterização de cores das resinas fenólicas depende do tipo de resina, seja ela uma novolaca ou uma resol, dos tipos de reagentes utilizados durante a síntese, do tipo do agente de cura e de outros aditivos utilizados na sua preparação

antes e depois da mistura sofrer a reação de cura. Para o processo de pultrusão, em particular, a possibilidade de fabricar um perfil com cores variadas é uma grande vantagem, pois permite aumentar as opções de uso dos perfis.

A resina fenólica comercial pura, ou seja, sem a adição do agente de cura e do desmoldante apresentou uma cor muito semelhante ao âmbar. Isto pode ser observado na Figura 23 que mostra a diferença de cor entre uma resina fenólica comercial e uma produzida em laboratório.

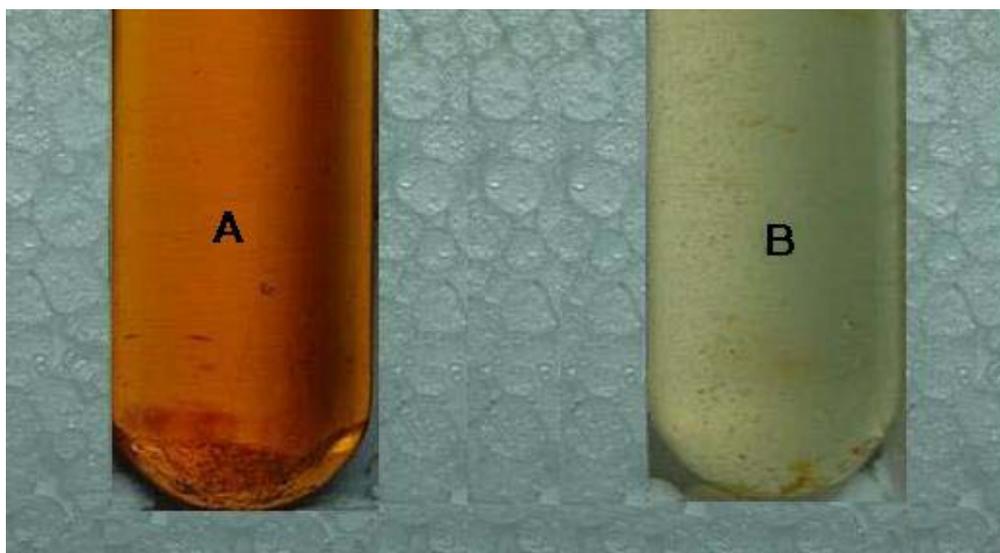


Figura 23. Cor das resinas fenólicas em estudo sem a adição de agentes de cura aquecidas a 100°C por 15 minutos. (A) Resina comercial GP® 652D79. (B) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico.

O agente de cura GP® 012G23, apresentou uma coloração próxima ao vermelho escuro enquanto que o desmoldante apresentou uma cor semelhante ao âmbar escuro. A combinação da resina fenólica comercial líquida do tipo resol GP® 652D79 com o agente de cura GP® 012G23 e desmoldante formou uma mistura cuja cor é semelhante ao marrom claro. Ao aquecer esta mistura até o ponto onde a reação de reticulação foi completa, a resina apresentou uma cor que é muito semelhante ao marrom médio.

As resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca produzidas neste trabalho apresentaram, ao final da reação de condensação, uma cor muito semelhante ao bege claro. Contudo, com o passar do tempo foi possível observar uma mudança significativa de cor entre as resinas devido ao tipo de catalisador empregado e a

quantidade de fenol residual no sistema. As resinas catalisadas com ácido sulfúrico mudaram sua cor original para um tom rosa claro, possivelmente pela reação de oxidação do fenol residual quando exposto ao ar e a luz [71]. As resinas catalisadas com ácido oxálico permaneceram com sua coloração bege claro. Entretanto, ao aquecer ambas resinas por um período de 15 minutos a temperatura de 100°C, a sua cor mudou para o incolor. Esta característica facilita a adição de aditivos e pigmentos a mistura de forma a obter produtos de cores diversificadas, seja pelo processo de pultrusão ou por qualquer outro processo que envolva resinas termorrígidas.

A adição dos agentes de cura ao sistema modificou a cor final das resinas fenólicas tornando-as de cor amarela e laranja intensa. A Figura 24 mostra as cores obtidas para as resinas fenólicas curadas.

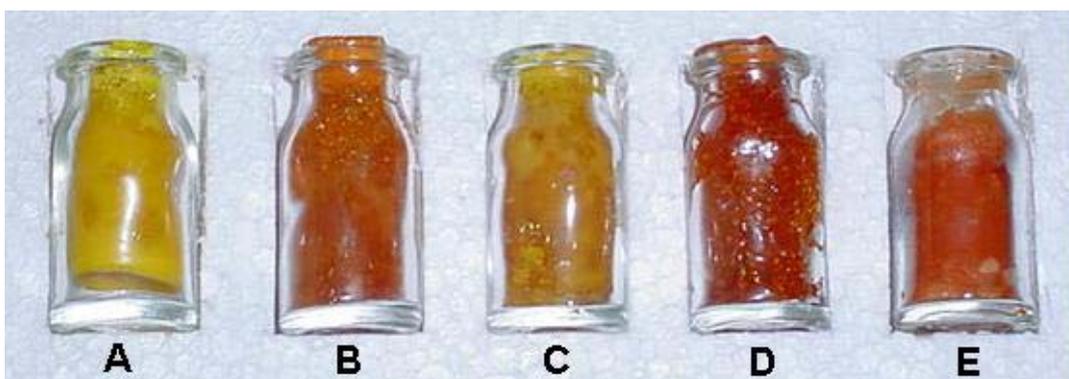


Figura 24. Cores obtidas para as diferentes resinas fenólicas curadas em um banho térmico a 130°C por 60 minutos. (A) novolaca/Ac.Oxálico-10%HMTA; (B) novolaca/Ac.Oxálico-10%HMTA/Resorcinol; (C) novolaca/Ac. Sulfúrico-10%HMTA; (D) novolaca/Ac.Sulfúrico-10%HMTA/Resorcinol; (E) Resol comercial GP® 652D79-0,5%Ag.Cura GP® 012G23-0,3%Desmoldante.

A cor amarela intenso pode ser explicada pela reação de degradação que ocorre com o HMTA entre 130 e 160°C para se converter especificamente em NH₃ e formaldeído. O formaldeído é utilizado para formar estruturas do tipo -CH₂-NH-CH₂- que servirão como pontes de união entre os anéis aromáticos e o NH₃ atua como catalisador da reação. A combinação destas espécies com o fenol em excesso da reação de condensação produz estruturas intermediárias conhecidas como as benzilaminas, benzoxazinas e outras estruturas que apresentam ligações do tipo -CH=N- também conhecidas como azometinas. Estas são as espécies que apresentam a cor amarela intenso.

No caso das resinas curadas com a mistura de HMTA com resorcinol, este mesmo fenômeno ocorre em combinação com a reação de oxidação do resorcinol quando exposto ao ar, luz e aquecimento. Por esta razão, a cor laranja intenso é observada. Além disto, é possível ainda observar uma leve diferença de cor entre as espécies catalisadas com ácido sulfúrico e oxálico. Resinas catalisadas com o ácido sulfúrico apresentaram uma cor mais escura do que aquelas contendo apenas o ácido oxálico. Isto mostra a influência do ácido na formação das cores das resinas fenólicas curadas.

5.1.3 Solubilidade de Resinas Fenólicas em Solventes Polares e Apolares

A Tabela 7 mostra a solubilidade das resinas fenólicas não curadas que foram produzidas neste trabalho em vários solventes. O objetivo desta análise é avaliar a possibilidade de utilizar um ou mais solvente à resina de modo a diminuir a sua viscosidade e impregnar adequadamente as fibras de vidro ou de carbono. De acordo com esta tabela, a solubilidade ocorre somente em solventes polares. Estudos realizados por Pearce et al. [72] comprovam que a solubilidade das resinas novolacas e resóis não ocorre em solventes apolares.

Tabela 7. Solubilidade de resinas fenólicas sem agente de cura em vários solventes.

Solvente	Solubilidade
Álcool Isopropílico	S
Propileno Glicol	S
Polipropileno Glicol	S
Acetato de Etila	S
Mistura Etanol e Acetato de Etila	S
Acetona	S
Etanol	S
Metanol	S
Tetracloroeto de Carbono	N
Tolueno	N

(S) solubilidade positiva; (N) solubilidade negativa.

Resinas fenólicas curadas não são solúveis em nenhum dos solventes utilizados conforme era esperado. Isto torna inviável a reciclagem destes materiais pelas técnicas convencionais, sobretudo aquelas que utilizam solventes. O retículo

tridimensional formado pela reação de polimerização é tão resistente que o material não se solubiliza.

Para os estágios intermediários as resinas fenólicas foram solúveis aos solventes orgânicos testados. Esta característica permite o controle adequado da viscosidade de modo a poder impregnar as fibras de vidro ou de carbono durante o processo de pultrusão, para o qual, a viscosidade é um parâmetro fundamental para o bom desempenho do equipamento e do produto final. Sem este controle da viscosidade, fica comprometida a impregnação da resina sobre as fibras e reforços e conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos perfis. Por causa disto, muitos solventes orgânicos são utilizados nas formulações industriais atuando como redutores de viscosidade, desmoldantes, entre outros. Por outro lado, a adição de alguns solventes pode afetar as propriedades mecânicas das resinas fenólicas, pois podem interferir na reação de cura destas resinas, diminuindo a rigidez do retículo cristalino formado.

5.1.4 Viscosimetria

Quando um perfil é fabricado pelo processo de pultrusão, há uma série de modificações intrínsecas do sistema, que estão diretamente relacionadas com as diferentes temperaturas pela qual este perfil é submetido. Uma destas modificações é a viscosidade da resina. O conhecimento da natureza desta variável é fundamental para atingir o melhor desempenho na fabricação de um perfil durante o processo de pultrusão.

Segundo Sumerak e Martin [54], resinas fenólicas cuja viscosidade esteja abaixo de 400 mPa.s e acima de 5000 mPa.s tendem a não impregnar adequadamente as fibras de vidro ou de carbono antes destas se dirigirem para a matriz aquecida. Por conseqüência, há um aumento significativo das forças de fricção entre as fibras e a matriz, o que, em alguns casos, causa o rompimento do perfil. Além disto, o desempenho do material pode ser seriamente comprometido pois pode haver quantidade insuficiente de resina no compósito, tornando o material muito frágil. Para evitar o problema de impregnação da resina sobre as fibras, é necessário compreender como a viscosidade das resinas fenólicas varia em função

do tempo e da temperatura a fim de prever o seu comportamento quando forem utilizadas no processo de pultrusão.

5.1.4.1 Variação da Viscosidade em Função do Tempo de Reação

A Figura 25 mostra a variação média da viscosidade com o tempo de reação das resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca catalisadas com ácido sulfúrico e oxálico na faixa de temperatura entre 95 e 100°C.

Observa-se que a mistura que contém o ácido sulfúrico como catalisador iniciou a reação de polimerização aos 10 minutos após a adição do fenol e do formaldeído, o que é comprovado pelo aumento gradativo da viscosidade a partir deste tempo. Aos 35 minutos de reação, a viscosidade da resina atingiu o valor próximo de 700 mPa.s, que é o início da faixa de viscosidade proposta neste trabalho para as resinas fenólicas líquidas. Acima de 45 minutos de reação, a viscosidade já é bastante elevada tornando difícil o controle da reação, chegando a valores próximos a 4000 mPa.s. Deste modo, o tempo necessário para produzir uma resina fenólica líquida do tipo novolaca tendo o ácido sulfúrico como catalisador e cuja faixa de viscosidade esteja entre 700 e 2000 mPa.s foi de 35 a 50 minutos.

Para a resina fenólica catalisada com ácido oxálico, o início da reação ocorreu somente aos 30 minutos após a adição do fenol e do formaldeído. A viscosidade da resina atingiu um valor próximo de 700 mPa.s depois de transcorridos 55 minutos de reação. Acima de 70 minutos de reação, a viscosidade da resina atingiu valores superiores a 2000 mPa.s. Assim, para esta classe de resina fenólica a faixa de tempo para produzir um pré-polímero cujo valor de viscosidade esteja dentro da faixa proposta foi de 55 a 70 minutos. Este tempo foi superior aquele obtido para produzir uma resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico.

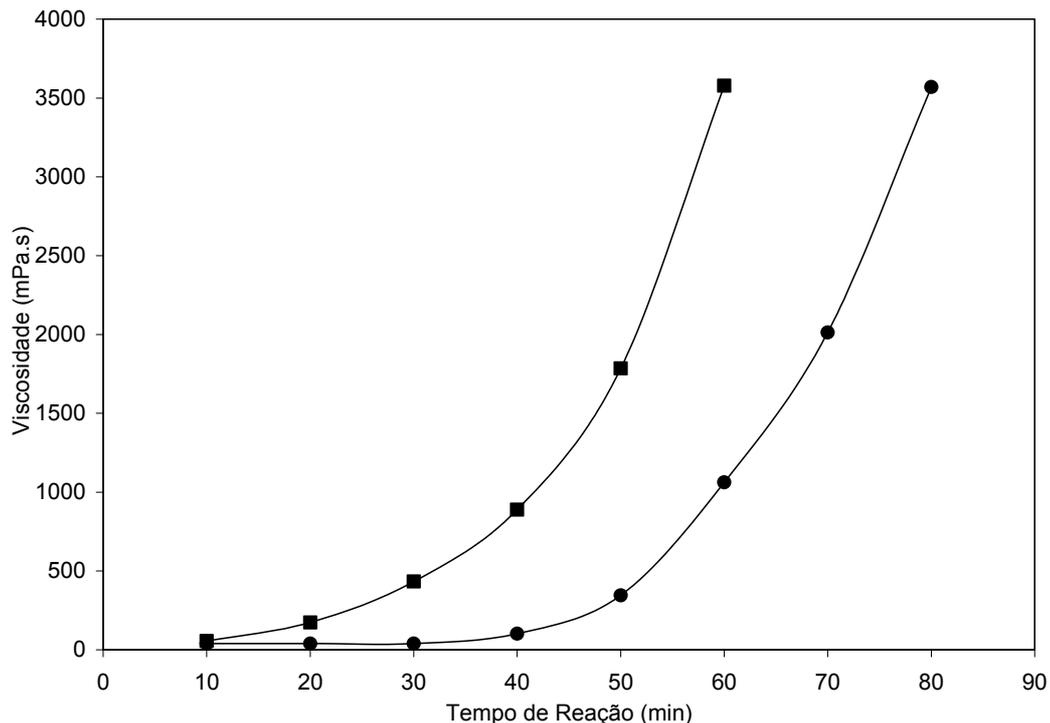


Figura 25. Variação da viscosidade em função do tempo de reação para a síntese de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca na temperatura entre 95 e 100°C. (●) novolaca catalisada com ácido oxálico; (■) novolaca catalisada com ácido sulfúrico.

A diferença observada no início da reação entre as resinas fenólicas do tipo novolaca é explicada em função do pKa dos ácidos envolvidos conforme já foi mencionado na seção 5.1.1. Além disto, a concentração de catalisador e a velocidade de adição destes componentes também pode afetar o comportamento da viscosidade. Entretanto, é possível afirmar que o tempo necessário para que a reação de condensação ocorra é diretamente proporcional à porcentagem do catalisador e da concentração de fenol e aldeído e é inversamente proporcional a quantidade de água no sistema. Por esta razão, a padronização inadequada das quantidades de reagentes interferirá significativamente na formação da resina, alterando propriedades como a sua solubilidade em solventes orgânicos, por exemplo.

O início da reação e o controle de viscosidade para ambas resinas durante a reação de polimerização também foi influenciado pela velocidade com que o catalisador foi adicionado ao sistema. A Figura 26 mostra a influência de uma adição lenta, média e rápida do catalisador ácido no decorrer da reação de formação do pré-polímero.

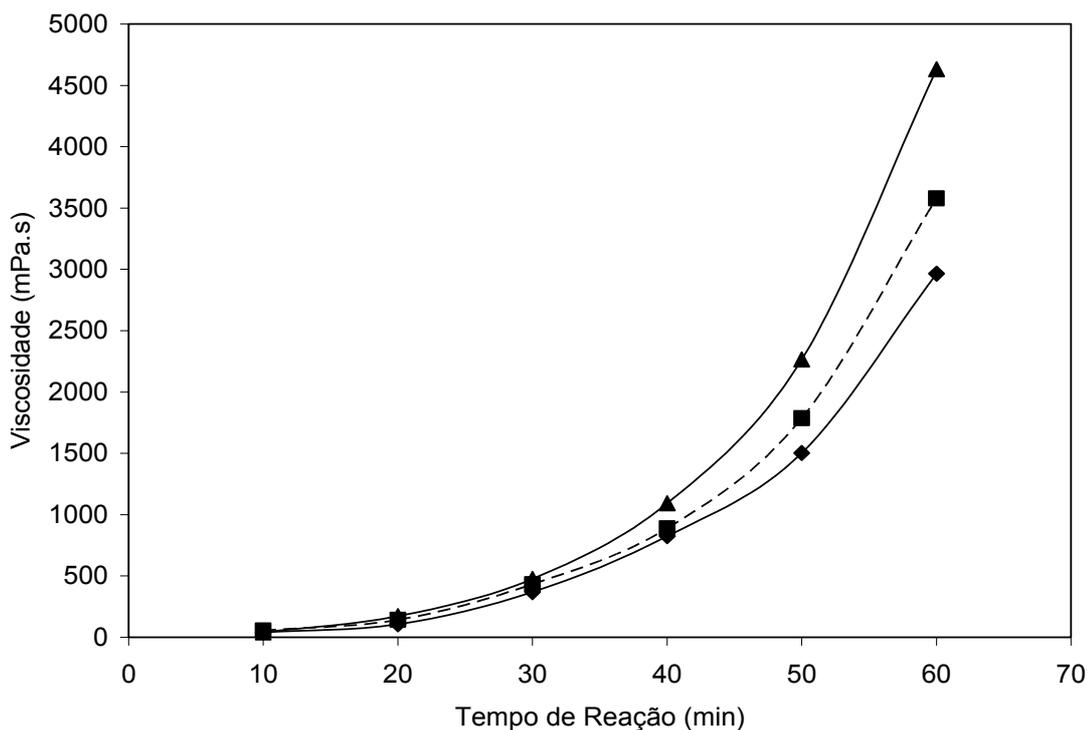


Figura 26. Influência da velocidade da adição do catalisador (ácido sulfúrico) no decorrer da reação de condensação na temperatura entre 95-100^oC. (◆) adição lenta; (■) adição média; (▲) adição rápida.

Como este tipo de reação é de natureza exotérmica, a adição muito rápida de catalisador a acelera consideravelmente, aumentando a temperatura do sistema (de 95 a 110^oC) e favorecendo o início da polimerização em um tempo de reação muito pequeno. Quanto maior a força do ácido, mais rápido inicia a reação de polimerização. Esta aceleração, por sua vez, resulta em um aumento rápido na viscosidade do sistema para um tempo de reação superior a 50 minutos.

5.1.4.2 Variação da Viscosidade em Função do Tempo de Bancada

Com o objetivo de garantir a viscosidade adequada das resinas fenólicas por um período de tempo prolongado, o tempo de bancada destas resinas deve ser controlado. Entende-se por tempo de bancada como o tempo de vida útil da resina, ou seja, o espaço de tempo onde à variação de viscosidade da resina não impede a impregnação das fibras e o funcionamento do processo que as envolve. A Figura 27 mostra a variação da viscosidade em função do tempo de bancada para as resinas fenólicas estudadas. Nesta figura, ambas resinas fenólicas do tipo novolaca contêm

10% HMTA e 10% de mistura HMTA e resorcinol como agentes de cura. A resina resol comercial contém 0,5% de agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante.

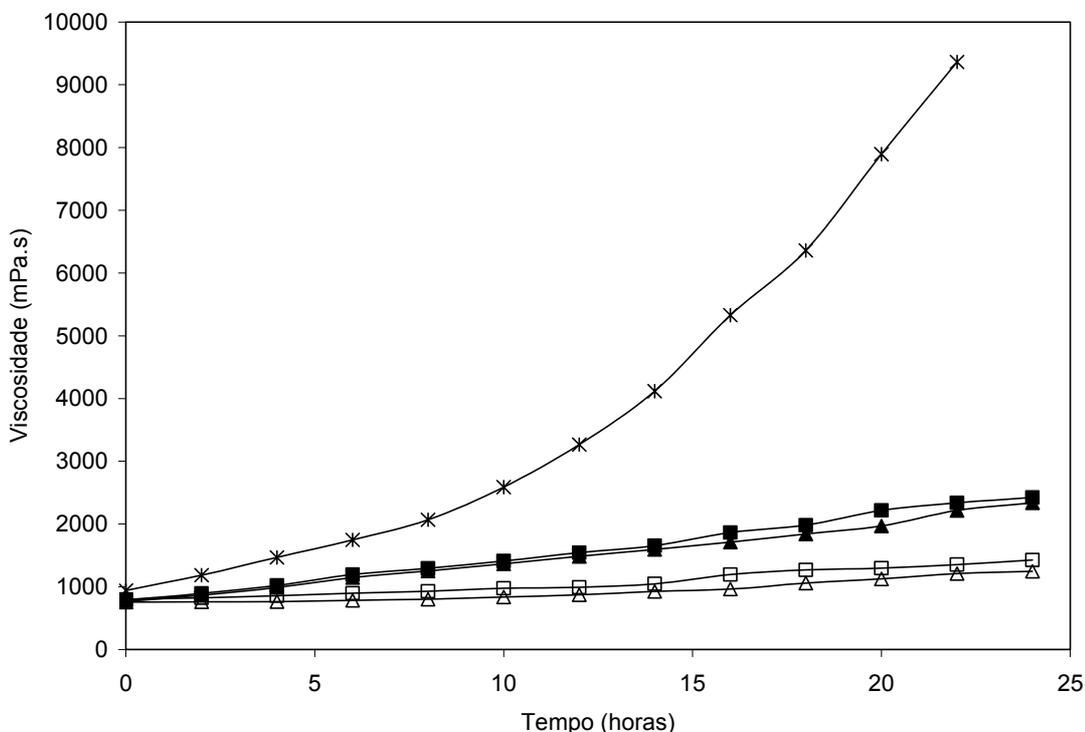


Figura 27. Variação da viscosidade em função do tempo das resinas fenólicas estudadas à 25°C. (*) Resol comercial; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (△) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (■) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (▲) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol.

De acordo com a Figura 27, a viscosidade da resina resol comercial contendo 0,5% de agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante foi superior a 5000 mPa.s transcorridos 15 horas de repouso à temperatura de 25°C. Entretanto, para as resinas fenólicas do tipo novolaca com os seus respectivos agentes de cura (HMTA e mistura de HMTA e Resorcinol) a variação de viscosidade foi muito pequena no período de 24 horas, o que indica que as resinas produzidas neste estudo apresentaram um tempo de bancada superior ao da resina resol comercial. Este resultado era esperado, pois as resinas novolacas são normalmente mais estáveis do que as resóis conforme mencionado por Ma et al. [43] Sandler e Karo [25]. Esta característica é muito importante para o processo de pultrusão, pois permite a produção de uma quantidade maior de perfis por um período de tempo elevado sem alterar significativamente as condições do processo e as propriedades mecânicas dos perfis.

5.1.5 Determinação do Tempo de Gel – Método “Hot-Plate”

O tempo de gel pode ser definido como o intervalo de tempo logo após a adição do agente de cura na resina, até o ponto em que se observa o aumento da sua viscosidade. Este ponto é caracterizado pela formação de uma estrutura tridimensional insolúvel e de aspecto borrachoso [37], [46]. O tempo de gel é diretamente dependente da temperatura, do tipo e da concentração do agente de cura empregado.

Uma resina fenólica precisa ser muito reativa a fim de poder ser utilizada no processo de pultrusão, ou seja, ela necessita realizar a sua reação de cura no interior da matriz, caso contrário, o perfil apresentará defeitos que afetarão drasticamente a sua propriedade mecânica e seu aspecto final. Por esta razão, a determinação e a otimização do tempo de gel é fundamental no processo. Quanto menor for o tempo para que a resina fenólica inicie sua reação de cura, menor será o tempo necessário para resina atingir o estado gel e curar conseqüentemente. Este conhecimento permite definir, por exemplo, a velocidade de produção que será utilizado na pultrusora.

A Figura 28 apresenta a variação do tempo de gel em função da temperatura para as resinas fenólicas analisadas. Observou-se que este tempo diminui drasticamente à medida que a temperatura é elevada até atingir 150⁰C para ambas resinas novolacas e 170⁰C para a resina resol comercial.

O fato do tempo de gel ser menor para as resinas novolacas curadas com HMTA e mistura de HMTA com resorcinol quando comparadas com a resina resol comercial é explicado em função da conversão da hexamina em formaldeído e NH₃ que ocorre a 130-160⁰C. Neste ponto, uma reação de aminoalquilação ocorre entre o formaldeído produzido, o pré-polímero e a amônia para formar estruturas do tipo –CH₂-NH-CH₂- e –CH₂- que servirão como pontes de ligação entre os anéis aromáticos. Além disto, a presença do resorcinol na mistura acelera consideravelmente a reação de cura, uma vez que ele é uma espécie muito reativa devido à presença de dois grupos –OH ligados ao anel aromático. Ao se combinar com o formaldeído produzido da hidrólise do HMTA, uma reação rápida entre as espécies ocorrerá formando então uma estrutura tridimensional e rígida. Por esta

razão, as resinas curadas com a mistura de HMTA com resorcinol apresentaram um tempo de gel inferior àquelas que continham apenas o HMTA como agente de cura. Quando a temperatura ultrapassa 180⁰C, o tempo de gel decai vagorosamente devido à conversão completa do HMTA em formaldeído e NH₃.

As resinas catalisadas com ácido oxálico apresentaram um tempo de gel menor do que aquelas catalisadas com o ácido sulfúrico. Como o ácido sulfúrico é completamente neutralizado ao final da reação de condensação por uma base forte, o pH do meio reacional se eleva para valores próximos a 7,0, o que pode retardar o início da reação de cura e até mesmo impedir a formação de estruturas de ligação entre os anéis aromáticos. O mesmo processo não ocorre com o ácido oxálico que permanece no sistema e não precisou ser neutralizado ao final da reação. Conseqüentemente, o pH deste sistema será um pouco mais ácido do que aquele que contém o ácido sulfúrico neutralizado, permitindo que ocorra a reação entre os intermediários formados em um tempo inferior a situação anterior.

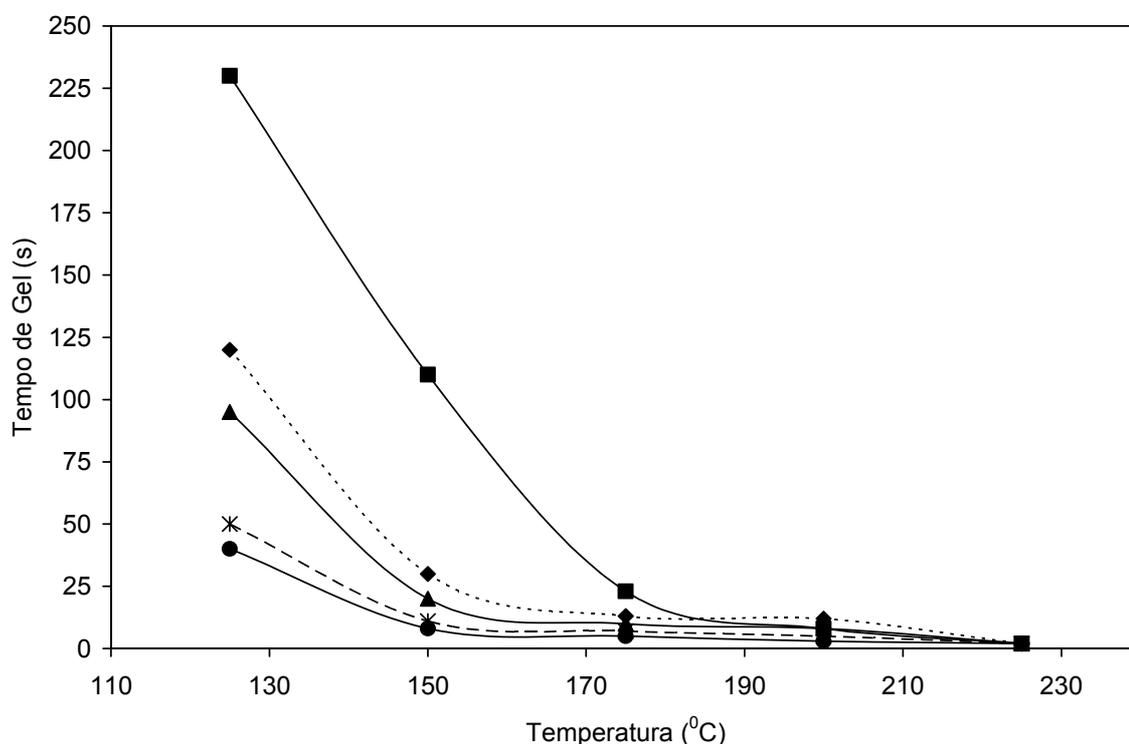


Figura 28. Tempo de gel em função da temperatura para as resinas fenólicas estudadas. (■) Resol comercial; (▲) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (◆) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (●) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (*) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol.

5.1.6 Determinação do Tempo de Gel Utilizando um Termopar

Embora este método seja eficiente para a determinação do tempo de gel, ele não permitiu definir, por exemplo, a temperatura máxima de cura, também chamada de pico exotérmico e o tempo de cura das resinas fenólicas. Um outro método, que é rápido e simples foi sugerido por Sumerak e Martin [69] para resinas do tipo poliéster e que pode ser estendida para outras resinas termorrígidas. O conhecimento destes parâmetros pode ajudar a definir as variáveis finais do processo de pultrusão, como a velocidade de tracionamento e as temperaturas das zonas de aquecimento sobre a matriz. Como este é um método geralmente aplicado para resinas do tipo poliéster, a sua utilização para resinas fenólicas é inovadora. O gráfico obtido por para as resinas fenólicas em estudo pode ser visto na Figura 29.

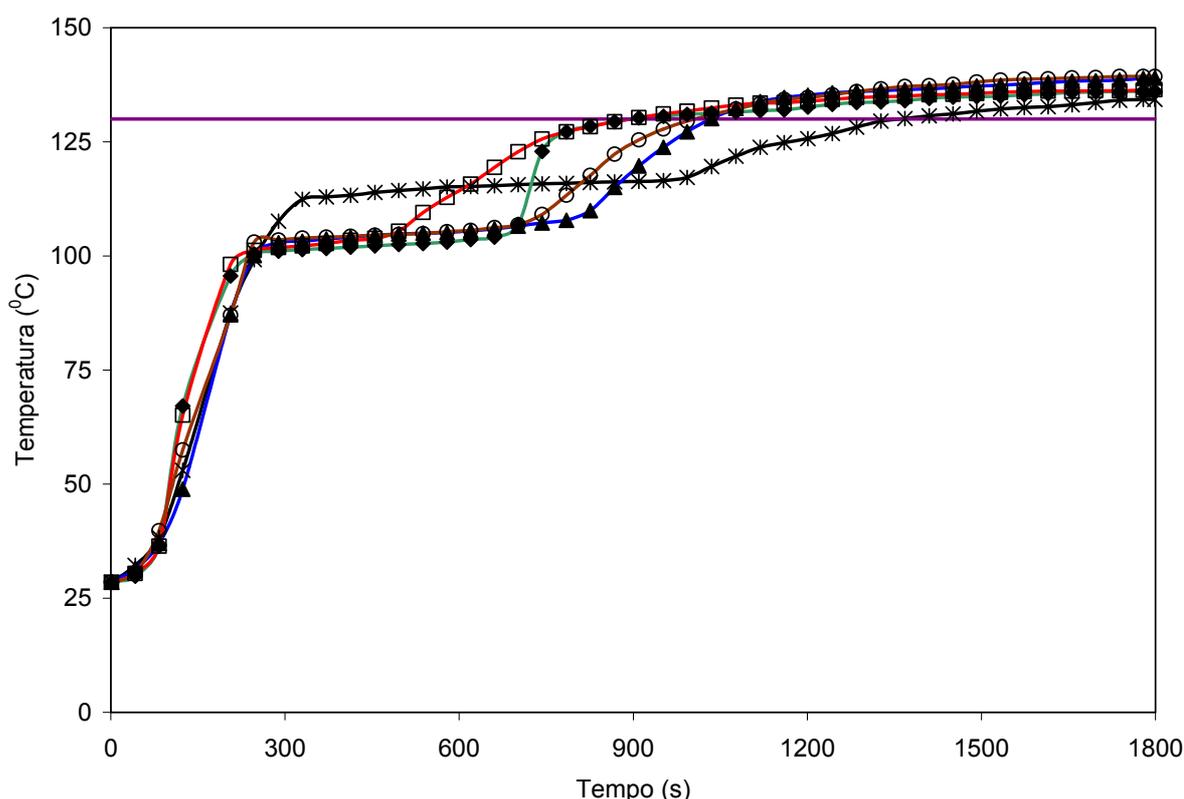


Figura 29. Curvas exotérmicas obtidas para as resinas fenólicas em estudo de acordo com o método proposto por Sumerak e Martin [69]. (*) Resol comercial; (♦) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (▲) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (○) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol; (-) Linha de base à temperatura 130^oC.

A análise desta figura mostra que não foi possível obter a temperatura máxima de cura, o tempo de gel e o tempo de cura das resinas fenólicas nas

condições apresentadas. A razão disto está no fato de que estas resinas liberaram pouca energia térmica durante a sua reação de cura. Por esta razão a determinação dos parâmetros de estudo conforme foi proposto na seção 4.2.6 não foi possível utilizando este método.

Por outro lado, as curvas exotérmicas apresentadas mostraram que as resinas fenólicas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol iniciaram sua reação de cura mais rápido do que aquelas que continham apenas o HMTA como agente de cura. Isto pode ser observado no gráfico da Figura 29 pelo aumento gradativo da temperatura das resinas novolacas após a liberação de seus componentes voláteis em temperaturas acima de 100⁰C. Para a resol comercial, a temperatura onde ocorreu à liberação de seus subprodutos reacionais foi em torno de 115⁰C.

Da mesma forma, as resinas catalisadas com o ácido oxálico mostraram ser mais reativas do que as demais de modo que iniciaram sua reação de cura em um tempo menor do que as resinas que foram catalisadas com o ácido sulfúrico. Por outro lado, a resina fenólica comercial iniciou sua reação de cura em um tempo muito maior do que as novolacas. Isto comprova que as resinas novolacas foram mais reativas que a resina comercial, o que demonstra o seu melhor desempenho neste aspecto em particular. A Tabela 8 mostra o início da reação de cura obtido para as resinas fenólicas de estudo.

Tabela 8. Tempo de início da reação de cura das resinas fenólicas em estudo.

Tipo de Resina	Liberação de Subprodutos (⁰C)	Tempo de Início da Reação de Cura (s)
Resol comercial	115	950
Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA	100	680
Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA	100	780
Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol	100	500
Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol	100	700

Ainda é possível verificar no gráfico da Figura 29, que as resinas novolacas liberaram uma quantidade significativa de componentes voláteis em temperaturas próximas à 100⁰C, decorrente da sua reação de condensação. O mesmo acontece

para a resina comercial. Isto pode ser observado no gráfico pela região em que a temperatura se mantém constante ao longo do tempo.

As resinas novolacas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol liberaram uma quantidade menor de compostos voláteis do que aquelas contendo apenas o HMTA como agente de cura. Da mesma forma, as novolacas liberaram menos componentes voláteis do que a resina comercial. Isto está de acordo com o que foi obtido pelo TGA e que está mostrado na Figura 41. Assim, as resinas fenólicas do tipo novolaca são mais adequadas para serem utilizadas no processo de pultrusão, uma vez que a liberação excessiva de componentes voláteis interfere na estabilidade estrutural do perfil pultrudado.

Visto que a maioria das resinas fenólicas utilizadas no processo de pultrusão é do tipo resina ou uma variação desta, a análise da reatividade das resinas fenólicas utilizando este método mostrou a viabilidade de realizar o processo de pultrusão utilizando uma resina novolaca líquida, que é mais reativa e que libera uma quantidade menor de componentes voláteis no decorrer da sua reação de cura frente a uma resina resina comercial. Por esta razão, o tempo de gel é um parâmetro importante e decisivo para escolher uma resina fenólica a ser aplicada neste processo.

5.1.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos espectros de infravermelho para as resinas fenólicas do tipo novolaca e resina permitiu diferenciar estas espécies, mediante a determinação dos grupos funcionais mais importantes e das posições ocupadas pelos substituintes nas reações de adição e substituição eletrofílicas ocorridas durante a reação de polimerização. Além disto, foi possível caracterizar também, as espécies químicas que são responsáveis pela reação de cura destas resinas.

Extensos estudos realizados por Pearce et al. [72] e Sojka [73] mostraram a caracterização por infravermelho de uma variedade de sistemas contendo resinas fenólicas. Através de seus resultados, muitas bandas espectrais foram determinadas para este tipo de resina quando submetidas a vários agentes de cura.

5.1.7.1 Resinas Fenólicas Novolaca e Resol

A Figura 30 apresenta os espectros de infravermelho para as resinas fenólicas do tipo novolaca e resol comercial. Tendo em vista que a diferença entre as bandas espectrais das resinas novolacas catalisadas com ácido sulfúrico e oxálico é muito pequena por causa de sua estrutura, somente o espectro que contém a resina catalisada com o ácido oxálico foi utilizado para comparação com a resina resol comercial.

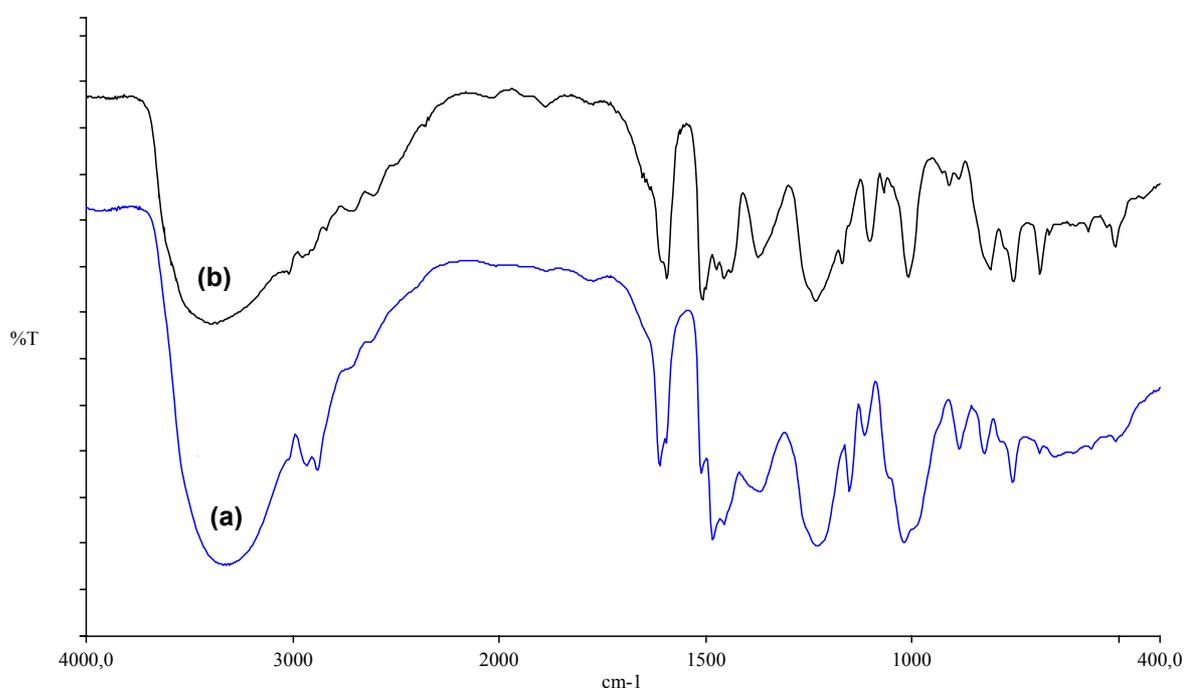


Figura 30. Espectro de Infravermelho de resinas fenólicas: (a) Resina resol comercial GP® 652G79 combinada com 0,5% de agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante. (b) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico e combinada com 10% de HMTA.

Segundo a Figura 30, as bandas espectrais das resinas fenólicas analisadas estão descritas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Uma banda larga e intensa na região de 3500-3200 cm^{-1} foi observada em ambos espectros e corresponde aos grupos hidroxila que estão ligados ao anel aromático. O fato desta banda estar um pouco mais deslocada para a esquerda do gráfico para a resina novolaca indica que o HMTA está presente como agente de cura mantendo a sua estrutura cíclica. O

espectro do HMTA está mostrado na Figura 32, onde foi possível verificar a presença de uma banda larga e pouco intensa próxima à região de 3500 cm^{-1} .

Os movimentos de deformação das ligações OH do fenol podem ser observados 1360 cm^{-1} . A presença deste grupo ligado ao anel aromático fez surgir também uma banda espectral na região de 1300 e 1180 cm^{-1} , que é atribuída especificamente aos movimentos de vibração das ligações -C-O- do fenol. Dependendo da posição dos substituintes, a intensidade e a posição desta banda varia.

As vibrações de estiramento dos hidrogênios alifáticos oriundos das ligações -CH₂- podem ser observados através de uma série de picos de intensidade fraca na faixa de 2980 e 2850 cm^{-1} . As vibrações de deformação destas ligações são aparentes na faixa de 1250 a 1200 cm^{-1} , onde se verificou a presença de uma banda de intensidade média e estreita, o que indica que os grupos metilênicos -CH₂- são as espécies predominantes que unem os anéis aromáticos. Entretanto, foi possível observar na região próxima a 1000 cm^{-1} o aparecimento de uma banda espectral média e larga que corresponde aos grupos -CH₂-OH (metilol) que somente são visíveis para as resinas fenólicas do tipo resol.

A presença de éteres metilênicos no espectro de infravermelho para as resinas fenólicas do tipo resol está associada com a vibração de estiramento que ocorre nas ligações -C-O-C- destas espécies. Como este tipo de vibração envolve os átomos de oxigênio, a sua mudança de dipolo será maior do que nas ligações -C-C- e por isto as bandas originárias serão mais intensa para os éteres. Além disto, estas bandas sofrem o efeito de acoplamento com o resto da estrutura molecular o que permitiu obter bandas numa faixa de 1050 e 1205 cm^{-1} [72], [74]. Ainda foi possível verificar a presença de uma banda espectral na região de 1120 cm^{-1} o que corresponde ao estiramento assimétrico da ligação -C-O-C- que só pode ser observada para as resinas fenólicas do tipo novolaca.

A região de 1600 cm^{-1} apresenta uma banda estreita e de intensidade média que é normalmente destinada aos movimentos vibracionais das ligações -C=C- do anel aromático. A intensidade do pico, entretanto, é dependente da natureza e posição dos substituintes. Da mesma forma, as bandas espectrais que apareceram

na faixa de 1550 e 1400 cm^{-1} são atribuídas aos movimentos de estiramento das ligações -C=C- do anel aromático.

Segundo Ma et al. [43], a diferença mais pronunciada entre os dois tipos de resinas fenólicas está na região de absorção de 900-700 cm^{-1} . Para a resina resol comercial, há três bandas pequenas e estreitas consecutivas que se referem as substituições sofridas pelos anéis aromáticos nas posições 1.2.4, 1.2.4-1.4 e 1.2.6-1.2 enquanto que só há duas bandas nesta região para a resina novolaca representando as substituições nas posições 1.2.4 e 1.2.4-1.2. Isto mostra que a resina do tipo resol apresenta uma estrutura tridimensional mais complicada do que a novolaca.

Além destas, houve ainda uma banda pequena e pouco intensa na região de 500 cm^{-1} no espectro da resina novolaca que não aparece para a resina resol comercial. Este pico é simplesmente aquele encontrado na Figura 32 para o HMTA e corresponde à deformação fora do plano das ligações -C-H existentes nesta estrutura.

5.1.7.2 Agente de Cura - Hexamina

O HMTA é uma estrutura química conhecida há mais de 140 anos que se apresenta na forma cíclica devido à reação que ocorre entre o formaldeído e a amônia. A espécie apresenta 4 átomos de nitrogênio sendo cada um deles unido por três grupos metilênicos conforme mostrado na Figura 31.

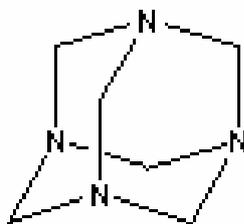


Figura 31. Estrutura cíclica do HMTA (C₆H₁₂N₄).

O espectro de infravermelho do HMTA sólido está mostrado na Figura 32, onde foi possível verificar os modos vibracionais normais de estiramento e deformação das ligações do tipo C-H, CH₂, N-C e N-C-N existentes na molécula.

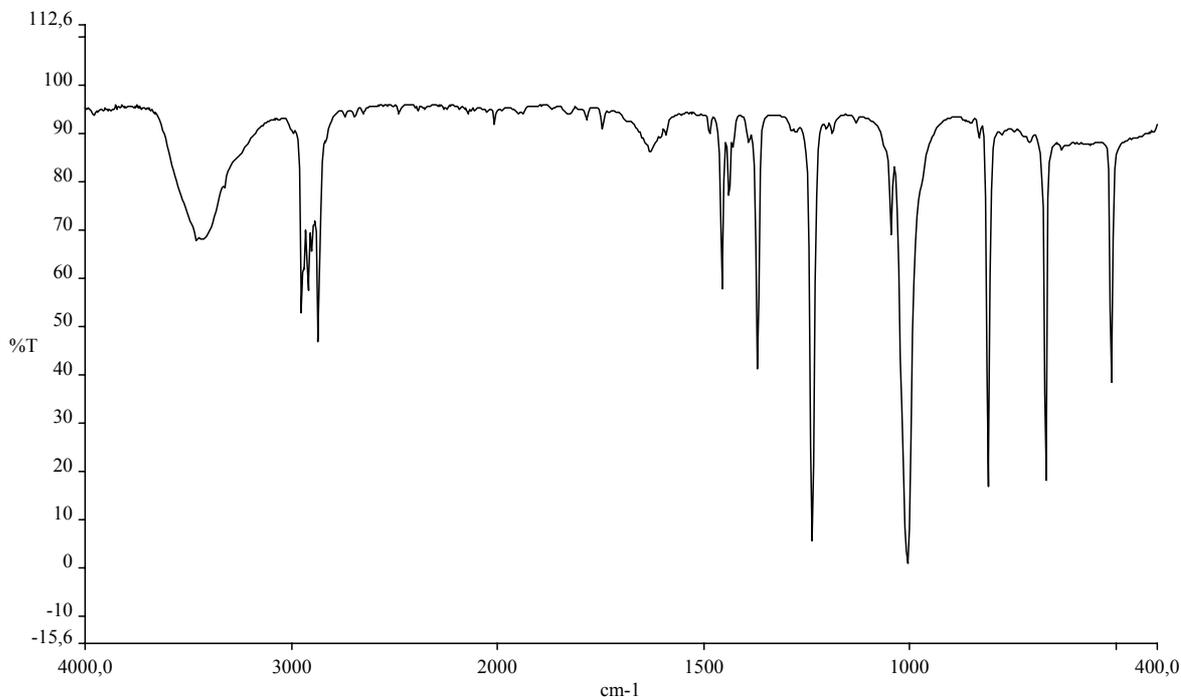


Figura 32. Espectro de infravermelho do HMTA (C₆H₁₂N₄).

De acordo com Jensen [75], as bandas médias e estreitas presentes na região de 2960-2870 cm⁻¹ correspondem ao modo de estiramento das ligações C-H enquanto que os três picos na região entre 1460 e 1240 cm⁻¹ são referentes aos modos vibracionais de deformação das ligações CH₂.

As bandas intensas e estreitas na região de 1007 e 812 cm⁻¹ mostram os modos de estiramento das ligações N-C e as outras duas bandas espectrais na região de 673 e 512 cm⁻¹ referem-se aos modos de deformação das ligações N-C-N.

5.1.7.3 Agente de Cura – Mistura de Hexamina e Resorcinol

A mistura do HMTA com o resorcinol proposta por Rhodes [64] é um agente de cura alternativo que permite a reticulação de resinas fenólicas em temperaturas inferiores aquelas obtidas quando se utiliza somente o HMTA em sua formulação. Segundo o autor, esta mistura também reduz em até 50% o tempo de cura das

resinas fenólicas frente aquelas que utilizam apenas o HMTA ou o formaldeído como agente de reticulação. De fato, este decréscimo no tempo de gel foi constatado neste trabalho e está descrito na seção 5.1.5.

A Figura 33 apresenta o espectro da mistura envolvendo o HMTA e o resorcinol. Para facilitar a análise da espécie química formada, foram adicionados os espectros do HMTA e do resorcinol.

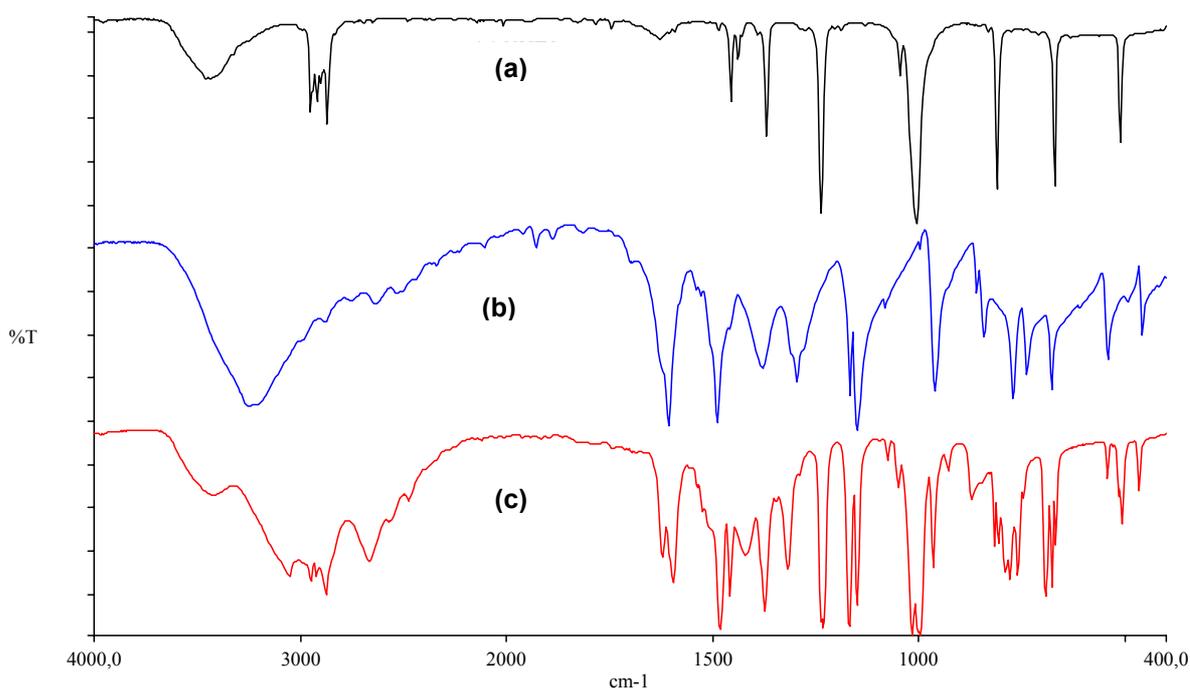


Figura 33. Espectros de infravermelho para (a) HMTA, (b) Resorcinol e (c) mistura de HMTA com o resorcinol.

Tendo em vista a complexidade do espectro, a análise das bandas obtidas se torna muito complicada. Entretanto, foi possível verificar uma combinação entre as duas espécies de forma que a identidade individual de cada componente foi mantida.

5.1.7.4 Agente de Cura - GP® 012G23

Segundo as especificações do fabricante [65], este é um agente de cura básico (pH entre 8,0 e 8,5), cuja viscosidade está entre 8000 e 11000 mPa.s. Este componente também apresenta uma quantidade de 70-72% de produto não volátil

em sua formulação, o que diminui os problemas de processo decorrente da liberação de água. A Figura 34 mostra o espectro de infravermelho para o agente de cura GP® 012G23. De acordo com esta figura, é possível verificar uma boa semelhança com o espectro obtido para a resina fenólica do tipo novolaca produzida neste trabalho.

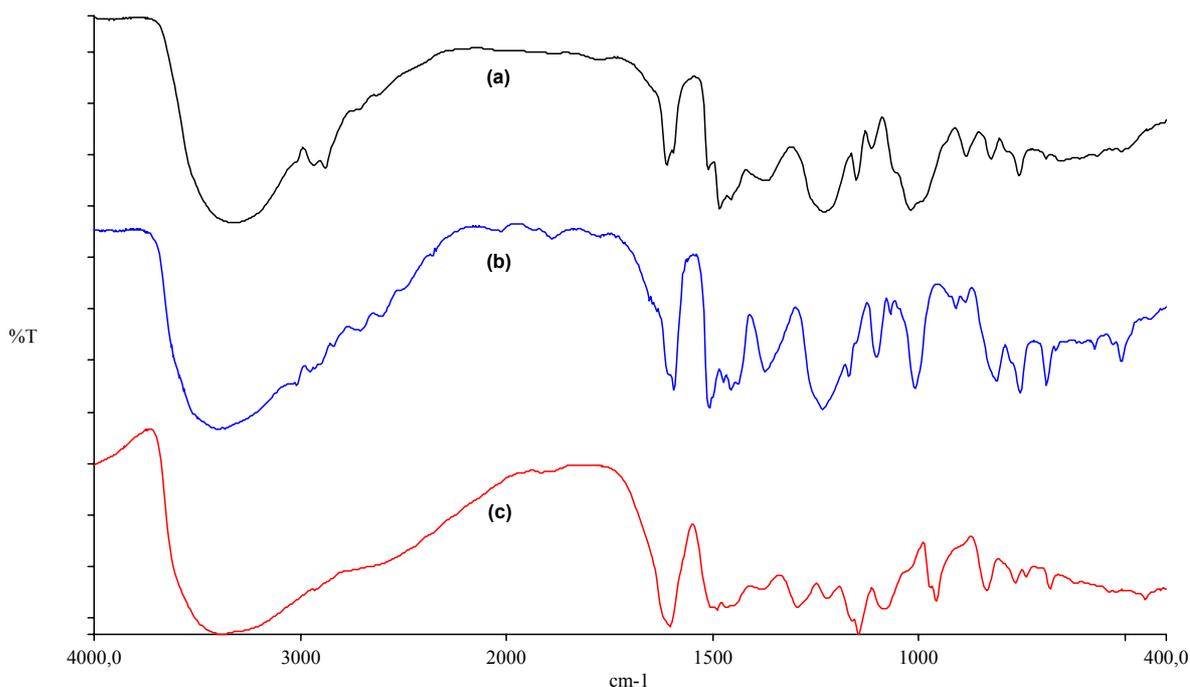


Figura 34. Espectros de infravermelho para (a) resina resol comercial GP® 652G79. (b) Resina novolaca catalisada com ácido oxálico e combinada com 10% de HMTA; (c) agente de cura GP® 012G23.

Isto não significa que este agente de cura seja obrigatoriamente uma resina fenólica, mas é um forte indicativo, uma vez que já é conhecido que a utilização deste tipo de agente melhora significativamente a qualidade e a processabilidade da resina fenólica quando combinada com fibras de vidro.

5.1.8 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Tendo em vista o grande número e a complexidade das reações que ocorrem durante a reação de cura, não foi possível, por meio desta técnica, elucidar por completo os parâmetros de interesse para as resinas sintetizadas neste trabalho e para a resina fenólica comercial. Conforme pode ser observado nas Figuras 36 a 40,

há o aparecimento de um ou mais picos endotérmicos que impedem que sejam vistos os picos exotérmicos, que são característicos da reação de cura das resinas termorrígidas. Isto ocorre devido à grande energia absorvida pelas reações paralelas durante a reação de polimerização onde é liberada principalmente água do sistema. A intensidade do pico endotérmico, entretanto, depende da quantidade de água a ser liberada pelo sistema durante a reação de cura. Mesmo que a resina fenólica estivesse livre de água quando retirada do reator, a reação de polimerização liberará água ocasionando inevitavelmente o aparecimento de picos endotérmicos nas curvas de DSC.

Contudo, o surgimento dos picos exotérmicos das resinas fenólicas está fundamentada no trabalho de Ma et al. [43] que verificou o aparecimento de três picos principais para as resinas fenólicas do tipo novolaca utilizando um DSC pressurizado. Segundo o autor, há o aparecimento de um pico pequeno à 110⁰C, que representa a reação entre o fenol residual e o formaldeído que ocorre posterior a formação do pré-polímero no reator.

Um segundo pico exotérmico, na região de 130 a 160⁰C está relacionado com a conversão da hexamina em NH₃ e formaldeído a fim de formar estruturas reticuladas, conforme explicado na seção 5.1.2. Esta faixa de temperatura é a que se utiliza no processo de pultrusão. O terceiro e último pico observado pelo autor na faixa de temperatura entre 190 e 210⁰C corresponde ao final da reação de cura. É nesta temperatura que geralmente é realizado um tratamento de pós cura no perfil, caso seja necessário, a fim de aperfeiçoar suas propriedades mecânicas finais.

Além disto, o autor também faz uma referência a uma resina fenólica do tipo resol. Para esta resina, há o surgimento de dois picos característicos. O primeiro deles se encontra na região entre 150 e 190⁰C que está muito acima daquele obtido para a resina novolaca. Isto mostra que a temperatura de processo para uma resina do tipo resol é maior do que para a resina novolaca. O resultado obtido por Ma et al. [43] para uma resina novolaca e um resol está mostrado na Figura 35.

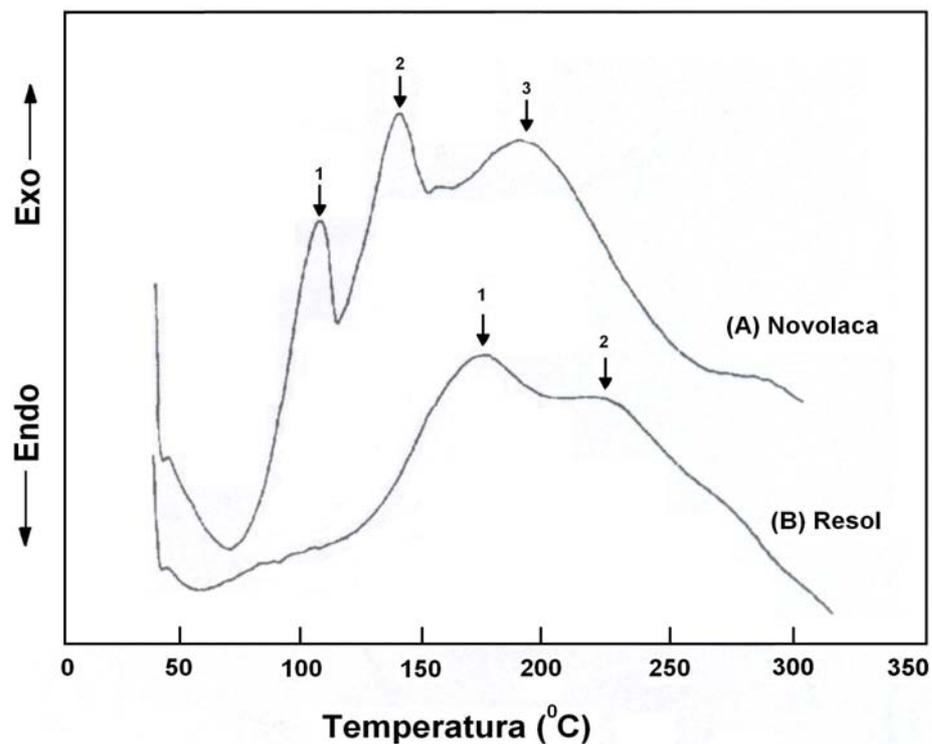


Figura 35. DSC das resinas fenólicas obtidas por Ma et al. [43]. (A) Resina novolaca curada com 10% de HMTA. (B) Resina resol curada com 5% de ácido para-tolueno-sulfônico.

Na Figura 36 é apresentado o DSC da resina fenólica comercial GP® 652G79 [65]. Verifica-se uma série de picos endotérmicos decorrentes das várias reações que ocorrem entre os componentes presentes. Devido à complexidade destas reações paralelas a reação de cura, não foi possível obter a(s) temperatura(s) exotérmica(s) e as energias envolvidas durante este processo. Por esta razão, não foi possível fazer uma comparação entre as resinas fenólicas estudadas e a comercial por meio desta técnica.

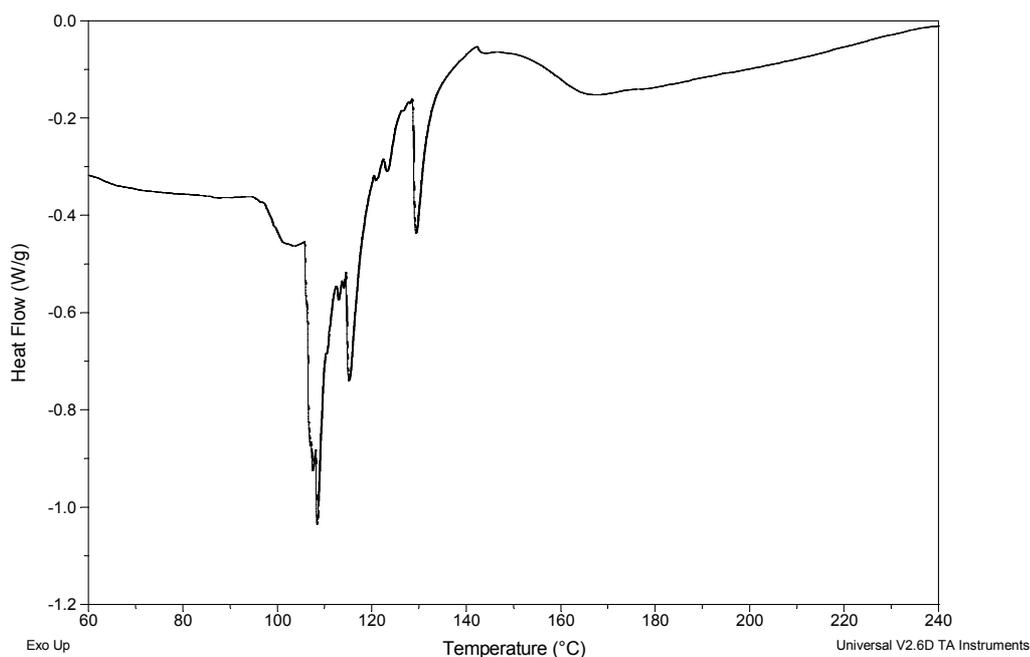


Figura 36. DSC da resina fenólica comercial GP® 652G79 curada com 0,5% do agente de cura GP® 012G23 e 0,3% de desmoldante.

Para o caso das resinas novolacas produzidas neste trabalho, o pico endotérmico decorrente da liberação de água da reação de cura surge na região de 80 a 120^oC, impedindo o aparecimento dos picos exotérmicos previstos por Ma et al [43]. Isto pode ser observado principalmente nas Figuras 37 e 38 onde é mostrado o DSC das resinas novolacas ambas catalisadas com 10% de HMTA.

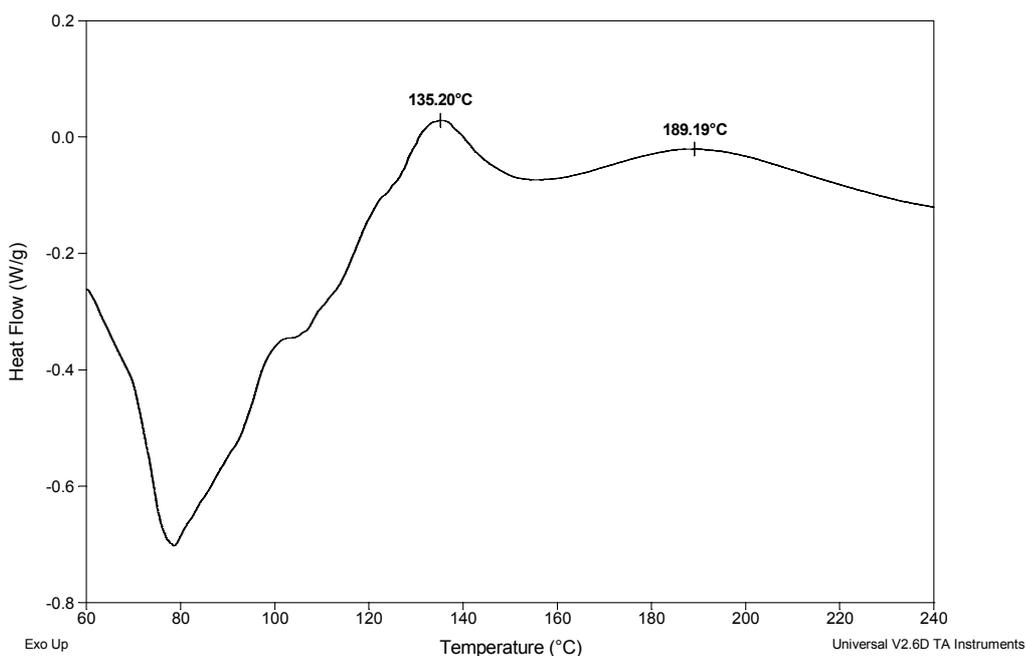


Figura 37. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de HMTA.

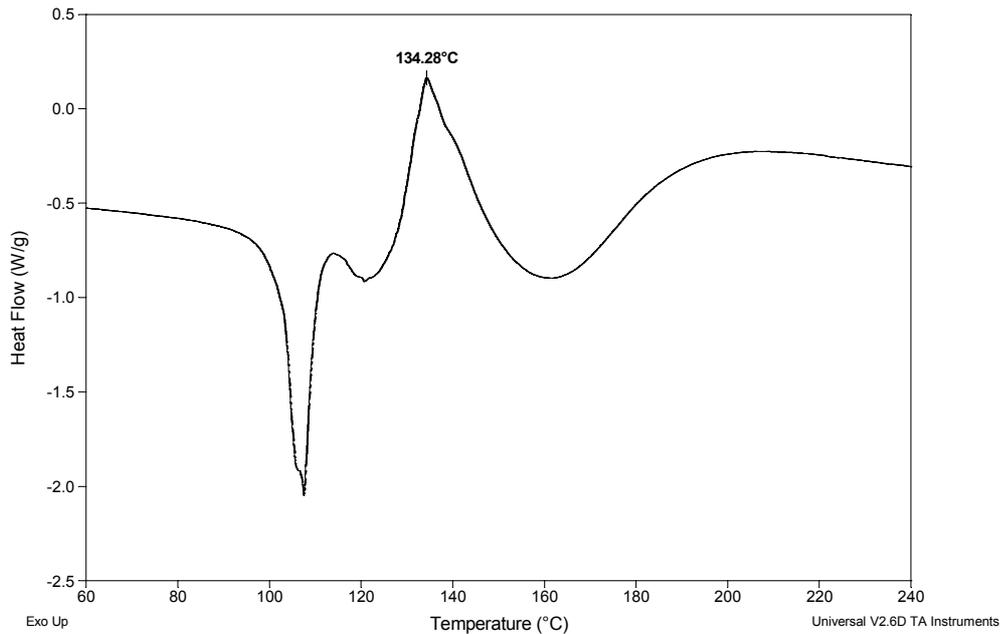


Figura 38. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de HMTA.

As Figuras 39 e 40 apresentam os termogramas das resinas fenólicas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol. É possível observar a presença de um ou mais picos exotérmicos na região de 100 a 140^oC que são semelhantes àqueles encontrados por Ma et al [43] embora o fluxo de calor liberado por estas resinas seja pequeno. Contudo, um pico endotérmico intenso é verificado em ambas figuras na região de 190 a 200^oC que impedem o aparecimento dos demais picos exotérmicos.

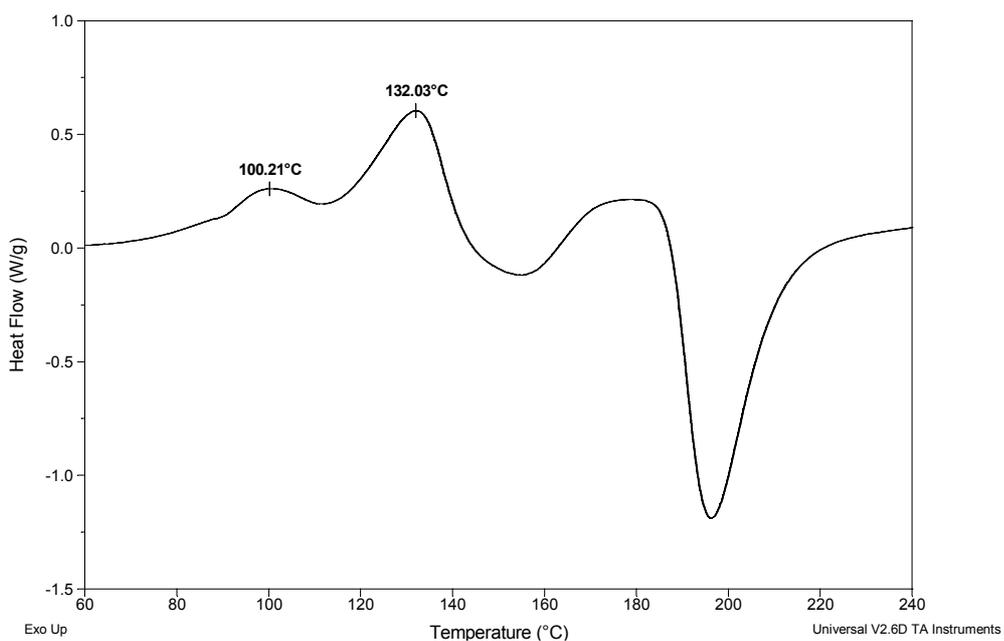


Figura 39. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de mistura HMTA e resorcinol.

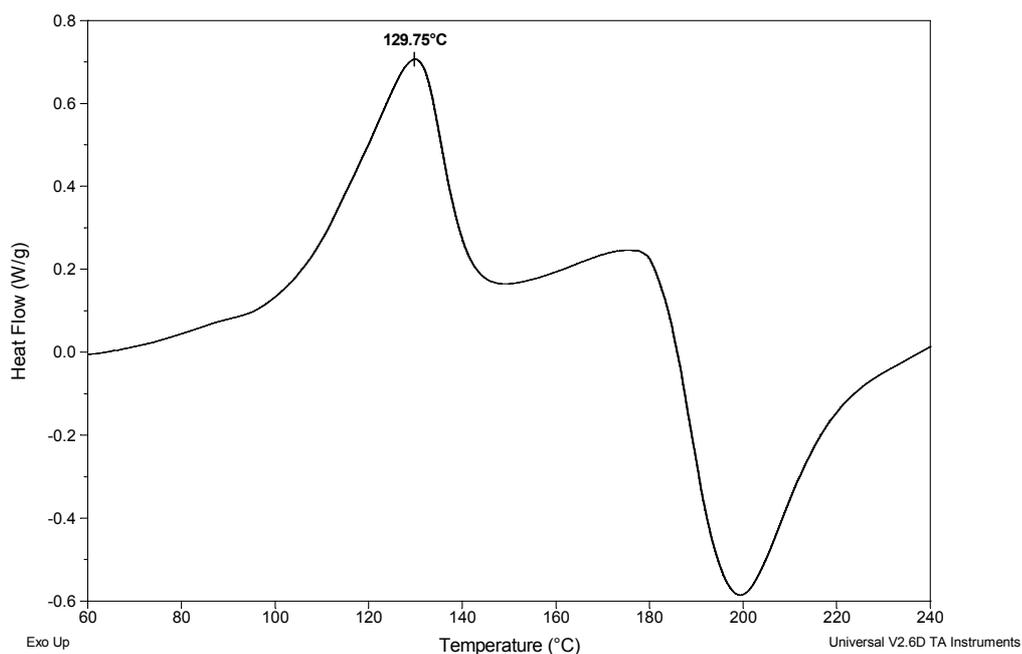


Figura 40. DSC da resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de mistura HMTA e resorcinol.

5.1.9 Análise Termogravimétrica de Resinas Fenólicas

A degradação térmica das resinas fenólicas é convenientemente acompanhada por TGA que fornece valiosas informações sobre a seqüência das etapas que ocorrem durante os diferentes intervalos de temperatura a qual é submetida.

Resinas fenólicas são conhecidas como materiais poliméricos altamente resistentes a temperaturas elevadas quando comparados com outros polímeros. Resistência térmica é uma característica muito importante para determinar a aplicação de um material polimérico seja isoladamente ou na forma de compósito.

O mecanismo da degradação termoquímica das resinas novolacas e resol foi investigado por Conley [76], Gautherot [77] e Colin [78]. Nestes estudos, foi verificado que o processo de degradação térmica das resinas fenólicas é de natureza oxidativa. A razão para isto está no alto teor de oxigênio presente nas resinas fenólicas. Além disto, esta degradação térmica pode ser descrita em três

etapas distintas, indicadas pela perda de massa e mudança de volume conforme pode ser observado na Figura 41.

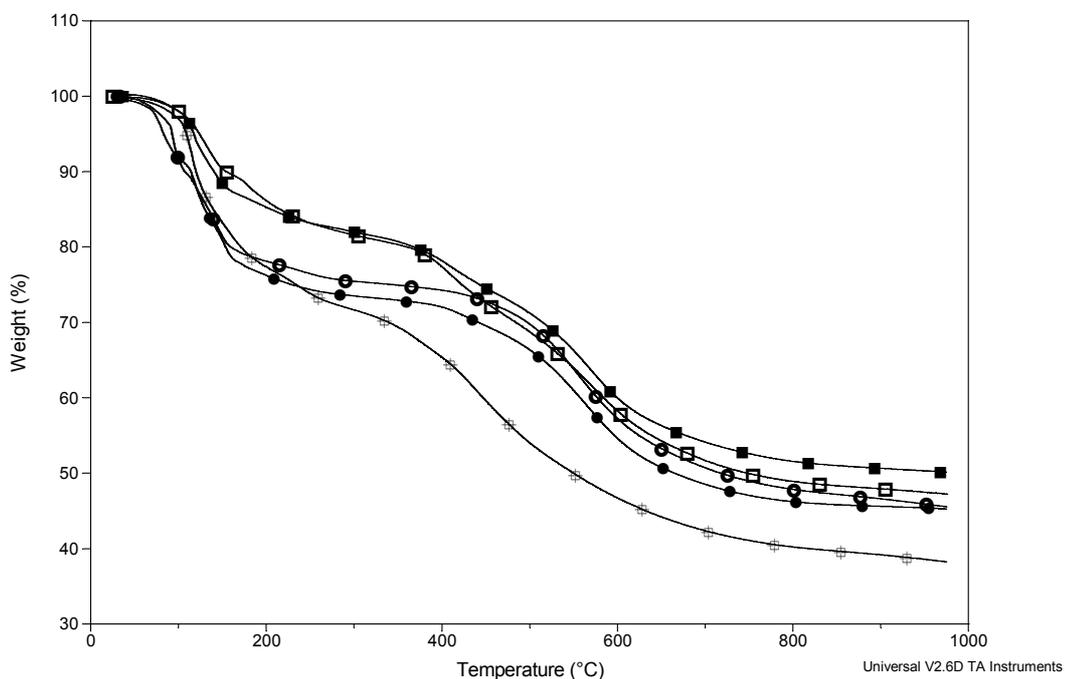


Figura 41. Termograma das diferentes resinas fenólicas analisadas. (⊕) Resol comercial; (○) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA; (●) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA; (□) Novolaca/Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol; (■) Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol.

A primeira etapa, que engloba temperaturas abaixo de 300°C, o polímero permanece virtualmente intacto. A quantidade 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, como o fenol e o formaldeído que são encapsulados durante a reação de cura [18]. Se o agente de cura empregado contiver HMTA, haverá também a liberação de amônia.

No caso das resinas fenólicas estudadas, a primeira etapa tem uma perda média de 18,21% para as resinas curadas com HMTA e resorcinol, 25,44% para as resinas curadas com HMTA e 28,31% para a resina comercial. Isto está mostrado na no Anexo 1 que apresenta os termogramas de cada uma das resinas fenólicas estudadas. Um resumo dos resultados está mostrado na Tabela 9. Analisando os dados obtidos, verifica-se que as resinas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol apresentam uma perda de massa inferior àquelas curadas somente com o HMTA em temperaturas até 300°C. Isto também pode ser explicado em função da

conversão da hexamina em formaldeído e NH_3 que ocorre por volta de 130 a 160^oC. Neste caso, tanto o formaldeído residual como o produzido pela abertura do anel do HMTA é consumido rapidamente com o pré-polímero e com o resorcinol a fim de realizar a reação de cura característica. Da mesma forma, o fenol em excesso reage com parte do formaldeído do meio reacional e realiza a reação de reticulação. O mesmo não acontece com as resinas curadas somente com o HMTA, o que justifica a presença de uma quantidade maior de resíduos e, conseqüentemente, uma perda de massa maior no primeiro estágio.

Tabela 9. Variação da massa de resinas fenólicas em função da temperatura e seus respectivos teores de sólidos.

Resina	% perda (T<300^oC)	% perda (300-600^oC)	Temperatura Máxima de Degradação (^oC)	Resíduo (%)
Resol comercial	28,31	24,97	436,73	38,23
Novolaca/Oxálico - HMTA	24,41	18,23	549,94	45,54
Novolaca/Sulfúrico - HMTA	26,47	18,92	564,25	45,26
Novolaca/Oxálico – HMTA/Resorcinol	18,42	23,35	569,68	47,21
Novolaca/Sulfúrico – HMTA/Resorcinol	17,99	22,05	564,42	50,15

Além disto, a resina fenólica do tipo resol comercial apresenta uma perda de massa maior do que as resinas novolacas nesta primeira etapa que atinge temperaturas até 300^oC. Isto mostra que as resinas novolacas são mais estáveis termicamente do que as resóis. Isto também é verificado para as demais faixas de temperatura.

A decomposição térmica do pré-polímero inicia aproximadamente a 300^oC e atinge seu ponto máximo na temperatura próxima a 600^oC. Neste intervalo, são emitidos principalmente componentes gasosos como monóxido de carbono, gás carbônico, metano, fenol, cresóis e xilenóis. Durante esta etapa de degradação, ocorrem também várias cisões aleatórias no retículo polimérico de modo que a velocidade de reação atinge o seu máximo dentro desta faixa de temperatura [79].

A perda média de massa observada para as resinas fenólicas estudadas nesta segunda etapa é de 22,70% para as resinas curadas com a mistura de HMTA

e resorcinol, 18,58% para as resinas curadas com HMTA e 24,97% para a resina resol comercial. Novamente, a perda de massa das resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca é inferior a resina resol comercial. Ainda, é possível verificar que a temperatura máxima de degradação das resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca é superior a resina resol comercial, comprovando assim que as resinas novolacas são mais estáveis termicamente do que as resóis.

A terceira e última etapa de degradação das resinas fenólicas ocorre a temperaturas superiores a 600°C, onde são liberados basicamente CO₂, CH₄, H₂O, benzeno, tolueno, fenol, cresóis e xilenóis [80].

A decomposição térmica de resinas fenólicas curadas do tipo resol ocorre por intermédio da reação de oxidação dos grupos metilol existentes formando aldeído e água respectivamente. Estudos realizados por Colin et al [78] utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido sob vácuo a 400°C revelaram uma completa perda dos grupos metilol acompanhada do aparecimento de grupos metílicos. Além disto, os grupos metilênicos são preservados e a integridade química e estrutural da resina permanece inalterada.

Por fim, é possível constatar que o teor de resíduos das resinas novolacas é maior do que para a resol comercial indicando que as resinas novolacas possuem uma quantidade menor de componentes voláteis durante a reação de degradação. Ainda, as resinas novolacas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol apresentam uma estabilidade térmica e temperatura máxima de degradação superior às demais resinas analisadas.

5.1.10 Teste de Queima Vertical

A resistência à chama dos corpos de prova contendo a resina fenólica comercial assim como aquelas contendo a resina novolaca líquida com seus respectivos agentes de cura atenderam a todas as especificações e condições da norma UL-94. Portanto, as resinas em estudo foram classificadas como V-0, ou seja, houve a extinção total da chama de combustão em um tempo inferior a 5 segundos em 10 ignições realizadas nos 5 corpos de prova contendo cada conjunto de resina

fenólica e agente de cura. Além disto, não foi observada a incandescência de nenhum corpo de prova nem o surgimento de gotas que porventura pudessem cair e iniciar a ignição de uma quantidade pequena de algodão colocada logo abaixo do corpo de prova. Isto permitiu concluir que as resinas fenólicas estudadas apresentam uma excelente resistência à chama com baixa emissão de fumaça.

Segundo Knop e Pilato [18] a presença de estruturas reticuladas tridimensionalmente e o rendimento da reação de policondensação são as responsáveis pela estabilidade térmica das resinas fenólicas. Em vista disto, estas resinas resistem à deformação térmica sem sofrerem a fusão. Esta característica morfológica favorece a sua imediata decomposição e a volatilização de uma série de componentes de baixa massa molar como, por exemplo, vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono, em alguns casos. À medida que os corpos de prova contendo as resinas fenólicas são aquecidos até a temperatura de ignição há a formação destes subprodutos. Além disto, estes subprodutos tendem a irradiar o calor recebido de forma a permitir que a resina fenólica atue como um excelente isolador do calor. Por esta razão, as resinas fenólicas apresentam baixa emissão de fumaça e grande resistência à chama.

6 CONCLUSÕES

A análise dos dados obtidos pelas técnicas desenvolvidas neste trabalho permitiu concluir que:

Foram desenvolvidas resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca que atendem aos requisitos básicos do processo de pultrusão na fabricação de perfis reforçados com fibra, conforme foi proposto nos objetivos deste trabalho. Entre as resinas fenólicas produzidas a que apresentou o melhor desempenho foi a novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com a mistura de 10% de HMTA e resorcinol.

O pH inicial e final da reação de polimerização entre o fenol e o formaldeído determina o tipo de resina fenólica a ser produzida além de afetar diretamente na velocidade com que esta reação ocorre. O controle de pH para valores entre 7,0 e 8,0 após a formação do pré-polímero é fundamental para manter a estabilidade destas resinas a fim de poderem ser utilizadas no processo de pultrusão.

O tipo e a quantidade de catalisador utilizado na reação de síntese também influencia diretamente na velocidade de formação do pré-polímero. A utilização do ácido oxálico, por sua vez, permitiu que a reação de polimerização ocorresse de forma mais lenta (início da reação aos 30 minutos após a adição de todos os reagentes) e controlada (sem variações abruptas de viscosidade) do que com o ácido sulfúrico.

A cor das resinas fenólicas não curadas depende exclusivamente dos reagentes utilizados para a sua fabricação. A utilização do ácido oxálico permitiu produzir resinas novolacas com tons mais claros do que aquelas catalisadas com ácido sulfúrico. A cor final das resinas (após a cura) é dependente do tipo de agente de cura empregado. Desta forma, a utilização da mistura de HMTA com resorcinol permitiu a produção de resinas de cor laranja ao invés de amarela como foi obtida para as resinas curadas apenas com o HMTA.

As resinas novolacas não curadas produzidas neste trabalho são solúveis nos solventes polares, mas insolúveis nos solventes apolares selecionados. Já as resinas novolacas curadas são insolúveis nestes mesmos solventes.

O tempo de reação necessário para obter uma resina fenólica líquida do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico cuja viscosidade esteja entre 700 e 2000 mPa.s é de 35 a 50 minutos à temperatura de 98^oC. Para a resina catalisada com o ácido oxálico este tempo fica em torno de 55 a 70 minutos na mesma temperatura.

As resinas novolacas sintetizadas são mais estáveis quimicamente do que a resol comercial estudada e podem ser armazenadas por um tempo maior sem sofrerem alterações significativas de viscosidade. Entre as resinas novolacas produzidas, aquelas combinadas apenas com o HMTA são mais estáveis do que aquelas contendo a mistura de HMTA com resorcinol.

O tempo de gel obtido para as resinas fenólicas do tipo novolaca é menor do que aquele obtido para a resina comercial para temperaturas entre 125 e 190^oC. Entre as resinas novolacas estudadas, aquelas que foram curadas com a mistura de HMTA e resorcinol são mais reativas do que aquelas contendo apenas o HMTA como agente de cura. Além disto, elas também são curadas em temperaturas mais baixas do que as demais e por esta razão são as mais indicadas para serem utilizadas no processo de pultrusão.

Não foi possível obter a temperatura máxima de cura, o tempo de gel e o tempo de cura das resinas fenólicas em estudo utilizando o método proposto por Sumerak e Martin [69]. Entretanto, foi possível verificar que as resinas novolacas iniciam sua reação de cura antes que a resol comercial. Entre as resinas novolacas produzidas, aquela catalisada com o ácido oxálico e curada com a mistura de HMTA com resorcinol é a mais reativa iniciando sua reação de cura em um tempo inferior às demais e liberando menos componentes voláteis.

Da mesma forma, não foi possível obter uma resposta significativa utilizando o DSC convencional. A razão disto está no fato de que há um grande número de reações endotérmicas e complexas durante a reação de cura que impedem a

determinação dos picos exotérmicos, característicos da reação de cura das resinas novolacas.

As resinas novolacas apresentam uma estabilidade térmica superior a resol comercial. Da mesma forma, as resinas novolacas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol apresentam estabilidade térmica e temperatura máxima de degradação maiores do que as resinas curadas somente com HMTA. Além disto, as novolacas curadas com a mistura de HMTA e resorcinol apresentam um teor de resíduos superior as demais resinas estudadas.

As resinas fenólicas estudadas apresentam uma excelente resistência à chama com baixa emissão de fumaça, atendendo plenamente a todas as especificações e condições da norma UL-94 sendo classificadas como V-0.

7 TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu adquirir os conhecimentos necessários da síntese de resinas fenólicas e o seu comportamento frente às condições reacionais propostas. A continuidade deste estudo visando uma compreensão mais detalhada dos parâmetros de síntese e do processo de pultrusão é fundamental para garantir o desenvolvimento de compósitos fenólicos reforçados por fibra. Este tópico tem por finalidade, sugerir os possíveis rumos que podem ser explorados de forma a solidificar a tecnologia nacional de fabricação de perfis fenólicos pultrudados.

Inicialmente, seria interessante investigar a utilização de outros catalisadores de reação e agentes de cura, de forma a otimizar o tempo de reação, o tempo de gel e o tempo de cura destas resinas. Além disto, seria necessário avaliar a viabilidade de utilizar outros mecanismos de polimerização entre o fenol e o formaldeído que não liberasse água durante a formação do pré-polímero e da reação de cura. Um mecanismo diferenciado foi proposto por Ishida [42], [81], [82]. Também seria interessante verificar a possibilidade de produzir resinas híbridas, utilizando nanocompósitos, conforme proposto por Ma e Chiang [83].

Tendo em vista que uma das dificuldades deste estudo foi manter baixa a viscosidade das resinas por um tempo prolongado, seria necessário avaliar os tipos de reagentes que podem ser empregados com o fim de reduzir ou até mesmo manter a viscosidade das resinas novolacas por um período de tempo maior do que o encontrado experimentalmente. Isto talvez seja possível mediante a utilização de agentes redutores de viscosidade como os glicóis, polióis, alcóois e seus derivados, conforme está sugerido nos trabalhos de Hinderisnn [57], Ma et al. [58], Taylor [59] e Waitkus [84], [85].

Para evitar o maior problema das resinas fenólicas que é a liberação de água durante a reação de cura, sugere-se um estudo de possíveis agentes que tendem a absorver este subproduto de reação sem causar danos estruturais ao perfil fenólico e sem perder suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Estes agentes

poderiam ser os siloxanos, que absorvem água e conferem uma boa aderência entre a fibra de vidro e a resina polimérica. Além destes agentes, é possível adicionar alguns materiais cerâmicos como alumina (também utilizados como retardantes de chama) e alguns carbonatos e sulfatos. O funcionamento e a possível utilização destes agentes no processo de pultrusão podem ser encontrados nos trabalhos de Ma et al. [58] e Gupta [86].

Outro estudo interessante seria a determinação de uma possível formulação básica a ser utilizada no processo de pultrusão utilizando as resinas produzidas neste trabalho. Neste caso, seriam incluídos alguns aditivos com os agentes de acoplamentos, pigmentos e cargas. Esta formulação e suas variações são essenciais, uma vez que se deseja produzir perfis fenólicos pultrudados que apresentem propriedades mecânicas, químicas e físicas satisfatórias, além de uma boa aparência. Estudos realizados por Hinderisnn [57], Ma et al. [58], Gupta [86], e Dailey [87] sugerem algumas formulações que podem ser empregadas no processo de pultrusão.

Por fim, seria interessante investigar a utilização das resinas fenólicas produzidas neste estudo no processo de pultrusão, utilizando a pultrusora piloto adquirida por esta universidade e testar as diferentes formulações a serem desenvolvidas a fim de fabricar um perfil simples como, por exemplo, uma barra sólida de 13 mm de diâmetro. Uma vez produzido um perfil deste tipo seria possível caracterizá-lo adequadamente no que diz respeito a suas propriedades mecânicas, químicas e físicas e determinar os parâmetros de processamento como temperatura da matriz e velocidade de puxamento. O objetivo final seria desenvolver uma tecnologia nacional na fabricação de vários tipos de perfis reforçados com fibra e que envolvesse as resinas fenólicas desenvolvidas nesta instituição.

8 BIBLIOGRAFIA

1. BAYER, A. **Ber. Dtsch Chem. Ges.** v.5, 1872, p. 25; BAYER, A. **Ber. Dtsch Chem. Ges.**, v.5, 1872, p. 1095 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
2. TER MEER, E. **Ber. Dtsch Chem. Ges.** v.7, 1874, p. 1200 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
3. CLAUS, A.; TRAINER, E. **Ber. Dtsch Chem. Ges.**, v.19, 1886, p. 3009 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
4. CLAISEN, L. **Justus Liebigs Ann. Chem.** v.237, 1887, p. 261 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
5. KLEEBERG, **Justus Liebigs Ann. Chem.**, v.263, 1891, p. 283 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
6. MANASSE, O. **Ber. Dtsch Chem. Ges.**, v.27, 1894, p. 2409 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.

7. LEDERER, L. **J. Prakt Chem.**, Volume 50, 1894, p 223 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
8. FARBENFABR. BAYER **DE-PS 85588**. 1894; FARBENFABR. BAYER **DE-PS 87335**. 1895 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
9. SPEIER, A. **DE-PS 99570**. 1897 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
10. SMITH, A. **DE-PS 112685**. 1899 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
11. LUFT, A. **DE-PS 140552**. 1902 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
12. BLUMER, L. **DE-PS 172877**. 1902 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
13. HENSCHKE, F. **DE-PS 157553**. 1903 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
14. FAYOLLE, E. H. **FR-PS 335584**. 1903 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.

15. STORY, W. H. **DE-PS 173990**. 1905 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
16. DE LAIRE **DE-PS 189262**. 1905 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
17. BAEKELAND, L. H. **US-PS 949671**. 1907; BAEKELAND, L. H. **US-PS 942699**. 1907; BAEKELAND, L. H. **DE-PS 233803**. apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
18. KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic Resins**. 1ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1985. 315p.
19. KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
20. KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5, cap.35, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
21. FREEMAN, J. H.; LEWIS, C. W. **J. Am. Chem. Soc.**, v.76, 1954, p. 2080 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. 269p.
22. ZAVITSAS, A. A.; BEAULIEU, R. D. **Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.**, v.27, 1967, p.100 apud SANDLER, S. R.; KARO, W. **Polymer Syntheses**. 1ed. v.2, Academic Press, Inc, Orlando, 1977. 400p.

23. KEUTGEN, W. A. **Encyclopedia of Polymer Science Technology.**, v.10, 1969, p.1 apud SANDLER, S. R.; KARO, W. **Polymer Syntheses.** 1ed. v.2, Academic Press, Inc, Orlando, 1977. 400p.
24. SANDLER, S. R.; KARO, W. **Polymer Syntheses.** 1ed. v.2, Academic Press, Inc, Orlando, 1977. 400p.
25. VOGELSANG, G. K. **US Patente 2.634.249.** 1953 apud SANDLER, S. R.; KARO, W. **Polymer Syntheses.** 1ed. v.2, Academic Press, Inc, Orlando, 1977. 400p.
26. MORRISSON, ROBERT T.; BOYD, ROBERT N. **Química Orgânica.** 8ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983. 1458p.
27. LOUSTALOT-GRENIER, MARIE-FLORENCE et al. Phenolic Resins: 2. Influence of Catalyst Type on Reaction Mechanisms and Kinetics. **Polymer**, v.37, n8, p. 1363-1369, 1996.
28. LOUSTALOT-GRENIER, MARIE-FLORENCE et al. Phenolic Resins: 3. Study of the Reactivity of the Initial Monomers Towards Formaldehyde at Constant pH, Temperature and Catalyst Type. **Polymer**, v.37, n6, p. 939-953, 1996.
29. LOUSTALOT-GRENIER, MARIE-FLORENCE et al. Phenolic Resins: 4. Self-Condensation of Methylolphenols in Formaldehyde-Free Media. **Polymer**, v.37, n6, p. 955-964, 1996.
30. LOUSTALOT-GRENIER, MARIE-FLORENCE et al. Phenolic Resins: 5. Solid-State Physicochemical Study of Resoles With Variable F/P Ratios. **Polymer**, v.37, n4, p. 639-650, 1996.
31. KORNBLUM, N.; SMILEY, R. A. et al. **J. Am. Chem. Soc.**, v.77, 1955, p. 7269 apud KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and Application of Phenolic Resins (Polymer/Properties and Applications 3)** Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, New York, 1979. 269p.

32. HULTZSCH, K. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, v.74, 1941, p. 898 apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5, cap.35, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
33. HULTZSCH, K. **Angew. Chem.**, v.A60, 1948, p. 179, apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5, cap.35, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
34. Von EULER, H.; ADLER, E.; CEDWALL, J. O. **Ark. Kemi, Mineral Geol.**, v.14A, 1941, p.14, apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5, cap.35, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
35. Von EULER, H. et al. **Ark. Kemi, Mineral Geol.**, v.14A, 1941, p.14, apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5, cap.35, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
36. STEVENS, MALCOLM P. **Polymer Chemistry - An Introduction**. 3ed. Oxford University Press, New York, 1999. 576p.
37. ODIAN, GEORGE **Principles of Polymerization**. 3ed. Wiley-Interscience, New York, 1991. 832p.
38. MECHIN, B. et al. **Eur. Polym J.**, v.20, p. 333, 1984 apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**. 1ed. v.5,

- Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
39. MECHIN, B. et al. **Eur. Polym J.**, v.22, p. 115, 1986 apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers.** 1ed. v.5, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
40. MALHOTRA, H. C.; AVINASH J. **Appl. Polym. Sci.**, v.20, p. 2461, 1976 apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers.** 1ed. v.5, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
41. BENDER, H. L. et al. **Ind. Eng. Chem.**, v.4, p. 1619, 1952 apud KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers.** 1ed. v.5, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989. 968p.
42. ISHIDA, H.; WANG, Y. –X. Cationic Ring Opening Polymerization of Benzoxazines. **Polymer**, v.40, p. 4563-4570, 1998.
43. MA, CHEN-CHI M. et al. Pultruded Fiber Reinforced Novolac Type Phenolic Composite-Processability, Mechanical Properties and Flame Resistance. **Composites Part A**, v.28A, p 895-900, Abr. 1994.
44. SEYMOUR, RAYMOND B. **Polymers for Engineering Applications.** 1ed. ASM International, Carnes Publications Services, 1987. 198p.
45. PILATO, LOUIS A., MICHNO, MICHAEL J. **Advanced Composite Materials.** 1ed. Springer-Verlag, New York, 1994. 208p.

46. STAR, TREVOR F. **Pultrusion for Engineers**. 1ed. Boca Raton, Cambridge, CRC Press, 2000. 303p.
47. FERRANTE, MAURIZIO **Seleção de Materiais**. 1ed. São Carlos, Editora da UFSCar, 1996. 317p.
48. HERMAN, MARK F. et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 1ed. v.14, Wiley-Interscience, New York, 1986. 827p.
49. MURPHY, JOHN **The Reinforced Plastics Handbook**. 2ed. Oxford, Elsevier, 1998. 674p.
50. HARPER, CHARLES A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 2ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1992. 848p.
51. BARBERO, EVER J. **Introduction to Composite Materials Design**. 1ed. Taylor and Francis, USA, 1998. 352p.
52. FERRO, Simone Pultrudado Suporta Meio Agressivo e Desinformação. **Plástico Moderno**, p. 8-17, 1996.
53. HARTLEY, J. R. **Composite Profiles**. Edited Version, Issue 1, Fiberforce Composites Ltd, Cheshire, 2002. 78p.
54. SUMERAK, JOSEPH E., MARTIN, JEFFREY D. Pultrusion Process Variables and Their Effect Upon Manufacturing Capability, 39th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, **The Society of Plastic Industry, Inc**, p. 16-19, 1984.
55. **GELSTAR® Thermal Analyzer – Operating Instruction Manual**. Ohio, Pultrusion Technology, 1995. 23p.
56. BANNISTER, MICHAEL Challenges for Composites Into The Next Millennium-A Reinforcement Perspective. **Composites Part A**, v.32, p. 901-910, 2001.

57. HINDERISNN, RAYMOND R. Pultruded Reinforced Phenolic Resin Products. **US Patent 4.419.400**, 1983. 10p.
58. MA, CHEN-CHI M. et al. Process for Pultruding Fiber Reinforced Phenolic Resin Products. **US Patent 4.873.128**, 1989. 6p.
59. TAYLOR, JOHN G. Phenolic Resin System for Pultrusion Composites. **US Patent 6.159.405**, 2000. 12p.
60. TAYLOR, JOHN G. Sistema de Resina Fenólica para o Processo de Pultrusão **PI 9914025-0 A**, 2001. 25p.
61. WEAVER, A. Stronger Phenolics Find Offshore Uses. **Reinforced Plastics**, v.40, Issue 12, p. 46-48, 1996.
62. WEAVER, A. Modified Phenolic Pipe Heats Up the Offshore Market. **Reinforced Plastics**, v.40, Issue 12, p. 50-51, 1996.
63. SALANI, ADRIANA **Utilização de Resinas Fenólicas no Processo de Pultrusão**. Porto Alegre, 2000. 124p. Dissertação de Mestrado em Engenharia - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
64. RHODES, PHILIP H. Method of Setting Phenol-Aldehyde Resins and products Derived Therefrom. **US Patent 2.414.416**, 1947. 10p.
65. **GP® 652D79/ GP® 012G23 Resin System for Pultrusion**. Massachussets, USA; Georgia Pacific Resins, Inc., 2001. 2p.
66. SORENSON, W. R., CAMPBELL, T. W. **Preparative Methods of Polymer Chemistry**. 2ed. Interscience, New York, 1968. 504p.

67. Deutsches Institut für Normung E.V. **Paints, Varnishes and Similar Coating Materials; Determination of Viscosity at High Shear Rates Using Rotational Viscometers:** DIN 53229. 1989. XXXp.
68. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resin:** ASTM D2471-99. 1999. 2p.
69. SUMERAK, JOSEPH E., MARTIN, JEFFREY D. Applying Internal Temperature Measurement Data to Pultrusion Process Control. 41th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, **The Society of Plastic Industry, Inc**, p. 15-19, 1986.
70. Underwriters Laboratories Inc. **Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in devices and Appliances: UL 94.** Revised Version, 2001. 52p.
71. WINDHOLZ, M. **The Merck Index.** 10ed. Merck and Co., Rahway, NJ, 1983. 2198p.
72. PEARCE, E. M. et al. Some Structure-Property Relationships in Polymer Flammability: Studies of Phenolic-Derived Polymers. **J. Appl. Polym. Sci.** v.27, p. 913-930, 1982.
73. SOJKA, S. A., WOLF, R. A., GUENTHER, G. S. Formation of Phenolic Resins: Mechanism and Time Dependence of the Reaction of Phenol and Hexamethylenetetramine as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Macromolecules**, v.14, p. 1539-1546, 1981.
74. SILVERSTEIN, ROBERT M., BASSLER, CLAYTON G., MORRILL, TERENCE C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 5ed. John Wiley, New York, 1999. 340p.

75. JENSEN, JAMES O. Vibrational Frequencies and Structural Determinations of Hexamethylenetetraamine. **Spectrochimica Acta, Part A**, v.58, p. 1347-1364, 2002.
76. CONLEY, R. T. **Thermal Stability of Polymers**. 1ed. v.1, New York, Marcel Dekker Inc., 1970. 656p.
77. GAUTHEROT, G., Contribution a L'étude de la Degradation des Resins Phénoliques. Office National D'études et de Recherches Aérospatiales, 1969.
78. COLIN, A. FYFE. et al. Investigation of the Mechanism of the Thermal Decomposition of Cured Phenolic Resins by High-Resolution ¹³C CP/MAS Solid-State NMR Spectroscopy. **Macromolecules**, v.16, p. 1216-1219, 1983.
79. JONES, R. A., JENKINS, G. M. Volume Change in Phenolic Resin During Carbonization, **Carbon 76**, Baden-Baden, 27.6-27.7, 1976. apud KNOP, A.; PILATO, L. A. **Phenolic Resins**. 1ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1985. 315p.
80. JOHNSON JR, R. T., BIEFELD, R. M., Sandia National Laboratories Report SAND 81-0786, 1984.
81. ISHIDA, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines. **WO Patent 00/00535**, 2000. 24p.
82. ISHIDA, H. Development of Low Viscosity Benzoxazine resins. **WO Patent 00/61650**, 2000. 20p.
83. Ma, CHEN-CHI M.; CHIANG, CHIN-LUNG. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Flame Retardance of Novel Phenolic Resins/Silica Nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. Article in Press, 2003
84. WAITKUS, PHILLIP A. Thermosetting Compositions and Molding Method. **US Patent 5.034.497**, 1991. 12p.

85. WAITKUS, PHILLIP A. Thermosetting Resin Compositions. **US Patent 5.750.597**, 1998. 8p.
86. GUPTA, MANOJ K. et al. Phenolic Molding Materials and Processes. **US Patent 4.785.040**, 1988. 18p.
87. DAILEY JR, THEODORE H. Resorcinol-Modified Phenolic Resin Binder for Reinforced Plastics. **US Patent 5.075.413**, 1991. 14p.

ANEXO 1

Termogramas das Resinas Fenólicas do Tipo Novolaca e Resol

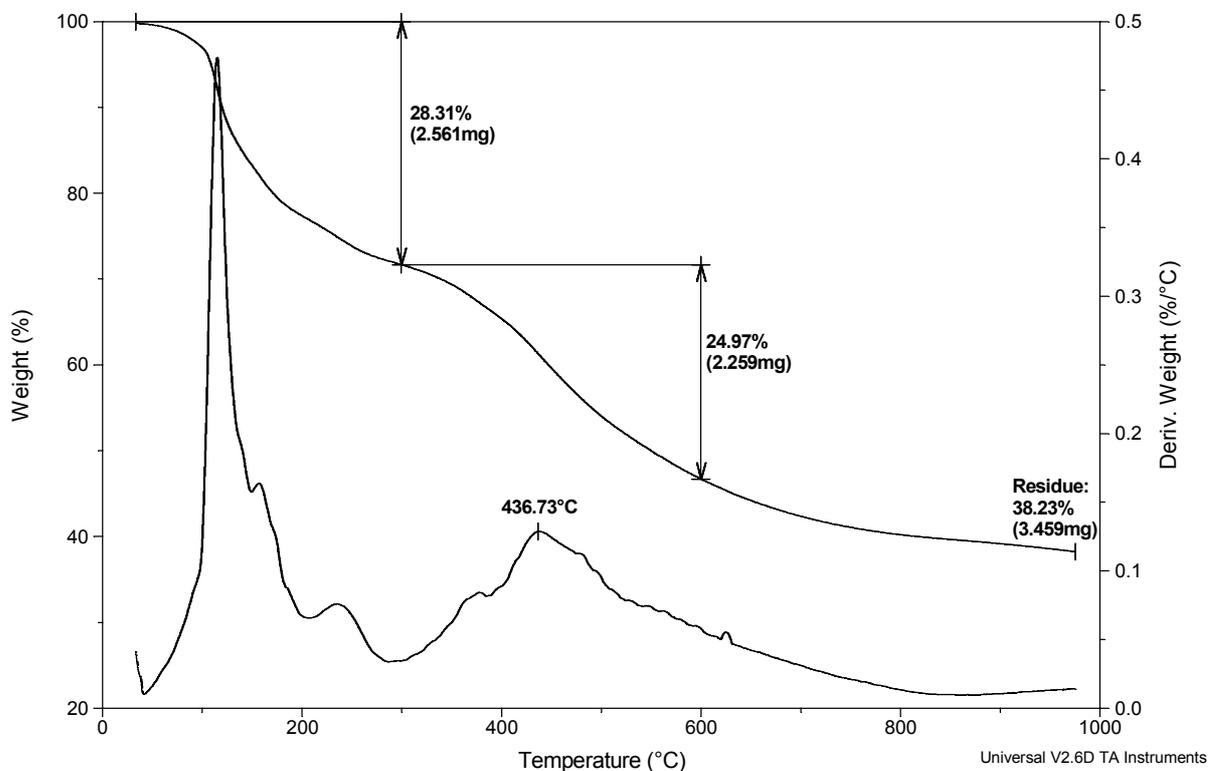


Figura 1. Termograma da Resina Fenólica Comercial do Tipo Resol.

Relatório

Program: Universal V2.6D Run Number: 1434

TA Instruments Thermal Analysis -- TGA 1000 °C

Sample: Resol Comercial

Size: 9.0460 mg

Comment: N2 rampa 20C/min

Peak Maximum: 436.73 °C between 416.41 and 468.35 °C

Transition	Start °C	Onset °C	Midpoint °C	End °C	Stop °C	Weight mg	Weight %
	33.35				299.55	2.561	28.31
		299.55			599.82	2.259	24.97

Residue at 975.36 3.459 38.23

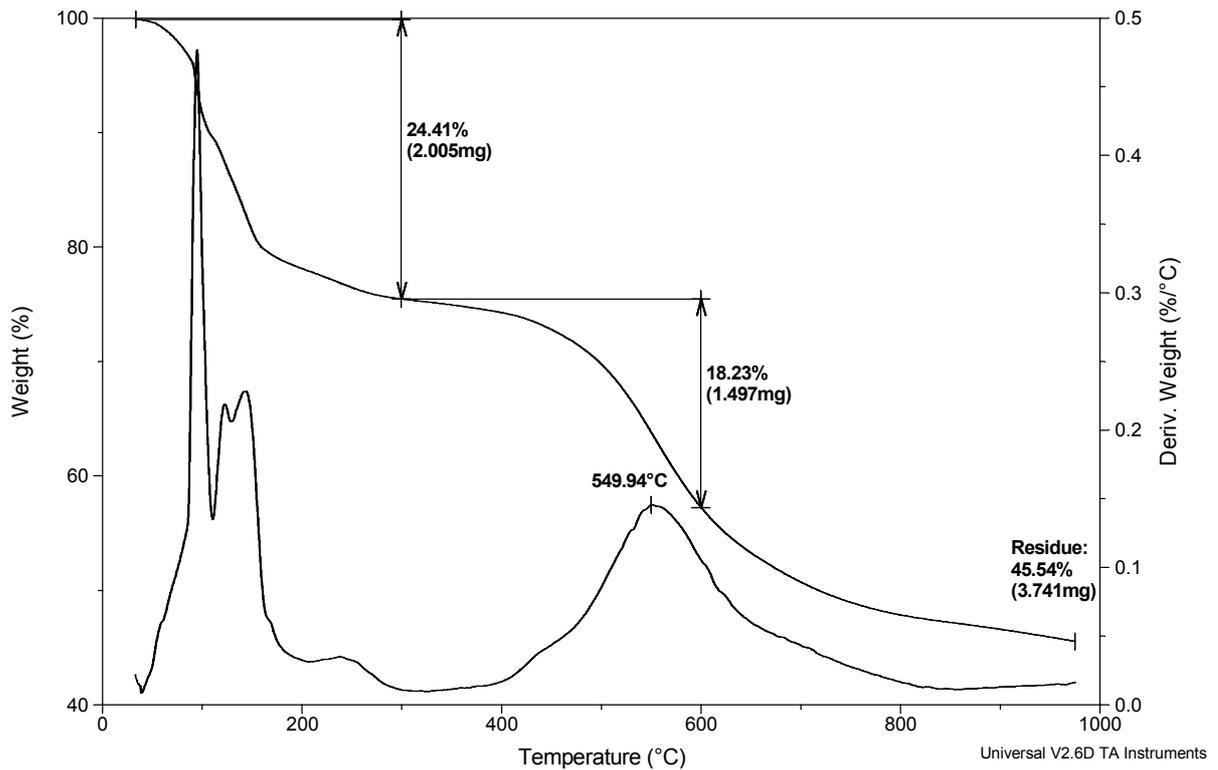


Figura 2. Termograma da resina fenólica do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de HMTA.

Relatório

Program: Universal V2.6D Run Number: 1451

TA Instruments Thermal Analysis -- TGA 1000 °C

Sample: Novoloaca/Ac. Oxálico-HMTA
Size: 8.2140 mg

Comment: N2 rampa 20C/min

Peak Maximum 549.94 °C between 521.91 and 590.08 °C

Transition	Start °C	Onset °C	Midpoint °C	End °C	Stop °C	Weight mg	Weight %
	33.37				299.55	2.005	24.41
	299.55				599.82	1.497	18.23

Residue at 974.74 3.741 45.54

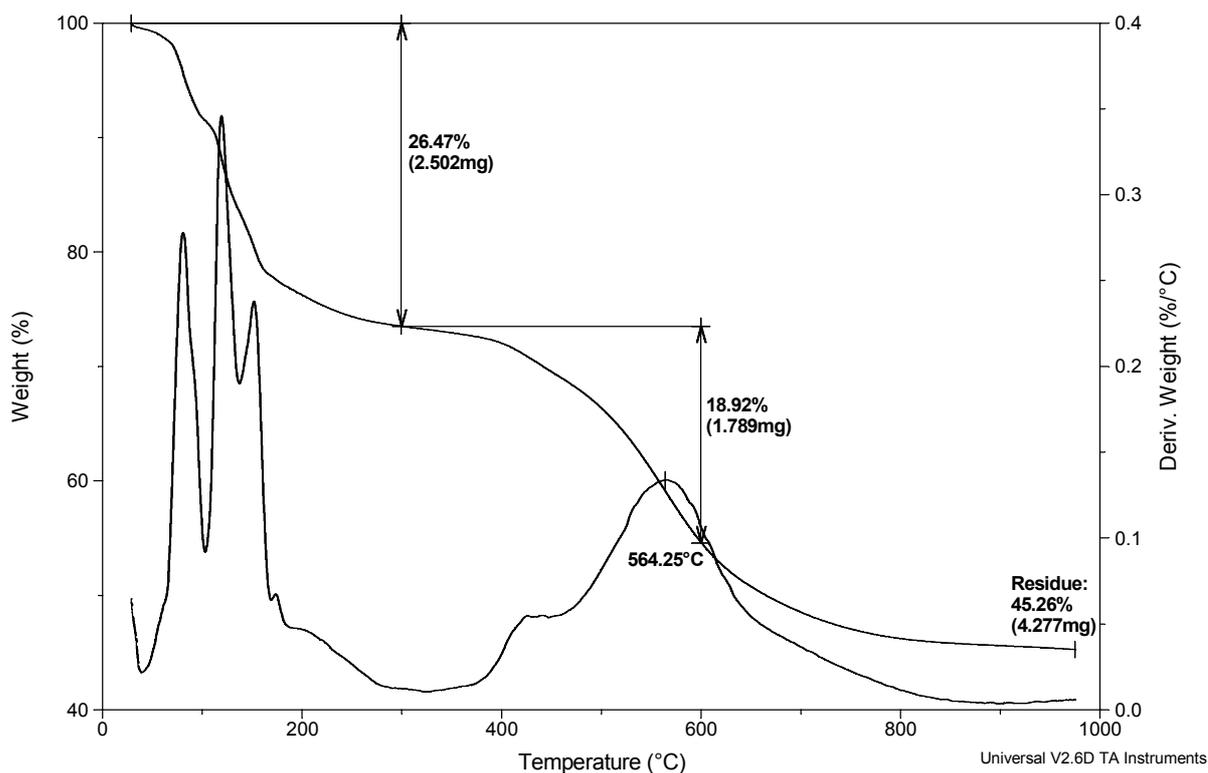


Figura 3. Termograma da resina fenólica do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de HMTA.

Relatório

Program: Universal V2.6D Run Number: 1017

TA Instruments Thermal Analysis -- TGA 1000 °C

Sample: Novolaca/Ac. Sulfúrico-HMTA

Size: 9.4510 mg

Comment: atm N2 rampa 20C/min

Peak Maximum 564.25 °C between 525.16 and 599.82 °C

Transition	Start °C	Onset °C	Midpoint °C	End °C	Stop °C	Weight mg	Weight %
	28.56				299.55	2.502	26.47
	299.55				599.82	1.789	18.92

Residue at 974.87 4.277 45.26

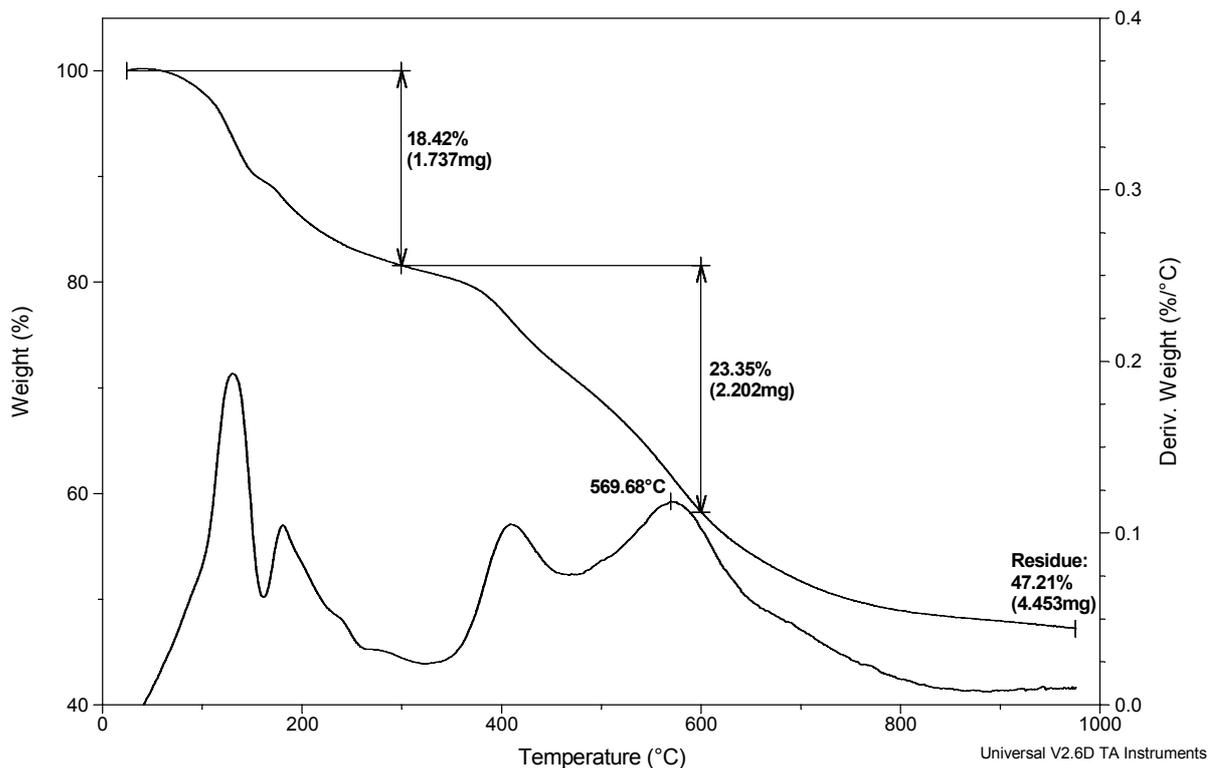


Figura 4. Termograma da resina fenólica do tipo novolaca catalisada com ácido oxálico e curada com 10% de mistura de HMTA e resorcinol.

Relatório

Program: Universal V2.6D Run Number: 1477

TA Instruments Thermal Analysis -- TGA 1000 °C

Sample: Novolaca Ac. Oxálico-HMTA/Resorcinol
Size: 9.4310 mg

Comment: N2 rampa 20C/min

Peak Maximum 569.68 °C between 538.14 and 599.82 °C

Transition	Start °C	Onset °C	Midpoint °C	End °C	Stop °C	Weight mg	Weight %
	24.10				299.55	1.737	18.42
	299.55				599.82	2.202	23.35

Residue at 975.08 4.453 47.21

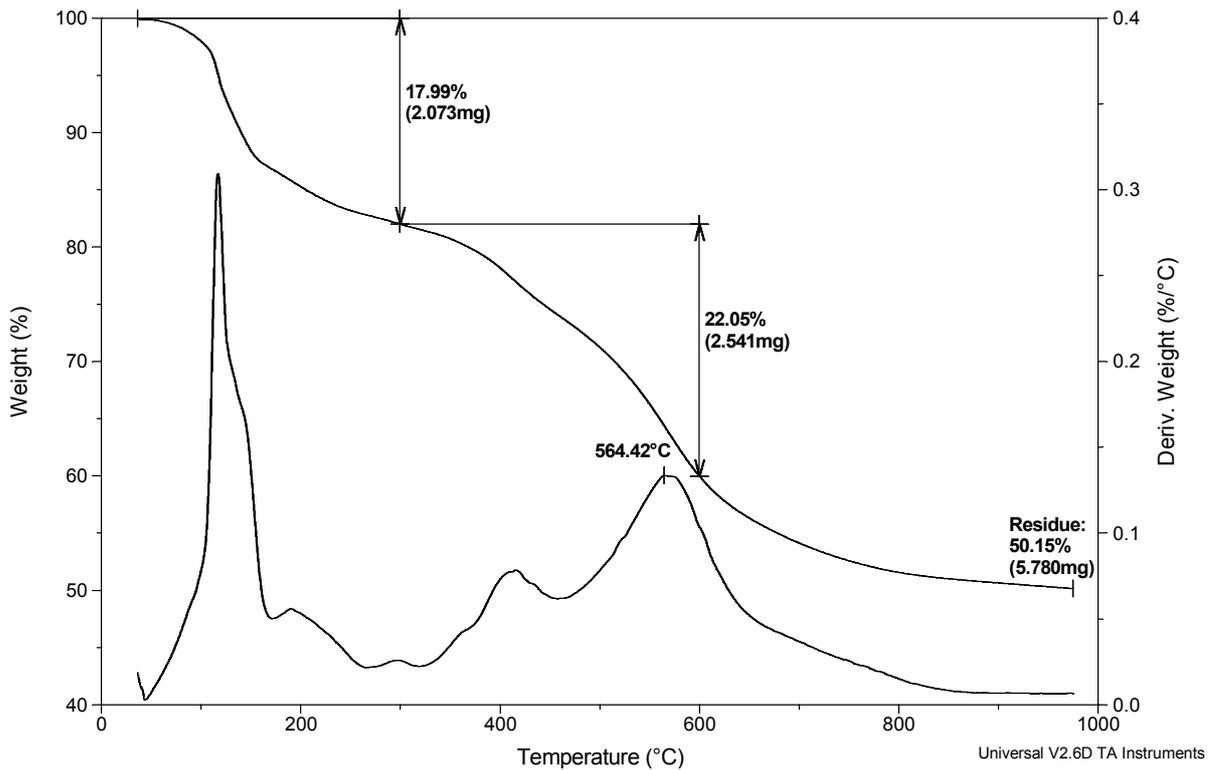


Figura 5. Termograma da resina fenólica do tipo novolaca catalisada com ácido sulfúrico e curada com 10% de mistura de HMTA e resorcinol.

Relatório

Program: Universal V2.6D Run Number: 1475

TA Instruments Thermal Analysis -- TGA 1000 °C

Sample: Novolaca Ac. Sulfúrico-HMTA/Resorcinol
Size: 11.5240 mg

Comment: N2 rampa 20C/min

Peak Maximum 564.42 °C between 531.65 and 599.82 °C

Transition	Start °C	Onset °C	Midpoint °C	End °C	Stop °C	Weight mg	Weight %
	36.10				299.55	2.073	17.99
	299.55				599.82	2.541	22.05

Residue at 974.88 5.780 50.15