CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ANÁLISE TERMOMECÂNICA DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE RESINA EPÓXI REFORÇADO COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Ederson Luiz Figueiredo de Albuquerque

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadores:
Juliana Primo Basílio de Souza
Silvio Romero de Barros

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

ANÁLISE TERMOMECÂNICA DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE RESINA EPÓXI REFORÇADO COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Ederson Luiz Figueiredo de Albuquerque

Aprovada por:

_____

Presidente, Prof. Juliana Primo Basílio de Souza, D.Sc. (orientadora)

_____

Prof. Silvio Romero de Barros, D.Sc. (co-orientador)

_____

Prof. Lívia Júlio Pacheco, D.Sc.

_____

Prof. João Marciano Laredo dos Reis, Ph.D. - (UFF)

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

A345 Albuquerque, Ederson Luiz Figueiredo de
Análise termomecânica de nanocompósito polimérico de resina epóxi reforçado com nanotubos de dióxido de titânio / Ederson Luiz Figueiredo de Albuquerque.—2015.
xi, 36f. + apêndice : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2015.
Bibliografia : f. 35-36
Orientadores : Juliana Primo Basílio de Souza
Silvio Romero de Barros

1. Resinas epóxi. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Nanotubos. 4. Dióxido de titânio. I. Souza, Juliana Primo Basílio de (Orient.). II. Barros, Silvio Romero de (Orient.). III. Título.

CDD 668.374

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus pela força interior me ajudando a superar todas as dificuldades.

Agradeço a minha esposa, companheira e amiga Márcia Bengio pela sua infinita paciência e pelo seu incentivo que foi fundamental para que eu desse o primeiro passo para a realização do mestrado.

Agradeço aos professores Paulo Pedro Kenedi e Silvio Romero de Barros por terem me ajudado na decisão de realizar o mestrado.

Agradeço a professora Juliana Basílio, pois sem sua contribuição, dedicação e orientação este trabalho não seria possível.

Agradeço ao meu supervisor Renato Chalub, e aos colegas de trabalho Lúcio Cunha e Luís Santos que me apoiaram nessa jornada.

Agradeço aos professores Jorge Carlos Ferreira Jorge, Gilberto Castello Branco e a todos os docentes por dividirem seus conhecimentos e sabedoria.

Por último e não menos importante, agradeço aos meus pais, Cezário e Elisabeth, especialmente a minha mãe por sempre me fazer acreditar que nada é impossível.

RESUMO

ANÁLISE TERMOMECÂNICA DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE RESINA EPÓXI REFORÇADO COM NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Ederson Luiz Figueiredo de Albuquerque

Orientadores:

Juliana Primo Basílio de Souza

Silvio Romero de Barros

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Este trabalho visa a caracterização das propriedades termomecânicas do material compósito produzido pela dispersão de nanotubos de dióxido de titânio em uma matriz constituída de resina epóxi. As propriedades termomecânicas de nanocompósitos poliméricos estão associadas a capacidade de adesão entre a matriz e a nanopartícula. Neste trabalho foi observado o comportamento termomecânico do compósito produzido em comparação com a resina epóxi pura. Para tal foram realizadas análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e termogravimétrica (TGA) para determinar a qualidade da adesão e como o material se comporta em elevadas temperaturas.

Palavras-chave:

Resina epóxi, nanotubos de dióxido de titânio, compósitos

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

ABSTRACT

THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF POLYMERIC NANOCOMPOSITE OF EPOXY RESIN REINFORCED WITH TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

Ederson Luiz Figueiredo de Albuquerque

Advisors:

Juliana Primo Basílio de Souza

Silvio Romero de Barros

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais - Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Mechanical Engineering and Materials Technology.

This study aim at characterizing of the thermomechanical properties of the composite material produced by dispersing titanium dioxide nanotubes in a matrix made of epoxy resin. The thermomechanical properties of polymeric nanocomposites are associated with adhesion ability between the matrix and the nanoparticle. In this work was observed the thermomechanical behavior of the composite produced in comparison with the neat epoxy resin. For this analysis were performed differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetry (TGA) to determine the quality of adhesion and how the material behaves at elevated temperatures.

Keywords:

Epoxy resin, titanium dioxide nanotubes, composite

Rio de Janeiro
November – 2015

Sumário

I Introdução **1**

I.1 Motivação 1

I.2 Objetivos 2

I.3 Organização da Dissertação 2

II Revisão Bibliográfica **3**

II.1 Resina Epóxi 3

II.2 Nanotubos de TiO_2 5

II.3 Compósitos e Nanocompósitos 8

II.4 Análises Térmicas 9

II.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG) 11

II.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 13

II.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) 15

II.5 Propriedades Térmicas e Mecânicas 16

III Experimental **20**

III.1 Materiais Utilizados 20

III.2 Método de Fabricação do Nanocompósito 22

III.3 Técnicas de Caracterização e Ensaios Realizados 24

III.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) 24

III.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 24

III.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) 26

IV Resultados e Discussão **28**

V Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros **34**

VI Referências Bibliográficas **35**

VII Apêndice **37**

Lista de Figuras

Figura II.1. Estrutura Básica do Grupo Epóxi 3
Figura II.2. Estrutura do Bisfenol A e da Epicloridrina 3
Figura II.3. Estrutura do Diglicidil Éter de Bisfenol A 3
Figura II.4. Propriedades do DGEBA associadas a estrutura 5
Figura II.5. Representação das formas anatase, rutilo e bruquita do TiO_2 6
Figura II.6. Processo de anodização eletroquímica e possíveis morfologias anódica 7
Figura II.7. Estruturas de Ordenação 8
Figura II.8. Curvas Características da Análise Térmica de Polímeros 11
Figura II.9. Instrumento de termogravimetria 12
Figura II.10. Esquema Geral de Equipamento para a) DTA, b) DSC com fluxo de calor e c) DSC com compensação de potência 14
Figura II.11. Módulo de Young versus Temperatura normalisada 18
Figura III.1. Moldes para confecção dos corpos de prova 21
Figura III.2. Forno 22
Figura III.3. Agitador Mecânico 23
Figura III.4. Balança digital 23
Figura III.5. Molde 23
Figura III.6. Curva de DSC em função da temperatura 25
Figura III.7. Curva de DMA típica de material viscoelástico 26
Figura IV.1. Curvas de DSC 28
Figura IV.2. Curvas de DMA 29
Figura IV.3. Curvas Termogravimétricas 31

Lista de Tabelas

Tabela II.1. Classificação das Técnicas Termoanalíticas..... 10
Tabela III.1. Propriedades da Resina Epóxi..... 20
Tabela III.2. Propriedades do Nanotubo de TiO_2 21
Tabela IV.1. Resultados de DSC (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2) 29
Tabela IV.2. Resultados de DMA (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2) 30
Tabela IV.3. Resultados de TGA (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2) 32

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABRATEC	Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
cP	Centipoise
DGEBA	Diglicidil Éter de Bisfenol A
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DMTA	Análise Termomecânica Dinâmica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivativa
EGA	Análise de Gás Despreendido
EGD	Detecção de Gás Despreendido
Endo	Endotérmico
Exo	Exotérmico
GPa	Gigapascal
h	Hora
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milimetro
MPa	Megapascal
mW	Miliwatts
nm	Nanômetro
rpm	Rotações por minuto
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica

Lista de Símbolos

ΔL	Diferença de Comprimento
ΔT	Diferença de Temperatura
E	Módulo de Elasticidade
E*	Módulo Complexo de Young
E’	Módulo de Armazenamento
E’’	Módulo de Perda
Ec	Módulo de Elasticidade do Compósito
Em	Módulo de Elasticidade da Matriz
Er	Módulo de Elasticidade do Reforço
ϵ	Deformação
Φm	Fração Volumétrica da Matriz
Φr	Fração Volumétrica do Reforço
ºC	Graus Celsius
H	Entalpia
Hz	Hertz
m	Massa
μ	Viscosidade
N_2	Gás Nitrogênio
%	Porcento
ρ	Densidade
σ	Tensão
t	Tempo
T	Temperatura
tan δ	Tangente de Perda
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
TiO_2	Dióxido de Titânio
T_{sb}	Temperatura de estabilidade térmica

Capítulo I – Introdução

As resinas epóxi são habitualmente utilizadas como adesivos, revestimentos e como materiais para moldagem e envasamento. Possuem uma variedade de aplicações das quais destacam-se a utilização em componentes eletrônicos, na indústria automotiva e aeroespacial. São utilizadas também na construção civil e na produção de equipamentos esportivos e instrumentos musicais [1-4].

Quando se seleciona uma resina para uso, fatores como as características mecânicas, resistência ao impacto, temperatura de transição vítrea, flamabilidade, durabilidade, disponibilidade do material, facilidade de processamento e preço devem ser levados em consideração [3].

A competição industrial para ganhar mercado tem impulsionado construtores e fabricantes a procurarem novos métodos para agregar valor ao seu produto, aumentando a qualidade, reduzindo custos e aumentando o lucro.

Nanocompósitos são materiais no qual um dos constituintes possui dimensões nanométricas. Dependendo do campo de aplicação, essas dimensões podem ser consideradas na ordem de 1 a 20 nm ou de 1 a 100 nm [5]. A dispersão de nanopartículas melhoram as interações em escala molecular devido a sua maior área superficial que proporciona o aumento nas forças de van der Waals e consequentemente nas forças de adesão entre a matriz e o reforço, influenciando nos parâmetros físicos em escala que não pode ser alcançada utilizando métodos convencionais de preenchimento [5-8].

Nos últimos anos houve uma crescente utilização de materiais nanocompósitos poliméricos em diversos setores industriais. Essa classe nova de material tem se demostrado promissora.

I.1 Motivação

A incorporação de nanopartículas na resina epóxi tem se mostrado um meio promissor para melhorar as propriedades do material. O desenvolvimento desta nova classe de material pode levar a uma nova forma de aplicação das resinas epoxídicas ou até mesmo a aplicações em novas áreas.

Dentro deste contexto a motivação para este estudo provém da possibilidade de se conseguir melhorias significativas nas propriedades da resina epóxi.

I.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a fabricação do nanocompósito de resina epóxi por incorporação de nanotubos de dióxido de titânio em percentuais (em massa) variados. Em seguida serão analisadas as propriedades termomecânicas deste nanocompósito para verificar se houve alguma melhoria em comparação com a resina epóxi pura com as diferentes quantidades de nanotubos adicionadas.

I.3 Organização da Dissertação

O trabalho será organizado em cinco capítulos, conforme descrito abaixo.

- **Capítulo 1** - *Introdução*: São apresentados os principais objetivos e motivação do trabalho;
- **Capítulo 2** - *Revisão Bibliográfica*: É realizada uma revisão abordando os materiais e as técnicas utilizadas;
- **Capítulo 3** - *Experimental*: São apresentados os materiais utilizados, a metodologia de fabricação do nanocompósito, os equipamentos e as técnicas de caracterização utilizadas;
- **Capítulo 4** - *Resultados e Discussão*: Apresentação dos resultados dos testes e discussão dos resultados obtidos;
- **Capítulo 5** – *Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros*: Contém as conclusões obtidas mediante os resultados das análises realizadas e sugestões de propostas para trabalhos futuros;
- **Referências Bibliográficas**: Apresenta as referências utilizadas, contém a lista de todos os artigos, livros e materiais citados nesta dissertação.
- **Apêndice**: São apresentadas as curvas das análises de TGA, DSC e DMA realizadas.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 Resina Epóxi

Resina epóxi é uma nomeação genérica para os compostos que possuem dois ou mais grupos epóxi em uma molécula. O grupamento epóxi é um anel constituído por dois átomos de carbono e um de oxigênio em uma molécula [4].

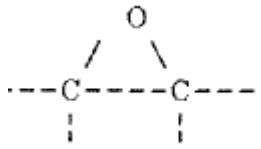
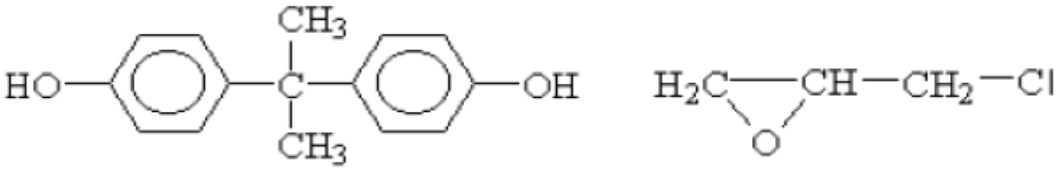


Figura II.1: Estrutura Básica do Grupo Epóxi [4].

A resina epóxi mais simples é preparada através da reação do bisfenol A com a epicloridrina (Figura II.2), onde o valor de n varia de 0 a 25 (Figura II.3) determinando assim as aplicações de uso final da resina [4].



Bisfenol A Epicloridrina

Figura II.2: Estrutura do Bisfenol A e da Epicloridrina [9].

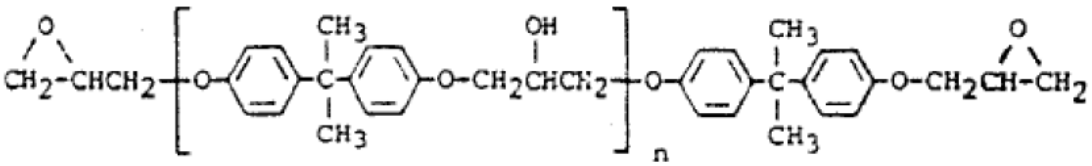


Figura II.3: Estrutura do Diglicidil Éter de Bisfenol A [4].

No entanto, na maioria dos casos, o termo resina epóxi refere-se ao diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) porque a maior parte do mercado das resinas epóxi estão baseadas em DGEBA ou compostos contendo DGEBA. Assim, o DGEBA passou a ser praticamente um sinônimo para resina epóxi.

As resinas epóxi são polímeros termoendurecidos com ampla aplicação, sendo utilizadas como revestimentos anticorrosivos, adesivos, tintas, em dispositivos eletrônicos, nos setores automotivos, na indústria aeroespacial, etc, por causa de suas propriedades, tais como resistência elétrica e à corrosão, excelente resistência química, resistência a umidade e a solventes, boa estabilidade dimensional, boa aderência a vários substratos, de fácil cura e processamento [10].

Polímero termoendurecido (termofixo ou termorrígido) é aquele que é fluido apenas uma vez com aquecimento. Após sofrerem o processo de cura, que é uma reação química irreversível que transforma as propriedades físicas da resina pela ação de um catalizador (e/ou aquecimento) e um agente de cura, ocorre a formação de ligações cruzadas e o polímero se torna rígido, infusível e insolúvel. Não é possível alterar seu estado físico realizando aquecimento posteriores como ocorrem com os termoplásticos que podem ser reciclados [8].

As ligações cruzadas estão presentes em quantidade considerável nos polímeros termorrígidos. São ligações covalentes que se formam entre duas cadeias poliméricas constituindo uma rede tridimensional. Para romper a ligação cruzada é necessário fornecer um nível tão alto de energia que quebraria também a cadeia polimérica [8].

As excelentes propriedades da resina epóxi, tais como durabilidade e adesividade, estão associadas em grande parte a sua estrutura. Na Figura II.4 é apresentada essa relação da estrutura com as propriedades [11].

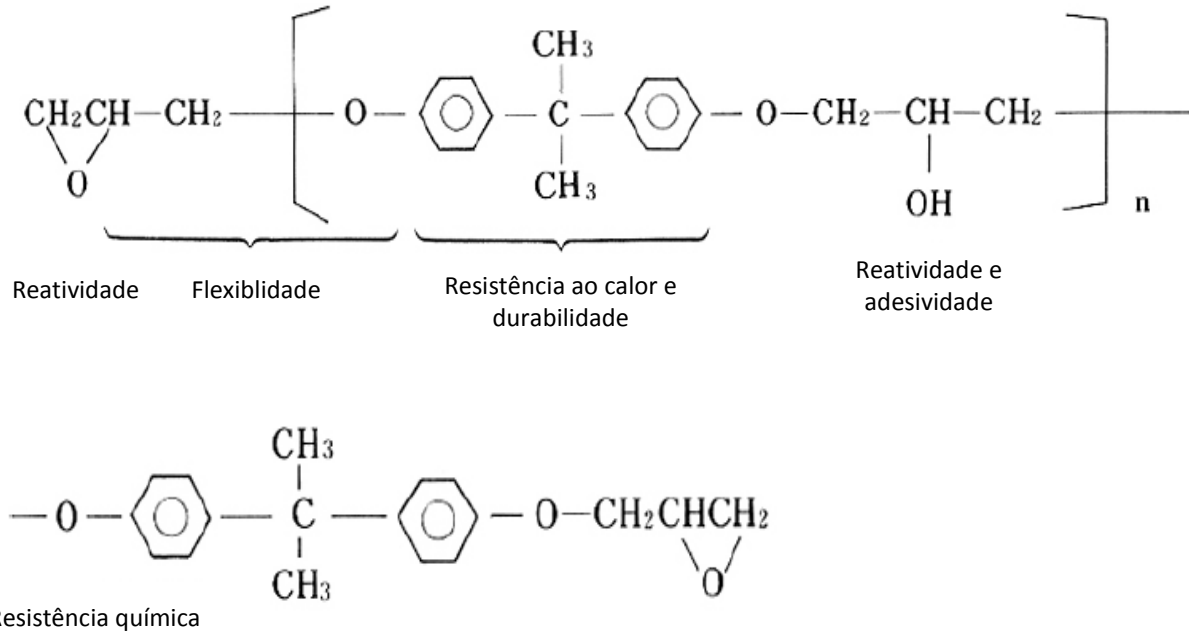


Figura II.4: Propriedades do DGEBA associadas a estrutura [11].

As propriedades das resinas epóxi são influenciadas por sua estrutura molecular, pela quantidade e o tipo de endurecedor aplicado e pelas condições de tratamento. As resinas epóxi são materiais frágeis devido à estrutura reticulada e, por consequência, têm baixa resistência ao impacto e à fratura [10].

As propriedades das resinas epóxi podem ser significativamente melhoradas usando nanopartículas como agentes de preenchimento. As nanopartículas podem preencher as cavidades presentes na resina, reduzindo o volume total livre, levando a um endurecimento significativo e a melhoria das propriedades do polímero [10].

II.2 Nanotubos de TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos compostos mais estudados na ciência dos materiais, possui baixo custo e propriedades únicas, como a não-toxicidade, estabilidade química, resistência a corrosão, propriedades elétricas, compatibilidade com vários materiais, alta atividade fotocatalítica, alto índice de refração e capacidade de absorver radiação ultravioleta [10].

O dióxido de titânio possui três formas minerais (anatase, rutilo e bruquita), sendo predominantemente encontrado nas formas anatase e rutilo. Na fase rutilo a célula unitária dos cristais é tetragonal sendo formada por duas moléculas de TiO_2, esta fase é considerada

termodinâmicamente a mais estável. Na fase anatase sua célula unitária tetragonal é formada por quatro móleculas de TiO_2 e é considerada menos estável que a fase rutilo [2,12].

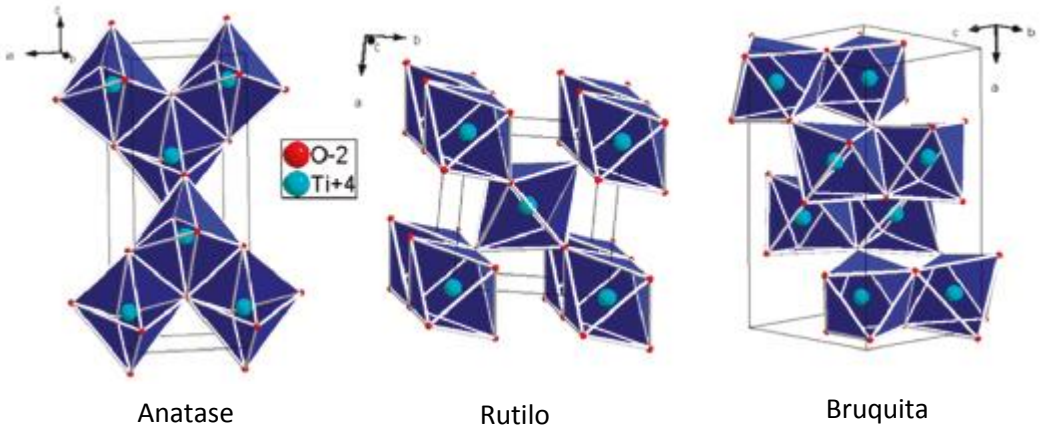


Figura II.5. Representação das formas anatase, rutilo e bruquita do TiO_2 [13].

Quando se trata de dimensões menores que 20 nm (escala nanométrica) a fase anatase é considerada estável, pois os cristais desta fase possuem energia superficial menor do que a da fase rutilo. Isto se deve ao efeito que a tensão e a energia superficial causam na estabilidade da fase. A energia superfícial depende do número sítios de cátions titânio não coordenados e aumenta com o número de posições não coordenadas. A energia de tensão tem um comportamento oposto e, por causa disto, ambas as energias causam um efeito de compensação [14].

O avanço tecnológico ocorrido nas duas últimas décadas permitiu melhorias no manuseio e síntese de materiais em escala nanométrica resultando em um crescimento nas pesquisas relacionadas a nanociência e nanotecnologia. Atualmente os nanomateriais estão disponíveis em uma grande variedade de formas, das quais podemos citar as formas simétricas de esferas e poliedros, tubos cilíndricos e fibras, aleatórias e de poros regulares em sólidos [15].

Inicialmente os nanomateriais de TiO_2 eram produzidos principalmente por técnicas de solução-gel formando nanoestruturas esféricas tendo aplicações em fotocatálise, células solares sensibilizadas por corante e sensores. Em 1998, a descoberta da rota de síntese hidrotérmica alcalina possibilitou obter nanoestruturas em forma tubular. Comparando os nanotubos de TiO_2 com outros nanomateriais, como por exemplo os nanotubos de carbono, os nanotubos de TiO_2 são uma opção viável porque este nanomaterial pode ser sintetizado usando métodos químicos simples e materiais de baixo custo [15].

O nanotubo de TiO_2 pode ser obtido pelo método hidrotérmico alcalino, que consiste no tratamento do TiO_2 em pó na fase anatase com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e com aquecimento de 100 a 150ºC por várias horas seguido de um tratamento com ácido clorídrico. A formação da geometria tubular é formada pela esfoliação dos cristais planos no meio alcalino [12,14].

No processo de síntese hidrotérmica alcalina ocorre a formação espontânea de nanotubos de titanato com uma ampla distribuição de parâmetros morfológicos e com orientação randômica. Para facilitar uma ordenação estruturada com uma distibuição organizada dos parâmetros morfológicos aplica-se a anodização (Figura II.6 e Figura II.7). O método de síntese anódica consiste na oxidação anódica do metal titânio em um eletrólito, usualmente contendo íons fluoreto. Controlando as condições de produção é possível obter nanotubos com diâmetro interno de 20 a 250 nm e com espessura de parede de 5 a 35 nm [15].

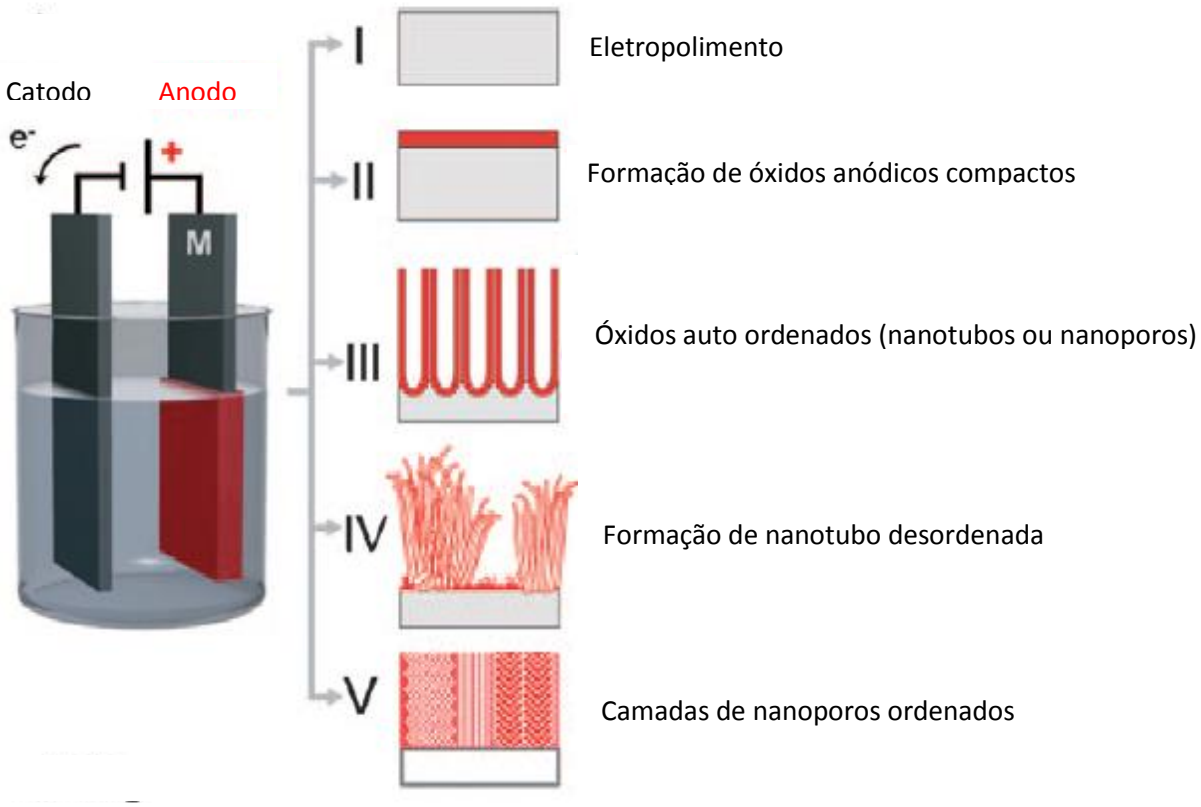
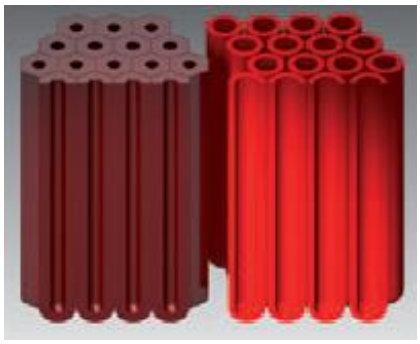
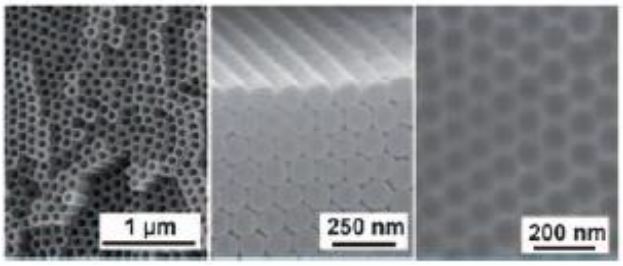


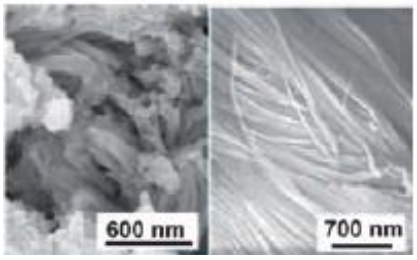
Figura II.6. Processo de anodização eletroquímica e possíveis morfologias anódica [15].



Nanoporos Nanotubos



Nanotubos de TiO_2 altamente ordenados



Crescimento desordenado de nanotubos de TiO_2

Figura II.7. Estruturas de Ordenação [14].

Devido às suas excelentes propriedades, as nanopartículas de TiO_2 tem sido utilizadas para preparar revestimentos anti-bacteriano, anti-corrosivo, em produtos de cuidados da pele e da nanomedicina, em embalagens para alimentos, como proteção a luz ultra violeta, etc [14].

II.3 Compósitos e Nanocompósitos

Um material compósito é aquele que é formado por dois ou mais materiais de diferentes naturezas que quando combinados dão origem a um novo material no qual as características e desempenho são melhores do que as apresentadas pelos seus constituintes isoladamente. Consiste em uma ou mais fases descontínuas distribuídas numa única fase contínua, onde a fase contínua é denominada por matriz e a fase descontínua de reforço [1].

Os materiais compósitos possuem uma matriz, que é geralmente feita de um material polimérico podendo também ser de metal ou cerâmica, e um reforço que normalmente é composto por partículas ou fibras. Na maioria dos casos, o reforço é mais duro, rígido e resistente que a matriz, e tem dimensões muito reduzidas.

Os compósitos particulados promovem um aumento na rigidez e resistência com redução de preço, mas são menos eficientes se comparados com os compósitos fibrosos [16].

Nos nanocompósitos são utilizadas partículas em escala nanométrica através dos quais obtêm-se melhores resultados do que usando partículas convencionais, pois as nanopartículas preenchem de forma mais efetiva os espaços na matriz [7,8,15,16]. Entretanto, como as nanopartículas possuem uma tendência natural de formarem aglomerados, é importante promover uma boa dispersão da nanopartícula visando potencializar a interação entre as fases constituintes do compósito e de tal forma a obter um nanocompósito polimérico com melhores propriedades que a matriz [2].

As nanopartículas promovem o aumento das forças de van der Waals e das interações físicas por causa de sua elevada área superficial, incrementando assim as forças de adesão entre a matriz e o reforço. A resina epóxi possui uma elevada estabilidade térmica mas não possui uma boa resistência mecânica devido ao elevado valor de densidade de ligações cruzadas que possui, tornando o material frágil e apresentando uma baixa resistência a fratura e a propagação de trinca. Estudos mais recentes [2,6,17] comprovam que a incorporaração de nanopartículas na matriz polimérica melhora o desempenho mecânico com um baixo peso de reforço utilizado em relação aos materiais convencionais.

II.4 Análises Térmicas

A análise térmica é definida pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) como o estudo da relação entre a propriedade da amostra e sua temperatura quando a amostra é aquecida ou resfriada de forma controlada. Esta definição ainda não foi adotada pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) que define a análise térmica como um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [9,18-21].

Pode-se considerar que a análise térmica abrange todos os métodos que medem uma dada propriedade do material que é dependente da temperatura. Essa alteração da propriedade pode ser medida variando-se a temperatura (realizando aquecimento ou resfriamento da amostra) ou como uma função do tempo a uma temperatura constante [5,8,9].

É importante conhecer o comportamento termomecânico do material a ser utilizado, pois desta forma pode-se aperfeiçoar o modo de armazenamento, moldagem, processamento, transporte, conservação e aplicação do material, evitando efeitos indesejáveis como decomposição ou utilização do material no limite de sua resistência destrutiva.

Dentre os efeitos térmicos sobre os materiais podemos citar os fenômenos de fusão, sublimação, transição vítrea, volatilização, catálise heterogênea, reações de adição, oxidação, redução, decomposição e combustão [19-21].

As técnicas de análise térmica mais empregadas e suas respectivas propriedades físicas correspondentes estão listadas na Tabela II.1 [18-21].

Tabela II.1. Classificação das Técnicas Termoanalíticas [18-21].

Técnica	Abreviação	Propriedade Física	Aplicação
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Termogravimetria Derivativa	DTG		
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de Fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade Térmica Mudança de Fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Características Mecânicas	Mudanças Mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica ou Análise Termomecânica Dinâmica	DMA DMTA	Características Mecânicas	Mudança de Fase Cura de Polímero
Análise de Gás Despreendido	EGA	Massa	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Características Ópticas	Mudança de Fase Reações de superfície Mudanças de coloração

Visando atender à solicitação da ICTAC no intuito de que as abreviaturas aceitas em inglês sejam adotadas internacionalmente, elas são mantidas inalteradas em idioma português. As abreviaturas que são consideradas aceitáveis em inglês, e que não coincidem com as abreviaturas das traduções em português são: DTG (Derivate Thermogravimetry), EGD (Evolved Gas Detection), EGA (Evolved Gas Analysis), DTA (Differential Thermal Analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimetry) [20].

Na Figura II.8 são ilustradas algumas curvas características das análises térmicas de polímeros de alguma das técnicas citadas anteriormente.

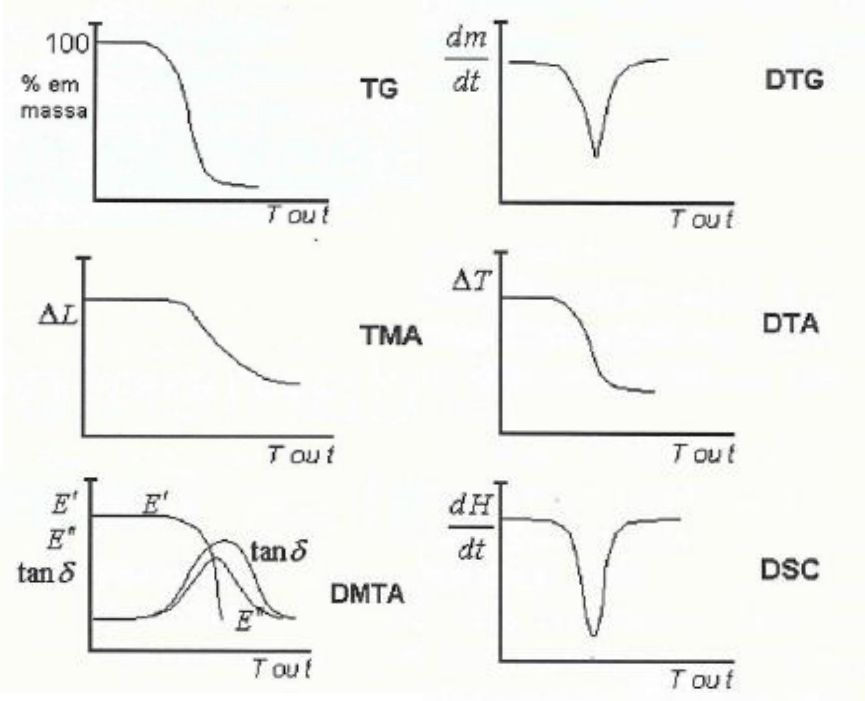


Figura II.8: Curvas Características da Análise Térmica de Polímeros [9]

Como serão utilizadas as técnicas de TGA, DMA e DSC, o foco será nestas três técnicas e por este motivo as demais técnicas não serão abordadas.

II.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG).

A termogravimetria é definida como a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [20].

O registro da análise é a curva TG ou termogravimétrica, onde o peso deve ser colocado no eixo das ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) no eixo das abcissas, com valores decrescentes da direita para a esquerda. Nesta técnica é aferido a variação de massa (perda ou ganho) da amostra em função da temperatura ou do tempo [19,20].

A termogravimetria derivativa (DTG) é definida como a técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura [20].

O equipamento utilizado na termogravimetria é constituído basicamente por uma balança, um forno, suporte para amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, um sistema de fluxo de gás para controle de atmosfera do forno e um sistema registrador para aquisição de dados [9]. Na Figura II.9 é apresentado o esquema do instrumento.

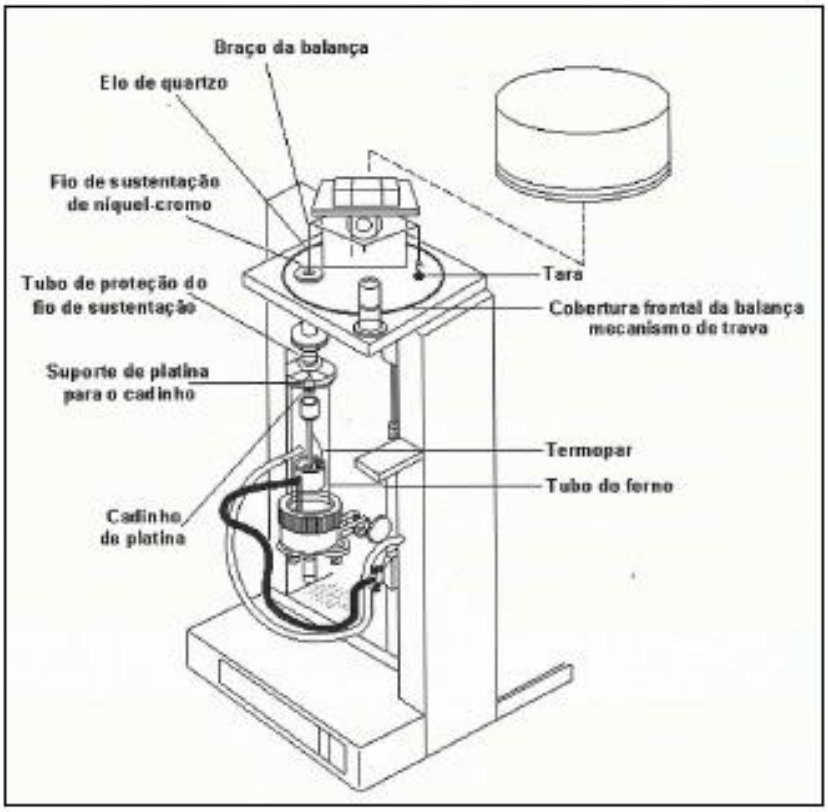


Figura II.9: Instrumento de termogravimetria [9].

Dependendo do equipamento o aquecimento pode variar de 1ºC/min a 100ºC/min com temperatura final do forno podendo atingir 2000ºC [18]. Os principais fatores que podem afetar as medições de TGA e DTG são:

- Fatores Instrumentais: Taxa de aquecimento do forno, velocidade de registro, atmosfera do forno, geometria e composição do suporte da amostra e sensibilidade da balança.

- Fatores da Amostra: Quantidade, empacotamento, tamanho das partículas, calor de reação, condutividade térmica, solubilidade dos gases presentes, natureza da amostra e condutividade térmica [18].

Ao utilizar a técnica termogravimétrica o peso da amostra é registrado continuamente enquanto a temperatura vai subindo. A volatilização, desidratação oxidação e outras reações químicas podem ser facilmente registradas por esta técnica. O ponto desfavorável deste método é que simples transições não são registradas quando não ocorre alteração de peso da amostra [5].

II.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [20].

A amostra é o material que será analisado podendo estar concentrado ou diluído e o material de referência é uma substância pura, geralmente termicamente inativa na faixa de temperatura de interesse normalmente pode ser utilizada alumina em pó ou somente a cápsula vazia [9,20].

O registro deste método é representado por uma curva térmica diferencial ou DTA, onde as diferenças de temperatura (ΔT) são colocadas no eixo das ordenadas, com as reações endotérmicas voltadas para baixo e t ou T no eixo das abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita. Vale ressaltar que em DTA, apesar de ter sido definido que as ordenadas sejam rotuladas de ΔT, o que normalmente se registra é a força eletromotriz de saída do termopar, que na maioria dos casos sofre variações com a temperatura [20].

A medida que a temperatura aumenta no local onde está a amostra e a referência, a temperatura se manterá igual até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a alteração for endotérmica a temperatura da amostra será menor que a da referência e quando a alteração é exotérmica a temperatura da amostra será maior que a da referência [9].

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método mais recente que o DTA. O DSC consiste na técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura [20].

Os métodos são parecidos, ambos produzem picos na curva referente as transições endotérmicas e exotérmicas e mostram alterações na capacidade térmica. Apesar da semelhança entre os métodos ambos são distintos pois o DTA registra as diferenças em

temperatura e o DSC trata-se de um método calorimétrico na qual são aferidas as diferenças de energia. O DSC fornece informação quantitativa sobre as mudanças de entalpia do polímero [5,19].

Os dados de calorimetria exploratória podem ser obtidos de duas formas, pelos métodos de calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor) [18-20].

Na calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura utilizando-se aquecedores elétricos individuais. A energia envolvida no processo (endotérmico ou exotérmico) é relacionada com a potência dissipada pelos aquecedores [9,19]

Na calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor a amostra e o material de referência, que estão contidas em seus respectivos suportes (cadinho), são colocadas sobre uma base (disco) de metal altamente condutor sendo aquecidas pelo mesmo sistema de provedor de energia. A troca de calor entre o forno e amostra ocorre através do disco e o fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença da capacidade térmica entre a amostra e a referência [9,19]. Na Figura II.10 abaixo segue o esquema ilustrativo das técnicas descritas anteriormente.

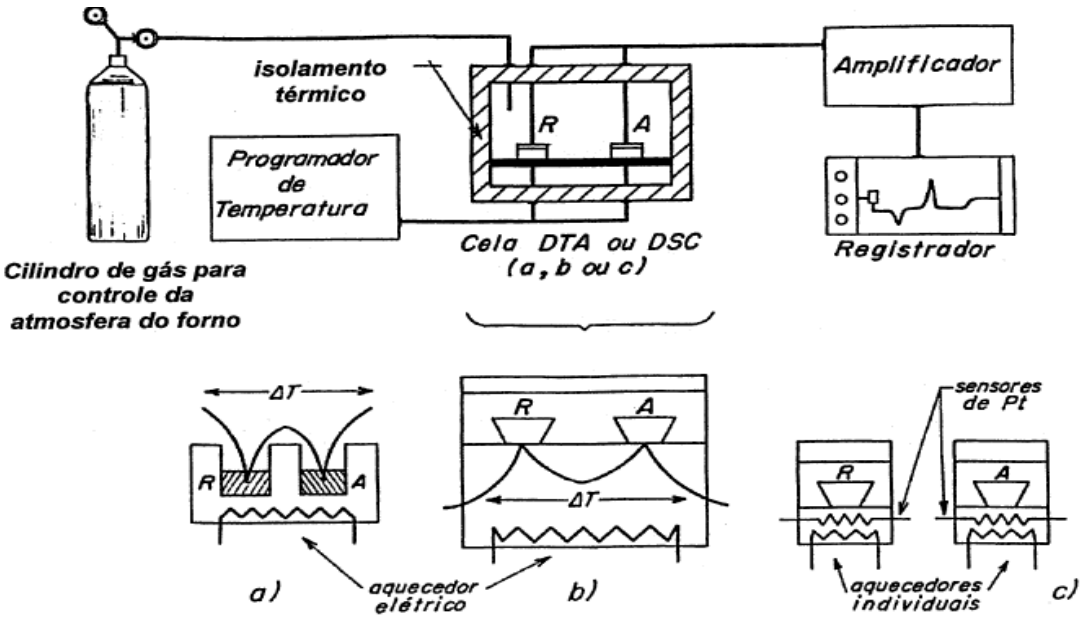


Figura II.10: Esquema Geral de Equipamento para a) DTA, b) DSC com fluxo de calor e c) DSC com compensação de potência [18,19].

O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor em miliwatts (mW) versus Temperatura (em °C) ou tempo (em minutos). Nas curvas de DSC, assim como na de DTA podem ser detectadas as transformações endotérmicas, exotérmicas e de segunda ordem (como por exemplo a temperatura de transição vítrea, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma alteração repentina) [9].

II.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é definida como a técnica na qual o módulo dinâmico e ou de amortecimento de uma substância é medido sob condição de carga oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [20].

Quando são realizados movimentos cíclicos ou repetitivos de estresse e tensão se torna apropriado utilizar o módulo dinâmico mecânico, onde o módulo complexo de Young é definido conforme a Equação 1 abaixo.

$$E^* = E' + \imath E''$$

Equação 1 – Módulo Complexo de Young

A técnica de DMA tem sido utilizada na caracterização de nanocompósitos, ela consiste na medição de dois diferentes módulos dinâmicos definidos como E’ (módulo de Young de armazenamento) e E’’ (módulo de Young de perda). As moléculas da substância ao estarem sob condição de carga oscilatória sofrem uma perturbação e uma parte da energia transmitida elasticamente é armazenada e outra parte é dissipada na forma de calor. Sendo assim, E’ está relacionado com a energia elasticamente armazenada, ou seja, com a capacidade do material em armazenar energia mecânica e E’’ é a quantidade de energia dissipada (convertida) pelo material em forma de calor [5,7,9,20].

Outra equação amplamente utilizada é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, que define a grandeza chamada de tangente de perda (tan δ)[1].

[1] A tan δ também é denominada como fator de perda ou *damping*.

$$tan\ \delta = \frac{E''}{E'}$$

Equação 2 – Tangente de Perda

Materiais rígidos apresentam valores de tan δ menores e os materiais plásticos apresentam valores elevados. Durante os experimentos dinâmicos em movimentos cíclicos as curvas obtidas de tan δ e E'' passam por um ponto de máxima que caracterizam um comportamento de transição do material, sendo diversas vezes utilizados para determinar a temperatura de transição vítrea [5,9].

II.5 Propriedades Térmicas e Mecânicas.

Todos os polímeros amorfos e semicristalinos em temperaturas suficientemente baixas são rígidos, duros e quebradiços como um vidro. Ao realizar o aquecimento, a uma certa faixa de temperatura os polímeros tornam-se mais fluídos, menos rígidos, determinando a chamada faixa de transição vítrea [5,8].

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser definida como o valor médio da faixa de temperatura onde as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade. A essa mobilidade dá-se o nome de reptação, que se caracteriza pelo movimento semelhante ao de uma de uma cobra que a cadeia polimérica realiza para se mover dentro da massa composta por outras cadeias, passando assim por pontos onde ela não conseguiria passar se não houvesse essa mudança de conformação da cadeia polimérica [5,7,8].

A temperatura de transição vítrea é uma transição de segunda ordem, ou seja, afeta as variáveis termodinâmicas secundárias, isto é, ao invés de descontinuidades na entalpia e volume, suas derivadas de temperatura, capacidade térmica e coeficiente de expansão térmica sofrem uma descontinuidade [5,7,8].

Como muitas propriedades físicas dos polímeros estão associadas ao movimento das cadeias poliméricas, a temperatura de transição vítrea é considerada um parâmetro de suma importância.

Algumas propriedades sofrem alteração com a temperatura de transição vítrea e por isso podem ser utilizadas para a sua determinação, como por exemplo o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, calor específico, índice de refração, etc. A

temperatura de transição vítrea é considerada como o parâmetro mais importante para a avaliação das propriedades mecânicas de polímeros e de compósitos de matriz polimérica [5,8,17].

O estado mecânico do polímero é dependente do seu peso molecular e da temperatura. Muitos projetos de engenharia quando utilizam polímeros tomam como base a rigidez do material, para tal o projetista visa manter as deformações abaixo do limite crítico e para isso é importante saber quão próxima está a temperatura da temperatura de transição vítrea [16]. Pode se aplicar um raciocínio análogo aos materiais adesivos, pois uma vez que são constituídos por materiais poliméricos estes devem ser utilizados em temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea, tendo em vista que eles podem apresentar uma grande variação das suas propriedades mecânicas em função da temperatura.

No caso do material compósito, também é importante conhecer a estabilidade térmica assim como a degradação do material. A temperatura de estabilidade térmica é definida como a temperatura onde se inicia a perda de massa, por este motivo a termogravimetria é a análise térmica mais aplicada para se determinar este parâmetro [7].

O parâmetro mecânico considerado mais importante é o módulo de elasticidade (E), mas conhecido como módulo de Young, que de acordo com a Equação 3 é definido como a razão entra a tensão (σ) e a deformação (ϵ). A deformação, dentro do limite elástico, é totalmente reversível e proporcional a tensão.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon(t, T)}$$

Equação 3 – Módulo de Young.

A deformação é função do tempo e da temperatura, portanto o módulo de Young será dependente do tempo e da temperatura. Na Figura II.11 é demostrado o comportamento do Módulo de Young em relação a mudança de temperatura para um polímero amorfo linear.

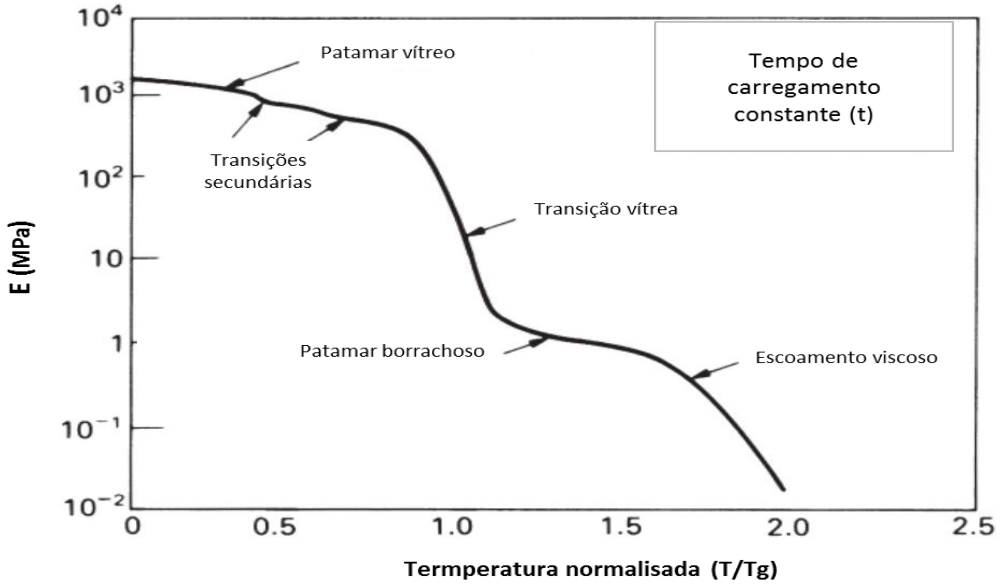


Figura II.11: Módulo de Young versus Temperatura normalisada [16].

Na Figura II.11 acima observa-se que o Módulo de Young pode variar em fator de 1000 quando a temperatura muda. O motivo para essa enorme alteração pode ser explicado pela influência das ligações cruzadas ou pela cristalização [5,8,16].

A adição de nanopartículas em um polímero amorfo leva a a uma modificação na temperatura de transição vítrea e como resultado esperado deste efeito haverá alteração no comportamento mecânico do material compósito.

Considerando-se que tanto a matriz como o reforço estão sujeitos a mesma deformação que o material compósito, o módulo de elasticidade do compósito pode ser descrito como sendo uma função do módulo de elasticidade de cada um de seus constituintes e suas respectivas frações volumétricas. Assim sendo na Equação 2 abaixo está descrito o módulo de Young para materiais compósitos [5,17].

$$Ec = Em\ \phi m + Er\ \phi r$$

Equação 4 – Módulo de Young para Compósitos

Onde Ec, Em e Er são os módulos de elasticidade do compósito, da matriz e do reforço respectivamente. Os demais termos da equação se referem a fração volumétrica da matriz (ϕm) e do reforço (ϕr).

Esse modelo é uma predição e considera uma interface perfeita entre a matriz e o reforço, ou seja, não leva em consideração a presença de vazios e o efeito da interface. Pelo fato do módulo de elasticidade ser facilmente calculado pela Equação 2, esta é usada principalmente para estimar propriedades de fratura do material [5,6,17].

Este trabalho contemplará as propriedades mencionadas, entretanto existem outras propriedades térmicas e físicas, assim como o material pode também ser caracterizado de acordo com as suas propriedades elétricas, óticas, químicas e físico-químicas.

Capítulo III – Experimental

III.1 Materiais Utilizados

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Resina MC 109

Diglicidil Éter de Bisfenol A, modificado com diluente reativo fabricado pela empresa brasileira Epoxyfiber [2]. As propriedades da resina epóxi são apresentadas na Tabela III.1 abaixo.

Tabela III.1. Propriedades da Resina Epóxi [7].

Propriedades da Resina Epóxi	
Viscosidade a 25ºC, μ (cP)	12000 – 13000
Densidade, ρ (kg/m^3)	1160
Temperatura de distorção ao calor (ºC)	50
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	2,4 - 5,0
Resistência a Flexão (MPa)	60
Resistência a Tração (MPa)	73
Temperatura de Transição Vítrea (ºC)	70
Tempo de Cura (h)	24
Temperatura de Cura (ºC)	60
Estiramento Máximo (%)	4

- Endurecedor FD 131

Poliamina modificada produzida pela empresa brasileira Epoxyfiber.

- Cera desmoldante

Cera técnica para desmoldagem de plástico reforçado fabricado pela empresa brasileira VI Fiberglass [3].

[2] Epoxyfiber Ind. e Com. LTDA: E-mail: epoxyfiber@epoxyfiber.com.br e Site: www.epoxyfiber.com.br

[3] VI Fiberglass: Site: www.vifiber.com.br

- Nanotubos de TiO_2

Nanotubos de dióxido de titânio (rutilo) de dimensões 10x40nm produzido por Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. USA [4]. Na Tabela III.2 são apresentadas as propriedades do nanotubo disponibilizadas pelo fabricante.

Tabela III.2. Propriedades do Nanotubo de TiO_2.

Propriedades do Nanotubo de TiO_2	
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	259
Densidade, ρ (kg/m^3)	3,90
Morfologia	Tubular
Tamanho da partícula (nm)	10 x 40
Área Superficial Específica (10^3 m^2/kg)	240
Pureza (%)	98

- Molde para confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados por meio de dois gabaritos, um deles composto por alumínio com suporte de compensado e outro gabarito sendo composto por material polimérico (Acrilonitrilo-butadieno-estireno, mas conhecido como ABS) com suporte de vidro. Segue abaixo a foto dos moldes.

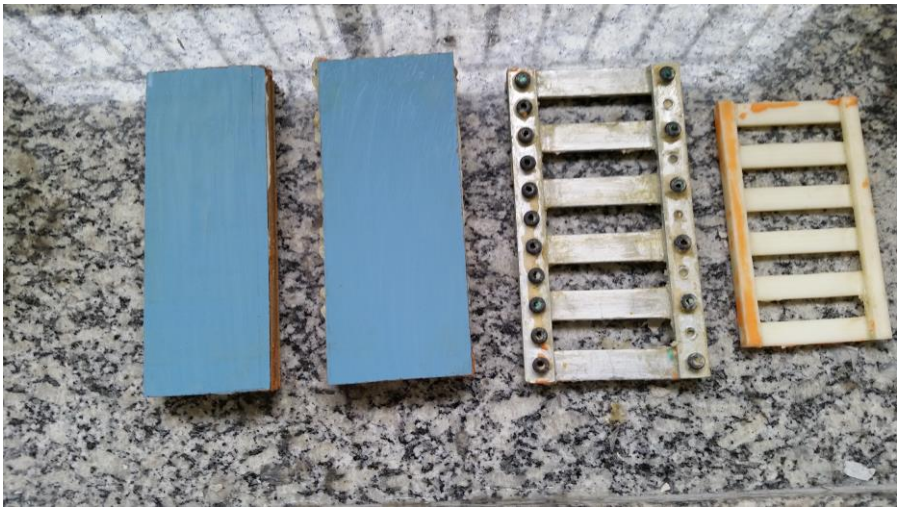


Figura III.1. Moldes para confecção dos corpos de prova

[4]Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.: Site: www.nanoamor.com

III.2 Método de Fabricação do Nanocompósito

O método de preparação em situ é o mais utilizado para resinas epóxi. Consiste na dispersão da nanocarga na resina epóxi. A reação de polimerização pode ser iniciada pela adição de um agente de reticulação [2].

As amostras foram fabricadas usando o polímero puro e adicionando diferentes quantidades de nanopartículas (1%, 2 %, 3%, 4% e 5% em peso) com a resina líquida. A cera desmoldante foi aplicada nas superfícies internas do molde. As frações de volume nanopartículas foram calculados com base em dados de densidades verdadeiros fornecidos pelos fabricantes e pelo estado de misturas [9]. As nanopartículas foram previamente secas no forno (Figura III.2) a 120ºC durante 24 horas antes de serem adicionados à resina líquida, devido ao fato do nanotubo de TiO_2 ser uma substância altamente higroscópica.



Figura III.2: Forno

A homogeneização foi feita utilizando-se um misturador mecânico de hélice, mostrado na Figura III.3, a 100 rpm durante 10 minutos. Após a mistura, o endurecedor foi adicionado na proporção de 25% de endurecedor para cada 75% de resina, com o auxílio de uma balança digital ilustrada na Figura III.4, e as misturas resultantes foram homogeneizadas manualmente e vertidas para o molde mostrado na Figura III.5.



Figura III.3: Agitador Mecânico



Figura III.4: Balança digital



Figura III.5: Molde

As amostras foram curadas a temperatura ambiente durante 24 horas, antes de ser realizada a desmoldagem.

III.3 Técnicas de Caracterização e Ensaios Realizados

Após a etapa de fabricação do nanocompósito de resina epóxi com nanotubo de dióxido de titânio, foram realizados os ensaios térmicos para análise do material.

III.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica pode ser utilizada para ensaio de envelhecimento e detecção de teor de água em polímeros, assim como pode também determinar a temperatura de estabilidade do nanocompósito.

Os experimentos de análise termogravimétrica foram realizados utilizando-se o equipamento TG 209 F3 Tarsus, fabricado na Alemanha pela empresa Netzsh, em atmosfera inerte (N_2) e vazão de gás de 50 mL/min. A faixa de temperatura foi de 30ºC (temperatura da sala) a 550ºC sendo utilizado na análise uma taxa de aquecimento de 10ºC/min.

As amostras foram preparadas no cadinho com aproximadamente 12 mg de material fatiado em pequenos pedaços.

O princípio de medição consiste na utilização de uma termobalança onde ocorre a realização da pesagem contínua da amostra enquanto ela é aquecida [22]. O equipamento fornece a curva de variação da massa em função da temperatura, da qual é possível obter informações a respeito da estabilidade térmica e da composição residual das amostras analisadas.

III.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC consiste na medição da diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Por meio desta

técnica é possível acompanhar os efeitos de calor associados com mudanças físicas ou químicas da amostra [22].

O equipamento utilizado foi o DSC F3 Maia, Netzsh, fabricado na Alemanha e a análise foi realizada de acordo com o método padrão ASTM D3418-08 [23]. A faixa de temperatura utilizada foi de 30ºC a 150ºC com taxa de aquecimento de 10ºC/min sob uma atmosfera de nitrogênio. As amostras foram preparadas de forma semelhante as da análise termogravimétrica.

Os efeitos térmicos produzem alterações na curva concebida pelo equipamento durante a análise, onde as transições de primeira ordem geram picos na curva que podem estar associados a efeitos exotérmicos (reação de cristalização, oxidação, etc) ou endotérmicos (reação de desidratação, decomposição, etc). Como a análise de DSC permite também analisar transições que envolvam variação de entropia (transições de segunda ordem), a técnica foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos produzidos.

A temperatura de transição vítrea é uma reação endotérmica e essa transição de estado é captada pelo equipamento pela alteração no patamar do sinal do DSC, que gera um deslocamento da linha de base antes do pico de temperatura indicando uma variação na capacidade calorífica, como pode ser observado na Figura III.6, que ilustra um exemplo de obtenção da temperatura de transição vítrea em uma curva de DSC [24].

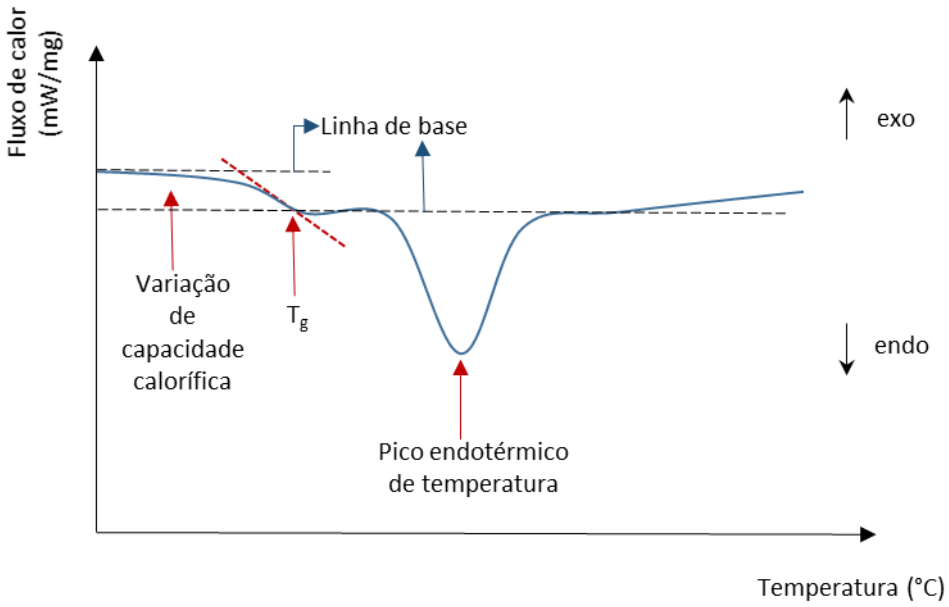


Figura III.6. Curva de DSC em função da temperatura [24].

III.3.3 Análise Dinâmico- Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal e de baixa amplitude, em uma amostra no estado sólido ou líquido viscoso, aferindo-se a deformação sofrida sob variação de frequência ou de temperatura [25].

A amostra ao ser submetida a uma tensão senoidal, reage com uma deformação também senoidal, mas com o ângulo fora de fase. Os dados obtidos por esta análise podem ser expressos em parâmetros mecânicos como módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento, tangente de perda, etc [26].

O equipamento utilizado foi o DMA 242 D Netzsch, fabricado na Alemanha para aferir a relação de dependência do módulo de elasticidade com a temperatura das amostras dos compósitos produzidos. As amostras com dimensões de 50mm x 10mm x 4mm foram testadas no modo de flexão de três pontos com distância de 40mm entre os apoios, de acordo com a norma ASTM D7028, cuja a faixa de temperatura utilizada foi de 30ºC a 180ºC com frequência de oscilação de 1Hz e taxa de aquecimento de 10ºC/min [27].

O equipamento apresenta os parâmetros mecânicos da análise realizada na forma de curvas em relação à temperatura ou ao tempo. A Figura III.7 ilustra como são apresentadas as curvas de DMA.

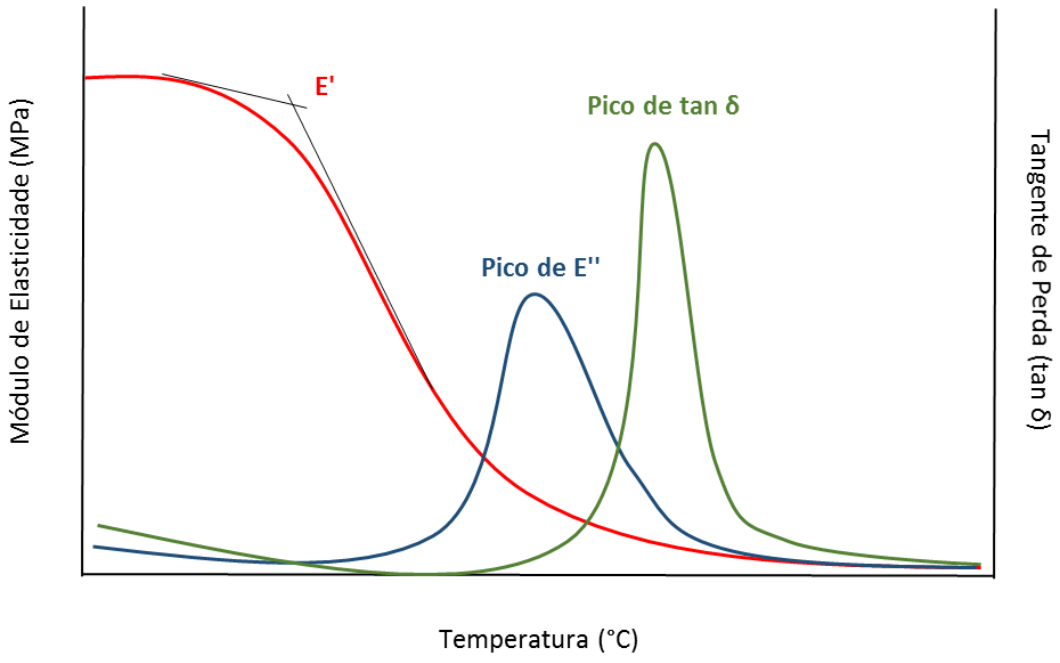


Figura III.7. Curvas de DMA típica de material viscoelástico [26].

Dessas curvas é possível obter informações referentes a transição vítrea, a transições secundárias, cristalinidade, massa molecular e ligações cruzadas, pois o comportamento dessas curvas está diretamente relacionado a estrutura molecular da amostra [26].

O ponto que melhor define o valor da temperatura de transição vítrea mais utilizado pela literatura é o pico da curva DMA da tangente de perda, obtida nas condições de frequência fixa de 1Hz e com amplitude constante [26].

O módulo de Young é obtido pela interseção das retas tangentes traçadas na curva do módulo de armazenamento, conforme mostrado na Figura III.7.

Em suma, nas curvas de DMA a transição vítrea é caracterizada pela inclinação brusca na curva do módulo de armazenamento E’ e pelo ponto de máximo nas curvas de módulo de perda E’’ e tangente de perda (tan δ) em função da temperatura [25].

Capítulo IV – Resultados e Discussão

A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos produzidos foi mensurada por meio das análises de DSC realizadas, conforme apresentado no Apêndice. Como a temperatura de transição vítrea é uma reação endotérmica, ela é captada pelo equipamento pela alteração no patamar do sinal do DSC que ocorre antes do pico de temperatura indicando uma variação de energia, como pode ser visto na Figura IV.1 que ilustra as curvas de DSC obtidas para um ensaio de cada percentual de composição analisada.

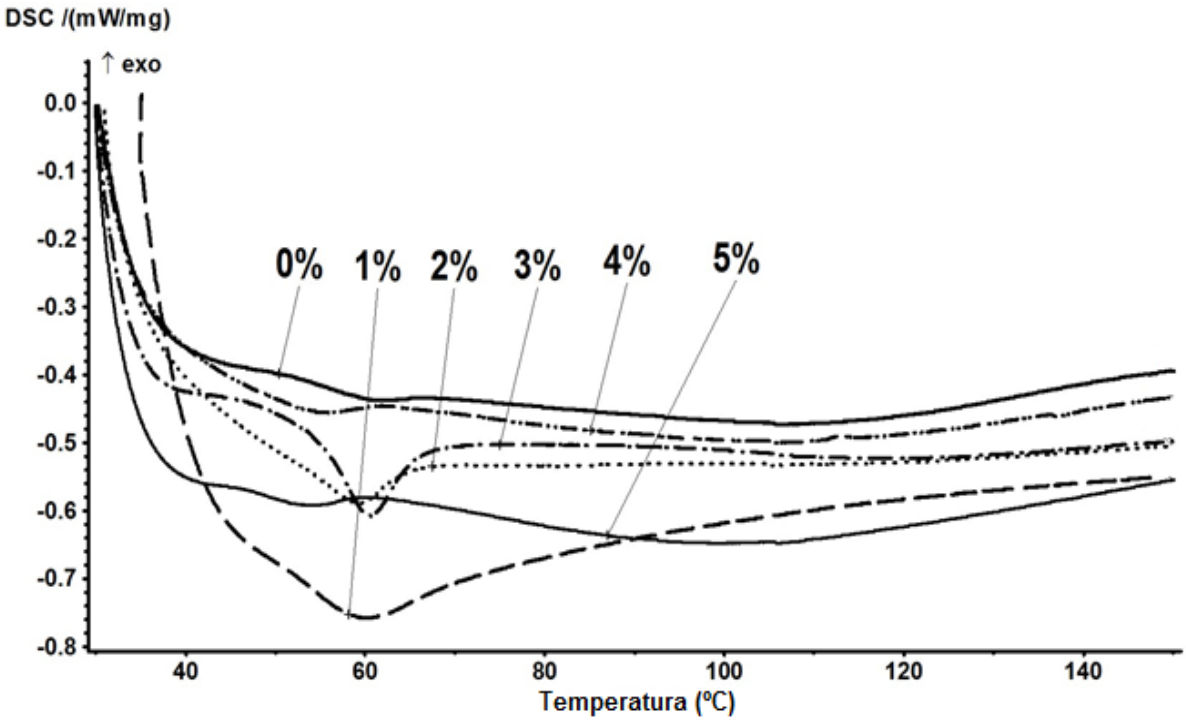


Figura IV.1. Curvas de DSC.

Conforme pode ser visto na Figura IV.1, os picos são menores e largos, isto ocorre porque ao se utilizar uma taxa de aquecimento lenta é possível ter uma melhor resolução já que ocorre uma melhor separação dos eventos. Outro fator importante é a utilização de atmosfera com nitrogênio que por se tratar de um gás inerte não interage com a amostra e desta forma não interfere nas reações e transições.

Na Tabela IV.1 são apresentados os resultados da temperatura de transição vítrea média obtida por meio da análise de DSC. Observa-se que a T_g para a adição de 2% manteve

o valor próximo ao da resina epóxi pura com o menor desvio padrão dentre todas as amostras. A T_g aumentou com a adição de 3% de nanotubos de TiO_2 atingindo o valor de 59ºC e que houve um decréscimo para as adições de 4% e 5%.

Tabela IV.1. Resultados de DSC (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2)

Fração em Massa de TiO_2 (%)	0	1	2	3	4	5
Tg média (°C)	58,7	58,3	58,4	59,2	57,2	54,8
Desvio Padrão	4,3	2,8	0,5	0,7	0,7	1,4

Quando se aumenta a quantidade de nanotubos de TiO_2 adicionado existe uma tendência natural de que ocorra a aglomeração das nanopartículas promovendo a formação de micropartículas que, ao ocuparem os interstícios existentes entre as cadeias poliméricas, restringem a mobilidade das cadeias e consequentemente afetam diretamente na temperatura de transição vítrea. Por este motivo, pode-se pressupor que ocorrerá o decréscimo da temperatura de transição vítrea para adições maiores que 5% de nanotubos de TiO_2.

A Figura IV.2 ilustra as curvas de DMA obtidas para um ensaio de cada percentual de composição analisada. Todas as curvas de DMA dos ensaios realizados para a resina epóxi e para as amostras produzidas, das quais foram aferidos a relação de dependência do módulo de elasticidade com a temperatura, encontram-se no Apêndice.

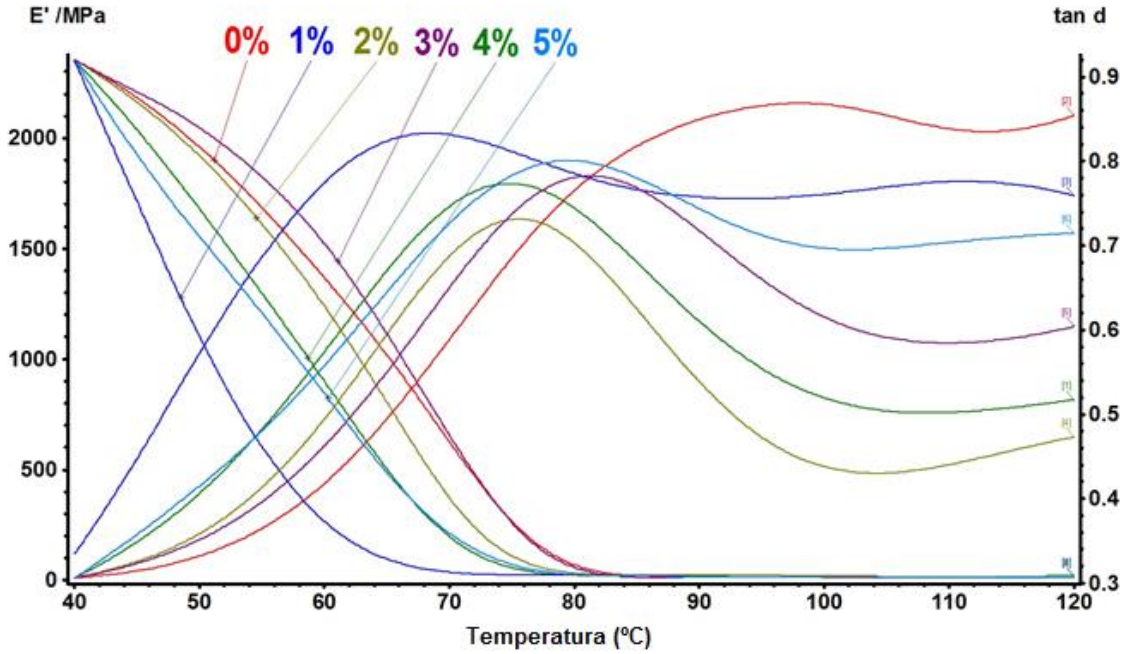


Figura IV.2. Curvas de DMA

Na Tabela IV.2, são apresentados o módulo de Young e a temperatura de transição mensurada na análise de DMA.

Tabela IV.2. Resultados de DMA (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2).

Fração em Massa de TiO_2 (%)	0	1	2	3	4	5
T_g média (°C)	77,5	58,5	67,6	66,2	64,5	67,0
Desvio Padrão	19,6	6,8	9,9	11,4	13,0	10,0
E' médio (GPa)	1,63	1,78	2,07	1,78	1,63	1,66
Desvio Padrão	0,18	0,11	0,46	0,17	0,34	0,17

Nota-se que os resultados para a temperatura de transição vítrea obtidos pelos testes de DMA são diferentes daqueles obtidos pelo DSC. Essa desigualdade se deve a diferença na de análise dos métodos, tendo em vista que o DSC avalia uma propriedade micro (entalpia) e o DMA um comportamento macro (deslocamento do travessão).

Na Tabela IV.2, os valores mais baixos de módulo de elasticidade e de temperatura de transição vítrea foram obtidos para os percentuais de 1% e de 4% de adição de nanotubos de TiO_2.

No caso da adição de 1%, o baixo desempenho pode estar associado ao fato da adição nesta proporção enfraquecer as interações entre as cadeias poliméricas de forma a ocasionar uma falha na adesão entre os nanotubos e a resina. Já para a adição de 4%, o resultado obtido estaria relacionado ao fenômeno de aglomeração dos nanotubos. Vale ressaltar que para confirmar essas hipóteses seria necessário utilizar um microscópio eletrônico de varredura para caracterizar a estrutura das amostras.

As amostras contendo 3% e 5% apresentaram valores de T_g próximos aos valores das amostras contendo 2% de nanotubos de TiO_2, porém com resultados de módulo de Young mais baixos. O módulo de Young para as amostras contendo 4% e 5% apresentaram resultados semelhante a resina epóxi pura, ou seja, não houve melhora nas propriedades mecânicas.

Analisando os resultados da análise de DMA das amostras, observa-se um valor máximo de T_g (67,6°C) na amostra contendo 2% de nanotubos de TiO_2 em comparação com as demais. De todas as amostras analisadas a composição de 2 % de nanotubos de TiO_2 também apresentou o maior módulo de elasticidade. Esse fato está associado a uma boa adesão da resina epóxi com os nanotubos de TiO_2 que na proporção de 2% não afetou os movimentos da

cadeia polimérica e de seus grupos funcionais, proporcionando o aumento da força de interação entre as cadeias da matriz polimérica e o reforço melhorando as propriedades mecânicas da resina epóxi. Para adições de carga maiores que 2% de nanotubos ocorreu a redução do módulo de Young, ou seja, a adesão não foi eficaz e este baixo rendimento se deve ao fenômeno de aglomeração das nanopartículas interferindo desfavoravelmente nas interações da cadeia polimérica da resina epóxi.

Por meio da análise termogravimétrica, foi determinada a temperatura de estabilidade térmica (T_{sb}), que é definida como a temperatura onde se inicia a perda de massa. Os ensaios de TGA também forneceram informações a respeito da massa residual.

Do mesmo modo como foi feito com os ensaios de DMA e DSC, foram realizados três ensaios de TGA para cada percentual de nanotubo de TiO_2 adicionado, visando desta forma garantir a confiabilidade dos dados obtidos eliminando da análise as curvas onde ocorreram perturbações externas durante a execução do ensaio que poderiam influenciaram nos resultados ou até mesmo para identificar se a parte amostrada não sofreu alguma falha durante o processo de cura no momento da fabricação dos moldes. As curvas referentes aos ensaios de TGA geradas pelos equipamentos estão disponíveis no Apêndice.

A Figura IV.3 ilustra as curvas obtidas na análise termogravimétrica realizada para uma amostra de resina epóxi pura e uma amostra de cada percentual de nanotubos de TiO_2 adicionado. Com o intuito de facilitar a análise e a interpretação das informações geradas alguns dados foram removidos das curvas apresentadas na Figura IV.3, onde no Apêndice pode ser visualizada a figura original com todas as informações.

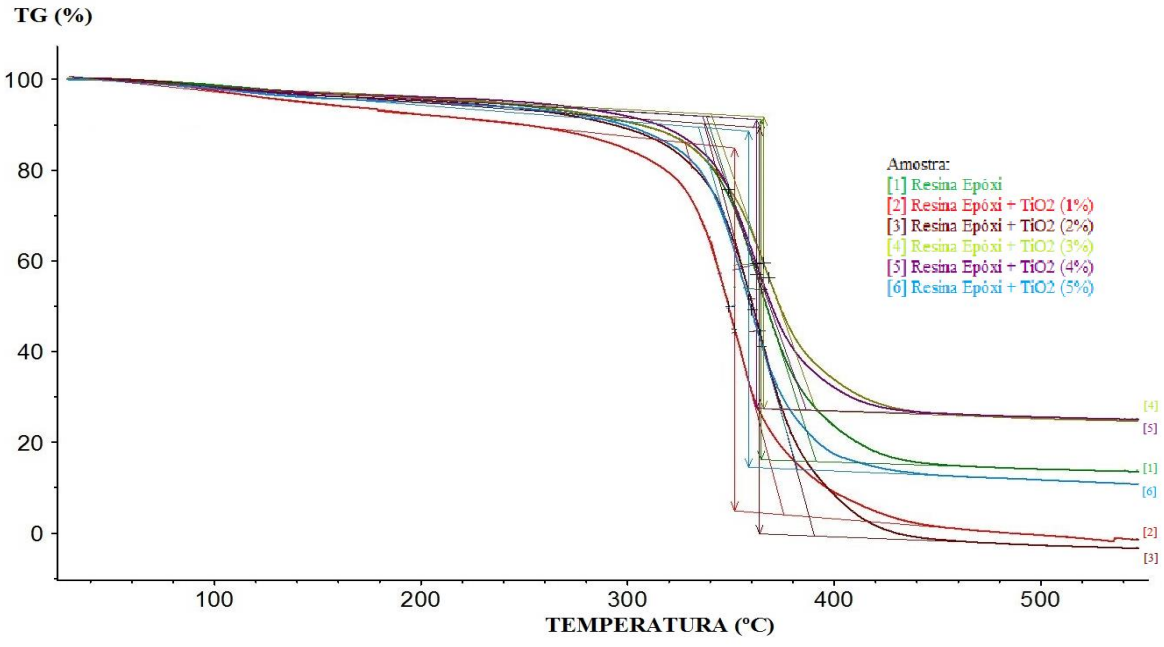


Figura IV.3: Curvas Termogravimétricas.

O equipamento utilizado fornece informações a respeito da temperatura de início, meio e fim do processo de decomposição térmica, assim como o percentual de variação, ou perda, de massa em relação a massa inicial da amostra.

Na Tabela IV.3 são apresentadas a temperatura de estabilidade térmica média e a massa residual média obtida no final da análise termogravimétrica.

Tabela IV.3. Resultados de TGA dos Nanocompósitos (Resina Epóxi com Nanotubos de TiO_2).

	Resina Epoxi Pura	1% TiO_2	2% TiO_2	3% TiO_2	4% TiO_2	5% TiO_2
Tsb Média(°C)	338,9	333,7	338,4	333,3	336,6	337,2
Desvio Padrão	0,7	5,1	1,9	7,8	0,4	2,5
Massa Residual Média (%)	19,3	22	14,8	28,4	28,5	24,6
Desvio Padrão	5,0	4,5	6,1	7,5	6,8	1,4

Os valores apresentados na Tabela IV.3 são a média dos resultados obtidos na análise de TGA e, como pode ser observado no Apêndice, as análises realizadas apresentaram apenas um simples degrau de perda de massa representando uma quase completa decomposição. Como a temperatura indicada como *Onset* fornecida pelo equipamento é a temperatura onde se inicia a decomposição térmica, estes valores de temperatura foram selecionados para representar a temperatura de estabilidade térmica.

A adição de nanotubos de TiO_2 não apresentou variação significativa na temperatura de estabilidade térmica do polímero (permanecendo próxima a 338ºC) para a maioria das amostras analisadas.

A massa residual está associada ao material que não se degradou no final da análise termogravimétrica, podendo ser constituída de resíduo de nanotubo e remanescente de polímero (resina e endurecedor).

Verificando as informações da Tabela IV.3, observa-se que as amostras constituídas por 2% de nanotubos de TiO_2 apresentaram a maior temperatura (338,4ºC) de estabilidade térmica em comparação com as demais amostras.

Os maiores valores (próximo de 28%) de percentual de massa residual foram apresentados pelas amostras contendo 3% e 4% de nanotubo de TiO_2.

As amostras contendo 1% de nanotubos de TiO_2 apresentaram valor de massa residual maior do que o obtido pela resina epóxi pura (sem adição de nanopartículas), indicando que a adição de nanotubos, neste caso, afetou a reação entre polímero e endurecedor não havendo uma boa adesão entre os materiais, fato este que pode ser comprovado pelo decréscimo na temperatura de estabilidade térmica de 338,9ºC para 333,7ºC da resina epóxi pura em relação a amostra contento 1% de nanotubos de TiO_2.

As amostras contendo 2% de nanotubos de TiO_2 apresentaram o menor valor de massa residual e temperatura de estabilidade térmica muito próxima a obtida pela resina epóxi pura (sem adição de nanopartículas). Este resultado indica que adição de 2% não interferiu na estabilidade térmica da resina, caracterizando uma boa adesão entre os materiais. Comparando com as demais amostras, a adição de 2% de nanotubos foi a que apresentou os melhores resultados nas análises termogravimétricas realizadas.

Conforme mencionado anteriormente, existe uma tendência natural de que com o aumento da quantidade adicionada de nanopartículas ocorra uma redução na temperatura de transição vítrea. A mesma analogia pode ser utilizada para a análise da temperatura de estabilidade térmica, devido ao fenômeno de aglomeração das nanopartículas que passam a se comportar como micropartículas reduzindo a qualidade das forças de adesão entre a matriz e o reforço e, consequentemente, influenciando de forma a aumentar o efeito de degradação da cadeia polimérica. Este efeito pode ser observado nas amostras contendo percentual a partir de 3% de nanoubos de TiO_2, onde percebe-se a redução da temperatura de estabilidade térmica e aumento na massa residual quando comparado com a resina epóxi pura.

Capítulo V – Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

As resinas epóxi possuem uma variedade de aplicações e a incorporação de nanopartículas tem se apresentado como uma forma promissora para melhorar as propriedades do material. Neste trabalho foi analisado o comportamento termomecânico do nanocompósito produzido pela adição de nanotubos de dióxido de titânio (em percentuais mássicos de 1%, 2%, 3%,4% e 5%) na resina epóxi realizando análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e termogravimétrica (TGA) para determinar a qualidade da adesão e como o material se comporta em elevadas temperaturas.

Neste trabalho observou-se que a dispersão do nanotubo na resina epóxi é um fator que influencia nas propriedades termomecânicas, tendo em vista que os nanotubos tendem a se aglomerar e quando isso acontece ocasiona falha ou enfraquecimento na adesão das estruturas da resina, assim como nas interações entre a resina e o nanotubo.

Foi evidenciado que o aumento da concentração da carga na matriz interfere nas forças intermoleculares da cadeia polimérica e ainda favorece a aglomeração das nanopartículas de forma a influenciar nas propriedades termomecânicas do nanocompósito reduzindo a resistência do material.

De todas as composições analisadas os resultados obtidos para a adição de 2% de nanotubos de TiO_2 foi a que apresentou a melhor performance, pois forneceu um aumento significativo no módulo de elasticidade sem comprometer as propriedades térmicas da resina epóxi, ou seja, foi a composição que demonstrou a melhor força de adesão.

No decorrer da realização deste trabalho pode se identificar algumas possibilidades de complementação e continuação a partir de futuras pesquisas, das quais incluem as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Análise termomecânica de nanocompósito polimérico de resina epóxi reforçado com nanopatículas de dióxido de titânio com morfologia diferente da tubular e fazer uma comparação dos resultados obtidos com os nanotubos de dióxido de titânio;

- Realizar ensaios termomecânicos da matriz polimérica preenchida com outros tipos de nanopartículas e comparar com os resultados adquiridos com os nanotubos de dióxido de titânio.

Referências Bibliográficas

[1]RAMOS, Carlos Augusto Xavier. *Materiais Compósitos Inteligentes*, Dissertação de D.Sc., do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Novembro de 2006.

[2]FONTOURA, Cláudia Moreira et al. *Processo de Obtenção de Nanocompósitos de Resina Epoxídica Utilizando Nanotubos de Dióxido de Titânio.* PI 1102558-1 A2. Data de depósito:19/05/2011. Data da publicação: 25/06/2013.

[3]MAUREEN, A. Boyle, Cary J. Martin and Neuner Jonh D; *Epoxy Resins*. Hexcel Corporation, 2000, p 78-89.

[4]BHATNAGAR, M.S.; *Epoxy Resins Overview. The Polymeric Material Encyclopedia*, 1996, CRC Press, Inc.

[5]SPERLING, L.H.; *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed. New Jersey, Jonh Wiley and Sons, Inc. 2006.

[6]MERAD L.; BENYOUCEF B.; ABADIE M.J.M; CHARLES J.P.; "Characterization and Mechanical Properties of Epoxy Resin Reinforced with TiO_2 Nanoparticles", *Journal of Engineering and Applied Sciences* 6, pp. 205-209, Medwell Journals, 2011.

[7]DE SOUZA, Juliana Primo Basílio; *Análise Termomecânicas de Nanocompósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Nanopartículas de Óxidos Metálicos*; Tese de D.Sc.; Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2014.

[8]CANEVALORO JR.,Sebastião V.; *Ciência dos Polímeros*. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, 2 ed. Artliber Editora. São Paulo, Brasil, 2006.

[9]DE SOUZA, Juliana Primo Basílio.; *Análse Térmica de Polímero de DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A) e a sua relação na resistência de juntas coladas*; Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2012.

[10]TIJANA, S. Radoman; JASNA V. Dzˇunuzovic´, KATARINA B. Jeremic; BRANIMIR N. Grgur; DEJAN S. Milicˇevic; IVANKA G. Popovic; ENIS S. Dzˇunuzovic´; "Improvement of Epoxy Resin Properties by Incorporation of TiO_2 Nanoparticles Surface Modified with Gallic Acid Esters", *Journal of Material and Design*, v.62, pp.158-167, Maio 2014.

[11]Three Bond Technical New; *One-Part Epoxy Resin*; n. 19, Japão, Outubro de 1987.

[12]LINO, André Alves; "*Nanotubos de Dióxido de Titânio por Primeiros Princípios*", Tese de M.Sc.; UFMG, Março de 2007.

[13]DAMBOURNET Damien; BELHAROUAK, Ilias e AMINE Khalil.; "Tailored Preparation Methods of TiO_2 Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties", *Chemistry of Materials*, n.22, pp.1173-1179, 2010.

[14]SHMUKI, Patric et al; "TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications" *Nanoscience; Angewandte Chemie*. Int. v. 50, pp. 2904 – 2939, Ed.2011

[15]BAVYKIN, Dimitry V.; WALSH Frank C.; *Titanate and Titania Nonotubes: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2010.

[16]ASHBY Michael F.; JONES David R.H.; *Engineering Materials 2. An Introduction to Microstructures, Processing and Design*; Second Edition, Oxford, Published by Butterworth-Heinemann, 1998.

[17]IKRAM, A. Al-Ajaj; MUHANNAD, M. Abd; HARITH, I. Jaffe; "Mechanical Properties of Micro and Nano TiO_2/Epoxy Composites", *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering (IJMMME)*, Volume 1, Issue 2, ISSN 2320–4060, 2013.

[18]DENARI, Gariela Bueno; *Contribuições ao Ensino de Análises Térmicas*, Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2013.

[19]DENARI, Gabriela Bueno e CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes; *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*; Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, Brasil, 2012.

[20]IONASHIRO, Massao; GIOLITO, Ivo. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. Publicação Cerâmica, v.26, p.17-24, São Paulo: USP, 1980. Disponível em: < http://abratec.com.br/?page_id=39>. Acesso em: 26 de março de 2015.

[21]IONASHIRO, Massao; GIOLITO, Ivo. Nomenclatura em análise térmica – Parte II. São Paulo, 1987. Disponível em: < http://abratec.com.br/?page_id=39>. Acesso em: 26 de março de 2015.

[22]IONASHIRO, Massao. GIOLITO: *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

[23]ASTM D3418-08. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008.

[24]SANTANA, Ruth Campomanes; CABREIRA, Vinicius. Análise Instrumental Aplicada a Polímeros, Material de apoio à disciplina de Análise Instrumental Aplicada. UFRGS, 2009. Disponível em: < https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html>. Acesso em: 25 de Novembro de 2015.

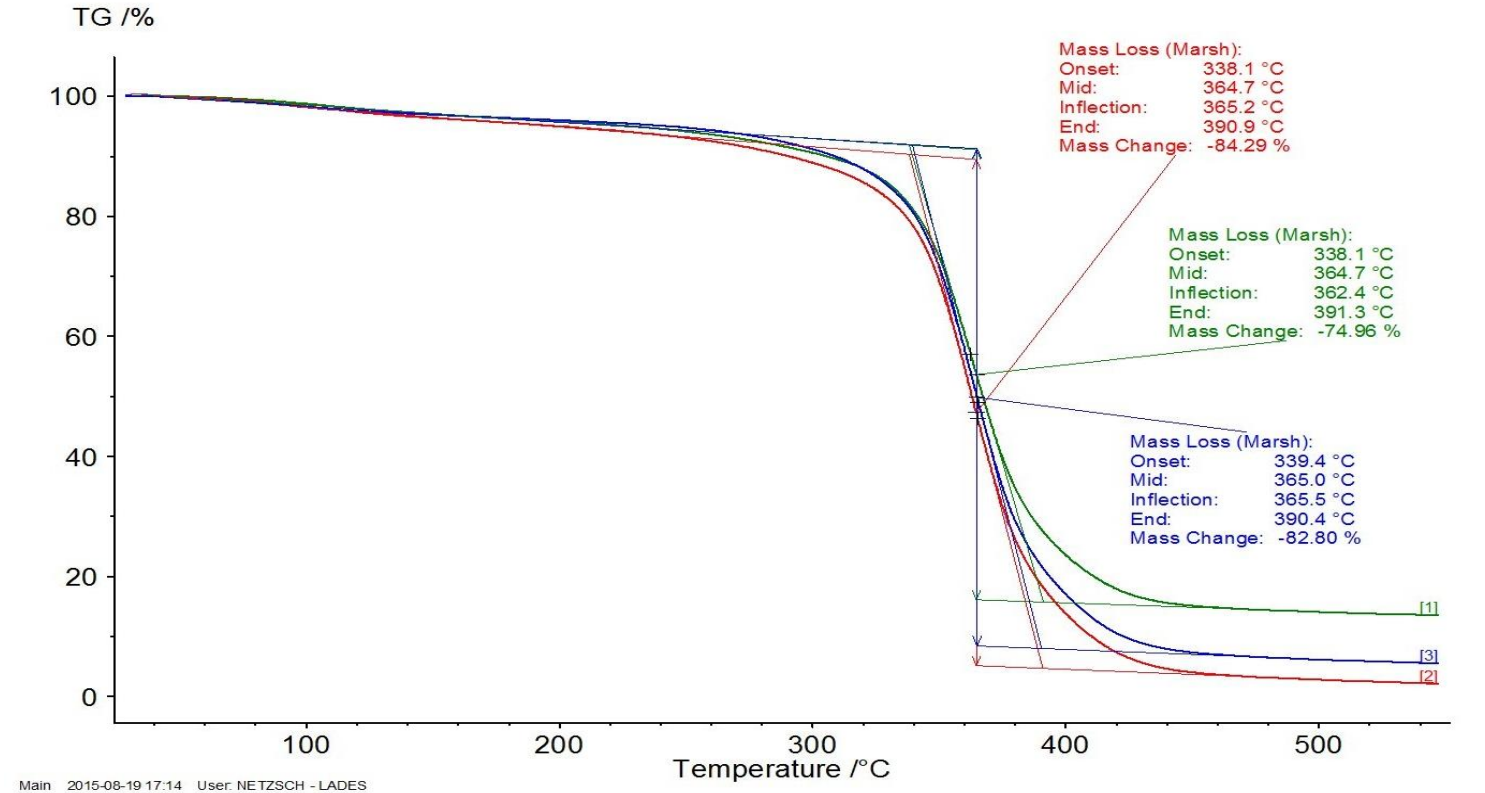
[25]CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. “Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas”. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, p. 255-263, 2005.

[26]NETO, Claro S. “DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)”. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. Vol. 3, No. 1-2, 2014.

[27]ASTM D7028-07. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (Tg) of Polymer Matrix Composites by Dinamic Mechanical Analysis (DMA), 2007.

Apêndice

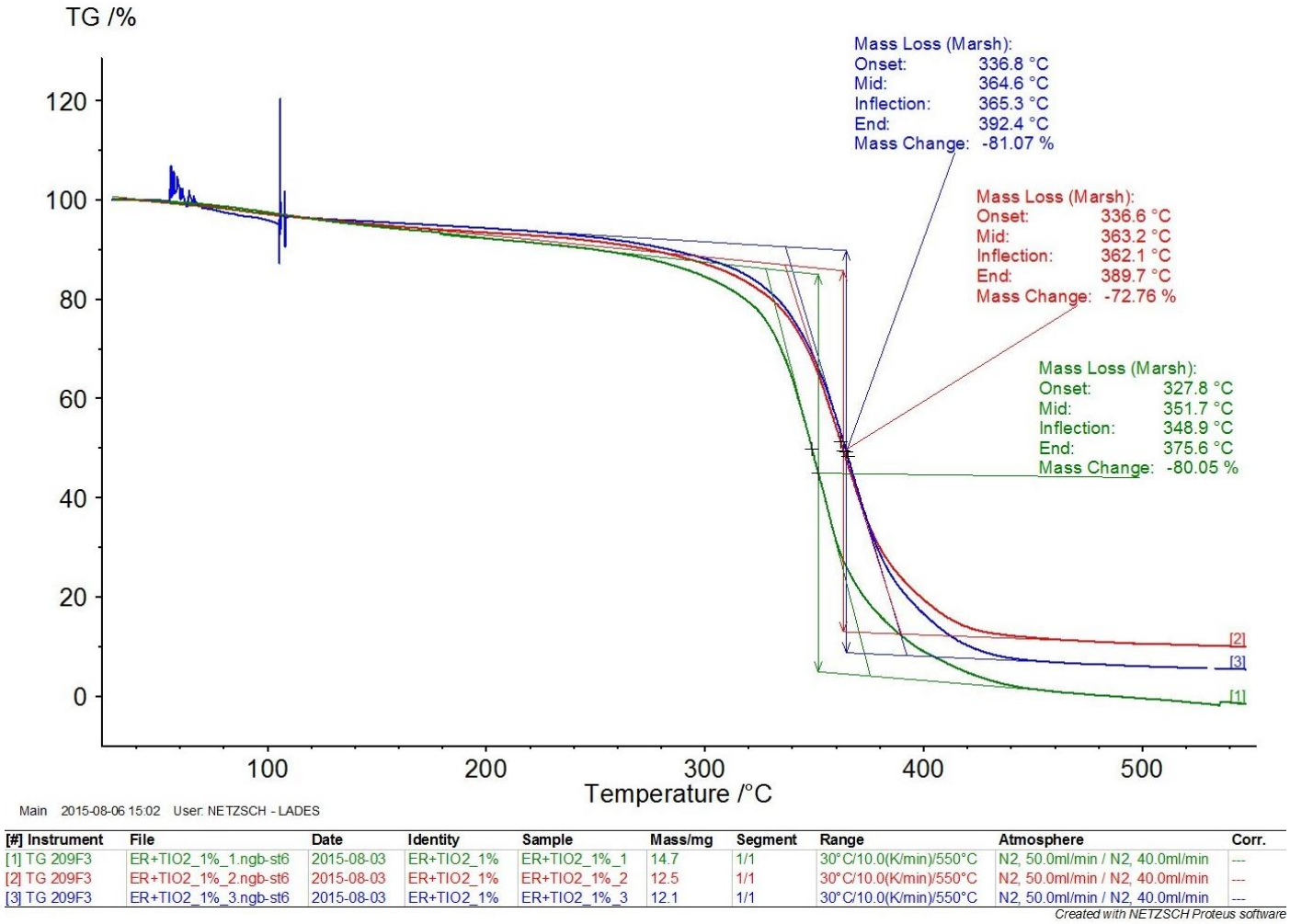
- Análise Termogravimétrica (TGA)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER_1.ngb-st6	2015-08-10	ER	ER_1	13.0	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER_2.ngb-st6	2015-08-10	ER	ER_2	13.0	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[3] TG 209F3	ER_3.ngb-st6	2015-08-11	ER	ER_3	14.7	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

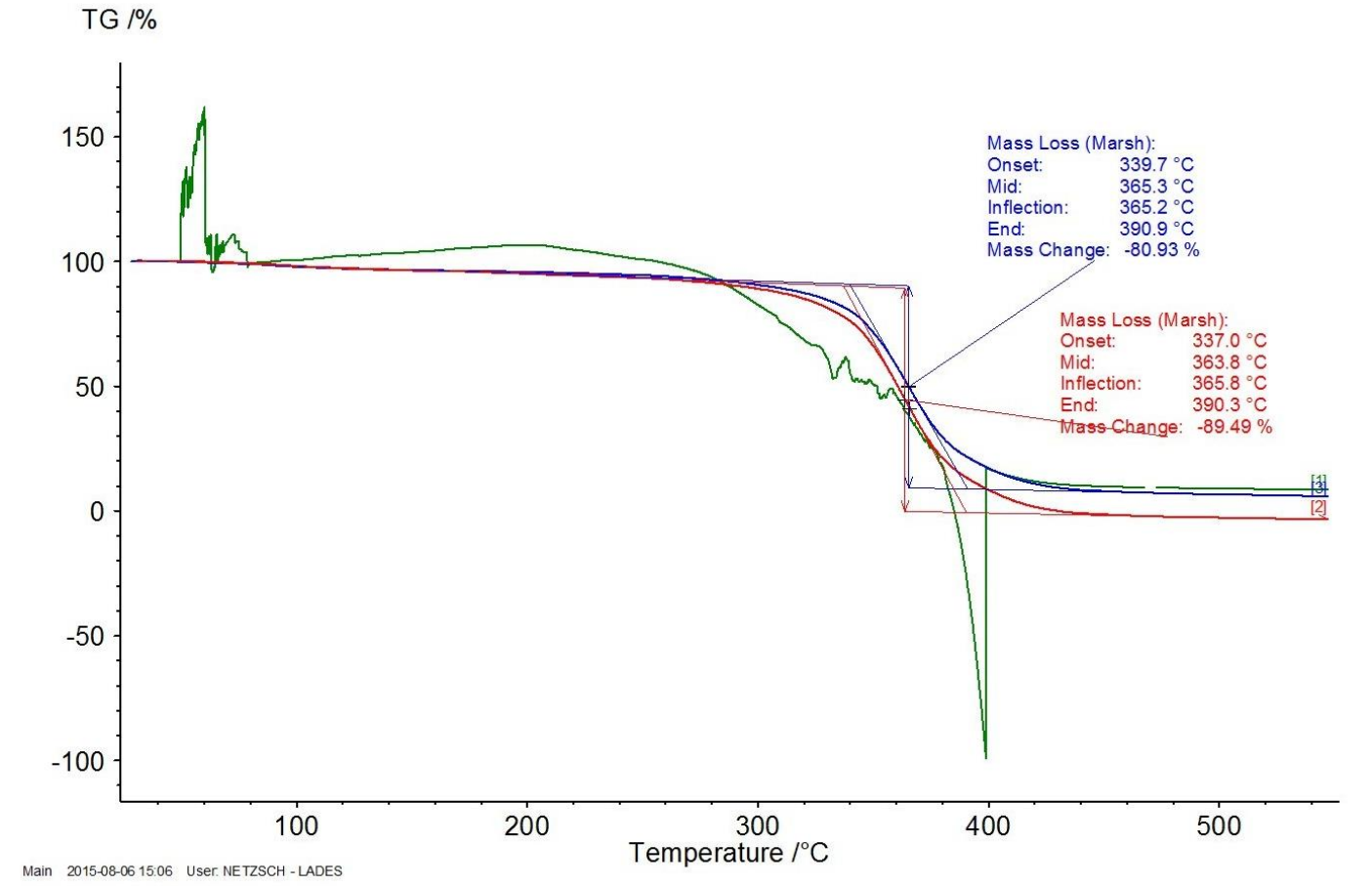
Resina Epóxi



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER+TIO2_1%_1.ngb-st6	2015-08-03	ER+TIO2_1%	ER+TIO2_1%_1	14.7	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_1%_2.ngb-st6	2015-08-03	ER+TIO2_1%	ER+TIO2_1%_2	12.5	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[3] TG 209F3	ER+TIO2_1%_3.ngb-st6	2015-08-03	ER+TIO2_1%	ER+TIO2_1%_3	12.1	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

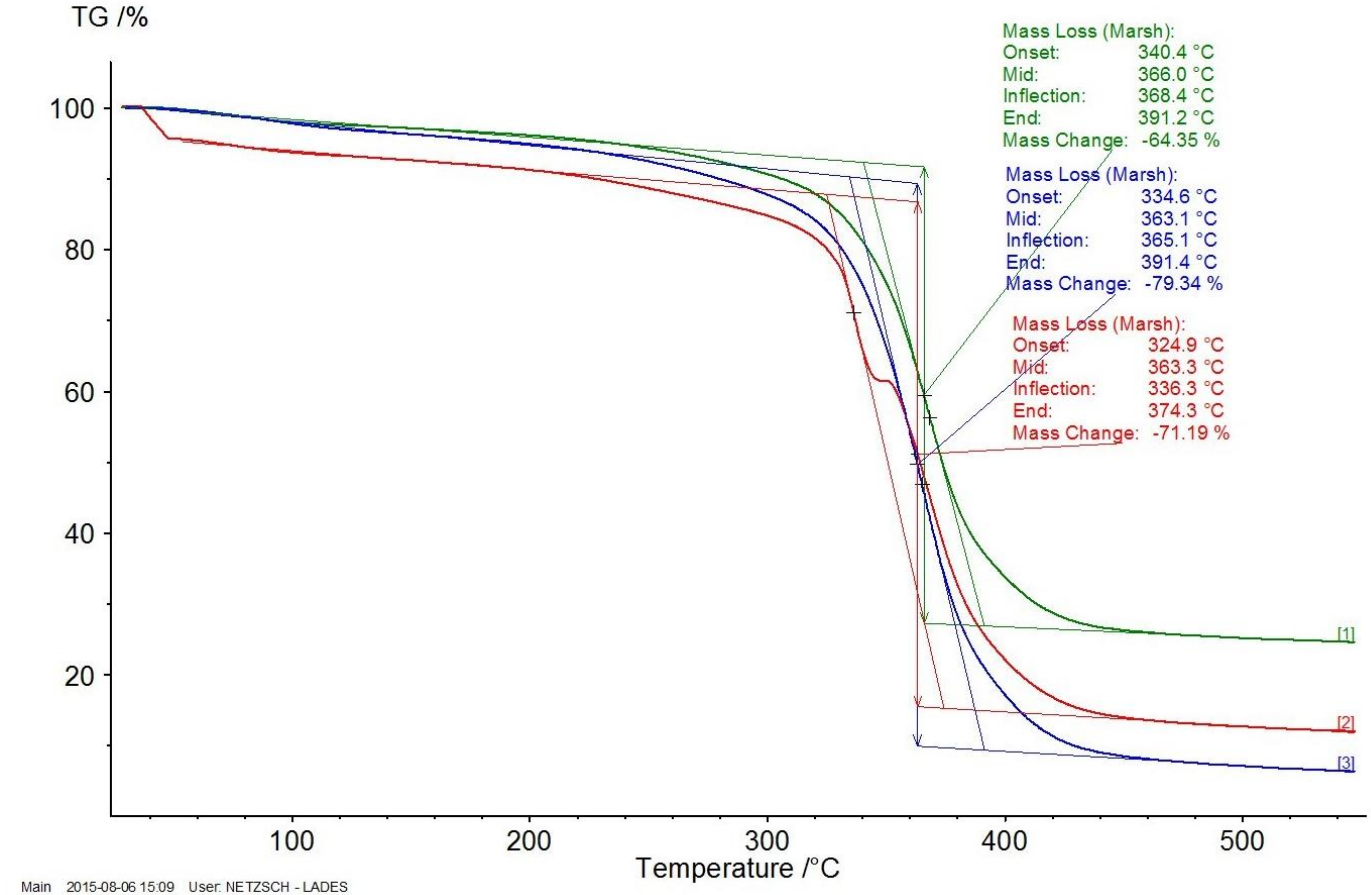
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (1%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER+TIO2_2%_1.ngb-st6	2015-08-04	ER+TIO2_2%	ER+TIO2_2%_1	13.4	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_2%_2.ngb-st6	2015-08-04	ER+TIO2_2%	ER+TIO2_2%_2	14.2	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[3] TG 209F3	ER+TIO2_2%_3.ngb-st6	2015-08-04	ER+TIO2_2%	ER+TIO2_2%_3	11.9	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

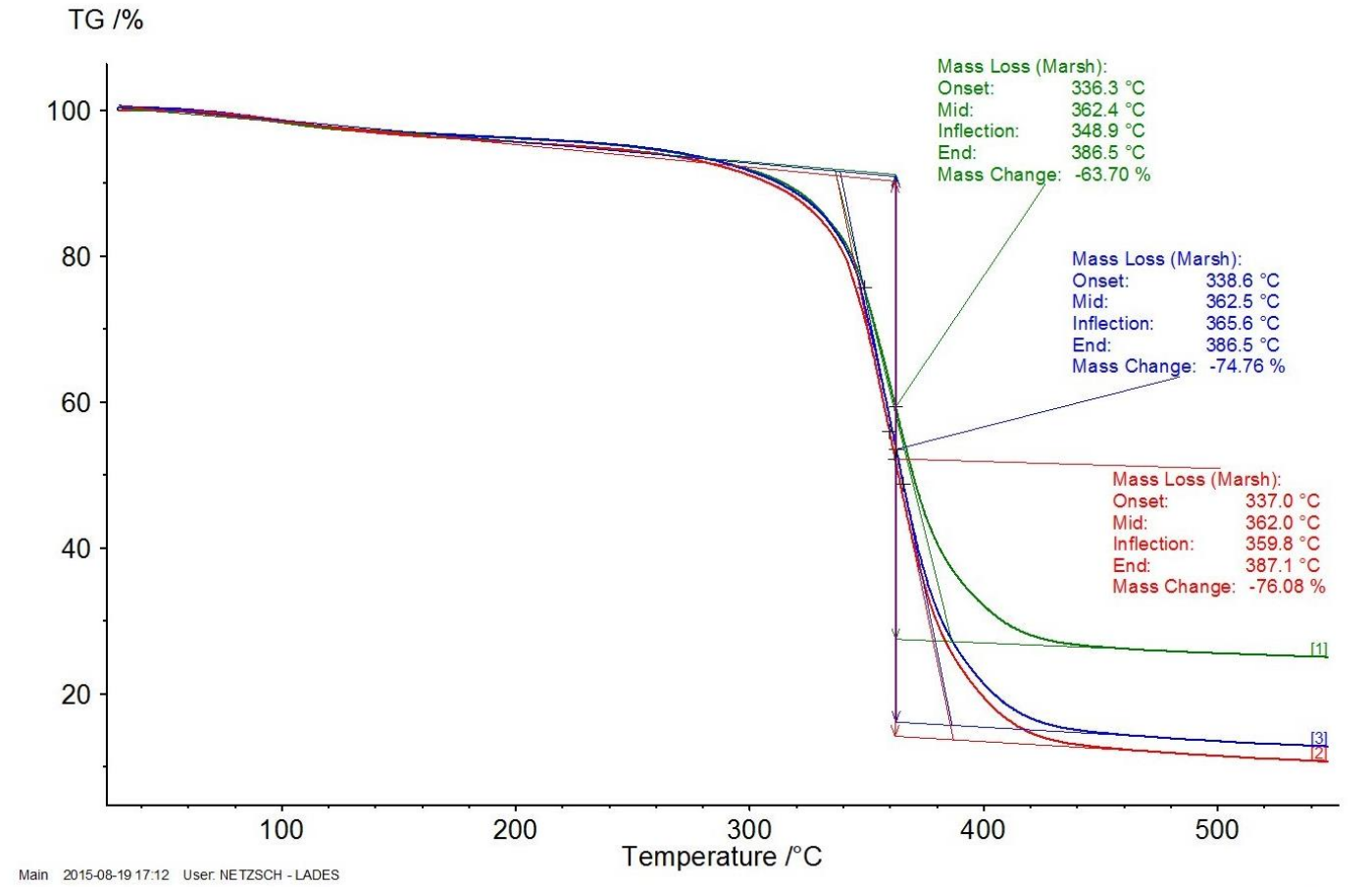
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (2%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER+TIO2_3%_1.ngb-st6	2015-08-05	ER+TIO2_3%	ER+TIO2_3%_1	13.1	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_3%_2.ngb-st6	2015-08-05	ER+TIO2_3%	ER+TIO2_3%_2	13.7	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	C00
[3] TG 209F3	ER+TIO2_3%_3.ngb-st6	2015-08-05	ER+TIO2_3%	ER+TIO2_3%_3	13	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

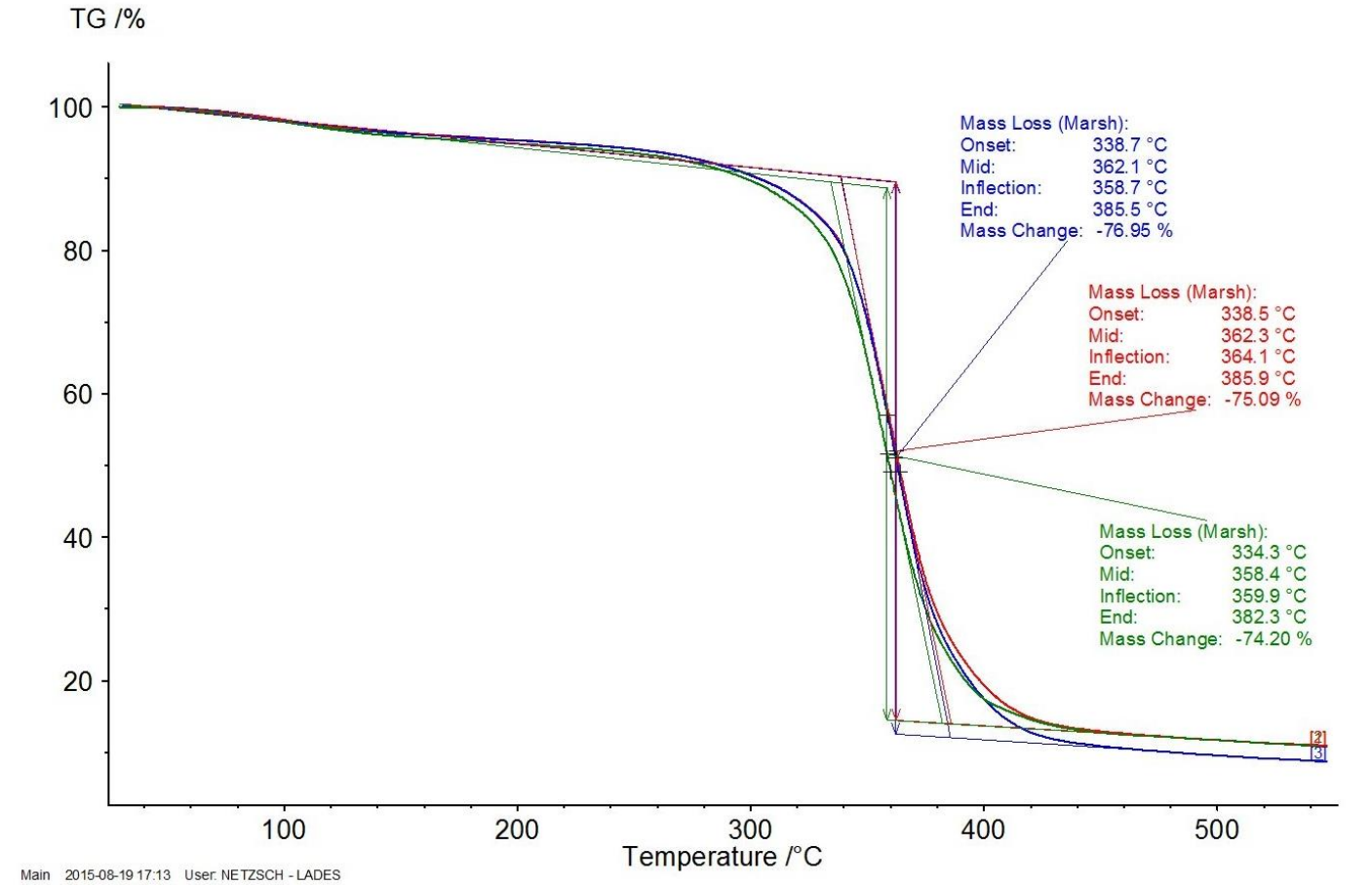
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (3%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER+TIO2_4%_1.ngb-st6	2015-08-06	ER+TIO2_4%	ER+TIO2_4%_1	18	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_4%_2.ngb-st6	2015-08-06	ER+TIO2_4%	ER+TIO2_4%_2	12.1	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[3] TG 209F3	ER+TIO2_4%_3.ngb-st6	2015-08-06	ER+TIO2_4%	ER+TIO2_4%_3	14.5	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

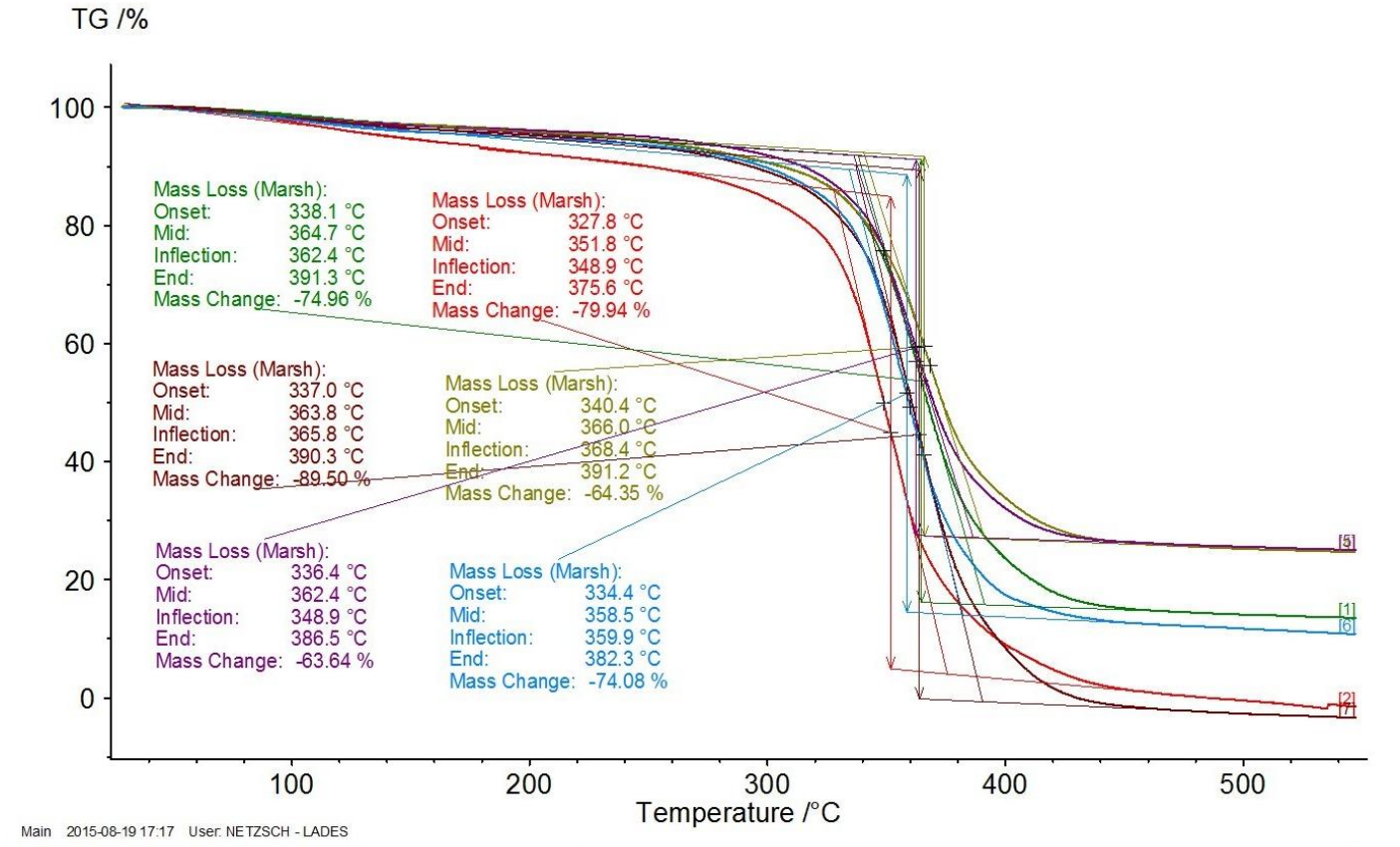
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (4%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER+TIO2_5%_1.ngb-st6	2015-08-10	ER+TIO2_5%	ER+TIO2_5%_1	14.8	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_5%_2.ngb-st6	2015-08-10	ER+TIO2_5%	ER+TIO2_5%_2	14.8	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[3] TG 209F3	ER+TIO2_5%_3.ngb-st6	2015-08-10	ER+TIO2_5%	ER+TIO2_5%_3	12.8	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (5%)

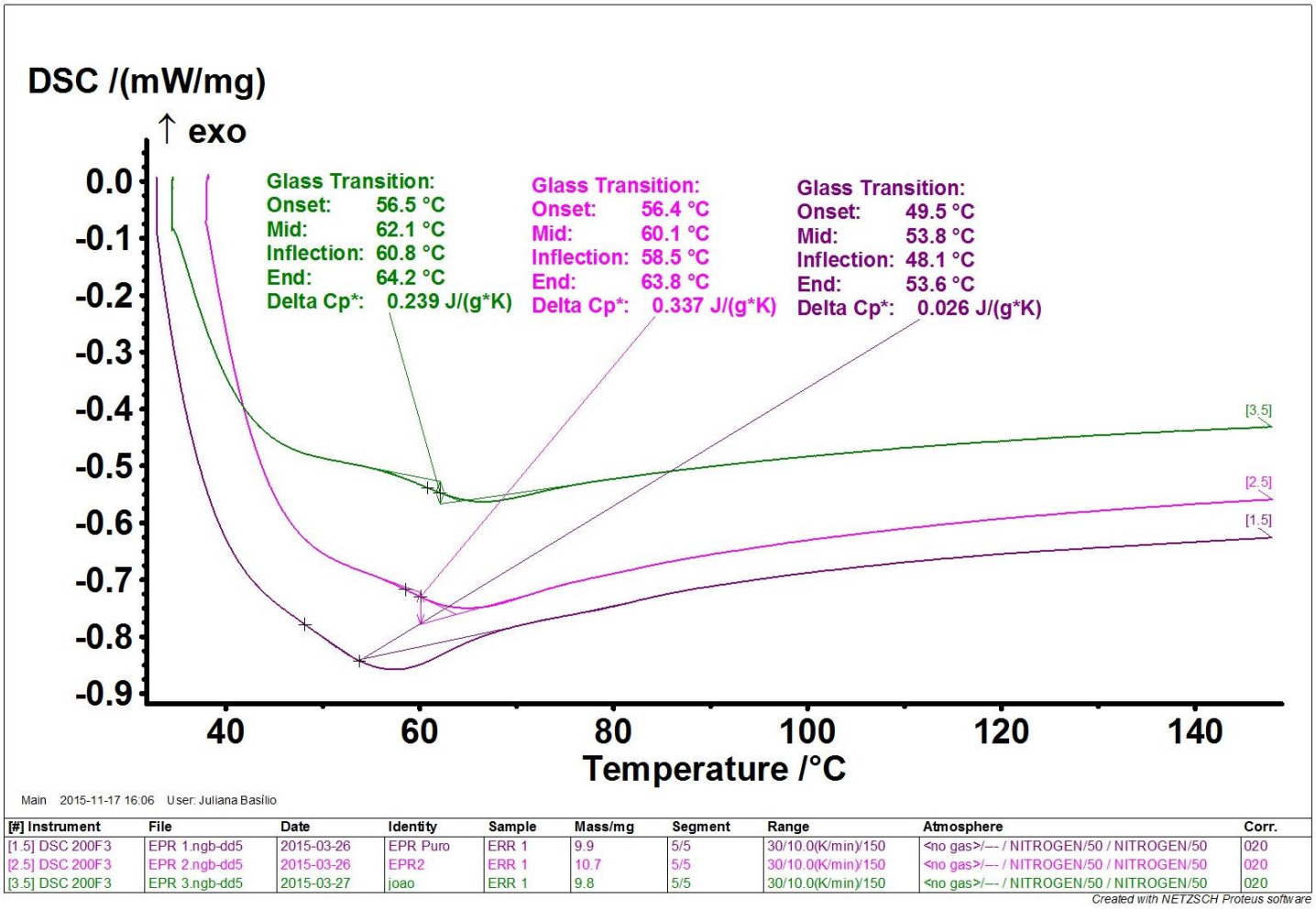


[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1] TG 209F3	ER_1.ngb-st6	2015-08-10	ER	ER_1	13.0	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[2] TG 209F3	ER+TIO2_1%_1.ngb-st6	2015-08-03	ER+TIO2_1%	ER+TIO2_1%_1	14.7	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[4] TG 209F3	ER+TIO2_3%_1.ngb-st6	2015-08-05	ER+TIO2_3%	ER+TIO2_3%_1	13.1	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[5] TG 209F3	ER+TIO2_4%_1.ngb-st6	2015-08-06	ER+TIO2_4%	ER+TIO2_4%_1	18	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[6] TG 209F3	ER+TIO2_5%_1.ngb-st6	2015-08-10	ER+TIO2_5%	ER+TIO2_5%_1	14.8	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---
[7] TG 209F3	ER+TIO2_2%_2.ngb-st6	2015-08-04	ER+TIO2_2%	ER+TIO2_2%_2	14.2	1/1	30°C/10.0(K/min)/550°C	N2, 50.0ml/min / N2, 40.0ml/min	---

Created with NETZSCH Proteus software

Dados Múltiplos

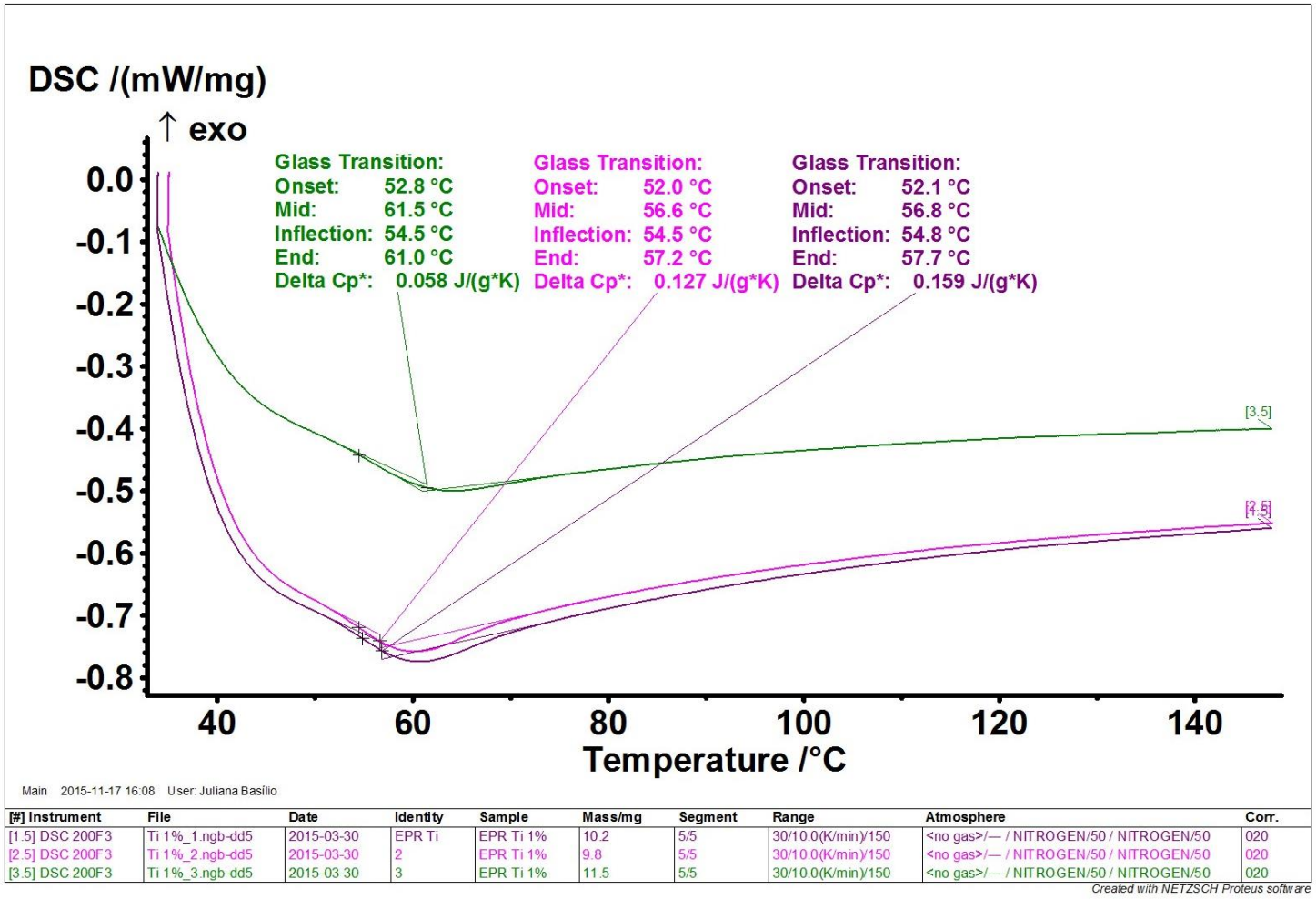
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	EPR 1.ngb-dd5	2015-03-26	EPR Puro	ERR 1	9.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/--- / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	EPR 2.ngb-dd5	2015-03-26	EPR2	ERR 1	10.7	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/--- / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	EPR 3.ngb-dd5	2015-03-27	joao	ERR 1	9.8	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/--- / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

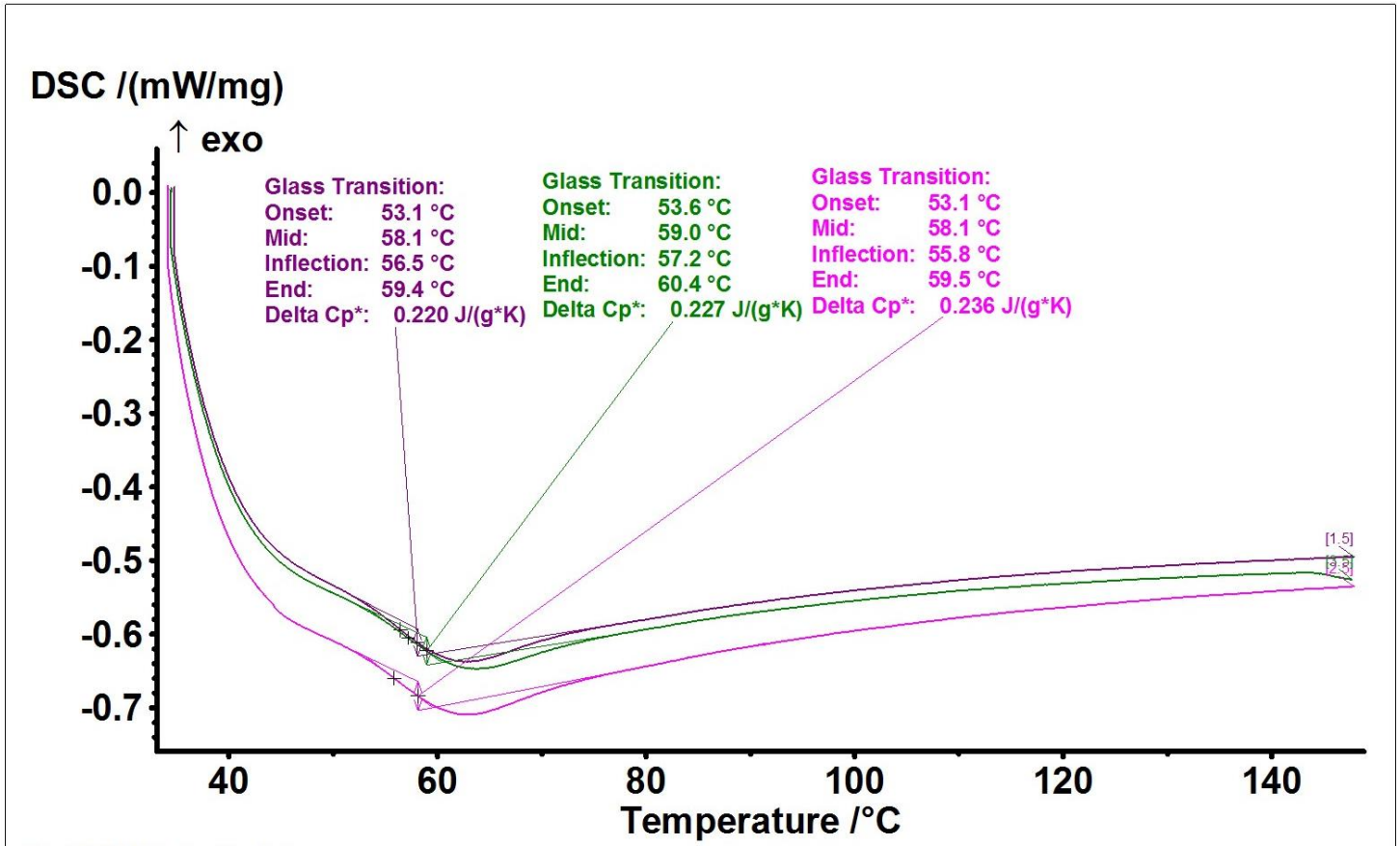
Resina Epóxi



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	Ti 1%_1.ngb-dd5	2015-03-30	EPR Ti	EPR Ti 1%	10.2	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	Ti 1%_2.ngb-dd5	2015-03-30	2	EPR Ti 1%	9.8	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	Ti 1%_3.ngb-dd5	2015-03-30	3	EPR Ti 1%	11.5	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

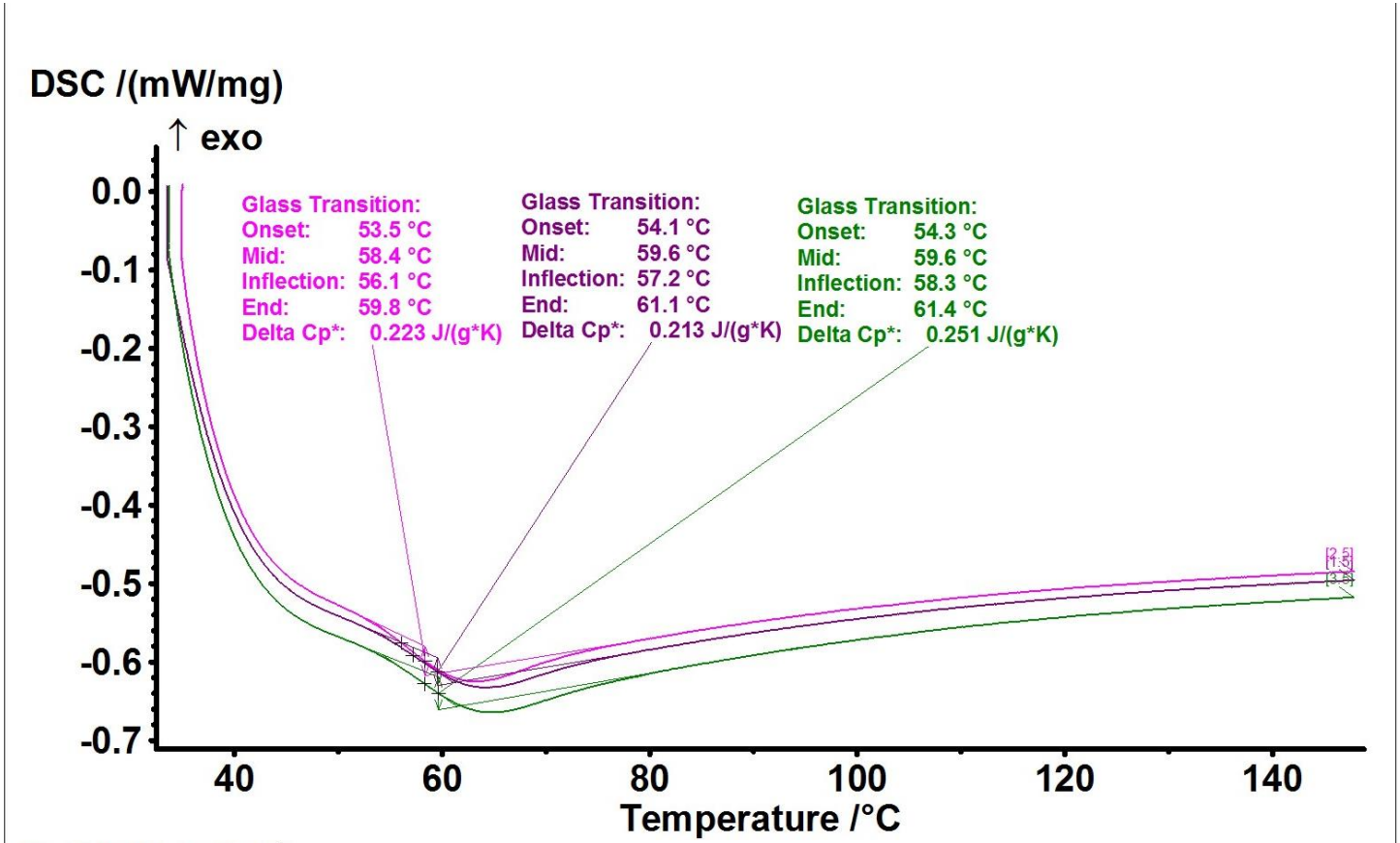
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2(1%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	Ti 2%_1.ngb-dd5	2015-03-30	1	EPR Ti 2%	9.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	Ti 2%_2.ngb-dd5	2015-03-31	2	EPR Ti 2%	9.1	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	Ti 2%_3.ngb-dd5	2015-03-31	3	EPR Ti 2%	11.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

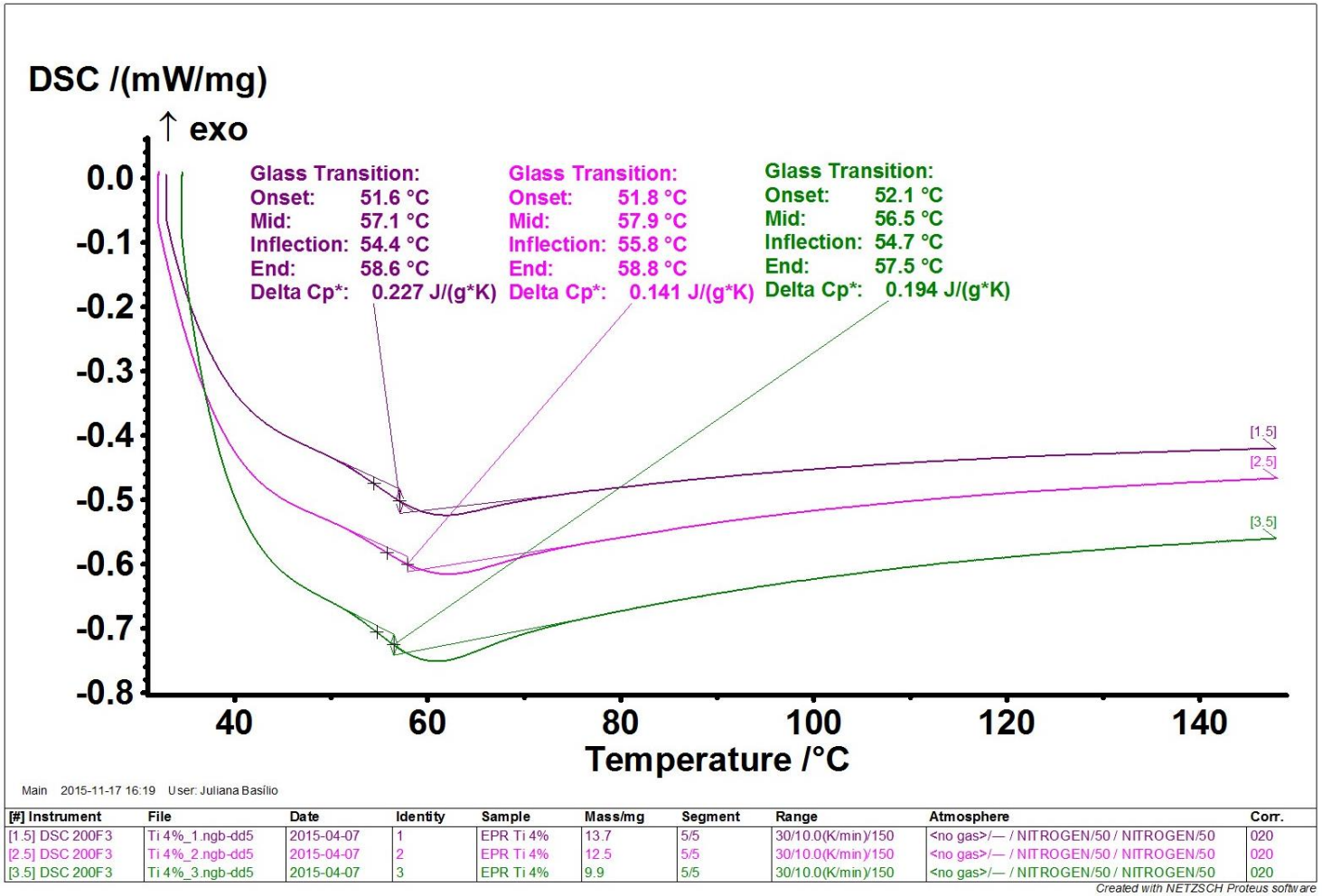
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (2%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	Ti 3%_1.ngb-dd5	2015-04-01	1	EPR Ti 3%	9.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	Ti 3%_2.ngb-dd5	2015-04-01	2	EPR Ti 3%	9.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	Ti 3%_3.ngb-dd5	2015-04-02	3	EPR Ti 3%	11.2	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

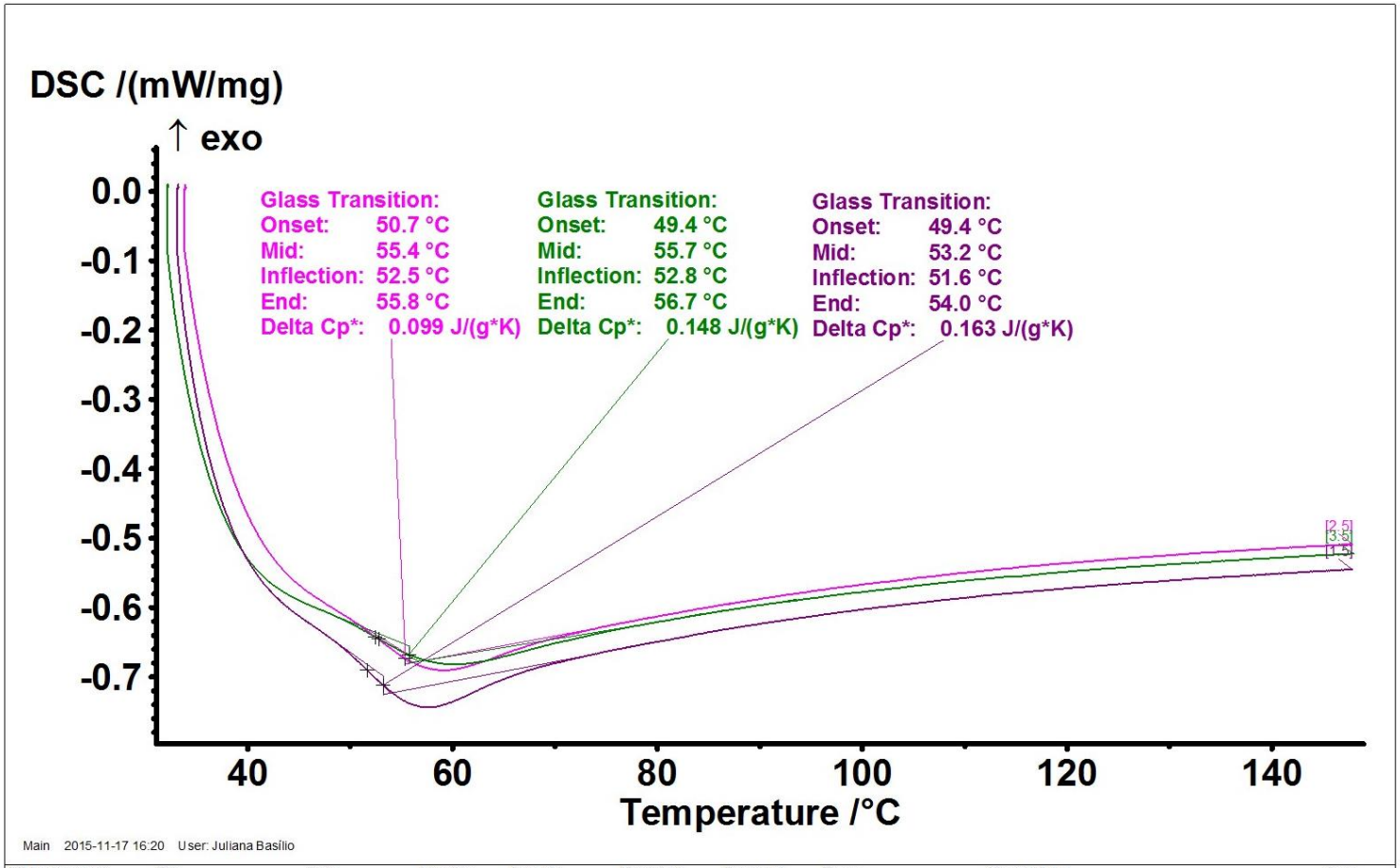
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (3%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	Ti 4%_1.ngb-dd5	2015-04-07	1	EPR Ti 4%	13.7	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	Ti 4%_2.ngb-dd5	2015-04-07	2	EPR Ti 4%	12.5	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	Ti 4%_3.ngb-dd5	2015-04-07	3	EPR Ti 4%	9.9	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (4%)

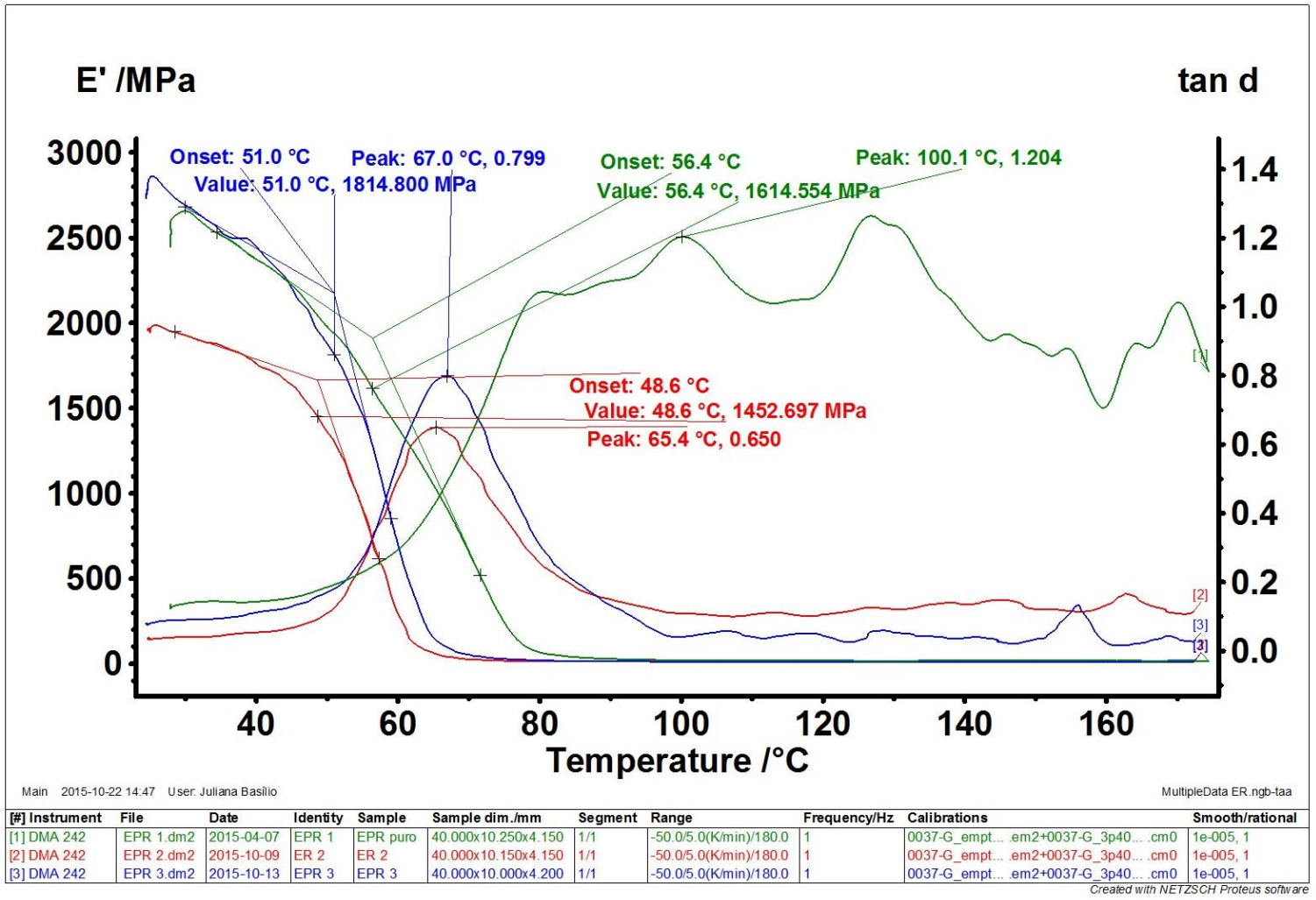


[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Mass/mg	Segment	Range	Atmosphere	Corr.
[1.5] DSC 200F3	Ti 5%_1.ngb-dd5	2015-04-08	1	EPR Ti 5%	10.0	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[2.5] DSC 200F3	Ti 5%_2.ngb-dd5	2015-04-08	2	EPR Ti 5%	10.1	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020
[3.5] DSC 200F3	Ti 5%_3.ngb-dd5	2015-04-10	3	EPR Ti 5%	10.7	5/5	30/10.0(K/min)/150	<no gas>/— / NITROGEN/50 / NITROGEN/50	020

Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (5%)

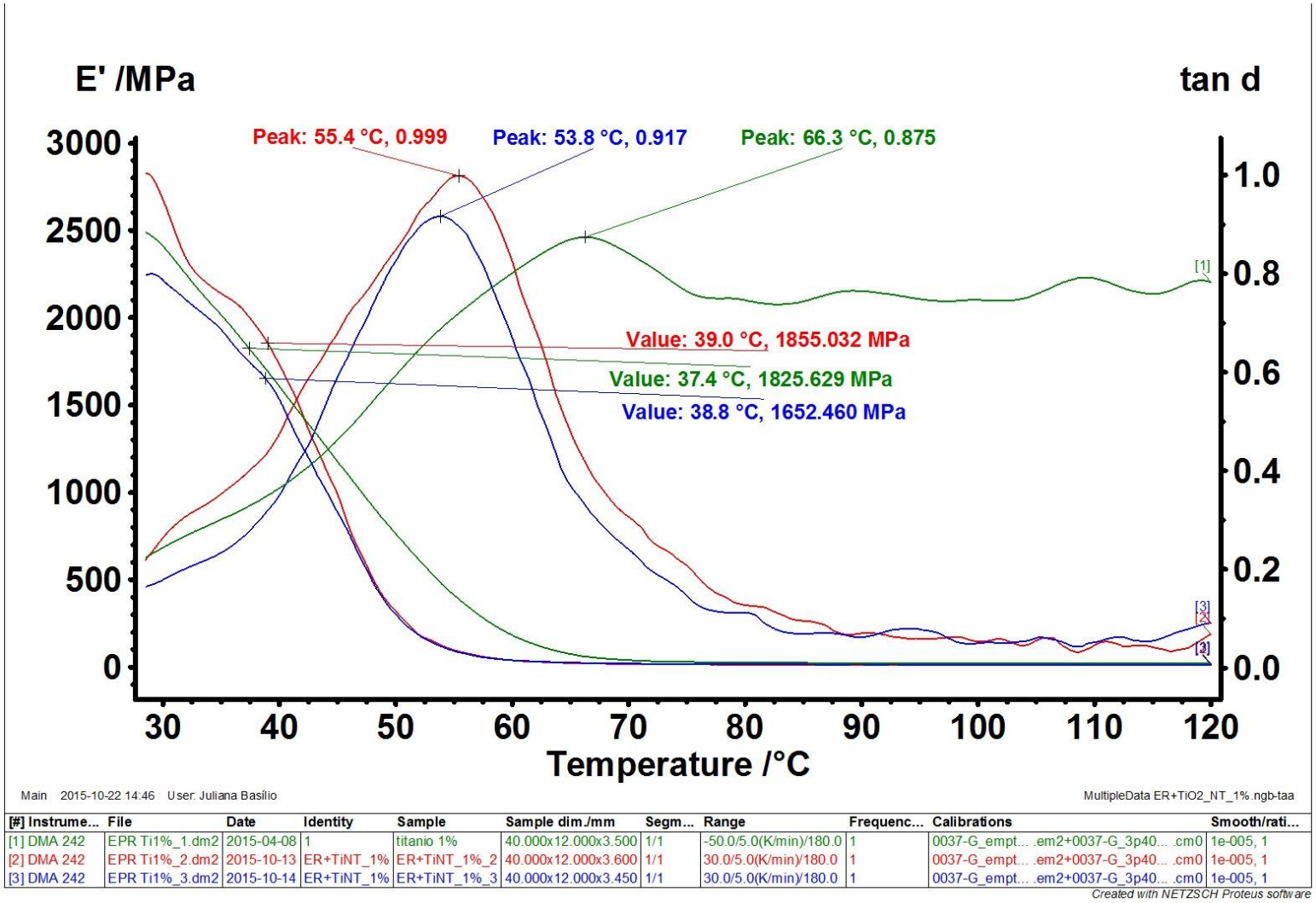
- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segment	Range	Frequency/Hz	Calibrations	Smooth/rational
[1] DMA 242	EPR 1.dm2	2015-04-07	EPR 1	EPR puro	40.000x10.250x4.150	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[2] DMA 242	EPR 2.dm2	2015-10-09	ER 2	ER 2	40.000x10.150x4.150	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[3] DMA 242	EPR 3.dm2	2015-10-13	EPR 3	EPR 3	40.000x10.000x4.200	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

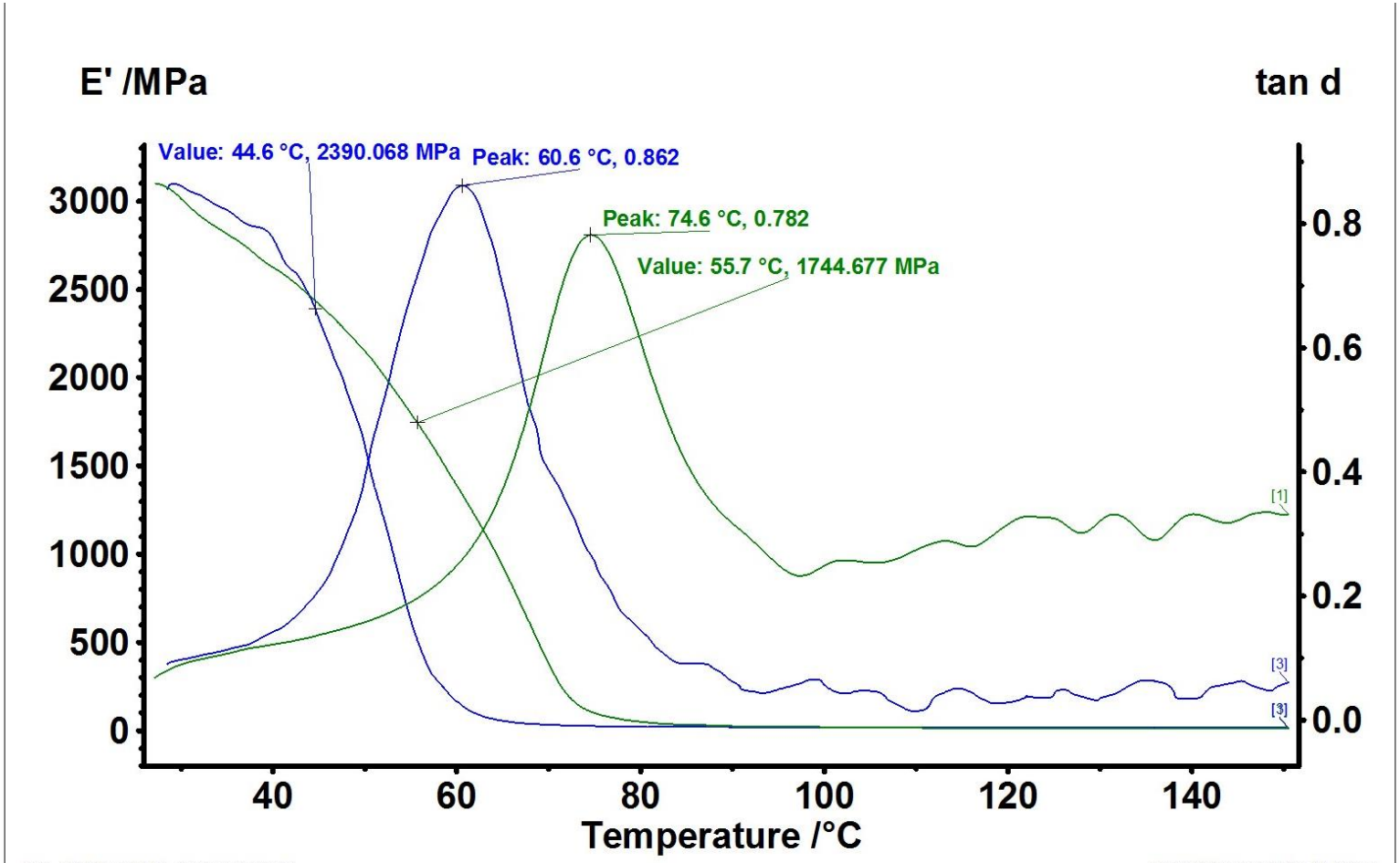
Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi



[#] Instrume...	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segm...	Range	Frequenc...	Calibrations	Smooth/rati...
[1] DMA 242	EPR Ti1%_1.dm2	2015-04-08	1	titanio 1%	40.000x12.000x3.500	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[2] DMA 242	EPR Ti1%_2.dm2	2015-10-13	ER+TiNT_1%	ER+TiNT_1%_2	40.000x12.000x3.600	1/1	30.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[3] DMA 242	EPR Ti1%_3.dm2	2015-10-14	ER+TiNT_1%	ER+TiNT_1%_3	40.000x12.000x3.450	1/1	30.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

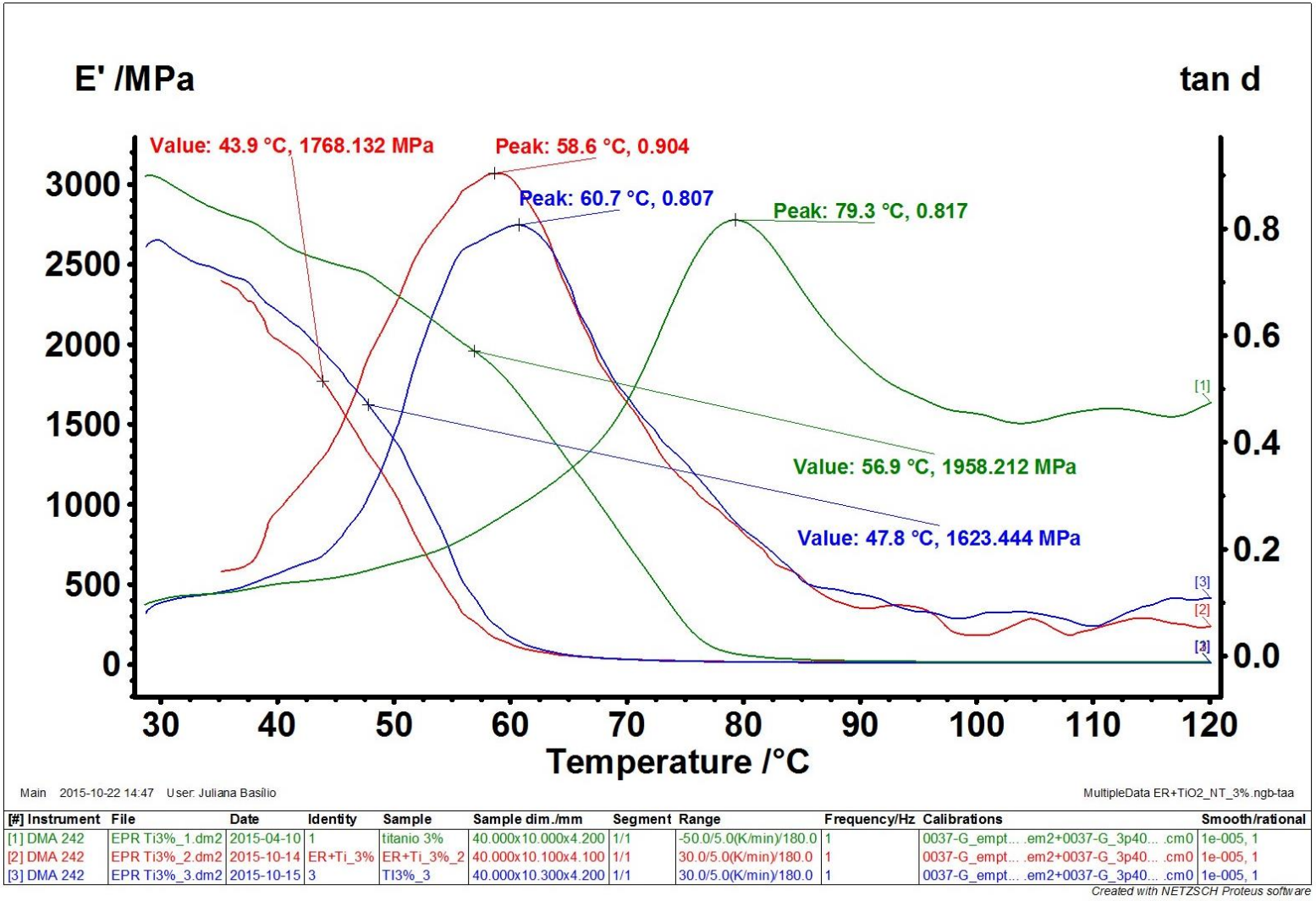
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (1%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segment	Range	Frequency/Hz	Calibrations	Smooth/rational
[1] DMA 242	EPR Ti2%_1.dm2	2015-04-13	1	titanio 2%	40.000x9.300x3.300	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[3] DMA 242	EPR Ti2%_3.dm2	2015-10-14	ER+Ti_2%	ER+Ti_2%_3	40.000x10.450x3.500	1/1	30.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

Created with NETZSCH Proteus software

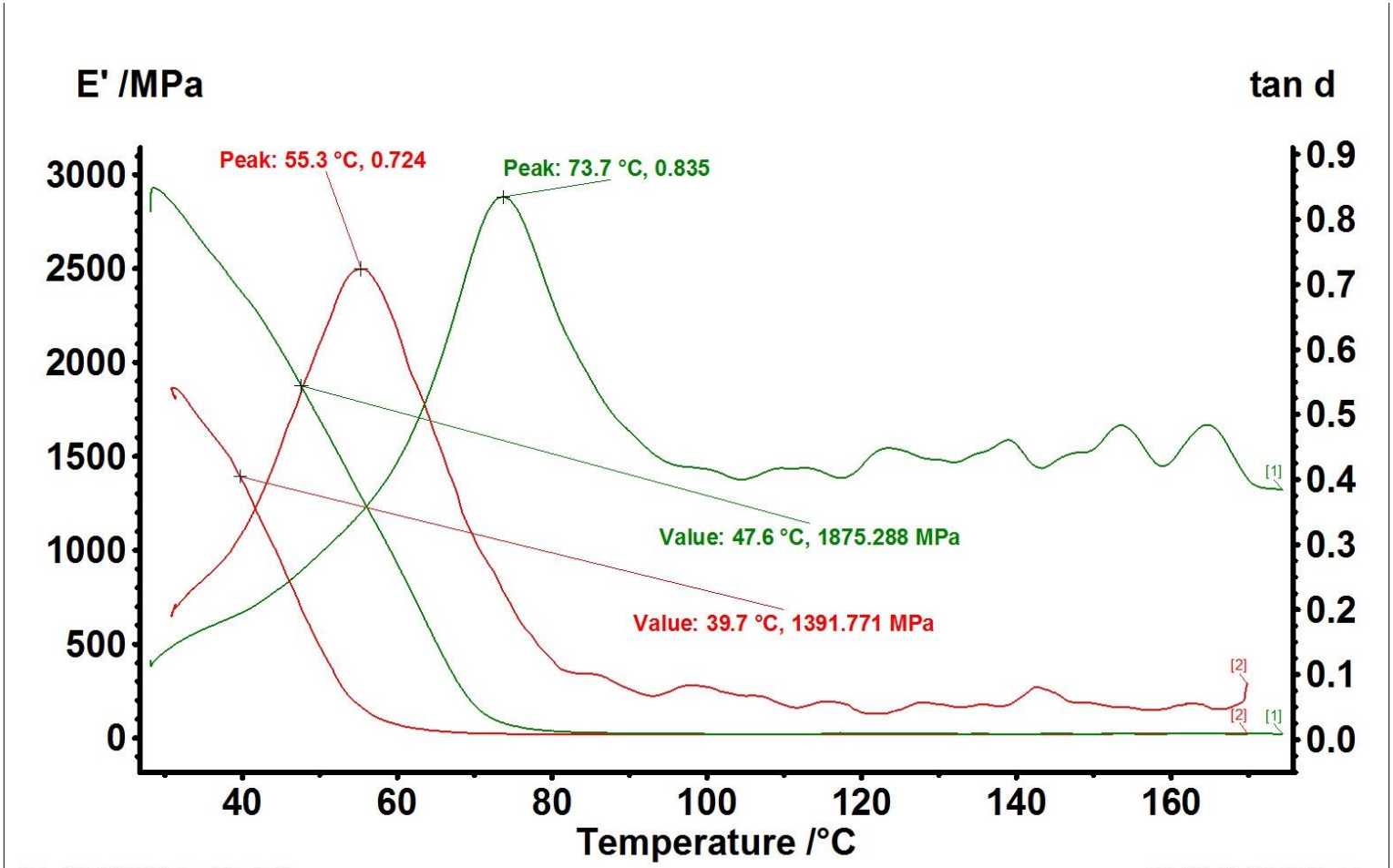
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (2%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segment	Range	Frequency/Hz	Calibrations	Smooth/rational
[1] DMA 242	EPR Ti3%_1.dm2	2015-04-10	1	titanio 3%	40.000x10.000x4.200	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[2] DMA 242	EPR Ti3%_2.dm2	2015-10-14	ER+Ti_3%	ER+Ti_3%_2	40.000x10.100x4.100	1/1	30.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[3] DMA 242	EPR Ti3%_3.dm2	2015-10-15	3	TI3%_3	40.000x10.300x4.200	1/1	30.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

Created with NETZSCH Proteus software

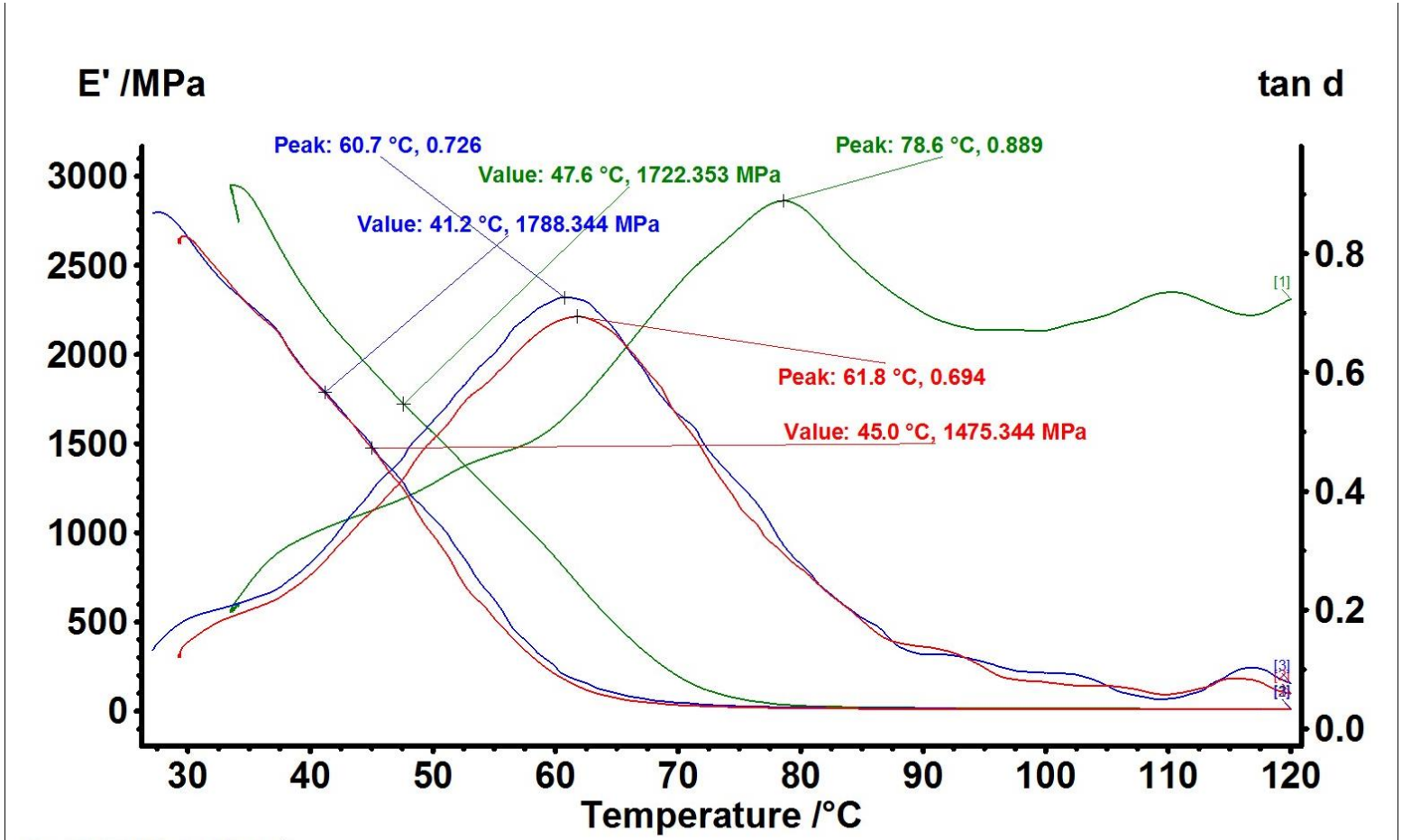
Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (3%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segment	Range	Frequency/Hz	Calibrations	Smooth/rational
[1] DMA 242	EPR Ti4%_1.dm2	2015-04-10	1	titanio 4%	40.000x8.700x3.600	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[2] DMA 242	EPR Ti4%_2.dm2	2015-10-15	2	TI4%_2	40.000x8.700x3.600	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (4%)



[#] Instrument	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Segment	Range	Frequency/Hz	Calibrations	Smooth/rational
[1] DMA 242	EPR Ti5%_1.dm2	2015-04-08	1	titanio 5%	40.000x10.200x4.200	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[2] DMA 242	EPR Ti5%_2.dm2	2015-10-16	2	ti5%	40.000x10.300x4.100	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1
[3] DMA 242	EPR Ti5%_3.dm2	2015-10-16	3	ti5%	40.000x10.100x4.200	1/1	-50.0/5.0(K/min)/180.0	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .cm0	1e-005, 1

Created with NETZSCH Proteus software

Resina Epóxi + Nanotubos de TiO_2 (5%)