

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA
CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ

ANÁLISES TERMO MECÂNICAS DE NANO
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Mbela Mabaya

Rio de Janeiro
Novembro de 2015

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA
CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET/RJ

ANÁLISES TERMO MECÂNICAS DE NANO
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM
PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Mbela Mabaya

Projeto de Graduação apresentado em cumprimento
Às normas do Departamento de Educação Superior,
Como parte dos requisitos necessários à obtenção do
Título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Prof. Orientadora: Juliana Primo Basílio de Souza

Rio de Janeiro

Novembro de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

(BIBLIOTECA)

DEDICATÓRIA

Dedico este projeto, primeiramente a Deus, por me dar forças e permitir a concepção deste trabalho. E também aqueles que nunca hesitaram em realizar grandes esforços para que conseguisse chegar a este momento, meus pais, familiares, minha esposa e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por permitir a minha existência e evolução como ser humano.

A toda a minha família, meus pais – Jean Philibert Mabaya e Elise Kulenduka.

A minha querida professora Kátia Maria de Paula Lopes, – por todo apoio, carinho e palavras de incentivo.

A minha esposa Patrícia Figueiredo Santos pela paciência, carinho, ajuda e incentivo incondicionais em todos os momentos dessa jornada.

Ao muito querido amigo e professor Álvaro Luís Martins de Almeida Nogueira por acreditar em mim, mesmo quando nem eu acreditava mais.

A minha orientadora Juliana Primo Basílio de Souza pela paciência, apoio e suporte nos momentos mais difíceis desse trabalho.

A todos os professores pela oportunidade de aprender, pelo carinho, pelos conselhos e amizades.

RESUMO

Este trabalho visa a caracterização das propriedades termo mecânicas do material compósito produzido pela dispersão de nano compósitos de dióxido de titânio em uma matriz constituída de resina epóxi. As propriedades termomecânicas de nano compósitos poliméricos estão associadas com a qualidade de adesão entre a matriz e as nano partículas. A adesão está relacionada com a natureza dos materiais e a superfície disponível para as interações químicas ou mecânicas, e eletrostáticas entre estes materiais. Este fenômeno se apresenta como grande potencial no desenvolvimento de novos materiais com propriedades térmicas e mecânicas capazes de atender diferentes necessidades. Além disso, o desempenho mecânico dos nano compósitos foi examinado para vários conteúdos de TiO₂ nano particulados, para mostrar que o material preparado por dispersão, mostra um perfil de melhores propriedades. 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 mecânica dinâmica (DMA) e termogravimétrica (TGA) para determinar a qualidade da adesão e como o material se comporta em elevadas temperaturas.

Palavras chave: Análises termomecânicas, Nano compósito de dióxido de titânio, compósitos, polímeros reforçados com partículas

ABSTRACT

This work is aimed at the characterization of the thermo mechanical properties of the composite material produced by dispersing titanium dioxide nano composites in a matrix made of epoxy resin. The thermo mechanical properties of nano polymer composites are associated with the quality of adhesion between the matrix and the nanoparticles. The adhesion is related to the nature of the materials and the surface area available for chemical or mechanical interactions and electrostatic between these materials. This phenomenon presents as great potential in developing new materials with thermal and mechanical properties able to attend different needs. Furthermore, the mechanical performance of nano composites were examined for various nanoparticles of TiO₂ content to show that the material prepared by dispersing mode shows a better properties profile. In this study, we observed the thermo mechanical behavior of the composite produced in comparison with the pure epoxy resin. This analysis were performed with differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetry (TGA) to determine the quality of adhesion and the material behaves at elevated temperatures.

Key words: Thermo mechanical analysis, titanium dioxide nano composite, composite, reinforced polymers with particles.

RESUME

Cette étude vise à caractériser les propriétés thermomécaniques du matériel composé produites par dispersion de nano composé de dioxyde de titane dans une matrice formée par résine époxy. Les propriétés thermomécaniques de nano composés polymériques sont associées à la qualité de l'adhérence entre la matrice et les nano particules. L'adhésion est liée à la nature des matériaux et de l'aire de surface disponible pour des interactions chimiques ou mécaniques et électrostatiques entre ces matériaux. Ce phénomène se présente comme un grand potentiel dans le développement de nouveaux matériaux avec les propriétés thermiques et mécaniques capables de répondre aux différents besoins. En outre, la performance mécanique des particules de nano composés a été examinée pour différents contenus de nano particules de TiO_2 , pour montrer que le matériel préparé par dispersion, exhibe un profil de meilleures propriétés. Dans cette étude, on a observé le comportement thermomécanique du produit composé en comparaison avec la résine époxy pure. Pour cette analyse, ont été effectués: calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et thermogravimétrie (TGA) pour déterminer la qualité de l'adhérence et comme se comporte un matériel à des températures élevées.

Mots-clés: Analyse thermomécanique, nanocomposés de dioxyde de titane, les matériaux composés, les polymères renforcés de particules

Sumário

LISTAS DE FIGURAS.....	XI
LISTAS DE TABELAS.....	XII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	2
1.2 OBJETIVO.....	2
1.3 METODOLOGIA E TRABALHO REALIZADO	3
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 NANO COMPÓSITOS DE DIOXIDO DE TITÂNIO.....	8
2.2 COMPÓSITOS.....	11
2.3 POLÍMEROS REFORÇADOS COM PARTÍCULAS.....	13
2.4 ANÁLISES TÉRMICAS.....	15
2.4.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA E TEMPERATURA DE ESTABILIDADE TÉRMICA...	23
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	29
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	29
3.2 MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS.....	30
3.3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO E ENSAIOS REALIZADOS.....	30
3.3.1 ENSAIO DE TGA.....	31
3.3.2 ENSAIO DE DMA.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 RESULTADOS DE TGA.....	33
4.2 RESULTADOS DE DMA.....	35
5 CONCLUSÃO.....	38
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
7 APÊNDICE.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3 Diagrama de bloco de um sistema térmico diferencial moderno	4
Figura 2.a Representação das formas Anatásio, Rutilo e Broquita de TiO_2	6
Figura 2.b Estrutura química de uma Resina Epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol –A[18]	7
Figura 2.1.1 Produção de TiO_2 no Brasil (valores em toneladas)	10
Figura 2.1.2 Estratégias de nano-compósitos [9]	11
Figura 2.2 Processamento e caracterização de polímeros e seus compósitos [15]	12
Figura 2.3 Utilização do polímero de acordo com a temperatura [22-23]	14
Figura 2.4.2.1 Representação esquemática do funcionamento da técnica DTA[10]	18
Figura 2.4.2.2 Curvas esquemáticas de aquecimento[25-28]	19
Figura 2.4.2.3 Exemplo de uma curva de DSC. [30]	20
Figura 2.4.3.1 Variação da tensão e deformação com tempo para uma amostra[35]	22
Figura 2.4.3.2 Evolução dos módulos em função de temperatura, num teste DMA. [3]	23
Figura 2.4.4 Curvas obtidas numa análise DMA, indicando as diferentes formas de Tg. [46]	25
Figura 2.4.5.1 Dependência do valor do módulo em função de temperatura[16].	27
Figura 2.4.5.2 Módulo de Young versus temperatura [17]	28
Figura 3.3.1 Desenho detalhado de um instrumento de termogravimétrica[1]	31
Figura 3.3.2 (a) Dimensões (em mm) das amostras utilizadas em métodos DMA	32
Figura 3.3.2. (b) Tipos de carregamentos que se encontram no aparelho de DMA[3]	32
Figura 4.1: Curvas Termogravimétricas [11]	35
Figura 4.2. (a) Curvas de Módulo de Young medidas na análise de DMA	36
Figura 4.2. (b) Curvas de Temperatura de transição medidas na análise de DMA	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 Polimorfos de TiO_2 [18]	7
Tabela 2.4 Classificação das técnicas termo analíticas [18-21].	16
Tabela 3.1 Propriedades de Resinas Epóxi	29
Tabela 4.1 Resultados de TGA de nano-compósitos / ER com TiO_2	33
Tabela 4.2 Resultados de DMA de nano-compósitos / ER com TiO_2	37

1 INTRODUÇÃO

Nano compósitos são materiais no qual um dos constituintes possui dimensões nanométricas. Dependendo do autor e do campo de aplicação, essas dimensões podem ser consideradas na ordem de 1 a 20 nm ou de 1 a 100 nm [1]. A dispersão de nano partículas melhoram as interações em escala molecular devido a sua maior área superficial que proporciona o aumento nas forças de van der Waals e conseqüentemente 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 [2-3].

Nano compósitos poliméricos compostos por uma matriz orgânica e nano partículas inorgânicas fazem uma união útil das funcionalidades de polímeros, como baixo peso e moldabilidade, com as boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de nano partículas [4]. Desta forma, nano compósitos tem a vantagem de se adaptar as propriedades do polímero de acordo com a sua aplicação pela adição de nano partículas corretas. Tem se verificado nos últimos anos a crescente utilização de materiais nano compósitos poliméricos em diversos setores industriais. Pode se considerar que essa nova classe de material tem se demonstrado promissora [4-6]. Resinas Epóxi são rotineiramente utilizadas como adesivos, revestimentos e como materiais para envasamento. As resinas epóxi possuem uma variedade de aplicações das quais podemos: citar a utilização em componentes de aeronaves militares, construção civil, produção de instrumentos musicais, aplicações na indústria automotiva, etc. [6-7].

Resinas Epóxi são uma das mais importantes classes de polímeros termoestáveis usados para aplicações estruturais ou como adesivos, pois mostram alta força de adesão e módulo, fácil processamento, boa resistência química e térmica. Entretanto, em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é a sua maior deficiência. Após a cura, os sistemas epóxi apresentam pequena contração, em média na ordem de 2%. Este comportamento indica que para formar o sistema curado é necessário um baixo grau de rearranjo molecular. Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço [8]. As resinas epóxi são compostos orgânicos, mais precisamente polímeros que se formam a partir da reação éter cíclico com o bisfenol. Elas são também denominados de poliésteres por serem derivados de um éter, podem ser encontradas na forma líquida e incolor, são solúveis em álcool, éter e

benzeno. Em razão da estrutura rígida, as colas e cimentos do tipo epóxi são usadas para fabricar skates, tacos de golfe, raquetes de tênis, e até em asas e fuselagem de aviões[8,9]. A resina epóxi possui uma função muito importante nestes casos: manter as fibras unidas [10].

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a fabricação do compósito de resina epóxi por incorporação de nano compósito de TiO_2 em percentuais (em massa) variados. Em seguida serão analisadas as propriedades termomecânicas deste compósito para verificar se houve alguma melhoria em comparação com a resina epóxi pura com as diferentes quantidades de nano compósitos adicionados. A energia térmica, a morfologia e as propriedades visco elásticas do nano compósito e a resina pura serão medidas com TGA (Thermogravimetry Analysis), DMTA (Dynamic Mechanical Thermic Analysis) e Instron. Os nano partículas são dispersas uniformemente por todo o volume da resina. A infusão de nano partículas melhora as propriedades térmicas, mecânicas e visco elásticas da resina epóxi.

Nano compósitos de dióxido de titânio são muito utilizados pelas suas elevadas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e isolantes. Os poliésteres aromáticos também chamados de poliésteres termoplásticos apresentam características como alta resistência térmica, resistência mecânica, fácil processamento e excelente moldabilidade, tornando-se de grande importância econômica no mercado de plásticos [15,16,17].

1.2 Motivação e Justificativa

Conforme mencionado anteriormente, a incorporação de nano partículas 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 as 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. O estudo quantitativo de transformação de estado sólido em vários tipos de materiais, por meio de DSC (Diferente Scanning Calometry) e DMTA (Dynamics Mechanical Thermic Analysis) tem sido rotineiramente discutido.

Enquanto, DSC, elucida a cinética de degradação do polímero e as etapas de decomposição, DMTA fornece um sistema de teste sensível para a determinação rápida das propriedades termomecânicas, como uma função da frequência, da temperatura ou tempo. Por razões econômicas, um curto tempo de dispersão é também de interesse.

Neste projeto pretende-se estudar o comportamento termomecânico de novos materiais, em particular, os nano compósitos, por apresentar um comportamento complexo e por sua promissora aplicabilidade. Por isso, o estudo de novos modelos matemáticos que possam prever o comportamento de tais materiais se torna algo muito relevante. E conseqüentemente, para melhor modelagem e uma boa caracterização dos materiais, faz-se necessário à identificação de parâmetros mecânicos presentes nas equações constitutivas e a corroboração desses novos modelos por meio de experimentos. Neste contexto, espera-se contribuir de forma relevante tanto no âmbito acadêmico/científico quanto no tecnológico. De maneira geral, serão estudadas e desenvolvidas aplicações que produzam impacto em termos de geração de tecnologia, tanto para aprimoramento acadêmico quanto para possível desenvolvimento industrial.

As possibilidades para melhorar as propriedades mecânicas ou térmicas, o desenvolvimento de um novo material, por nano partículas, têm encontrados aplicações na academia e na indústria. Foram realizados vários experimentos e estudos teóricos sobre micro e nano compósitos e suas propriedades mecânicas. Entretanto, existem poucos estudos sobre as propriedades termomecânicas destes materiais. Vários trabalhos relatam uma melhoria nas propriedades de polímeros mais eficazes mediante a utilização de nano partículas em comparação com micropartículas [12-15].

1.3 Metodologia e Trabalho realizado

As análises apresentadas neste projeto foram utilizadas basicamente todos os equipamentos de análise térmica praticamente idênticos. Todos aparelhos são constituídos de um forno no qual a amostra é aquecida ou resfriada a uma taxa controlada e atmosfera apropriada. As mudanças da propriedade medida é monitorada pelo transdutor, que envia o sinal ao amplificador, o qual é amplificado e transferido para a unidade controladora, que além de receber os dados, os transfere para o computador. O computador, então registra e

interpreta os sinais gerando gráficos de análise térmica realizada com base na bibliografia do projeto [18]. A figura 1.3 abaixo mostra o esquema de equipamento para análise térmica.

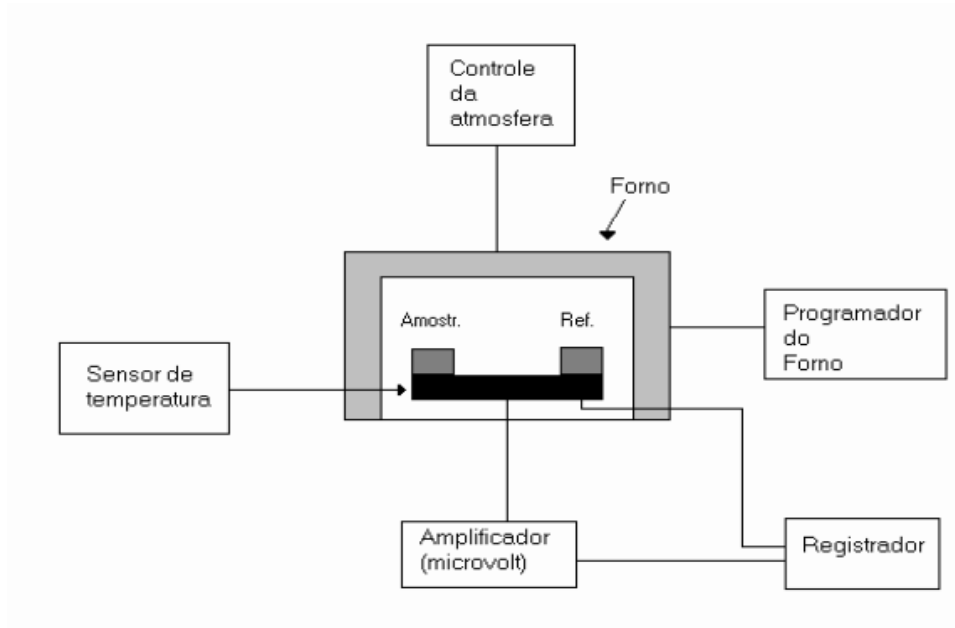


Figura 1.3 – Diagrama de bloco de um sistema térmico diferencial [8]

1.4 Organização do Trabalho

Os capítulos deste texto, são descritos 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 a serem utilizados;
- **Capítulo 3 - Experimental:** São apresentados os materiais utilizados, a metodologia de fabricação do compósito, os equipamentos e técnicas de caracterização utilizados;
- **Capítulo 4 - Resultados e Discussão:** Apresentação dos resultados dos testes e discussão dos resultados obtidos;
- **Capítulo 5 – Conclusão:** Contém as conclusões e sugestões de propostas para trabalhos futuros;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve síntese bibliográfica sobre o estudo das características de estruturas de análises termomecânicas de nano-compósitos poliméricos reforçados com partículas de TiO_2 . Este estudo se concentra nos trabalhos relacionados à análise do comportamento mecânico do compósito usando uma combinação de uma matriz de polímero e partículas de tamanho nanométrico. Veja a seguir, figura 2.a mostra as distribuições das formas polimórficas de TiO_2 .

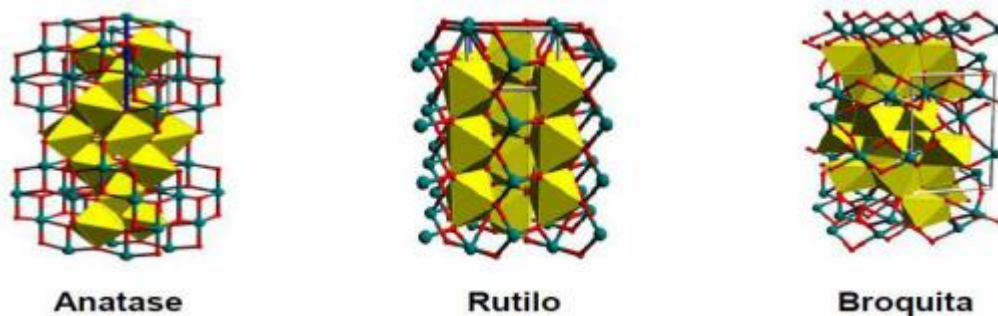


Figura 2.a – Representação das formas Anatásio, rutilo e broquita do TiO_2 [13]

O TiO_2 é um óxido que a pressão e temperatura ambiente têm três polimórficas diferentes: Anatásio, rutilo e broquita. Dentre as três principais fases, o rutilo e Anatásio são os de maior interesse no ponto de vista tecnológico. A fase Anatásio tem em sua característica uma atividade fotocatalítica, enquanto o rutilo é termodinamicamente estável às temperaturas inferiores a 600 °C. Quando comparadas às estruturas cristalinas, elas constituem de um átomo de titânio ligado a seis átomos de oxigênio (TiO_2). A diferença entre estas fases é que, a fase rutilo, cada octaédrico está em contato com 10 vizinhos, partilhando arestas com 2 e vértices com os outros 8, enquanto a fase anatásio cada octaédrico está em contato com 8 vizinhos e partilhando arestas com 4 e vértices com os outros 4 [18-19]. Na tabela 2, apresenta as 3 principais fases cristalinas, respectivas sem parâmetros de rede.

Tabela 2. Polimorfos de TiO_2 [14]

FASES	SISTEMAS CRISTALOGRÁFICOS
ANATÁSIO	TETRAGONAL
RUTILO	TETRAGONAL
BROQUITA	ROMBOÉDRICO

Atualmente, tem sido usado nano partículas de dióxido de Titânio (TiO_2), cujas suas propriedades são influenciadas pela estrutura cristalina do mineral (Figura2.b). Quando são aplicadas em polímeros, tem comportamento diferenciado, tais como a alta foto atividade, boa estabilidade térmica e também baixo custo, quando comparados com os mais materiais [18,19,20]. O TiO_2 pode gerar radicais livres que podem degradar alguns polímeros. A forma anatásio é a mais propícia para que isso ocorra, por exercer um grande poder de oxidação [21-23]. Materiais nano estruturados de TiO_2 vêm sendo muito estudados para uma melhora nas propriedades; dentre eles destacam-se: nano partículas esféricas[24], nano tubos [24-25], nano folhas[26], nano fibras [26-27] e nano discos [27]. Já é descrito na literatura que, quando esses materiais são aplicados, melhora o desempenho mecânico, melhora o comportamento dielétrico e melhora as propriedades térmicas e ópticas. [28].

Na maioria dos casos, o termo resina epóxi refere-se ao diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) devido ao fato de que a maior parte do mercado das resinas epóxi estão baseadas em DGEBA ou compostos contendo DGEBA. Por este motivo o DGEBA passou a ser praticamente um sinônimo para resina epóxi. Como está ilustrado na figura 2.b abaixo.

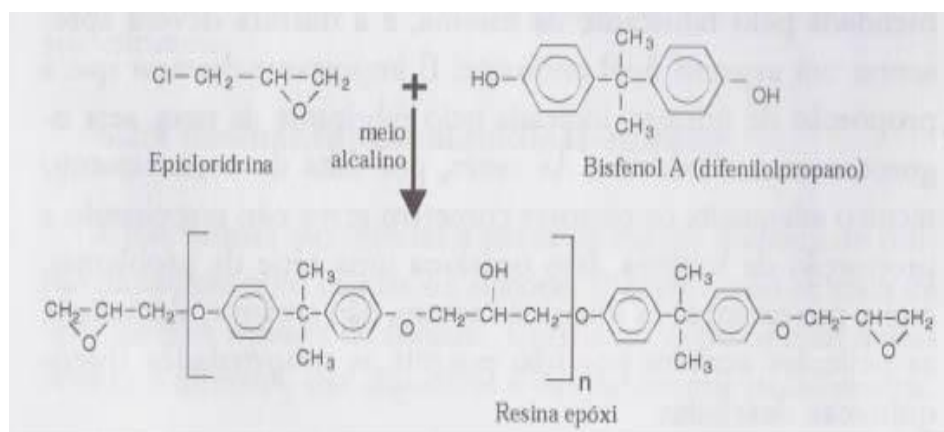


Figura 2.b – Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter de bisfenol – A[18]

A relação molar epíclorohidrina/bisfenol A pode variar de 10:1 até 1, 2:1, produzindo desde resinas líquidas até resinas sólidas na forma de oligômeros ou pré-polímeros. A estrutura consiste de grupos epóxi terminais e uma unidade de repetição no meio. Como as unidades de repetição (n), que podem ser incorporadas à molécula, variam, influenciam nas propriedades da resina [28-29]. As resinas epóxi comerciais do tipo DGEBA são na realidade misturas de oligômeros, e as unidades de repetição (n) podem variar de 0 a 25, podendo ser obtidas resinas líquidas de baixa viscosidade ($0 < n < 1$), até resinas sólida ($n \leq 1$). Análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) mostram que para uma resina epóxi com massa molar aproximada de 300, as frações de oligômero correspondentes aos componentes com unidade de repetição de $n = 0$, $n = 1$ e $n = 2$ representam cerca de 83,2%, 10% e 1% do peso molecular total respectivamente, para um valor médio de $n = 0,15$ [29].

Polímero termo endurecido (termo fixo 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. 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 [29-30].

2.1 Nano Compósitos 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 [30]. Devido às suas excelentes propriedades, as nano partículas de TiO_2 têm sido utilizadas para preparar revestimentos antibacterianos, anticorrosivo, em produtos de cuidados da pele e da nano medicina, em embalagens para alimentos, para a proteção UV, etc.

O avanço tecnológico ocorrido nas duas últimas décadas permitiu melhorias no manuseio e síntese de materiais em escala manométrica resultando em um crescimento nas pesquisas relacionadas a nanociência e nanotecnologia. Hoje em dia, os nano materiais 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. Os nano compósitos poliméricos têm sido amplamente estudados nos últimos anos, principalmente devido a sua grande importância científico-tecnológica.

Estes materiais apresentam propriedades únicas, resultantes da combinação de seus componentes, como a boa flexibilidade e moldabilidade dos polímeros, associadas à elevada dureza e estabilidade térmica dos materiais inorgânicos. Os primeiros nano compósitos com dióxido de Titânio foram estudado por Blumstein, em 1961 [31]. Porém, somente após dois grandes estudos estes materiais atraíram a atenção de pesquisadores no mundo. Primeiramente um grupo da Toyota realizou a dispersão de partículas manométricas de argila em poliamida-6 e, com quantidades de carga muito pequenas, obtiveram grandes melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas [31-32]. Outro estudo de grande importância na disseminação dos nano compósitos foi o realizado por Vaia et al. [32], que mostrou ser possível obter nano compósitos através de intercalação no polímero, método que dispensa o uso de solventes orgânicos e simplifica a produção de nano compósitos poliméricos.

Vantagem dos nano compósitos em relação aos compósitos convencionais é a baixa concentração de cargas [32-33]. Para que compósitos convencionais possuam propriedades semelhantes a nano compósitos, em média ,10% de carga, é necessária a adição até 50% de carga. Além de cargas em menor quantidade, os nano compósitos poliméricos apresentam propriedades mais atraentes em relação aos compósitos convencionais [33] e aos poliméricos puros, como:

- Melhores propriedades mecânicas;
- Aumento da estabilidade térmica;
- Baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos;
- Elevada resistência química.

A produção de TiO_2 no Brasil, em 2007, foi por volta de 90.000 toneladas ano (Figura 2.1.1), sendo que 55% são para consumo nacional e o restante é exportado pela Dupont (México e Estados Unidos). Fonte: Dos Santos, 2010.



Figura 2.1.1– Produção de TiO_2 no Brasil (valores em toneladas)

Fonte: Dos Santos 2010

Os nano compósitos podem ser obtidos por três diferentes processos, sendo eles mistura no estado fundido ou *Melt blending*, em solução e em polimerização *in situ*. Na mistura no estado fundido ou *melt blending*, os materiais são misturados mecanicamente por extrusão em temperaturas elevadas, sendo este método mais utilizado [34]. No processo em solução, a matriz (polímero) é dissolvida em solventes e após é adicionado carga/reforço. E no processo de polimerização *in situ*, a formação do nano compósito do tipo poliéster aromático é feita pela adição dos reagentes (pólios e poliácidos) em uma reação de poli

condensação, onde a carga/reforço é adicionada desde o início [34-35]. Como ilustrado na figura 2.1.2 abaixo.

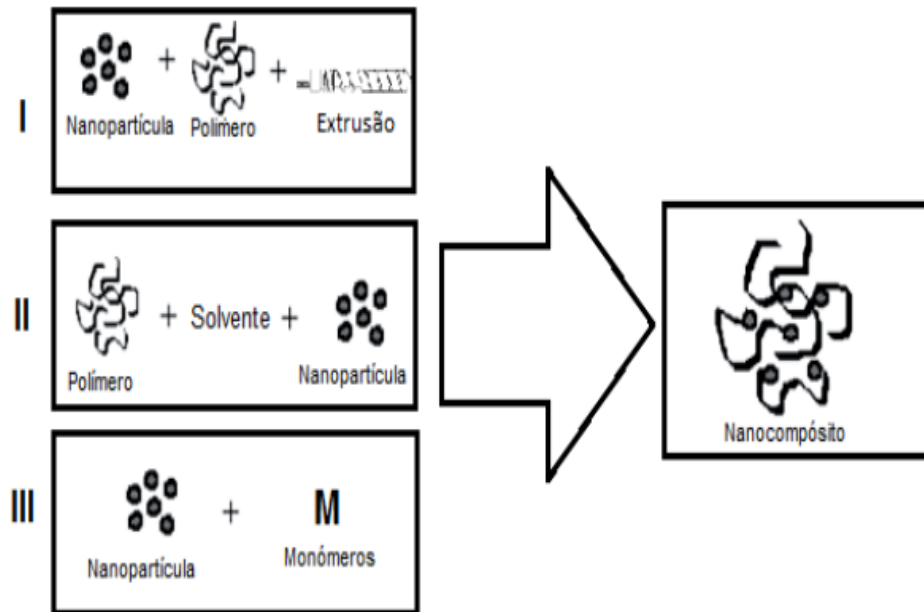


Figura 2.1.2 Estratégias de síntese de nano compósitos [9]

2.2 Compósitos

Os compósitos particulados promovem um aumento na rigidez e resistência com redução de preço, mas são menos eficientes se comparados com os compósitos fibrosos [35]. Ao se utilizar partículas em escala nanométrica obtêm-se melhores resultados do que usando partículas convencionais, isso se deve ao fato das nano partículas preencherem de forma mais efetiva os espaços na matriz [35-36].

Devido a sua elevada área superficial as nano partículas promovem o aumento das forças de van der Waals e das interações físicas, incrementando assim as forças de adesão entre a matriz e o reforço. Como 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 e isso faz com que o material seja frágil apresentando uma baixa resistência a fratura e a propagação de trincas. Estudo mais recente comprovam que a incorporação de nano partículas na matriz polimérica melhora o desempenho mecânico com um baixo peso de reforço utilizado em relação aos materiais convencionais.

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. Em sua maioria, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: um material base, chamado matriz, e um reforço ou carga disperso no primeiro. A matriz também é conhecida como fase contínua, enquanto o reforço, fase dispersa. Tais materiais são separados por uma interface, mas ainda assim possuem uma grande capacidade da adesão [37].

Em geral, o propósito da matriz é proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com meios ácidos ou corrosivos, manter o reforço em seu lugar e transferir a tensão para o reforço. A rigidez e resistência vêm do reforço, o qual pode ser formado por fibras ou partículas. Tipicamente, quanto maior a quantidade de reforço, maior a rigidez e a resistência do compósito obtido. Ao se utilizar partículas, a fase dispersa pode ser chamada de carga. Os compósitos mais utilizados possuem matrizes poliméricas e reforços fibrosos [37-38]. Como mostra na figura 2.2 abaixo.

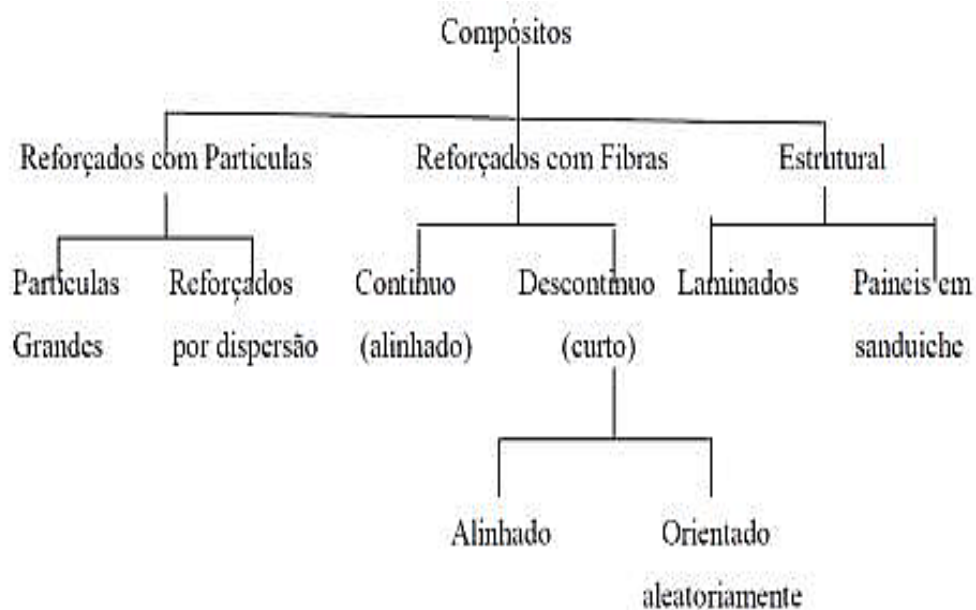


Figura 2.2 – Processamento e caracterização de polímeros e seus compósitos [15]

2.3 Polímeros reforçados com partículas

Compósito reforçado por dispersão de partículas (partículas pequenas), neste caso as partículas dificultam a deformação da matriz, atuando nos mecanismos que levam a deformação da matriz. Portanto, as propriedades dos compósitos dependerão dos materiais constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Muitos desses materiais são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa [38].

Em outros contextos, exigências específicas das condições de utilização podem requer a adição, à estrutura do compósito, de outros materiais nomeados como aditivos. Eles constituem a terceira fase que geralmente é encontrada neste tipo de material. A fase dispersa normalmente é definida como o reforço que fica embebido e protegido pela matriz, embora aditivos e cargas incorporadas na matriz do compósito também sejam considerados dentro desta definição de fase. Ao ser classificados, a distinção entre os diferentes grupos de materiais compósitos, no referente à geometria da fase dispersa pode ser apresentada segundo a Figura 2.3. Nesse contexto se define segundo a geometria da fase dispersa, o seu tamanho, distribuição e orientação.

Em termos de desempenho mecânico e considerando à geometria da fase dispersa, os materiais compósitos fibrosos apresentam boas propriedades. Uma ou mais fases, normalmente sob a forma de fibras, reforçam mecanicamente a fase na qual estão dispersas e que é chamada de matriz. Considerando um reforço fibroso, o compósito poderá ser tão eficiente que apenas ele poderá ser utilizado em certas aplicações especiais onde os demais materiais de engenharia não poderão ser utilizados. Já no que se refere à fase matriz, os compósitos poliméricos possuem ampla aplicação nas mais diversas áreas da engenharia. São designados muitas vezes pelo nome genérico de plástico reforçado (reinforced plastics) e podem ser considerados como os compósitos mais empregados atualmente.

A pesquisa de materiais estruturais com desempenhos mecânicos superiores aos tradicionais, que possuam baixas densidades e boa capacidade de resistir às agressões do meio ambiente, uma combinação incomum de propriedades exigidas em aplicações específicas, e a importância relativa dos materiais compósitos como materiais de engenharia, tendem a aumentar e tornar-se equivalente a das demais classes de materiais [38-39]. Com excelentes propriedades mecânicas e um ótimo desempenho em meios

agressivos, eles oferecem grandes vantagens sobre os materiais convencionais como a madeira, o aço e o concreto. Além disso, suas propriedades específicas por unidade de peso têm motivado a expansão desses materiais nas mais diversas esferas.

Polímeros e compósitos têm sido usados para renovar estruturas na engenharia civil, que se encontram expostas a complexas condições no meio ambiente de serviço sob a combinação de tensões, tempo, umidade, radiação, química e gases ambientais. A expectativa de durabilidade no desempenho destes materiais é de quinze anos ou mais [39]. Conseqüentemente a caracterização dos materiais compósitos é a chave para o crescimento de seu emprego. A compreensão dos mecanismos de degradação, destes materiais, além da estimativa da preservação das propriedades ao longo de sua vida útil, são essenciais para sua utilização e otimização. Veja a seguir, como mostra na figura 2.3 abaixo.

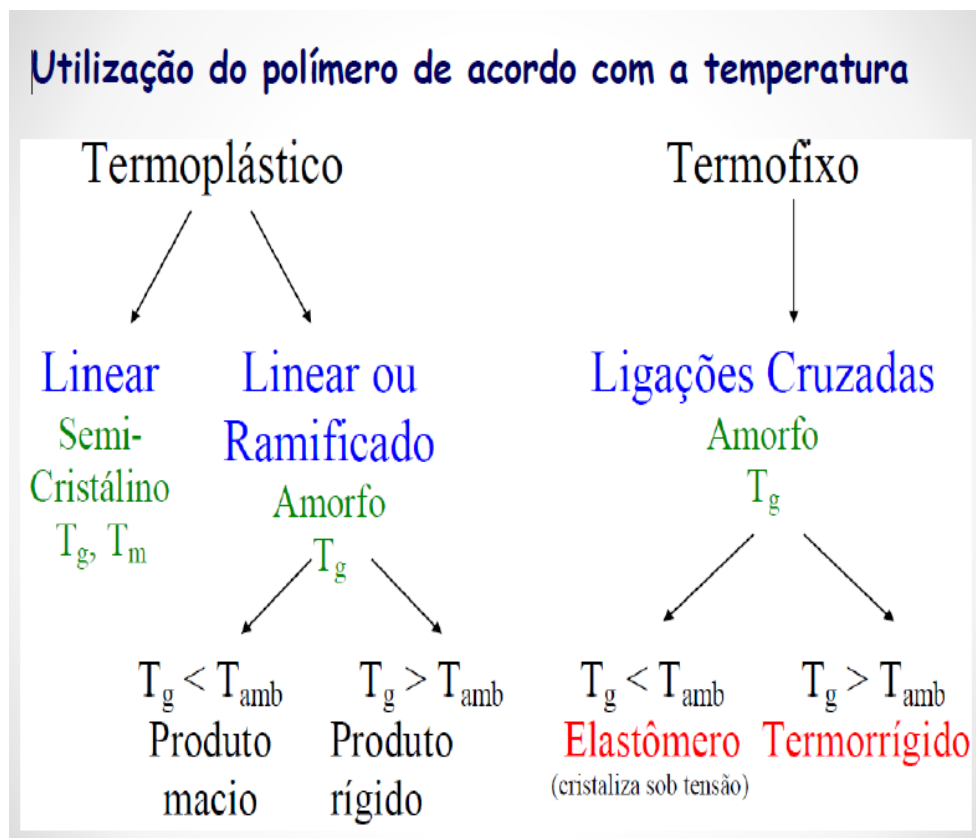


Figura 2.3 – utilização do polímero de acordo com a temperatura [22-23]

2.4 Análise Térmica

De uma forma geral, podemos 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 [39-40]. 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 a decomposição ou utilização do material no limite da sua resistência destrutiva. 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.

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem termogravimétrica, análise diferencial térmica e calorimetria diferencial de varredura. Esses métodos são de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de pesquisa sobre produtos industriais como polímeros, farmacêuticos, metais e ligas. Dentre as técnicas difundidas e utilizadas são: termogravimétrica, termo gravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás despreendido (EGA), Análise termomecânica (TMA), etc. Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc. Exemplos dos tipos de técnicas de análise térmica utilizadas e suas aplicações a numerosas áreas de pesquisa foram publicados por Wendlandt [40] e Lyptay [41]. As técnicas mais amplamente difundidas e utilizadas são TGA e DTA seguida de DSC e TMA. O campo da Análise Térmica tem crescido muito e seu crescimento pode ser avaliado pelo número de publicações que aparecem na literatura. 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 [41-42]. As técnicas de análise térmica mais empregadas e suas respectivas propriedades físicas correspondentes estão listadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Classificação das Técnicas Termoanalíticas [18-21].

PROPRIEDADES	TÉCNICAS	SÍMBOLOS USUAIS
Massa	Termogravimétrica	TG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC
Dimensões	Análise Termo Mecânica	TMA
Prop. Mecânicas	Análise Dinâmico Mecânica	DMA

2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e termo gravimetria derivativa (DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise instrumental que mede a variação de massa da amostra em relação a temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação controlada [41]. Esta técnica possibilita conhecer o intervalo de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa e a temperatura em que se decompõe o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc. Neste sentido, desde o início do século passado, inúmeros pesquisadores se empenharam na laboriosa construção, ponto a ponto das curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo as amostras até uma dada temperatura e a seguir, após o resfriamento, pesando-as em balanças analíticas.

DTG é uma técnica que fornece a primeira derivada da curva do TG, em função do tempo ou da temperatura. Nesta técnica, as perdas de massa observadas nas curvas do TG são substituídas por picos [41-42]. Na termo gravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Esta técnica foi sugerida por W. L. de Keyser [43]. Vale ressaltar que a curva DTG não contém mais informação que a curva do TG, apenas apresenta os dados de forma visualmente mais acessível [43-44]. Porque existem decaimentos na curva do TG que são

imperceptíveis, então calculando a primeira derivada do TG, e plotando a DTG, torna-se possível identificá-las. As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc.

2.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calometria Exploratória Diferencial (DSC)

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts-Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra. Ele também suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores [43].

DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um 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. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A técnica fundamental, hoje utilizada em DTA pode ser assim resumida:

Em um forno aquecido eletricamente coloca-se um suporte ou bloco dotado de duas cavidades (câmaras, células) idênticas e simétricas. Em cada uma destas cavidades, coloca-se a junção de um termopar; a amostra é colocada em uma das câmaras, e na outra é colocada a substância inerte, cuja capacidade térmica seja semelhante a da amostra. Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos linearmente, e a diferença de temperatura entre ambos $\Delta T = (T_r - T_a)$, é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo. Muitos trabalhos já foram publicados sobre a interpretação teórica das curvas DTA. Todas estas teorias procuram demonstrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presente na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa. A figura 2.4.2.1 abaixo mostra o funcionamento de uma técnica de DTA.

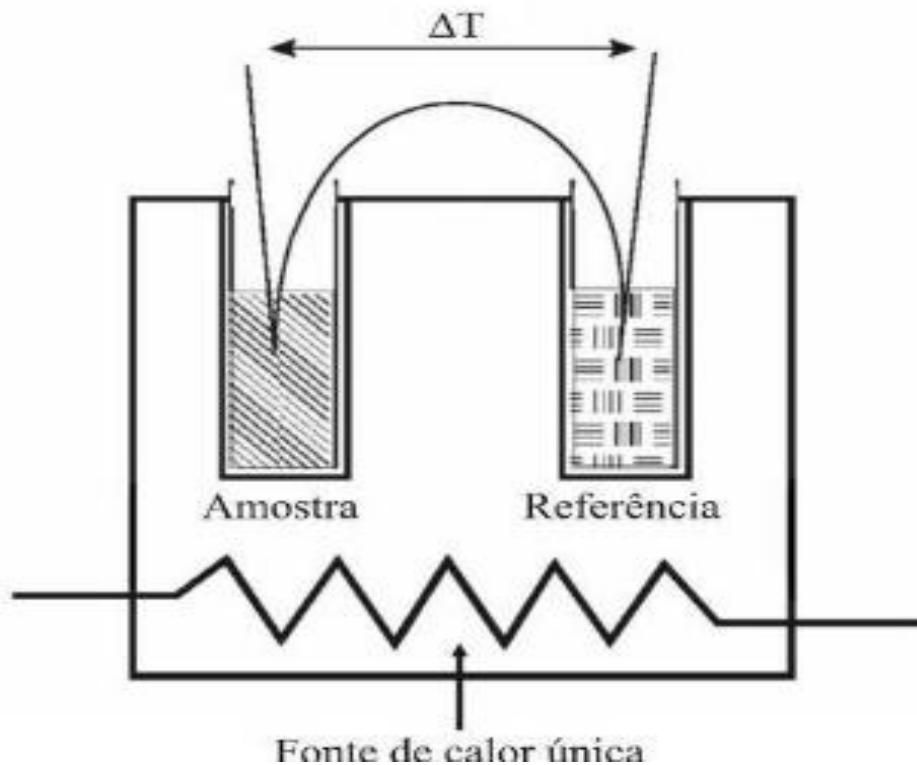


Figura 2.4.2.1 Representação esquemática do funcionamento da técnica DTA. [10]

Nestes estudos foram aplicadas as equações convencionais de transferência de calor levando-se em conta importantes parâmetros experimentais relacionados com a natureza da amostra, natureza e geometria do suporte que a contém e com o próprio instrumento utilizado. O termo Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) tem tornado uma fonte de confusão em Análise térmica. Essa confusão é compreensível por que existem vários tipos de instrumentos inteiramente diferentes que usam o mesmo nome. Na DSC com compensação de potência a amostra e o material de referência são mantidas isotermicamente pelo uso de aquecedores individuais [44], aparentemente foram os primeiros a usar o termo “Differential Scanning Calorimetry” (DSC) para descrever a técnica instrumental desenvolvido em 1963, pela Perkin Elmer Corporation. Nessa técnica a amostra e o material de referência, ambos são mantidos isotermicamente pela aplicação de energia elétrica quando eles são aquecidos ou resfriados a uma razão linear.

A amostra é colocada no equipamento e aquecida a uma velocidade de aquecimento uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa de aquecimento. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma

cápsula vazia. À medida que processe o aquecimento a uma velocidade constante, a temperatura da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão se manter iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá libertar calor e T_a será maior que T_r por um curto período de tempo. No caso da variação ser endotérmica, T_a será temporariamente menor que T_r . A diferença de temperatura num dado instante (ΔT) é dada pela temperatura da amostra (T_a) subtraída da temperatura da referência (T_r):

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (\text{Eq. II.4})$$

Caso não ocorra um fenómeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo ou temperatura. Um processo exotérmico é representado por um pico voltado para cima, Figura 2.4.2.2 (a); enquanto um processo endotérmico é representado por um pico voltado para baixo Figura 2.4.2.2 (b).

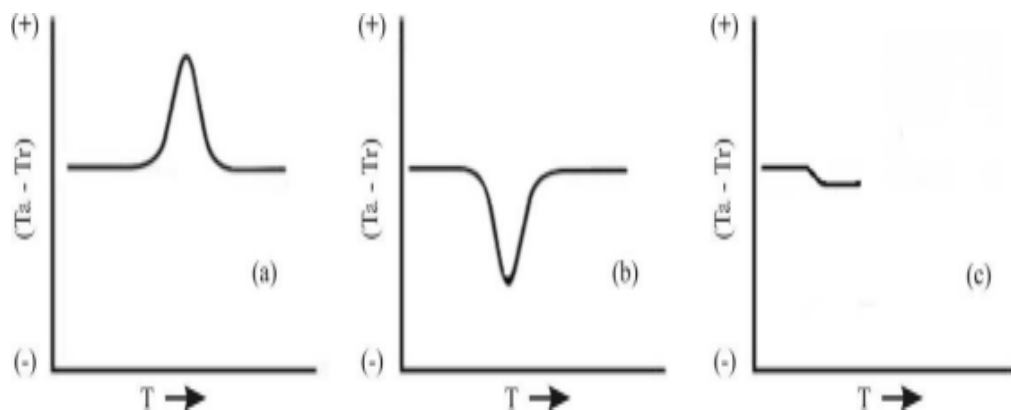


Figura 2.4.2.2 Curva esquemática de aquecimento quando ocorre processo exotérmico (a), quando ocorre processo endotérmico (b) e quando ocorre uma variação na capacidade calorífica, para um sistema térmico diferencial (c). [25-28]

Neste caso, ΔT nunca será realmente igual a zero, e uma variação na capacidade calorífica causará o deslocamento na linha-base, como mostrado na Figura 2.4.2.2 (c). O exemplo mais conhecido e importante, no caso de amostras poliméricas, é o associado com a T_g .

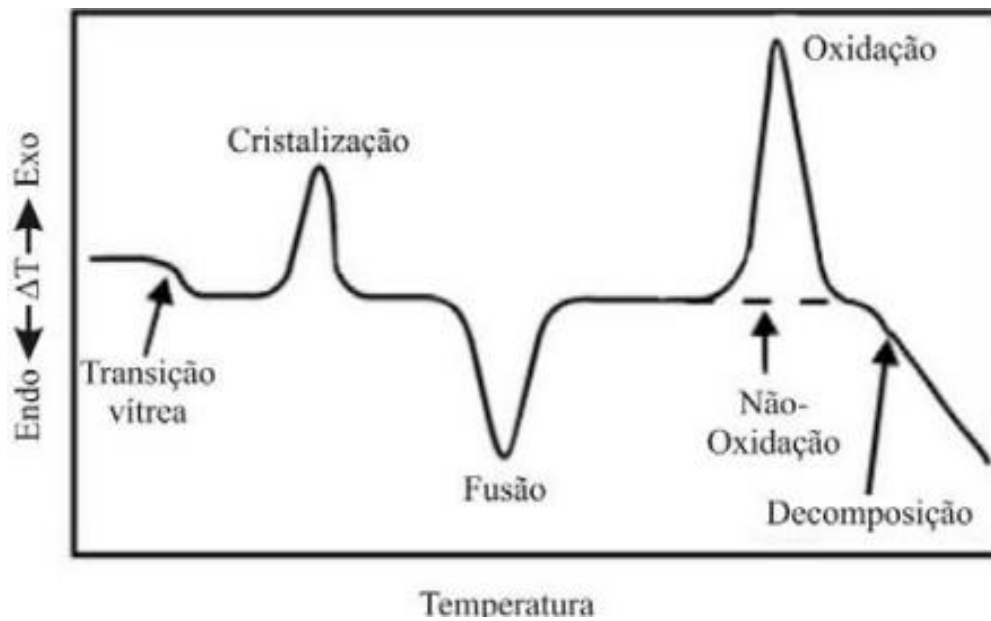


Figura 2.4.2.3 Exemplo de uma curva DSC [30]

As curvas de DSC apresentam uma forma semelhante às obtidas por DTA. A Figura 2.4.2.3 mostra a representação esquemática de uma curva DSC. A orientação dos picos depende da convenção usada. Normalmente, no DSC de compensação de potência os eventos endotérmicos têm um pico voltado para cima, e os exotérmicos um pico voltado para baixo. Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo. Para tal, utilizam-se padrões para calibração do equipamento. Estes padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra.

2.4.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Consiste na avaliação dos módulos de perda ou armazenamento, elástico, de compressão ou de cisalhamento em função da temperatura quando a amostra é submetida a um programa de temperatura [44-45]. O equipamento é constituído de um forno dentro do qual estão cabeçotes móveis que podem ser cambiados para diferentes tipos de análise, a depender das propriedades de cada amostra a ser analisada. Em materiais poliméricos, além da temperatura de transição vítrea, pode-se avaliar o comportamento mecânico em função da temperatura. É especialmente utilizado para monitoramento das propriedades mecânicas como resistência mecânica, queda do módulo, tensão de ruptura etc. [45] em materiais que sejam submetidos a variações de temperatura quando da sua aplicação.

A técnica DMA tem sido utilizada na caracterização de nano compósitos, ela consiste na medição de dois diferentes módulos dinâmicos definidos como módulo de Young de armazenamento e módulo de Young de perda. O módulo de Young de armazenamento está relacionado com a energia elasticamente armazenada, ou seja, com a capacidade do material em armazenar energia mecânica (Elástica) e o módulo de Young de perda é a quantidade de energia perdida (dissipada) pelo material em função da temperatura (Viscosa). [45-46]

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de sollicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico, viscoso e visco elástico[46]. Como tal, para um material visco elástico a resposta dinâmica a uma tensão oscilatória é composta por uma componente viscosa, que dissipa energia devido ao movimento relativo das moléculas, e uma componente elástica, que armazena energia até a remoção da tensão. A deformação resultante da tensão aplicada é também oscilatória com a mesma frequência, mas defasada de um determinado valor, que depende das componentes das respostas viscosa e elástica. Como mostra a figura abaixo uma tensão ou deformação oscilatória na análise de DMA para uma amostra sujeita a um sinal sinusoidal.

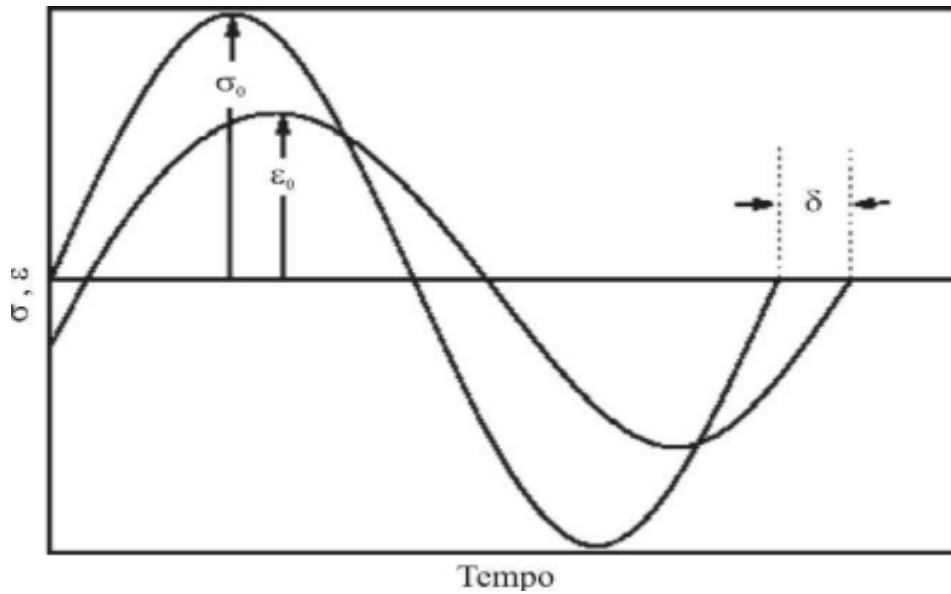


Figura 2.4.3.1– Variação da tensão ou da deformação com o tempo para uma amostra sujeita a um sinal sinusoidal. [35]

As componentes elástica e viscosa são relacionadas pela expressão

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{Eq. II.5})$$

Onde E^* é designado por módulo complexo (tração, corte, ou flexão, etc.), E' é o módulo da componente em fase, ou seja, da componente elástica (também designado por módulo de armazenamento) e E'' é o módulo da componente defasada, ou seja da componente viscosa (também designado por módulo de perda). E^* encontra-se relacionado com as duas componentes através das expressões

$$E' = E^* \cos \delta \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (\text{Eq. II.7})$$

A partir das equações (Eq. II.6) e (Eq. II.7) resulta

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (\text{Eq. II.8})$$

A tangente do ângulo de fase, que se designa por fator de damping ou tangente de perda, corresponde à quantidade de energia mecânica dissipada sob a forma de energia calorífica durante a fase de carga e descarga do ciclo. A T_g é geralmente obtida para o ponto onde ocorre a inflexão na curva E' , ou para o pico da curva E'' ou ainda para o pico da curva $\tan \delta$ (Figura 2.4.3.2). As T_g 's obtidas a partir de E' e E'' são muito próximas. No entanto, o valor de $\tan \delta$ é máximo a uma temperatura ligeiramente superior à de E'' , pois $\tan \delta = E'' / E'$.

Como ilustra na figura 2.4.3.2 abaixo as regiões de evolução dos módulos de Young em função da temperatura.

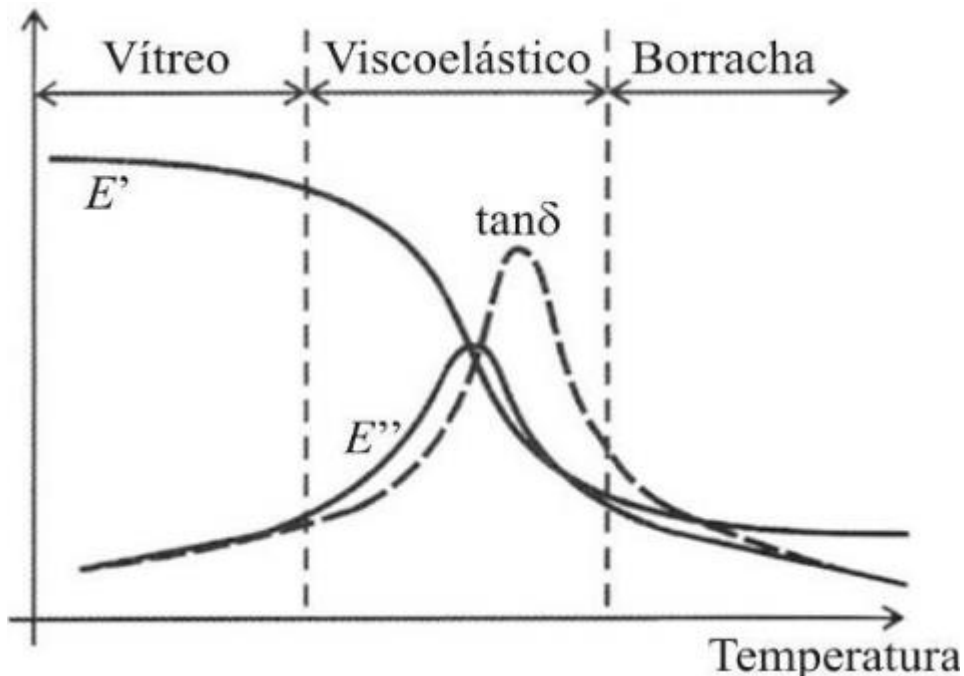


Figura 2.4.3.2 – Evolução de E' , E'' e $\tan\delta$, em função da temperatura, num teste DMA [3].

2.4.4 Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e Temperatura de Estabilidade Térmica (T_{sb})

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 fluidos, menos rígidos, determinando a chamada faixa de transição vítrea [46-47]. Este equipamento é significativamente mais preciso que a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para avaliação de temperaturas de transição vítrea e, por isso, é utilizado para avaliar compatibilidade entre misturas poliméricas e transições de grupos laterais ou extremidades de cadeias que são transições que envolvem uma quantidade de energia menor que a transição vítrea e não são detectadas pela técnica de DSC. Assim, Análise Mecânica - Dinâmica (DMA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) serão realizados estudos a seguir, permitir uma compreensão das interações moleculares

fundamentais para estudar nano compósitos e o comportamento mecânico macromolecular destes materiais.

Em termos experimentais, esta é a temperatura de aquecimento do material a partir da qual este se torna um líquido viscoso e escoar. É, por isso, essencial conhecer a temperatura de transição vítrea quando se pretende selecionar um polímero amorfo para uma determinada aplicação. Existem formas de aumentar a T_g de um polímero, as quais podem passar pela introdução de anéis aromáticos ou cíclicos, [48] pela presença de grupos polares ou pelo aumento do peso molecular. Em sentido contrário, a adição de plastificantes pode reduzir a temperatura de transição vítrea.

Em geral, a temperatura de transição vítrea (T_g) está relacionada à região de transição vítrea para uma ampla variedade de polímeros termoplásticos e termorrígidos[49]. Nos últimos anos, a técnica de DMTA também tem despertado o interesse para a caracterização de pré-impregnados e compósitos estruturais de matrizes poliméricas aplicadas no setor aeronáutico. Uma das vantagens desta técnica é a possibilidade de determinação da T_g diretamente em pequenas barras ou vigas do material a ser analisado.

A técnica de DMTA apresenta sensibilidade de aproximadamente três ordens de grandeza superior à de uma técnica de análise térmica convencional como, por exemplo, DSC, TMA, etc. Esta característica é particularmente interessante para a determinação de T_g em compósitos, pois devido aos vários componentes presentes neste tipo de material torna-se difícil ou imprecisa a determinação da sua T_g utilizando-se, por exemplo, a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Vários estudos sobre a estabilidade térmica e/ou oxidativa e sobre o comportamento cinético de polímeros também têm sido realizados, essencialmente de polímeros fundidos e essenciais. Esses estudos têm sido realizados por termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A estabilidade térmica é um parâmetro de grande importância que deve ser tido em conta na seleção de polímeros, quer a aplicação seja a construção, uma peça técnica que vai ser submetida a temperaturas elevadas. Os mecanismos que explicam as referidas alterações são vários e é importante conhecê-los ao ponto de se poder prever as mudanças de estrutura e de características em função do tempo e da temperatura. O conhecimento dos mecanismos da degradação térmica ajudam a desenvolver materiais com melhor estabilidade térmica. Isto é particularmente importante para aplicações na área da

engenharia e da construção aeroespacial. A temperatura de estabilidade térmica (T_{sb}), que é definida como a temperatura onde se inicia a perda de massa.

A termogravimétrica pode ser usada simplesmente para determinar a temperatura de decomposição de diversos polímeros. Ou ainda, para realizar estudos específicos como por exemplo, estabilidade térmica de polímeros fundidos. A estabilidade térmica está ligada à flexibilidade da cadeia da seguinte forma: À medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as ligações intermoleculares. Quanto mais flexíveis forem as cadeias do polímero, mais facilmente adquirirão mobilidade translacional, iniciando o deslizamento de uma sobre outras.

O limite para degradação térmica situa-se no ponto em que as vibrações dos segmentos adquirem tal amplitude que rompem as ligações Inter atômicas. Cadeias mais rígidas resistirão a essas vibrações mais fortes e será preciso de uma temperatura mais alta para que ocorra degradação térmica. Uma propriedade que tem sido amplamente utilizada para prever a modificação das propriedades mecânicas destes materiais como uma função de temperatura é a temperatura de transição vítrea (T_g), um pseudo transição de segunda ordem que constitui um elevado parâmetro interessante de materiais amorfos e semicristalinos[49-50]. A transição vítrea base de temperatura é o aparecimento de movimento molecular coordenada representa a cadeia polimérica. Na região de temperatura de transição vítrea (T_g), o polímero amolece, o módulo de elasticidade cai três ordens de magnitude e o polímero torna-se semelhante a borracha [50]. A (T_g) é geralmente a primeira propriedade de nano compósito de ser determinado porque dá uma primeira ideia sobre a temperatura máxima que este novo material pode suportar.

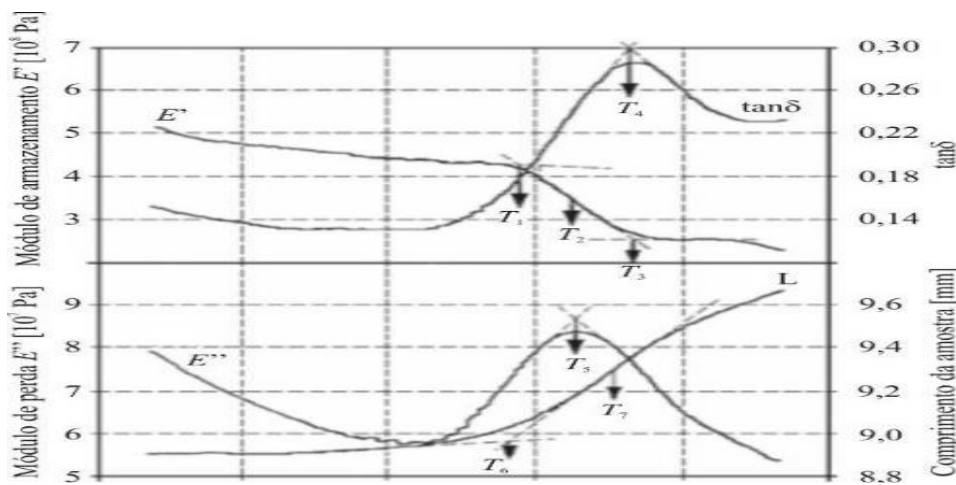


Figura 2.4.4 – Curvas obtidas numa análise de DMA, indicando as diferentes formas de se determinar o valor da T_g (figura adaptada da referência[46])

Na prática, segundo GIOLITO [51], a T_g pode ser calculada de diversas formas, como mostra a Figura 2.5.1. Pode ser calculada como sendo a temperatura onde se inicia a inflexão em E , normalmente chamada de temperatura de “onset” (T_1); como o ponto onde ocorre a inflexão em E , conhecida como “mid-point” (T_2); e mesmo como a temperatura onde termina essa inflexão, ou seja, o “end-point” (T_3), podendo também ser calculada como a temperatura onde ocorre o pico de $\tan\delta$ (T_4) ou o pico na curva do módulo de perda (T_5). A temperatura de transição vítrea pode ser calculada ainda como sendo a temperatura de início da inflexão da curva do comprimento (L) da amostra (T_6) ou seu ponto de inflexão (T_7).

2.4.5 Módulo de Elasticidade de Compósitos

O módulo de Young tem origem na energia de ligação entre os átomos do material e divide os materiais em aproximadamente duas grandes classes: os flexíveis e os rígidos; um material com um elevado valor do módulo de Young é um material rígido. As borrachas, polímeros e ‘espumas’ estão entre os materiais de menor módulo de elasticidade, enquanto que os materiais cerâmicos estão no outro extremo e constituem os materiais mais rígidos conhecidos [50-51]. Considerando-se que tanto a matriz como reforço estão sujeitos a mesma deformação que o material compósito, o módulo de Young (elasticidade) do compósito pode ser descrito como sendo uma função de módulo de elasticidade de cada um de seus constituintes e suas respectivas frações volumétricas [51].

Os módulos elásticos (Módulo de Young, módulo de cisalhamento e razão de Poisson) e o amortecimento de compósitos podem ser caracterizados com precisão com o equipamento de ensaio não destrutivo, tanto em temperatura ambiente quanto em função da temperatura e/ou do tempo de cura. O conhecimento dos valores exatos destas propriedades é fundamental para a otimização do emprego do material e também para a confiabilidade de simulações via elementos finitos. As caracterizações dos módulos elásticos e do amortecimento também são empregadas na engenharia de novas variações destes materiais. Os reforços fibrosos são usados para melhorar a rigidez e a resistência mecânica da matriz, além de conferir estabilidade dimensional e bom desempenho a temperaturas elevadas [52].

O módulo de Young é uma informação muito relevante. Ele representa a rigidez de um material, ou seja, sua resistência à deformação elástica. Com o uso de materiais compósitos busca-se um valor intermediário entre o módulo da carga (máximo possível) e o

da matriz. Por exemplo, o comportamento de um compósito utilizando fibras como carga, observa-se que o módulo de compósito está entre o da fibras e da matriz, outro fator importante é que após a fratura das fibras o módulo da matriz se torna superior ao do compósito [52-53]. Modelos numéricos e analíticos são ferramentas essenciais para o estudo das propriedades dos compósitos. Os modelos mais conhecidos para o módulo de elasticidade são os de Vogt (ou seja, elástico) e os de Reuss (ou seja, viscoso), baseados na regra das misturas. Pal. [53] estudou a aplicação desses modelos em materiais nano compósitos e verificou uma baixa adaptação dos dados ao modelo, propondo quatro novos modelos empíricos para a aproximação desses dados. Recentemente, o estudo de nano compósitos está tendo bons resultados com a simulação atômica. Através da dinâmica molecular, a interação de cada átomo é levada em conta para o cálculo das propriedades do compósito. Através desse método, muitos sistemas estão sendo mais bem entendidos. Entretanto, tal abordagem apresenta uma limitação computacional quanto ao número de átomos que podem ser simulados[54]. A deformação é função do tempo e da temperatura, portanto o módulo de Young será dependente do tempo e da temperatura. Nas figuras 2.4.5.1 e 2.4.5.2 abaixo demonstram o comportamento do Módulo de Young em relação a mudança de temperatura para um polímero amorfo linear.

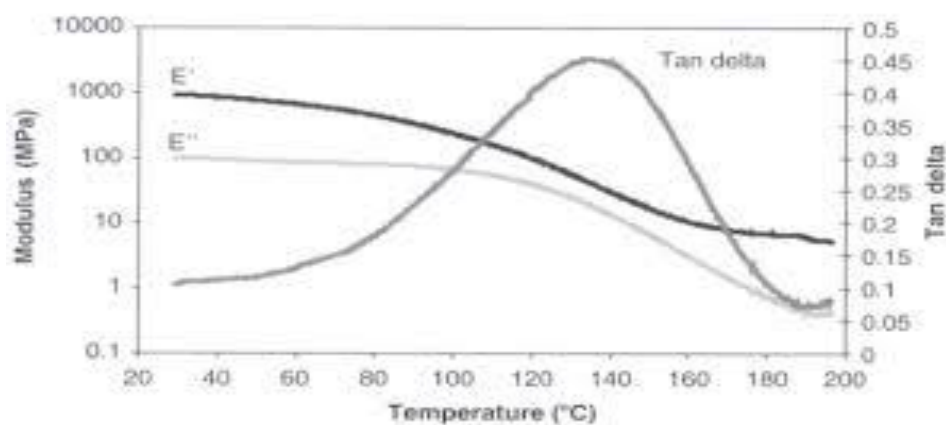


Figura 2.4.5.1- Dependência do valor do módulo em função da temperatura [16].

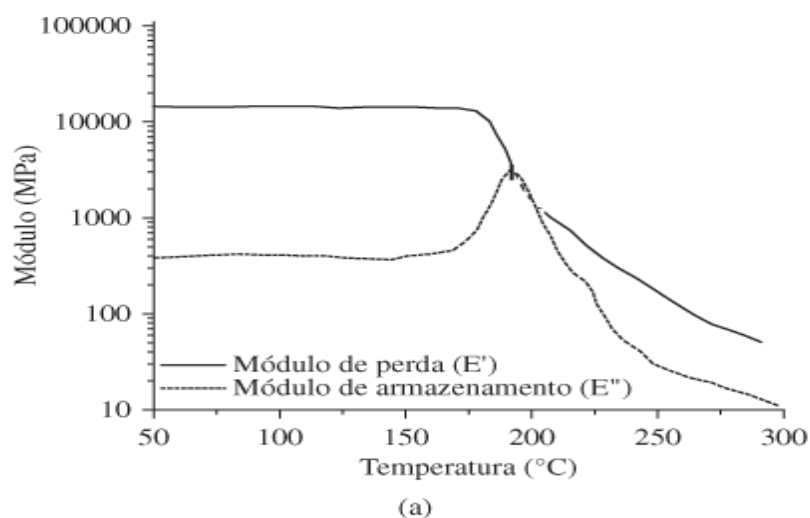


Figura 2.4.5.2: Módulo de Young versus temperatura [17]

A adição de nano partículas em um polímero amorfo leva a uma modificação na temperatura de transição vítrea e como resultado esperado deste efeito haverá alteração no comportamento mecânico do material compósito. Na figura acima observa-se que o Módulo de Young pode variar em fator de 1000 (MPa) quando a temperatura muda. O motivo para essa enorme alteração pode ser explicado pela influência das ligações cruzadas ou pela cristalização. 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. Esse modelo é uma predição que pode ser considerada como sendo quase correta apesar de não levar em consideração a presença de vazios e o efeito da interface pois o modelo considera uma interface perfeita entre a matriz e o reforço [53-54].

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Neste estudo, foram determinadas as T_g 's do adesivo M109, utilizando as técnicas DMA e TGA. Pretendemos também verificar se a temperatura de cura influenciava a T_g do adesivo. Assim, foram realizadas análises com amostras de adesivo obtidas para diferentes temperaturas de cura (cura à temperatura ambiente e a cura a 70°C). Os compósitos estudados possuem a mesma base, o DGEBA – Diglicidil-éter de Bisfenol A, uma resina epoxídica, produto da reação de sinterização bisfenol A com epicloridrina em presença de um catalisador básico.

Diglicidil Éter de Bisfenol A, modificado com diluente reativo fabricado pela empresa brasileira Epoxyfiber. As propriedades da resina e de nano compósitos são apresentadas na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1. Propriedades da Resina Epóxi [7] e Propriedades de nano partículas de TiO₂

PROPRIEDADES DA RESINA EPÓXI	PROPRIEDADES DE NANO COMPÓSITOS
Viscosidade a 25°C, μ (cP) 12000 – 13000	Morfologia Esférica
Densidade, ρ (kg/m ³) 1160	Densidade, ρ (kg/m ³) 3900
Temperatura de distorção ao calor (°C) 50	Tamanho da partícula 12

3.2 Método de fabricação de compósitos

As amostras foram fabricadas usando o polímero puro e adicionado de diferentes quantidades de nano partículas (1%, 2 %, 3%, 4% e 5% em peso) com a resina líquida. As amostras foram curadas a temperatura ambiente durante 24 horas, para posterior desmoldagem das amostras. Matriz de polímero e dióxido de Titânio de nano partículas foram utilizadas separadamente como enchimentos para compor os materiais nano compósitos utilizados neste estudo. As fontes de componentes de materiais compósitos são descritos como se segue:

O primeiro polímero empregado foi M109 (fornecida por Epoxyfiber), uma resina epóxi com base no éter de diglicidil de bisfenol A. A resina foi polimerizada por adição de um endurecedor de amina alifática numa porção de 25% em peso. Endurecedor FD 131.

As amostras foram fabricadas usando o polímero puro e adicionado de diferentes quantidades de nano partículas com a resina líquida. As frações do volume de nano partículas foram calculadas com base em dados de densidades fornecidas pelos fabricantes.

As nano partículas foram previamente secas à 120°C durante 24 horas antes da resina líquida ser adicionada. Após a mistura, o endurecedor foi adicionado e as misturas resultantes foram homogeneizadas manualmente e vertidas para os moldes. As amostras foram curadas a temperatura ambiente durante 24 horas. A desmoldagem das amostras ocorreu após as primeiras 24 horas, e manteve-se as amostras em um processo de pós-cura à temperatura ambiente durante 7 dias. Após esse período, as amostras foram preparadas para análise de TGA e DMA.

3.3 Técnica de caracterização e ensaios realizados

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

3.3.1 Ensaio de (TGA)

As análises por termo gravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Tarsus da NETZSCH, modelo TG – 209 F3, no Laboratório de Compósitos e Adesivos – LADES-CEFET/RJ, no intervalo da temperatura ambiente ($26^{\circ}\text{C} \pm 2$) até 500°C , com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e massa da amostra de acordo com as normas de ensaio termogravimétrico em aproximadamente de 5g. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio puro com fluxo de 50ml/min. A análise termogravimétrica é normalmente aplicada em materiais compósitos para estudar a estabilidade térmica e a degradação destes materiais. Esta técnica também pode ser usada para observar o envelhecimento e o conteúdo de água em polímeros. A temperatura de estabilidade em nano compósitos é definida como a temperatura no início da perda de massa. [54]

Ao utilizar a técnica termogravimétrica o peso da amostra é registrado continuamente com aumento da temperatura. 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 [55]

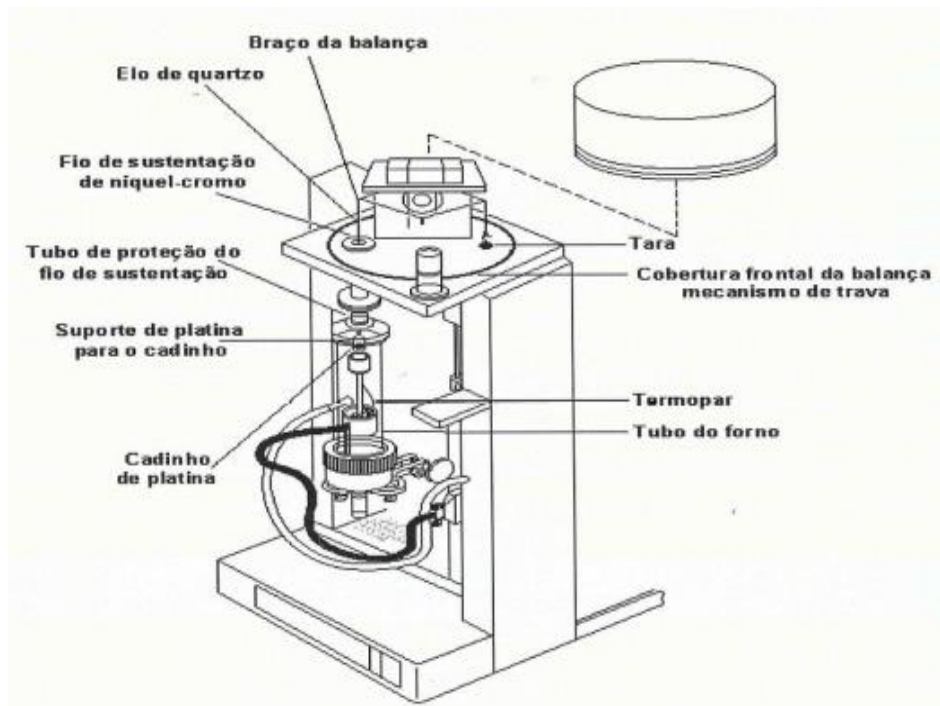


Figura 3.3.1 - Desenho detalhado de um instrumento de termo gravimetria [1]

3.3.2 Ensaio de (DMA)

As análises térmicas dinâmico-mecânicas foram realizadas no equipamento de DMA NETZSCH 242 D do Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise – RECAT-UFF. O equipamento foi operado no modo flexão em três pontos, a uma frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 5°C/min, intervalo de temperatura de 0 a 180°C e dimensões aproximadas das amostras de 45 x 10 x 4mm. Foram registrados gráficos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') de tangente de perda ($Tan \delta$) em função da temperatura como visto na página anterior (página 23, figura 2.4.3.2), comportamento de cada gráfico e a figura 3.3.2 (a) a seguir mostra as dimensões precisas de amostra usada durante o ensaio de análise de DMA.

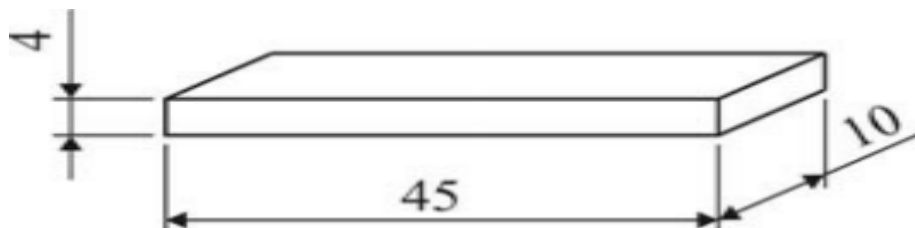


Figura 3.3.2 (a) – Dimensões (em mm) das amostras utilizadas no método DMA. [3]

O efeito de nano partículas em resinas epóxi e de poliéster sobre as propriedades mecânicas dinâmicas e a temperatura de transição vítrea do nano compósito e cada matriz puro foram observados por um analisador de DMA. Como ilustra a figura 3.3.2(b)abaixo.

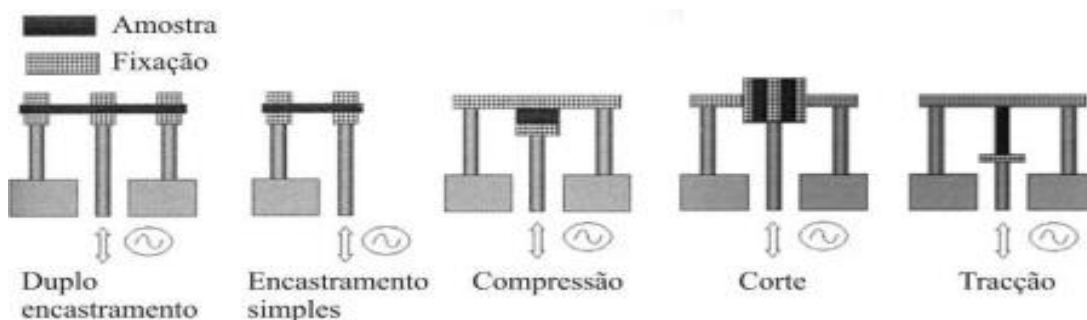


Figura 3.3.2 (b)– Tipo de carregamentos que se podem encontrar em aparelhos de DMA [3].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Termo gravimetria e ensaios dinâmico-mecânicos em uma vasta gama de temperaturas foram realizados para observar as mudanças estruturais, físicas e mecânicas dos polímeros e dos nano compósitos. A temperatura de transição vítrea medida por TGA mostrou que, com o aumento de nano partículas de carregamento, a T_g dos nano compósitos aumenta linearmente até que a T_g mais elevada observada para 2% de TiO_2 em volume. Após este ponto, ele começa a diminuir, com valores ainda mais elevados do que o medido por epóxi puro.

A T_g está relacionada com as regiões amorfas dos polímeros e, em nível molecular, pode ser interpretado em termos de viabilidade de movimento molecular, sendo resultado do rearranjo em larga escala dos segmentos de cadeias poliméricas. Portanto, no nível molecular, abaixo da T_g as cadeias poliméricas não possuem energia interna suficiente para se deslocarem uma em relação às outras. Com o aumento da temperatura, o espaço que não é ocupado pelas moléculas do polímero, chamado de volume livre, torna-se maior. Tal fato possibilita o movimento molecular, ocasionando mudanças nas propriedades do polímero, que ocorre na T_g .

4.1 Resultados de TGA

Esta observação é uma consequência do efeito de restrição no movimento segmentar causada pelas nano partículas e sua interação com a matriz. A tabela 4.1 fornece a temperatura de estabilidade térmica e informações a respeito da massa residual de ensaios de TGA para cada percentual de nano compósito de TiO_2 adicionado.

Tab.4.1 Resultados de TGA dos nano compósitos/ Resina Epóxi com nano compósitos de TiO_2

Frações volumétricas (%)	Resina Epóxi pura	Ponto 1% De TiO_2	Ponto 2% De TiO_2	Ponto 3% De TiO_2	Ponto 4% De TiO_2	Ponto 5% De TiO_2
Tsb (°C)	338,1	336,3	339,0	335,7	325,4	333,8
Massa Residual (%)	25,0	20,06	35,6	10,5	36,6	25,9
Desvio Padrão	26,16	13,7	29,53	26,36	12,47	15,31

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. Desta forma, visando uma garantia na confiabilidade dos dados obtidos eliminando assim possíveis perturbações do meio que possam ter ocorrido durante o ensaio ou até mesmo para identificar se a parte da amostra não sofreu alguma falha durante o processo de cura no momento da fabricação dos moldes. As curvas referentes aos ensaios de TGA e DMA geradas pelos equipamentos estão disponíveis no Apêndice. Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas obtidas na análise termogravimétrica realizada para a resina epóxi pura, assim como para os diferentes percentuais de nano compósitos de TiO_2 adicionados. Com a ideia de facilitar à análise e interpretação das informações geradas, alguns dados foram removidos da curva da figura e foram inseridos na Tabela 4.1. A curva original com todas as informações necessárias se encontra no Apêndice.

A adição de nano partículas de TiO_2 não apresentou variações significativas na temperatura de estabilidade térmica do polímero (permanecendo em torno de 338°C) para a maioria das amostras analisadas, durante o processo para que uma boa qualidade das forças de adesão entre as cadeias poliméricas e as nano partículas de TiO_2 sejam bem definidas. Analisando as informações da Tabela 4.1 observou-se que a amostra que contém 2% de nano compósitos de TiO_2 apresentou a maior temperatura (339°C) de estabilidade térmica em comparação com as demais amostras. Vale ressaltar também que a amostra constituída por 2% de nano partículas de TiO_2 apresentou também o valor percentual de massa residual de 35,6%, o valor que está próximo ao valor de 36,6% que foi obtido na amostra contendo 4% de nano compósitos de TiO_2 , essa amostra apresentou o maior percentual de massa residual. Além disso, a diminuição da estabilidade térmica do material é esperado devido à baixa qualidade de forças de adesão, que é responsável para retardar a degradação da cadeia de polímero. O alto valor da massa residual é uma consequência da adição de nano partículas, uma vez que TiO_2 não apresentou temperatura de degradação sob a faixa de temperatura estudada.

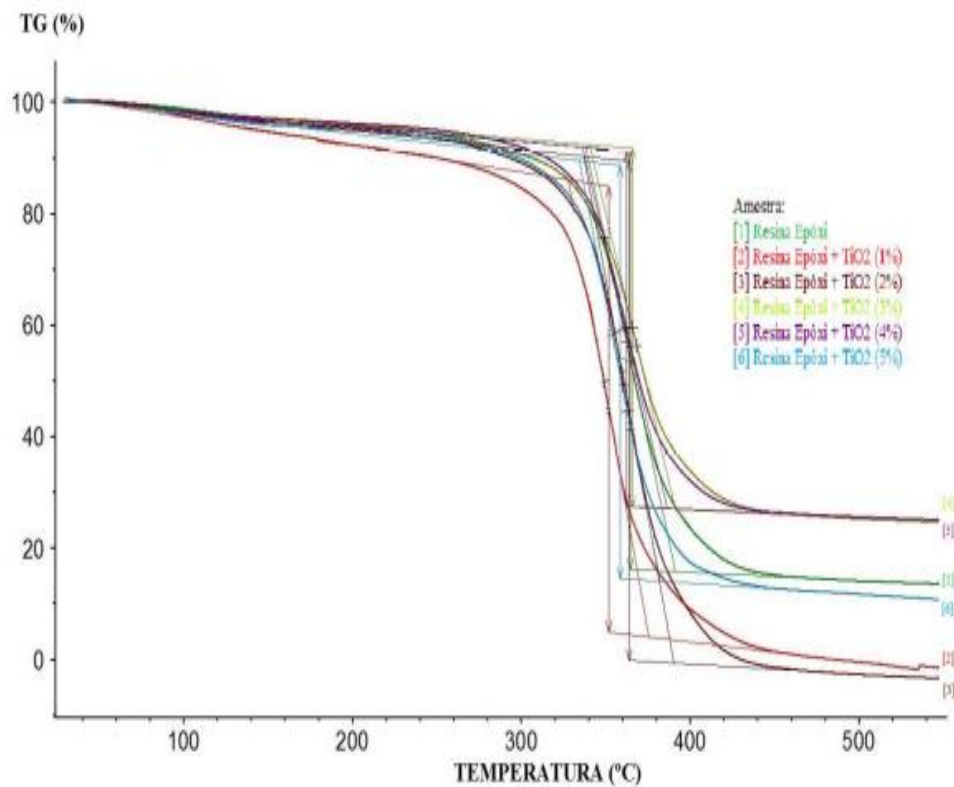


Figura 4.1: Curvas Termogravimétricas [11]

4.2 Resultados de DMA

Analisando os cálculos feitos por cada amostra, constatou-se que a fração de volume de 2% apresentou o melhor resultado para este nano compósito. Deste modo, o efeito da fração em volume de nano partículas parece ser uma consequência da nano partícula da aglomeração. As interações físico-químicas diminuem do sistema nano-enchimento / polímero. As interações interfaciais entre epóxi e diminuição de dióxido de titânio com as forças de van der Waals atraem as nano partículas. Concluindo, a análise dinâmico mecânica mostrou que a nano partícula de TiO_2 aumentou a temperatura de degradação inicial em aproximadamente 70°C. Embora a resina epóxi e TiO_2 apresentarem pequenas forças de ligação, a interação entre as cadeias de polímero e de nano partículas de dióxido de titânio também contribuem para o elevado valor de massa residual para os nano compósitos, como pode ser visto na figura 4.2. (a). Por este motivo pode se pressupor

que ocorrerá o decréscimo da temperatura de transição vítrea para adições maiores que 5% de nano compósitos de TiO_2 .

Na Figura 4.2(b) são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento E' mensuradas por análise de DMA para as amostras produzidas, das quais foram aferidas a relação de dependência do módulo de elasticidade de armazenamento com a temperatura.

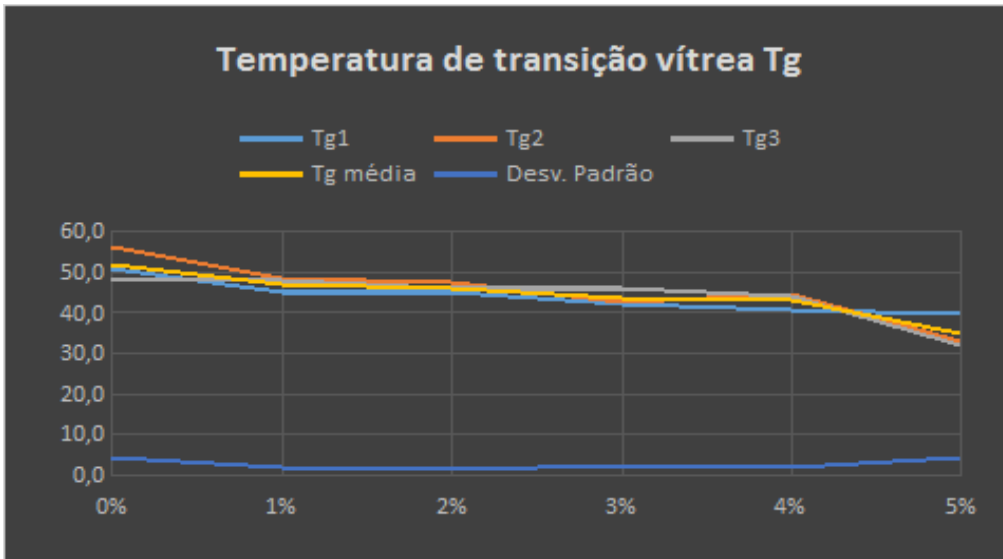


Figura 4.2. (a) Curvas de Temperatura de transição medidas por análise de DMA

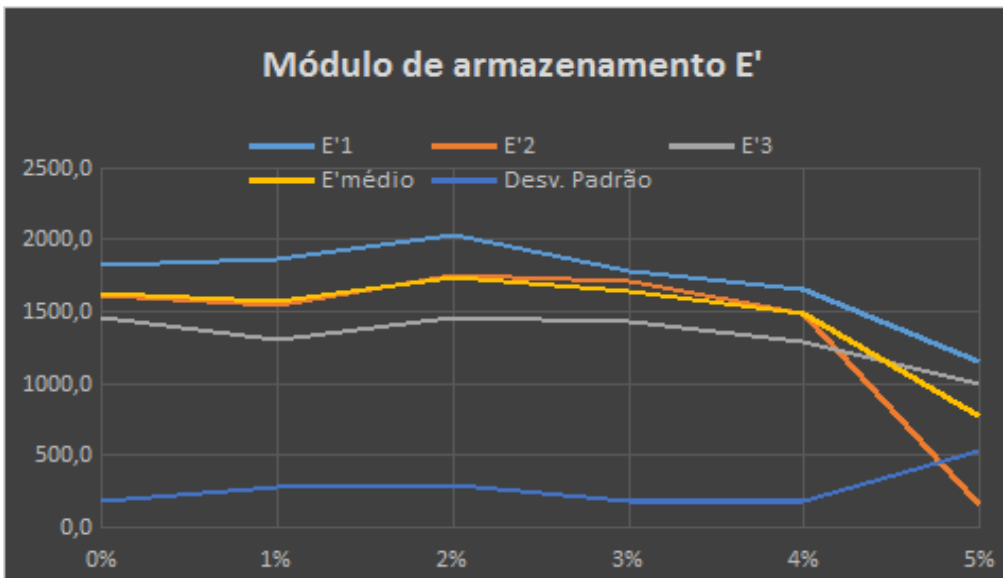


Figura 4.2. (b) Curvas de Módulo d'armazenamento medido por análise de DMA

Na tabela 4.2 São apresentados o módulo de Young e a temperatura de transição vítrea

Fração Volum. (%)	$T_{gmédia}$ (°C)	Desv.Pad $T_{gmé}$	$E'_{médio}$ (MPa)	Desv.Pad $E'_{méd}$
Resina Pura	52	3,1	1627,3	181,4
1% de TiO_2	47,3	1,8	1564,7	278,1
2% de TiO_2	46,1	1,3	1743,3	290,5
3% de TiO_2	43,6	2,0	1640,9	182,5
4% de TiO_2	43,2	2,0	1477,9	183,7
5% de TiO_2	34,9	4,2	762,2	529,5

Observou-se que um valor máximo de $T_{gmédia}$ (52°C) ocorreu na amostra contendo 0% de nano compósitos de TiO_2 , ou seja, a resina epóxi pura sem adição de nenhum nano compósitos de TiO_2 . Entretanto, a composição de 2% de nano compósitos de TiO_2 apresentou o maior valor de módulo de elasticidade de armazenamento médio, porém com uma leve redução do módulo de Young para algumas maiores adições de carga. Na tabela 4.2 os valores mais baixos de módulo de elasticidade e de temperatura de transição vítrea médios foram obtidos para o percentual de 5% de adição de nano compósitos de TiO_2 . O baixo desempenho, no caso de $T_{gmédia}$ (34,9°C) 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 nano compósitos e a resina. Já para o $E'_{médio}$ (762,2MPa) o resultado obtido estaria relacionado ao fenômeno de aglomeração dos nano compósitos. Vale ressaltar que para confirmar essas hipóteses seria necessário utilizar um microscópio eletrônico de varredura.

5 CONCLUSÃO

Diversos estudos experimentais e teóricos sobre as propriedades mecânicas micro e nano compósitos foram realizadas, mas tem havido poucos estudos sobre as propriedades termomecânicas destes materiais. O estudo da influência de nano partículas nas propriedades termomecânicas de nano compósitos foi o objetivo deste trabalho.

De acordo com o presente trabalho, foi possível observar que as amostras analisadas apresentaram excelentes resultados, com baixo percentual de nano compósitos de TiO_2 .

De todas as composições analisadas os resultados obtidos para a adição de 2% de nano compósitos 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.

PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Todo projeto não é perfeito, sempre existe uma falha. Assim dito, eu limitei por aqui com esses resultados obtidos por meio de experimentos. Peço com muita humildade aos leitores, quem gostaria de aprofundar sobre esse assunto sejam bem-vindos (a).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DE SOUZA, Juliana Primo Basílio; Análise Termomecânicas de Nano compósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Nano partículas de Óxidos Metálicos; Tese de D.C; Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2014.

[2] MERAD L.; BENYOUCEF B.; ABADIE M.J.M; CHARLES J.P.; “Characterization and Mechanical Properties of Epoxy Resin Reinforced with TiO₂ Nanoparticles”, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 6, pp. 205-209, Medwell Journals, 2011.

[3] IKRAM, A. Al-Ajaj; MUHANNAD, M. Abd; HARITH, I. Jaffe; “Mechanical Properties of Micro and Nano TiO₂/Epoxy Composites”, *International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering (IJMMME)*, Volume 1, Issue 2, ISSN 2320–4060, 2013.

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

[5] B. Wetzel, F. Hauptert, M.Q. Zhang, Epoxy Nano composites with high mechanical and tribological performance, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2055–2067.

[6] J. Cho, M.S. Joshi, C.T. Sun, Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1941–1952.

[7] R.A. Vaia, T.B. Tolle, G.F. Schmitt, D. Imeson, R.J. Jones, Nano science and nanotechnology: materials revolution for the 21st century, *SAMPE J.* 37 (2001) 4–31.

[8] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Nano composites in context, *Compos. Sci. Technol. Rev.* 65 (2005) 491–516.

[9] B. Wetzel, F. Hauptert, K. Friedrich, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, Impact and wear resistance of polymer nano composites at low filler content, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1919–1927.

[10] C.B. Ng, L.S. Schadler, R.W. Siegel, Synthesis and mechanical properties of TiO₂–epoxy Nano composites, *Nanostructure. Mater.* 12 (1999) 507–510.

- [11] H. Mahfouz, M.F. Uddin, V.K. Rangari, M.C. Saha, S. Zain Uddin, S. Jeelani, High strain rate response of sandwich composites with Nano phased cores, *Appl. Compos. Mater.* 12 (2005) 193–211.
- [12] B. Wetzel, *Mechanische Eigenschaften Von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und Keramischen Nanopartikeln*, Dissertation (PhD thesis), Institut fuer Verbundwerkstoffe, Kaiserslautern, 2006.
- [13] M. Pohl, *Benetzen und Dispergieren Nativer und Gezielt Agglomerierter Pyrogener Oxidischer Partikel*, Dissertation (PhD thesis), Cuvillier Verlag, Göttingen, 2006.
- [14] J. Winkler, Nanopigmente dispergieren, warum die zerteilung von nanopartikeln in rührwerkskugelmühlen feinste mahlperlen erfordert, *Farbe und Lack* 2 (2006) 35–39.
- [15] L.R. Xu, V. Bhamidipati, W.H. Zhong, J. Li, C.M. Lukehart, E. Lara-Curzio, K.C. Liu, M.J. Lance, Mechanical property characterization of a polymeric nanocomposite reinforced by graphitic nanofibers with reactive linkers, *J.Compos. Mater.* 38 (2004) 1563–1582.
- [16] C. Sauter, M.A. Emin, H.P. Schuchmann, S. Tavman, Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and deagglomeration of nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 517–523.
- [17] H. Schuchmann, T. Danner, Emulgieren: mehr als nur zerkleinern, *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004) 364–375.
- [18] S.J. Doktycz, K.S. Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science* 247 (1990) 1067–1069.
- [19] T. Prozorov, R. Prozorov, K.S. Suslick, High velocity interparticle collisions driven by ultrasound, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13890–13891.
- [20] K.S. Suslick, Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439–1445.
- [21] M. Pohl, S. Hogeckamp, N.Q. Hoffmann, H.P. Schuchmann, Dispergieren und desagglomerieren mit ultraschall, *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004) 392–396.
- [22] U. Teipel, I. Mikonsaari, Größenreduktion partikulärer materialien durch ultraschall, *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003) 893–897.

- [23] S.C. Zunjarrao, R. Sriraman, R.P. Singh, Effect of processing parameters and clay Volume fraction on the mechanical properties of epoxy–clay Nano composites, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2219–2228.
- [24] H. Miyagawa, L.T. Drzal, J.A. Carsello, Intercalation and exfoliation of clay nanoplatelets in epoxy-based nanocomposites: TEM and XRD observations, *Polym. Eng. Sci.* 46 (4) (2006) 452–463.
- [25] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry, The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [26] D.H. Trevena, *Cavitation and Tension in Liquids*, Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [27] S.D. Burnside, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1597–1600.
- [28] S.S. Park, N. Bernet, S. de La Roche, H.T. Hahn, Processing of iron oxide–epoxy vinyl ester nanocomposites, *J. Compos. Mater.* 37 (2003) 465–476.
- [29] R.D. West, V.M. Malhotra, Rupture of nanoparticle agglomerates, formulation of Al₂O₃–epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: effects on the structural and mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 46 (4) (2006) 426–430.
- [30] H. Mahfuz, M.F. Uddin, V.K. Rangari, M.C. Saha, S. Zain Uddin, S. Jeelani, High strain rate response of sandwich composites with Nano phased cores, *Appl. Compos. Mater.* 12 (2005) 193–211.
- [31] H. Xia, Q. Wang, Preparation of conductive polyaniline/nanosilica particle composites through ultrasonic irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1811–1817.
- [32] A. Yasmin, J.J. Luo, I.M. Daniel, Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1182–1189.
- [33] B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 622–628.
- [34] ASTM D 3418-12. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (2012).

[35] Gracia-Fernández, C., Gómez-Barreiro, S., López-Beceiro, J., Tarrío Saavedra, J., Naya, S. and Artiaga, R., 2010. "Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and DSC". *Polymer Testing*, Vol. 29, pp. 1002–1006.

[36] Kawaguchi T, Pearson R (2003) The Effect of Particle-matrix Adhesion on the Mechanical Behavior of Glass Filled Epoxies: Part 1. A Study on Yield Behavior and Cohesive Strength. *Polym.* 44:4229-4238.

[37] Soares B, Silva A, Sollymossy A, Braga R, Duchet J (2013) Assessing the Nanoscale Structure of Clay Epoxy Nanocomposites by Tuning the Physicochemical and Processing Conditions. *App. Clay. Sci.* 83-84:244-252.

[38] Kango S, Kalia S, Celli A, Njuguna J, Habibi Y, Kumar R (2013) Surface modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-inorganic Nanocomposites – A review. *Prog. Pol. Sci.* 38:1232-1261.

[39] Luo, J. and Daniel, I.M., 2003. "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites". *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 1607-1616.

[40] Mansour Sh A (2013) Study of Thermal Stabilization for Polystyrene/Carbon Nanocomposites via TG/DSC Techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 112:579–583.

[41] Shiqiang D, Meng H, Lin Y (2007) Temperaturedependent Elastic Moduli of Epoxies Measured by DMA and Their Correlations to Mechanical Testing Data. *Polym. Test.* 26:803–913.

[42] Peterson J D, Vyazovkin S, Wight C A (2001) Kinetics of the Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly (propylene). *Macromol. Chem. Phys.* 202:775–784.

[43] Garcia-Fernández C, Gómez-Barreiro S, López- Beceiro J, Tarrío Saavedra J, Naya S, Artiaga R (2010) Comparative Study of the Dynamic Glass Transition Temperature by dma and dsc. *Polym. Test.* 29:1002–1006.

[44] Sperling L H (2006) Introduction to Physical Polymer Science. New York: John Wiley and Sons.

[45] Sudirman, Anggaravidya M, Budiantoa E, Gunawan I (2012) Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite. *Procedia. Chem.*4:107–113.

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

[47] Zabihi O, Aghaie M, Zare K (2013) Study on a Novel Thermoset Nanocomposites form DGEBA-Cycloaliphatic Diamine and Metal Nanoparticles. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111:703-710.

[48] 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.

[49] Paiva, J. M. F.; Costa, M. L.; Rezende, M. C. - *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 45, p.1-8 (2006).

[50] 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.

[51] 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.

[52] 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.

[53] 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.

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

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

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

[57] DAMBOURNET Damien; BELHAROUAK, Ilias e AMINE Khalil.; “Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties”, *Chemistry of Materials*.

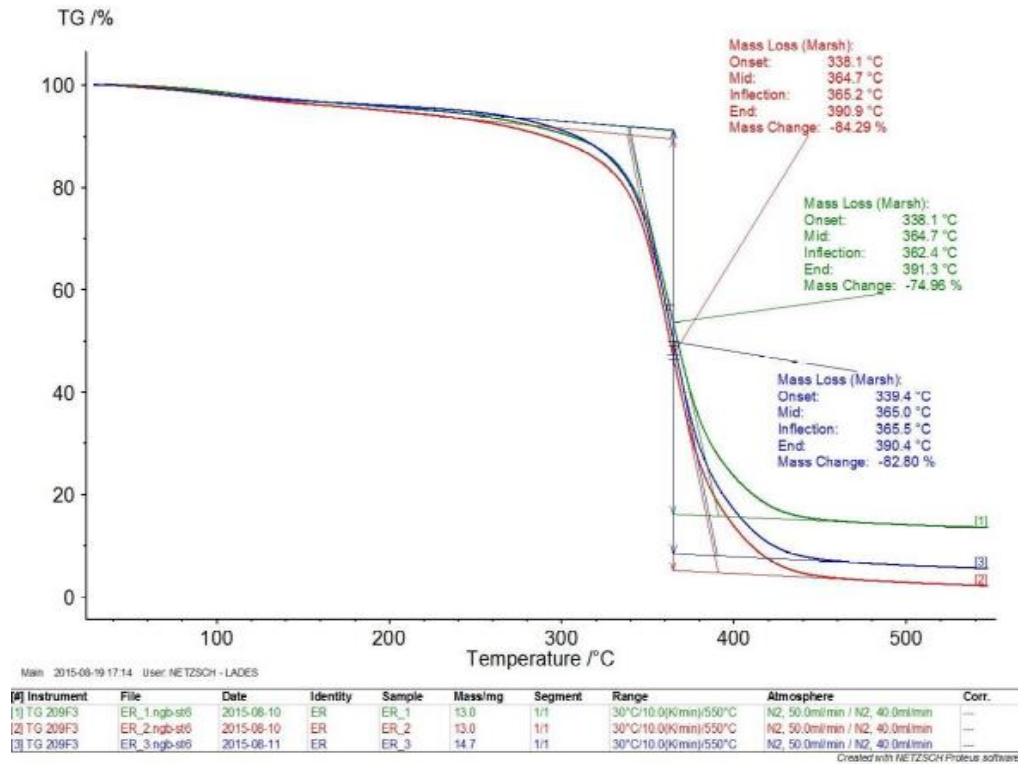
[58] Hatakeyama, T. Quinn, F.X. “Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science”, John Wiley & Sons, England (1994).

[59] Mayer, S.; Cândido, G. M.; Rezende, M. C. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 13, n.3, p.147-153 (2003).

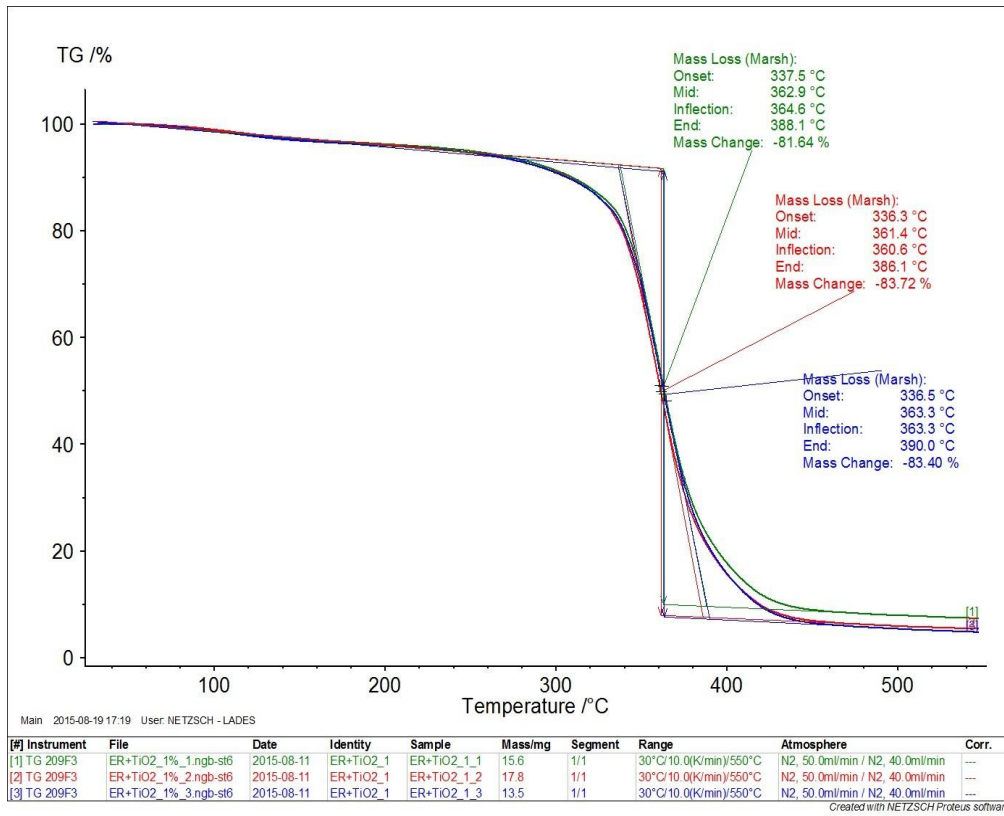
[60] Courter, J. L. - “*Thermal Analysis*”, in: Composites. Engineered Materials Handbook, Metals Park, and section 11, OH: ASM, v.1 (1987).

7 APÊNDICE.

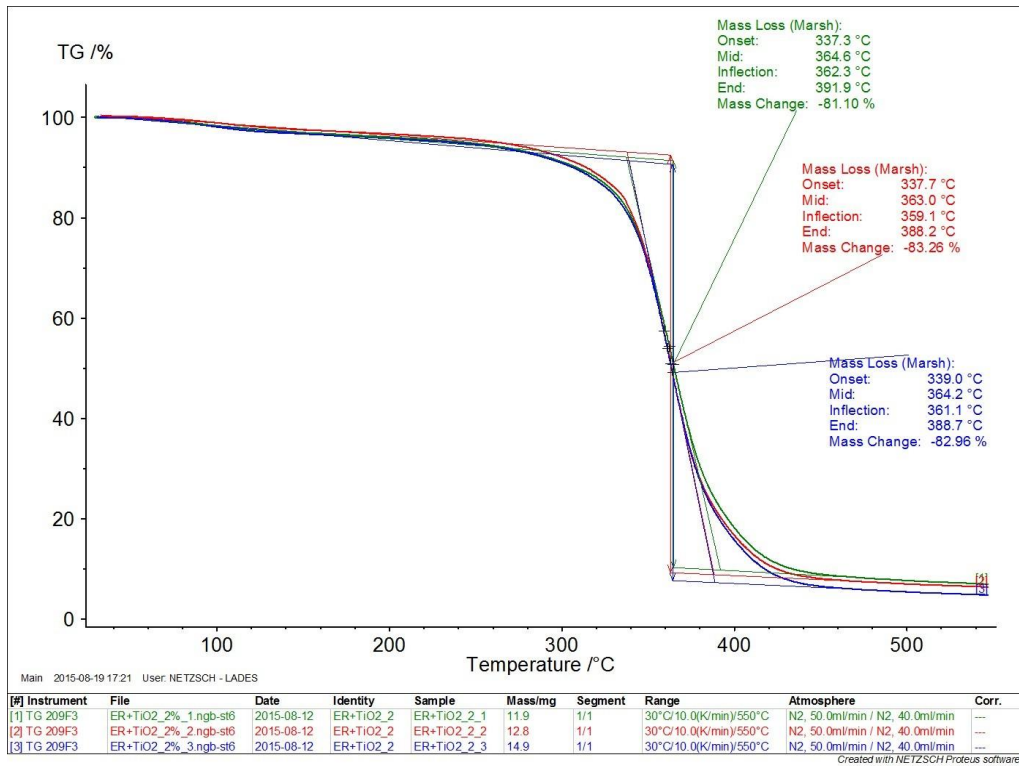
Análise Termogravimétrica



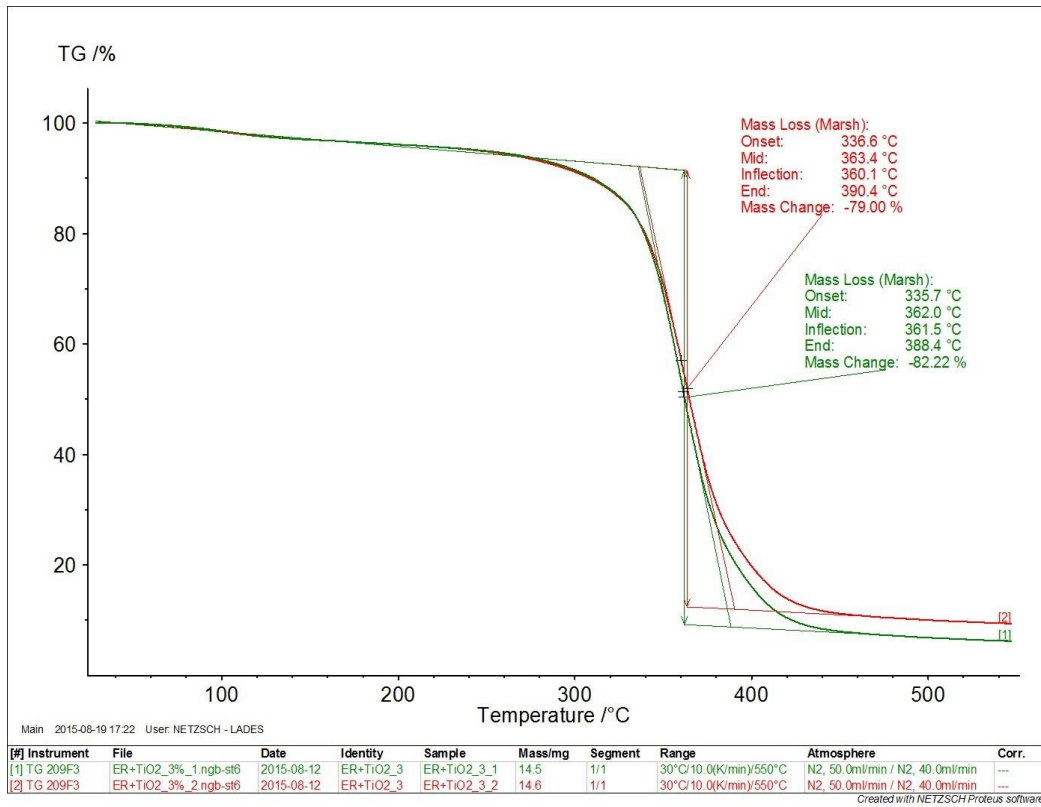
Resina Epóxi Pura



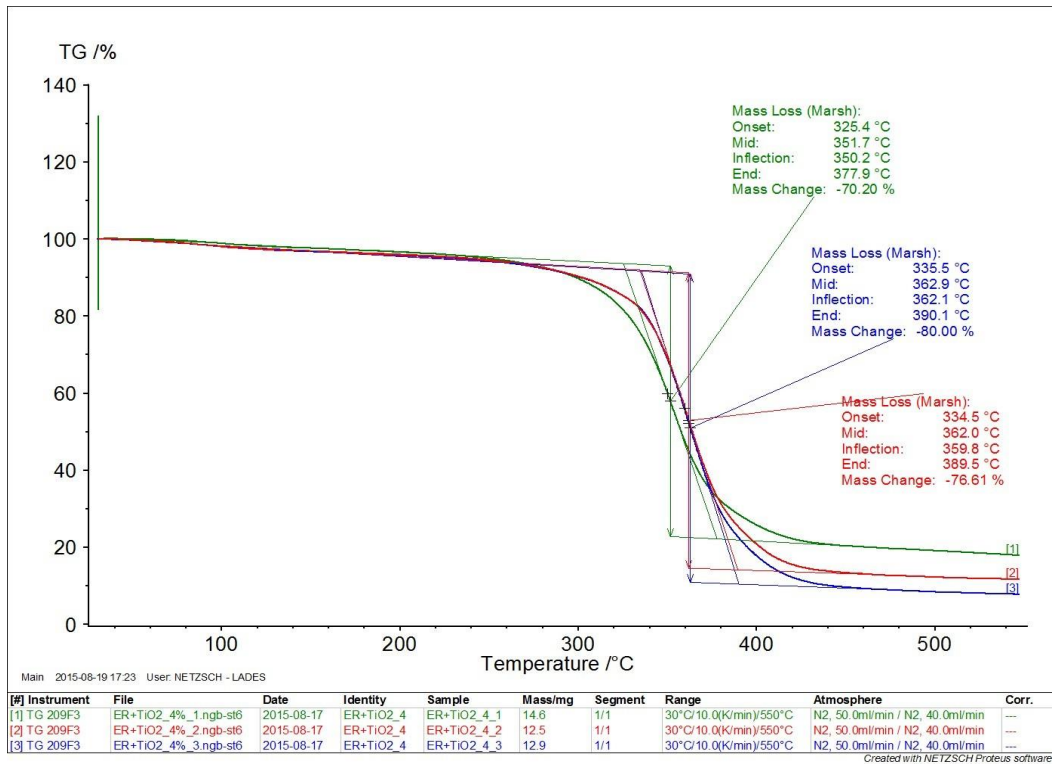
Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO2 (1%)



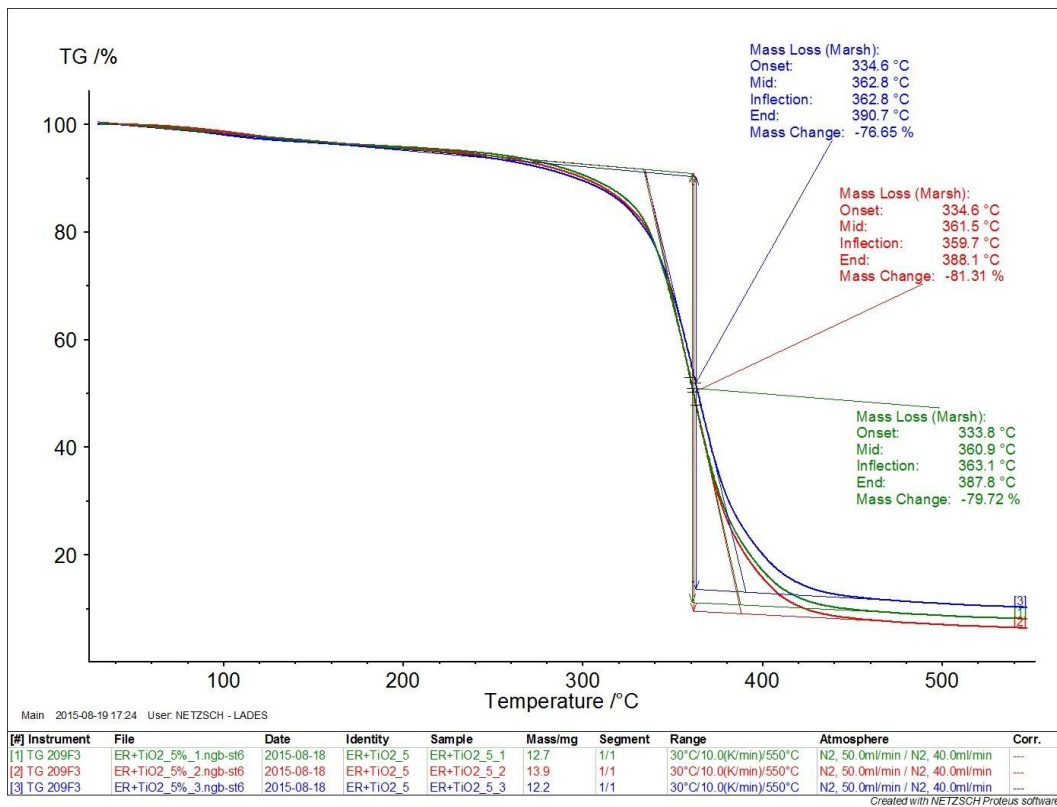
Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO2 (2%)



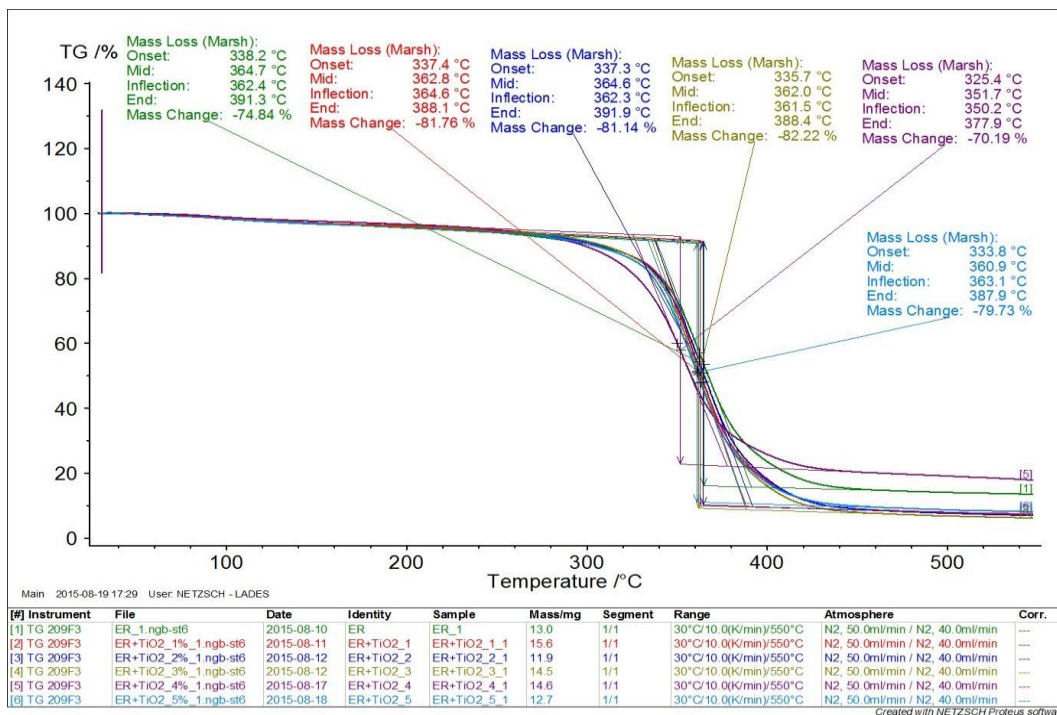
Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO2 (3%)



Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO2 (4%)

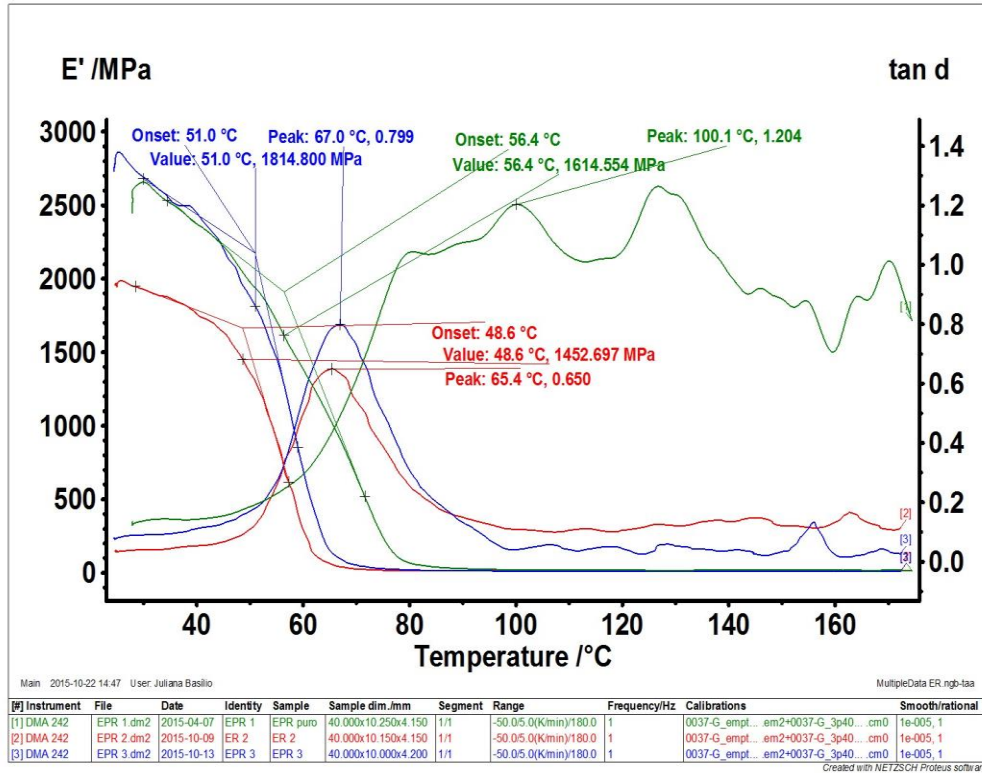


Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (5%)

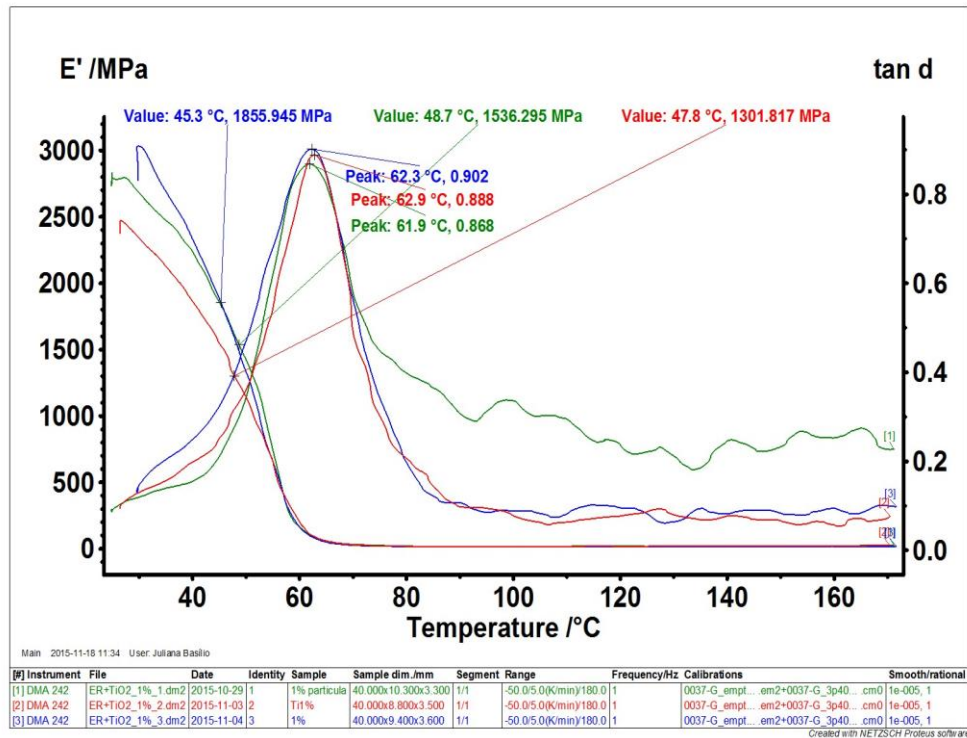


Dados múltiplos

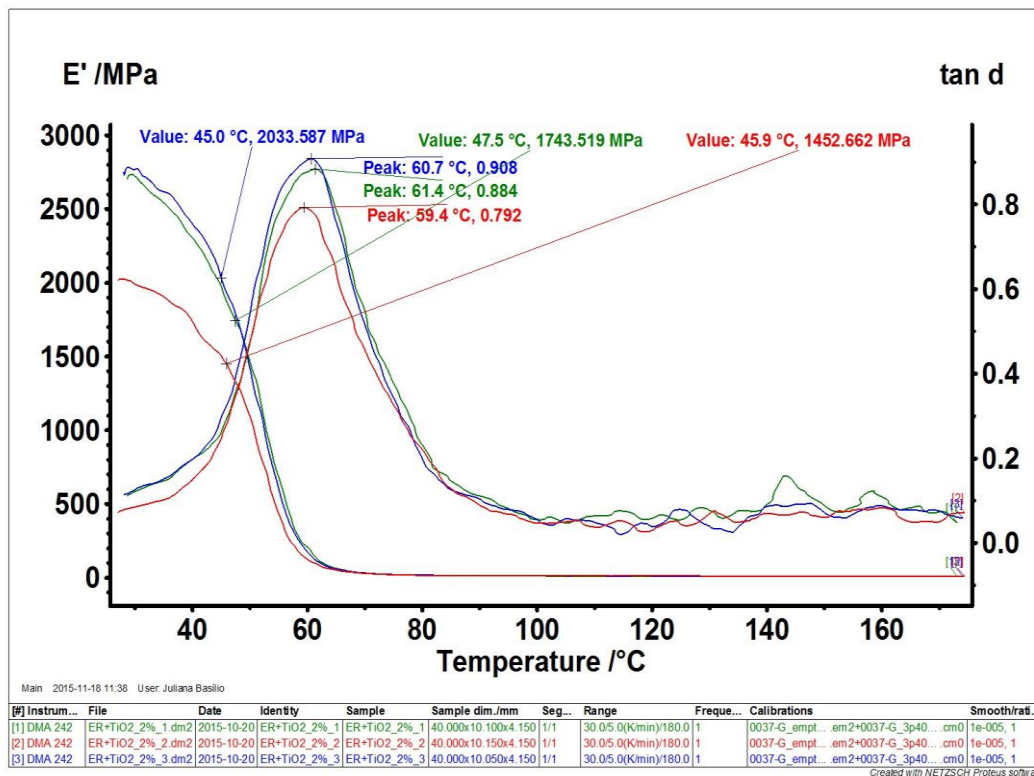
Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

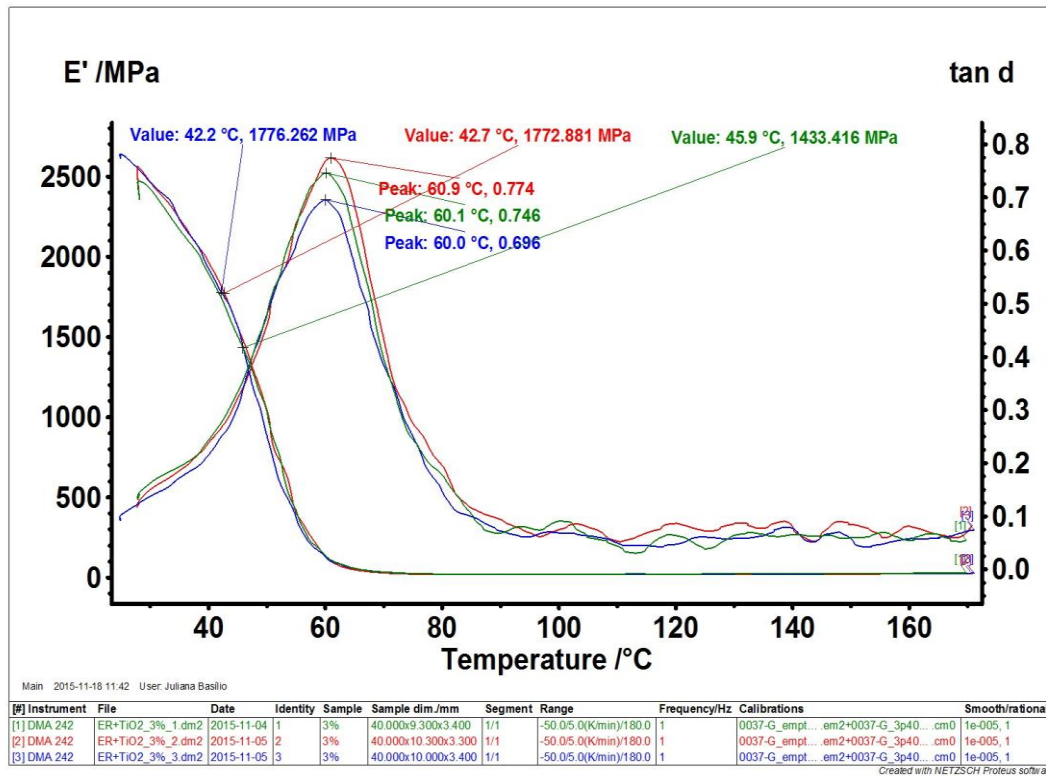


Resina Epóxi Pura

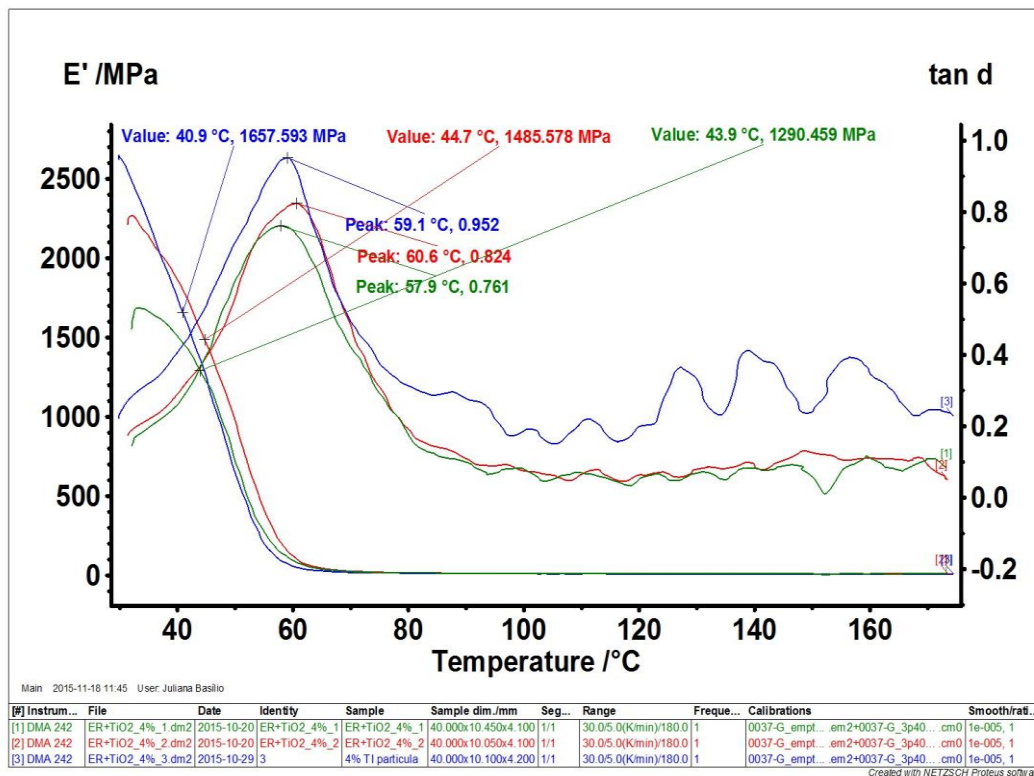


Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (1%)

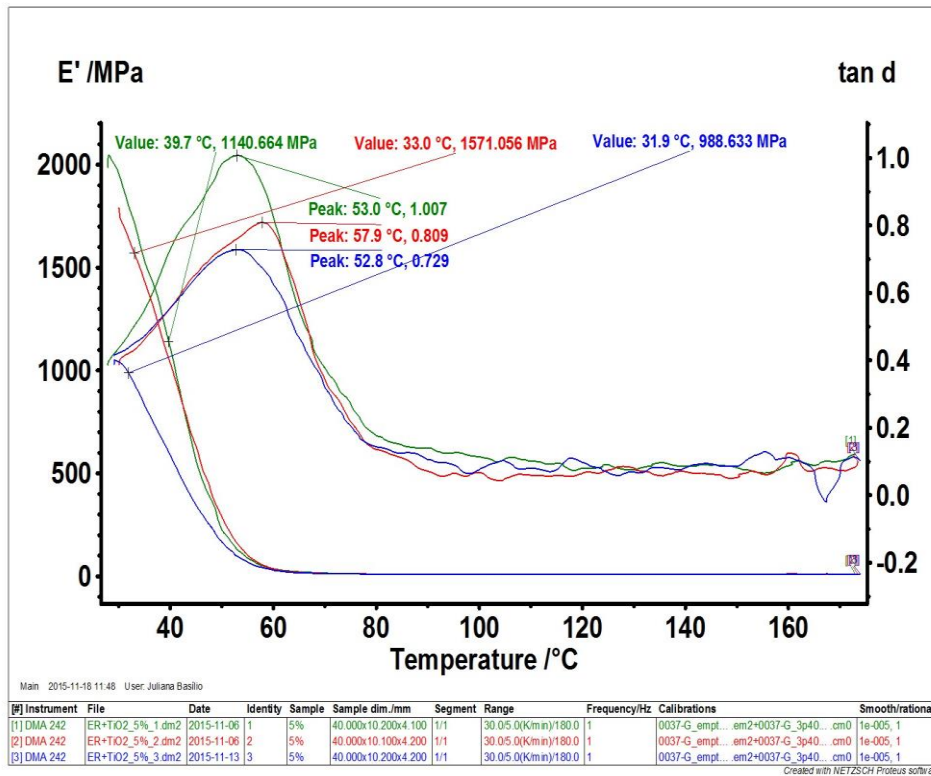
Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (2%)



Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (3%)



Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (4%)



Resina Epóxi + Nano compósitos de TiO₂ (5%)