

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Natália Fernandes Perdigão

**AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM
NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI COM NANOTUBOS DE CARBONO, ÓXIDO DE
GRAFENO E CARBONATO DE CÁLCIO**

Belo Horizonte - MG
2021

Natália Fernandes Perdigão

**AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM
NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI COM NANOTUBOS DE CARBONO, ÓXIDO DE
GRAFENO E CARBONATO DE CÁLCIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Coorientador: Vinícius Gomide de Castro.

P433a Perdigão, Natália Fernandes.
Avaliação da temperatura de transição vítrea em nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono, óxido de grafeno e carbonato de cálcio [recurso eletrônico] / Natália Fernandes Perdigão. - 2021.
1 recurso online (111 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.
Coorientador: Vinícius Gomide de Castro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndice: f.108-111.
Bibliografia: f. 19-53.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Carbonato de cálcio - Teses.
3. Nanotubos de carbono – Teses. 4. Óxido de grafeno - Teses.
5. Resinas epóxi – Teses. I. Silva, Glaura Goulart. II. Castro, Vinícius Gomide de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DA 289ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Às dezesseis horas do dia 30 de novembro de 2021, por videoconferência, foi dado início à defesa de dissertação de Mestrado da aluna **Natália Fernandes Perdigão**, intitulada: **“Avaliação da temperatura de transição vítrea em nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono, óxido de grafeno e carbonato de cálcio”**. A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard (DEQ/UFMG), Profa. Dra. Elionai Cassiana de Lima Gomes (DQ/UFMG), Me. Vinicius Gomide de Castro (CTNano/UFMG), Coorientador, e Profa. Dra. Glaura Goulart Silva (DQ/UFMG), Orientadora. Após a apresentação do trabalho pela mestranda, a professora orientadora, Presidente da sessão, passou a palavra aos membros da banca para que procedessem aos comentários e à arguição da aluna. Terminada essa etapa, os examinadores se reuniram sem a presença da aluna para deliberação e expedição do resultado final. A dissertação foi **APROVADA** pelos membros da banca e o resultado final foi comunicado publicamente à aluna. Para fazer jus ao título de Mestre em Engenharia Química, a versão final da dissertação, devidamente conferida pela orientadora, deverá ser entregue na Secretaria do PPGEQ dentro do prazo de 60 (sessenta) dias, a partir da data da defesa, de acordo com o previsto no Regulamento do Programa, art. 56, § 2º. Após a entrega do exemplar definitivo, o resultado será homologado pelo Colegiado do Programa, conferindo título de validade nacional à aprovada. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a sessão, da qual foi lavrada a presente ata que será assinada pelos membros da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 30 de novembro de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 30/11/2021, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Gomide de Castro, Usuário Externo**, em 30/11/2021, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor do Magistério Superior**, em 30/11/2021, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elionai Cassiana de Lima Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 30/11/2021, às 18:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1057907** e o código CRC **320EEA38**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Glaura Goulart por sua brilhante orientação, sendo sempre uma pessoa muito compreensiva, talentosa e inspiradora.

Agradeço ao Vinícius Gomide de Castro pela constante disponibilidade, pelo apoio e por sua inteligente contribuição científica.

Agradeço à minha família, em especial minha mãe, pai e irmã, Miralva, Helvécio e Luiza, que sempre me incentivaram e apoiaram nesta caminhada.

Agradeço ao meu namorado, Erick Oliveira, que também me incentivou e deu grande suporte emocional durante esta jornada.

Agradeço ao Grupo de Materiais Poliméricos, em especial ao Felipe Medeiros, ao Jesús Nuncira, à Taíza Maria, ao Felipe Ferreira e à Ana Luiza pelo apoio nas pesquisas, ajuda em momentos de dificuldades e contribuição ao meu conhecimento.

Também agradeço ao Laboratório de Nanomateriais do CTNano/UFMG pelo fornecimento dos nanomateriais utilizados, e aos profissionais do Centro de Microscopia, pelas imagens de microscopia eletrônica.

Agradeço aos demais membros do CTNano pela ótima convivência, contribuições científicas e apoio, facilitando enormemente os trabalhos.

Agradeço aos membros da banca, Manuel Houmard e Elionai Cassiana, pela disponibilidade e melhorias propostas para o trabalho.

E, por fim, agradeço imensamente a todos os meus amigos da Engenharia Química, da Química, do Ensino Médio e da vida, que foram um suporte e conforto nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais e à minha irmã,
Miralva, Helvécio e Luíza.

“E aqueles que foram vistos dançando
foram julgados insanos por aqueles que não
podiam escutar a música.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

A transição vítrea (T_g) de sistemas baseados em epóxi é seu principal evento térmico, associado tanto à estrutura do material quanto sua faixa de aplicação. Variações na T_g de nanocompósitos de epóxi têm sido apresentadas na literatura científica, com uma variabilidade muito grande de valores. Neste trabalho foram produzidos quatro tipos de sistemas nanocompósitos, cada um aditivado com um distinto nanomaterial (nanotubo de carbono oxidado, nanotubo de carbono aminado, óxido de grafeno e carbonato de cálcio) na concentração 1% m/m. O foco do estudo dos nanocompósitos foi a obtenção da temperatura de transição vítrea máxima a partir da variação da razão de cura de endurecedor para 100 partes, em massa, de resina (Phr). Para tal foram utilizadas a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMA). Estas análises também permitiram averiguar outras propriedades termomecânicas importantes dos nanocompósitos. Caracterizações complementares de molhabilidade à água e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizados nestes sistemas. Uma análise estatística foi executada nos resultados de DSC, DMA e molhabilidade. Ademais, os resultados de DSC e DMA mostraram que nenhuma mudança no valor de T_g máximo ocorreu para os nanocompósitos em relação à referência (sem aditivo). Também nenhuma mudança foi observada para as propriedades $T_{g\text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$, porém uma possibilidade de linearização de dados de T_g , $T_{g\text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$ para encontrar um Phr ideal foi confirmada. Por DSC, observou-se a possibilidade de leve redução de Phr ideal para o nanocompósito de nano- CaCO_3 e um leve aumento para o de NTC-Aminado. Por DMA, o módulo de armazenamento a 30°C aumentou para os nanocompósitos à base de NTC-Ox e GO, com acréscimos de até 5,5% e 5,4%, enquanto para o módulo de armazenamento a 160°C este aumento foi de até 12,5% para o nanocompósito de GO. O teste de molhabilidade com água no Phr 19,5 mostrou aumento de hidrofobicidade de até $52,5^\circ$ em relação à referência para o nanocompósito do carbonato de cálcio nanométrico.

Palavras-chave: Transição vítrea. Epóxi. NTC. GO. CaCO_3 .

ABSTRACT

The glass transition (T_g) of epoxy-based systems is its main thermal event, associated both with the structure of the material and its range of application. Variations in epoxy nanocomposites T_g have been presented in the scientific literature with a very large variability of values. In this work, four types of nanocomposite systems were produced, each one with a different nanomaterial (oxidized carbon nanotube, amine carbon nanotube, graphene oxide and calcium carbonate) at concentration of 1% w/w. The focus of the study of the nanocomposites was to obtain the maximum glass transition temperature from the variation of weight hardener per 100 parts by weight of resin (Phr). For this purpose, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) were used. These analyses also allowed to investigate other important thermomechanical properties of nanocomposites. Complementary water wettability and Scanning Electron Microscopy (SEM) characterizations were also performed on these systems. A statistical analysis was performed on DSC, DMA and wettability results. Furthermore, DSC and DMA results showed that no change in the maximum glass transition value occurred for the nanocomposites in relation to the reference (without additives). Also, no change was observed for the $T_{g\ onset}$ and $\Delta H_{\text{reaction}}$ properties, but a possibility of linearizing data from T_g , $T_{g\ onset}$ and $\Delta H_{\text{reaction}}$ to find an ideal Phr was confirmed. By DSC, it was observed the possibility of a slight reduction of ideal Phr for the nano- CaCO_3 nanocomposite and a slight increase for the NTC-Amine nanocomposite. By DMA, the 30°C storage module increased for NTC-Ox and GO based nanocomposites, with increases of up to 5.5% and 5.4%, while for the 160°C storage module this increase was up to 12.5% for the GO nanocomposite. The water wettability test at Phr 19,5 showed an increase in hydrophobicity of up to 52.5° in relation to the reference for the nanocomposite of nanometric calcium carbonate.

Keywords: Glass transition. Epoxy. CNT. GO. CaCO_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Anel oxirano. A- Estrutura do anel oxirano com ângulos de ligação; B- Ruptura do anel durante reação de cura com saída de elétron (E). Fonte: NASCIMENTO, 2010 (MODIFICADA).....	20
Figura 2 - Reação de poliadição de uma resina epóxi com um composto de hidrogênio ativo. Fonte: PETRIE, 2006.....	21
Figura 3 - Estrutura química dos oligômeros de resina epóxi à base de DGEBA. Fonte: ACOCELLA et al., 2016.	21
Figura 4 - Temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos.....	25
Figura 5 - Transições termodinâmicas de segunda ordem a) variação de volume em função da temperatura com pressão constante; b) variação do volume em função da pressão com a temperatura constante. Fonte: AKCELRUD, 2007.....	27
Figura 6 - Representação esquemática das três quiralidades possíveis dos NTCs: A - Poltrona; B- Ziguezague; C- Quiral. Fonte: MA et al., 2010.	29
Figura 7 - Imagens MET dos tipos de NTCs: A- SWCNTs e B- MWCNTs com 5, 2 e 7 folhas, respectivamente. Fonte: MA et al., 2010; Vizuite et al., 2012 (MODIFICADAS)	29
Figura 8 - Modelo de uma folha de óxido de grafite obtido por SSNMR. Fonte: ZHU et al, 2010.	32
Figura 9 - Propriedades e aplicações do CaCO ₃ . Fonte: BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014 (MODIFICADA).	34
Figura 10 - Etapas de produção de nanocompósitos de NTCs e polímero termorrígido.	37
Figura 11 - Ilustração de um moinho de rolos e seu mecanismo de dispersão. Fonte: MA et al., 2010 [MODIFICADO].	39
Figura 12 - Faixas de T_g para sistemas epoxídicos sem a adição de nanomateriais.	41
Figura 13 - Faixas de T_g para sistemas epoxídicos sem adição de carga - análise da T_g obtida com o uso de diferentes tipos de endurecedores e resinas.	42
Figura 14 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de nanomateriais (NTCs, GO e CaCO ₃ em diversas concentrações).	43
Figura 15 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de NTCs.	44

Figura 16 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de GO.	44
Figura 17 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de CaCO_3	45
Figura 18 - Mecanismos que levam à alteração de T_g com a adição de nanomateriais. Fonte: Putz et al., 2008.	46
Figura 19 - Espectro de FTIR para a amostra de resina.	62
Figura 20 - Espectro de FTIR para a amostra de endurecedor.	63
Figura 21 - Espectro de FTIR para a amostra de NTC-Ox.	64
Figura 22 - Espectro de FTIR para a amostra de NTC-Amin.....	65
Figura 23 - Espectro de FTIR para a amostra de GO.....	66
Figura 24 - Espectro de FTIR para a amostra de nano- CaCO_3	67
Figura 25 - Curvas de Raman para as amostras de: A: GO; B: NTC-Ox; C: NTC-Amin.	68
Figura 26 - Curvas de TG e DTG para a amostra de NTC-Ox.	70
Figura 27 - Curvas de TG e DTG para a amostra de NTC-Amin.....	71
Figura 28 - Curvas de TG e DTG para a amostra de GO.	72
Figura 29 - Curvas de TG e DTG para a amostra de nano- CaCO_3	73
Figura 30 - Imagens de microscopia da amostra de NTC-Ox: A- MEV; B- MET.	74
Figura 31 - Imagens de microscopia da amostra de NTC-Amin: A- MEV; B- MET...	74
Figura 32 - Imagens de microscopia da amostra de GO: A- MEV; B- MET.....	75
Figura 33 - Imagens de microscopia da amostra de nano- CaCO_3 : A- MEV; B- MET.	75
Figura 34 - Curvas representativas das análises de DSC para a referência e os nanocompósitos. A- Primeira curva de aquecimento. B- Segunda curva de aquecimento.....	76
Figura 35 - $\Delta H_{\text{reação}}$ em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO_3 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.	81
Figura 36 - T_g em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO_3 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.	81

Figura 37 - T_g inicial em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO_3 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.	81
Figura 38 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para o epóxi puro.	84
Figura 39 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com NTC-Ox 1% m/m.....	85
Figura 40 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com NTC-Amin 1% m/m.....	85
Figura 41 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com GO 1% m/m.	85
Figura 42 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com CaCO_3 1% m/m.	85
Figura 43 - Ângulos de contato de água para os nanocompósitos com adição de - A: nenhuma carga (referência); B: NTC-Ox 1% m/m; C: NTC-Aminado 1% m/m; D: GO 1% m/m; E: CaCO_3 1% m/m.	89
Figura 44 – Imagens de 100 μm obtidas por MEV para as superfícies de fraturas das amostras de: A- referência, B- NTC-Ox, C- NTC-Amin, D- GO, E- nano- CaCO_3	91
Figura 45 - Imagens de 5 μm obtidas por MEV para as superfícies de fraturas das amostras de: A- referência, B- NTC-Ox, C- NTC-Amin, D- GO, E- nano- CaCO_3	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do nanocarbonato de cálcio comercial (NPCC).....	56
Tabela 2 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para epóxi puro.....	77
Tabela 3 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com NTC-Ox 1% m/m.	77
Tabela 4 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com NTC-Amin 1% m/m.	78
Tabela 5 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com GO 1% m/m.	78
Tabela 6 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com CaCO_3 1% m/m.	78
Tabela 7 - Resultados de Phr ideal para os diferentes nanocompósitos de acordo com propriedade analisada ($\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$).....	82
Tabela 8 - Resultados da transição vítrea e do módulo de armazenamento do epóxi puro.	84
Tabela 9 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com NTC-Ox 1% m/m.....	86
Tabela 10 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com NTC-Amin 1% m/m. ...	86
Tabela 11 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com GO 1% m/m.	86
Tabela 12 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com CaCO_3 1% m/m.	86
Tabela 13 - Resultados de molhabilidade de água para os nanocompósitos.	88
Tabela A1 - Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de nanotubos de carbono para diversas referências da literatura.....	108
Tabela A2 - Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de GO para diversas referências da literatura.....	110
Tabela A3 - Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de CaCO_3 para diversas referências da literatura.....	111

LISTA DE SIGLAS

ACS – Que atende aos padrões de pureza da Sociedade Química Americana
CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
CVD – Deposição química de vapor
DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol A
DGEBF – Diglicidil éter de bisfenol F
DMA – Análise Dinâmico-Mecânica
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG – Termogravimetria Derivada
E' – Módulo de armazenamento
E'' – Módulo de perda
FOCs – Fragmentos oxigenados de carbono
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GO – Óxido de grafeno
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
n – Grau de polimerização
NPCC – Carbonato de Cálcio Precipitado em Nanopartículas
NTC – Nanotubos de carbono
NTC-Ox – Nanotubos de carbono oxidados
NTC-Amin – Nanotubos de carbono aminados
P.A. – Para Análise (reagentes de alto grau de pureza e confiabilidade)
pH – Potencial Hidrogeniônico
Phr – Partes, em massa, de agente de cura para 100 partes de resina epóxi
RA – Razão de aspecto
r-GO – Óxido de grafeno reduzido
SSNMR – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido
SWCNT – Nanotubo de carbono de parede simples
TETA – Trietilenotetramina
 T_g – Transição vítrea
TG – Análise Termogravimétrica
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVO.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 SISTEMAS EPOXÍDICOS.....	19
3.2 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DE POLÍMEROS.....	23
3.2.1 Aspectos Gerais da T_g	23
3.2.2 Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos da T_g	26
3.3 NANOMATERIAIS.....	28
3.3.1 Nanotubos de Carbono.....	28
3.3.2 Óxido de Grafeno.....	31
3.3.3 Carbonato de Cálcio.....	34
3.4 NANOCOMPÓSITOS EPOXÍDICOS.....	36
3.4.1 Produção de Nanocompósitos de termorrígidos.....	36
3.4.2 Temperatura de Transição Vítrea de Nanocompósitos.....	40
3.4.3 Propriedades Viscoelásticas dos Nanocompósitos.....	48
3.4.4 Molhabilidade / Ângulo de contato de Nanocompósitos.....	49
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICAS.....	51
3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	51
3.5.2 Análise Dinâmico Mecânica.....	52
4. METODOLOGIA.....	54
4.1 AQUISIÇÃO E/OU PREPARO DOS NANOMATERIAIS.....	54
4.1.1 Nanotubos de Carbono.....	54
4.1.1.1 Materiais.....	54
4.1.1.2 Funcionalização.....	54
4.1.2. Óxido de grafeno.....	55
4.1.2.1 Materiais.....	55
4.1.2.2 Produção.....	55
4.1.3. Carbonato de Cálcio.....	56

4.2 PREPARO DA REFERÊNCIA E DOS NANOCOMPÓSITOS.....	56
4.2.1 <i>Materiais</i>	56
4.2.2 <i>Preparo da Referência</i>	57
4.2.3 <i>Preparo dos Nanocompósitos</i>	57
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	57
4.3.1 <i>Caracterização da Resina e do Agente de Cura</i>	57
4.3.2 <i>Caracterização dos Nanomateriais</i>	58
4.3.3 <i>Caracterização da Referência e dos Nanocompósitos</i>	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA E DO AGENTE DE CURA	61
5.1.1 <i>FTIR da Resina</i>	61
5.1.2 <i>FTIR do Endurecedor</i>	62
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS.....	63
5.2.1 <i>FTIR dos nanomateriais</i>	63
5.2.2 <i>Raman dos nanomateriais</i>	67
5.2.3 <i>TG dos nanomateriais</i>	69
5.2.4 <i>Microscopia dos nanomateriais</i>	73
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E DA REFERÊNCIA	76
5.3.1 <i>Análises por DSC</i>	76
5.3.2 <i>Análises por DMA</i>	83
5.3.3 <i>Análises de Ângulo de Contato de água</i>	88
5.3.4 <i>Microscopia dos nanocompósitos</i>	90
6. CONCLUSÕES	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
APÊNDICE A – Revisão de literatura da T_g em nanocompósitos epoxídicos..	108

1. INTRODUÇÃO

As resinas epóxi apresentam extenso campo de aplicação industrial, o qual envolve principalmente adesivos e revestimentos elétricos e eletrônicos, bem como materiais de uso estrutural (SHIMPI et al., 2011). Entretanto, sistemas epóxi ainda possuem diversas limitações. Como exemplos importantes citam-se comumente sua fragilidade e baixa dureza, comparadas às de outros polímeros de engenharia, além de limitadas temperaturas de trabalho, as quais dependendo do tipo de resina podem variar de 40°C a 180°C (PETRIE, 2006; UNNIKRISSHANN; THACHIL, 2006).

Incentivado pela alta demanda da resina epóxi e o conseqüente anseio em aumentar ainda mais seu leque de aplicações, há um constante empenho da comunidade científica em promover a melhoria de suas propriedades (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). Algumas das linhas de pesquisa usualmente adotadas conectam-se com a área da nanotecnologia, a qual também vem despertando enorme interesse de pesquisadores nas últimas décadas (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

Desde 1991, quando foram sintetizados pela primeira vez nanotubos de carbono, abriu-se nova fronteira na química e física da nanotecnologia, incentivando inúmeros estudos na área (HERBST et al., 2004). Inclusive, diversos outros materiais em escala nanométrica, como o carbonato de cálcio e o óxido de grafeno, têm sido pesquisados. Junto à investigação dos materiais nanométricos, novas técnicas de caracterização e de estudo de suas propriedades foram exploradas. Um dos frutos desta investigação foi a descoberta das propriedades excepcionais dos nanomateriais e a possibilidade de melhoramento das propriedades de matrizes poliméricas quando da adição destes.

Atualmente sabe-se ser inequívoco o potencial presente na adição de nanomateriais aos sistemas como os epoxídicos, formando os denominados nanocompósitos, que surgem com inúmeros benefícios sob o ponto de vista mecânico, térmico e entre outros (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). Porém, resta ainda a necessidade de aprofundamento em determinadas questões, entre elas a reticulação da rede dos nanocompósitos e os parâmetros relacionados a este processo.

Na literatura há a prevalência de resultados desconhecidos sobre, por exemplo, como a adição de nanomateriais influencia a temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas nanocompósitos (ALLAOUI; EL BOUNIA, 2009). Ademais, não se

observa ser dada a devida atenção nos estudos atuais à razão ideal da reação de cura destes sistemas, que por sofrerem modificações composicionais quando da adição de cargas, podem ter a proporção ideal entre agente de cura e resina alterada. Ter clareza destes aspectos é vital para o design acertado dos nanocompósitos em aplicações industriais.

Uma possível consequência de a transição vítrea não ser bem investigada, por exemplo, será a mudança abrupta das propriedades do compósito como resistência ao calor, módulo de elasticidade, viscosidade e coeficiente de expansão térmica durante o uso do compósito quando a temperatura do polímero passar pelo valor da T_g . Se o compósito tiver uma T_g diferente da do polímero de partida, podem ser geradas dificuldades inesperadas na vida útil do produto final.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho tem o objetivo de analisar a influência da adição de nanomateriais às resinas epóxi, principalmente no que diz respeito à temperatura de transição vítrea e à razão resina/endurecedor ideal de cura, mas também de outras propriedades termomecânicas e de superfície. Espera-se que o resultado obtido possibilite maior compreensão dos nanocompósitos estudados, facilitando o desenvolvimento de sistemas com características otimizadas para aplicações.

O trabalho apresenta inicialmente uma revisão de literatura sobre os sistemas epoxídicos, sobre os tipos de nanomateriais que serão avaliados e seus nanocompósitos, trazendo maior aprofundamento sob o tema da transição vítrea. Também são explicitados conceitos de algumas caracterizações relevantes usadas no trabalho. A seguir são citados os objetivos e a metodologia dos experimentos. Ademais são apresentados os resultados e respectiva discussão sobre a caracterização dos materiais de partida, do sistema de referência e de sistemas diversos com diferentes proporções entre resina e endurecedor. Por fim, são explicitadas as conclusões, sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas. O apêndice A referente à revisão de literatura sobre transição vítrea é apresentado ao final.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo investigar a temperatura de transição vítrea máxima e sua correspondente razão ideal de composição de cura em diferentes sistemas de nanocompósitos epoxídicos processados através de moinhos de rolos. Para produzir estes diferentes sistemas, foi mantida a concentração de 1% m/m mas variando o tipo de nanomaterial adicionado (nanotubos de carbono oxidados, nanotubos de carbono aminados, óxido de grafeno e carbonato de cálcio). Para os sistemas otimizados, foram também investigadas características termomecânicas e de superfície (molhabilidade / ângulo de contato).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Obtenção e caracterização dos nanomateriais: nanotubos de carbono funcionalizados (oxidados e aminados), óxido de grafeno e carbonato de cálcio;
- Processamento em moinho de rolos da resina epóxi com os diferentes tipos de nanomateriais;
- Preparo dos nanocompósitos com adição de diferentes cargas curados a partir da adição de agente de cura em diversas proporções;
- Preparo das referências (sistemas sem adição de carga) a partir da adição de agente de cura à resina pura em diversas proporções;
- Análise qualitativa dos materiais de partida e dos nanocompósitos produzidos, levando em conta aspectos químicos e estruturais;
- Determinação quantitativa das temperaturas de transição vítrea para os diversos sistemas obtidos, assim como a proporção entre resina e endurecedor que promove a maior T_g ;
- Avaliação de outras propriedades importantes dos sistemas nanocompósitos com a maior T_g , como entalpia de reação, módulo de armazenamento e ângulo de contato de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SISTEMAS EPOXÍDICOS

Polímero é um composto formado por macromoléculas que se constituem de unidades repetidas e unidas através de ligações primárias fortes. Dentre os diversos tipos de polímeros existentes, os poliéteres são aqueles que possuem o grupo éter na cadeia principal (CANEVAROLO JR., 2013).

Um exemplo de poliéter muito importante para a indústria é o sistema epoxídico (CANEVAROLO JR., 2013). Para se ter uma ideia dessa importância, em 2018 o mercado global de resina epóxi foi avaliado em \$7,191 milhões e tem a previsão de crescimento para \$10,685 milhões até 2026 (POLARIS MARKET RESEARCH, 2019). Este mercado engloba diversos segmentos: tintas e revestimentos, adesivos, compósitos, turbinas eólicas, construção, transporte, aeroespacial, elétrica e eletrônica e outros (POLARIS MARKET RESEARCH, 2019).

Este vasto leque de aplicações deve-se a uma combinação única de propriedades: cura com baixa contração e sem emissão de voláteis; compatibilidade com diversos materiais; força e durabilidade; adesão; resistência química; isolamento elétrico e capacidade de cura em temperaturas variadas, com possibilidade de aplicação em condições adversas (PETRIE, 2006).

O epóxi é um composto termorrígido. Ou seja, após curado, mesmo com posterior tratamento térmico, não retorna ao seu estado original, podendo perder propriedades importantes. Por causa disso, é essencial estabelecer uma faixa de temperatura de segurança que garanta o comportamento desejado do polímero.

O termo epóxi se deve à presença do anel oxirano (ou epóxi), que é um anel de três membros contendo um átomo de oxigênio ligado a dois de carbono já unidos de alguma outra forma, conforme ilustrado na figura 1 (PETRIE, 2006). Este anel é geralmente rompido para que a reação de cura do material ocorra, e sua quantidade por molécula é a funcionalidade da resina (PETRIE, 2006).

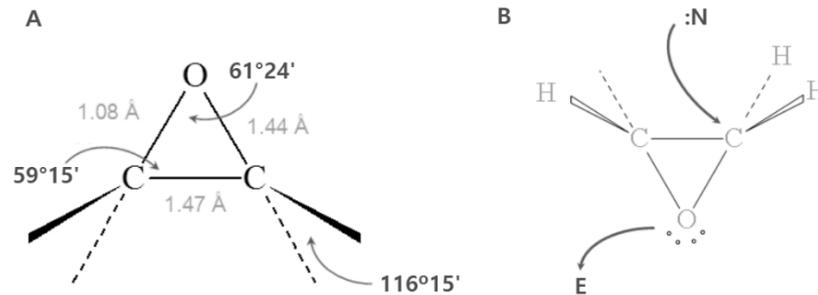


Figura 1 - Anel oxirano. A- Estrutura do anel oxirano com ângulos de ligação; B- Ruptura do anel durante reação de cura com saída de elétron (E). Fonte: NASCIMENTO, 2010 (MODIFICADA).

Há diversas formas de se promover a reação de cura, mas na maioria das vezes parte-se de dois componentes essenciais: a resina epóxi e o agente de cura (PETRIE, 2006). Estes, ao serem misturados, realizam uma reação exotérmica, transformando a resina epóxi em um sólido reticulado com alta resistência coesiva e propriedades de aderência (PETRIE, 2006).

Tal reação de cura ocorre em duas principais etapas:

- 1) Gelificação: etapa em que as cadeias começam a interligarem-se, de modo que o material passa de um estado líquido viscoso para um gel elástico insolúvel de maior massa molecular. Tal processo resulta em um aumento cada vez maior da viscosidade até que esta tenda ao infinito (NASCIMENTO, 2010; NEVES, 2017).
- 2) Vitrificação: etapa subsequente à gelificação que ocorre graças às interações intramoleculares da rede que se torna mais densa com a reticulação, resultando em um sólido vítreo (NASCIMENTO, 2010).

No caso em que a cura do epóxi é realizada com a mistura de dois reagentes, como nos sistemas epóxi-amina, a reação de cura é geralmente do tipo poliadição (NEVES, 2017; PETRIE, 2006). Nela, a presença de um hidrogênio ativo no endurecedor promove a abertura dos anéis epóxi, formando estruturas contendo grupos hidroxilas que poderão novamente reagir com grupos epóxi (NEVES, 2017; PETRIE, 2006). Uma representação do mecanismo da reação de cura entre a resina epóxi e um endurecedor de amina pode ser visualizada na figura 2.

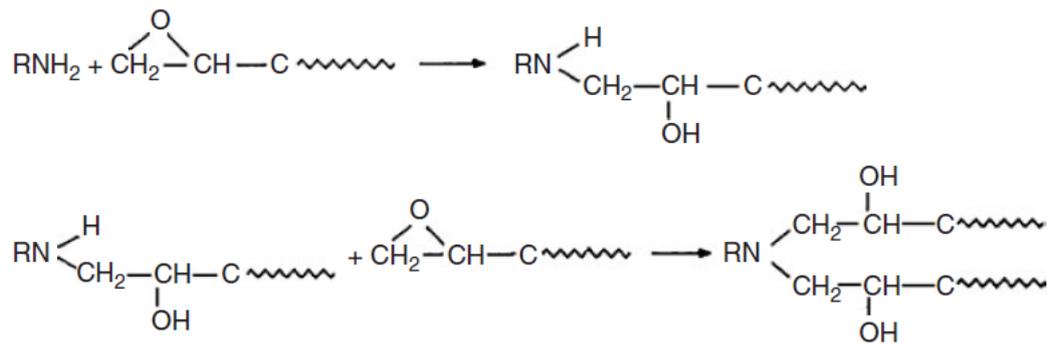


Figura 2 - Reação de poliadição de uma resina epóxi com um composto de hidrogênio ativo. Fonte: PETRIE, 2006.

A resina epóxi mais comum comercialmente é formada pela reação de bisfenol A e epicloridrina, resultando no que é chamado de éter diglicidílico bisfenol A, ou, simplesmente, DGEBA (PETRIE, 2006). A figura 3 mostra uma representação da estrutura básica do DGEBA.

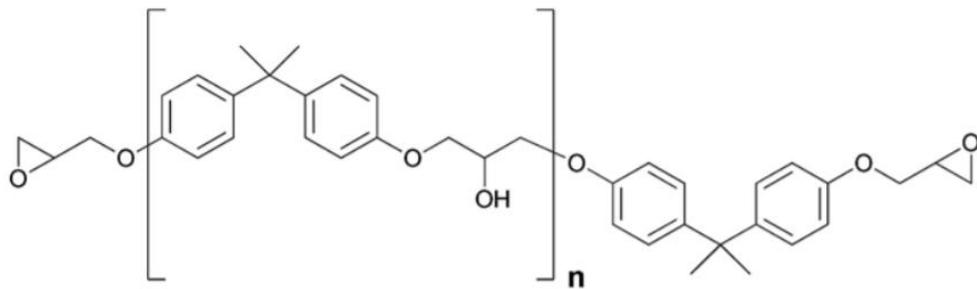


Figura 3 - Estrutura química dos oligômeros de resina epóxi à base de DGEBA. Fonte: ACOCELLA et al., 2016.

Variando a concentração de reagentes e o modo de fabricação, resinas à base de DGEBA de diferentes massas moleculares são obtidas (PETRIE, 2006). Se for usado um excesso de epicloridrina e o método de destilação fracionada, por exemplo, resinas de baixa massa molecular (baixo valor de n) podem ser produzidas (PETRIE, 2006). É importante notar, no entanto, que na prática a maioria das resinas comerciais é composta por uma mistura de oligômeros, em que o valor de n é dado por uma média da massa molecular do produto (PETRIE, 2006).

As principais razões para a popularidade do DGEBA são: o custo relativamente baixo das matérias-primas usadas para sua síntese; capacidade de ser curado por um grande número de diferentes agentes de reticulação; propriedades mecânicas e químicas relativamente boas quando curado (PETRIE, 2006).

Outra resina utilizada com menor frequência devido ao seu custo, é o diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF), que é preparado a partir de formaldeído e fenol (PETRIE,

2006). Ela apresenta menor viscosidade e maior flexibilidade que o DGEBA, porém ambas são análogas em diversos aspectos, como mecanismos e agentes usados na reação de cura (PETRIE, 2006).

Com relação aos agentes de cura, as aminas são as mais comumente usadas (PASCAULT, 2010). Aminas alifáticas primárias e secundárias reagem de forma relativamente rápida com grupos epóxi em temperatura ambiente para formar estruturas reticuladas tridimensionais; possuem baixa viscosidade e baixo custo. Os epóxios curados resultantes têm resistência à umidade relativamente alta; boa resistência química e resistência ao calor moderada: exposições a temperaturas de até 100 °C por curto prazo podem geralmente ser toleradas (PETRIE, 2006).

Diferentemente das aminas alifáticas, as aminas cicloalifáticas possuem custo elevado, menor volatilidade e baixa reatividade (PETRIE, 2006). Já as aminas aromáticas propiciam grande resistência química e térmica, causadas por sua aromaticidade, mas são sólidas à temperatura ambiente e mais tóxicas, além de exigirem temperaturas elevadas para que ocorra a cura (PETRIE, 2006).

Os agentes de cura de poliamidas envolvem um custo mais elevado e são substâncias de maior massa molecular e maior viscosidade, geralmente presentes em forma de um líquido viscoso ou de um sólido (PETRIE, 2006).

Também é comum o uso de endurecedores à base de anidridos, que resultam em resistência química e térmica de moderada a alta e um elevado *pot life* (tempo para aplicação do material após a mistura dos componentes), porém requerem o uso de catalisador e temperaturas elevadas de cura (PETRIE, 2006).

Epóxios com endurecedores de polissulfetos e mercaptanas apresentam boa resistência à umidade e flexibilidade, porém envolvem problemas de odor, desempenho baixo em alta temperatura e baixa resistência à tração (PETRIE, 2006).

Existem sistemas epóxi que não requerem a mistura de dois componentes (como a mistura de resina com o agente de cura), mas normalmente necessitam de uma fonte de energia, como luz ultravioleta ou feixes de elétrons, para que a reticulação ocorra. Há também sistemas epóxi de dois componentes misturados previamente pelo fornecedor, que são mantidos congelados e enviados para o usuário, com prazo de validade limitados (PETRIE, 2006).

De modo geral, a cura em temperatura ambiente não permite alcançar o mesmo grau de reticulação que aquele obtido em temperaturas elevadas, já que em

temperaturas elevadas a resina epóxi e as moléculas do agente de cura apresentam maior mobilidade e maior potencial de reação (PETRIE, 2006).

Além disso, as melhores propriedades dos sistemas epoxídicos são encontradas quando o agente de cura e a resina são misturados em proporções estequiométricas, já que a reação tem conversão máxima e assim se obtém estruturas de rede mais completas (GONZÁLEZ-GARCIA; MIGUEZ; SOARES, 2005). Uma forma comum de se apresentar a razão resina/endurecedor em estudos de polímeros é o parâmetro Phr (partes, em massa, de agente de cura para 100 partes de resina epóxi).

Além de seguir as proporções estequiométricas, o Phr pode ser obtido a partir da observação de determinada propriedade que se deseja estudar. Como exemplo, pode-se utilizar a análise por DSC, mantendo-se a massa de resina e demais parâmetros constantes e variando a massa de agente de cura, de forma a identificar mudanças na entalpia de reação de cura e temperatura de transição vítrea (SILVA, 2014). Estudo anterior mostrou que a mudança dessas propriedades pode ser linearmente ajustada com a variação da razão entre massa de endurecedor e massa de resina (SILVA, 2014), mostrando um máximo dessas propriedades na razão estequiométrica.

3.2 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DE POLÍMEROS

3.2.1 Aspectos Gerais da T_g

A temperatura de transição vítrea é um parâmetro vital na indústria de polímeros termofixos não apenas no que se refere ao desempenho do produto final, mas também sob o ponto de vista de processamento, já que pode afetar a cinética da reação entre macromoléculas (HALE, 2002). Assim, a T_g é a responsável por definir critérios de processo e a margem de temperatura de uso possível nas aplicações (CANEVAROLO JR., 2013).

No ramo dos polímeros de alto desempenho, por exemplo, a elevada T_g os tornam os melhores candidatos à substituição de metais para diversas utilidades. Isso porque, além de superarem o comum demérito de que polímeros não são resistentes ao calor, fornecem valor agregado de características dos polímeros, tais como propriedades de economia de peso e resistência química (ENSINGER, 2020).

Para os polímeros comuns, de modo geral, a T_g é a temperatura limite em aplicações para operações de curto período, mas normalmente recomenda-se evitar o uso destes compostos em temperaturas próximas à T_g (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS GRUOP, 2020). Assim, um aumento de T_g dos polímeros significa um aumento da faixa de segurança de uso do produto e melhoria de suas especificidades técnicas.

Por definição, a T_g é conhecida como o valor médio da faixa de temperatura em que um material polimérico adquire possibilidade de mudança de conformação, ou seja, suas cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade, durante o aquecimento, desde uma temperatura baixa até valores altos (CANEVAROLO JR., 2013). Por ser um fenômeno dependente da fase amorfa, a transição vítrea não é facilmente detectada em polímeros altamente cristalinos, mas apenas naqueles amorfos ou semicristalinos (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016).

Abaixo da temperatura de transição vítrea, o polímero não tem energia suficiente para que suas cadeias se desloquem uma em relação à outra por mudanças conformacionais, dizendo-se então que se encontra no estado vítreo (HALE, 2002). Acima da T_g , o nível energético é suficiente para dar mobilidade à fase amorfa, de forma que o polímero amorfo não reticulado apresenta um comportamento “borrachoso” ou elastomérico (HALE, 2002).

Apesar de se falar comumente em um valor pontual de T_g , todo o processo de transição vítrea ocorre em uma faixa de temperaturas. Quando um polímero é aquecido dentro desta faixa, várias mudanças acontecem concomitantemente: o módulo de elasticidade cai em várias ordens de magnitude; a taxa de aumento de volume específico aumenta como reflexo do aumento do coeficiente de expansão térmica; a entalpia muda de maneira análoga ao volume específico; e o calor específico sofre uma mudança gradual (HALE, 2002).

A partir dessa mudança de estrutura e propriedades que ocorre durante a transição vítrea, pode-se determinar experimentalmente a T_g (CANEVAROLO JR., 2013). Analisando-se o caso do volume específico, por exemplo, ao aumentar a temperatura de um polímero abaixo da T_g , observa-se um aumento gradativo de mobilidade, refletindo em uma expansão térmica linear (HALE, 2002). Porém, na faixa de transição vítrea, essa expansão térmica se modifica, e, após a transição, a taxa de expansão térmica fica maior (HALE, 2002). Em um gráfico de temperatura versus volume específico, tal mudança pode ser visualizada como uma mudança de

inclinação da curva, como pode ser visto na figura 4. Durante a transição há uma faixa onde ocorre uma inflexão no comportamento linear, e pela extrapolação dos dois segmentos lineares anterior e posterior, determina-se o ponto de inflexão, que é definido como a temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR., 2013).

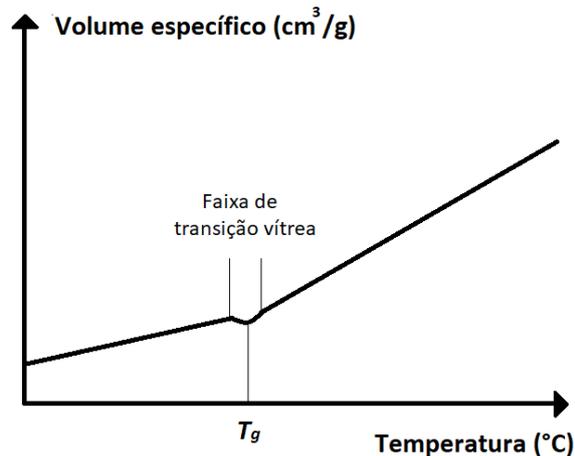


Figura 4 - Temperatura de transição vítrea para polímeros amorfos.

Uma outra maneira de se avaliar a temperatura de transição vítrea é observando-se a natureza viscoelástica dos polímeros, os quais possuem propriedades de amortecimento (habilidade de absorver energia mecânica e transformá-la em calor) (BABKINA; LIPATOV; ALEKSEEVA, 2006). Durante a transição vítrea, os polímeros alcançam valores máximos de propriedades como o módulo mecânico de perda (E''), que é relacionado à dissipação de energia do polímero; e o fator de perda ($\tan \delta$), o qual fornece uma medida do comportamento de amortecimento do polímero (resposta elástica e viscosa) (BABKINA; LIPATOV; ALEKSEEVA, 2006).

De modo geral, dentre os fatores que influenciam o valor encontrado de T_g , uma alta densidade de reticulação formada durante a cura gera um material com maior temperatura de transição vítrea e com boa resistência térmica (PETRIE, 2006).

Ademais, outros fatores podem alterar a temperatura de transição vítrea, dentre eles a adição de plastificantes ou sólidos de baixa massa molar, os quais se alojam entre as cadeias poliméricas, afastando-as, aumentando sua mobilidade e por consequência, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero (CANEVAROLO JR., 2013).

3.2.2 Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos da T_g

Apesar de parecer semelhante a algumas outras transições normalmente estudadas em ciência dos materiais, como a fusão cristalina, a transição vítrea é mais complexa de ser entendida sob o ponto de vista físico-químico por ter algumas características únicas (YAMAKI; PEDROSO; ATVARIS, 2002).

Para compreender as diferenças entre os tipos de transições, pode-se tomar como base os estudos termodinâmicos de Paul Ehrenfest (1933), em que foram definidos dois tipos de transição: as de primeira ordem e as de segunda ordem (EHRENFEST, 1933).

As transições de primeira ordem são aquelas onde ocorre uma descontinuidade na derivada primeira da energia livre de Gibbs (G). Em termos de equacionamento, a energia livre de uma transição reversível ocorrendo em um sistema fechado é dada pela equação 1, onde S , V e T são a entropia, o volume e a temperatura, respectivamente.

$$dG = VdP - SdT \quad (1)$$

Sendo a energia livre uma variável de estado que forma diferenciais exatas, pode-se reescrever a equação anterior na forma das equações 2 e 3.

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta T}\right)_P = -S \quad (2)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta P}\right)_T = V \quad (3)$$

Portanto, quando se fala em transição de primeira ordem, espera-se que a entropia ou o volume sofram descontinuidade, que é o que ocorre durante uma transição como a fusão cristalina.

Já em uma transição de segunda ordem, ainda conforme a definição de Paul Ehrenfest (1933), deve ocorrer também uma descontinuidade mas neste caso na derivada segunda de G (EHRENFEST, 1933). Equacionando isso, a partir da equação 1 pode-se obter a derivada segunda da energia de Gibbs em relação a T e P , encontrando-se as equações 4, 5 e 6.

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5)$$

$$\left[-\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

Utilizando-se as definições de calor específico (C_p) e a primeira lei da termodinâmica, pode-se substituir a equação 4 pela equação 7. Ainda, pelas equações 5 e 6, pode-se definir dois parâmetros importantes: o coeficiente de expansão térmica α (a pressão constante) e o coeficiente de compressibilidade β (isotérmico), formando as equações 8 e 9 (AKCELRUD, 2007).

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (9)$$

As equações 5 até 9 permitem identificar quando ocorrerá uma transição de segunda ordem. Assim, se for observada uma descontinuidade em C_p ; ou nas curvas das derivadas do volume em função da pressão (resultando em descontinuidade na expansão térmica); ou nas curvas das derivadas do volume em função da temperatura (resultando em descontinuidade no coeficiente de compressibilidade); caracteriza-se a transição de segunda ordem (AKCELRUD, 2007). A figura 5 ilustra graficamente a análise de alguns destes parâmetros durante transições termodinâmicas deste tipo.

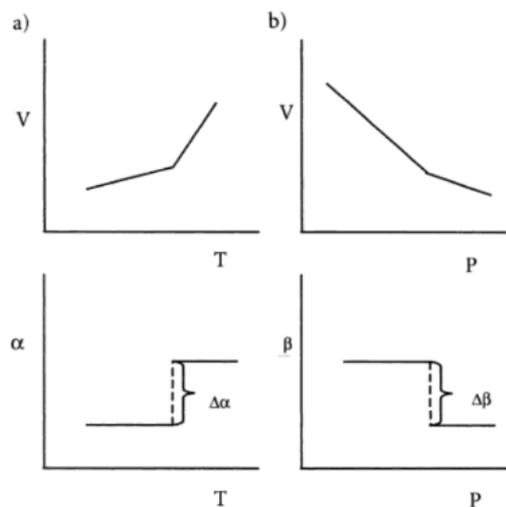


Figura 5 - Transições termodinâmicas de segunda ordem a) variação de volume em função da temperatura com pressão constante; b) variação do volume em função da pressão com a temperatura constante. Fonte: AKCELRUD, 2007.

Comparando-se estes parâmetros ao comportamento dos materiais durante a transição vítrea, onde, como já mencionado neste trabalho, observa-se mudanças no

coeficiente de expansão térmica e calor específico, pode-se concluir que a T_g se adequa ao conceito de transição de segunda ordem (AKCELRUD, 2007).

No entanto, normalmente diz-se que a T_g apenas se aproxima de uma transição de segunda ordem, sendo denominada de pseudotransição de segunda ordem, já que sua determinação não é pautada apenas em uma análise termodinâmica, mas é influenciada pela cinética de formação do estado vítreo (velocidade de resfriamento e aquecimento) (AKCELRUD, 2007).

A aplicabilidade das ideias aqui descritas contém uma controvérsia fundamental: o tempo não é uma variável termodinâmica e a localização das transições depende da escala de tempo do experimento em que são medidas. As condições de equilíbrio, implícitas no tratamento termodinâmico da transição vítrea, não são satisfeitas experimentalmente. Assim, a T_g envolve mais do que uma simples transição de segunda ordem, de forma que, experimentalmente, o valor de T_g aparece menor à medida que diminui a velocidade em que o experimento é feito. Ou seja, a T_g correspondente a uma verdadeira transição de segunda ordem se encontraria abaixo da experimental. (AKCELRUD, 2007).

Portanto, devido à essa influência cinética e demais questões envolvidas, a temperatura na qual a transição ocorre depende do método de medida e, para um mesmo método, depende também das condições em que a medida foi realizada (YAMAKI; PEDROSO; ATVARS, 2002).

3.3 NANOMATERIAIS

3.3.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) podem ser considerados como folhas grafíticas formadas de arranjos hexagonais de carbono (grafeno) ligados covalentemente originando cilindros (MIRANDA; BAREKAR; MCKAY, 2019). Possuem diâmetro que varia de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros (HERBST et al., 2004).

O nanotubo cilíndrico normalmente tem ao menos uma extremidade tampada com um hemisfério de estrutura de fulereno e tem três possíveis quiralidades, conforme o ângulo de rolagem da folha de grafeno: poltrona, ziguezague e quiral (MA et al., 2010). Essas características são ilustradas na figura 6.

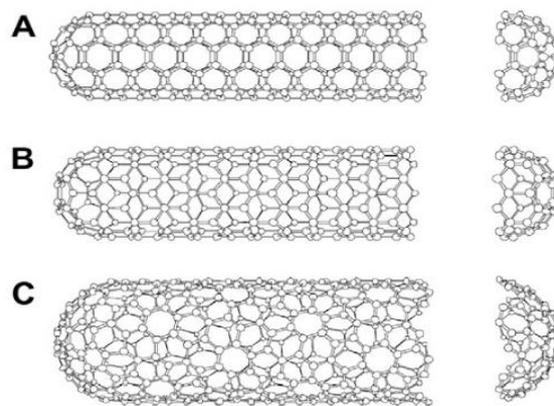


Figura 6 - Representação esquemática das três quiralidades possíveis dos NTCs: A - Poltrona; B- Ziguezague; C- Quiral. Fonte: MA et al., 2010.

Se o NTC é composto de uma folha de grafeno, então é denominado como nanotubo de carbono de parede única (SWCNT), mas se é composto de duas ou mais folhas ou paredes coaxiais, é chamado de nanotubo de carbono com paredes múltiplas (MWCNT) (MIRANDA; BAREKAR; MCKAY, 2019), conforme esquematizado na figura 7.

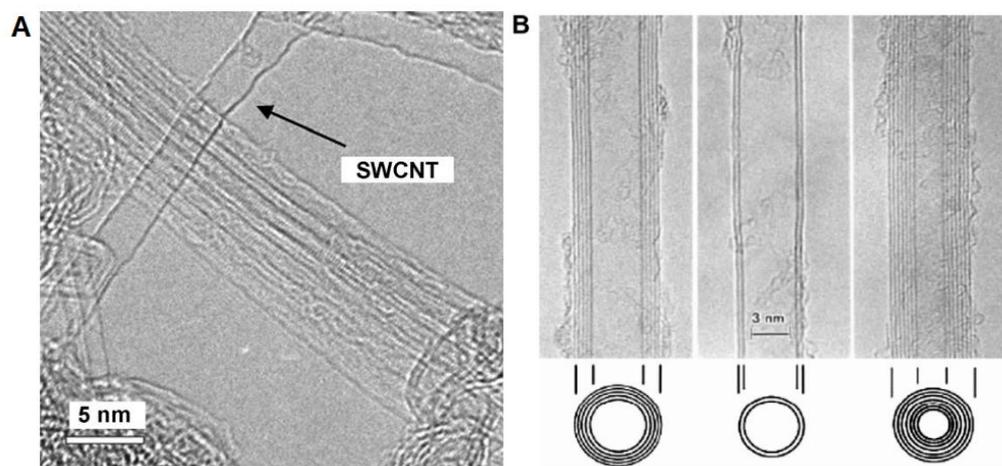


Figura 7 - Imagens MET dos tipos de NTCs: A- SWCNTs e B- MWCNTs com 5, 2 e 7 folhas, respectivamente. Fonte: MA et al., 2010; Vizuite et al., 2012 (MODIFICADAS)

Estes nanomateriais são bastantes relevantes devido às suas características únicas. Os SWCNTs podem ter características elétricas de metálicos a semicondutores, possuem alta resistência à tração (entre 150 e 180 GPa), alto módulo de Young (entre 640 GPa e 1 TPa) e condutividade térmica teórica maior que 6000 W/mK (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006). Já os MWCNTs possuem características elétricas entre metálicos e semicondutores, possuem alto módulo de Young (entre 270

e 950 GPa), resistência à tração entre 11 e 63 GPa e condutividade térmica teórica de 3000 a 3500 W/mK (MIRANDA; BAREKAR; MCKAY, 2019; YU et al., 2000).

Um dos motivos para suas propriedades físicas incomuns é sua razão de aspecto (RA) elevada: o comprimento ao longo de seu eixo tubular é muitas ordens de grandeza maior do que seu diâmetro, o que os classifica como estruturas carbonosas unidimensionais (LAVALL et al, 2010).

Durante os últimos anos, uma série de métodos laboratoriais tem sido relatada para a síntese de NTCs, como a ablação a laser, a deposição química de vapor (CVD), e pirólise em fase gasosa (JIA; WEI, 2017). Comparada às outras técnicas, a CVD pode oferecer maior controle sobre o comprimento e estrutura dos nanotubos e tem se tornado escalável em quantidades industriais (MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006).

Devido à combinação de propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, os nanotubos de carbono têm gerado grande potencial de aplicação em: compósitos de alto desempenho, armazenamento de energia e dispositivos de conversão de energia, sensores, armazenamento de hidrogênio, dispositivos semicondutores e probes (KUMAR et al., 2017).

Para aumentar a possibilidade de aplicação dos NTCs, são comumente realizadas modificações em sua estrutura através de métodos como a funcionalização covalente e a não covalente. A funcionalização não covalente é baseada em interações fracas como interações de van der Waals e π - π , enquanto na funcionalização covalente os nanotubos são alterados por ligações covalentes com a inserção de grupos funcionais, tais como grupos carboxila ($-\text{COOH}$), carbonila ($-\text{C}(\text{O})-$), amina ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{COH}$), nas paredes ou terminações dos NTCs (CASTRO et al., 2019; KIM et al., 2012).

Quando comparada à funcionalização não covalente, a funcionalização covalente, além de melhorar a dispersão de NTCs, também pode introduzir a ligação entre NTCs e a matriz, tornando-a adequada a aplicações de suporte de carga (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). No entanto, essa funcionalização geralmente introduz condições físicas e químicas extremas que podem resultar em defeitos nas superfícies do NTC (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

A maior funcionalização covalente ocorre com a oxidação da superfície, e é denominada como de 1ª geração, incluindo a oxidação ácida, oxidação de ozônio, oxidação plasmática e fluoretação (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). A oxidação ácida forte é a mais frequentemente utilizada para NTCs, geralmente envolvendo ácido

sulfúrico, ácido nítrico ou misturas destes, inserindo grupos carboxila, carbonila e hidroxila.

Os métodos de oxidação com ozônio e plasma geram os mesmos grupos funcionais que com os ácidos fortes, mas resultam em menos danos às superfícies dos NTCs (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

A fluoração dos NTCs aumenta significativamente a sua reatividade química e solubilidade, mantendo suas propriedades mecânicas e condutividade térmica, já que nenhum átomo de carbono é deslocado e a estrutura do tubo permanece livre de defeitos (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

É comum que posteriores funcionalizações sejam realizadas após a oxidação, as chamadas funcionalizações de 2ª geração, que permitem melhorar a qualidade da interface aditivo-matriz em compósitos poliméricos, além de alterarem significativamente a solubilidade em solventes (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). As funcionalizações deste tipo mais utilizadas são aquelas envolvendo grupamentos amina, que interagem eletrostaticamente com os grupos de ácido carboxílico na superfície do NTC ou podem ser ligadas de forma não covalente (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

3.3.2 Óxido de Grafeno

Nos últimos anos, o óxido de grafeno tem atraído considerável atenção devido à sua fácil produção, baixo custo e alta eficiência no enrijecimento de polímeros (LIU et al., 2014). Ele constitui-se de folhas grafíticas abertas individuais nas quais há, ligados aos seus planos e bordas basais, grupos funcionais com oxigênio (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016).

O óxido de grafeno é produzido através da esfoliação do óxido de grafite (LIU et al., 2014). Assim, pelo fato de este último composto ser o precursor daquele, e ainda por serem quimicamente similares, normalmente a análise estrutural do óxido de grafeno deriva da análise estrutural do óxido de grafite (SINGH; KUMAR; SINGH, 2016).

O modelo estrutural mais conhecido do óxido de grafite é aquele fornecido por Lerf et al. (1998), que através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido (SSNMR) identificaram uma estrutura formada basicamente por anéis de seis membros com regiões aromáticas não oxidadas e regiões alifáticas com

a presença dominante dos grupos carboxílico, hidroxila e epóxi (LERF et al., 1998). A figura 8 mostra uma proposta de tais autores para a estrutura de uma folha do óxido de grafite.

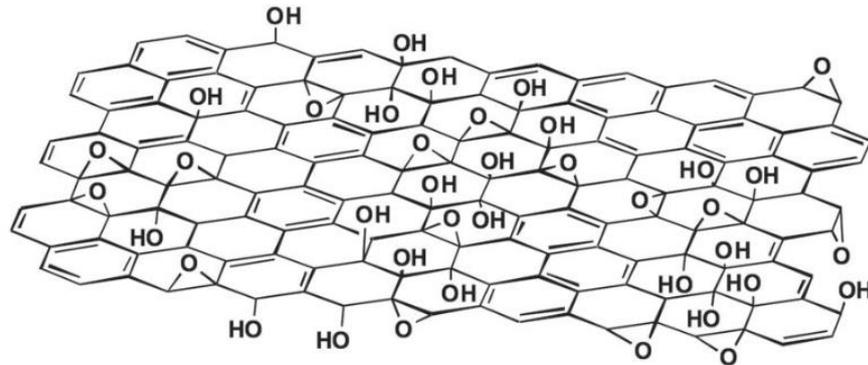


Figura 8 - Modelo de uma folha de óxido de grafite obtido por SSNMR. Fonte: ZHU et al, 2010.

Além dessa estrutura mais conhecida, outros modelos de óxido de grafite têm sido estudados, sugerindo a presença de outras funcionalidades como cetonas, carbonato e fenol e a possível existência de impurezas como Na, K, Mn, S, N, Cl e P (BRISEBOIS; SIAJ, 2020).

O óxido de grafite é sintetizado pela oxidação do grafite geralmente através dos métodos de Brodie, Staudenmaier e Hummers, ou por uma variação destes métodos (ZHU et al., 2010). Brodie e Staudenmaier usaram uma combinação de cloreto de potássio ($KClO_3$) com ácido nítrico (HNO_3), enquanto Hummers utilizou permanganato de potássio ($KMnO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (ZHU et al., 2010). Sais de grafite feitos intercalando grafite com ácidos fortes também têm sido usados como precursores para esta oxidação (ZHU et al., 2010). Outras metodologias de síntese além destes tratamentos químicos, como métodos eletroquímicos, microbiológicos e deposição química em vapor, também podem ser usadas (BRISEBOIS; SIAJ, 2020).

Os grupos funcionais polares do óxido de grafite o tornam hidrofílico, podendo então se esfoliar bem em solventes e dispersar bem em água (ZHU et al., 2010). É importante notar que as variações de graus de oxidação causadas por diferenças de matéria-prima ou procedimento de oxidação podem causar variação substancial na estrutura e propriedades do óxido de grafite (ZHU et al., 2010).

Apesar de quimicamente similares, o óxido de grafite e óxido de grafeno possuem estruturas bastante diferentes devido à presença de monocamadas ou poucas camadas empilhadas neste segundo (DREYER et al., 2010). Essas monocamadas com espessuras de cerca de 1 nm contêm os átomos de carbono,

oxigênio e hidrogênio reagrupados (BRISEBOIS; SIAJ, 2020). Neste trabalho, o termo “GO” será especificamente referente ao óxido de grafeno, apesar de haver uma variedade de usos do termo na literatura (DREYER et al., 2010; RIBEIRO et al., 2013; ZHU et al., 2010).

Para esfoliar o óxido de grafite em GO, diversos métodos mecânicos e térmicos podem ser usados, embora o ultrassom e a agitação mecânica de alto cisalhamento em água ou meios orgânicos polares sejam os mais comuns (DREYER et al., 2010). A esfoliação ultrassônica é geralmente mais rápida que a agitação mecânica, porém pode causar mais danos estruturais (DREYER et al., 2010).

Após a obtenção do óxido de grafeno, geralmente a realização de lavagens e/ou filtrações são necessárias para remover impurezas (BRISEBOIS; SIAJ, 2020). Além disso, modificações funcionais em sua estrutura podem ser feitas a partir de diversas reações. Uma das mais importantes é a redução, gerando o óxido de grafeno reduzido (r-GO), que tem similaridades com o grafeno em forma pura (DREYER et al., 2010). Esta reação de redução pode ser obtida por processos químicos, térmicos e eletroquímicos (DREYER et al., 2010).

Entretanto, já que o grafeno em sua forma pura não é compatível com solventes orgânicos ou polímeros, ao tratar de compósitos poliméricos, as reações de funcionalização do óxido de grafeno podem ser mais relevantes do que a reação de redução, proporcionando maior quantidade de grupos que podem interagir com o meio polimérico.

A funcionalização dos grupos ácidos carboxílicos presentes no GO geralmente requer ativação usando cloreto de tionila (SOCl_2), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC), N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), ou hexafluorofosfato de 2-(7-aza-1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametilurônio (HATU) (DREYER et al., 2010). Também é possível que ocorra a funcionalização dos grupos epóxi do GO através de uma reação de abertura de anel em diversas condições (DREYER et al., 2010).

A adição de aminas nestes grupos é uma das reações mais comuns de funcionalização covalente e já demonstrou aumentar a dispersão em solventes orgânicos (DREYER et al., 2010). Polímeros também podem ser adicionados à superfície do óxido de grafeno, processo que é tipicamente realizado pelos métodos de enxertia: “grafting-onto” e “grafting-from” (DREYER et al., 2010).

Também é possível funcionalizar o GO e o r-GO de modo não covalente via empilhamento p-p, cátion-p ou interações de van der Waals em átomos que não estão oxidados ou envolvidos com ligações de hidrogênio (DREYER et al., 2010).

3.3.3 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um composto amplamente disponível e de baixo custo, sendo minerado em todo o mundo (PETRIE, 2006). Está disponível em diferentes tamanhos de partículas e suas formas mais comuns incluem calcário, mármore, calcita, giz e dolomita (PETRIE, 2006).

Em consequência de sua disponibilidade e de suas características diferenciadas, apresenta aplicação em diversos setores industriais.

O CaCO_3 tem sido amplamente utilizado como material de enchimento em várias indústrias (papel, tinta, plástico, borracha e assim por diante), dependendo de sua pureza, opacidade, grau de brancura, forma das partículas, reologia, área superficial específica, distribuição granulométrica, hidratação ou propriedades de absorção de óleo. (ALTINER, 2018).

A figura 9 ilustra como algumas das diferentes características possíveis das partículas de CaCO_3 podem influenciar nas aplicações correspondentes.

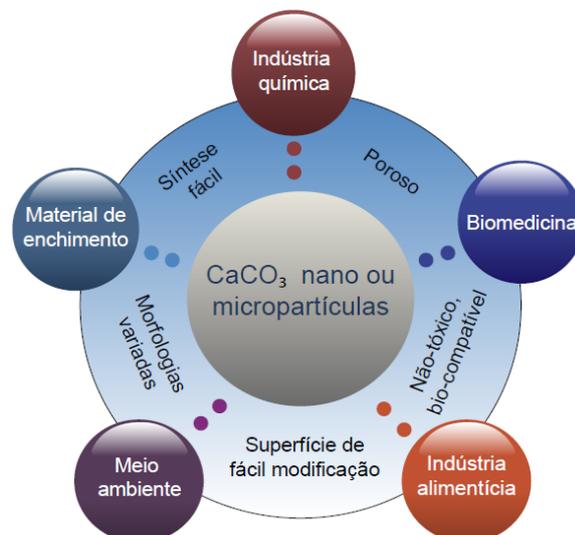


Figura 9 - Propriedades e aplicações do CaCO_3 . Fonte: BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014 (MODIFICADA).

Devido à dificuldade de se controlar as propriedades do produto quando se utiliza o carbonato de cálcio natural como matéria prima, são normalmente utilizados

na indústria processos de recristalização que permitem produzir partículas sintéticas de CaCO_3 de melhor qualidade (ALTINER, 2018).

Dentre estes processos está o método de carbonatação, que é o mais utilizado e tem as seguintes etapas: o calcário é usado como matéria prima e calcinado formando CO_2 e cal (CaO), este último é transformado em Ca(OH)_2 com a adição de água e finalmente partículas de CaCO_3 são formadas pela absorção de CO_2 em solução de Ca(OH)_2 (ALDEA et al., 2016).

Também é possível produzir CaCO_3 pelo método de microemulsão reversa, onde dispersões termodinâmicas de água e óleo bicontínuas estabilizadas podem ser utilizadas como microreatores: os reagentes são colocados em micelas da fase oleosa e, quando as microemulsões com CO_3^{2-} e Ca^{2+} são misturadas, as micelas contendo energia suficiente colidem-se, levando à mistura dos reagentes (BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014). Este método permite o uso de concentrações altas de reagentes e é ideal para a produção de nano e micro partículas com formas e morfologias variadas (BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014).

Mesmo que muito estudados, a maioria dos processos comuns de recristalização ainda necessita da ajuda de aditivos para controle morfológico do carbonato de cálcio formado, o que aumenta os custos e pode comprometer sua pureza. Além dos aditivos, a concentração dos produtos, taxa de adição, temperatura e agitação são parâmetros que devem ser cuidadosamente controlados (ALDEA et al., 2016).

Por causa disso, métodos alternativos têm sido investigados. Entre eles, o método mecanoquímico permite a produção de nanopartículas a partir de reações de estado sólido ativadas por energia de colisão com corpos moedores, formando produtos com morfologias uniformes e com pequena faixa de distribuição de tamanhos (TSUZUKI; MCCORMICK, 2004).

Quando reduzido a partículas de tamanho nanométrico através do controle de tamanho durante a recristalização, o então nano- CaCO_3 é um importante composto utilizado em diversas aplicações. Entre elas está o uso como pigmento e como aditivo em formulações para melhoria de propriedades mecânicas e térmicas (HE et al., 2013). Ademais, continua sendo relativamente barato e comercialmente disponível como o CaCO_3 de tamanho médio, além de apresentar características interessantes como baixa razão de aspecto e grande área de contato, que podem facilitar o contato

entre fase dispersa e fase matriz em nanocompósitos (HE et al., 2013; MIRANDA; SILVA, 2020).

3.4 NANOCOMPÓSITOS EPOXÍDICOS

Os estudos com sistemas epoxídicos têm mostrado que suas propriedades podem ser melhoradas através da adição de cargas, tornando-os ainda mais versáteis. O advento da nanotecnologia tornou possível a utilização de cargas nanométricas com características excepcionais, formando os assim denominados nanocompósitos, que são geralmente constituídos por duas fases: a fase dispersa, formada pela carga nanométrica, e a fase matriz, formada pelo meio polimérico (ASKELAND; PHULÉ, 2011). Ademais, no caso dos nanocompósitos à base de epóxi, normalmente se utiliza um endurecedor para promover a cura do sistema.

3.4.1 Produção de Nanocompósitos de termorrígidos

Os nanocompósitos, como os a base de epóxi, são geralmente produzidos através de diversas etapas, que podem ser resumidas em: I- obtenção dos materiais (resina e nanomateriais); II- modificação química e/ou física da carga, quando necessário; III- processamento da fase dispersa na fase matriz; IV- mistura do compósito com o endurecedor, quando for o caso; e, por fim, V- reticulação (ou cura). A figura 10 ilustra estas etapas de produção tomando como exemplo o nanocompósito de polímero termorrígido com adição de nanotubos de carbono.



Figura 10 - Etapas de produção de nanocompósitos de NTCs e polímero termorrígido.

Durante a produção dos nanocompósitos são encontrados diversos desafios. Entre os principais está a dispersão da carga na fase matriz, fator essencial para evitar a formação de agregados, que atuam como pontos de concentração de tensão e prejudicam propriedades como a resistência à tração (BYRNE; GUIN'KO, 2010; LI et al., 2019). Também é importante que ocorra uma boa interação entre as fases para efetivar a transferência de carga aditivo-matriz (BYRNE; GUIN'KO, 2010; LI et al., 2019).

Um método bastante comum para dispersar e aumentar a interação entre as fases é a funcionalização da carga, que faz parte da etapa de modificação de nanomateriais e cujas possíveis metodologias já foram mencionadas neste trabalho. Brancato et al. (2013) obtiveram aumentos de 21% na tensão de fratura e de 74% no alongamento até fratura ao adicionarem NTCs funcionalizados com amina em comparação à adição de NTCs não funcionalizados, e associaram esse resultado à melhoria de dispersão e interação entre fases. De modo similar, Wan et al. (2014) encontraram aumentos de 36% e 67% de tensão de fratura e alongamento respectivamente, ao realizarem a funcionalização do GO.

Deve-se também observar se a qualidade dos nanomateriais formados após funcionalização, como pureza e morfologia, é adequada para o subsequente tratamento e preparo de nanocompósitos (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

Outro fator crucial para a melhoria da dispersão é o processamento do nanocompósito. O método mais utilizado nesta etapa é o ultrassom, que é baseado na propagação de ondas atenuadas que são induzidas nas moléculas do meio (GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012). Tais ondas promovem a quebra de aglomerados resultando na separação de nanopartículas individualizadas (MA et al., 2010). No entanto, a ultrassonografia em alta intensidade e longa duração pode causar danos aos nanomateriais e às resinas, levando à deterioração mecânica, elétrica e térmica do nanocompósito (MUKHOPADHYAY; DWIVEDI; MATHUR, 2002).

Para o processamento de polímeros, que normalmente se encontram em estado viscoso, é comum que se utilize junto ao método de ultrassom, a dissolução ou diluição do epóxi em solventes que reduzam sua viscosidade (MA et al., 2010). Estes solventes são normalmente removidos posteriormente, mas podem causar defeitos e diminuir propriedades como resistência à tração e temperatura de transição vítrea (YANG et al., 2012).

O moinho de rolos é um equipamento também bastante utilizado para o processamento de nanocompósitos. Ele emprega a força de cisalhamento criada pelos rolos para misturar, dispersar e/ou homogeneizar materiais viscosos (MA et al., 2010). Sua configuração geral consiste em três rolos cilíndricos adjacentes, cada um dos quais roda a uma velocidade diferente, sendo que o primeiro e terceiro rolos giram na mesma direção e o rolo central gira na direção oposta (MA et al., 2010).

Uma das vantagens únicas dessa técnica (moinho de rolos) é que a largura da folga entre os rolos pode ser ajustada e mantida mecanicamente ou hidraulicamente e, portanto, é fácil obter uma distribuição de tamanho controlável e estreita de partículas em materiais viscosos. O espaço mínimo entre os rolos é de cerca de 1 a 5 μm . (MA et al., 2010).

A figura 11 ilustra um moinho de rolos e seu mecanismo de dispersão.

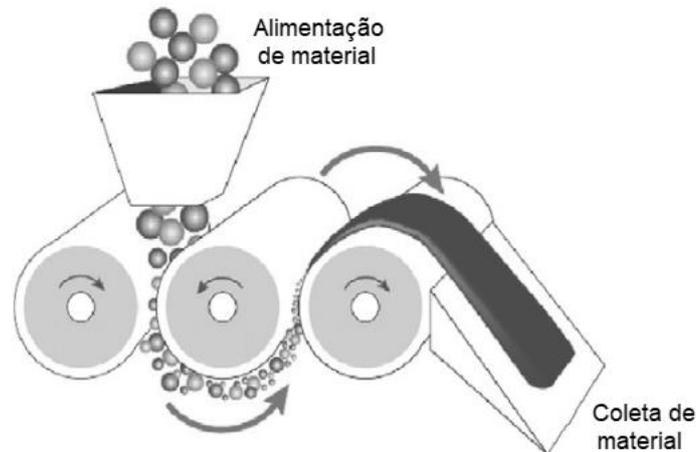


Figura 11 - Ilustração de um moinho de rolos e seu mecanismo de dispersão. Fonte: MA et al., 2010 [MODIFICADO].

Outro equipamento que pode ser utilizado para processar os nanocompósitos é o moinho de bolas, que é baseado na alta pressão gerada pela colisão entre as esferas rígidas em um recipiente (MA et al., 2010). Essa alta pressão produz uma alta tensão de cisalhamento e assim quebra os aglomerados de nanomateriais, gerando compósitos altamente dispersos (WAN et al., 2014).

Misturadores de cisalhamento são também comumente usados na etapa de processamento, em especial em nanocompósitos com maiores adições de carga (MA et al., 2010). Neles há um rotor interno onde lâminas idênticas giram em alta velocidade gerando um alto fluxo de cisalhamento que reduz a granulometria dos sólidos e resulta em dispersão dos aglomerados (MA et al., 2010).

A mistura direta também pode ser empregada nesta etapa, principalmente para polímeros de baixa viscosidade. Consiste na longa e contínua mistura da carga na matriz até atingir um grau adequado de intercalação entre partículas (SATTLER, 2016).

O estudo de Hosur et al. (2012) com diferentes métodos de processamento de MWCNTs em epóxi mostrou que o processamento em ultrassom aumentou 18% da resistência da flexão e 9,5°C na temperatura de transição vítrea (HOSUR et al., 2012). Já quando o ultrassom é utilizado concomitantemente ao moinho de rolos, os aumentos foram de 27% e 20,3°C respectivamente. O uso de solventes resultou no menor aumento de propriedades.

É importante mencionar que as escolhas do tipo de modificação de nanomateriais e processamento de nanocompósito a serem realizados vão depender do nanomaterial utilizado, da matriz empregada e dos custos envolvidos, visando

alcançar uma viabilidade técnico-financeira. Assim, deve-se buscar por um ponto ideal de melhoria de propriedades dos sistemas epóxi que satisfaça a necessidade tecnológica e que ao mesmo tempo seja viável economicamente.

3.4.2 Temperatura de Transição Vítrea de Nanocompósitos

Como já mencionado neste trabalho, a temperatura de transição vítrea é de vital importância em termos de processamento e temperatura de uso de um polímero. No ramo dos nanocompósitos epoxídicos, muito têm-se investigado sobre como melhorar a resistência térmica dos materiais, buscando um possível aumento de T_g . Porém, é importante frisar que, mesmo que uma melhora significativa desta propriedade não seja possível, sua simples não diminuição pode ser muito útil para viabilizar o uso de nanocargas para a melhoria de outras características importantes, como propriedades mecânicas e elétricas.

Para identificar na literatura os efeitos mais comuns da adição de nanocargas na temperatura de transição vítrea dos sistemas epoxídicos, bem como verificar as metodologias mais utilizadas para o preparo destes sistemas, foi realizada uma revisão com 48 artigos que tratam de nanocompósitos de epóxi e adição de NTCs ou GO ou CaCO_3 . Os principais valores e referências desta revisão estão explicitados no Apêndice A. A avaliação dos artigos incluiu tanto análises quantitativas quanto qualitativas.

Com relação à qualidade dos artigos, a maioria (70%) não cita o número de repetições realizadas nas análises, mas quando cita, especifica a realização de pelo menos mais de uma repetição, com a prevalência de triplicatas. Além disso, 81% das análises de T_g foram realizadas através da Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), enquanto o restante foi realizado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Analisando-se os métodos de processamento, o mais utilizado foi o de ultrassom com solvente (29%) e sem solvente (17%), seguido pela mistura simples com (13%) e sem solvente (15%) e pelo moinho de rolos sem solvente (10%) e com solvente (4%). Os demais procedimentos, como moinho de bolas e misturador de cisalhamento, ocorreram em menor quantidade.

Quanto aos tipos de sistemas epoxídicos, as principais resinas epóxi utilizadas foram o DGEBA (62%) e o DGEBF (17%), enquanto 21% dos artigos não identificaram a resina utilizada. Agentes de cura tiveram uma distribuição mais uniforme, com o uso

de 34% de amins alifáticas, 24% de amins aromáticas, 18% de amins cicloalifáticas, 6% de anidridos e 18% sem menção ao agente usado.

Como já mencionado neste trabalho, os diferentes tipos de resina e endurecedores utilizados em sistemas epoxídicos resultam em diferentes propriedades térmicas. Neste sentido, uma análise das diferentes temperaturas de transição vítrea dos artigos da revisão já mencionada para diversos sistemas sem a adição de nanomateriais (referências) foi realizada, obtendo-se os dados da figura 12.

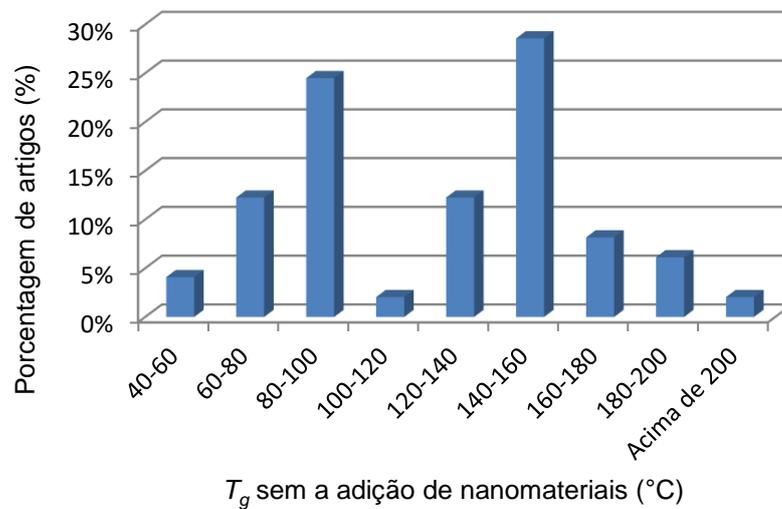


Figura 12 - Faixas de T_g para sistemas epoxídicos sem a adição de nanomateriais.

A distribuição acima mostra a grande variabilidade de valores de T_g dos sistemas epóxi, que vai desde 40°C até 200°C ou pouco mais. Uma análise comparativa deste gráfico com os tipos de agentes de cura e resinas usados foi realizada e é ilustrada pela figura 13.

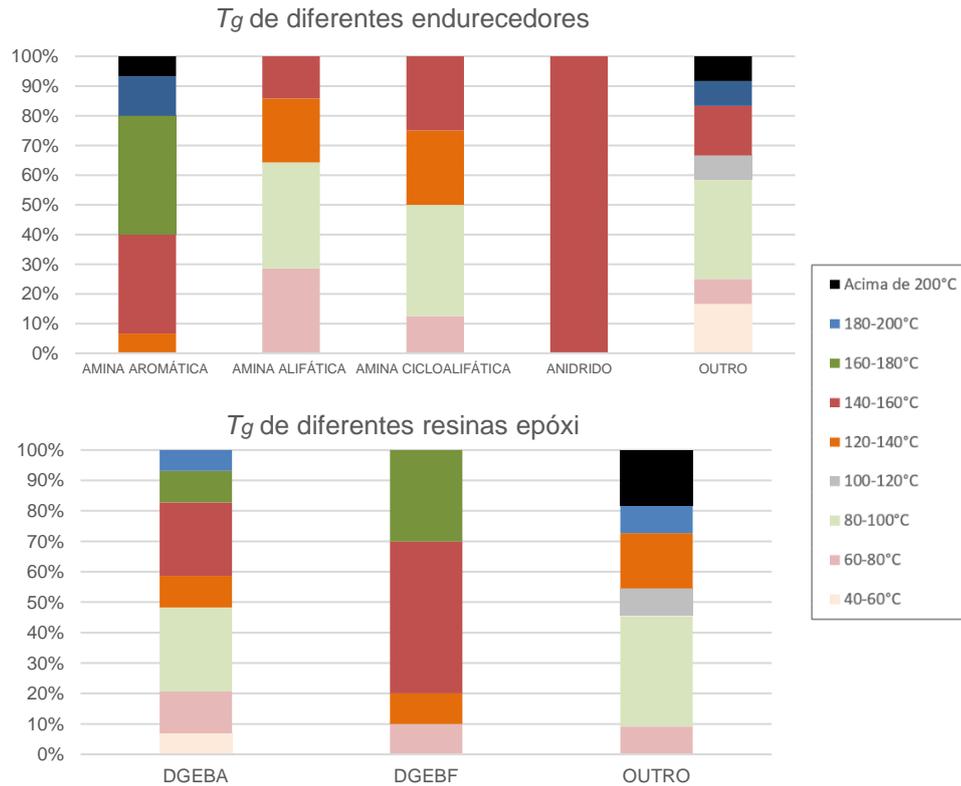


Figura 13 - Faixas de T_g para sistemas epoxídicos sem adição de carga - análise da T_g obtida com o uso de diferentes tipos de endurecedores e resinas.

Observa-se a partir da figura 13 que os sistemas com agentes de cura à base de aminas aromáticas apresentam em sua maioria faixas de T_g mais altas (desde 120°C até acima de 200°C). Além disso, parece haver pouca diferença de T_g entre as aminas cicloalifáticas em relação às alifáticas, sendo que ambas se encontram principalmente entre as faixas de 80°C e 160°C. Os anidridos apresentaram T_g entre 140°C e 160°C, mas é relevante mencionar que a quantidade de artigos avaliados com a presença de anidridos foi pequena, o que pode prejudicar a aplicabilidade deste dado. Já com relação aos tipos de resinas, pouca diferença entre os valores de T_g do DGEBA e do DGEBF é observada. As faixas extremas de temperaturas de transição vítrea foram obtidas por outros tipos de agentes de cura ou resinas, e em menor quantidade. Esta análise está de acordo com a revisão sobre sistemas epoxídicos realizada no item 3.1, em que se explicitou uma tendência à maior resistência térmica nos sistemas epoxídicos com endurecedores à base de aminas aromáticas e/ou anidridos.

Finalizada a análise de T_g para o sistema epóxi sem adição de nanomateriais, investigou-se como a adição de nanomateriais pode aumentar a T_g em

nanocompósitos, a partir da análise comparativa entre os maiores valores de T_g obtidos por cada artigo e sua respectiva referência. Os resultados permitiram obter um gráfico de faixa de variação de T_g (a variação é a T_g do nanocompósito subtraída da T_g do sistema sem carga) por porcentagem de artigos, como mostra a figura 14.

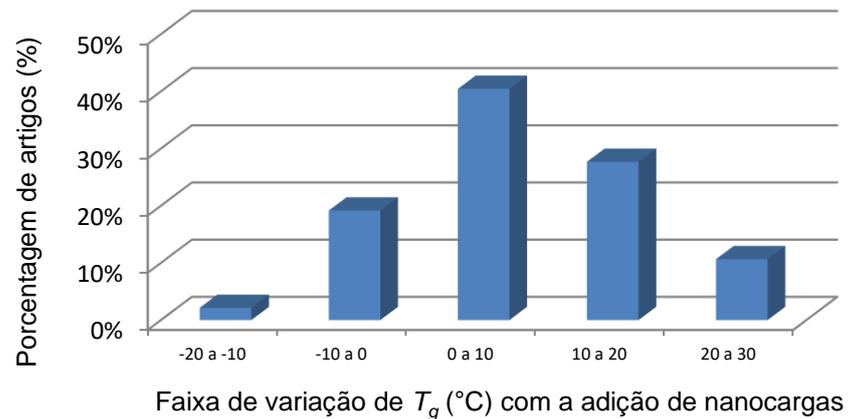


Figura 14 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de nanomateriais (NTCs, GO e CaCO_3 em diversas concentrações).

É possível observar que a principal variação encontrada quando se adiciona nanomateriais ao epóxi é um aumento de 0°C até 10°C na temperatura de transição vítrea, mas também podem ser relevantes aumentos um pouco maiores que isso e até uma diminuição da propriedade.

Fazendo-se a mesma análise anterior, mas separando por diferentes nanomateriais em gráficos distintos, obtém-se as figuras 15, 16 e 17.

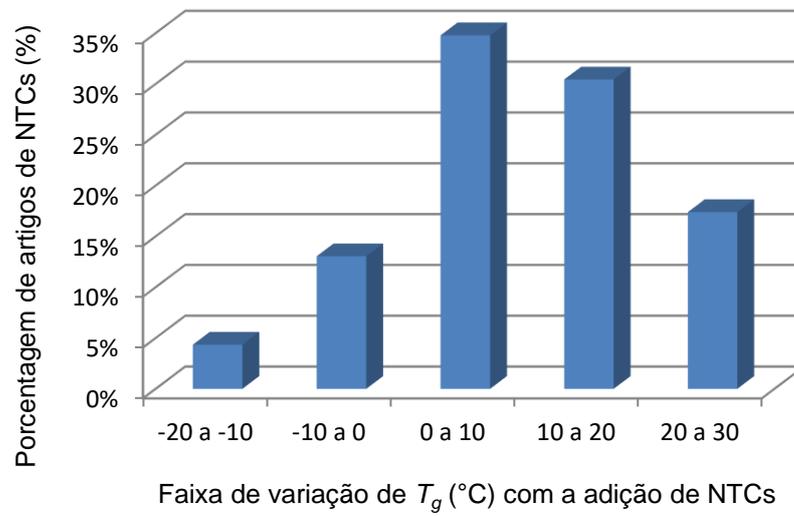


Figura 15 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de NTCs.

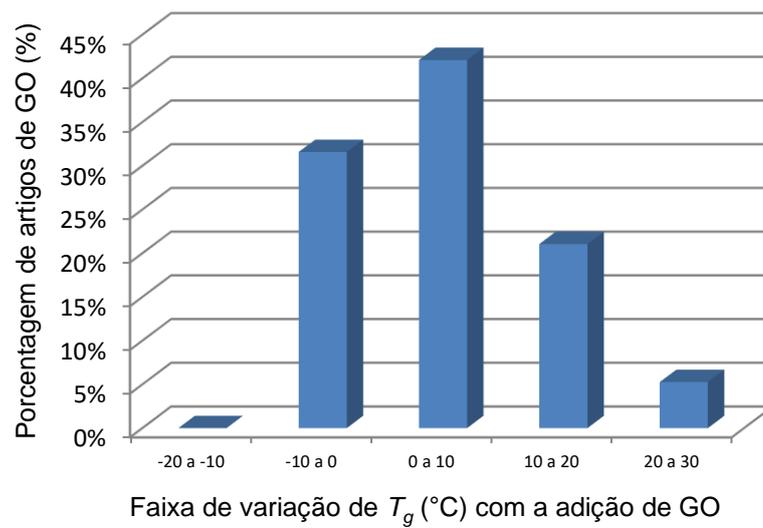


Figura 16 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de GO.

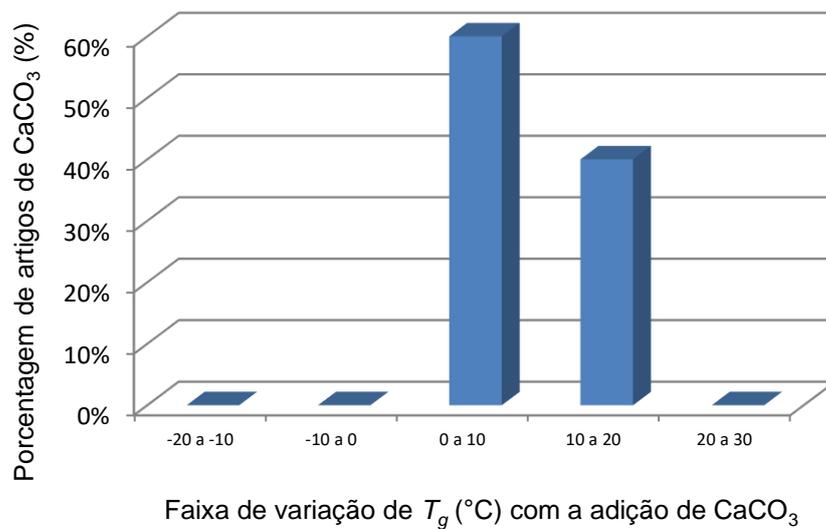


Figura 17 - Faixas de variação de T_g para sistemas epoxídicos com a adição de CaCO_3 .

Comparando-se os gráficos anteriores (figuras 15 a 17) ao da figura 14, pode-se verificar que os sistemas que parecem ter maior propensão ao aumento de temperatura de transição vítrea são aqueles que incluem o carbonato de cálcio como nanomaterial de carga. Já os nanocompósitos de NCTs e GO possuem grande variabilidade de mudança do parâmetro. É importante ressaltar que a quantidade de artigos encontrados em literatura e consequentemente analisados para o carbonato de cálcio foi muito menor, o que pode interferir na legitimidade desta análise.

Diversas são as explicações citadas na literatura para as variações de T_g verificadas anteriormente. Putz et al. (2008) propuseram 3 principais mecanismos para o caso da adição de NCTs sem funcionalização: (I) a nanopartícula pode alterar a condutividade térmica do sistema, modificando a cinética de cura e impedindo a formação de uma rede densamente reticulada, o que diminuiria a T_g ; (II) através de limitações estéricas das interfaces ou segregação de fase, a nanocarga pode causar ruptura na rede, diminuindo as ligações cruzadas e diminuindo a T_g – este mecanismo é mais evidente em redes com alta densidade de reticulação; (III) pode ocorrer a formação de novas interfaces entre a nanocarga e a matriz, de natureza tanto atrativa (resultando em maior T_g) quanto repulsiva (diminuindo a T_g) (PUTZ et al., 2008). A imagem 18 ilustra estes mecanismos.

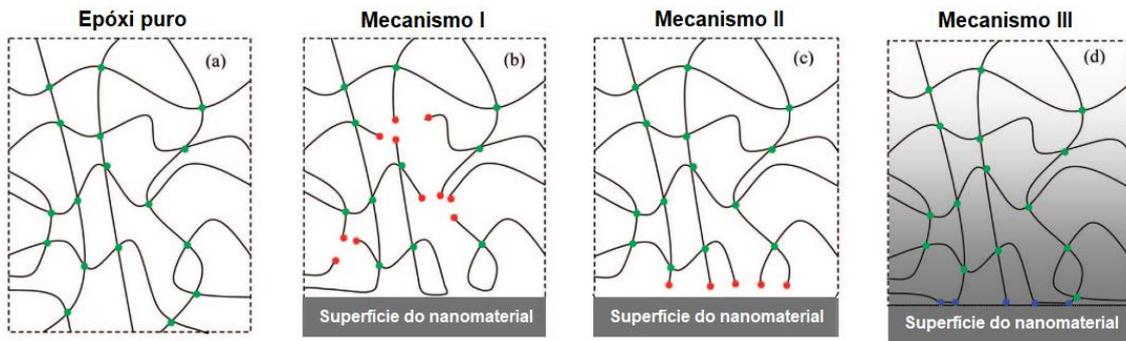


Figura 18 - Mecanismos que levam à alteração de T_g com a adição de nanomateriais. Fonte: Putz et al., 2008.

Uma consequência do mecanismo II citada na literatura é a formação de volume livre quando da adição de nanocarga no polímero, o que também é um fator de aumento de mobilidade e diminuição de T_g (PERRUT, 2018).

Outra forma de explicar aumentos de T_g além do mecanismo III mencionado é que, sendo as nanocargas geralmente mais rígidas que o epóxi, sua adição poderia levar a um confinamento da cadeia polimérica, diminuindo sua mobilidade (GALPAYA et al., 2014; LI et al., 2013). Em especial, a superfície rugosa e a estrutura enrugada do GO podem induzir interações interfaciais por meio do intertravamento mecânico com cadeias poliméricas e da mobilidade molecular, aumentando a T_g (XUE et al., 2019).

Quando são utilizadas nanocargas funcionalizadas, como NTC-NH₂ (GUDE; PROLONGO; UREÑA, 2012) e NTC-COOH (YAS et al., 2016), ou que já possuem grupos funcionais, como o GO (GALPAYA et al., 2014; HUSKIĆ et al., 2018), outro mecanismo importante pode ocorrer: a diminuição da entalpia da reação devido à adsorção do agente de cura pela nanocarga e/ou pela reação dos grupos funcionais da nanocarga com os anéis oxiranos da resina, o que sugere a redução da reticulação e aumento da mobilidade da cadeia, diminuindo a T_g . Nesse caso, nanocompósitos de NTCs não funcionalizados poderiam apresentar maiores aumentos de T_g do que aqueles com NTCs funcionalizados (HAMEED et al., 2014; NEVES, 2017).

De acordo com este último mecanismo, caso o agente de cura ou a resina estejam reagindo com a nanocarga funcionalizada, pressupõe-se que a razão ideal entre epóxi e agente de cura pode estar sendo impactada quando da produção do nanocompósito (GALPAYA et al., 2014).

Por causa disso, há estudos onde são testadas diferentes razões entre agente de cura e resina, com o intuito de verificar a estequiometria ideal na presença de

nanocarga. Nestes estudos geralmente é citada a teoria do volume livre: quando a resina não está totalmente reticulada há mais volume livre, e esse pode ser então ocupado pelos nanomateriais, o que restringiria a mobilidade molecular e aumentaria a T_g (GUDE; PROLONGO; UREÑA, 2012). Dessa forma, sistemas não estequiométricos na razão endurecedor/epóxi podem apresentar maiores aumentos de T_g quando comparados às suas referências na mesma estequiometria (ASHRAFI et al., 2012; GUDE; PROLONGO; UREÑA, 2012).

O processamento e pós-tratamento também interferem na transição vítrea. O uso de solventes pode levar a uma diminuição da T_g , mesmo após cuidadosa remoção, devido aos traços residuais (ALLAOUI; EL BOUNIA, 2009). Embora a dispersão seja essencial para as propriedades mecânicas, ela leva a um aumento das interações nanocarga-matriz, e essas interações são, em princípio, mais fracas que a ligação covalente matriz-endurecedor, o que pode diminuir a força de ligação de rede, diminuindo também a T_g (KHARE; KHARE, 2013). Além disso, quando grandes quantidades de cargas são adicionadas, a agregação resulta em mais bolhas de ar e cavidades, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e diminui a T_g (HU et al., 2011; XIE et al., 2019). A pós-cura dos nanocompósitos em altas temperaturas garante a cura completa, geralmente aumentando a T_g (PUTZ et al., 2008).

Alguns tipos mais incomuns de funcionalização têm mostrado maior potencial de melhoramento das propriedades térmicas, como NTCs funcionalizados com flúor (THEODORE et al., 2011).

Por fim, a análise de resultados sobre T_g na literatura permite observar que ainda não existem estudos conclusivos que garantam que a adição de cargas em sistemas epoxídicos possam aumentar uma propriedade tão relevante como a temperatura de transição vítrea. Ou ainda, que apresentem um direcionamento claro de qual tipo de funcionalização ou processo garantiria este aumento de T_g . Por enquanto, o efeito dual da funcionalização, que causa tanto efeitos positivos quanto negativos para a T_g , mas que também é uma peça-chave da dispersão do sistema e melhoria mecânica, parece trazer um impasse para a solução do problema. No entanto, poucos esforços no sentido de investigar a razão de cura ideal para diferentes nanocompósitos têm sido realizados. Além disso, sabendo-se a quantidade de variáveis que interferem na T_g , ainda faltam estudos que permitam conciliar o aumento, ou ao menos não diminuição desta propriedade, à melhoria de outras

propriedades (mecânicas, viscoelásticas e de superfície), obtendo-se um quadro claro para subsidiar novas aplicações industriais.

3.4.3 Propriedades Viscoelásticas dos Nanocompósitos

Por serem materiais viscoelásticos, quando os polímeros sofrem determinada tensão apresentam comportamento intermediário entre um comportamento puramente viscoso (total dissipação de energia em calor) e um comportamento perfeitamente elástico (sem dissipação de calor) (CANEVAROLO JR., 2004). Uma forma de se analisar tal comportamento é através da medição de propriedades viscoelásticas, sendo uma delas o módulo de armazenamento (E').

O módulo de armazenamento é uma medida da energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão. É reversível e corresponde à resposta elástica do material. (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016)

Com relação aos nanocompósitos, o módulo de armazenamento revela indícios de como está a interação entre aditivo e a matriz polimérica (NORHAKIM et al., 2014). É relatado em diversos estudos que a adição de nanomateriais em sistemas epoxídicos pode causar significativos aumentos de E' . Gkikas, Barkoula e Paipetis (2012), por exemplo, observaram um aumento de 28% do módulo de armazenamento a 30°C com a adição de NTCs não funcionalizados na concentração 1% m/m usando ultrassom como método de dispersão (GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012).

Castro (2017) obteve aumentos de até 15% no módulo de armazenamento a 160°C após a adição de NTCs oxidados na concentração 1% m/m utilizando moinhos de rolos (CASTRO, 2017). Já através da mistura mecânica, com a adição de nanotubos de carbono oxidados na concentração 0,5% m/m, Yas et al. (2016) encontraram aumentos de E' a 25°C de até 47,4% (YAS et al., 2016). De modo similar, Guan et al. (2014) obtiveram aumentos de até 33,4% do módulo de armazenamento a 30°C com a adição de GO na concentração 0,5% m/m através de mistura mecânica (GUAN et al., 2014).

Porém, alguns estudos mostram aumentos muito pequenos ou quase nulos dessa propriedade quando da adição de carga em epóxis. Neves (2017), por exemplo, não observou mudanças significativas no módulo de armazenamento a 100°C ao

adicionar nanotubos de carbono funcionalizados com TETA nas concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5% m/m, dispersando-os com moinhos de rolos (NEVES, 2017). Também usando moinho de rolos para realizar a dispersão, Miranda (2019) não alcançou aumentos de E' a 30°C quando adicionou nanopartículas de carbonato de cálcio a 1% m/m, e obteve um aumento leve de até 6,3% para o nanocompósito na concentração 2,5% m/m (MIRANDA, 2019).

3.4.4 Molhabilidade / Ângulo de contato de Nanocompósitos

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido a se aderir ou se espalhar em uma superfície sólida (BARROS, 2015). Para medir tal propriedade, observa-se a formação de uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida. A partir disso obtém-se o ângulo de contato ou ângulo de molhabilidade (θ), que é a medida entre o plano da superfície onde o líquido está depositado e o plano tangente à gota do líquido, como mostrado na figura 21 (WAN, 2014).

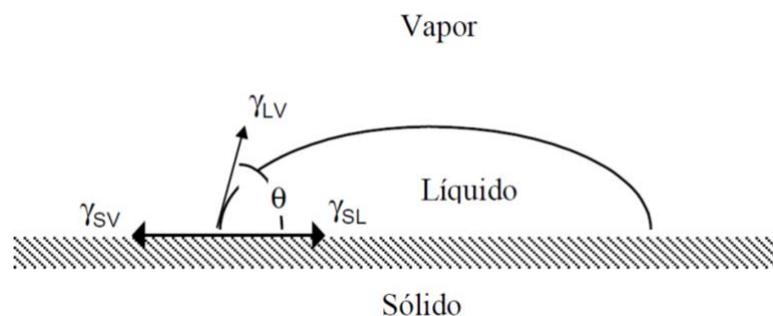


Figura 19 - Ângulo de contato (θ) entre um líquido e um sólido (ADAMSON, 1997)

Como pode-se observar, a molhabilidade vai depender do equilíbrio termodinâmico entre os três componentes do sistema formado pelas fases vapor, líquida e sólida (WAN, 2014). Diz-se que o molhamento de um líquido em um sólido ocorre se a interação das moléculas dentro do líquido é menor do que a interação das moléculas do líquido com a superfície sólida (PERRUT, 2018). A Equação de Young, que descreve o equilíbrio de energia que controla o ângulo de contato, é explicitada na equação 10 (BARROS, 2015).

$$\cos(\theta) = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (10)$$

Os índices γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} referem-se respectivamente às energias interfaciais das fases sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor.

Assim, se o ângulo de contato se situar entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, então o líquido molha o sólido e a energia do sólido molhado é menor que a do sólido seco ($\gamma_{SL} < \gamma_S$), mas se estiver entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, então o líquido molha pouco o sólido e a energia do sólido molhado é maior que a do sólido seco ($\gamma_{SL} > \gamma_S$) (WAN, 2014). Quando se utiliza a água como líquido, no primeiro caso pode-se dizer que a superfície exibe características hidrofílicas, e, no segundo caso, características hidrofóbicas (MIRANDA, 2019).

Como pode-se deduzir pela equação de Young, quanto maior a energia de superfície de um sólido, maior será a molhabilidade do líquido nesta superfície (PERRUT, 2018). Além disso, há outros diversos fatores que afetam a molhabilidade, dentre eles: a rugosidade da superfície; a heterogeneidade do líquido e da superfície; as reações e interações entre líquido e sólido, a atmosfera do ensaio, o tempo de ensaio e a temperatura do ambiente durante o teste (BARROS, 2015).

A medida de molhabilidade é um parâmetro relevante para avaliar o contato de líquidos depositados em superfícies sólidas, permitindo prever diversas propriedades deste sistema. Como exemplo, o teste de molhabilidade da água em uma superfície permite prever o quanto um possível agente corrosivo do meio aquoso terá contato para causar danos nesta superfície. Tal aplicação é importante, dado que a corrosão é um grande desafio, podendo causar a degradação de materiais, problemas ambientais e acidentes, e tem demandado diversos estudos, incluindo o uso de revestimentos epóxi, os quais já são comumente utilizados para prevenir a corrosão de estruturas metálicas na indústria moderna (BOUIBED; DOUFNOUNE, 2019). Outra aplicação interessante é quando se quer saber qual será o nível de adesão entre um material que se quer colar e a cola utilizada, sendo o epóxi um material comum para este tipo de aplicação, fazendo-se neste caso um teste usando-se a cola como líquido e o material em questão como superfície.

Quando testado utilizando-se água, geralmente o epóxi puro apresenta uma característica hidrofílica (ATTA et al., 2016; ESPOSITO; RAMOS; KORTABERRIA, 2014; KANG; RHEE; PARK, 2017; MIRANDA, 2019; ZHANG et al., 2018). Porém, com a adição dos nanomateriais, formando diferentes nanocompósitos, uma mudança neste comportamento hidrofílico pode ocorrer.

Essa mudança tem sido observada principalmente para os nanocompósitos com adição de carbonato de cálcio. Atta et al. (2016) e Zhang et al. (2011) observaram aumentos substanciais de hidrofobicidade quando da produção de nanocompósitos epoxídicos com adição de 1% m/m de carbonato de cálcio nanométrico, obtendo ângulos de contato de 110° e 142°, respectivamente (ATTA et al., 2016; ZHANG et al., 2011).

Ademais, leves aumentos de hidrofobicidade para a adição de NTC-Ox foram obtidos por Zhang et al. (2018), mas é mais comum encontrar na literatura resultados de diminuição de hidrofobicidade deste tipo de sistema (ESPOSITO; RAMOS; KORTABERRIA, 2014; MALIK et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

Com relação aos nanocompósitos de GO e NTC-Aminado, é comum que a adição destes tipos de nanomateriais pouco altere a molhabilidade com água da resina epóxi ou, em alguns casos, até diminua o ângulo de contato do sistema. Visco et al. (2016) observaram diminuição de até 3° no ângulo de contato de água do epóxi com a adição de nanotubos de carbono aminados na concentração 0,4% m/m (VISCO et al.; 2016). Kang, Rhee e Park obtiveram diminuições de até 17° do ângulo de contato de água quando adicionaram ao sistema epóxi GO em concentrações variadas de 0,25% até 2% m/m (KANG; RHEE; PARK, 2017).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICAS

3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na Calorimetria Exploratória Diferencial, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas sobre um disco termoelétrico e aquecidas (CANEVAROLO JR., 2004). Durante este processo, é medida a diferença de temperatura entre amostra e referência, que é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

A partir destes dados, a DSC permite identificar eventos térmicos de primeira ordem, como os endotérmicos (fusão, perda de massa, dessorção e redução) e os exotérmicos (cura, oxidação e adsorção); e eventos térmicos de segunda ordem, ou influenciados pela cinética, como a transição vítrea (CANEVAROLO JR., 2004).

Para quantificação dos eventos de primeira ordem, é possível obter as variações de entalpia (ΔH) que estão relacionadas às áreas sob os picos das curvas

das transformações (NEVES, 2017). No caso da reação de cura do sistema epoxídico, observa-se um pico exotérmico na análise (NASCIMENTO, 2010).

Para a determinação da temperatura de transição vítrea, pode-se utilizar a norma ASTM E 1356, que é ilustrada na figura 19. O início e fim da variação de calor específico da amostra, os quais determinam a faixa de transição vítrea, estão nos pontos "a" e "e" (CANEVAROLO JR., 2004). Na literatura, quando se fala simplesmente em T_g , normalmente se refere à temperatura no ponto médio da medida, ou seja, o ponto "c". Porém, comumente se analisa também a temperatura de transição vítrea inicial extrapolada ($T_{g\text{ inicial}}$ ou T_{onset}), dada pelo ponto "b", e a temperatura de transição vítrea final extrapolada ($T_{g\text{ final}}$ ou T_{end}), obtida pelo ponto "d" (CANEVAROLO JR., 2004).

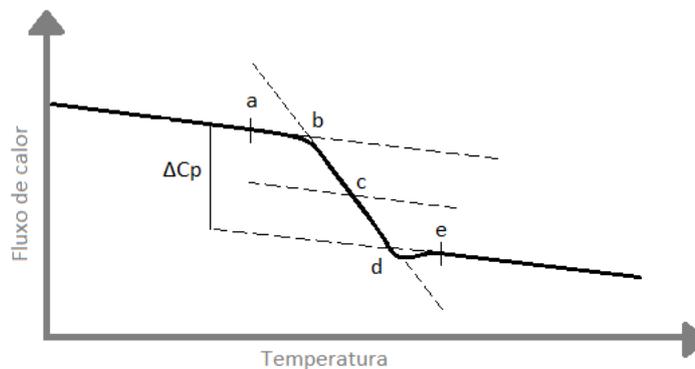


Figura 20 - Determinação da T_g de sistemas poliméricos.

3.5.2 Análise Dinâmico Mecânica

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) é uma técnica baseada na detecção de processos de relaxação da amostra e possui sensibilidade superior às técnicas tradicionais de análise térmica, como a DSC (CANEVAROLO JR., 2004).

Nesta técnica, uma deformação oscilatória, geralmente senoidal e com frequência angular $\omega=2\pi f$, é aplicada ao corpo de prova, que irá responder com uma tensão também senoidal, medida em função da variação de temperatura ou da frequência (NEVES, 2017). A partir dessa solicitação, a DMA fornece informações sobre o módulo de armazenamento E' (resposta elástica relacionada à resistência à deformação), sobre o módulo de perda (energia dissipada em forma de calor relacionada aos movimentos moleculares) e sobre o amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) de um material (NASCIMENTO, 2010).

Além dessas propriedades, com a DMA é possível correlacionar propriedades como tenacidade, tempo de vida sob fadiga, resistência ao impacto, envelhecimento, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo de amortecimento; obter dados de cura e efeitos de adição de cargas e entre outros (CANEVAROLO JR., 2004).

Além disso, um dos usos mais comuns da DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR., 2004). Na maioria das vezes, a T_g é determinada na temperatura onde o valor de $\tan \delta$ é máximo, mas é possível também defini-la como a temperatura onde o valor de E'' é máximo (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016). Porém, esses valores podem ter diferença entre si: o máximo da $\tan \delta$ ocorre em temperaturas mais elevadas, pois o pico aparece no fim da região de transição vítrea, enquanto o máximo de E'' aparece no ponto médio desta transição. Outras transições, denominadas como secundárias (β e γ), podem ser observadas pela análise de DMA e ocorrem em temperaturas menores, como pode-se observar pela figura 20.

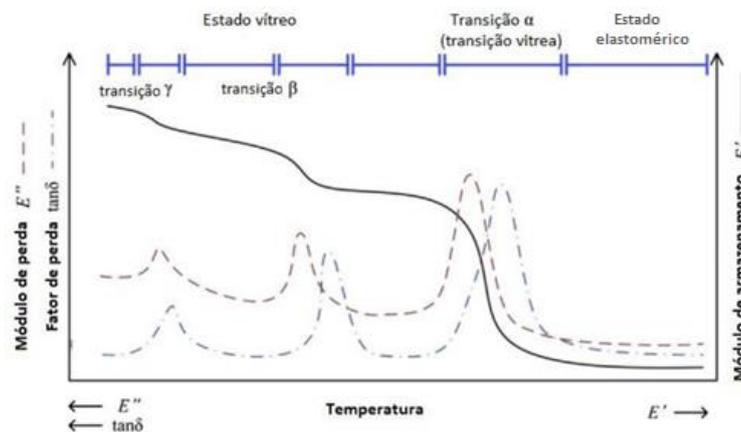


Figura 21 - Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura obtida com os resultados da técnica de DMA (MODIFICADA). Fonte: LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016.

4. METODOLOGIA

A metodologia consistiu em três etapas: a aquisição e o preparo dos nanomateriais; o preparo do sistema epóxi puro curado (referência) e dos nanocompósitos; e as caracterizações da resina epóxi, agente de cura, nanomateriais, referência e nanocompósitos.

4.1 AQUISIÇÃO E/OU PREPARO DOS NANOMATERIAIS

4.1.1 Nanotubos de Carbono

4.1.1.1 Materiais

Os MWCNTs foram fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais do CTNano/UFMG (Brasil) com diâmetro médio de 20 nm, distribuição de comprimento de até 30 μm (comprimento médio de 6 μm por média aritmética e de 12 μm por média ponderada). Foram produzidos por deposição química de vapor e a funcionalização utilizou ácido sulfúrico (P.A. ACS FMaia 95,0 – 98,0%) e ácido nítrico (P.A. Anidrol dosagem mínima 65%).

4.1.1.2 Funcionalização

Conforme diretrizes de estudo anterior (CASTRO et al., 2019), a funcionalização ácida dos MWCNTs foi realizada em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1 por volume) inserida em um balão volumétrico dentro de um ultrassom de banho (frequência de 37 kHz) e com agitação mecânica de 600 rpm para homogeneização do sistema. Uma massa de 100 g de MWCNTs foi utilizada com 0,37 L de HNO_3 e 1,11 L de H_2SO_4 e o sistema foi mantido a 70 °C por 50 min. A lavagem e a separação dos MWCNTs funcionalizados foram realizadas por centrifugação até pH 7 e a secagem foi conduzida em estufa a 100 °C por 24 h. Os MWCNTs foram cominuídos em um moinho de pistilo automático por 10 min e rotação de 35 rpm para reduzir agregações. Os nanotubos de carbono funcionalizados por este procedimento foram denominados neste trabalho de NTC-Ox.

Posteriormente, uma parte desse NTC-Ox obtido foi novamente funcionalizado com o objetivo de adicionar grupos amina. Assim, em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 100 mL de TETA (Trietilenotetramina) e sob agitação magnética, adicionou-se vagarosamente 1,0 g de NTC-Ox em pó. A escolha dessa massa de NTC-Ox buscou atingir uma razão NTC-Ox:TETA de 1:100 m/v (g/mL). Ademais, o balão foi deixado em um ultrassom de banho (frequência de 37 kHz) por 20 min. Após este tempo, a mistura foi levada a um reator micro-ondas (potência 300W) onde a reação de aminação ocorreu por 30 minutos a 120°C. Após a reação, o balão foi resfriado até temperatura ambiente e seu conteúdo foi centrifugado e lavado com água destilada abundante, até pH 7. A massa coletada foi liofilizada por 48 horas a fim de remover a umidade. Os nanotubos de carbono funcionalizados por este procedimento foram mencionados neste trabalho como NTC-Amin.

4.1.2. Óxido de grafeno

4.1.2.1 Materiais

A produção de GO envolveu uma base metodológica de oxidação/esfoliação a partir de grafite mineral fornecido pela empresa CBG Mineração S/A, com pureza em teor de carbono superior a 70% em massa. Foram também utilizados: ácido sulfúrico (P.A. ACS FMaia 95,0 – 98,0%), ácido clorídrico (P.A. ACS Anidrol 10,0%), permanganato de potássio (P.A. ACS FMaia 100%) e o peróxido de hidrogênio (P.A. CRQ mín 35%).

4.1.2.2 Produção

O óxido de grafeno foi obtido no CTNano/UFMG - Brasil e produzido por um método de Hummers modificado (CASTRO et al., 2017). Conforme tal método, a oxidação do grafite foi conduzida com quantidades de 80 g do mineral moído, 160 g de KMnO_4 e 1,44 L de H_2SO_4 . O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 10 min para homogeneização inicial e, em seguida, em banho de ultrassom aquecido a 45°C para oxidação do material. O material obtido foi vertido em gelo constituído por água deionizada, ao qual se adicionou 1,6 L de H_2O_2 sob agitação vigorosa. A suspensão gerada de óxido de grafite foi separada em centrífuga, lavada com 12,8 L

de solução de HCl 10% v/v seguida de água deionizada. O óxido de grafite foi então esfoliado em suspensão de água destilada, em banho de ultrassom aquecido a 60°C por 30 min, e o óxido de grafeno foi separado por centrifugação a 4200 rpm.

4.1.3. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio precipitado em nanopartículas (NPCC) comercial foi fornecido pela NanoMaterials Technology Co. Ltd. (China), representada no Brasil pela Lagos Indústria Química LTDA. Conforme fornecedor, a superfície das nanopartículas sofreu modificação com estearato de sódio (C₁₈H₃₅NaO₂). Suas características estão presentes na tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Propriedades do nanocarbonato de cálcio comercial (NPCC).

Propriedades	Unidade	Dados
Teor de carbonato de cálcio (CaCO ₃)	%	95,04
Teor de carbonato de magnésio (MgCO ₃)	%	0,15
Tamanho médio das partículas	nm	60
Forma da partícula	-	cúbica
Alvura	%	97

Fonte: Nanomaterials Technology Co., 2020.

Antes dos usos descritos neste trabalho, o carbonato de cálcio nanométrico foi submetido a aquecimento em estufa a 100°C por 30 minutos para remover possível umidade presente. Essa secagem extra foi feita porque este material ficou armazenado por muito tempo, diferentemente dos outros nanomateriais usados neste trabalho.

4.2 PREPARO DA REFERÊNCIA E DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Materiais

A resina epóxi (componente A) e o agente de cura (componente B) foram cedidos pela empresa Novatec Ldt. (RJ, Brasil). De acordo com fornecedor, o componente A é constituído de diglicidil éter bisfenol (DGEBA) e aditivos e o componente B é constituído de trietilenotetramina (TETA) e aditivos. A sugestão de relação de mistura entre resina e endurecedor do fornecedor é de 5,7A para 1B em

peso. Utilizaram-se como carga os nanomateriais produzidos ou adquiridos conforme item anterior.

4.2.2 Preparo da Referência

Inicialmente a resina epóxi pura foi processada em moinho de três rolos (Exakt 80E) com rotação de 300 rpm. A primeira passagem no moinho de rolos foi realizada com um *gap* (distância) entre o primeiro e segundo rolo de 100 μm e entre o segundo e terceiro rolo de 50 μm para uma pré-dispersão. Outras cinco passagens no moinho de rolos foram realizadas com um *gap* entre o primeiro e segundo rolo de 10 μm e entre o segundo e terceiro rolo de 5 μm para uma efetiva dispersão. O estudo que justifica o uso destes parâmetros foi exposto por Castro (2017) (CASTRO, 2017). A seguir, o agente de cura foi adicionado à resina epóxi comercial em proporções variadas (valores de Phrs avaliados serão especificados em cada método de caracterização). O sistema foi lentamente agitado com bastão de vidro de forma a evitar a formação de bolhas.

4.2.3 Preparo dos Nanocompósitos

Para cada tipo de carga foi realizada uma mistura inicial de 1% m/m de nanomaterial em resina epóxi com agitação manual durante cerca de 5 minutos. Em seguida, a dispersão foi processada em moinho de três rolos (Exakt 80E) utilizando-se os mesmos parâmetros descritos no item anterior (4.2.2).

À mistura dispersa obtida foi então adicionado o agente de cura em proporções variadas (valores de Phrs avaliados serão especificados em cada método de caracterização). O sistema foi lentamente agitado com bastão de vidro de forma a evitar a formação de bolhas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Caracterização da Resina e do Agente de Cura

Espectros na região do infravermelho (FTIR) da resina epóxi e do endurecedor foram realizados utilizando o método de refletância total atenuada (ATR) na região

entre 4000-400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Frontier IR da Perkin Elmer, com cristal ATR de diamante/ZnSe, disponível no CTNano/UFMG. Os espectros foram coletados com 128 acumulações e foram realizadas as correções da linha de base.

4.3.2 Caracterização dos Nanomateriais

Medidas de FTIR também foram conduzidas para avaliação dos nanomateriais utilizando-se o mesmo procedimento que para o agente de cura e a resina mencionado no item 4.3.1 anterior.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no CTNano/UFMG utilizando um microscópio Raman Confocal Alpha 300 R da WITec, em um intervalo de número de onda de 500 até 4000 cm^{-1} com um laser de energia de excitação de 457 nm e uma potência de ~2,3 mW. Além disso, foi utilizada uma lente de aumento de 100 vezes, com um tempo de integração de 12 s por espectro e acumulando 5 espectros com medição em pontos distintos para a obtenção do espectro final.

Análises de TG foram realizadas utilizando o equipamento Q500 (TA Instruments) com razão de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético e vazão de 25 mL/min.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas pelo microscópio de feixe duplo FEI Quanta 3D FEG no Centro de Microscopia da UFMG. Também foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) através do microscópio modelo Tecnai – G2-20/FEI do Centro de Microscopia da UFMG. O preparo de amostras para ambas as microscopias eletrônicas foi realizado pela sonicação dos nanomateriais em etanol, no caso dos NTCs e CaCO_3 , e água, no caso do GO. Posteriormente foi feita a deposição em grades de cobre/carbono de 200 mesh. A determinação de comprimento e diâmetro das imagens obtidas foi realizada usando o software ImageJ.

4.3.3 Caracterização da Referência e dos Nanocompósitos

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG. As amostras foram preparadas misturando-se o agente de cura à resina pura (referência) ou à resina

aditivada com nanomateriais (nanocompósito), e adicionando a mistura logo em seguida em cadinho de alumínio, de modo que a cura ocorresse durante a análise. As análises ocorreram em atmosfera de gás inerte de Hélio com vazão de 50mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min. Iniciou-se a curva de aquecimento na temperatura de -50 °C até 200 °C, que foi seguida de resfriamento até -50 °C e novo aquecimento até 200 °C. As medidas de entalpia de reação foram obtidas pela primeira curva de aquecimento enquanto os valores de transição vítrea foram obtidos pela segunda curva de aquecimento, na qual o sistema já estava curado. Todas as medidas foram realizadas em duplicata. Para este método, tanto para a referência quanto para os nanocompósitos, foram analisados os Phrs: 16; 17,5; 18; 18,5; 19; 19,5; 20; 20,5; 21; 21,5; 22 e 25. Tais valores de Phrs foram selecionados levando-se em conta o Phr ideal da resina pura indicado pelo fornecedor (cerca de 17,5) e de acordo com o resultado de testes preliminares nos quais variou-se o Phr em larga faixa de valores (de 0 até 100) similarmente à análise de Phr de estudo anterior (SILVA, 2014).

As medidas de Análise Dinâmico-Mecânica ocorreram em um equipamento DMA 242 da NETZSCH disponibilizado pelo CTNano/UFMG. Neste método, os corpos de prova dos nanocompósitos e da referência foram preparados com o material sendo vertido em moldes de silicone e curados por 21 dias à temperatura ambiente. As análises realizaram-se em frequência de 1 Hz e em atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min. Inicialmente foi realizado o aquecimento com razão de 10 °C/min desde 25°C até 200 °C, em seguida ocorreu resfriamento até 0 °C e, por fim, novo aquecimento a 3 °C/min até 200 °C. As medidas de transição vítrea obtidas foram referentes à segunda curva de aquecimento. Todas as medidas foram realizadas em duplicata, com corpos de prova de dimensões 4 x 10 x 50 mm³. Neste método, tanto para a referência quanto para os nanocompósitos, foram analisados os Phrs: 18; 19,5 e 21. Esta menor faixa de Phrs foi selecionada considerando-se os melhores resultados obtidos por DSC.

Amostras com os melhores resultados obtidos pelo estudo de DSC e de DMA foram analisadas pelas caracterizações complementares a seguir, a fim de se obter uma avaliação mais completa da influência dos nanomateriais nos nanocompósitos.

Imagens de MEV foram realizadas nas amostras de Phr 19,5, através do microscópio de feixe duplo FEI Quanta 3D FEG no Centro de Microscopia da UFMG,

em que foram criofraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma camada de ~15 nm de carbono.

As amostras de Phr 19,5 também foram analisadas quanto à sua molhabilidade de água (ângulo de contato) por medidas de gota séssil de volume 8,75 μL a 20°C. O medidor de ângulo usado foi o OCA-15-EC (DataPhysics Instruments Alemanha). Os valores de ângulo de contato apresentados são a média de 3 medidas realizadas após 10 segundos da deposição de gota de água sob as superfícies.

Os resultados de DSC, de DMA e de molhabilidade com água foram avaliados estatisticamente através do Minitab 17 Statistical Software para Windows, em que se utilizou o teste de análise de variância “One-way ANOVA” junto ao teste de Tukey com nível de significância $\sigma=0,05$. Neste teste foram adicionados os valores das duplicatas realizadas, e as médias analisadas foram consideradas diferentes umas das outras se o parâmetro p fosse menor a 0,05.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão apresentados em três partes: caracterização da resina e agente de cura; caracterização dos nanomateriais e caracterização dos nanocompósitos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA E DO AGENTE DE CURA

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente usada e baseada nas propriedades fundamentais de absorção de radiação eletromagnética dos átomos unidos por ligações químicas, geralmente analisada no intervalo de frequência de 400 a 4000 cm^{-1} (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019). Por ser um método ativo para ligações polares, como ligações carbonila C=O ou ligações O-H, ele permite identificar a presença de grupos funcionais em nanomateriais e em diversos outros compostos, sendo aqui aplicada para os insumos de partida do sistema nanocompósito. Os resultados de FTIR para as amostras utilizadas neste trabalho são apresentados nos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.2.1.

5.1.1 FTIR da Resina

Os resultados de FTIR para a amostra de resina comercial são apresentados na figura 22. A banda em 3060 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H em aromáticos (MAITY et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). As bandas em 2966 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} se relacionam ao estiramento do grupo CH_3 , enquanto as bandas em 2928 cm^{-1} e 1296 cm^{-1} relacionam-se respectivamente ao estiramento e à deformação do grupo CH_2 (MAITY et al., 2008). As bandas em 1607 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} e 1362 cm^{-1} são geralmente associadas à vibração C=C de anéis aromáticos, mas as duas últimas podem também estarem relacionadas à ligação C-H (SALES et al., 2011; SILVA, 2014). As bandas em 1236 cm^{-1} , 1186 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação C-O, sendo que no primeiro e último casos é provável que tal ligação esteja associada a uma cadeia aromática, mas no segundo é plausível uma associação à cadeia alifática (MAITY et al., 2008; SALES et al., 2011). Os picos característicos de vibração dos anéis epóxi são 970 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 862 cm^{-1} e 772 cm^{-1} (HUANG; NIE, 2016; MAITY

et al., 2008; SALES et al., 2011; SILVA, 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Em 829 cm^{-1} identifica-se a deformação da ligação C-H em aromáticos (MAITY et al., 2008). Identifica-se uma grande semelhança entre estes resultados e os dados de literatura para o composto DGEBA, não sendo evidente a presença de outros compostos além deste na amostra de resina comercial.

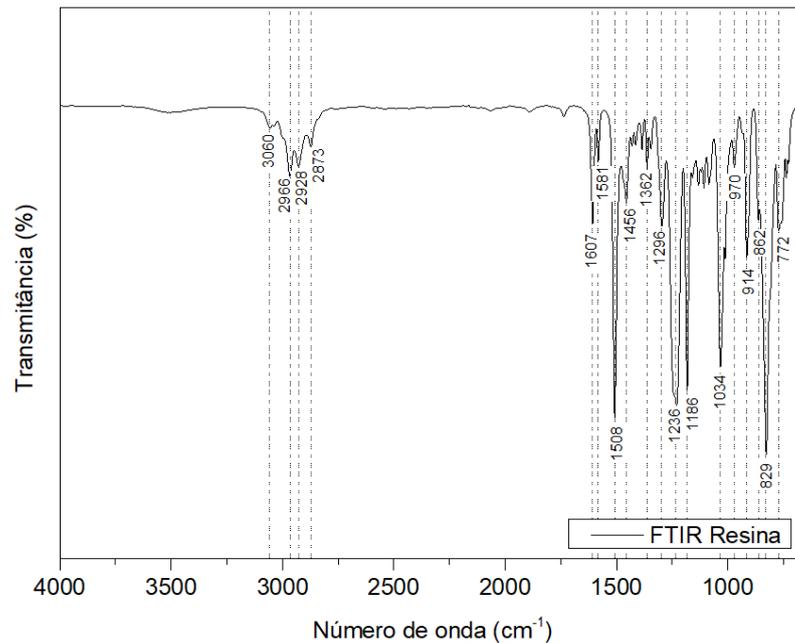


Figura 19 - Espectro de FTIR para a amostra de resina.

5.1.2 FTIR do Endurecedor

O resultado de FTIR para o endurecedor deste estudo é mostrado na figura 23. As bandas entre aproximadamente 3400 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} (3355 cm^{-1} , 3279 cm^{-1} e 3177 cm^{-1}) podem ser relacionadas ao estiramento de ligações N-H referentes a possíveis amins alifáticas, mas também podem indicar a presença de umidade na amostra (RAMAJO et al., 2009; SILVA, 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). As bandas em 2926 cm^{-1} e 2820 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento do grupo CH_2 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). As bandas em 1603 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} estão relacionadas respectivamente à deformação e ao estiramento da ligação N-H (BRANCATO et al., 2013; SILVA, 2014; SILVA et al., 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A banda observada em 1455 cm^{-1} sugere a deformação da ligação C-H (SILVA, 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE,

2005). As bandas em 1360 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} são devido ao estiramento da ligação C-N, indicando a presença de aminas (SILVA, 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Bandas fortes entre 900 cm^{-1} e 675 cm^{-1} podem ser relacionadas a vibrações da ligação C-H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Assim, a análise da amostra de endurecedor apresentou similaridade com a literatura de FTIR do composto TETA, não sendo evidente a presença de outros compostos.

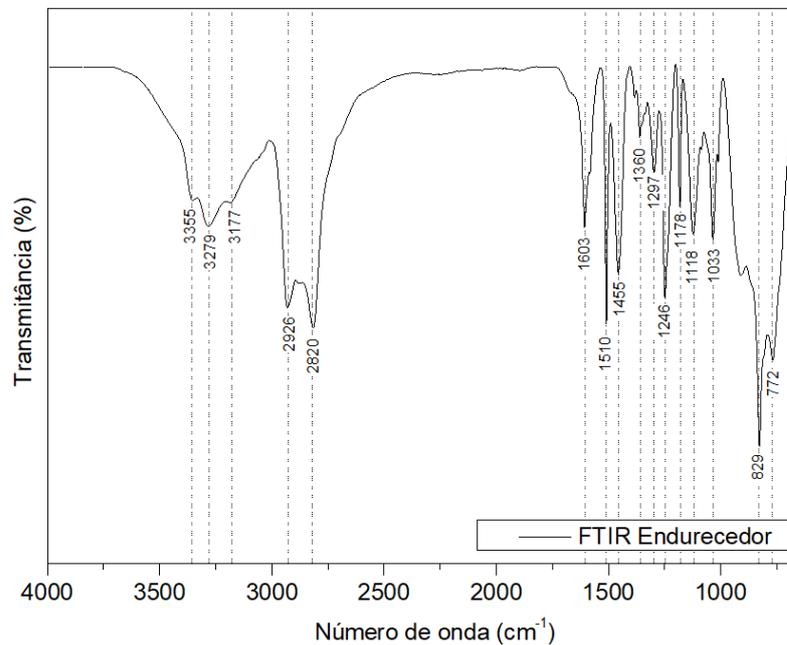


Figura 20 - Espectro de FTIR para a amostra de endurecedor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

5.2.1 FTIR dos nanomateriais

Nas figuras 24 até 27 são mostrados respectivamente os resultados da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos quatro tipos de nanomateriais utilizados neste trabalho: NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 .

O resultado de FTIR dos NTCs oxidados é apresentado na Figura 24. A banda larga em 3225 cm^{-1} indica o estiramento de hidroxilas, o que permite inferir pela presença de umidade ou de O-H terminal de grupos carboxila (BAE; JANG; YOON, 2002; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; THEODORE et al., 2011). As

bandas em 2930 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação C-H e indicam a presença de carbono sp^3 (BAE; JANG; YOON, 2002; MAI, 2011). Em 1673 cm^{-1} identifica-se o estiramento da ligação C=O, o que aponta para a presença dos grupos cetona ou carboxila (MAI, 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A banda em 1525 cm^{-1} acusa o estiramento da ligação C=C de aromáticos (BAE; JANG; YOON, 2002; SALES et al., 2011). As bandas em 1337 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} indicam a vibração de grupamentos oxigenados de diversos tipos, incluindo a vibração de ligações C-O ou C-OH (MAI, 2011; SALES et al., 2011; SILVA et al., 2012). Finalmente, a banda em 898 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação C-C-O em anel (BAE; JANG; YOON, 2002). A análise de FTIR da amostra de NTC-Ox permitiu identificar a presença de ligações C-C e C=C que formam sua estrutura e de grupos funcionais ligados a ela, corroborando a funcionalização ácida a que estes nanomateriais foram submetidos.

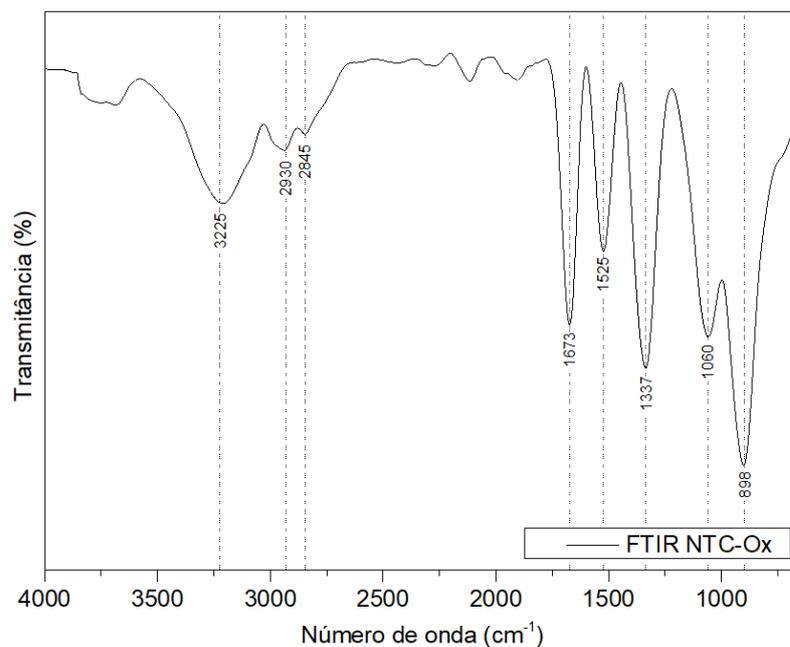


Figura 21 - Espectro de FTIR para a amostra de NTC-Ox.

O resultado de FTIR para a amostra de NTC-Amin é apresentado na figura 25. A banda em 3728 cm^{-1} está relacionada à presença de hidroxilas advindas de umidade da amostra ou de grupos ligados à superfície dos NTCs aminados (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Já as bandas fracas em 3273 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} estão vinculadas ao estiramento da ligação N-H (CHEN et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). As bandas em 2989 cm^{-1} e em 2824 cm^{-1} estão

associadas ao estiramento de ligações C-H em carbono sp^3 (CHEN et al., 2008; MAI, 2011). O pico em 1713 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação C=O (BRANCATO et al., 2013; CHEN et al., 2008). As bandas fortes em 1522 cm^{-1} e 1368 cm^{-1} do espectro se associam respectivamente ao estiramento das ligações N-H e C-O-H, indicando a presença de aminas, amidas e/ou carboxilas (BRANCATO et al., 2013; SILVA et al., 2012). Por fim, a banda em 1160 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento da ligação C-O e as bandas mais fracas e ao final do espectro (989 cm^{-1} , 870 cm^{-1} e 785 cm^{-1}) se associam geralmente a ligações C-C (BRANCATO et al., 2013; CHEN et al., 2008; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Assim, a análise de FTIR do NTC-Amin confirma a presença de ligações características da estrutura dos NTCs e de grupos funcionais ligados a ela, especialmente grupos aminados e oxigenados.

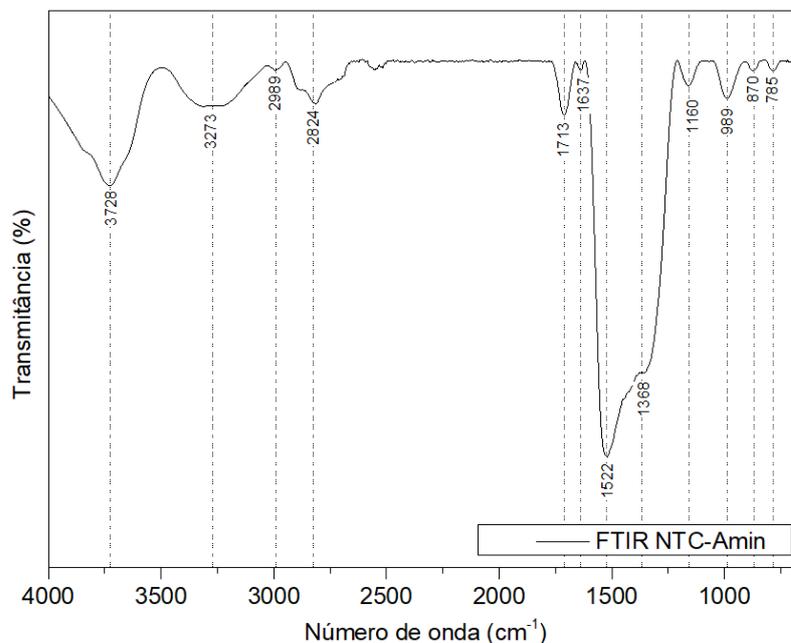


Figura 22 - Espectro de FTIR para a amostra de NTC-Amin.

Os resultados de FTIR da amostra de GO são mostrados na figura 26. O sinal largo e forte a partir de 3400 cm^{-1} , no qual se pode identificar picos em 3358 cm^{-1} e 3243 cm^{-1} , indica o estiramento de hidroxilas, as quais podem estar ligadas à superfície do GO ou serem provenientes de umidade da amostra (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019; GALPAYA et al., 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A banda em 1721 cm^{-1} aparece devido ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila ou carboxila e o pico em 1627 cm^{-1} devido à vibração da

ligação C=C, referente ao domínio gráfitico não oxidado (ARADHANA; MOHANTY; NAYAK, 2018; BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019; GALPAYA et al., 2014). A banda em 1404 cm^{-1} está relacionado à deformação da ligação C-OH (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Já a banda em 1185 cm^{-1} está atrelada ao estiramento da ligação C-O ou da ligação C-OH, podendo indicar a presença de grupos epóxi ou carboxila (GALPAYA et al., 2014; MAITY et al., 2008). Por fim, a banda em 1049 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação C-O e/ou C-C referentes aos grupos carbonila, carboxila ou epóxi (GALPAYA et al., 2014). Estes resultados permitem identificar a presença de grupos oxigenados e ligações coincidentes com características do GO na amostra, em consonância com a literatura.

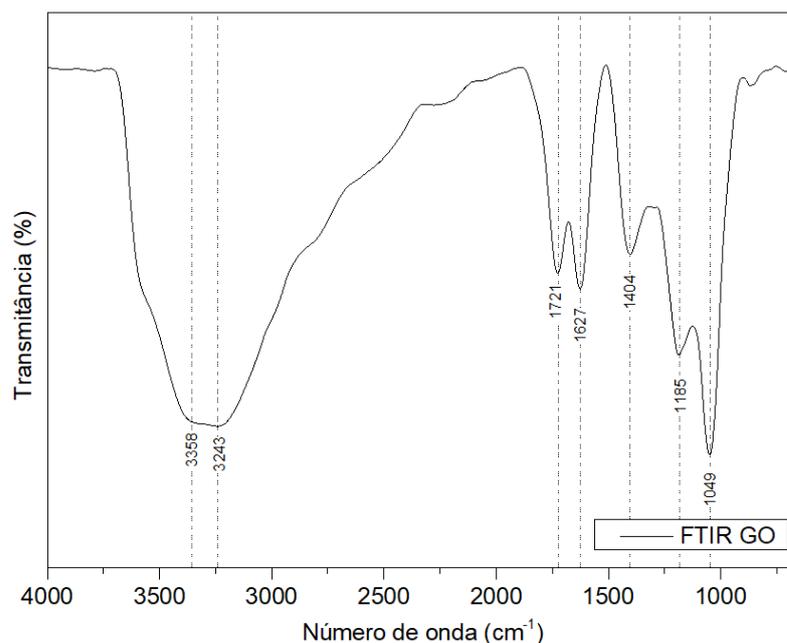


Figura 23 - Espectro de FTIR para a amostra de GO.

A análise de FTIR para amostra de nano- CaCO_3 é apresentada na figura 27. A banda em 3660 cm^{-1} está relacionada à vibração da ligação O-H, associada à presença de umidade (BARHOUM et al., 2014; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Os picos em 2979 cm^{-1} , 2899 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} ocorrem devido à vibração da ligação C-H e é reportado que os dois primeiros estão geralmente associados à longa cadeia alquila do estearato de sódio presente na superfície do nano- CaCO_3 (BARHOUM et al., 2014; CHEN et al., 2008). Já as bandas em 1455 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 713 cm^{-1} são características da calcita, estando relacionadas

ao estiramento e/ou deformação das ligações no ânion CO_3^{2-} ou da ligação Ca-O (GUNASEKARAN; ANBALAGAN; PANDI, 2006; MIRANDA, 2019; SHAFIU KAMBA et al., 2014; SHEN et al., 2020). Estes resultados indicam a presença de grupos característicos do carbonato de cálcio a amostra comercial de nano- CaCO_3 , assim como a existência do revestimento superficial de estearato de sódio mencionado pelo fabricante.

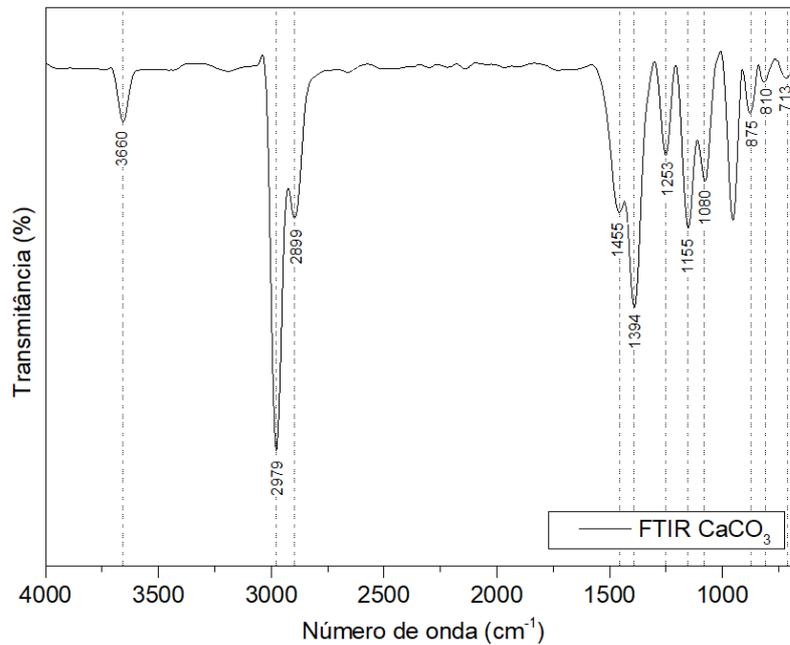


Figura 24 - Espectro de FTIR para a amostra de nano- CaCO_3 .

5.2.2 Raman dos nanomateriais

A técnica vibracional de espectroscopia Raman é bastante sensível à estrutura geométrica e ligação das moléculas, sendo útil para averiguar ligações não polares ou facilmente polarizáveis, como por exemplo ligações C=C e subunidades aromáticas (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019). Por causa disso, permite identificar diversos aspectos estruturais de compostos, incluindo os efeitos de tratamentos químicos em nanomateriais.

De modo geral, frente à energia de excitação no visível e infravermelho, os materiais carbonosos exibem picos característicos no intervalo entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} do espectro (LOBO et al., 2005). Em materiais grafiticos, essa região apresenta as bandas D e G, onde a banda G (1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1}) ocorre devido ao estiramento de pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias e a banda D

(1200 cm^{-1} – 1400 cm^{-1}) é atribuída aos modos de respiração dos átomos sp^2 nos anéis (LOBO et al., 2005). A banda D tem sido geralmente relacionada à desordem devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho do domínio planar do cristal de grafite (LOBO et al., 2005).

Além das bandas D e G, o espectro de materiais grafiticos geralmente apresenta uma banda no intervalo de 2500 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} denominada comumente como 2D (ou D*), a qual relaciona-se ao grafite cristalino sem defeitos (PIMENTA et al., 2007). Também pode estar presente a banda denominada D+G, que ocorre devido a defeitos introduzidos nas estruturas destes materiais (PIMENTA et al., 2007).

A figura 28 mostra os resultados da análise por espectroscopia Raman para os materiais grafiticos utilizados neste estudo. A análise de espectroscopia Raman não foi realizada para o nanomaterial de carbonato de cálcio já que neste caso os resultados não trariam novas observações além daquelas já obtidas por FTIR.

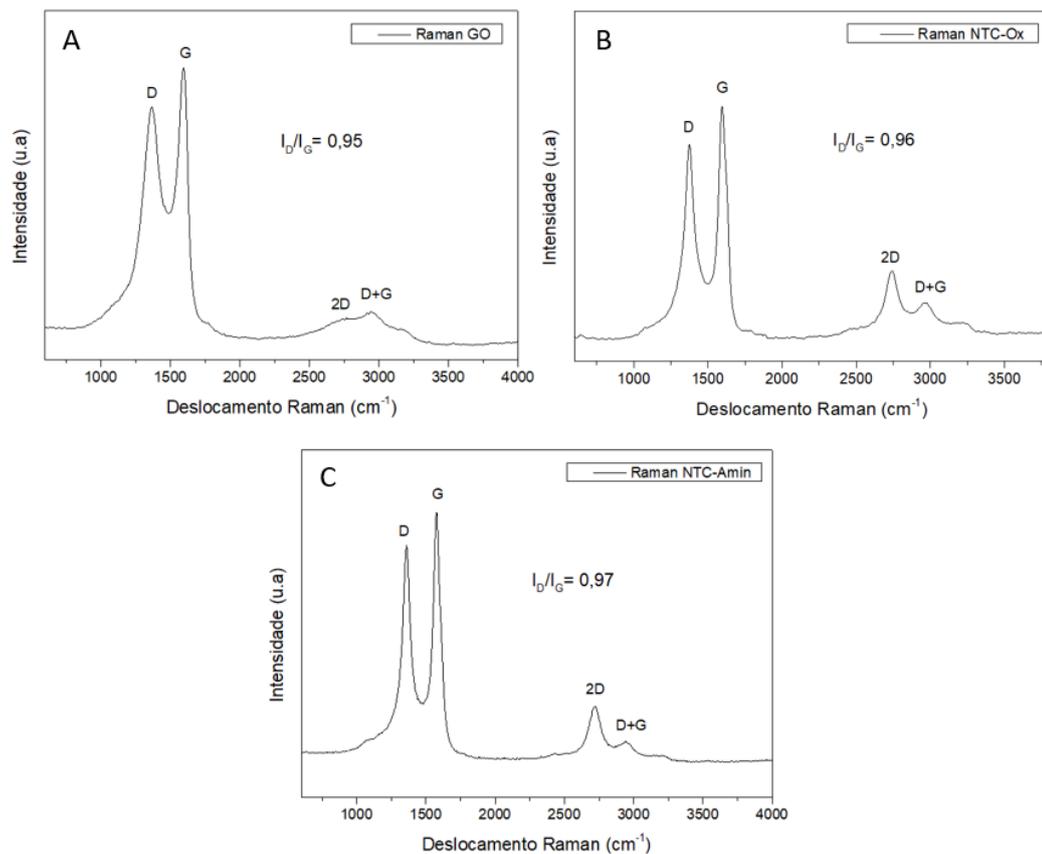


Figura 25 - Curvas de Raman para as amostras de: A: GO; B: NTC-Ox; C: NTC-Amin.

A figura 28-A mostra os resultados de Raman para a amostra de GO e nela podem ser observadas as bandas D em 1373,2 cm^{-1} , G em 1597,7 cm^{-1} , 2D em 2750 cm^{-1} e D+G em 2950,5 cm^{-1} . Além disso, também é mostrada a razão de intensidades

$I_D/I_G=0,95$. Conforme literatura, a razão I_D/I_G característica para o GO é ~ 1 , valor geralmente maior que o do grafite, o que reflete o processo de amorfização devido à conversão de carbonos sp^2 para sp^3 quando da introdução de adendos para formar o GO (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019). Assim, o resultado de razão $I_D/I_G=0,95$ indica a formação do GO e aponta uma certa preservação estrutural da amostra. Ademais, a presença das bandas 2D e D+G também é um indicador da formação do GO e dos seus derivados (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019; HIDAYAH et al., 2017).

Na figura 28-B são apresentados os resultados de Raman para a amostra de NTC-Ox em que se observam as bandas D em $1373,2\text{ cm}^{-1}$, G em 1595 cm^{-1} , 2D em $2743,9\text{ cm}^{-1}$ e D+G em $2970,9\text{ cm}^{-1}$. Também é mostrada a razão de intensidades $I_D/I_G=0,96$. Assim como o GO, este resultado de razão para nanotubos de carbono oxidados está dentro do que é previsto conforme literatura (THEODORE et al., 2011; WHITE et al., 2016). A presença da banda D+G reflete a desordem causada por inserção de grupos funcionais. (ZHAN et al., 2011).

Os resultados da técnica Raman para a amostra de NTC-Amin são apresentados na figura 28-C, na qual é possível identificar as bandas D em $1360,3\text{ cm}^{-1}$, G em $1578,9\text{ cm}^{-1}$, 2D em 2723 cm^{-1} e D+G em $2959,2\text{ cm}^{-1}$. Também é apresentada a razão de intensidades $I_D/I_G=0,97$. Assim como no caso dos nanomateriais anteriores, este resultado de razão I_D/I_G para nanotubos de carbono aminados está dentro do que é previsto conforme literatura e a presença da banda D+G reflete a desordem causada por inserção de grupos funcionais (NEVES, 2017; SILVA et al., 2012; ZHAN et al., 2011).

De modo geral, todos os resultados de Raman estão alinhados aos resultados de FTIR apresentados anteriormente, indicando a correta formação dos nanomateriais carbonosos e a presença de grupos funcionais nestes.

5.2.3 TG dos nanomateriais

Na análise termogravimétrica (TG), uma amostra é submetida a uma razão de aquecimento e então a variação de sua massa é avaliada em função da temperatura e/ou tempo, possibilitando determinar as alterações causadas neste processo, as quais indicam sua composição química, temperatura de decomposição, desidratação, oxidação, combustão e entre outros (CANEVAROLO JR., 2004). A partir da TG pode-

se obter a termogravimetria derivada (DTG), cuja curva é gerada pela derivada primeira da variação de massa (dm/dT) (CANEVAROLO JR., 2004).

Para uma análise comparativa entre os nanomateriais carbonosos, as curvas de TG e DTG deste estudo foram divididas em 3 regiões iguais de perda de massa (40-100°C; 100-400°C; 400-800°C). Apenas a análise do nano- CaCO_3 foi realizada com intervalos de perda de massa distintos (0-100°C; 100-550°C; 550-900°C) devido ao comportamento diferenciado deste material. Valores de pontos máximos de perda de massa de alguns eventos foram também destacados. Estes resultados são apresentados nas figuras 29 até 32.

O resultado de TG e DTG para a amostra de NTC-Ox é mostrado na figura 29. A primeira região tem perda de massa de 5,4% e representa a remoção de água adsorvida nos nanotubos de carbono (CASTRO et al., 2017; SILVA, 2014). Já na segunda região, cuja perda de massa é 10,2%, identifica-se a decomposição dos grupos funcionais presentes (CASTRO et al., 2017; SILVA, 2014). Na terceira região, o evento de perda de massa com máximo em $\sim 449^\circ\text{C}$ pode estar relacionado à decomposição preferencial de fragmentos oxigenados de NTCs (FOCs), os quais são comumente gerados durante processo de oxidação. Já o pico com máximo em $\sim 608^\circ\text{C}$ corresponde à degradação dos NTCs, e ao final há uma massa residual de 0,3% (CASTRO et al., 2017; SILVA, 2014).

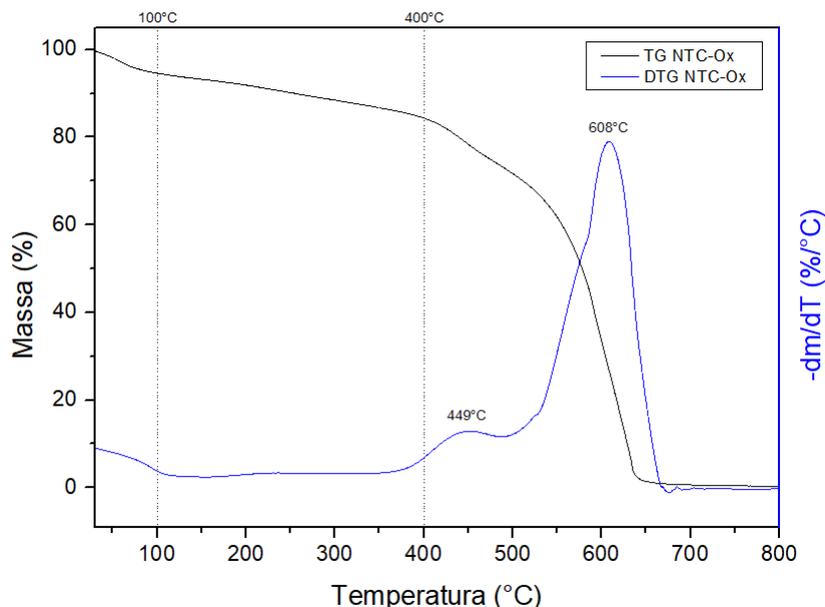


Figura 26 - Curvas de TG e DTG para a amostra de NTC-Ox.

As curvas de TG e DTG para o NTC-Aminado são mostradas na figura 30. A primeira região apresenta perda de massa de 1,9% referente à volatilização de água adsorvida no material (SUN et al., 2014). A segunda região representa a decomposição de grupos funcionais (aminados e oxigenados) que foram introduzidos durante a funcionalização e indica uma quantidade desses grupos de cerca de 7,8% (SUN et al., 2014). A última região representa a degradação dos NTCs e apresenta uma formação de resíduo de 3,9% da massa de material (CASTRO et al., 2017; SILVA, 2014).

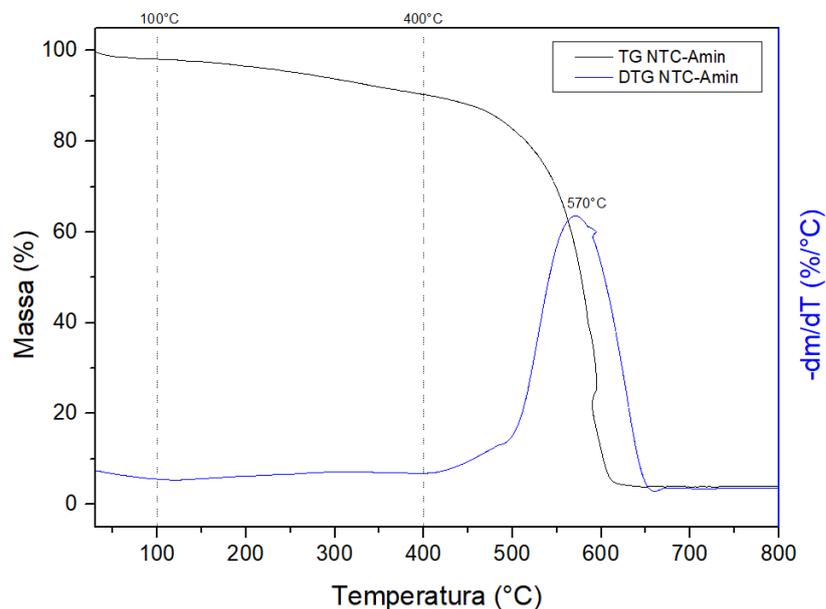


Figura 27 - Curvas de TG e DTG para a amostra de NTC-Amin.

A figura 31 apresenta o resultado de TG e DTG para a amostra de GO. Na primeira região, que tem perda de massa de 11,7%, é provável estar ocorrendo a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do GO (RIBEIRO, 2015; ZHANG et al., 2012). Ainda na primeira região e estendendo-se até a segunda, identifica-se a perda de massa de grupos oxigenados. Na segunda região pode-se observar dois picos de perda de massa através da DTG, em que o primeiro (~133°C) remete à decomposição de grupos oxigenados mais instáveis, como os grupos carboxilato, anidrido ou lactona e o segundo (~249°C) indica a remoção de grupos oxigenados mais estáveis, como fenol ou carbonila (CHANG et al., 2012). Ao todo, na segunda região há uma perda de massa de 37,8%. Por fim, na última região ocorre a decomposição térmica do GO na forma de pirólise do esqueleto de carbono, com pico

ocorrendo em $\sim 545^{\circ}\text{C}$, obtendo-se como massa residual 9,3% (CHANG et al., 2012; RIBEIRO, 2015).

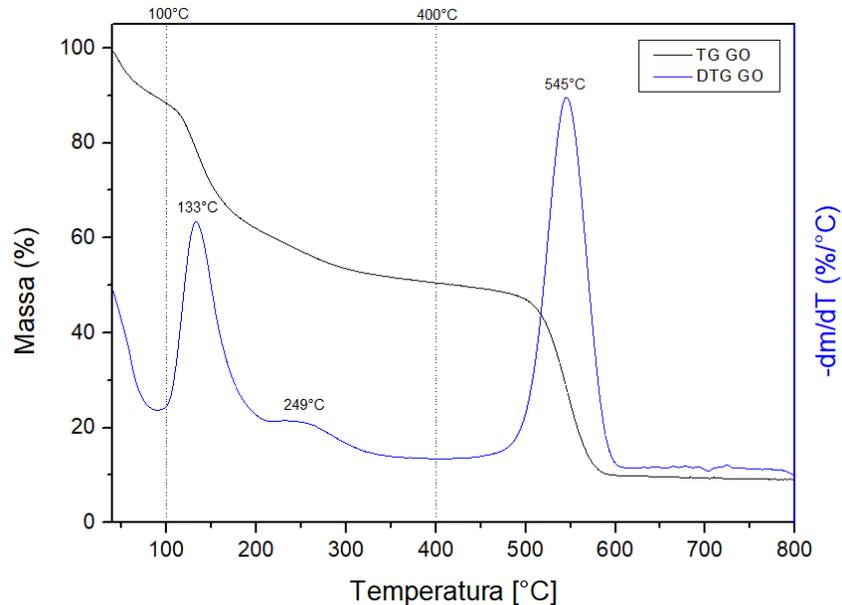


Figura 28 - Curvas de TG e DTG para a amostra de GO.

Na figura 32 observam-se as curvas de TG e DTG para a amostra de carbonato de cálcio nanométrico. A primeira região apresenta pequena perda de massa de valor desprezível conforme limite de flutuação da linha de base ($\sim 0,1\%$). A segunda região possui perda de massa de $0,7\%$, a qual é possível ser relacionada ao revestimento superficial de estearato de sódio e/ou estruturas amorfas da amostra (MIRANDA, 2019). Por fim, a terceira região representa a degradação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2), na qual identifica-se a formação de resíduo de $55,2\%$ (FOMBUENA et al., 2014; MIRANDA, 2019).

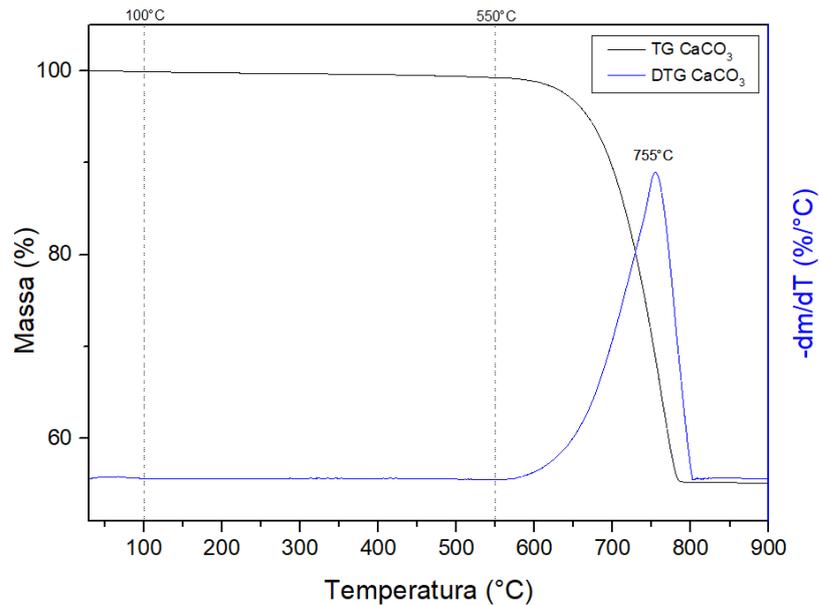


Figura 29 - Curvas de TG e DTG para a amostra de nano- CaCO_3 .

De modo geral, todos os resultados encontrados por TG e DTG estão coerentes com a literatura e com os resultados encontrados através de FTIR e Raman, compactuando com a formação de nanomateriais adequados e a inserção de grupos funcionais (quando foi o caso) conforme o que se esperava para este estudo.

5.2.4 Microscopia dos nanomateriais

Imagens de microscopia são comumente usadas para estudar materiais como nanotubos, GO e seus derivados para analisar aspectos estruturais e morfológicos. As Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV) são dois tipos de microscopias muito populares para este tipo de análise (BADRUDDOZA; CHEPYALA; ASHRAF, 2019).

As imagens de MEV e MET obtidas para os nanotubos de carbono oxidados são mostradas na figura 33. Observa-se a presença de uma densidade grande de nanotubos emaranhados formando estruturas semelhantes a “novelos de lã” e aspectos típicos de NTCs. Além disso, identificam-se leves defeitos nas paredes dos NTCs, os quais são comuns em nanomateriais que passaram por funcionalização. Este resultado corrobora os resultados de Raman, os quais sugeriram a presença de alguns defeitos na amostra de NTC-Ox. Ademais, parece existir uma fina camada sobre a superfície dos tubos, indicativa dos grupos funcionais adicionados a eles.

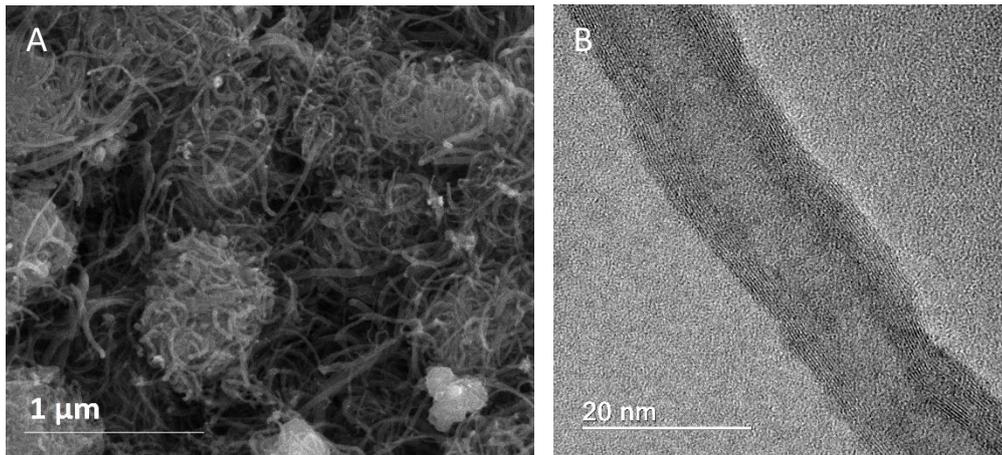


Figura 30 - Imagens de microscopia da amostra de NTC-Ox: A- MEV; B- MET.

Imagens de MEV e MET dos nanotubos de carbono aminados são mostradas na figura 34. Assim como para o NTC-Ox, observa-se para o NTC-Amin a presença de nanotubos de carbono emaranhados em grupos numerosos formando estruturas do tipo “novelo de lã”. Também pode-se identificar a presença de defeitos por MET, os quais estão de acordo com o resultado Raman para esta amostra e são justificados pela funcionalização a que foram submetidos. Uma fina camada sobre a superfície dos tubos é visível, indicando a presença de grupos oriundos da funcionalização dos NTCs.

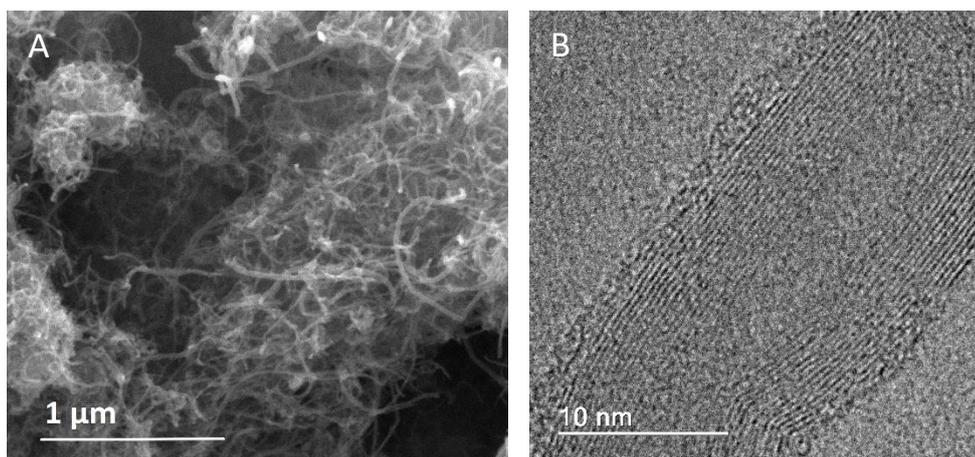


Figura 31 - Imagens de microscopia da amostra de NTC-Amin: A- MEV; B- MET.

Imagens da amostra de GO também foram obtidas através das técnicas de MEV e MET e são ilustradas na figura 35. É possível identificar que as folhas têm aspecto enrugado, o que é característico do GO, e que não se observa a compactação das folhas. Já a espessura das folhas é da ordem de nanômetros, sendo possível

descrevê-las como folhas finas com poucas camadas (perceptível pela imagem de alta resolução na figura 35-B).

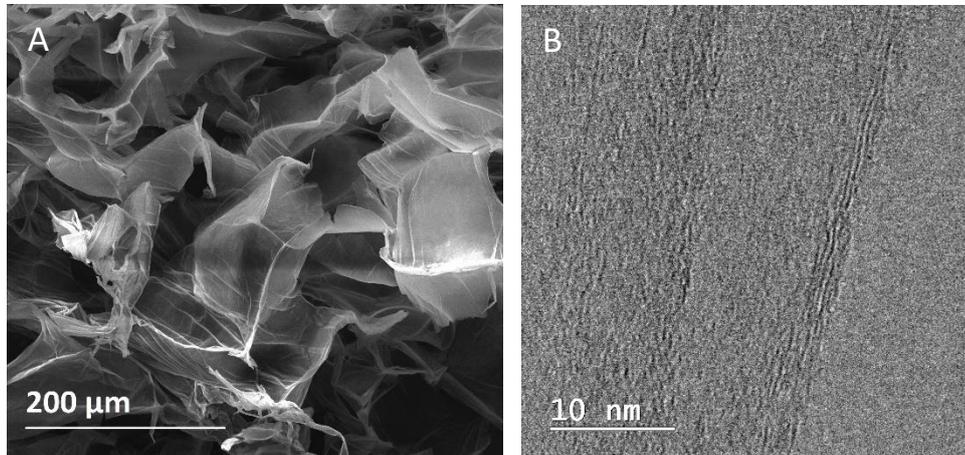


Figura 32 - Imagens de microscopia da amostra de GO: A- MEV; B- MET.

Foram também obtidas imagens da amostra de carbonato de cálcio nanométrico através das técnicas MEV e MET, as quais são ilustradas na figura 36. As micrografias mostram uma morfologia cubóide para esta amostra, o que está de acordo com descrição do fabricante. Através de análise por software ImageJ da figura 36, conforme indicação presente na mesma, identificou-se tamanhos de 46 até 62 nm. Além disso, é possível observar a presença de aglomerado de nanopartículas com aproximadamente 0,4 μm. Ainda, menciona-se que as nanopartículas de CaCO_3 avaliadas apresentam boa homogeneidade de tamanho e aspecto superficial suave, sem muitos defeitos.

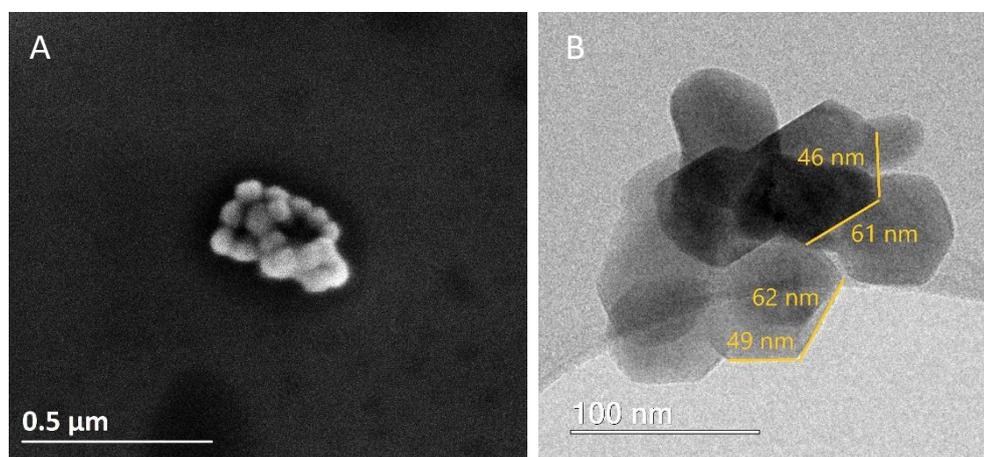


Figura 33 - Imagens de microscopia da amostra de nano- CaCO_3 : A- MEV; B- MET.

Por fim, de modo geral, todos os nanomateriais apresentaram através de análise por MEV e MET características compatíveis com o que era esperado conforme literatura e estudos prévios da equipe do CTNano/UFGM, com estruturas pouco defeituosas e de tamanhos apropriados. Ademais, poucas impurezas foram identificadas nas análises. Sendo assim, considera-se que os nanomateriais utilizados neste trabalho possuem a qualidade adequada para o fim ao qual se destinavam.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS E DA REFERÊNCIA

5.3.1 Análises por DSC

Como já mencionado neste trabalho, através da análise por DSC é possível avaliar parâmetros de eventos térmicos como $\Delta H_{\text{reação}}$ e T_g em polímeros. Quando estes eventos são máximos ao se variar determinada condição, como por exemplo o Phr de mistura, encontra-se o ponto ideal de conversão de tais propriedades. A fim de encontrar o ponto ideal com foco principalmente na temperatura de transição vítrea, mas também investigando o $\Delta H_{\text{reação}}$, foram analisadas por DSC diversas proporções de agente de cura para 100 partes de nanocompósito em massa, ou seja, foram analisados diferentes Phrs.

Em cada uma dessas diferentes proporções, e para cada tipo de nanocompósito e referência, curvas de aquecimento foram obtidas por DSC. Na figura 37 são apresentadas duas curvas apenas representativas da primeira e da segunda fase de aquecimento. Posteriormente serão analisados em maiores detalhes e separadamente os resultados de cada curva obtida.

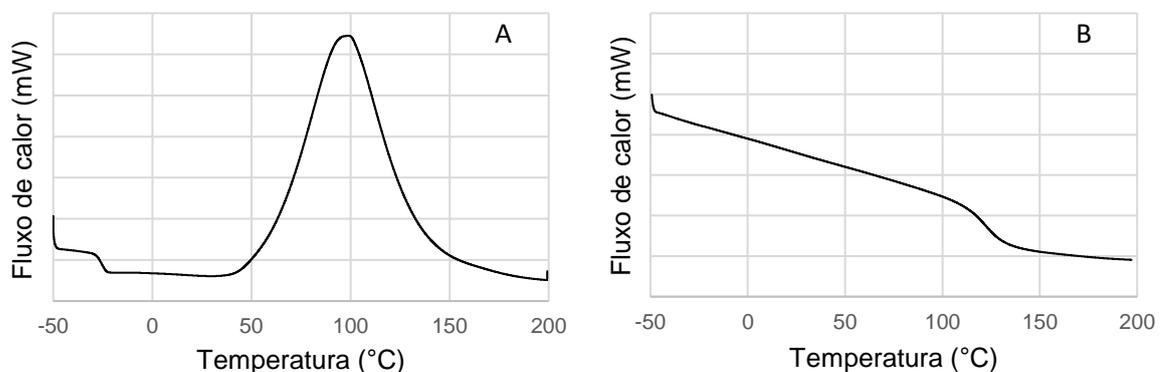


Figura 34 - Curvas representativas das análises de DSC para a referência e os nanocompósitos. A- Primeira curva de aquecimento. B- Segunda curva de aquecimento.

Assim como a curva representativa mostrada na figura 37-A, todas as curvas obtidas apresentaram um pico exotérmico referente à reação de cura entre endurecedor e resina na primeira varredura de aquecimento, da qual pode-se extrair o $\Delta H_{\text{reação}}$. Além disso, nas segundas varreduras de aquecimento, assim como na figura 37-B, não se observa mais um pico exotérmico, comprovando-se que a cura das amostras ocorreu completamente no primeiro aquecimento, restando para ser analisada no segundo aquecimento apenas a transição vítrea.

A partir das curvas obtidas, para cada valor de Phr foram extraídos os dados da transição vítrea e calor de reação dos diferentes sistemas. As tabelas 2 até 6 apresentam os valores da média aritmética de T_g , $T_{g \text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$ e seus respectivos erros referentes às análises de DSC do epóxi puro e dos nanocompósitos (procedimento de medição foi citado no item 3.5.1).

Tabela 2 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para epóxi puro.

Phr	$\Delta H_{\text{reação}}$ (J/g)	T_g (°C)	$T_{g \text{ inicial}}$ (°C)
16.0	528.7 ± 4.7	96.3 ± 0.2	84.6 ± 0.1
17.5	561.1 ± 3.8	111.4 ± 0	96.7 ± 1.1
18.0	580.4 ± 0.4	117.6 ± 0.2	104.7 ± 2.3
18.5	585.1 ± 2.6	121.1 ± 0.1	109.2 ± 0.5
19.0	593.9 ± 2.6	121.7 ± 0.4	111.7 ± 0.1
19.5	603.2 ± 3.5	122.2 ± 0.5	112.2 ± 1.7
20.0	595.5 ± 3.3	121.2 ± 0.2	109.1 ± 3.7
20.5	593.5 ± 3	119.4 ± 0.1	107 ± 1
21.0	593.5 ± 6.5	118.1 ± 0.6	107.9 ± 0
21.5	589.8 ± 7.8	117.1 ± 0.7	105.8 ± 1.8
22.0	586.3 ± 6.5	115.3 ± 0.3	103.1 ± 0.2
25.0	569 ± 4.1	106.9 ± 0.5	99 ± 0.5

Tabela 3 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com NTC-Ox 1% m/m.

Phr	$\Delta H_{\text{reação}}$ (J/g)	T_g (°C)	$T_{g \text{ inicial}}$ (°C)
16.0	512.6 ± 6.7	95.9 ± 0.2	79.9 ± 0.1
17.5	555.8 ± 3.5	111.1 ± 1	93.9 ± 0
18.0	570 ± 2.9	117.7 ± 0.1	103 ± 1.9
18.5	579.1 ± 1.6	120.7 ± 0.9	105.2 ± 0.3
19.0	585.8 ± 6	122.1 ± 0.7	107.7 ± 1.3
19.5	589 ± 3.3	122.7 ± 0	112.6 ± 0.5
20.0	603.7 ± 0.6	121.6 ± 0.2	112.1 ± 0.1
20.5	605.5 ± 3.5	120.1 ± 0.1	110.9 ± 0.6
21.0	591.6 ± 2.1	118.6 ± 0.4	107.6 ± 1.4
21.5	588.3 ± 4.8	117.2 ± 0.3	105.2 ± 0.5
22.0	589.3 ± 4	115.1 ± 0	103.6 ± 1.6
25.0	566.1 ± 7.1	107.2 ± 0	99.6 ± 0.5

Tabela 4 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com NTC-Amin 1% m/m.

Phr	$\Delta H_{\text{reação}}$ (J/g)	T_g (°C)	$T_{g \text{ inicial}}$ (°C)
16.0	526.3 ± 7.1	97.1 ± 0.8	80.5 ± 3.5
17.5	540.1 ± 1.1	103.3 ± 2.9	85.3 ± 1
18.0	567.8 ± 0.2	109.9 ± 1.4	96.8 ± 0.2
18.5	563.9 ± 0.3	113 ± 0.2	100.2 ± 1
19.0	582.6 ± 0.2	118.9 ± 0.6	101.2 ± 1.7
19.5	598.4 ± 4.5	122.2 ± 0	108.9 ± 2.8
20.0	586.7 ± 6.7	121.5 ± 0.4	107.8 ± 0.4
20.5	593.5 ± 7.6	120.6 ± 0.5	106.9 ± 1.6
21.0	587.3 ± 1	119.2 ± 0.3	107.1 ± 0.7
21.5	587.9 ± 3.1	117.4 ± 1	102.9 ± 1
22.0	584 ± 2.4	117.6 ± 0.7	100.5 ± 0.7
25.0	567.9 ± 2.7	109.2 ± 1.7	96.2 ± 2.1

Tabela 5 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com GO 1% m/m.

Phr	$\Delta H_{\text{reação}}$ (J/g)	T_g (°C)	$T_{g \text{ inicial}}$ (°C)
16.0	522.7 ± 0.6	95.1 ± 0.1	81.8 ± 0.6
17.5	560.9 ± 0.1	109.6 ± 0.5	96.5 ± 0.1
18.0	572.1 ± 1	116.6 ± 0.5	101.1 ± 1
18.5	587.3 ± 1.3	121.3 ± 0.5	108.5 ± 1.3
19.0	595 ± 2	122.2 ± 0.2	108.6 ± 2
19.5	596.1 ± 0.5	122.7 ± 0.4	113.2 ± 0.5
20.0	606.6 ± 0.2	121.7 ± 0.1	112.6 ± 0.2
20.5	604.5 ± 1.4	120.9 ± 0.2	110.3 ± 1.4
21.0	600.5 ± 2	119.2 ± 0	108.8 ± 2
21.5	596.8 ± 0.7	117.8 ± 0.2	109 ± 0.7
22.0	596.1 ± 1.1	116.8 ± 0.6	106.8 ± 1.1
25.0	585.1 ± 1.2	108.1 ± 0.4	99.9 ± 1.2

Tabela 6 - Resultados de $\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ para nanocompósito com CaCO₃ 1% m/m.

Phr	$\Delta H_{\text{reação}}$ (J/g)	T_g (°C)	$T_{g \text{ inicial}}$ (°C)
16.0	533.1 ± 4.1	97.7 ± 0.1	85.1 ± 0.6
17.5	559.7 ± 5.3	112.9 ± 0.2	96.2 ± 0.7
18.0	584.9 ± 5.1	119 ± 0	104.4 ± 1.4
18.5	582.9 ± 8	122.2 ± 0.1	107 ± 0.2
19.0	597.7 ± 1.9	122.2 ± 0.4	109.4 ± 0.2
19.5	608.2 ± 4.8	121.8 ± 0.2	110.7 ± 0.9
20.0	602.8 ± 6.2	120.4 ± 0.1	111 ± 0.3
20.5	603.9 ± 4.4	119.5 ± 0.1	110.4 ± 0.8
21.0	594 ± 1.8	118 ± 0.2	108.6 ± 0.4
21.5	580.7 ± 3.1	117.1 ± 0.2	105.1 ± 2.8
22.0	584.3 ± 6.7	115.1 ± 0	105.5 ± 2.2
25.0	565.1 ± 4.3	106.7 ± 0.2	99.3 ± 0.8

Em geral, os resultados obtidos para todos os sistemas são bastante parecidos, com pequenas alterações entre um e outro, as quais mesmo assim possuem erros que por vezes impossibilitam a identificação de um valor máximo entre os resultados.

Desconsiderando-se os valores de erro, os maiores valores médios de T_g encontrados para a referência e para os nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 foram de, respectivamente: 122,2 °C; 122,7 °C; 122,2 °C, 122,7 °C e 122,2 °C. Apenas estes resultados já mostram uma grande semelhança de T_g máxima entre os nanocompósitos. Para avaliar os dados mais profundamente levando-se em conta os erros das duplicatas, foi realizado o teste estatístico mencionado no item 4.3.3 deste trabalho. Em tal teste concluiu-se pela rejeição da hipótese de diferença entre as médias de T_g máxima dos nanocompósitos nos Phrs ideais. Ou seja, é provável ser verdadeira a afirmativa de que a adição de nanomateriais não alterou o valor de T_g máxima do sistema epóxi dentro das condições experimentais deste trabalho.

Do mesmo modo que feito anteriormente, desconsiderando-se os valores de erro, os maiores valores médios de $T_{g \text{ inicial}}$ encontrados para a referência e para os nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 foram de, respectivamente: 112,2 °C; 112,6 °C; 108,9 °C, 113,2 °C e 111,0 °C. Estes resultados parecem indicar uma pequena diminuição de $T_{g \text{ inicial}}$ em relação à referência para os nanocompósitos de NTC-Amin e CaCO_3 e um pequeno aumento para o de GO. Porém, levando-se em consideração os erros entre as duplicatas, o teste estatístico feito conforme já mencionado concluiu que se rejeita a hipótese de diferença entre as médias de $T_{g \text{ inicial}}$ dos nanocompósitos nos Phrs ideais. Ou seja, é provável que a adição de nanomateriais não alterou o valor de $T_{g \text{ inicial}}$ máxima.

Essa semelhança entre os sistemas produzidos em relação à T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ indica uma compensação entre os fatores que poderiam aumentar ou diminuir a temperatura de transição vítrea. Dentre estes fatores estão a segregação de fases e a formação de interfaces atrativas e repulsivas, dentre outros diversos já citados neste trabalho, que podem ter gerado um saldo quase que nulo para estes parâmetros.

Fazendo-se a mesma análise anterior em que inicialmente se desconsidera os valores de erro, mas para o $\Delta H_{\text{reação}}$, os maiores valores encontrados para a referência e para os nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 foram de, respectivamente: 603,2 J/g; 605,5 J/g; 598,4 J/g, 606,6 J/g e 608,2 J/g. Estes resultados parecem indicar uma semelhança grande de $\Delta H_{\text{reação}}$ máximo. Ao levar em conta os erros entre as duplicatas, o teste estatístico concluiu que se rejeita a hipótese

de diferença entre as médias de $\Delta H_{\text{reação}}$ dos nanocompósitos nos Phrs ideais. Ou seja, assim como os demais parâmetros, a adição de nanomateriais não alterou o valor de $\Delta H_{\text{reação}}$ máxima.

Este resultado é interessante porque, devido à introdução de nanomateriais, esperava-se que a cura do nanocompósito fosse dificultada devido à criação de impedimento estérico e/ou reação/interação mais fraca com os grupos funcionais do nanomaterial. No entanto, neste estudo não foi identificado este efeito, possivelmente pela pequena quantidade de nanomaterial adicionado, cujas interferências não causaram modificações ou estas foram tão pequenas que não ficaram evidentes devido à variabilidade dos resultados.

Além da análise de pontos máximos realizada, o teste estatístico também mostrou que, de modo geral, nos pontos abaixo ou acima dos valores máximos, as propriedades analisadas apresentaram comportamentos semelhantes, exceto para o NTC-Amin, cujas T_g e $T_{g \text{ inicial}}$ apresentaram valores menores do que os demais sistemas em alguns Phrs abaixo do ideal (18; 18,5 e 19). Por este ser o único nanomaterial com funcionalização amina, pode-se discutir que este resultado seja devido a esse fator, já que, com excesso de resina (Phr menor que ideal), os grupos aminados podem ter interagido com a resina epóxi formando interações mais fracas do que aquelas ligações covalentes que se formariam com o agente de cura, dessa forma reduzindo a reticulação do sistema e aumentando a mobilidade da cadeia, gerando menores temperaturas de transição vítrea.

Outro comportamento interessante nos resultados obtidos é que em todos os sistemas ocorre sempre um crescimento da temperatura de transição vítrea e da energia de reação a partir do menor Phr (13), de forma que em determinado momento essas propriedades chegam a um valor máximo que vai decrescendo novamente, até um valor reduzido no Phr 40. Estudos anteriores com sistemas epoxídicos puros mostraram que esta tendência de valor máximo de T_g , $T_{g \text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$ tem um comportamento linear, de forma que se pode ajustar retas antes e depois dos picos destes parâmetros, a fim de investigar melhor seu comportamento com a mudança de Phr (SILVA, 2014).

Neste sentido, linearizando os pontos para formar retas antes e depois (reta crescente e decrescente) dos pontos máximos da média aritmética de T_g , $T_{g \text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$, para todos os sistemas estudados, obtém-se os gráficos apresentados nas figuras 38, 39 e 40.

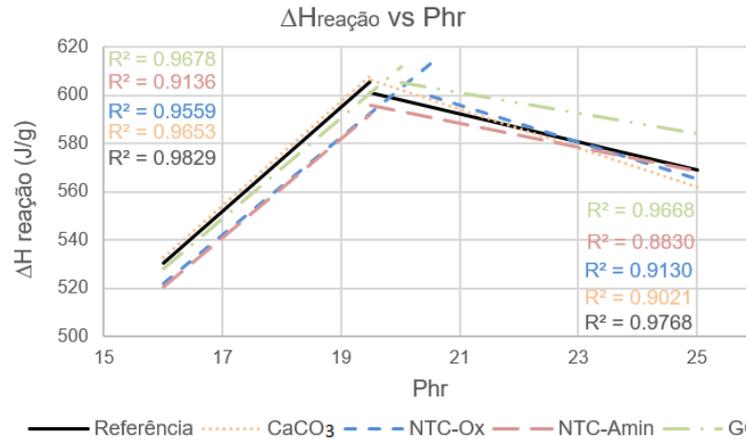


Figura 35 - $\Delta H_{\text{reação}}$ em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO₃ 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.

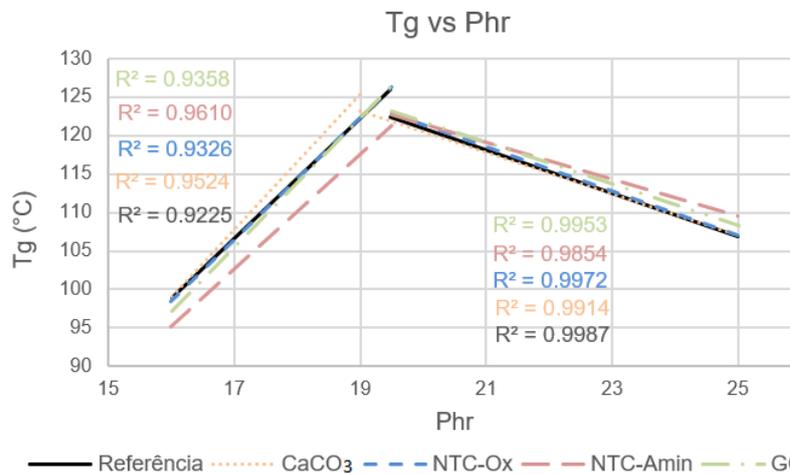


Figura 36 - T_g em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO₃ 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.

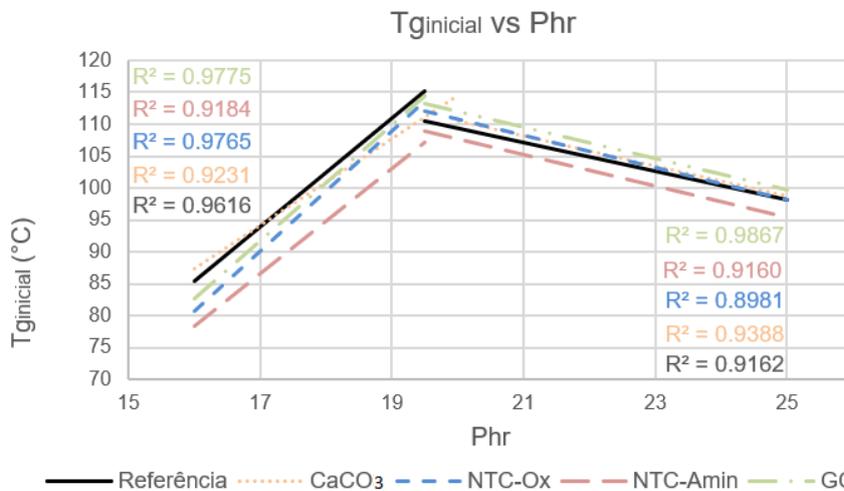


Figura 37 - T_g inicial em função do Phr para: epóxi puro – em preto; nanocompósito de CaCO₃ 1% m/m – em laranja; nanocompósito de NTC-Ox 1% m/m – em azul; nanocompósito de NTC-Amin 1% m/m – em vermelho; nanocompósito de GO 1% m/m – em verde.

Como pode ser visto nos gráficos apresentados, os valores de R^2 do ajuste linear foram aceitáveis, sendo todos maiores que 0,88. Tal ajuste linear permite uma análise teórica do ponto que promove o maior valor das propriedades estudadas, sendo, portanto, o provável ponto estequiométrico de reação dos componentes comerciais A e B dos sistemas produzidos. O valor de Phr deste ponto, denominado neste trabalho como valor de Phr ideal, é obtido pela interseção das duas retas de cada nanocompósito/referência dos gráficos mostrados. Após o cálculo deste valor por equacionamento simples de interseção entre retas, pôde-se concluir pelos Phrs ideais mencionados na tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de Phr ideal para os diferentes nanocompósitos de acordo com propriedade analisada ($\Delta H_{\text{reação}}$, T_g e $T_{g \text{ inicial}}$).

Nanocompósito	Propriedades		
	$\Delta H_{\text{reação}}$	T_g	$T_{g \text{ inicial}}$
Epóxi puro	19.32	19.15	19.06
NTC-Ox	20.02	19.18	19.37
NTC-Amin	19.64	19.65	19.67
GO	19.75	19.21	19.39
CaCO ₃	19.43	18.81	19.57

Tais valores demonstram que o Phr ideal para a T_g é bastante próximo para os sistemas a base de NTC-Ox, GO e referência. Este resultado indica que aquelas possíveis interações físicas e/ou químicas entre os nanomateriais e o sistema epoxídico, as quais são reportadas em literatura e foram mencionadas no item 3.4.2 deste trabalho, parecem não serem significativas para tais sistemas, não causando mudança na razão estequiométrica agente de cura/resina do sistema epoxídico.

Ademais, parece ocorrer pequena diminuição do Phr ideal da T_g nos nanocompósitos de CaCO₃ (até 0,34 menor) e pequeno aumento para os de NTC-Amin (até 0,5 maior). Este resultado relaciona-se com o resultado anterior de teste estatístico para o nanocompósito com NTC-Amin, já que como o Phr ideal deste sistema é um pouco maior do que os demais, é esperado que em Phrs mais baixos a temperatura de transição vítrea seja menor. Já o resultado com CaCO₃ indica que um pequeno excesso de resina epóxi pode ser favorável ao estabelecimento de maior T_g para estes sistemas de nanomateriais. Outros estudos já haviam indicado esta mesma tendência comportamental mas para nanocompósitos com nanotubos de carbono (GAO et al., 2016; GUDE; PROLONGO; UREÑA, 2012).

Estes resultados de Phr ideal diferenciado mencionados para a T_g não se repetiram para as análises das propriedades $\Delta H_{\text{reação}}$ e $T_{g \text{ inicial}}$, exceto para o caso do NTC-Amin em que se manteve um Phr ideal maior que os demais para a análise de $T_{g \text{ inicial}}$. Essa diferença de resultados pode ser explicada provavelmente devido à maior variabilidade nos resultados destas duas propriedades em relação à T_g , o que é verificado por um alto coeficiente de variação quando da análise estatística. Assim, é provável que as diferenças poucos significativas nos resultados acabam se perdendo no desvio das amostras para os casos da análise de $\Delta H_{\text{reação}}$ e $T_{g \text{ inicial}}$. Essa variabilidade diferenciada pode ser causada principalmente pelo tipo de método utilizado (a DSC), cujo processo de medição de $T_{g \text{ inicial}}$ não é tão preciso e no qual algumas propriedades, principalmente o $\Delta H_{\text{reação}}$, dependem de uma boa medida da massa de amostra e do rigoroso controle de outros parâmetros.

5.3.2 Análises por DMA

Os valores de Phr das amostras analisadas por DMA (18; 19,5 e 21) foram selecionados após avaliação dos melhores resultados por DSC. Valores mais próximos de 19,5 (Phr ideal do resultado por DSC) não foram analisados pois experimentos prévios deste trabalho mostraram que não se observam diferenças mensuráveis entre valores muito próximos de Phr na análise por DMA. Para cada sistema foram obtidas em duplicata as curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$, e então foram produzidas as curvas médias destes parâmetros e mencionados alguns valores principais.

Expondo-se inicialmente os resultados do epóxi puro, a figura 41 apresenta as curvas produzidas utilizando-se os valores das médias aritméticas de E' e $\tan \delta$. Ainda, na tabela 8 são mostrados os valores médios de T_g (obtidos pelo pico das curvas de $\tan \delta$) e os valores médios de módulo de armazenamento (E') a 30°C e 160°C (antes e após a transição vítrea), todos com seus respectivos erros.

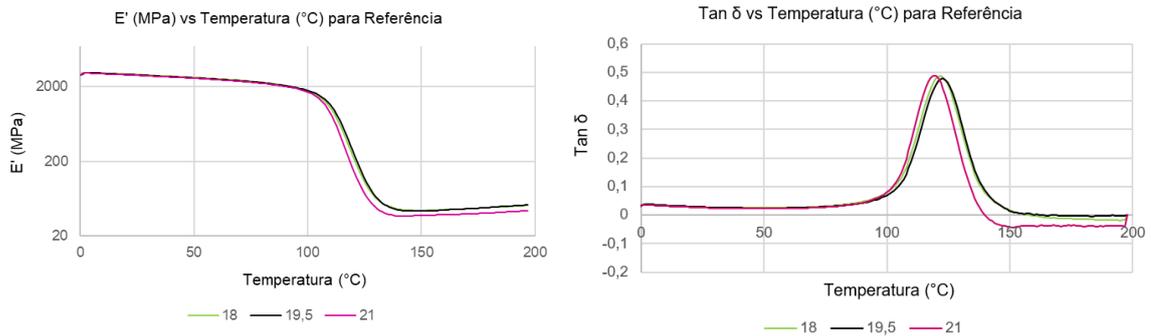


Figura 38 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para o epóxi puro.

Tabela 8 - Resultados da transição vítrea e do módulo de armazenamento do epóxi puro.

Phr	$T_{g \tan \delta}$	E' a 30°C	E' a 160°C
	(°C)	(MPa)	(MPa)
18	122,6 ± 0,3	2871,5 ± 36	44,5 ± 2
19,5	123,4 ± 0,3	2837 ± 1	44 ± 0
21	120,2 ± 0,9	2794,5 ± 58	38,5 ± 3

Como já explicado neste trabalho, era esperado que, com o aquecimento do sistema epoxídico, fosse observado um comportamento de diminuição do módulo de armazenamento, assim como o alcance de um valor máximo da $\tan \delta$, conforme verificado na figura 41. Tais mudanças confirmam a presença da região de transição da mobilidade molecular, em que o polímero passa do estado vítreo mais rígido para o elastomérico.

Os resultados da análise do sistema epoxídico puro por DMA demonstram que um valor máximo de T_g ocorreu no Phr 19,5, próximo ao que foi obtido na análise por DSC. No entanto, com relação ao módulo de armazenamento, não é possível estabelecer um Phr específico que melhore tal parâmetro, considerando-se o erro da medida.

É importante ressaltar que o estudo por DSC foi conduzido com a reticulação ocorrendo dentro do cadinho sob aquecimento contínuo durante a medida. Já o estudo por DMA envolve corpos de prova que foram reticulados anteriormente à medida e à temperatura ambiente, o que favorece uma análise mais próxima das propriedades que seriam apresentadas pelo material no caso de uma aplicação à temperatura ambiente. Além disso, na análise por DMA utiliza-se maior quantidade de material do que na análise por DSC, o que gera provavelmente uma resposta mais uniforme (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016).

Adentrando nos resultados dos nanocompósitos, as figuras 42 até 45 representam as curvas médias de E' e $\tan \delta$ para os nanocompósitos com NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 , respectivamente.

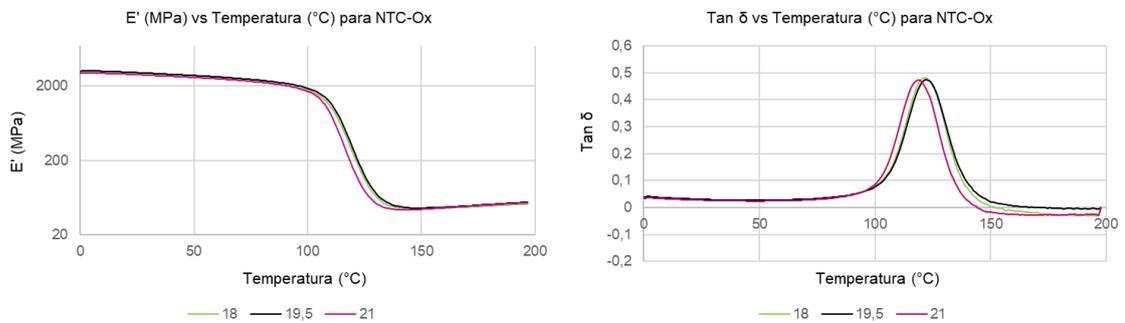


Figura 39 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com NTC-Ox 1% m/m.

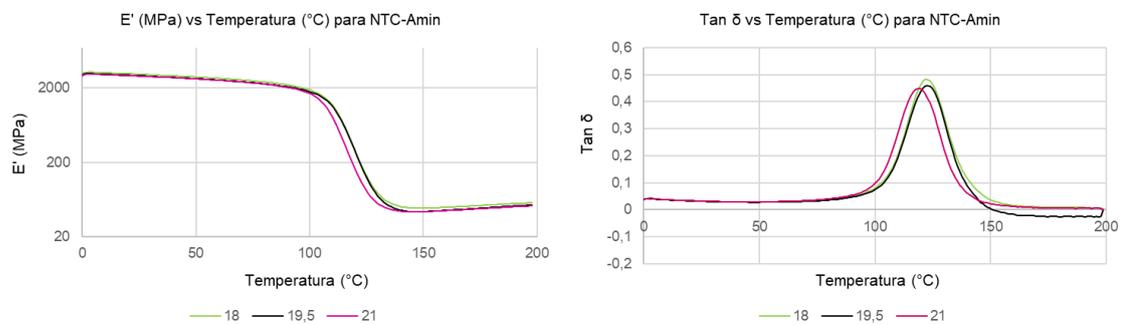


Figura 40 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com NTC-Amin 1% m/m.

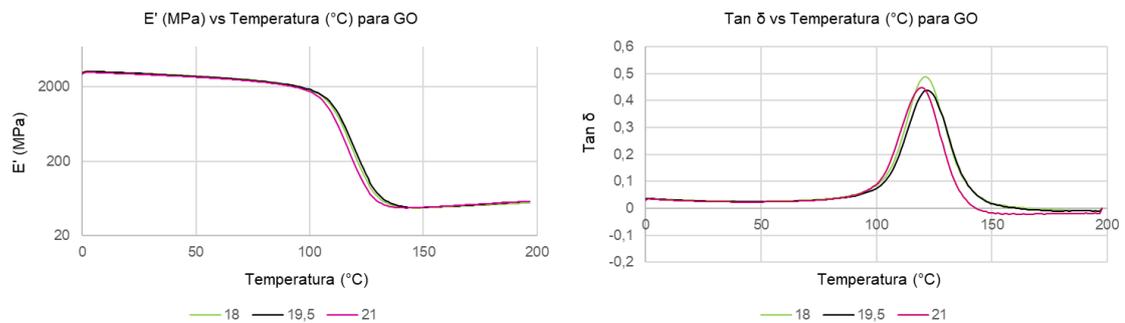


Figura 41 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com GO 1% m/m.

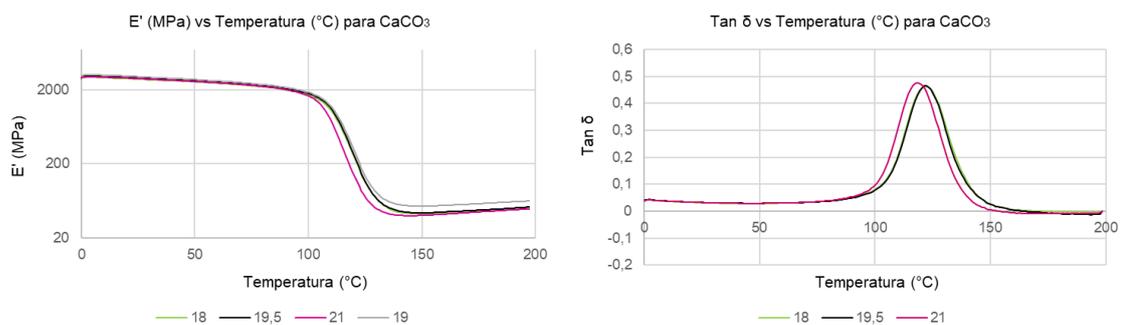


Figura 42 - Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósito com CaCO_3 1% m/m.

As tabelas 9 até 12 apresentam os valores de T_g obtidos pelo pico das curvas de $\tan \delta$ e os valores de módulo de armazenamento (E') a 30°C e 160°C dos nanocompósitos com NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO₃, respectivamente. Além disso, foram calculadas as variações destes parâmetros (ΔT_g e $\Delta E'$) em comparação com o epóxi puro, a fim de se avaliar os efeitos da adição de cargas.

Tabela 9 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com NTC-Ox 1% m/m.

Phr	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	E' a 30°C (MPa)	$\Delta E'$ a 30°C (%)	E' a 160°C (MPa)	$\Delta E'$ a 160°C (%)
18	122,9 ± 0,7	0.4	2864,5 ± 42,5	-0.2	45 ± 1	1.1
19,5	123,4 ± 0,1	0.0	2992,5 ± 4,5	5.5	46,5 ± 0,5	5.7
21	119,9 ± 0,1	-0.3	2810,5 ± 93,5	0.6	45,5 ± 3,5	18.2

Tabela 10 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com NTC-Amin 1% m/m.

Phr	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	E' a 30°C (MPa)	$\Delta E'$ a 30°C (%)	E' a 160°C (MPa)	$\Delta E'$ a 160°C (%)
18	123,4 ± 0,1	0.8	3029 ± 190	5.5	49,5 ± 4,5	11.2
19,5	123,9 ± 0,6	0.5	2879 ± 51	1.5	45 ± 2	2.3
21	120 ± 0,8	-0.2	2848 ± 16	1.9	44,5 ± 0,5	15.6

Tabela 11 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com GO 1% m/m.

Phr	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	E' a 30°C (MPa)	$\Delta E'$ a 30°C (%)	E' a 160°C (MPa)	$\Delta E'$ a 160°C (%)
18	122,4 ± 0,1	-0.1	3010 ± 118	4.8	48 ± 2	7.9
19,5	123,1 ± 0	-0.3	2991,5 ± 22,5	5.4	49,5 ± 0,5	12.5
21	120,5 ± 0,1	0.3	2905,5 ± 34,5	4.0	50 ± 1	29.9

Tabela 12 - Resultados de T_g e E' dos nanocompósitos com CaCO₃ 1% m/m.

Phr	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	E' a 30°C (MPa)	$\Delta E'$ a 30°C (%)	E' a 160°C (MPa)	$\Delta E'$ a 160°C (%)
18	123 ± 0	0.4	2741,5 ± 131,5	-4.5	43,5 ± 2,5	-2.2
19,5	123,2 ± 0,1	-0.2	2846,5 ± 20,5	0.3	45 ± 0	2.3
21	119,6 ± 0,1	-0.6	2795 ± 116	0.0	41,5 ± 3,5	7.8

De forma geral, a variação na temperatura de transição vítrea com a introdução de cargas mostrou-se baixa. Tal resultado pode, como já citado, ser explicado por um balanço de efeitos positivos e negativos no sistema nanocompósito, gerando um saldo quase que nulo para a T_g destes sistemas se comparados ao epóxi puro nas condições experimentais deste trabalho.

Desconsiderando-se os erros, os máximos valores de T_g encontrados para os nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO₃ foram de, respectivamente: 123,4; 123,9; 123,1 e 123,2 °C, indicando uma grande semelhança entre os nanocompósitos. Além disso, mudanças desta propriedade em relação ao epóxi puro

foram irrisórias, demonstrando a alta probabilidade de não haver mudança na T_g com a adição de nanomateriais ao sistema epóxi. Tal resultado foi confirmado pelo teste estatístico mencionado no item 4.3.3.

De modo geral, o Phr em que os nanocompósitos de GO e de CaCO_3 apresentaram o melhor resultado de T_g por DMA foi no de 19,5. Os demais nanocompósitos não apresentaram valor máximo consistente levando-se em conta o erro, porém o teste estatístico do item 4.3.3 demonstrou que o ponto de Phr ideal para obter T_g máxima nestes nanocompósitos não é 21, sendo mais próximo então de 18 ou 19,5. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por DSC, em que de modo geral a T_g máxima ocorreu mais próxima dos Phrs 19,5 até 18.

É importante mencionar que os resultados de T_g obtidos por análise em DMA muito provavelmente indicam valores mais confiáveis se comparados com aqueles por DSC. Isso porque, conforme alguns autores, a DMA apresenta uma sensibilidade de análise mais alta em comparação à DSC, em especial para materiais não puros (LORANDI; CIOFFI; ORNAGHI, 2016).

Ademais, os resultados obtidos por DSC e DMA neste trabalho estão de acordo com muitos dados de literatura mencionados no item 3.4.3, em que se observou uma baixa incidência de aumentos significativos de T_g . Porém, muitos trabalhos mostraram grandes aumentos desta propriedade, o que é refutado pelos resultados apresentados. Entre os motivos para tal discrepância pode-se citar diversos fatores, entre eles possivelmente o preparo das amostras, principalmente quando não se atenta ao correto controle de Phr de mistura, o qual em quase nenhum artigo é mencionado e que, como visto nos resultados anteriores, poderia trazer mudanças irreais de T_g . Além disso, o uso dos equipamentos de DSC e DMA sem maior controle, mas principalmente a DSC, que é bastante sensível a diversos parâmetros, como já mencionado neste trabalho. Pode-se também associar tais divergências ao comum comportamento de não se utilizar o método estatístico de avaliação de dados, o qual permite evitar conclusões parciais quando da análise de resultados. Por fim, o uso de diferentes insumos de partida, metodologias diferentes de preparo de amostra e funcionalização de nanomateriais podem justificar as diferenças de resultados entre este trabalho e literatura.

Analisando-se o módulo de armazenamento a 30°C, os melhores resultados médios encontrados na análise por DMA dos nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 foram de, respectivamente: 2992,5; 3029; 3010 e 2846,5 MPa.

Comparando-se estes resultados com os demais e considerando-se o desvio padrão, estatisticamente (teste do item 4.3.3) foi observado que os nanocompósitos de NTC-Ox e GO no Phr 19,5 obtiveram um aumento de E' a 30°C em relação à referência, aumentos estes que podem ser de até 5,5% para o primeiro e 5,4% para o segundo.

Com relação ao E' a 160°C médio da análise em DMA dos nanocompósitos de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e CaCO_3 , os maiores valores encontrados foram de, respectivamente: 46,5; 49,5; 49,5 e 45 MPa. Neste caso, fazendo-se a mesma análise estatística anterior (item 4.3.3) para o nanocompósito de GO, parece ter-se obtido maior módulo de armazenamento, que pode ter gerado acréscimo nesta propriedade de até 12,5% em comparação à referência. Outros aumentos desta propriedade para os demais nanocompósitos não foram verificadas pelo teste estatístico.

De forma geral, considerando os valores de desvio padrão de E' , não é possível analisar a partir desta varredura de Phrs qual seria o valor máximo deste parâmetro e seu respectivo Phr. Porém, os aumentos encontrados para tal propriedade se deram no Phr 19,5, ao mesmo tempo em que, como já visto, este também foi o Phr próximo ao ideal para obtenção de uma T_g máxima. Sendo assim, infere-se que o Phr 19,5 é o melhor em termos de aumento das propriedades avaliadas.

5.3.3 Análises de Ângulo de Contato de água

A média dos resultados de medidas de ângulo de contato obtidas para os nanocompósitos no Phr 19,5 (Phr selecionado como melhor resultado geral por análise de DSC e DMA) é mostrada na tabela 13.

Tabela 13 - Resultados de molhabilidade de água para os nanocompósitos.

Amostra	Ângulo de contato (θ)
Epóxi puro	87,4 \pm 1,8
NTC-Ox 1%/m	105 \pm 3,8
NTC-Amin 1%/m	90,1 \pm 3,5
GO 1%/m	95,1 \pm 1,9
CaCO_3 1%/m	139,9 \pm 3,9

Ademais, algumas imagens representativas do teste de ângulo de contato são mostradas na figura 46.

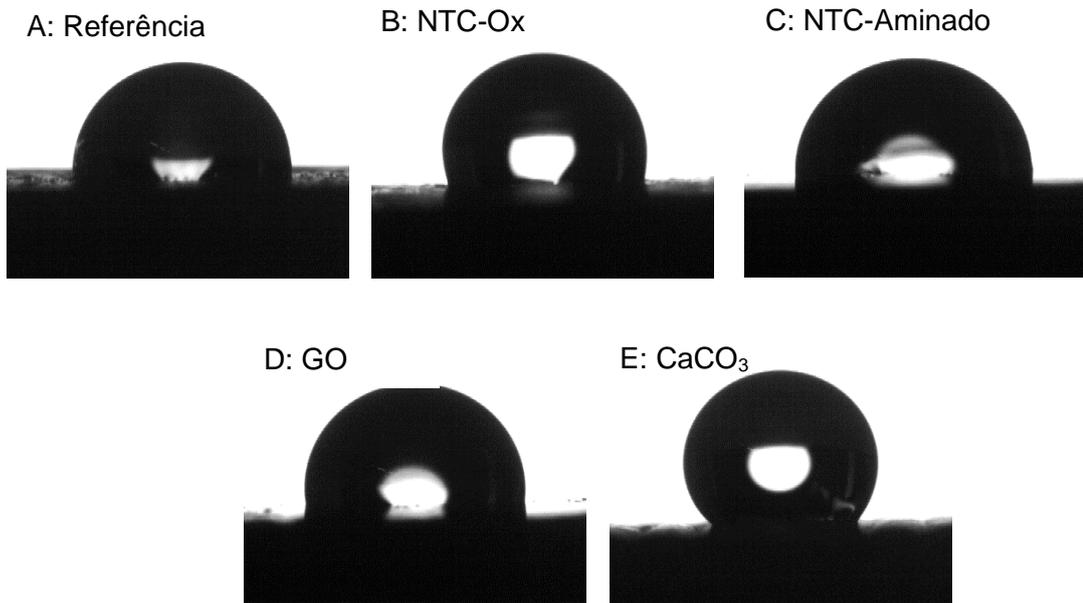


Figura 43 - Ângulos de contato de água para os nanocompósitos com adição de - A: nenhuma carga (referência); B: NTC-Ox 1%/m/m; C: NTC-Aminado 1%/m/m; D: GO 1%/m/m; E: CaCO₃ 1%/m/m.

Como é possível observar a partir dos resultados, o epóxi puro curado tem superfície hidrofílica $\theta < 90^\circ$, sendo um sólido com baixa energia de superfície, o que está de acordo com o que se esperava pela literatura (ATTA et al., 2016; ESPOSITO; RAMOS; KORTABERRIA, 2014; KANG; RHEE; PARK, 2017; MIRANDA, 2019; ZHANG et al., 2018). Porém, com a adição dos nanomateriais, formando os diferentes nanocompósitos explicitados, uma mudança neste comportamento hidrofílico parece ocorrer.

De modo geral, os valores dos ângulos de contato encontrados não divergem da literatura. A fim de aprofundar a avaliação dos dados da análise de molhabilidade de água foi realizado o teste estatístico mencionado no item 4.3.3 deste trabalho. A partir deste teste não se pôde concluir a ocorrência de mudança de ângulo de contato para os nanocompósitos com adição de GO e NTC-Aminado, mas para os demais é plausível dizer que a hidrofobicidade aumentou.

Com relação ao resultado dos nanocompósitos de GO e NTC-Aminado, como já mencionado neste trabalho no item 3.4.5, é comum que a adição destes tipos de nanomateriais pouco altere a molhabilidade de água da resina epóxi ou até diminua o ângulo de contato do sistema (VISCO et al., 2016; BOUIBED; DOUFNOUNE, 2019; KANG; RHEE; PARK, 2017).

Ademais, a literatura também possui resultados similares de aumento de hidrofobicidade do sistema epóxi quando da adição de carbonato de cálcio (especialmente se presentes grupos orgânicos funcionais) e de nanotubos de carbono oxidados, porém, como já discutindo anteriormente (item 3.4.5), este último caso é menos comum.

Tendo em vista o exposto, atenção especial pode ser dada ao resultado de molhabilidade de água do nanocompósito de carbonato de cálcio, cujo aumento de hidrofobicidade foi mais relevante (até 51,5° de aumento do ângulo de contato) e com similaridade com diversos resultados de literatura. Pode-se atribuir este resultado a um possível aumento da rugosidade da superfície do nanocompósito quando da adição de carga, o que permite a formação de bolsões de ar a partir da formação de estruturas hierárquicas de nanopartículas (MIRANDA, 2019). Além disso, o fato de o carbonato de cálcio comercial utilizado neste trabalho possuir um revestimento com estearato de sódio pode ter sido relevante para o aumento de hidrofobicidade observado, já que este pode servir como revestimento hidrofóbico, conforme já explicado em outros trabalhos (ATTA et al., 2016; BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014).

5.3.4 Microscopia dos nanocompósitos

Considerando-se a seleção do Phr 19,5 como o ponto em que se obteve valores máximos das propriedades dos nanocompósitos avaliadas anteriormente, para este Phr foi usada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura a fim de se observar aspectos estruturais e morfológicos da superfície de fratura de amostras destes sistemas.

A figura 47 apresenta os resultados de MEV em ampliação de 100 μm para a referência e os nanocompósitos à base de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e nano-CaCO₃. Como pode-se observar, há uma nítida diferença entre a superfície do epóxi sem adição de carga (Figura 47-A) e a superfície dos nanocompósitos (Figura 47-B até E). O padrão de fratura na superfície do sistema epóxi é liso, característico de materiais quebradiços (SILVA, 2014). A adição de carga provocou uma mudança no perfil de fratura, deixando-o com aspecto mais tortuoso, rugoso e indicando maior deflexão na propagação de trincas. Este comportamento aponta que há um aumento da resistência à fratura quando da adição dos nanomateriais.

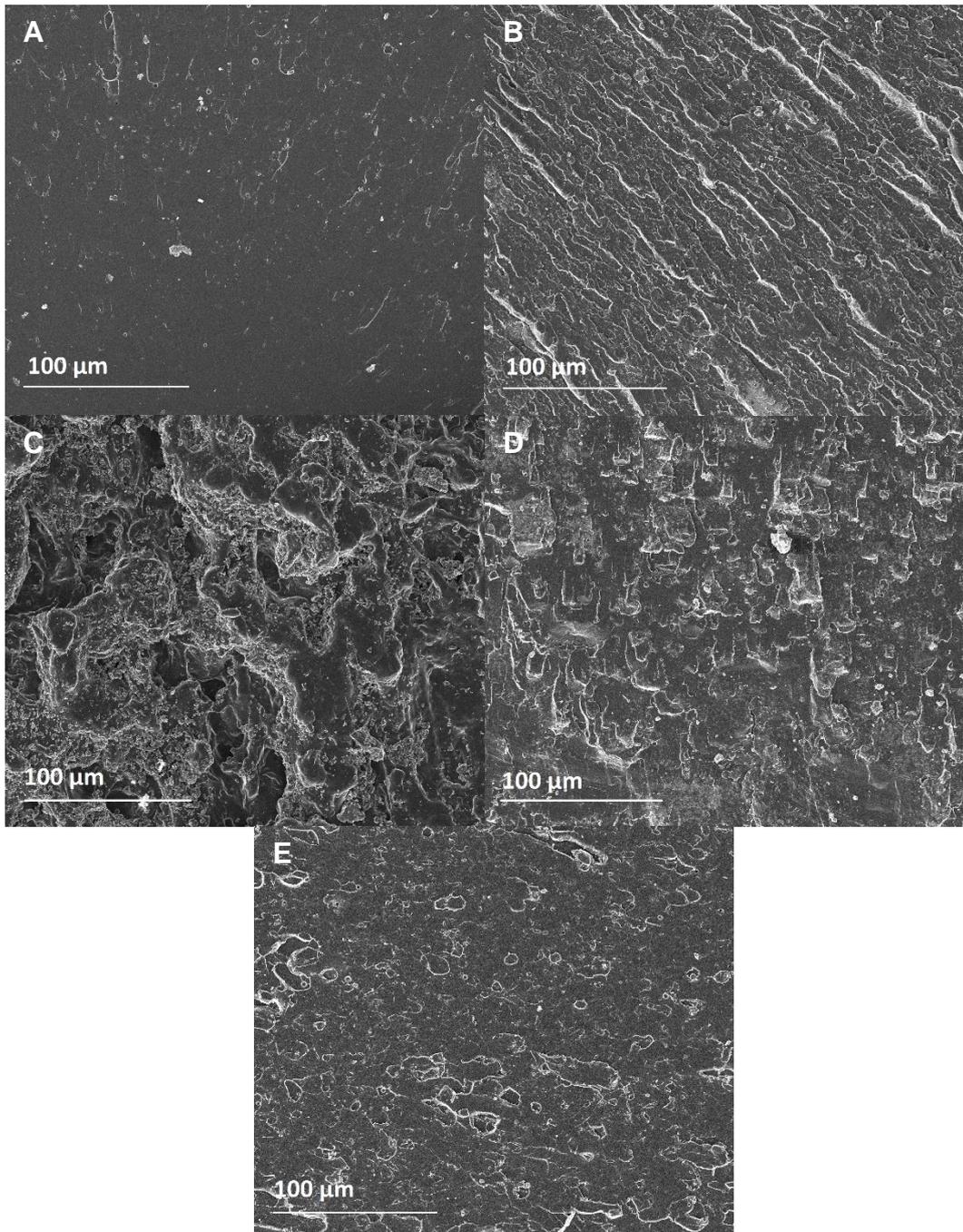


Figura 44 – Imagens de 100 μm obtidas por MEV para as superfícies de fraturas das amostras de: A- referência, B- NTC-Ox, C- NTC-Amin, D- GO, E- nano-CaCO₃.

Identifica-se ainda na figura 47 superfícies com aparência de homogeneidade, indicando a não concentração de cargas, as quais provavelmente estão bem distribuídas na matriz polimérica (RIBEIRO, 2015). Nas imagens dos nanotubos de carbono, observa-se uma morfologia com fratura mais orientada para uma direção, enquanto para o sistema com NTC-Amin observa-se que não há orientação, sendo a

morfologia mais heterogênea. Ademais, não se observam bolhas de ar, indicando que a mistura realizada para produção dos nanocompósitos foi feita corretamente.

Uma ampliação maior de 5 μm dos nanocompósitos foi obtida e é apresentada na figura 48, que apresenta os resultados de MEV para a referência e os nanocompósitos à base de NTC-Ox, NTC-Amin, GO e nano-CaCO₃. Como é possível observar na figura 48, não é possível identificar agregados micrométricos nos sistemas, indicando que a escolha da concentração 1% m/m foi acertada. Ademais, as superfícies apresentam características similares às mostradas em ampliação menor que foram já explicadas anteriormente.

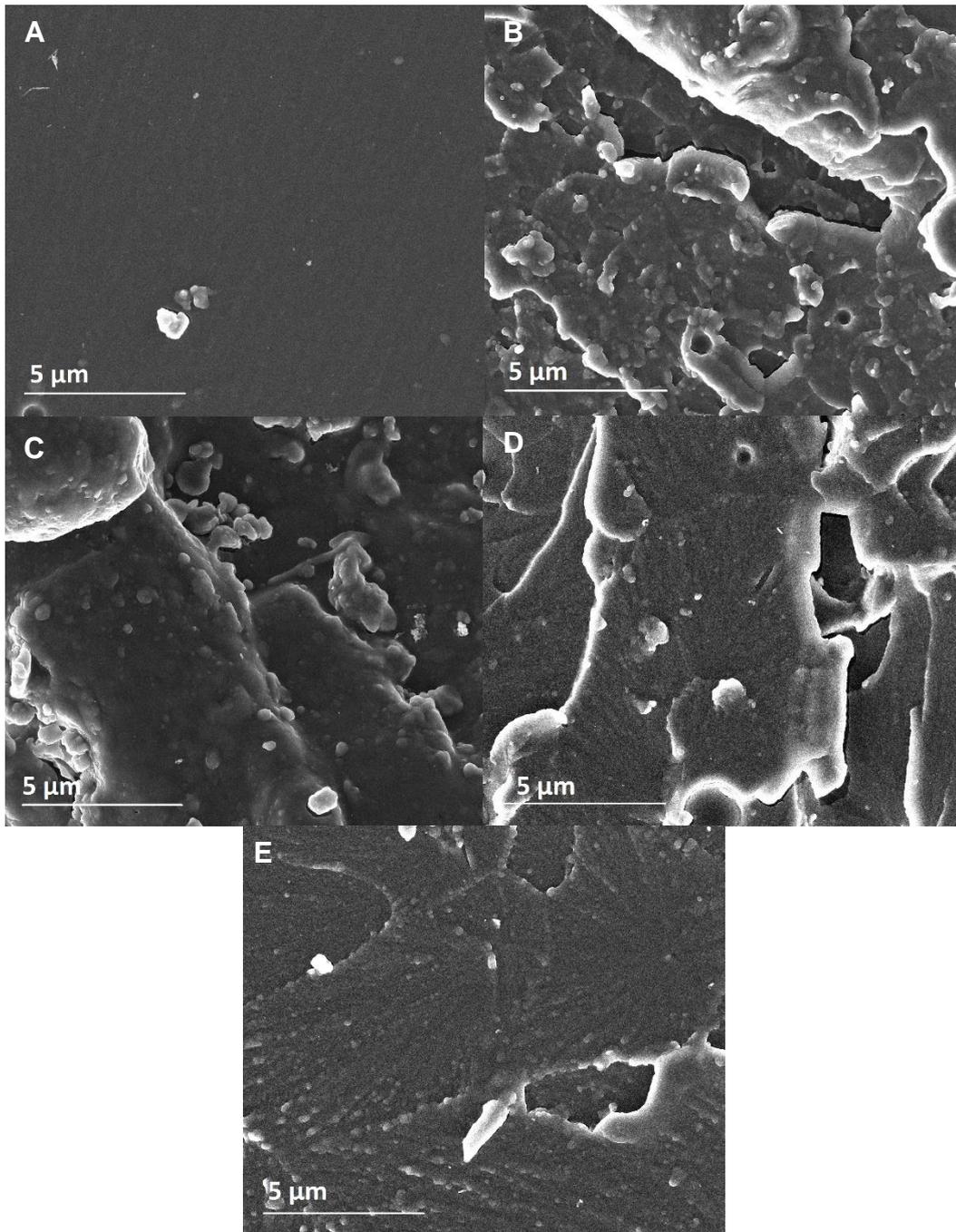


Figura 45 - Imagens de 5 μm obtidas por MEV para as superfícies de fraturas das amostras de: A- referência, B- NTC-Ox, C- NTC-Amin, D- GO, E- nano-CaCO₃.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma investigação de propriedades termomecânicas – em especial a transição vítrea e módulo de armazenamento – e de aspectos de molhabilidade de água de sistemas nanocompósitos à base de epóxi em diversos Phrs cada qual com a adição 1% m/m de um tipo de nanomaterial (NTCs oxidados, NTCs aminados, GO e nanopartículas de CaCO_3). Também foram analisados os materiais de partida usados para a produção dos nanocompósitos mencionados. Uma comparação dos resultados obtidos com uma revisão de literatura acerca do tema mostrou-se proveitosa para o melhor entendimento dos sistemas.

Dentre os principais resultados dos nanocompósitos, notou-se que ao adicionar os quatro tipos de nanomateriais aos sistemas epoxídicos na concentração fixa de 1% m/m, conforme análise estatística dos resultados de DSC e DMA, nenhuma mudança ocorre na T_g , $T_{g \text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$, provavelmente devido a efeitos que se compensam e/ou pequena quantidade de nanomateriais adicionada que não foi suficiente para que se observasse diferenciações. Este resultado de não mudança de transição vítrea está dentro da faixa principal de variação encontrada em literatura ($0^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$, figura 14) conforme revisão apresentada no item 3.4.2 deste trabalho. No entanto, é possível perceber que resultados extremos encontrados em literatura são contraditos pelo presente estudo, o qual foi sistematicamente executado, com a presença de análises variadas e investigação estatística.

Foi também possível verificar por DSC que as propriedades T_g , $T_{g \text{ inicial}}$ e $\Delta H_{\text{reação}}$ seguem um comportamento próximo à linearidade de aumento/diminuição antes e depois de atingir o ponto máximo, tornando possível avaliações de pontos máximos e Phr ideal teóricos através da linearização.

Observou-se que as análises por DSC e DMA mostram-se coerentes para a avaliação do Phr ideal, explicitando que tanto a referência quanto os nanocompósitos apresentaram Phrs ideais próximos a 18 ou 19,5. Desta forma, de modo geral não houve grande alteração do Phr obtido para o valor máximo de T_g entre nanocompósitos e referência, exceto a possibilidade de leve diminuição do Phr ideal para o nanocompósito com nano- CaCO_3 (até 0,34 menor) e aumento para o nanocompósito com NTC-Amin (até 0,5 maior), identificados pela análise por DSC.

A avaliação do módulo de armazenamento por DMA não permitiu obter um Phr onde esta propriedade seja máxima para os sistemas devido ao desvio padrão da

medida. Porém, E' a 30°C aumentou nos nanocompósitos à base de NTC-Ox e GO em relação à referência, com acréscimos de até 5,5% e 5,4%, respectivamente. Já com relação ao E' a 160°C, é possível que se tenha aumentado até 12,5% dessa propriedade quando da adição de GO ao sistema epóxi.

Por fim, após concluir-se pela indicação do Phr 19,5 como ideal para as propriedades analisadas nos nanocompósitos, fez-se um teste de molhabilidade de água e análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura neste Phr. O principal resultado de molhabilidade obtido, considerando-se um aumento de hidrofobicidade de até 52,5° em relação à referência e similaridade com literatura, foi para o nanocompósito de carbonato de cálcio nanométrico, o qual então pode ser usado para reduzir o contato com superfícies úmidas, quando esta for uma das aplicações que se deseja obter. Ademais, a microscopia mostrou a formação de nanocompósitos adequados ao fim a que se destinava este trabalho, dispersão homogênea e mudança de mecanismo de fratura quando da adição de nanomateriais à resina epóxi, indicando a possibilidade de aumento de resistência.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho trouxeram semelhança com resultados da literatura, mas também contradições com alguns estudos, principalmente no que diz respeito a mudanças grandes de transição vítrea quando da adição de nanomateriais em sistemas epoxídicos. Este fato abre margem para novas investigações e busca por algumas adequações de metodologias de análise.

Dentre estas adequações, sugere-se que em trabalhos futuros se utilize as melhores práticas de realização de experimentos termomecânicos, como as análises por DSC e DMA, as quais podem apresentar variações relevantes causadas por pequenas falhas de uniformização de experimento. Outra adequação importante é o uso de análises estatísticas, as quais permitem eliminar erros importantes de avaliação de dados. Também é relevante realizar o correto controle do Phr de mistura entre resina e endurecedor, pois caso contrário resultados de diversas propriedades podem ser alterados. No uso de insumos comerciais, o Phr adequado para cada sistema pode exigir adequações constantes a cada nova batelada e das condições experimentais dos laboratórios. A estocagem de insumos também é crítica, pois o envelhecimento dos reagentes reativos pode ocorrer.

Ademais, quanto às novas investigações, este trabalho limitou-se à análise de quatro nanomateriais, dentre os quais os NTCs com funcionalizações de baixo teor. Seria interessante que o mesmo estudo deste trabalho fosse repetido para diferentes nanomateriais e com diferentes funcionalizações, a fim de se verificar possíveis novas alterações de propriedades. Uma outra limitação que poderia ser melhor investigada é a concentração dos nanocompósitos, que neste trabalho foi de 1% m/m, mas poderiam ser testadas outras concentrações, tanto de maior quanto de menor valor. Especialmente para o nanocompósito de CaCO_3 , em que geralmente encontra-se na literatura resultados positivos para concentrações maiores que 1% m/m (conforme item 3.4.2), seria interessante que se testasse usando a metodologia deste trabalho concentrações superiores deste nanomaterial.

Por fim, neste trabalho também se utilizou apenas uma metodologia de dispersão de nanomateriais na matriz epoxídica – o moinho de rolos. Existem diversas outras metodologias, como ultrassom, moinho de bolas e uso de solventes, que poderiam trazer novas observações especialmente com respeito à influência desses métodos concomitante ao Phr de trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOCELLA, M. R. et al. Graphene oxide as a catalyst for ring opening reactions in amine crosslinking of epoxy resins. **RSC Advances**, v. 6, n. 28, p. 23858–23865, 2016.
- ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. **Interscience**. 3^a ed. Nova York, N.Y., 1997.
- AKCELRUD L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1^a ed. São Paulo: Editora Manole, 2007.
- ALDEA, S. et al. Crystallization of Nano-Calcium Carbonate: The Influence of Process Parameters. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 88, n. 11, p. 1609-1616, 2016.
- ALLAOUI, A.; EL BOUNIA, N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? - A review. **Express Polymer Letters**, v. 3, n. 9, p. 588–594, 2009.
- ALTINER, M. Influences of CO₂ bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 2, p. 209–214, 2018.
- ARADHANA, R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives. **Polymer**, v. 141, p. 109–123, 2018.
- ASHRAFI, B. et al. Stoichiometry and mechanical properties of a high performance epoxy resin and its SWCNT modified nanocomposites. ECCM 2012 - Composites at Venice, **Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials**, v. 1, p. 1–8, 2012.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1^a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ATTA, A. M. et al. Characterization of superhydrophobic epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 577–586, 2016.
- AZIZAN, N. N. N.; AHMAD, Z.; ZULKIFLI, S. H. Thermal Properties of Epoxy Resin Reinforced Nano-Calcium Carbonate. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 9, n. 24, p. 56–60, 2015.
- BABKINA, N. V.; LIPATOV, Y. S.; ALEKSEEVA, T. T. Damping properties of composites based on interpenetrating polymer networks formed in the presence of compatibilizing additives. **Mechanics of Composite Materials**, v. 42, n. 4, p. 385–392, 2006.
- BADRUDDOZA, A. Z. M.; CHEPYALA, R.; ASHRAF, K. State-of-the-art characterization methods for graphene and its derivatives. In: NURUNNABI, M.;

MCCARTHY, J. R. (Eds.). **Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier Inc., p. 43–86, 2019.

BAE, J.; JANG, J.; YOON, S. H. Cure behavior of the liquid-crystalline epoxy/carbon nanotube system and the effect of surface treatment of carbon fillers on cure reaction. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 15, p. 2196–2204, 2002.

BARHOUM, A. et al. Preparation and characterization of ultra-hydrophobic calcium carbonate nanoparticles. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 64, n. 1, p. 1–6, 2014.

BARROS, T. P. S. **Estudo de dureza e de propriedades superficiais do compósito epóxi/quasicristal**. 2015. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

BORISOVA, A.; GLASKOVA-KUZMINA, T.; ANISKEVICH, A. Thermophysical and mechanical properties of Bisphenol A epoxy resin filled with multiwalled carbon nanotubes. **Lithuanian Journal of Physics**, v. 56, n. 3, p. 191–199, 2015.

BORTZ, D. R.; HERAS, E. G.; MARTIN-GULLON, I. Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites. **Macromolecules**, v. 45, n. 1, p. 238–245, 2012.

BOUIBED, A.; DOUFNOUNE, R. Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 33, n. 8, p. 834–860, 2019.

BOYJOO, Y.; PAREEK, V. K.; LIU, J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 35, p. 14270–14288, 2014.

BRANCATO, V. et al. Effect of functional groups of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, thermal and electrical performance of epoxy resin based nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 24, p. 3091–3103, 2013.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020.

BYRNE, M. T.; GUIN'KO, Y. K. Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 15, p. 1672–1688, 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a ed. Salt Lake City, Utah, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3a ed. São Carlos: Artliber Editora Ltda., 2013.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª ed. São Carlos: Artliber Editora Ltda., 2004.

CASTRO, V. G. DE. **Estudo de parâmetros de dispersão versus preservação estrutural de nanotubos de carbono funcionalizados e sua influência em compósitos de epóxi**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

CASTRO, V. G. et al. Improved functionalization of multiwalled carbon nanotubes in ultra-low acid volume: Effect of solid/liquid interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019.

CASTRO, V. G. et al. **Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de grafeno, produtos e usos**. Depositante: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). WO 2017/156607 A1. Depósito: 10 de março de 2017. Concessão: 21 de setembro de 2017.

CHA, J. et al. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 283–288, 2019.

CHAKRABORTY, A. K. et al. Carbon nanotube (CNT)-epoxy nanocomposites: A systematic investigation of CNT dispersion. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 6493–6506, 2011.

CHANG, B. Y. S. et al. Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 3379–3387, 2012.

CHEN, X. et al. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 492, n. 1–2, p. 236–242, 2008.

DIMARZIO, E. A.; GIBBS, J. H. Chain stiffness and the lattice theory of polymer phases. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n.5, p. 807–813, 1958.

DOOLITTLE, A. K. Studies in newtonian flow. II. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. **Journal of Applied Physics**, v. 22, n.12, p. 1471–1475, 1951.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228–240, 2010.

EHRENFEST, P. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classificiert nach dem entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentials. **Verhandlungen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen (Amsterdam)** v. 36, p. 153–157, 1933.

ENSINGER. **Plásticos de Alta Performance**. Resistência a altas temperaturas. Rio Grande do Sul/Brasil, 2020.

ESPOSITO, L. H.; RAMOS, J. A.; KORTABERRIA, G. Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 9, p. 1452–1458, 2014.

FERREIRA, F. V. et al. Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, v. 10, n. 2018, p. 100–109, 2018.

FOMBUENA, V. et al. Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. **Materials and Design**, v. 57, p. 168–174, 2014.

FOX, T. G.; LOSHAEK, S. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 15, n.80, p. 371–390, 1955.

GALPAYA, D. et al. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 5, 2014.

GANGULI, S. et al. Effect of loading and surface modification of MWCNTs on the fracture behavior of epoxy nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, n. 2, p. 175–188, 2006.

GAO, L. et al. Effects of the amine/epoxy stoichiometry on the curing behavior and glass transition temperature of MWCNTs-NH₂/epoxy nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 639, p. 98–107, 2016.

GKIKAS, G.; BARKOULA, N. M.; PAIPETIS, A. S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 6, p. 2697–2705, 2012.

GONZÁLEZ-GARCIA, F.; MIGUEZ, E.; SOARES, B. G. Caracterização do sistema éter diglicidílico do bisfenol A / poliaminas alifáticas. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 261–267, 2005.

GUAN, L. Z. et al. Toward effective and tunable interphases in graphene oxide/epoxy composites by grafting different chain lengths of polyetheramine onto graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 36, p. 15058–15069, 2014.

GUDE, M. R.; PROLONGO, S. G.; UREÑA, A. Effect of the epoxy/amine stoichiometry on the properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 717–723, 2012.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 9, p. 892–899, 2006.

HALE, A. Thermosets. In: CHENG, S. (Ed.). Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry - Applications to Polymers and Plastics. 1a ed. Murray Hill: **Elsevier Science**, v. 3, p. 315–330, 2002.

HAMEED, A. et al. Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites Reinforced with Pristine and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. **Polymers and Polymer Composites**, v. 36, n. 10, p. 1891–1898, 2014.

HE, H. et al. Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 919–924, 2013.

HERBST, M. H. et al. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986–992, 2004.

HIDAYAH, N. M. S. et al. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. **AIP Conference Proceedings**, v. 1892, n. 1, p. 1–8, 2017.

HOSUR, M. et al. Effect of processing techniques on the performance of Epoxy/MWCNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 6, p. 4211–4224, 2012.

HOSUR, M. et al. Mechanical and viscoelastic properties of epoxy nanocomposites reinforced with carbon nanotubes, nanoclay, and binary nanoparticles. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 36, n. 9, p. 667–684, 2017.

HU, X. L. et al. Morphology and Properties of Carbon Nanotubes Modified Epoxy. **Advanced Materials Research**, v. 284–286, p. 918–922, 2011.

HUANG, J.; NIE, X. A simple and novel method to design flexible and transparent epoxy resin with tunable mechanical properties. **Polymer International**, v. 65, n. 7, p. 835–840, 2016.

HUSKIĆ, M. et al. One-step surface modification of graphene oxide and influence of its particle size on the properties of graphene oxide/epoxy resin nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 101, p. 211–217, 2018.

JAIN, R.; NARULA, A. K.; VEENA, C. Studies on Epoxy/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, p. 2161–2168, 2009.

JIA, X.; WEI, F. Advances in Production and Applications of Carbon Nanotubes. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, p. 1–18, 2017.

KAMBA, A. S. et al. In vitro ultrastructural In Vitro Ultrastructural Changes of MCF-7 for Metastasis Bone Cancer and Induction of Apoptosis via Mitochondrial Cytochrome C Released by CaCO₃/Dox Nanocrystals. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–14, 2014.

KANG, W. S.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Influence of surface energetics of graphene oxide on fracture toughness of epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 175–183, 2017.

KAUZMANN, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, n. 2, p. 219-256, 1948.

KHARE, K. S.; KHARE, R. Effect of carbon nanotube dispersion on glass transition in cross-linked epoxy-carbon nanotube nanocomposites: Role of interfacial interactions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 24, p. 7444–7454, 2013.

KIM, S. W. et al. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 3–33, 2012.

KUMAR, A. et al. Thermo-mechanical and anti-corrosive properties of MWCNT/epoxy nanocomposite fabricated by innovative dispersion technique. **Composites Part B: Engineering**, v. 113, p. 291–299, 2017.

LAVALL, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.

LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.

LI, J. et al. Amine-terminated hyperbranched polyamide covalent functionalized graphene oxide-reinforced epoxy nanocomposites with enhanced toughness and mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 76, p. 232–244, 2019.

LI, Z. et al. The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 54, n. 21, p. 5821–5829, 2013.

LIU, Q. et al. Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 3, p. 251–256, 2012.

LIU, T. et al. Preparation and characterization of epoxy nanocomposites containing surface-modified graphene oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 9, p. 2–7, 2014.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Ceramics**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria (Sci. Cum Ind.)**, v. 4, n. 13, p. 48–60, 2016.

MA, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.

MAI, E. F. **Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MAITY, P. et al. Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 15, n. 1, p. 63–72, 2008.

MALIK, R. et al. Rapid, in situ plasma functionalization of carbon nanotubes for improved CNT/epoxy composites. **RSC Advances**, v. 6, n. 110, p. 1–30, 2016.

MIRANDA, A.; BAREKAR, N.; MCKAY, B. J. MWCNTs and their use in Al-MMCs for ultra-high thermal conductivity applications: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 820–840, 2019.

MIRANDA, T. B. **Nanocompósitos de Époxi/Nanopartículas de Carbonato de Cálcio: propriedades Termomecânicas e de Superfície**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

MIRANDA, T. B.; SILVA, G. G. Hierarchical microstructure of nanoparticles of calcium carbonate / epoxy composites: Thermomechanical and surface properties. **Express Polymer Letters**, v. 14, n. 2, p. 179–191, 2020.

MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS GRUOP. **Guia de seleção de material – Fase 2**. São Paulo/Brasil, 2020.

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

MONTAZERI, A.; MONTAZERI, N. Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube / epoxy composites with different nanotube content. **Materials and Design**, v. 32, n. 4, p. 2301–2307, 2011.

MUKHOPADHYAY, K.; DWIVEDI, C. D.; MATHUR, G. N. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1373–1376, 2002.

NAEBE, M. et al. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014.

NANOMATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD. Technical data sheet: **NPCC-602 for adhesives and sealant**. China: Shanxi, 2020.

NASCIMENTO, R. R. **Estudo do comportamento reocinético, propriedades de temperatura de transição vítrea e viscosidade de sistemas de resinas epóxi**. 97

f. Dissertação (Mestrado profissional em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NEVES, J. C. **Multifuncionalidade em Compósitos Poliméricos de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas em Matriz Epóxi**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

NIELSEN, L. E. (2008). Cross-Linking-Effect on Physical Properties of Polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 3, n.1, p. 69–103, 2008.

NORHAKIM, N. et al. Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide Filled Epoxy Nanocomposites. **Sains Malaysiana**, v. 43, n. 4, p. 603–609, 2014.

PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy polymers - New Materials and Innovations**. 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

PERRUT, V. A. **Estudo do comportamento estático e à fadiga de junta colada compósito polimérico e aço em diferentes tratamentos de superfície e sujeita à névoa salina aplicada como reparo na indústria do petróleo**. 2018. 129 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. New York: McGraw-Hill Companies, 2006.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 11, p. 1276–1291, 2007.

Polaris Market Research. **PM1503: Epoxy Resins Market Share, Size, Trends, Industry Analysis Report By Formulation Type (DGBEA, DGBEF, Novolac, Aliphatic, Glycidylamine, and, Others); By Application (Paints & Coatings, Adhesives, Composites, Electrical & Electronics, Wind Turbines, and Others); By Regions, Segments & Forecast, 2019 – 2026**. EUA: New York, 2019.

PUGLIA, D. et al. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3–7, p. 827–832, 2003.

PUTZ, K. W. et al. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**. v. 41, p. 6752–6756, 2008.

RAMAJO, L. et al. Preparation of amine coated silver nanoparticles using triethylenetetramine. **Journal of Chemical Sciences**, v. 121, n. 1, p. 83–87, 2009.

REIS, T. M. C.; ASSIS, A. L. S.; CASTRO, V. G.; SILVA, G. G. **Processo de obtenção de óxido de grafeno e produto**. Pedido de patente no INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial: BR1020200209787, Brasil, 2020.

RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. **Polímeros**, v. 27, n. 3, p. 247–255, 2017.

RIBEIRO, H. et al. Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 22, p. 7883–7892, 2013.

RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas**. 2015. 88 f. Tese (Doutor em Ciências – Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

ROY, S.; PETROVA, R. S.; MITRA, S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 6, p. 475–485, 2018.

SALES, R. C. M. et al. Study of curing process of glass fiber and epoxy resin composite by FT-NIR, photoacoustic spectroscopy and luminescence spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 1814–1823, 2011.

SATTLER K. D. **Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites**. 1^a ed. Honolulu: University of Hawaii at Manoa, 2016.

SHEN, C. et al. Preparation and the effect of surface-functionalized calcium carbonate nanoparticles on asphalt binder. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 10, n. 1, p. 1–16, 2020.

SHI, Q. et al. A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 1, p. 53–58, 2006.

SHIMPI, N. G. et al. Influence of nano-inorganic particles on properties of epoxy nanocomposites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 8, p. 758–761, 2011.

SILVA, W. M. DA. **Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas**. 2018. 108 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SILVA, W. M. et al. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 1078–1086, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Nova York: State University of New York, 2005.

SINGH, R. K.; KUMAR, R.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 69, p. 64993–65011, 2016.

SUAVE, J. et al. Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science and Engineering A**, v. 509, n. 1–2, p. 57–62, 2009.

SUN, T. et al. Covalent incorporation of aminated carbon nanotubes into epoxy resin network. **High Performance Polymers**, v. 26, n. 8, p. 892–899, 2014.

SURNOVA, A. et al. Fully exfoliated graphene oxide accelerates epoxy resin curing, and results in dramatic improvement of the polymer mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 685–691, 2019.

TANG, L. C. et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 60, p. 16–27, 2013.

THEODORE, M. et al. Influence of functionalization on properties of MWCNT-epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1192–1200, 2011.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5143–5146, 2004.

UNNIKRISHNAN, K. P.; THACHIL, E. T. Toughening of epoxy resins. **Designed Monomers and Polymers**, v. 9, n. 2, p. 129–152, 2006.

VERLAG, C. H. et al. **Thermal analysis of plastics: theory and practice**. 1^a ed. Munich: Hanser Gardner Publications, 2004.

VISCO, A. M. et al. Mechanical and physical properties of epoxy resin based nanocomposites reinforced with polyamine functionalized carbon nanotubes. **Polymer Composites**, v. 37, n. 4, p. 1007–1015, 2016.

VIZUETE, M. et al. Photochemical evidence of electronic interwall communication in double-wall carbon nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 52, p. 16922–16930, 2012.

WAN, W. S. **Avaliação da Utilização de Nanocarbonato de Cálcio em Tintas Imobiliárias**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, REDEMAT (UFOP, CETEC, UEMG), Ouro Preto, 2014.

WAN, Y. J. et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. **Carbon**, v. 69, p. 467–480, 2014.

WANG, X.; JIN, J.; SONG, M. An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy. **Carbon**, v. 65, p. 324–333, 2013.

WEI, Y. et al. Influence of graphene oxide with different oxidation levels on the properties of epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 161, p. 74–84, 2018.

WHITE, C. M. et al. Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 44–53, 2016.

WILLIAMS, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v.77, n. 14, p. 3701-3707, 1955.

APÊNDICE A – Revisão de literatura da T_g em nanocompósitos epoxídicos

Nas tabelas A1, A2 e A3 são apresentados os principais dados relativos à revisão de literatura sobre transição vítrea realizada para nanocompósitos de nanotubos de carbono, óxido de grafeno e carbonato de cálcio. Em cada tabela são apresentadas as referências bibliográficas, o tipo de nanomaterial, a resina e o endurecedor usados, a concentração em %m/m de nanomaterial, a T_g do sistema epóxi de referência e o ΔT_g (diferença de T_g entre nanocompósito e referência) para os nanocompósitos com nanomateriais funcionalizados/reduzidos ou não. Os valores de ΔT_g apresentados referem-se apenas ao valor do melhor resultado de T_g obtido pelos artigos.

Tabela A1 - Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de nanotubos de carbono para diversas referências da literatura.
(Continua tabela na próxima página)

Referência Bibliográfica	Tipo de NTC	%m/m	Resina	Endurecedor	T_g epóxi puro (°C)	ΔT_g NTC (°C)	ΔT_g NTC-COOH (°C)	ΔT_g NTC-NH ₂ ou F (°C)
(CASTRO, 2017)	MWCNT	1	DGEBA	Amina alifática	141,4	-	2,1	-
(GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012)	MWCNT	1	DGEBA	Amina cicloalifática	140	7,3	-	-
(BRANCATO et al., 2013)	MWCNT	0,8	DGEBA + DGEBF	Amina cicloalifática	68,9	-3,9	0,1	6,3
(SUAVE et al., 2009).	SWCNT	0,25	DGEBA	Amina alifática	72	-	10	-
(GUDE; PROLONGO; UREÑA, 2012)	MWCNT	0,1	DGEBA	Amina aromática	125,4	-	-	15,5
(ZHOU et al., 2007)	MWCNT	0,4	DGEBF	Amina aromática	147,4	22	-	-
(ZHOU et al., 2008)	MWCNT	0,4	DGEBF	Amina aromática	147,4	23,2	-	-
(CHEN et al., 2008)	MWCNT	2	OUTRO	Outro	98,3	-	16,6	21,9
(YANG et al., 2012)	SWCNT	4	DGEBA	Amina alifática	91,016	4,08	-	-
(HAMEED et al., 2014)	MWCNT	1	DGEBA	Amina cicloalifática	139,2	4,6	2,8	2,6
(NEVES, 2017)	MWCNT	0,25	DGEBA	Amina alifática + aromática	141	-	0,2	0,6

Tabela A1 – Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de nanotubos de carbono para diversas referências da literatura.

(Continuação da tabela)

Referência Bibliográfica	Tipo de NTC	%m/m	Resina	Endurecedor	T_g epóxi puro (°C)	ΔT_g NTC (°C)	ΔT_g NTC-COOH (°C)	ΔT_g NTC-NH ₂ ou F (°C)
(THEODORE et al., 2011)	MWCNT	1	DGEBF	Amina aromática	128	-7	-7	13
(BORISOVA; GLASKOVA-KUZMINA; ANISKEVICH, 2015)	MWCNT	1	DGEBA	Outro	45	23	-	-
(CHAKRABORTY et al., 2011)	NTCs de paredes únicas - maioria, duplas e triplas	0,1	DGEBF	Amina aromática	152	-4	-	-
(MONTAZERI; MONTAZERI, 2011)	MWCNT	0,5	DGEBA	Amina alifática	90,4	-0,4	-	-
(KUMAR et al., 2017)	MWCNT	0,75	Outro	Amina alifática	78,09	9,3	-	-
(HOSUR et al., 2017)	MWCNT	0,1	DGEBA	Amina cicloalifática	99,08	-	7,86	-
(YAS et al., 2016)	MWCNT	0,7	Outro	Outro	111,6	-	-19,6	-11,8
(HU et al., 2011)	MWCNT	0,5	Outro	Outro	181	2,8	-	1,6
(GANGULI et al., 2006)	MWCNT	0,1	DGEBA	Amina cicloalifática	85	24	-	-
(GAO et al., 2016)	MWCNT	0,5	Outro	Outro	194,3	15,1	-	-
(ASHRAFI et al., 2012)	SWCNT	0,3	Outro	Amina aromática	268	-0,1	-	-
(ROY; PETROVA; MITRA, 2018)	MWCNT	1	DGEBA	Amina alifática	77,8	17,8	9,1	7,1

(Conclusão da tabela)

Tabela A2 - Características do sistema, T_g do epóxi puro e variação de T_g (ΔT_g) com a adição de GO para diversas referências da literatura.

Referência Bibliográfica	%m/m	Resina	Endurecedor	T_g epóxi puro (°C)	ΔT_g GO puro (°C)	ΔT_g GO funcionalizado (°C)	ΔT_g GO reduzido (°C)
(WAN et al., 2014).	0,50	DGEBA	Anidrido	147,9	1,6	3,9	-
(BORTZ; HERAS; MARTIN-GULLON, 2012)	0,50	DGEBA	Amina cicloalifática	100,73	16,91	-	-
(WANG; JIN; SONG, 2013)	0,10	DGEBA	Amina aromática	167,5	10,9	-	-
(GALPAYA et al., 2014)	0,60	DGEBF	Amina alifática	75,6	-2,6	-	-
(XIE et al., 2019)	0,10	DGEBA	Amina alifática	87,9	-0,2	-	-
(LIU et al., 2012)	1,00	DGEBF	Amina aromática	150	-1	-	-
(NAEBE et al., 2014)	0,10	DGEBF	Amina aromática	153,9	15,9	-	-
(ARADHANA; MOHANTY; NAYAK, 2018)	0,50	DGEBA	Amina alifática	140	-10	-	-14
(NORHAKIM et al., 2014)	0,30	DGEBA	Amina alifática	96	6	-	-
(LI et al., 2019)	0,15	Outro	Amina alifática	91,5	-0,9	4,3	-
(HUSKIĆ et al., 2018)	1,00	Outro	Outro	81,5	9,2	-	-
(XUE et al., 2019)	1,00	DGEBA	Amina alifática	96	4,2	-	-
(LI et al., 2013)	0,20	Outro	Amina alifática	127,9	5,1	-	-
(LIU et al., 2014)	0,10	DGEBA	Amina aromática	168	-	26	-
(GUAN et al., 2014)	0,50	DGEBA	Anidrido + aromática	147,9	1,6	0,9	-
(TANG et al., 2013)	0,20	DGEBA	Anidrido	146,3	-	-	11,1
(WOLK et al., 2018)	0,50	DGEBA	Amina cicloalifática	87	-	-	-4
(SURNOVA et al., 2019)	0,20	DGEBA	Amina alifática	170	2	-	-
(FERREIRA et al., 2018)	1,00	DGEBA	Amina alifática	164,8	-7,7	-7,3	-
(WEI et al., 2018)	0,20	DGEBA	Amina cicloalifática	145,4	-	-5,5	-