

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

**Adesivos reforçados com nanopartículas: Análises  
mecânica e termomecânica**

Marcelo Sá dos Santos  
Vinícius Thees Castro Balassiano

Prof. Juliana Primo Basílio de Souza

**Rio de Janeiro  
Junho de 2017**

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

# **Adesivos reforçados com nanopartículas: Análises mecânica e termomecânica**

Marcelo Sá dos Santos  
Vinicius Thees Castro Balassiano

Projeto final apresentado em cumprimento às  
normas do Departamento de Educação Superior  
do CEFET/RJ, como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia Mecânica

Prof. Juliana Primo Basílio de Souza

**Rio de Janeiro**  
**Junho de 2017**

**(FICHA CATALOGRÁFICA)**

## **DEDICATÓRIA**

Dedicamos este trabalho a Deus, por sempre nos ajudar durante a realização deste trabalho. Dedicamos também a nossas famílias e amigos por sempre nos apoiar e nos dar boas memórias que levaremos para nossa vida.

## AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a Deus por sempre me ajudar ao longo desse curso, me sustentando a todo momento e me ajudando a evoluir como pessoa.

Agradeço a minha mãe Neusa e meu padrasto Wilson (*in memoriam*) pelo apoio incondicional ao longo de toda minha vida. Sem eles eu tenho toda certeza que eu não seria o que sou hoje.

Agradeço à Marcelly, minha namorada por estar sempre comigo ao longo desse projeto, sendo um apoio e um porto seguro a todo momento que eu precisei, além de uma amiga nos momentos de dificuldade.

Agradeço também ao Carlos Eduardo, monitor do LAMEF pela paciência e pela disposição em sempre nos ajudar durante esse trabalho, seja na manipulação dos equipamentos como no auxílio a execução das análises.

Finalmente agradeço aos meus familiares e amigos por estarem sempre presentes.

Marcelo Sá dos Santos

Agradeço a Deus por permitir sempre que eu esteja em plenitude para buscar meus objetivos mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço à minha família sobretudo a meus pais Leonardo Alberto Balassiano e Isabel Thees Castro por me apoiarem ao longo desta trajetória cada um à sua maneira.

Agradeço também a meus amigos do Cefet que fizeram esta trajetória ser sempre mais agradável proporcionando um ambiente de colaboração e ajuda mútua, fazendo mais fácil a suplantação dos obstáculos encontrados.

Agradeço também à minha dupla neste projeto Marcelo Sá dos Santos que passou por todas as dificuldades comigo e foi um dos responsáveis por este projeto ser executado com tal qualidade.

Agradeço por fim à instituição por nos proporcionar o ambiente e as ferramentas para chegarmos até este momento.

Vinícius Thees Castro Balassiano

## RESUMO

O desenvolvimento cada vez mais complexo e veloz das indústrias ao redor do mundo tem provocado uma demanda crescente por novos materiais que sejam capazes de atender às mais diversas aplicações. Essa demanda tem impulsionado uma forte evolução na área de materiais. Adesivos já são utilizados pela humanidade há séculos porém ganharam em notabilidade e aplicabilidade com a popularização de polímeros e compósito. A adição de nanopartículas em uma matriz polimérica é uma técnica para reforçar o adesivo, visando alterar e melhorar suas propriedades. O presente trabalho visa, portanto, dentro deste contexto contribuir com este processo evolucionário objetivando analisar as características de um adesivo compósito, comparando suas características de aplicação original às suas características após recebimento de um reforço nanoparticulado em sua estrutura. Este estudo foi feito realizando primeiro a caracterização do adesivo já comumente aplicado e posteriormente sua caracterização após recebimento do reforço através de análises experimentais. Foi verificado que, em relação às nanopartículas utilizadas, apenas algumas propriedades foram beneficiadas com a adição de reforços, enquanto outras não apresentaram alterações significativas.

Palavras-chave: adesivo, reforço, nanopartículas

## **ABSTRACT**

The industrial development each time faster and more complex around the world has caused an increasing demand for new materials capable to meet the most diverse applications. This demand has driven a strong development in the materials field. Adhesives have already been used by the humanity for centuries but gained notability with the popularization of polymers and composite materials. The addition of nanoparticles in a polymeric matrix is a technique to reinforce an adhesive and enhance his properties. This work therefore, looks toward to contribute to this evolutionary process objectifying to analyse the properties of a composite adhesive comparing its original properties with its properties after the receipt of a structural nanoparticle reinforcement. This study was conducted first analyzing the properties of the adhesive already commonly applied and then analyzing its properties after the receipt of the reinforcement. It was concluded that the nanoparticles interfered in some thermomechanical properties but others didn't change.

Keywords: adhesive, reinforcement, nanoparticle

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
1.1 Justificativa.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Metodologia.....	2
1.4 Organização do trabalho.....	2
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 Definição de adesivo .....	3
2.1.1 Adesivos Epóxi.....	5
2.2 Reforços.....	7
2.2.1 Reforço por fibras.....	8
2.2.2 Reforço por partículas.....	10
2.2.2.1 Reforços por nanopartículas.....	10
2.2.2.1.1 Nanopartículas de CuO.....	11
2.2.2.1.2 Nanotubos de carbono(CNT).....	12
2.3 Propriedades mecânicas.....	15
2.3.1 Módulo de elasticidade .....	16
2.3.1.1 Módulo de elasticidade de compósitos reforçados por nanopartículas.....	17
2.3.2 Viscoelasticidade.....	17
2.3.2.1 Módulo de relaxação viscoelástico e módulo de armazenamento.....	18
2.3.2.2 Módulo de elasticidade de epóxis.....	19
2.3.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	21
2.4 Temperatura de transição vítrea(Tg).....	23
2.4.1 Temperatura de transição vítrea em epóxis.....	24
2.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	24
2.4.2.1 DSC de fluxo de calor.....	26
2.5 Temperatura de degradação térmica(Td).....	26
2.5.1 Degradação térmica em epóxis.....	27
2.5.2 Termogravimetria(TGA).....	27



3. Materiais e métodos.....	29
3.1 Adesivo Syntho-Subsea™ LV.....	29
3.2 Reforços.....	30
3.3 Técnicas de Ensaios.....	31
3.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	32
3.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	33
3.3.3 Análise termogravimétrica(TGA).....	34
4. Análise de resultados.....	35
4.1 Ensaio DSC.....	35
4.2 Ensaio TGA.....	37
4.3 Ensaio DMA.....	40
5. Conclusão.....	45
5.1 Trabalhos futuros.....	45
BIBLIOGRAFIA.....	46
ANEXOS I.....	50
ANEXO II.....	58
ANEXO III.....	66

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura molecular básica do epóxi[6].....	5
FIGURA 2: Estrutura química do DGEBA[6].....	5
FIGURA 3: Tipo de reforços em um adesivo[1].....	7
FIGURA 4: Adesivo particulado, por fibras e estrutural laminado, respectivamente[1].....	7
FIGURA 5: Tipo de fibras quanto a sua disposição na matriz(a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas, (c) descontínuas e aleatórias[9].....	9
FIGURA 6: Formatos possíveis das nanopartículas[11].....	11
FIGURA 7: Estrutura cristalina do óxido de cobre (II)[13].....	12
FIGURA 8: Nanotubos de carbono nos formatos parede simples(MWCNT), parede múltipla(MWCNT) e parede dupla(DWCNT), respectivamente[11].....	13
FIGURA 9: Nanotubos de carbono: (a)ângulo quiral de 30°(armchair); (b)ângulo quiral de 0°(zigzag); (c)ângulo quiral entre 0° e 30°(quiral), respectivamente[11].....	14
FIGURA 10: Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis(A), plásticos(B) e elastoméricos(C)[9].....	16
FIGURA 11: Comportamento de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos[9].....	17
FIGURA 12:Módulos de armazenamento(1) e de perda(2) em materiais poliméricos sob variações de temperatura e frequência[19].....	19
FIGURA 13: Módulos de perda( $E''$ ), de armazenamento( $E'$ ) e a taxa $E''/E'$ ( $\tan(\delta)$ ) [21].....	20
FIGURA 14: Variação do módulo de armazenamento com diferentes concentrações de nanopartículas [20].....	21
FIGURA 15: Tensão, deformação e ângulo de defasagem de uma análise dinâmico-mecânica [18].....	22
FIGURA 16: 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 [18].....	22
FIGURA 17: Exemplo de equipamento utilizado para análise DMA.....	23
FIGURA 18: DSC de fluxo de calor e curva DSC típica [24].....	25
FIGURA 19: Curva típica de um experimento DSC [25].....	25
FIGURA 20: Representação esquemática para um equipamento DSC de fluxo de calor [26].....	26
FIGURA 21: Diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico[29].....	28
FIGURA 22: Curvas de TGA para alguns tipos de polímeros.[22].....	28

FIGURA 23: NETZSCH DSC F3 Maia.....	32
FIGURA 24: NETZSCH DMA 242D.....	33
FIGURA 25: NETZSCH TG 209 F3 Tarsus.....	34
FIGURA 26: Comparativo entre composições 1,4 e 5.....	36
FIGURA 27: Comparativo entre amostras 1,2 e 3.....	38
FIGURA 28: Gráfico gerado em um ensaio DMA.....	41

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Propriedades dos adesivos[5].....	4
TABELA 2: Características dos epóxi de dois componentes[7].....	6
TABELA 3: Propriedades físicas dos CNT[11].....	15
TABELA 4: Propriedades do Syntho-Subsea <sup>TM</sup> LV[7].....	30
TABELA 5: Propriedades do CuO[30].....	30
TABELA 6: Propriedades do CNT.....	31
TABELA 7: Composição dos materiais ensaiados.....	35
TABELA 8: Temperatura de transição vítrea das amostras ensaiadas.....	37
TABELA 9: Primeira temperatura de degradação térmica.....	39
TABELA 10: Segunda temperatura de degradação térmica.....	39
TABELA 11: Temperatura de Onset.....	42
TABELA 12: Módulo de armazenamento (E').....	43
TABELA 13: Temperatura de transição vítrea.....	43
TABELA 13: Comparação entre as Tgs obtidas nas diferentes técnicas de ensaio.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

CNT	Nanotubo de carbono
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples
MWCNT	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
DWCNT	Nanotubo de carbono de parede dupla
LRT	Limite de resistência à tração
DMA	Análise dinâmico-mecânica
E''	Módulo de perda
E'	Módulo de armazenamento
E	Módulo Onset
Tg	Temperatura de transição vítrea
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
Td	Temperatura de degradação
TGA	Termogravimetria
SBLV	Syntho-Subsea <sup>TM</sup> LV

# Capítulo 1

## Introdução

A união entre dois componentes através de um líquido ou substância pastosa, ou seja a colagem, é um processo utilizado pelo ser humano desde a Antiguidade. Os primeiros vestígios do uso de colas e adesivos são de aproximadamente 4000 a.C onde foram encontrados em tribos pré históricas alguns vasos de cerâmica, aparentemente quebrados e que foram consertados com uma resina pegajosa.

Ao longo da antiguidade esse processo foi utilizado em construções, como pirâmides no Egito e barcos e navios durante o império Romano. Depois desse período a colagem caiu em desuso, sendo novamente reutilizada no século XVI para unir partes de madeira em móveis. Com a criação dos polímeros, os adesivos passaram a ser fabricados sinteticamente, motivando engenheiros e cientistas a conhecer mais sobre as diversas combinações possíveis e suas propriedades, seja pela combinação de elementos sintetizados ou pela utilização de materiais de origem animal ou vegetal, como era feita na Antiguidade.

### 1.1 Justificativa

As propriedades termomecânicas de um adesivo devem ser estudadas para determinar principalmente sua temperatura de serviço, ou seja a temperatura que o mesmo pode desempenhar sua função sem o risco de falhas. O presente trabalho visa portanto, caracterizar essas propriedades deste material a fim de exercer, dentro de nossa realidade, uma contribuição à essa demanda.

## **1.2 Objetivo**

O objetivo deste projeto é analisar e clarificar as propriedades e termomecânicas deste material a fim de contribuir com a demanda crescente pelo conhecimento das características e, por consequência, potencial de utilização deste tipo de adesivo.

## **1.3 Metodologia**

O adesivo foi submetido a ensaios, para que fossem caracterizadas suas propriedades termomecânicas principais, que são a temperatura de transição vítrea, a degradação térmica e os módulos mecânicos quando este é submetido a variações não só de temperatura, mas de tempo e frequência de oscilação. Para caracterizá-las, o adesivo foi submetido a ensaios DSC(Calorimetria Exploratória Diferencial), DMA(Análise Dinâmico Mecânica) e TGA(Análise Termogravimétrica).

## **1.4 Organização do trabalho**

No capítulo 2 será apresentado ao leitor a revisão bibliográfica, que abordará toda a parte teórica necessária para o entendimento deste trabalho.

No capítulo 3 será abordado quais são os materiais utilizados e métodos para obter suas propriedades físicas.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios feitos, seguido pela conclusão no capítulo 5 e a bibliografia.

## Capítulo 2

### Revisão bibliográfica

#### 2.1 Definição de adesivo

Um adesivo é definido como um material polimérico que tem a capacidade de ligar duas superfícies devido a interação entre estas ou forças das ligações químicas e resistir a sua separação. Os registros de uso de adesivos pela humanidade são de longa data. Registros históricos datam o início do uso de adesivos pela humanidade no Egito a 4000 anos atrás onde eram utilizados adesivos naturais a base de gelatina, caseína, albumina, ovo, bálsamos e resinas extraídas de diferentes árvores. Eram utilizados para fazer sarcófagos, vasos e papiros[1].

Atualmente a indústria faz utilização de adesivos em todos os seus níveis, desde aplicações mais simples e óbvias como em fraldas até em aplicações mais complexas com exigências mais rigorosas sobre os materiais como na construção civil e indústria automobilística[2].

A adesão é a capacidade do adesivo de unir os materiais, transferindo tensão de um para o outro. Essa característica é tão importante que os adesivos podem ser classificados segundo as diversas variações possíveis neste fenômeno, seja pelas características químicas, pela forma de cura ou pela sua função[3].

Quanto a composição química esses adesivos são divididos de quatro formas: os adesivos termoplásticos, os adesivos termoendurecíveis, os elastômeros e os híbridos.

- Os adesivos termoplásticos como o nome diz são facilmente conformados plasticamente quando submetidos a altas temperaturas, sendo depois aplicados nos substratos. Essa característica torna esse tipo de adesivo reciclável, que é sua principal vantagem[4].
- Os adesivos termoendurecíveis ou termofixos só podem ser aquecidos uma única vez, durante o processo de cura. Quando submetidos a altas temperaturas uma outra vez são degradados, perdendo sua função de adesão, impossibilitando sua reutilização[4].



- Os adesivos elastoméricos podem ser tanto termoplásticos como termoendurecíveis pois suas características são únicas. Eles são formados a partir de polímeros elastoméricos, que são tenazes e tem grande capacidade de deformação. retomando seu comprimento inicial após a aplicação da carga[4].
- Os adesivos híbridos são basicamente combinações entre os adesivos termoendurecíveis, termoplásticos e elastoméricos. Assim como na produção de um material compósito, esse adesivo é produzido para unir propriedades desejadas de diferentes adesivos em um único. Por exemplo resinas rígidas e frágeis a altas temperaturas podem ser combinadas com um adesivo elastomérico para reduzir essa fragilidade e melhorar sua tenacidade a altas temperaturas[4].

A tabela 1 abaixo relaciona cada tipo de adesivo com as principais características observadas para o projeto de uma junta.

**Tabela 1:** Propriedades dos adesivos[5]

Material	Flexibilidade	Resistência mecânica	Resistência térmica	Resistência a agentes químicos
Adesivos termoendurecíveis	ruim	boa	boa	boa
Adesivos termoplásticos	média	razoável	razoável	boa
Elastômeros	muito boa	ruim	variável	ruim

Nem todos os adesivos têm aplicação estrutural na indústria. Para ser considerado um adesivo para tal aplicação ele deve resistir a no mínimo 7 MPa ao corte.

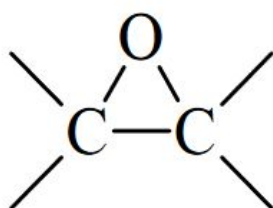
Os adesivos estruturais possuem em geral, matrizes poliméricas. As principais famílias de adesivos são[5]:

- Adesivos fenólicos
- Adesivos acrílicos
- Adesivos de poliuretano
- Adesivos epóxicos

Os adesivos epóxicos são os mais utilizados, por serem um dos primeiros a serem criados, sendo assim amplamente estudados e possuem características já bem conhecidas[5].

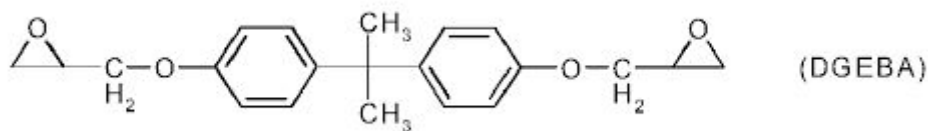
### 2.1.1 Adesivos Epóxi

O adesivo epóxi é um termofixo com excelentes propriedades mecânicas, fabricado a partir de uma resina de mesmo nome. Devido a essas propriedades ele é aplicado em diversos segmentos da indústria como por exemplo a indústria aeronáutica e a construção civil, na colagem de estruturas[6]. A resina epóxi é formada por anéis formados por Carbono, Oxigênio e Hidrogênio, conforme a figura 1.



**Figura 1:** Estrutura molecular básica do epóxi[6]

Um das resinas epóxi mais utilizadas na engenharia é conhecida como DGEBA, tendo como base o diglicidil éter do bisfenol A e sua estrutura molecular é mostrada na figura 2[6].



**Figura 2:** Estrutura química do DGEBA[6]

Para transformar essa resina em um plástico termofixo é necessária que ela passe por um processo chamado de cura, que é a mudança do estado físico de líquido para sólido. Essa etapa é feita através da mistura do epóxi com um agente endurecedor. Esses dois elementos podem ser comercializados juntos em um mesmo componente ou com o endurecedor separado da resina. Dependendo do produto utilizado, esse processo químico pode ser feito a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas[5,6].

Neste trabalho os componentes vieram separados, a resina epóxi e o agente endurecedor. A tabela 2 abaixo mostra as principais características de um epóxi de dois componentes tradicional.

**Tabela 2:** Características dos epóxi de dois componentes[7]

<b>Forma</b>	2 partes em pasta	
<b>Método de aplicação</b>	Mistura manual, mistura e aplicação automática	
<b>Cura</b>	Temperatura ambiente (pode ser acelerada com temperatura)	
<b>Temperatura de serviço</b>	-40 a 100°C	
<b>Vantagens</b>	Resistência e durabilidade	
<b>Desvantagens</b>	Cura lenta. Mistura (bolhas)	
<b>Resistência ao meio ambiente</b>	<b>Água</b>	Boa
	<b>Solvente</b>	Boa
	<b>Óleo</b>	Boa
<b>Saúde e segurança</b>	Dermatose, problemas respiratórios	
<b>Aplicações</b>	Aviões, helicópteros, carros, comboios, desporto,...	

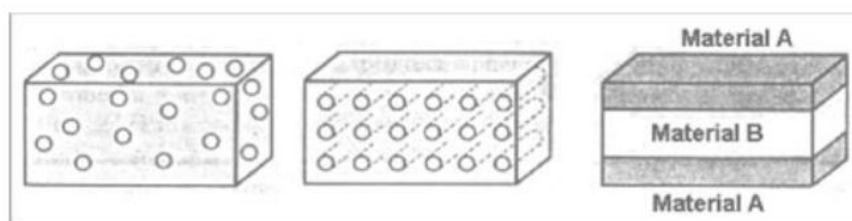
As propriedades mecânicas do adesivo variam por exemplo segundo o percentual em peso entre a resina e o agente endurecedor. Em sua pesquisa, Ceron[8] fez corpos de prova através do processo de moldagem em borracha de silicone e cada um deles com um percentual diferente em peso entre a resina DGEBA e o agente endurecedor composto por 90% de poliaminoamida e 10% de amina e fez ensaio de tração em todos esses corpos de prova. Quando houve um excesso de resina, o corpo de prova se comportou de forma dúctil, com grande capacidade de deformação e houve uma variação dúctil-frágil segundo a composição química do adesivo.

## 2.2 Reforços

Assim como os compósitos em geral, os adesivos compósitos possuem reforços na sua composição. Esses elementos suportam os esforços no compósito, assim como podem aumentar a tenacidade, dureza, resistência à tração, rigidez, entre outros. Eles podem estar distribuídos em forma de partículas dispersas ao longo da matriz, em forma de fibras, ou seja em linhas contínuas que podem ser distribuídas ao longo de uma única ou várias direções. Uma outra distribuição possível desses reforços é em formato laminar semelhante a folhas, caracterizando um tipo de compósito estrutural[1]. A figura 3 abaixo classifica os diferentes tipos de reforços nos compósitos e a figura 4 exemplifica alguns deles.



**Figura 3:** Tipo de reforços em um adesivo[1]



**Figura 4:** Adesivo particulado, por fibras e laminado, respectivamente[1]

Para o reforço ser de fato útil na composição do compósito, este deve ter uma maior resistência mecânica e maior rigidez do que a matriz, a qual está inserida. Além disso uma possível troca do reforço também deve ser possível, quando apresentar alguma falha. O

equilíbrio entre a ductilidade da matriz e a resistência do reforço é feita através de uma interface entre ambos, de forma que haja uma boa interação entre matriz e reforço[1].

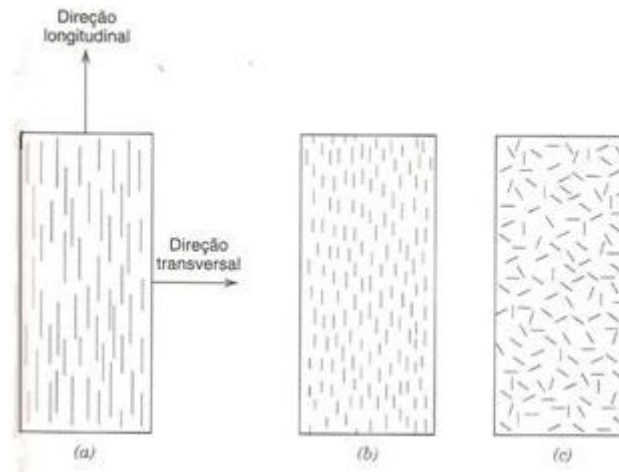
### **2.2.1 Reforços por fibras**

Os adesivos reforçados por fibras costumam ter alta resistência mecânica específica, ou seja uma alta relação entre o limite de resistência à tração e o peso específico e também um alto módulo específico, que é a relação entre o módulo de elasticidade e o peso específico. Por consequência dessas características, os projetos em que são utilizados esse tipo de material exigem alta resistência específica e/ou rigidez e baixo peso. Além disso, os reforços também podem melhorar outras propriedades do compósito, como a resistência ao calor[1,9].

Existem diversos fatores que podem influenciar o desempenho de uma fibra em um compósito ou em um adesivo. Caso a fibra seja curta, por exemplo, não há uma melhora significativa na resistência. Outras propriedades que podem afetar a resistência são a forma, a orientação e a composição dessas fibras. O arranjo das fibras ao longo da estrutura, a concentração e a distribuição dessas fibras na matriz influenciam principalmente a resistência mas também outras propriedades[1,9].

Geralmente, as fibras contínuas são orientadas ao longo de uma mesma direção enquanto as fibras descontínuas podem ou não estar alinhadas. Mesmo que essas fibras estejam desalinhadas, elas podem ter uma orientação parcial ou de fato serem totalmente aleatórias. Alguns exemplos de fibras contínuas são o carbono, o óxido de alumínio e o boro. Para os reforços descontínuos, são geralmente utilizados whiskers de carboneto de silício ou fibras picadas de óxido de alumínio e de carbono[9].

As melhores propriedades mecânicas são alcançadas quando essas fibras são contínuas e unidirecionais e o carregamento é aplicado na mesma direção do alinhamento. Quando o carregamento é aplicado a uma direção perpendicular, há uma redução significativa na resistência mecânica, o que não ocorre significamente nas fibras descontínuas aleatórias. Por isso esse tipo de reforço é empregado quando os carregamentos são multiaxiais, mesmo não sendo tão eficientes[1,9]. A figura 5 ilustra esses diferentes tipos de fibras.



**Figura 5:** Tipo de fibras quanto a sua disposição na matriz(a)contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas, (c) descontínuas e aleatórias[9]

Muitos dos aviões fabricados recentemente como o Boeing 787 e o Airbus 350 possuem várias de suas partes fabricadas com materiais compósitos e por isso é também necessário um desenvolvimento das tecnologias de manutenção. Os adesivos com fibras são usados neste caso tanto para reparar possíveis furos na fuselagem, causados por impactos acidentais com equipamentos no aeroporto ou com dano causado por granizo ou relâmpago.

Esse tipo de manutenção dispensa a troca completa do componente com defeito e o resultado final é uma estrutura com propriedades mecânicas semelhantes e menor custo de manutenção[10]. No experimento feito por Caminero et al[10] foi analisado o desempenho de um adesivo com matriz epóxi reforçado com fibra de carbono T700/M21 no reparo de uma estrutura de material compósito sob carregamento unidirecional. Os resultados obtidos foram comparados com os do material sem nenhum defeito e com o mesmo sem reparo e a conclusão é que houve um aumento máximo de aproximadamente 8% na resistência mecânica do material após seu reparo.

## **2.2.2 Reforços por partículas**

Segundo Callister[9], “a distinção entre os dois tipos de reforços por partículas é baseada no mecanismo de reforço ou de aumento da resistência. O termo “grande” é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas em nível atômico ou molecular, em vez disso, a mecânica do contínuo deve ser empregada. Para a maior parte desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula”.

As partículas utilizadas para o reforço sob dispersão são em geral muito pequenas, tendo um diâmetro entre 10 e 100 nm, por isso também esse tipo de reforço é chamado de reforço por nanopartículas. Esse tipo de reforço ocorre no nível atômico ou molecular, explicando assim o aumento da resistência neste tipo de material. O mecanismo de aumento da resistência ocorre de forma semelhante ao mecanismo de endurecimento por precipitação que ocorre nos aços. A matriz é a parte do componente responsável por suportar os esforços causados enquanto as partículas dificultam o movimento das discordâncias. Com isso há um aumento no limite de escoamento, na resistência à tração e na dureza, pois a deformação plástica é restringida. Ao contrário do endurecimento por precipitação, no reforço sob dispersão o aumento da resistência é mantido sob variação de temperatura, pois as partículas não reagem com a matriz[9].

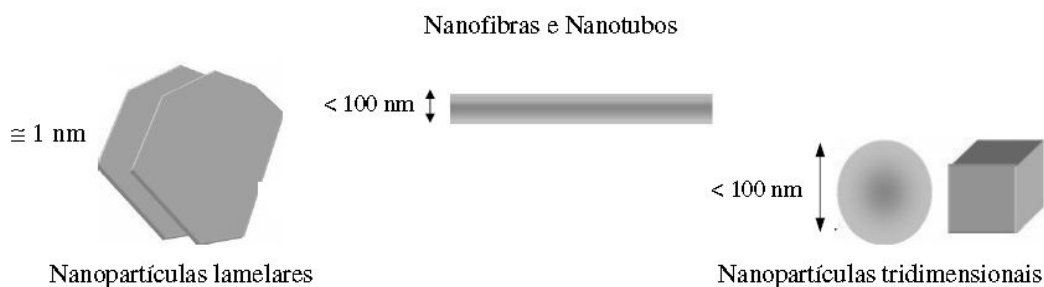
### **2.2.2.1 Reforços por nanopartículas**

Os adesivos reforçados por nanopartículas são formados, em geral, por uma matriz polimérica com partículas inorgânicas dispersas, com pelo menos uma dimensão na ordem de nanômetros. Essa combinação pode conferir melhores propriedades mecânicas ao material em relação ao polímero, como rigidez, resistência à tração, tenacidade, fadiga e a resistência ao cisalhamento, mantendo a facilidade do processo e a baixa densidade da resina. Dependendo da partículas utilizada para o reforço pode dar ao material propriedades especiais, como menor

coeficiente de expansão térmica, aumento da condutibilidade térmica e redução da permeabilidade a gases[11].

As características mecânicas de uma matriz reforçada com nanopartículas são em função das propriedades dessas partículas que estão inseridas no material, além das propriedades do próprio polímero utilizado como matriz, sua natureza e a força da ligação interfacial. Esta força é afetada pela área superficial, portanto quanto maior for essa área, maior será a interação com a matriz. O aumento da superfície específica é relacionada com a área de interação, ou interfacial. É interessante que essa superfície específica seja grande, para que haja maiores interações físicas e químicas entre as nanopartículas do reforço e a matriz, resultando em propriedades mecânicas superiores, em relação ao polímero sem reforço[11].

As nanopartículas inseridas no polímero possuem diversas formas e tamanhos, sendo abordadas neste trabalho apenas a forma de nanofibras ou nanotubos e esféricas[11]. Na figura 6 é mostrado todas as formas encontradas dessas nanopartículas.



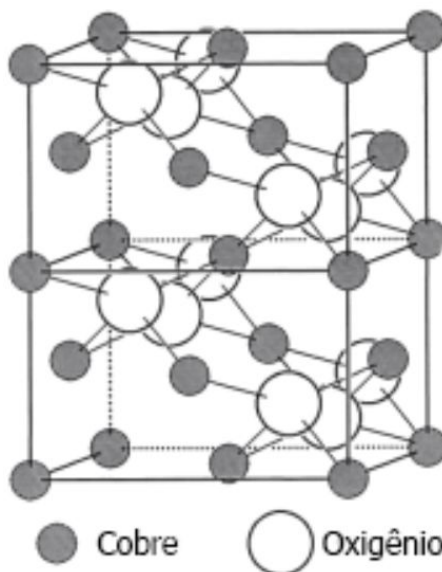
**Figura 6:** Formatos possíveis das nanopartículas[11]

### 2.2.2.1.1 Nanopartículas de CuO

O Óxido de Cobre(CuO) é um dos materiais considerados semicondutores e é cada vez mais estudado devido a suas excelentes propriedades elétricas, físicas, ópticas e magnéticas. Esse material é sintetizado em diversos formatos como nanotubos, nanofibras e nanofios. Nas últimas décadas foram propostos vários métodos para sintetizar esse material como a oxidação térmica e a combustão. Um outro método bastante utilizado na indústria é o da precipitação, pois há um baixo consumo energético, além de ser um processo de baixo custo[12].



O Óxido de Cobre pode ser encontrado na natureza sob duas formas distintas, o Óxido de Cobre(I)(Cu<sub>2</sub>O) e o Óxido de Cobre(II)(CuO). O Óxido de Cobre II é encontrada na natureza no mineral tenorita. Sua estrutura cristalina apresenta dois átomos de Cobre rodeados por quatro átomos de Oxigênio, numa geometria quadrado planar, segundo a figura 7[13].



**Figura 7:** Estrutura cristalina do Óxido de Cobre (II)[13]

Para a sintetização de CuO nano esférico costumava-se usar processos de desidratação ou decomposição em altas temperaturas, eletrodeposição, reação gás-sólido. A principal desvantagem desse processo é que ele só poderia ser aplicado em alta produção devido a alta temperatura necessária para o processo, a duração das reações, o alto custo dos equipamentos e os procedimentos de alta complexidade. Wenzhao, J, *et al*[14] desenvolveram um processo mais simples de sintetização desse óxido neste formato, através de um processo hidrotérmico utilizando acetato de cobre e uréia.

### 2.2.2.1.2 Nanotubos de Carbono(CNT)

Um dos elementos químicos mais abundantes na natureza e mais estudados nos mais diversos segmentos de pesquisa é o Carbono. Uma das características próprias dele é a sua capacidade de formar até quatro ligações químicas com átomos diferentes e até com o próprio

Carbono. As estruturas formadas por essas uniões formam geometrias complexas e com diversas características variadas, como por exemplo o diamante e o grafite[11].

Os nanotubos de Carbono foram sintetizados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991, enquanto ele tentava obter fulerenos. A partir dessa pesquisa, ele descobriu que os átomos de Carbono podem se arranjar como tubos longos, cilíndricos e concêntricos, como nanotubos. Desde a sua descoberta, esse material passou a ser intensamente estudado pela comunidade científica, pois possui excelentes propriedades mecânicas e elétricas. Os formatos conhecidos deste material são basicamente de folhas de grafeno enroladas sobre si mesmas, formando uma cavidade oca, cujas extremidades podem ou não serem fechadas[11]. Esse material possui uma ampla variedade de formatos, sendo três dos mais utilizados exemplificados na figura 8.

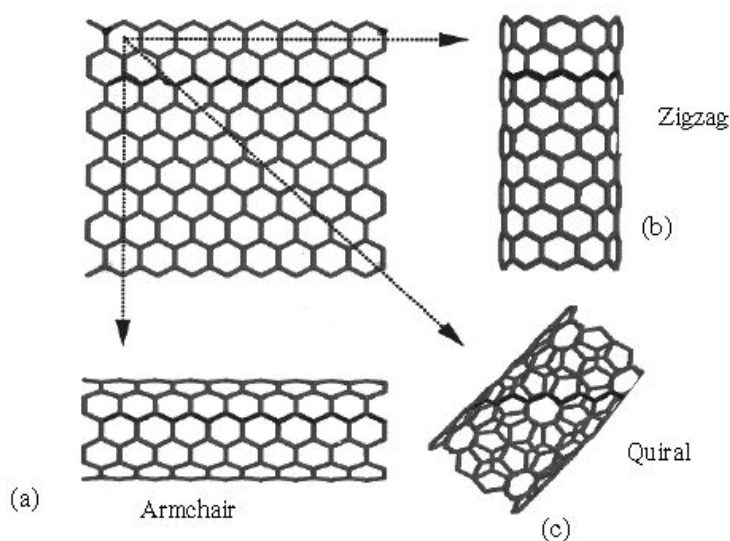


**Figura 8:** Nanotubos de carbono nos formatos parede simples(SWCNT), parede múltipla(MWCNT) e parede dupla(DWCNT), respectivamente[11]

Existem três métodos principais para obtenção desse material, que são a descarga por arco elétrico, a ablação por laser e a deposição química a vapor. Cada um desses processos possui suas vantagens e desvantagens e geram o produto final a partir de origens diferentes. Os dois primeiros métodos usam grafite de alta pureza enquanto na deposição química é utilizado um gás ou vapor precursor na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Este é o processo mais utilizado para produzir nanotubos de Carbono para fins comerciais, pois é feito em temperaturas mais baixas do que os outros processos, além de ser mais barato e possibilita a produção em larga escala, pois ela pode ser feita de forma contínua, já que há uma alimentação constante de carbono pelo fluxo de gás, resultando em um produto de maior pureza[11].

O CNT é considerado um dos materiais mais resistentes disponíveis atualmente. Com o arranjo melhor otimizado dos átomos de Carbono é possível obter um material com resistência

até 100 vezes superior ao aço, porém com um sexto de sua massa. Por isso, diversos estudos são feitos para obter materiais leves com nano reforço de CNT. O que determina a sua estrutura e as propriedades físicas desse material é basicamente como essa folha de grafeno é enrolada, sendo o diâmetro e o ângulo quiral ou ângulo de helicidade dois parâmetros obtidos a partir dessa organização. O ângulo quiral deste tipo de material também é responsável pelas suas propriedades elétricas. Todos os nanotubos com ângulo quiral máximo, ou seja  $30^\circ$ , são excelentes condutores de eletricidade enquanto as outras podem ser tanto semicondutoras ou condutores. Neste caso o que determina a condutibilidade elétrica do material é o seu diâmetro[11,15,16]. A figura 9 ilustra os diferentes tipo de nanotubos de carbono em relação ao seu ângulo quiral.



**Figura 9:** Nanotubos de Carbono: (a) ângulo quiral de  $30^\circ$  (armchair); (b) ângulo quiral de  $0^\circ$  (zigzag); (c) ângulo quiral entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  (quiral), respectivamente[11]

Além do ângulo quiral, a quantidade de folhas de grafeno enroladas também interfere nas propriedades físicas desse material, pois a força de ligação entre os elementos de carbono e os ângulos quirais diferentes em cada folha de grafeno interferem nessas propriedades. A tabela 3 compara algumas propriedades de SWCNT com MWCNT[11].

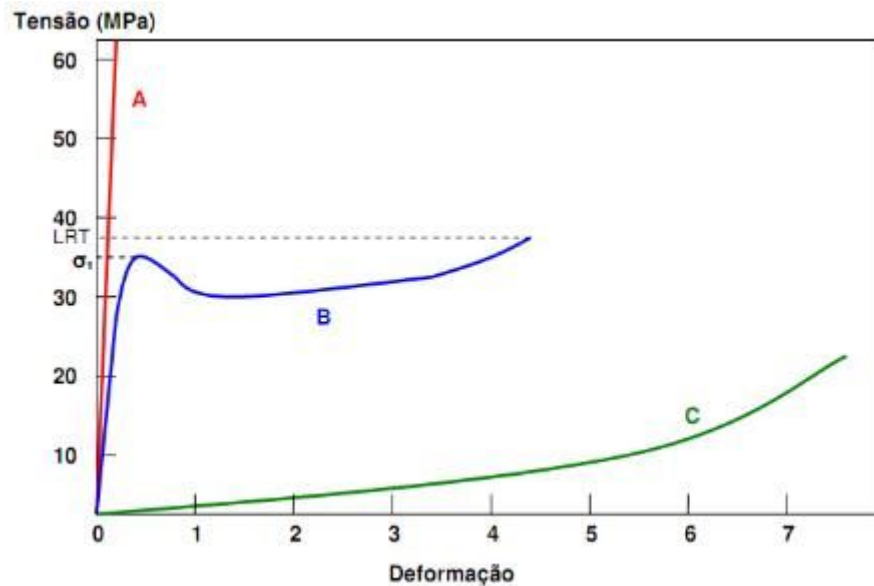
**Tabela 3:**Propriedades físicas dos CNT[11]

Propriedade	SWCNT	MWCNT
Densidade específica(g/cm <sup>3</sup> )	0,8	1,8
Módulo de elasticidade(TPA)	Aproximadamente 1	De 0,3 a 1
Resistência à tração(GPA)	50 a 500	10 a 60
Expansão térmica(1/K)	Desprezível	Desprezível
Estabilidade térmica no ar(°C)	>700	>700
Estabilidade térmica no vácuo(°C)	2800	2800
Área superficial específica(m <sup>2</sup> /g)	10 a 20	10 a 20

Devido a essas excelentes características físicas, os CNT não são só utilizados como reforços em compósitos e adesivos, mas também como sensores de gases e sensores biológicos, emissores de elétrons para mostradores e pontas para microscópios de força atômica[15].

### 2.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são especificadas por muitos dos mesmos parâmetros utilizados para metais: Módulo de elasticidade e limites de escoamento e resistência à tração. As características mecânicas de polímeros são em sua maioria muito sensíveis a diversos fatores como taxa de deformação, temperatura e natureza química do ambiente[17]. De maneira geral são encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação para materiais poliméricos como mostrado na figura 10, onde é exemplificado o limite de escoamento e o limite de resistência(LRT) de um material plástico e há uma comparação também com materiais poliméricos frágeis e elastoméricos.



**Figura 10:** Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis(A), plásticos(B) e elastoméricos(C)[9]

### 2.3.1 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade assim como a ductilidade, em termos de porcentagem de alongamento, são determinados da mesma forma como são os de materiais metálicos. Para polímeros plásticos o limite de escoamento é tomado como o ponto máximo da curva imediatamente após o final da fase elástica no diagrama tensão-deformação, enquanto o limite de resistência a tração é considerado a tensão onde ocorre a fratura[9].

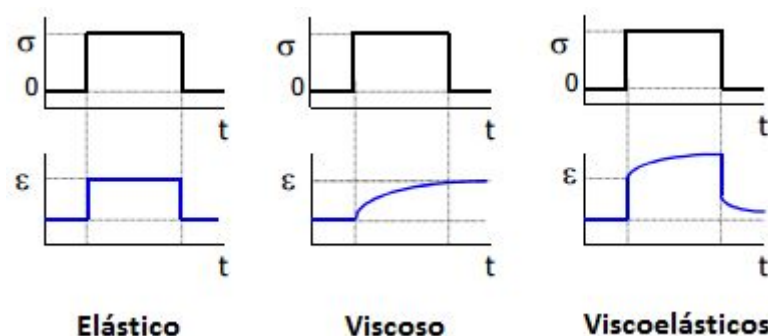
Os polímeros muitas vezes apresentam características diferentes às dos metais, eles tendem a ter menos resistência mecânica e apresentar maior ductilidade. Além disso a temperatura é um fator crítico em relação a suas propriedades mecânicas de forma mais acentuada que em metais. Um aumento de temperatura de forma geral gera redução no módulo de elasticidade e no limite de resistência à tração enquanto produz um aumento na ductilidade do material[9].

### 2.3.1.1 Módulo de elasticidade de compósitos reforçados por nanopartículas

Para a maioria desta categoria de compósitos a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz. A matriz neste tipo de material é responsável por suportar a maior parte da carga aplicada enquanto o reforço dificulta o movimento da estrutura polimérica e conseqüentemente a deformação plástica. Desta forma os limites de escoamento, resistência à tração e a dureza tendem a aumentar. O grau da melhoria do comportamento mecânico devido ao reforço depende da força da ligação na interface matriz-partícula[9].

### 2.3.2 Viscoelasticidade

Um polímero amorfo pode se comportar de diferentes maneiras dependendo da temperatura a qual ele é submetido. Um polímero pode, por exemplo, comportar-se como vidro a baixas temperaturas, como sólido com características de borracha a temperaturas intermediárias e como líquido viscoso a altas temperaturas. Sob a condição de baixa temperatura e deformações relativamente pequenas o polímero pode apresentar comportamento elástico enquanto sob a condição de altas temperaturas apresenta comportamento semelhante a um líquido viscoso. Em uma condição intermediária à essas o polímero pode ser um sólido com características de borracha, que é um meio termo entre as duas condições extremas citadas anteriormente, esta condição é conhecida como viscoelasticidade[9]. O comportamento em relação a deformação de cada um desses tipos de materiais é mostrado na figura 11.



**Figura 11:** Comportamento de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos[9]

### 2.3.2.1 Módulo de relaxação viscoelástico e módulo de armazenamento

O módulo de relaxação (ou perda) viscoelástico ( $E''$ ) é definido como o módulo de elasticidade dependente do tempo para polímeros viscoelásticos. Ele é o representante da característica viscosa do material. Ele é obtido através de um ensaio onde uma amostra é deformada rapidamente em tração até um nível predeterminado e relativamente baixo. Em seguida a tensão necessária para manter essa deformação é medida em função do tempo enquanto a temperatura é mantida constante. Observa-se que a tensão necessária tende a cair devido a processos de relaxação moleculares que ocorrem no polímero[9]. A equação 1 abaixo é utilizada para calcular esse módulo:

$$E'' = \sigma(t)/\varepsilon \quad (1)$$

Onde  $\sigma(t)$  indica a tensão no tempo a qual é medido e  $\varepsilon$  é a deformação, que é mantida constante[9].

Enquanto o módulo de perda representa a componente viscoelástica dependente do tempo o módulo de armazenamento ( $E'$ ) é o responsável por representar a componente elástica da propriedade do material, ou seja ele representa a resposta instantânea do material à aplicação de uma carga. Vale observar que há uma diferença entre esse módulo e o módulo de Young. O módulo de Young é obtido através de ensaio de tração simples e estático, enquanto o módulo de armazenamento é obtido de um ensaio dinâmico[9,18].

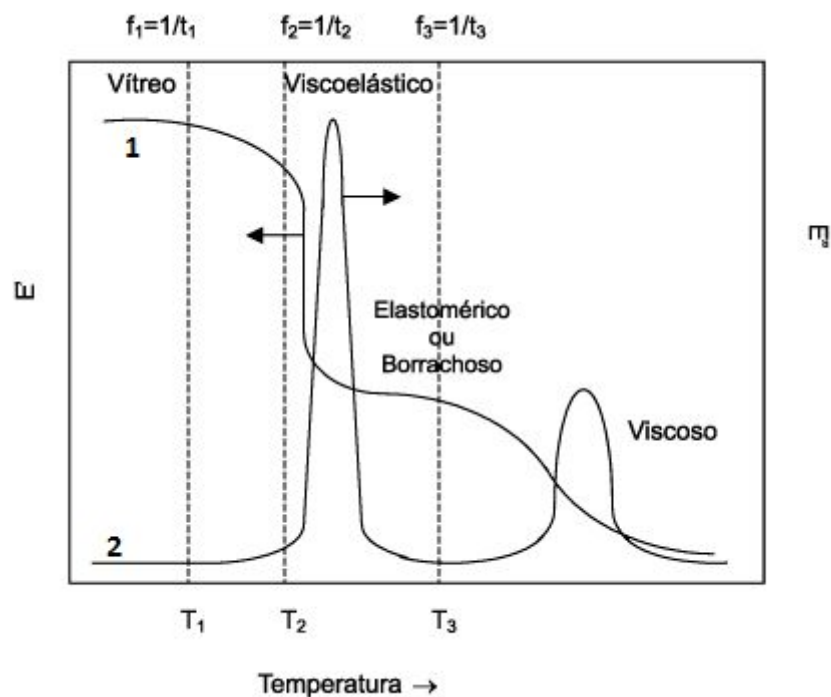
Existe uma relação entre os módulos de relaxação e de perda conhecido por tangente de perda ou simplesmente  $\tan \delta$ , onde  $\tan \delta$  é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. O ângulo  $\delta$  representa a diferença de fase entre a tensão dinâmica aplicada e a deformação dinâmica resultante no material viscoelástico submetido a uma oscilação senoidal[18].

Um outro módulo existente, que se relaciona com os dois descritos acima é o módulo complexo, conhecido também como módulo onset ( $E^*$ ). Ele é determinado analiticamente como a razão entre a tensão e a deformação, ou através de uma razão trigonométrica dada por

$$E^* = E' + iE'' \quad (2)$$

onde  $i$  indica o número complexo[18].

Além do tempo, temperatura e frequência também exercem forte influência sobre o módulo de relaxação viscoelástico, portanto esse procedimento deve ser repetido para cada isoterma de interesse para conhecer-se as características do material sob condições específicas[9]. A figura 12 mostra a relação entre essas duas características e ambos os módulos de relaxação e armazenamento.



**Figura 12:** Módulos de armazenamento(1) e de perda(2) em materiais poliméricos sob variações de temperatura e frequência[19]

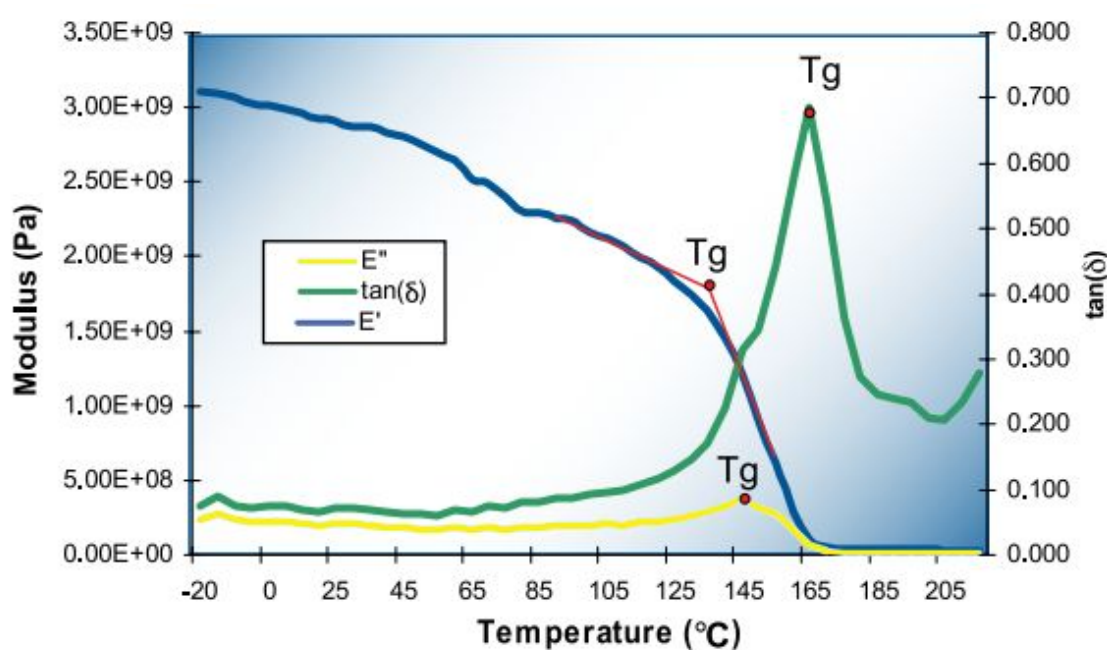
### 2.3.2.2 Modulo de elasticidade de epóxis

Como epóxis são polímeros termorrígidos espera-se que eles apresentem características de rigidez e fragilidade. Portanto epóxis tem a tendência de não suportar grandes deformações e fraturar de forma frágil. Isso significa que a zona elástica e plástica deste tipo de material são pequenas e portanto ele apresenta pouca tolerância à deformações elásticas e plásticas. Os epóxis possuem portanto elevado valor de seu módulo de armazenamento e módulo de perda

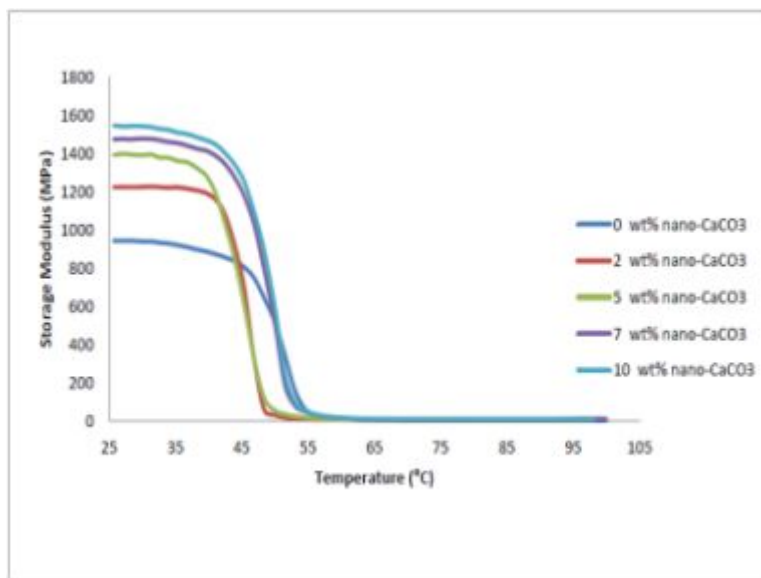


relativamente reduzido se comparado a outros polímeros. Uma das alternativas para buscar uma melhora nas propriedades mecânicas e evitar este comportamento frágil é a adição de nanopartículas ao material[20].

Assim como os demais polímeros as componentes do módulo de elasticidade de epóxis são influenciadas pela temperatura. O módulo de armazenamento tende a se reduzir com o aumento da temperatura, essa redução é relativamente baixa à baixas temperaturas e acentua-se ao se aproximar de temperaturas mais elevadas. O módulo de perda tende a apresentar uma variação menos intensa de acordo com a temperatura e reduzir-se à elevadas temperaturas[21]. A figura 13 mostra os módulos de armazenamento e perda em função da temperatura de transição vítrea( $T_g$ ), que será explicada posteriormente, para um material epóxi genérico, enquanto a figura 14 exemplifica esse comportamento em um compósito reforçado com nanopartículas de carbonato de cálcio( $\text{CaCO}_3$ ).



**Figura 13:** Módulos de perda( $E''$ ), de armazenamento( $E'$ ) e a taxa  $E''/E'$ ( $\tan(\delta)$ ) [21]

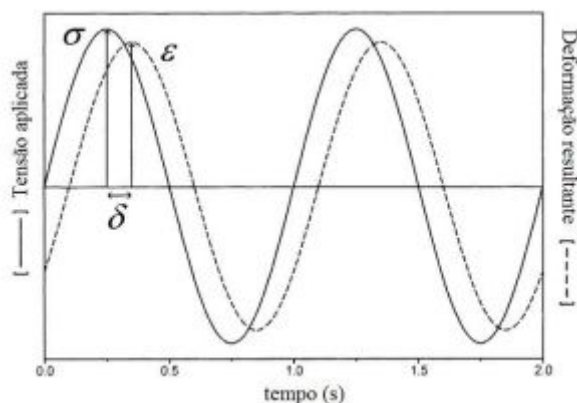


**Figura 14:** Variação do módulo de armazenamento com diferentes concentrações de nanopartículas [20]

### 2.3.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

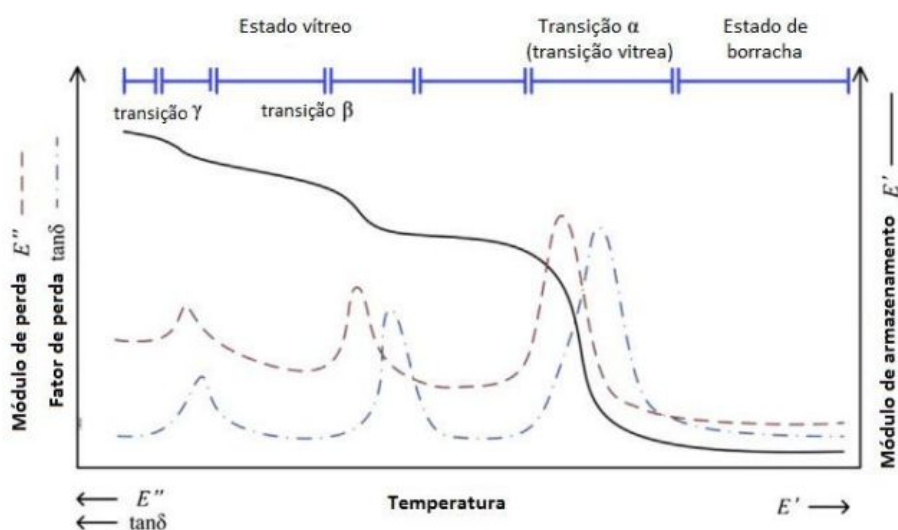
A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica que objetiva estudar as propriedades de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência de uma deformação ou combinação desses fatores. Esta técnica proporciona a determinação dos módulos mecânicos de um material e da temperatura de transição vítrea em função do tempo, da temperatura e da frequência. Este método é comumente utilizado para a obtenção das propriedades de materiais poliméricos devido à sua característica viscoelástica.

A técnica consiste na aplicação de uma tensão oscilante ao material criando assim uma série de curvas tensão-deformação em uma determinada frequência durante um determinado tempo. O deslocamento e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa, calcular os módulos elástico e viscoso do material. O módulo de armazenamento é calculado em cada ciclo a partir da tensão necessária para resultar no deslocamento requerido. Já a região viscosa é caracterizada pelo módulo de perda, o qual é calculado a partir das diferenças de fase entre tensão e deformação resultante[18]. A figura 15 mostra um exemplo de gráfico obtido através dessa análise.



**Figura 15:** Tensão, deformação e ângulo de defasagem de uma análise dinâmico-mecânica [18]

O equipamento utilizado para a análise DMA é um forno com controle de temperatura que possui cabeçotes removíveis a fim de adequar-se à diferentes tipos de ensaio dependendo da amostra a ser analisada. A amostra é colocada em uma câmara com temperatura controlada tanto para aquecimento como para resfriamento. A temperatura do ar é medida por um termopar próximo a amostra, enquanto a frequência de oscilação é aplicada [18]. Na figura 16 é mostrada uma das curvas típicas obtidas neste tipo de ensaio, caracterizando cada estado do polímero segundo as variáveis já citadas anteriormente. Na figura 17 é mostrada um exemplo do analisador mecânico dinâmico, equipamento utilizado nessa análise.



**Figura 16:** 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 [18]



**Figura 17:** Exemplo de equipamento utilizado para análise DMA.

## 2.4 Temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>)

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos e em polímeros semicristalinos. Esse processo ocorre devido a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares ocasionados por uma redução da temperatura. A transição vítrea é uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e depois em um sólido rígido. A temperatura onde ocorre a transição do estado borrachoso para o estado de sólido rígido é denominada temperatura de transição vítrea. O processo inverso desta sequência também é válido. A transição vítrea também é acompanhada de mudanças drásticas nas propriedades como rigidez, capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica[20].

Um material acima de sua temperatura de transição ainda pode apresentar um comportamento vítreo, quanto mais rápida for a aplicação da carga maior é a tendência do material de apresentar este tipo de comportamento pelo fato de que quanto mais rápida for a mudança de condição menos tempo as moléculas que compõem a estrutura terão para se reorganizar[21].

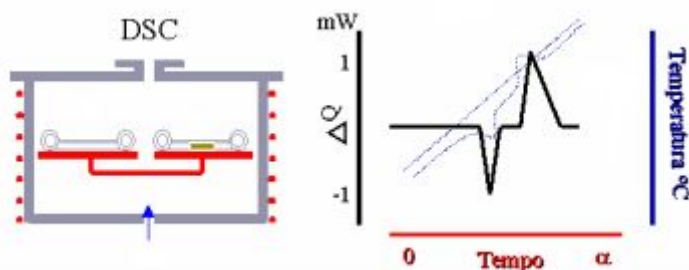
### **2.4.1 Temperatura de transição vítrea em epóxis**

A performance de materiais epóxis geralmente se deteriora acima da temperatura de transição vítrea. Essas mudanças geralmente são reversíveis caso a exposição a essa condição não seja muito longa e a temperatura não seja extremamente mais elevada que  $T_g$ . Porém devido a esta degradação de performance a temperatura de transição vítrea torna-se um dos principais quesitos à se considerar ao selecionar-se um material epóxi para aplicação sob altas temperaturas[22].

Acima de  $T_g$  o coeficiente de expansão térmica do material tende a se elevar segundo um múltiplo entre 3 e 5. Como consequência o material irá se expandir e contrair com mais intensidade ocasionando tensões térmicas maiores. Acima de  $T_g$  as cadeias poliméricas ganham mais mobilidade, a consequência desta condição é uma perda na capacidade de resistir ao cisalhamento (e por consequência na qualidade de uma possível junta adesivada). Acima de  $T_g$  o material também tende a experimentar deterioração nas características de resistência à tração[23].

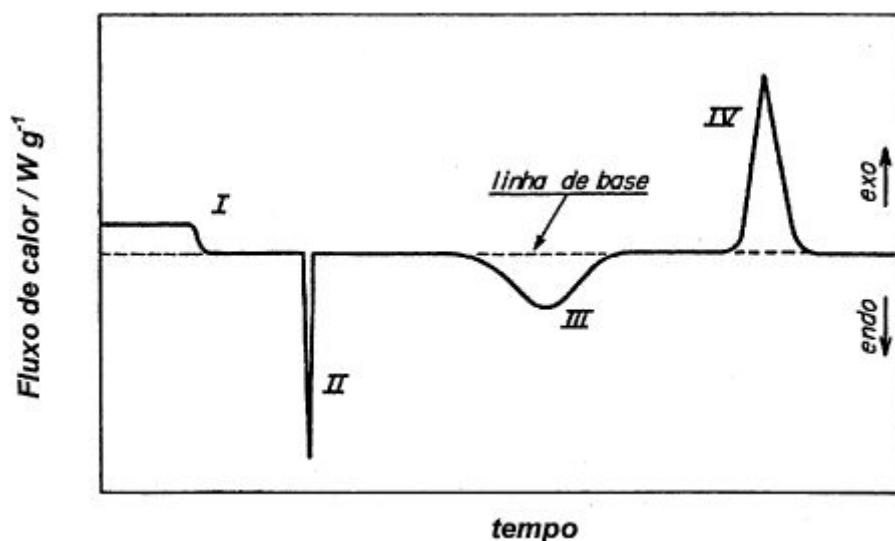
### **2.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

A calorimetria diferencial por varredura (DSC) é uma técnica que objetiva determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Nesta técnica se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência termicamente inerte em função da temperatura enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ser utilizada para a determinação de diversas propriedades de um material polimérico como temperaturas de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ), a variação de entalpia envolvida em tais eventos térmicos, bem como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )[24]. A figura 18 mostra o fluxo de calor neste tipo de ensaio e uma curva DSC típica.



**Figura 18:** DSC de fluxo de calor e curva DSC típica [24]

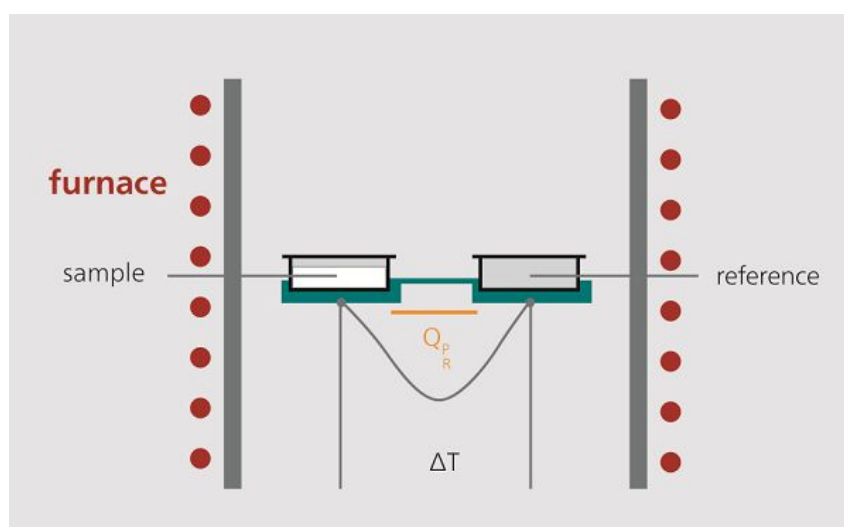
Existem dois tipos de equipamentos para a realização deste procedimento, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor. No primeiro as amostras são colocadas em compartimentos diferentes onde cada um possui sua fonte de aquecimento e a energia é monitorada. Registra-se então a diferença de energia fornecida aos calorímetros em função do tempo ou da temperatura. No segundo, possui-se apenas um forno e a amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia e mede-se a diferença de temperatura entre elas[24]. A figura 19 representa em maiores detalhes as características de uma curva DSC.



**Figura 19:** Curva típica de um experimento DSC [25]

### 2.4.2.1 DSC de fluxo de calor

Neste tipo de equipamento, amostra e referência são colocadas em um mesmo forno onde há sensores integrados com as posições dos cadinhos de posicionamento da amostra e da referência. Os sensores são conectados a termopares proporcionando desta forma a análise da diferença de temperatura entre amostra e referência assim como a temperatura absoluta de cada uma[26]. A figura 20 representa em maiores detalhes o funcionamento de uma máquina DSC.



**Figura 20:** Representação esquemática para um equipamento DSC de fluxo de calor [26]

## 2.5 Temperatura de degradação térmica(T<sub>d</sub>)

Degradação térmica é definida como uma reação química onde uma substância se decompõe em duas ou mais substâncias e o fator principal para essa reação é a presença de energia térmica. A temperatura de degradação térmica corresponde à temperatura na qual é fornecida energia suficiente, seja em um período curto ou longo de tempo, ao polímero para a quebra das ligações covalentes que o constituem. Portanto o principal fator de influência à temperatura de degradação térmica é a energia das ligações químicas que constituem o polímero. Essa degradação em polímeros pode ocorrer antes do processo de fusão, portanto ela em associação com a temperatura de transição vítrea são os principais determinantes da faixa de temperatura em que o polímero pode trabalhar. Este processo tem a tendência de ser um

processo endotérmico, visto que é necessária a obtenção de energia para que ocorra a quebra das ligações químicas[21,27].

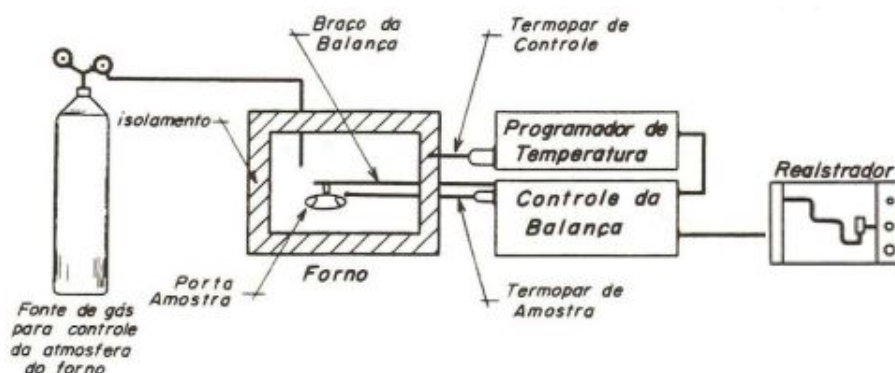
### **2.5.1 Degradação térmica de epóxis**

Dentre as características térmicas de materiais epóxis está a boa resistência a temperatura. Os materiais epóxis apresentam boa estabilidade térmica e podem ser utilizados em temperaturas relativamente elevadas se comparados à outros polímeros visto que o processo de degradação térmica de epóxis tende a iniciar-se à altas temperaturas quando comparado à esses. O processo de degradação térmica de materiais epóxis tende a ocorrer em uma única fase diferentemente de alguns tipos de polímeros onde este pode ocorrer em várias fases(início, propagação e término). Apesar de já apresentar boa estabilidade térmica esta característica pode ser acentuada em materiais epóxis pela adição de nanopartículas que em geral tem a tendência de provocar melhorias nas características mecânicas e térmicas dos materiais epóxi[28].

### **2.5.2 Termogravimetria (TGA)**

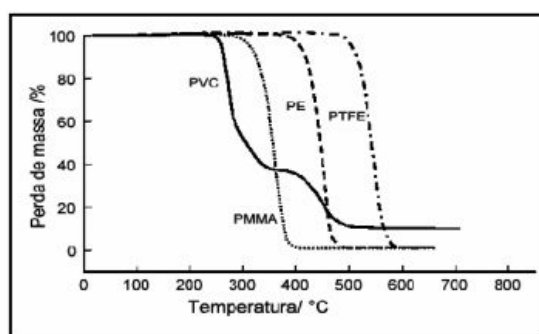
A termogravimetria é o método utilizado para estudo da degradação térmica de polímeros. A TGA busca determinar a temperatura de degradação térmica através da medição da massa em função da temperatura. O equipamento para a TGA pode sofrer variações de um fabricante para outro mas os princípios de funcionamento de todos são os mesmos. O processo consiste em uma balança de alta precisão associada a um forno o qual é possível controlar a taxa de aquecimento. Os principais componentes do equipamento são balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura, sistema registrador e controle da atmosfera do forno[29]. A figura 21 mostra alguns componentes que fazem parte desse tipo de equipamento.





**Figura 21:** Diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico[29]

Durante o processo a atmosfera é mantida sob condições controladas e é registrada a variação de massa ao longo do aquecimento - temperatura e tempo. A degradação pode ocorrer com a formação de voláteis (mais frequentes), o que provocaria uma perda de massa, ou pela formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos frequentes), o que provocaria um aumento da massa. Fazendo a medição da massa em função do aquecimento é possível inferir a temperatura onde ocorre o início do processo de degradação[22]. A figura 22 mostra o resultado desta técnica para diferentes tipos de polímeros.



**Figura 22:** Curvas de TGA para alguns tipos de polímeros.[22]

## Capítulo 3

### Materiais e métodos

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados para fabricação do adesivo e os equipamentos utilizados para os ensaios, para determinar as propriedades termomecânicas do adesivo.

#### 3.1 Adesivo: Syntho-Subsea™ LV

Esse adesivo é fabricado pela Neptune Research Inc. e consiste de uma mistura entre epóxi líquida, kevlar, polímeros e poliamidas alifáticas, sendo estas o agente de cura. Como seu nome sugere esse adesivo costuma ser usado em tubulações subterrâneas, pois devido a sua composição ele repele água das superfícies ao qual é inserido, garantindo assim uma ligação permanente.

Como esse adesivo pode ser utilizado em tubulações submersas e possui também excelente resistência a abrasão, pode ser utilizado como anticorrosivo em tubulações. A presença de nanotubos de kevlar na sua composição faz com que esse material tenha excelentes propriedades mecânicas, que aliado com os outros elementos presentes, garantem também uma excelente adesão, resistência a altas pressões e uma ampla faixa de temperatura de serviço.

Esse material costuma ser utilizado em refinarias, indústrias químicas, offshore e usinas nucleares. A tabela 4 mostra as características principais desse adesivo.

**Tabela 4:** Propriedades do Syntho-Subsea<sup>TM</sup>LV[7]

Propriedades	Syntho-Subsea <sup>TM</sup> LV
Resistência à tração (MPa)	41,4
Resistência à compressão (MPa)	50,9
Resistência à flexão (MPa)	31,4
Módulo de elasticidade (MPa)	980
Resistência ao cisalhamento (MPa)	12,3
Resistência a abrasão (mg/ciclo)	34/1000

### 3.2 Reforços

O adesivo citado acima foi reforçado com dois elementos diferentes, o nanotubo de carbono(CNT) e a nanoesfera de óxido de cobre(CuO). Foram feitas amostras reforçadas com cada um desses elementos em separado, além do adesivo sem nenhum tipo de reforço. Essas diferentes composições foram feitas para que fosse possível uma análise confiável da influência dos reforços.

Cada nanoesfera de cobre, ou tenorita possui um diâmetro médio de 40 nm e suas propriedades estão na tabela 5.

**Tabela 5:** Propriedades do CuO[30]

Propriedades	CuO
Módulo de elasticidade (GPa)	30
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	6300-6490
Tamanho médio de partícula (nm)	30-50
Área superficial específica (10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> /kg)	13,1
Pureza	99%

O nanotubo de carbono utilizado neste experimento é do tipo MWCNT, ou seja, é composto de múltiplas paredes de grafeno. Esse material foi produzido pela Nanostructured & Amorphous Materials Inc. e suas propriedades, segundo o fabricante, são descritas na tabela 6.

**Tabela 6:** Propriedades do CNT

Propriedades	MWCNT
Diâmetro externo (nm)	50-100
Diâmetro interno (nm)	5-10
Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	5-10
Pureza	95%

Para a fabricação das amostras foram misturados o adesivo e diferentes frações mássicas de nanopartículas. O molde utilizado é constituído de uma estrutura metálica entre dois pratos de vidro. A cera desmoldante foi aplicada nas superfícies internas do mesmo. Antes de serem adicionadas ao adesivo, as nanopartículas passaram por um processo de secagem a 120°C durante 24 horas. Depois de ocorrer a mistura, o agente endurecedor foi adicionado e o material resultante foi homogeneizado manualmente e derramadas sobre o molde. Após 24 horas as amostras foram retiradas desse molde e passaram por um processo de pós cura a temperatura ambiente durante 7 dias. Depois desse período as amostras foram preparadas para as análises de DSC, DMA e TGA.

### 3.3 Técnicas de Ensaio

Com o objetivo de caracterizar o adesivo e suas propriedades termomecânicas, foram utilizadas três técnicas de ensaio: a calorimetria diferencial de varredura(DSC), a termogravimetria(TGA), e a análise dinâmico-mecânica(DMA).

### 3.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Um ensaio DSC determina as transições de primeira e segunda ordens de um determinado material polimérico. Neste presente estudo, daremos foco à temperatura de transição vítrea, que é uma transformação de segunda ordem, na qual haverá uma variação no seu comportamento mecânico, passando de um estado sólido e vítreo a um estado borrachoso.

Para fazer esse ensaio foi utilizada uma máquina da NETZSCH(Alemanha) modelo DSC F3 Maia disponibilizada no Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET-RJ, com temperaturas entre 30°C e 150°C e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto sob uma atmosfera nitrogenada,segundo as normas da ASTM D3418. Esse intervalo de temperatura foi escolhido após uma análise prévia a 500°C para observar a estabilidade térmica e a decomposição de cada nanocompósito. Três amostras foram preparadas e testadas para cada reforço diferente e foram preenchidas com aproximadamente 12 mg do material, cortadas em pequenas partes homogêneas. A máquina utilizada é a que consta na figura 23.



**Figura 23:** NETZSCH DSC F3 Maia

### 3.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Neste ensaio foi utilizado o equipamento também da NETZSCH(Alemanha), modelo DMA 242D disponibilizado no Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada da UFF para estudar a relação entre a temperatura e os módulos de elasticidade de todas as formulações de nanocompósitos utilizadas. Três amostras com dimensões de 25 x 10x 4 mm foram testadas em tração com distância entre as garras de 15mm, respeitando a norma ASTM D7028. A análise da temperatura foi feita há uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, com essa temperatura variando entre 30°C e 180°C, há uma frequência de vibração de 1 Hz. A máquina utilizada é a da figura 24.



**Figura 24:** NETZSCH DMA 242D

### 3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os experimentos nessa análise foram feitos utilizando um equipamento da empresa NETZSCH(Alemanha) modelo TG 209 F3 Tarsus disponibilizado no Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET-RJ, apresentada na figura 25 em uma atmosfera controlada com nitrogênio, a uma taxa de 50 ml/min de fluxo desse gás. O intervalo de temperatura utilizado foi de 30°C a 500°C a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Para essa análise foram preparadas três amostras da mesma forma que no ensaio DSC, porém com massa de aproximadamente 20 mg.



**Figura 25:** NETZSCH TG 209 F3 Tarsus

## Capítulo 4

### Análise de resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas técnicas de ensaio utilizadas, com o objetivo de conhecer as propriedades termomecânicas das diferentes composições.

#### 4.1 Ensaio DSC

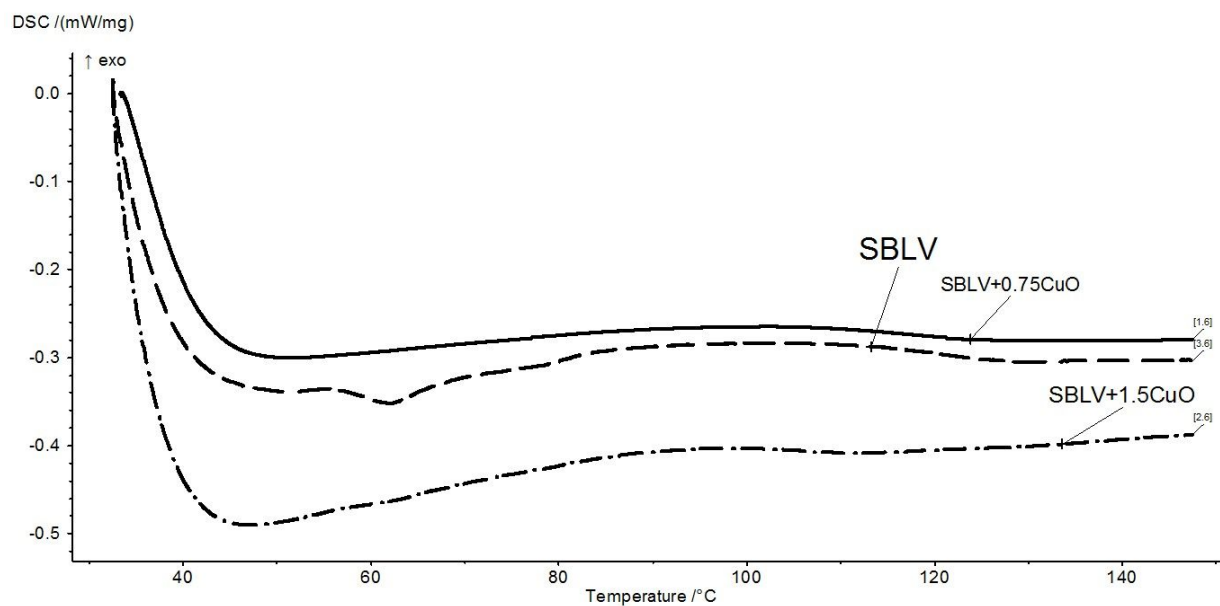
Ao todo cinco tipos de materiais de composições diferentes foram submetidas ao ensaio. Esses materiais seguiram as seguintes composições especificadas pela tabela 7.

**Tabela 7:** Composição dos materiais ensaiados

1	100% Syntho-Subsea LV
2	99,25% Syntho-Subsea LV + 0,75% MWCNT
3	98,5% Syntho-Subsea LV + 1,5% MWCNT
4	99,25% Syntho-Subsea LV + 0,75% CuO
5	98,5% Syntho-Subsea LV + 1,5% CuO

Foram feitas 3 amostras diferentes para cada material visando executar a análise da forma mais abrangente possível evitando discrepâncias e aumentando portanto a confiabilidade dos resultados obtidos. Todas essas análises e os gráficos referentes a cada amostra ensaiada são apresentadas no anexo I. A figura 26 apresenta um exemplo de um termograma obtido por DSC, comparando uma amostra das composições 1,4 e 5. Nesta figura é possível comparar o comportamento das transições em relação ao percentual em massa de CuO.





**Figura 26:** Comparativo entre composições 1,4 e 5.

O polímero escolhido tem transformação de primeira e segunda ordem bem marcadas. A transição de primeira ordem se apresenta no termograma na forma de picos e vales, onde é possível medir a área dessas variações, que é correspondente a entalpia( $\Delta H$ ) da transformação.

As transições de segunda ordem, por sua vez, se apresentam como mudança na linha de base, ou seja, uma inflexão nas curvas obtidas nesta técnica de ensaio. Essa variação é correspondente a mudança da capacidade calorífica do material, caracterizando assim a transição vítrea do polímero. As temperaturas de transição vítrea obtidas nos ensaios são apresentadas na tabela 8 abaixo.

**Tabela 8:** Temperatura de transição vítrea das amostras ensaiadas

Composição	Tg 1(°C)	Tg 2(°C)	Tg 3(°C)	Tg média	Desvio padrão
1	59,20	59,80	60,30	59,77	0,92%
2	62,90	60,50	59,70	61,03	2,73%
3	56,40	59,90	60,70	59,00	3,88%
4	116,50	108,40	118,10	114,33	4,55%
5	103,40	105,40	92,70	100,50	6,79%

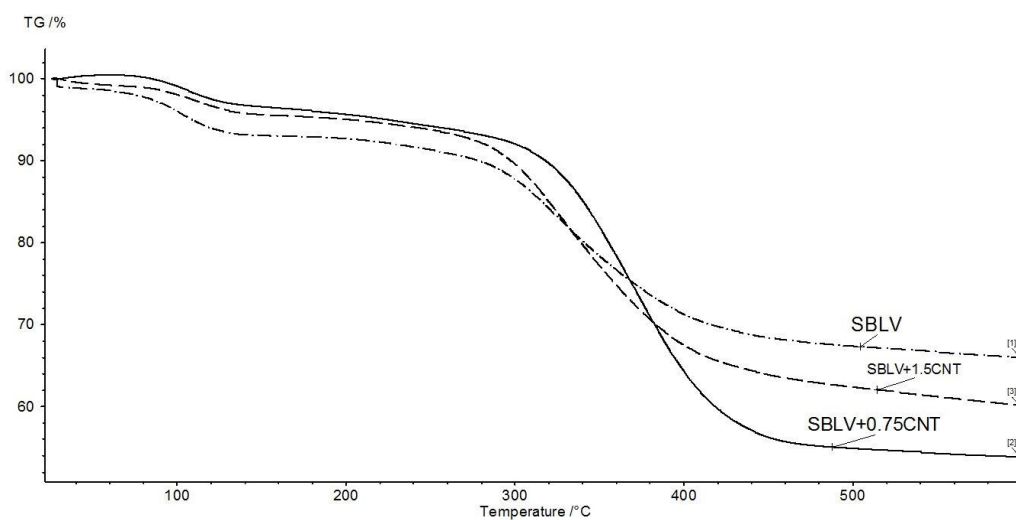
A análise dos dados obtidos se mostrou confiável visto que a maior taxa de desvio padrão encontrado foi 6,79% (composição 5), abaixo de 20% aceitos para uma análise mais detalhada. Então pode-se considerar que os resultados possuem boa confiabilidade.

De acordo com a tabela 8 pode-se notar uma influência da nanopartícula CuO, aumentando a Tg. No entanto, esse comportamento não se repete para as amostras, cujo reforço foi o CNT. Tal comportamento para as amostras 4 e 5 demonstra uma maior energia necessária para a separação do adesivo e do reforço. O material mantém suas características até temperaturas mais elevadas, elevando portanto sua temperatura de trabalho.

## 4.2 Ensaio TGA

A mesma metodologia adotada no ensaio DSC foi adotada no ensaio TGA. Novamente foram ensaiadas três amostras para cada tipo de composição estudada exatamente com a mesma finalidade de aumentar a confiabilidade dos resultados e cada análise feita está no anexo II. O objetivo da execução deste ensaio é determinar a temperatura de degradação térmica(TD) das amostras assim como verificar qual a influência dos diferentes tipos e concentração dos reforços nesta propriedade. A figura 27 apresenta um exemplo dos resultados obtidos, comparando uma amostra do adesivo sem reforço em relação ao adesivo reforçado com 0,75% em massa de CNT e 1,5% também em massa de CNT. É possível observar que apenas a partir dos 300°C há uma

diferença significativa na degradação térmica dos materiais quando estes são reforçados, em relação ao percentual em massa que é degradado.



**Figura 27:** Comparativo entre amostras 1,2 e 3

Houveram dois períodos de degradação do adesivo. A tabela 9 apresenta os resultados obtidos para a primeira temperatura de degradação térmica no experimento. Como as temperaturas obtidas em todas as amostras são levemente acima de 100,00°C, provavelmente o que foi degradado não foi o adesivo, mas água. Essa substância pode ter aderido ao adesivo através da umidade do ar durante a preparação as amostras, o que é um fenômeno comum. O segundo material degradado durante o procedimento certamente é o epóxi, principal componente do adesivo segundo o fabricante.

**Tabela 9:** Primeira temperatura de degradação térmica

Material	TD amostra 1	TD amostra 2	TD amostra 3	TD médio	Desvio padrão
1	103,00	103,50	104,10	103,53	0,53%
2	107,00	103,70	101,00	103,90	2,89%
3	108,00	112,40	103,20	107,87	4,27%
4	106,60	110,20	108,40	108,40	1,66%
5	105,10	109,00	98,70	104,27	4,99%

**Tabela 10:** Segunda temperatura de degradação térmica

Material	TD amostra 1	TD amostra 2	TD amostra 3	TD médio	Desvio padrão
1	304,50	370,10	369,60	348,07	10,84%
2	296,90	372,70	360,30	366,50	11,84%
3	374,60	340,90	376,80	364,10	5,53%
4	373,60	361,80	373,90	369,77	1,87%
5	373,50	339,70	374,90	362,70	5,50%

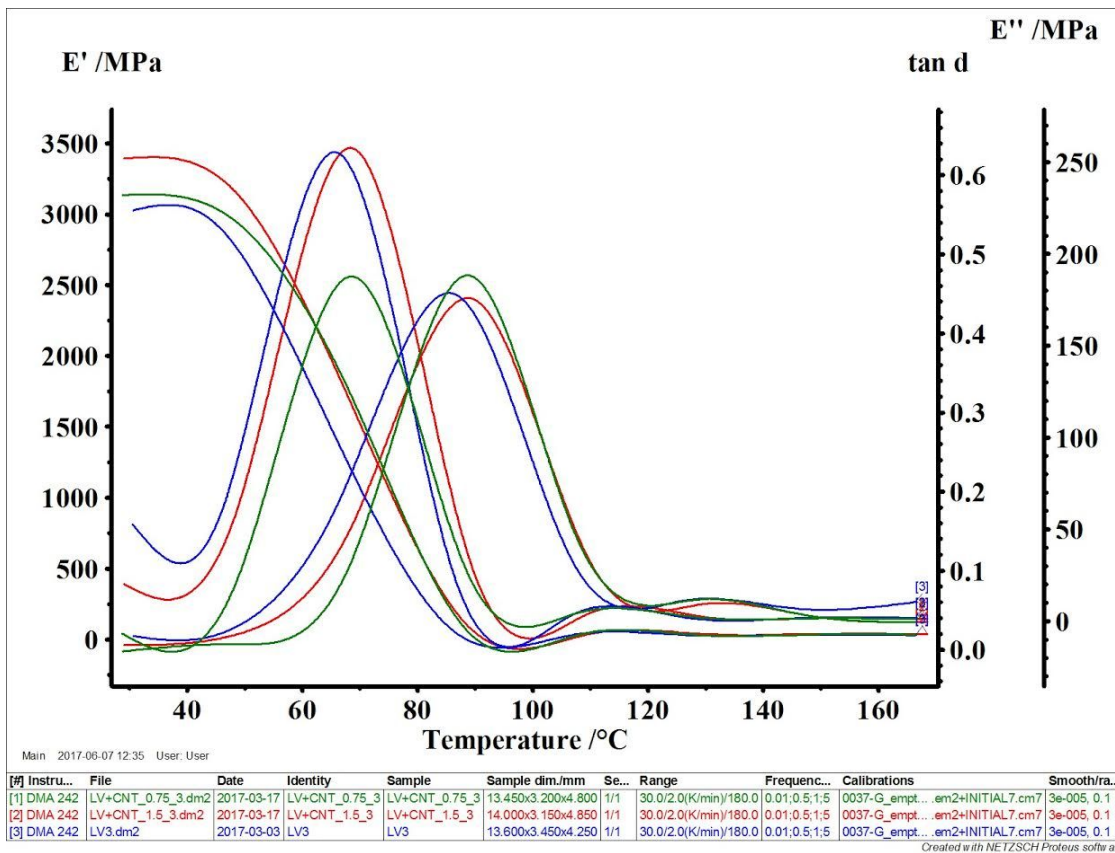
Em relação a segunda temperatura de degradação foram encontrados impactos pequenos dos reforços nas propriedades, resultados estes expostos na tabela 10 acima. Comparando os resultados dos material 3 com o material 1 ele apresenta um aumento de 16,03°C, na sua temperatura média. Enquanto isso os compostos 4 e 5 apresentam, comparadas ao composto 1, aumento de 21,70°C e 14,63°C. Mesmo havendo essa variação nas temperaturas médias, esses dados foram bastante dispersos, fazendo com que fossem na verdade muito próximos. Portanto não houveram mudanças significativas na temperatura de degradação com a presença dos reforços.

Outro fator interessante é que houve uma redução na temperatura de degradação média do composto 2 em relação ao adesivo original. A amostra 1 da composição 2 apresentou uma temperatura de degradação significativamente menor do que as outras analisadas, conforme marcado em vermelho. Isso ocorreu devido a aglomeração de reforços em apenas uma região da amostra, fazendo com que houvessem regiões de vazio em outras partes. Tanto a aglomeração como o vazio são considerados defeitos, que prejudicam as propriedades do adesivo.

Esses resultados confirmam que, de maneira geral, os reforços não apresentaram um grande benefício em relação a essa propriedade, pois os dados obtidos da temperatura são muito próximos entre eles, independente do reforço e da sua fração mássica.

### **4.3 Ensaio DMA**

A mesma metodologia de utilizar três amostras adotada nos ensaios anteriores foi utilizada no ensaio DMA pelas mesmas razões. Neste ensaio duas amostras da composição 4 romperam ao longo da realização do experimento e não são apresentadas nas tabelas abaixo, os resultados gráficos do experimento entretanto são todos apresentados no anexo III. Um exemplo desse gráfico é apresentado na figura 28, que compara os ensaios DMA de uma amostra de cada adesivo reforçado com CNT em relação ao adesivo sem reforço. Note que as curvas tendem a ser deslocadas para a direita quando há um acréscimo do reforço.



**Figura 28:** Gráfico gerado em um ensaio DMA

Alguns resultados deste ensaio apresentaram níveis de desvio padrão ligeiramente acima do nível ideal de confiabilidade de até 20% e se encontram portanto sob limiar de confiabilidade.

Na tabela 11 abaixo constam as temperaturas de Onset obtidas no experimento, ou seja, a temperatura ao qual o material deixa de possuir características apenas vítreas para tornar-se viscoelástico, reduzindo assim seu módulo de armazenamento e apresentando um aumento em seu módulo de perda.

**Tabela 11:** Temperatura de Onset

Material	Onset $E$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) médio	Desvio padrão
1	46,60	1,83%
2	56,00	9,77%
3	52,77	9,78%
4	47,00	5,42%
5	52,13	13,09%

Ambos os reforços introduzidos ao adesivo fizeram com que houvesse um aumento na temperatura média, mantendo assim o comportamento totalmente vítreo em uma faixa maior de temperatura. Existe a possibilidade de ter ocorrido uma saturação de CNT, pois a temperatura de Onset quando o composto possui 0,75% de CNT é superior ( $56^{\circ}\text{C}$ ) a quando há o dobro desse reforço ( $52,77^{\circ}\text{C}$ ).

Como os valores obtidos para o módulo de armazenamento foram muitos dispersos, não é possível afirmar certamente que houve uma melhora nessa propriedade mas as composições 2,3 e 4 apresentaram módulos de armazenamento médios superiores em relação à composição 1. A composição 5 apresentou redução em relação composição 4 e discreta redução em relação à composição 1 evidenciando que existe a possibilidade de ter ocorrido uma condição de saturação, que pode atuar de modo prejudicial à estrutura. A tabela 12 apresenta esses resultados.

**Tabela 12:**Módulo de armazenamento (E')

Material	E'(GPa) médio	Desvio padrão
1	2,28	21,71%
2	2,34	21,53%
3	2,55	18,08%
4	2,41	11,44%
5	2,27	15,34%

**Tabela 13:** Temperatura de transição vítrea

Material	Tg(Tan delta/°C) médio	Desvio padrão
1	84,97	0,99%
2	89,23	0,94%
3	92,83	7,62%
4	87,70	0,00%
5	89,30	1,83%

O experimento DMA apresentou novos resultados para a temperatura de transição vítrea(Tg) das amostras, e estes estão expostos na tabela 13. Em ambos os reforços, houve um aumento nessa temperatura e a baixa dispersão indica que houve um aumento nas interações entre o epóxi e as moléculas de reforço.

Essas temperaturas diferem das encontradas no ensaio DSC, devido às diferenças no processo de medição, diferenças estas que são mostradas na tabela 14. Enquanto o DMA utiliza a variação de propriedades macroscópicas do material para a mensurar a Tg, o DSC utiliza como parâmetro a energia de ativação das interações moleculares, propriedades microscópicas e, portanto mais precisas, ao mesmo tempo que também são afetadas por falhas de englobamento entre o adesivo e o reforço.



**Tabela 14:** Comparação entre as Tgs obtidas nas diferentes técnicas de ensaio

Material	Tg obtida no DSC(°C)	Tg obtida no DMA(°C)
1	59,77	84,97
2	61,03	89,23
3	59,00	92,83
4	114,33	87,70
5	100,50	89,30

Como temperatura de serviço desse tipo de material a literatura técnica recomenda o conservadorismo e, para casos onde há solicitações mecânicas do adesivo, o valor máximo seria 30°C abaixo da Tg mensurada por DSC. Já para a situação de reparos e processos de colagem sem solicitações mecânicas, pode-se adotar a Tg medida por DMA sem prejuízo ao processo de reparo ou colagem.

O ensaio DMA demonstrou que os reforços podem ser benéficos em relação a temperatura de transição vítrea já que todas as amostras apresentaram aumento na temperatura média porém não é possível afirmar certamente pois houve uma grande dispersão desses dados, principalmente em relação ao módulo de armazenamento.

## Capítulo 5

### Conclusão

Em função dos estudos realizados pode-se concluir que os ensaios experimentais do adesivo puro e do adesivo reforçado permitiram a caracterização do material baseada em parâmetros claros e utilizáveis quanto às propriedades do adesivo e de suas composições reforçadas que compõem o escopo deste trabalho.

A comparação das propriedades do adesivo puro com o adesivo reforçado com as composições presentes no escopo deste trabalho demonstra que a presença do reforço pode apresentar benefícios às diversas propriedades do adesivo porém adicionar nanopartículas ao adesivo nem sempre é garantia de benefícios, como ocorreu na maior parte das análises.

Os estudos realizados porém, também demonstram que os adesivos reforçados podem apresentar um nível de saturação onde a adição de reforço excedendo esse ponto pode prejudicar as características do material, tornando-se assim um defeito ao invés de um reforço. Futuras utilizações deste material reforçado devem portanto atentar a esta condição a fim de evitar resultados indesejados.

#### 5.1 Trabalhos futuros

Como proposta de trabalhos futuros, recomenda-se utilizar novas técnicas de ensaio, a fim de caracterizar as propriedades mecânicas e as propriedades elétricas do adesivo e analisar como a adição dos reforços usados neste trabalho modificaria tais propriedades. Após essa caracterização, é também interessante buscar uma composição ideal, onde essas propriedades seriam as melhores possíveis para uma possível aplicação do adesivo.

## BIBLIOGRAFIA

[1] VENTURA, Ana Mafalda F.M.. *Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas*. C.Tecn. Mat., Lisboa , v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

[2] DA FONSECA, A. H. M.; DA SILVA, T. *Proposta de um critério de resistência para juntas metálicas coladas*. Dissertação de M.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil, 2007.

[3] DAVIS, Maxwell; BOND, David. *Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs*. *International journal of adhesion and adhesives*, v. 19, n. 2-3, p. 91-105, 1999.

[4] NETO, J. A. B. P. *Estudo paramétrico de juntas Adesivas em Material Compósito*. Tese de Doutorado. Universidade do Porto, 2011.

[5] ESTEVES, J.L.S *Estudo do comportamento de adesivos estruturais*. Tese de Mestrado. Universidade do Porto, 1990.

[6] DE ALMEIDA, C. N. *Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/ Etilenidiamina modificado com nanoplateformas de silsequioxano substituídas com grupos éstres*. Tese de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2005.

[7] BUSCH, Matheus Gutman. *Análise experimental do comportamento mecânico de juntas híbridas metal-compósito*. CEFET-RJ, 2016.

[8] CERON, L.P. *Comportamento Mecânico à Tração da Resina Epóxi DGEBA/Poli aminoamida e Amina para diferentes formulações da razão estequiométrica*. Programa de PGETEMA. Faculdade de Engenharia. PUCRS, 2010.

[9]CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D.G. Ciência e engenharia de materiais - uma introdução, 7ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

[10]CAMINERO, M.A et al. *Analysis of adhesively bonded repairs in composites: Damage detection and prognosis*. Composite Structures 95 p. 500–517, 2013.

[11]DA SILVA, H.P. *Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados*. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra, 2014.

[12]PHIWDANG, Kankanit et al. *Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors*. Energy Procedia, v. 34, p. 740-745, 2013.

[13]RANGEL, W.M. *Síntese de nanopartículas de óxido de cobre(II) pelo método de coprecipitação*. Tese de Mestrado. UFSC, 2014.

[14]JIA, Wenzhao et al. *Spherical CuO synthesized by a simple hydrothermal reaction: concentration-dependent size and its electrocatalytic application*. Materials Research Bulletin, v. 44, n. 8, p. 1681-1686, 2009.

[15]DE SOUZA FILHO, Antônio Gomes; FAGAN, Solange Binotto. *Funcionalização de nanotubos de carbono*. Química nova, v. 30, n. 7, p. 1695, 2007.

[16]MARIANO, L.C. *Estudo das propriedades elétricas do compósito*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais–PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2012.

[17]CHAWLA K. K. *Composite Materials*, 3ª ed. Birmingham, 2012.

[18]LORANDI, N.P.; CIOFFI, M.O.H; ORNAGHI Jr, H. *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.), V. 4, N.13, 48 — 60, 2016.

[19]CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. Quím. Nova, São Paulo , v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.

[20]NIK AZIZAN, N. N.; AHMAD, Z.; ZULKIFLI S. H.. *Thermal Properties of Epoxy Reinforced Nano-Calcium Carbonate*. Australian Journal of basic Applied Sciences, 2015.

[21]EPOXY TECHNOLOGY. *Epoxy adhesive application guide*. Billerica, 2016. 48 p.

[22]DE PAOLI, Marco-Aurélio. *Degradação e estabilização de polímeros*. CHEMKEYS, 2008.

[23]RESIN DESIGN.*The Importance of Epoxy Glass Transition Temperature*. Disponível em <<http://resindesigns.com/2016/05/10/the-importance-of-epoxy-glass-transition-temperature>>. Acesso em: 29 de mai. 2017.

[24]PEREIRA, Thereza Mylene de Moura. *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DES-Fotovisual) de hormônios bioidênticos (Estríol e estradiol)* .UFRN, 2013.

[25]BERNAL, Cláudia et al. *Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC*. Quím. Nova, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

[26]NETZSCH. *Princípio Funcional de um fluxo de calor DSC*. Disponível em<<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/landing-pages/principio-funcional-de-um-fluxo-de-calor-dsc/>> Acesso em: 29 mai. 2017

[27] ATKINS, Peter; JONES, Loreta; *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Porto Alegre: Bookman, 2001.

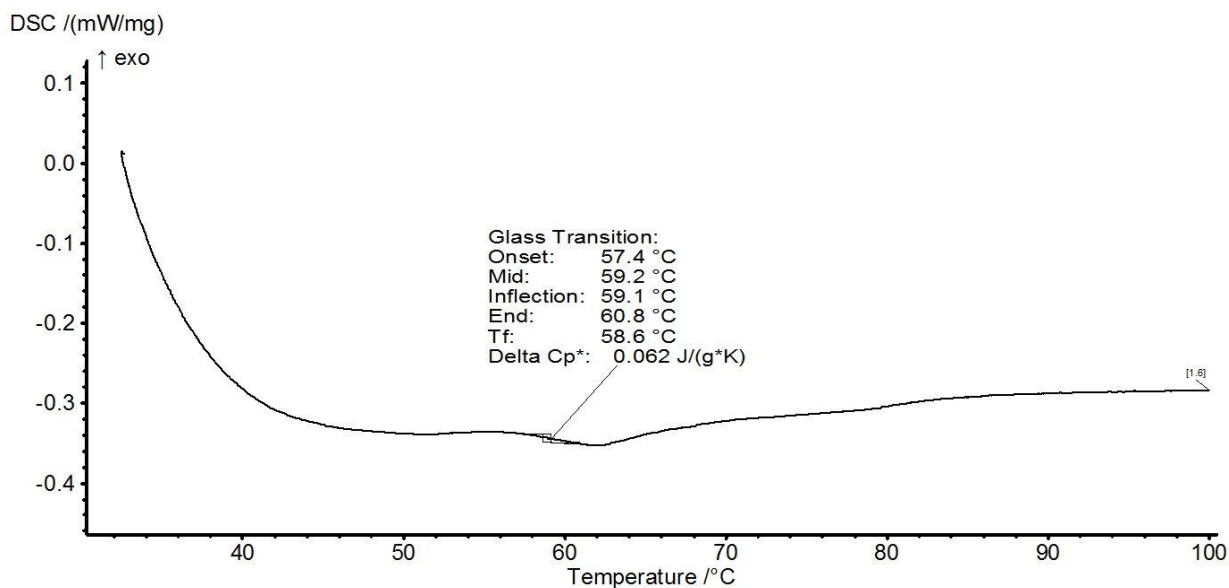
[28] ONG, H. R.; KHAN MD. M. R.; RAMLI R.; YUNUS R. M.. *Effect of CuO nanoparticle on mechanical and thermal properties of palm oil based alkyd/epoxy resin blend*. International Symposium on Applied Chemistry, 2015.

[29] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G.. *Princípios e aplicações de análise térmica*. USP, 2012.

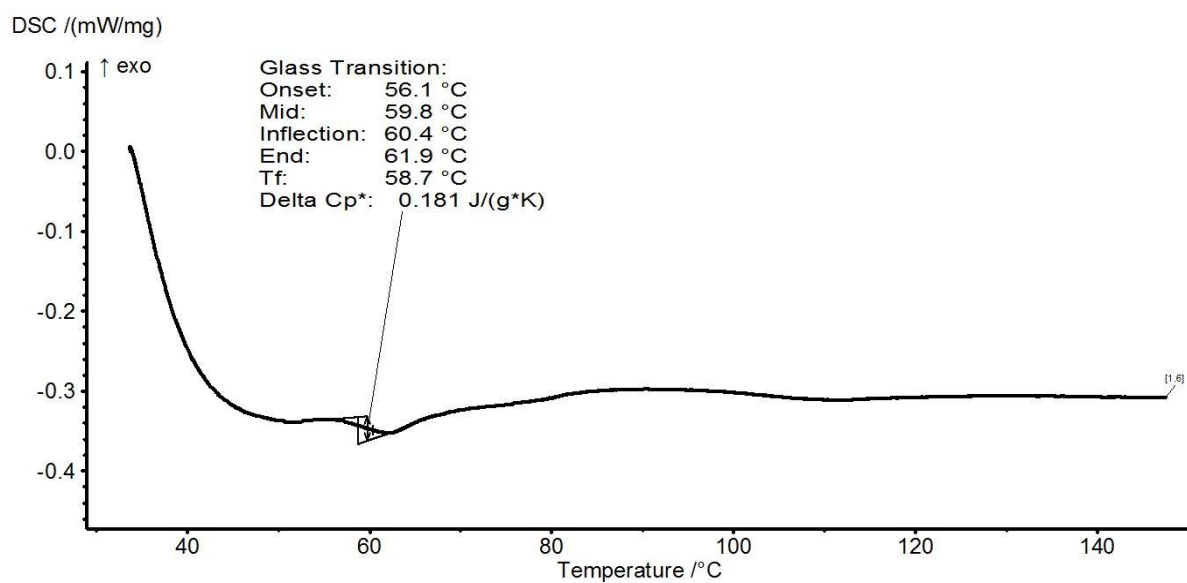
[30] DE SOUZA, Juliana Primo Basílio; *Análise Termomecânicas de Nanocompósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Nanopartículas de Óxidos Metálicos*; Tese de D.S.C; Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 2014.

**ANEXO I: Gráficos das amostras no ensaio DSC****Syntho-Subsea™ LV(SBLV)**

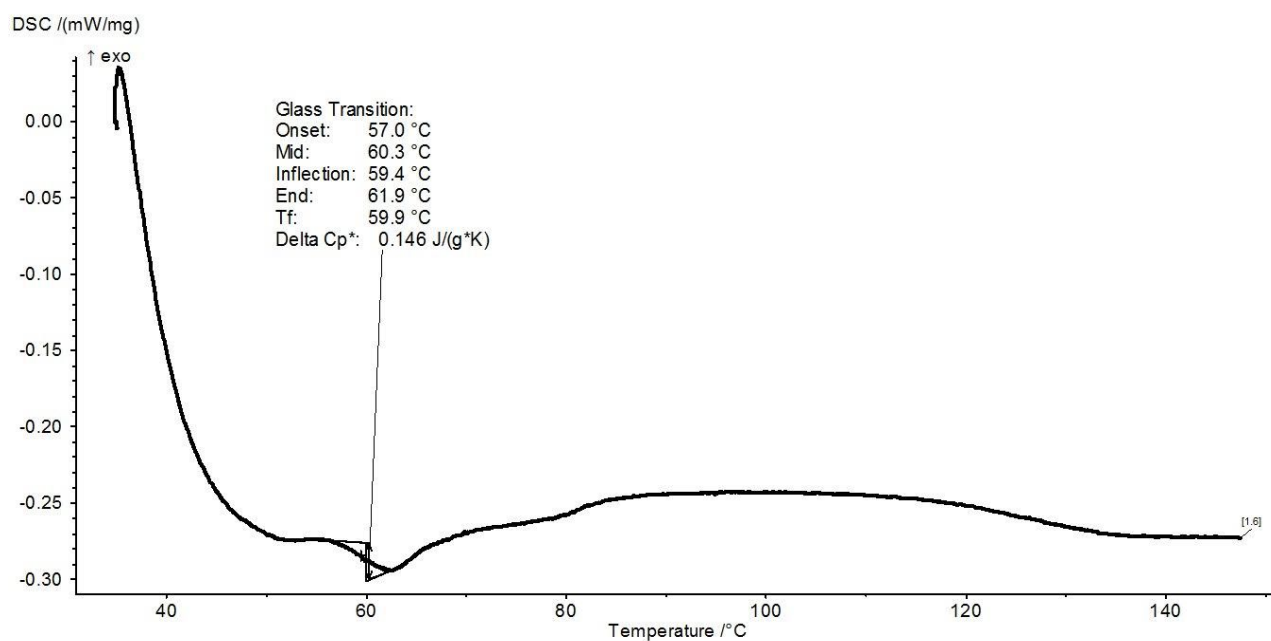
## Amostra 1



## Amostra 2

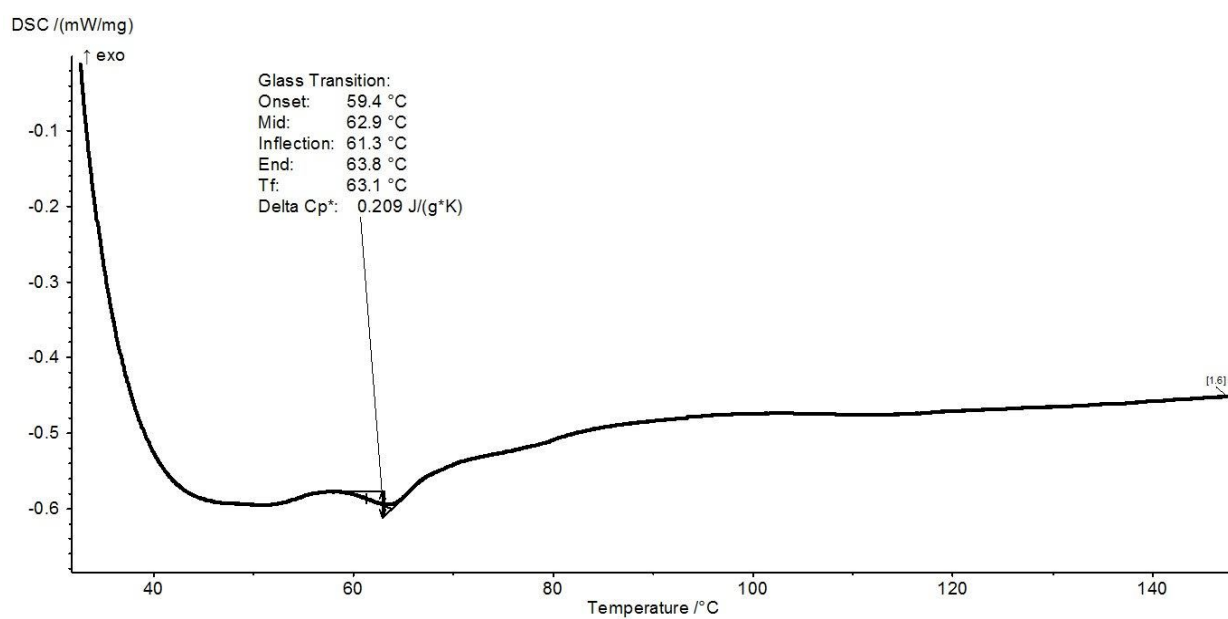


## Amostra 3



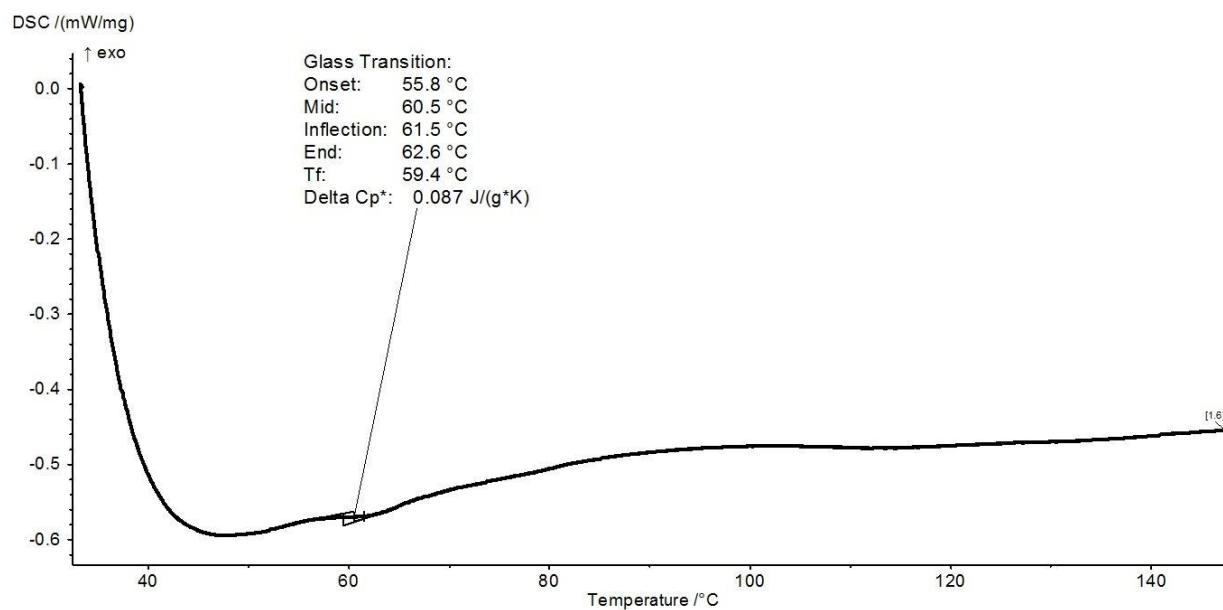
## SBLV+0,75CNT

## Amostra 1

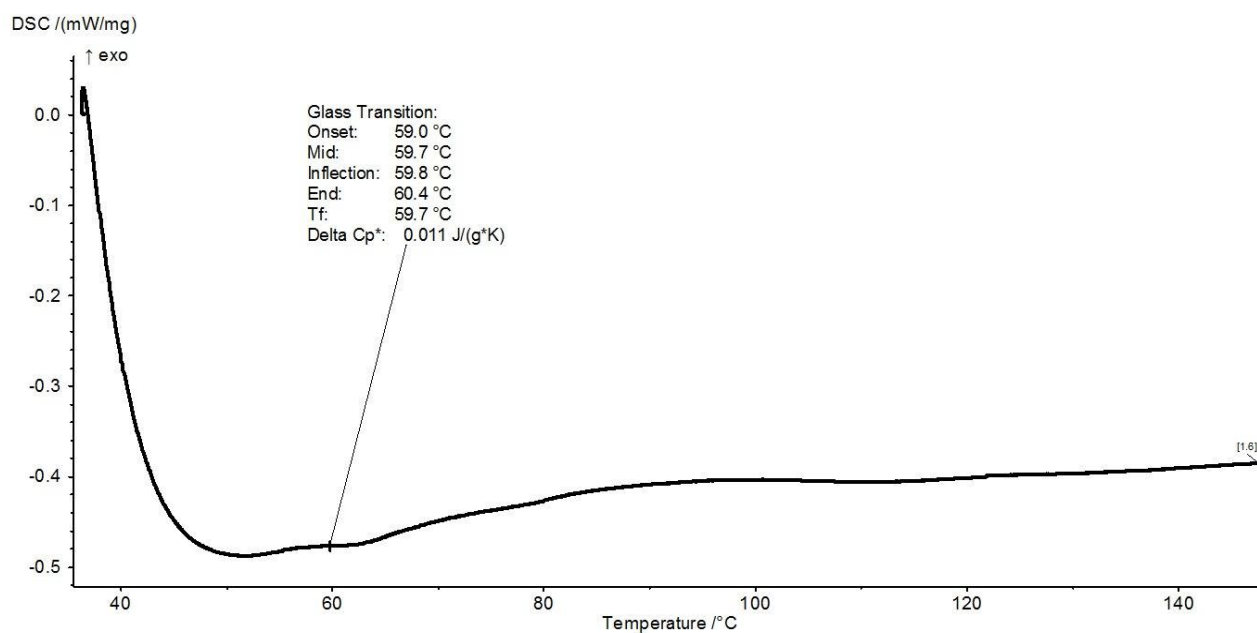




## Amostra 2

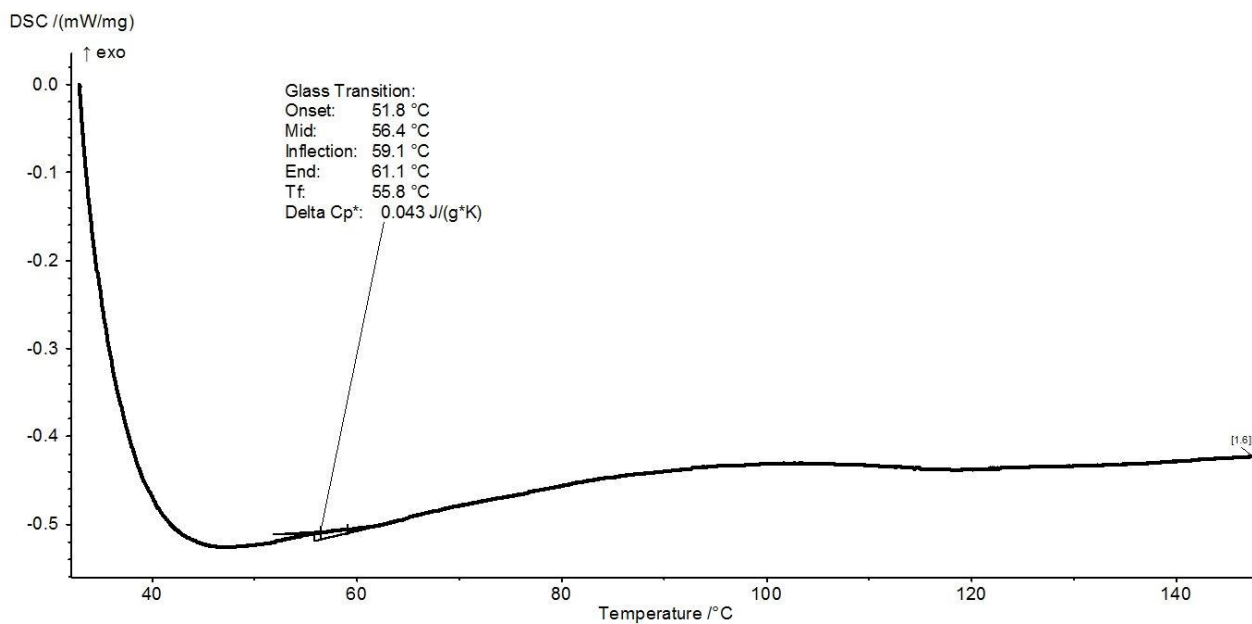


## Amostra 3

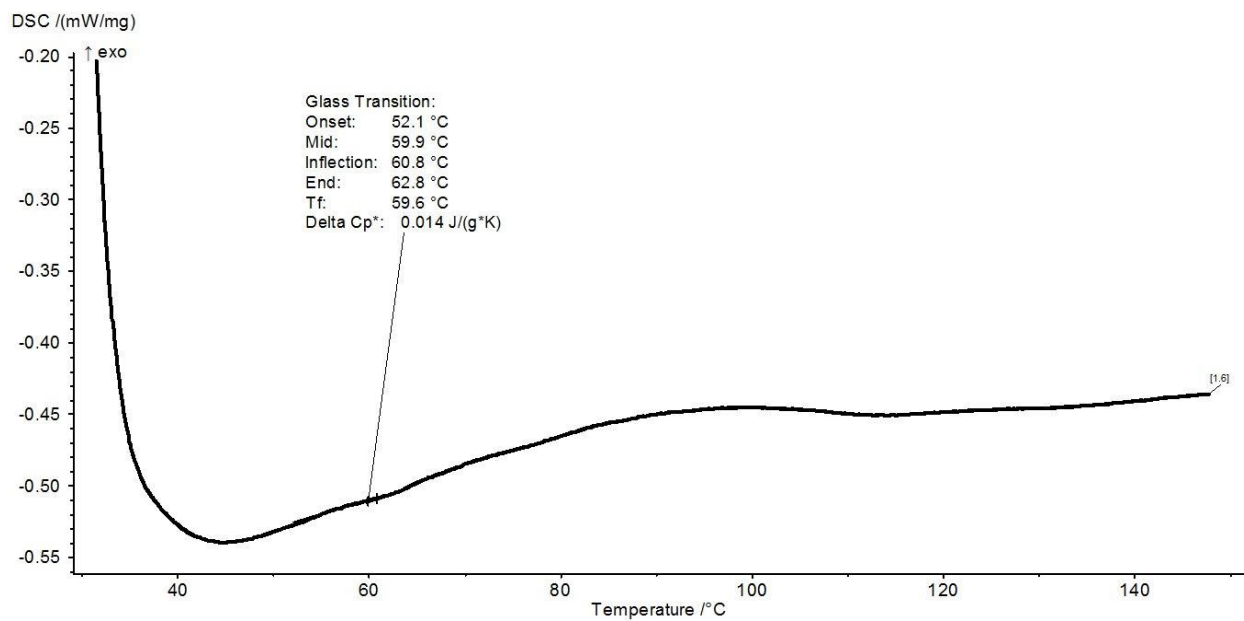


## SBLV+1,5CNT

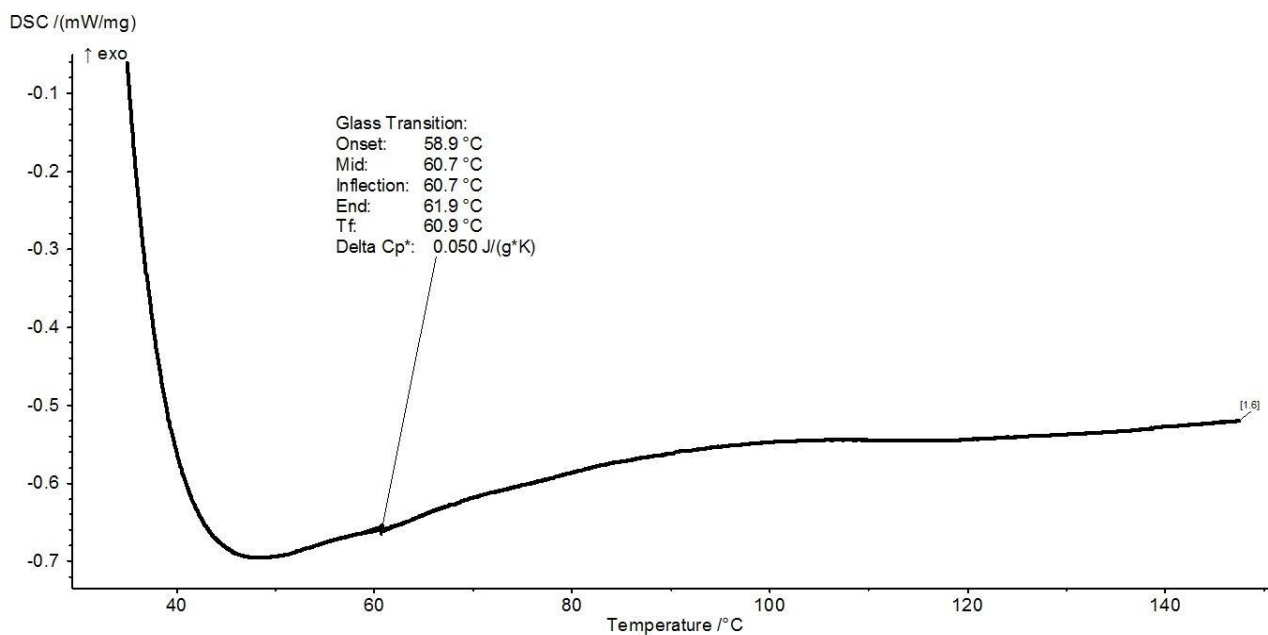
## Amostra 1



## Amostra 2

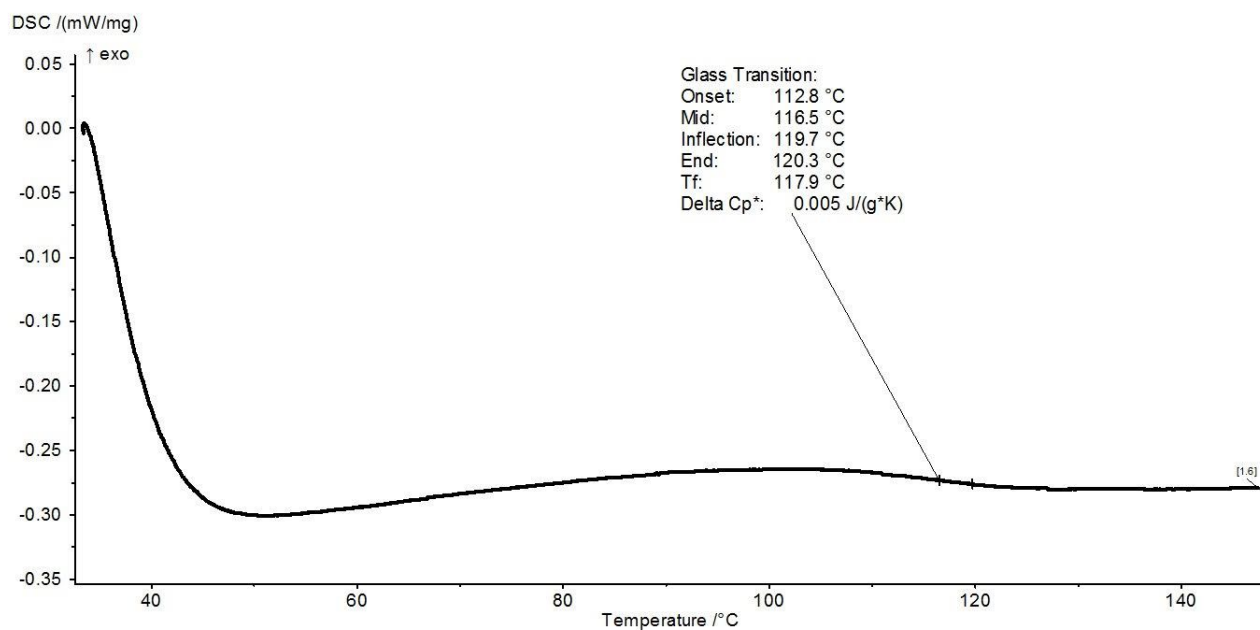


## Amostra 3

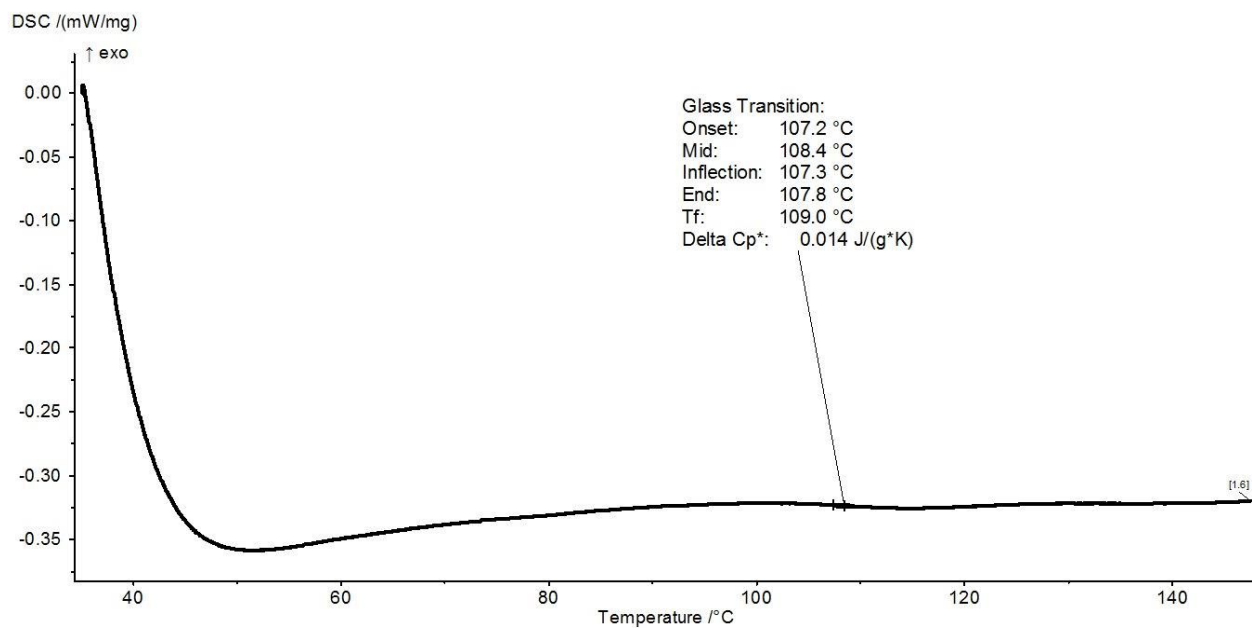


## SBLV+0.75CuO

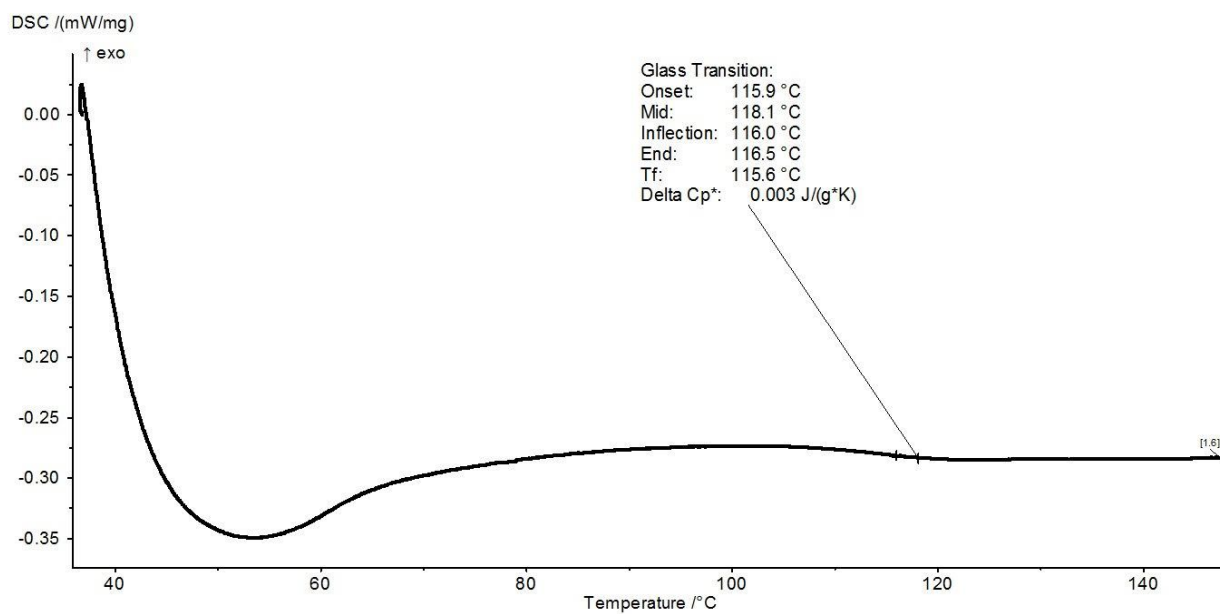
## Amostra 1



## Amostra 2

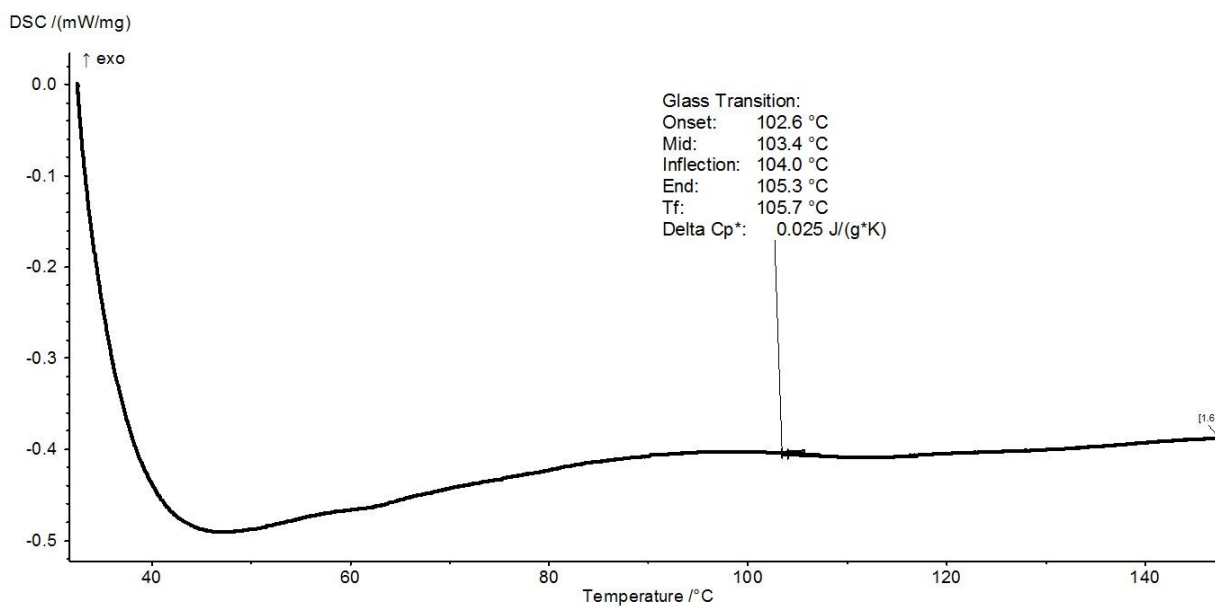


## Amostra 3

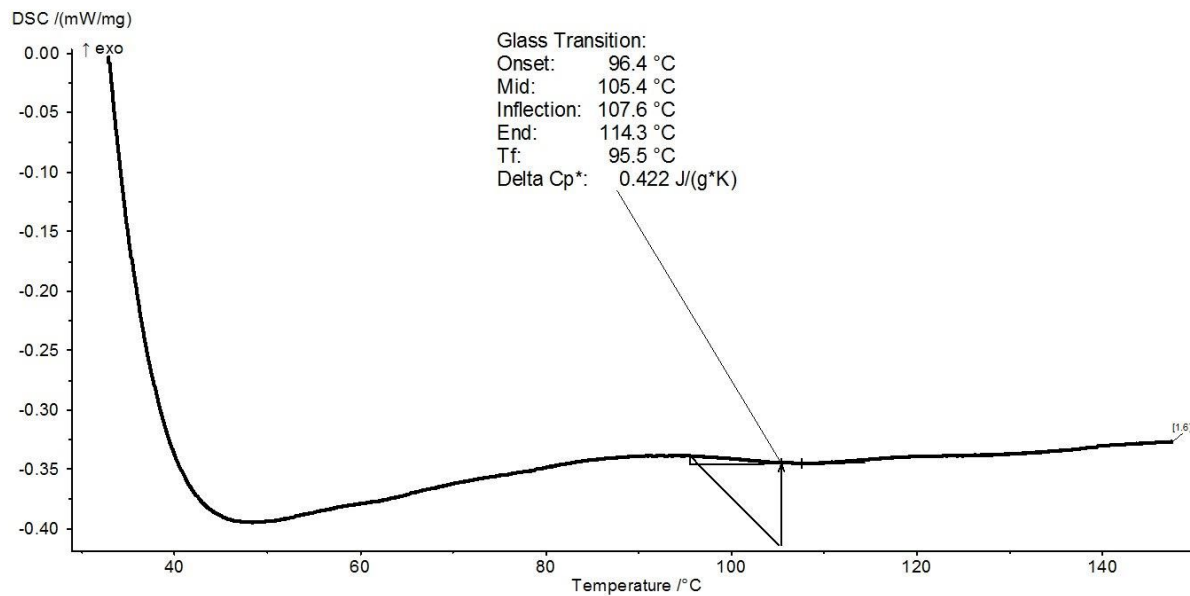


## SBLV+1.5CuO

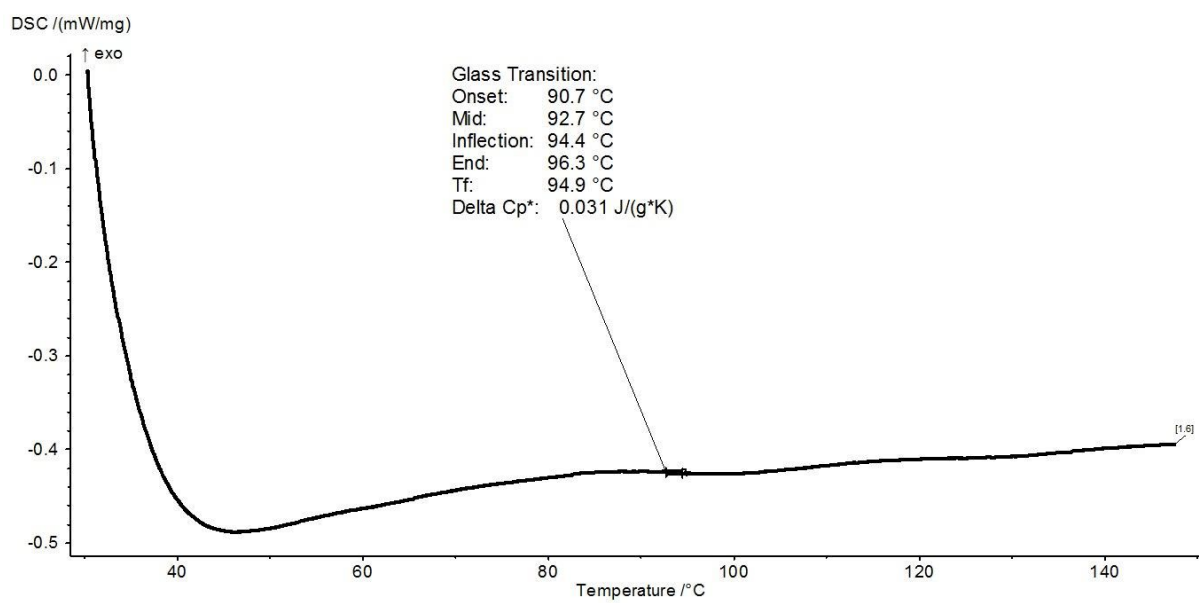
## Amostra 1



## Amostra 2



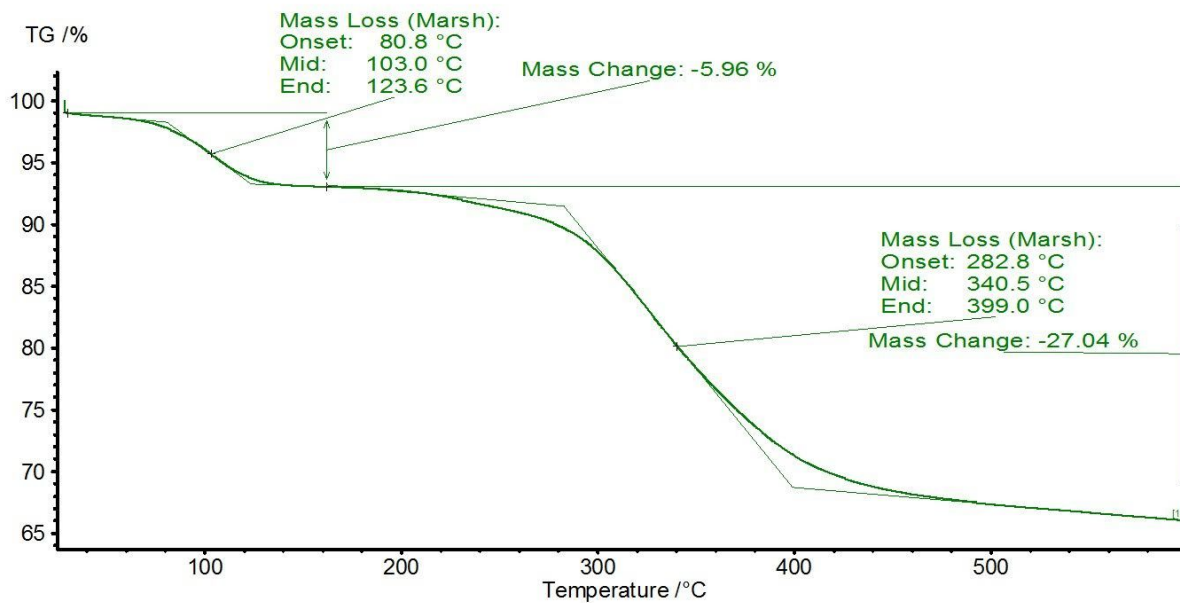
## Amostra 3



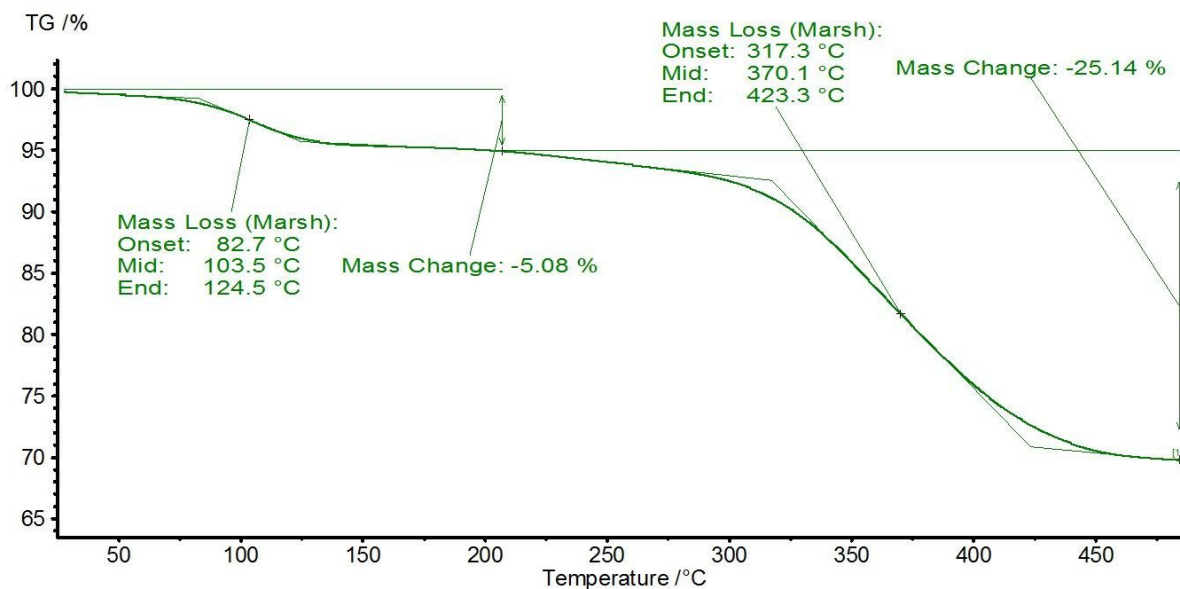
## ANEXO II: Gráficos das amostras no ensaio TGA

## SBLV

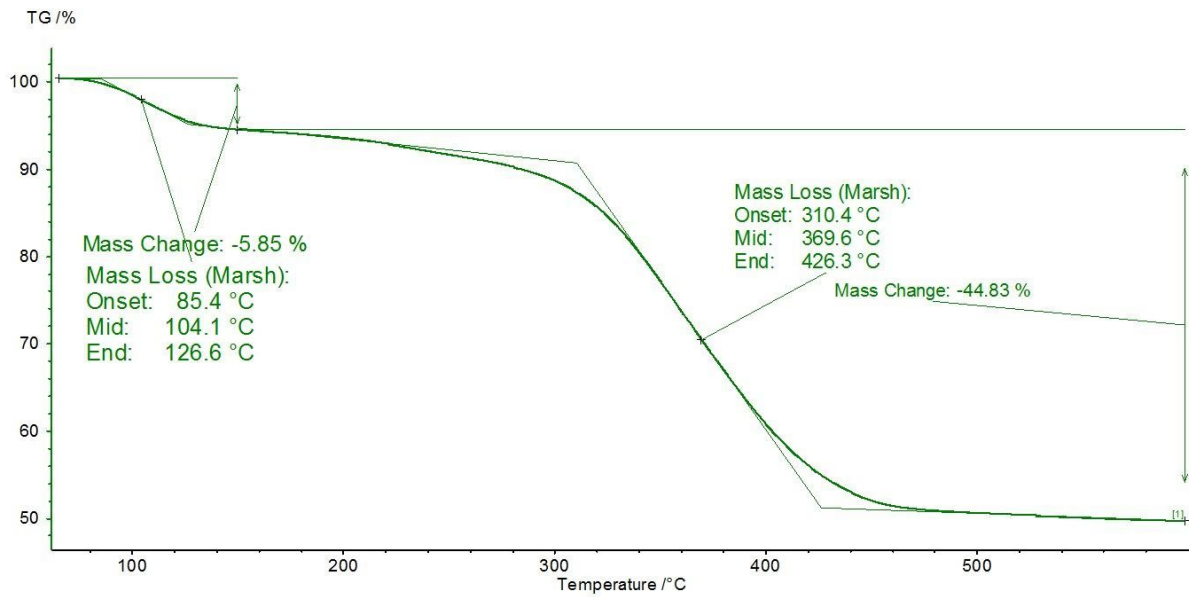
## Amostra 1



## Amostra 2

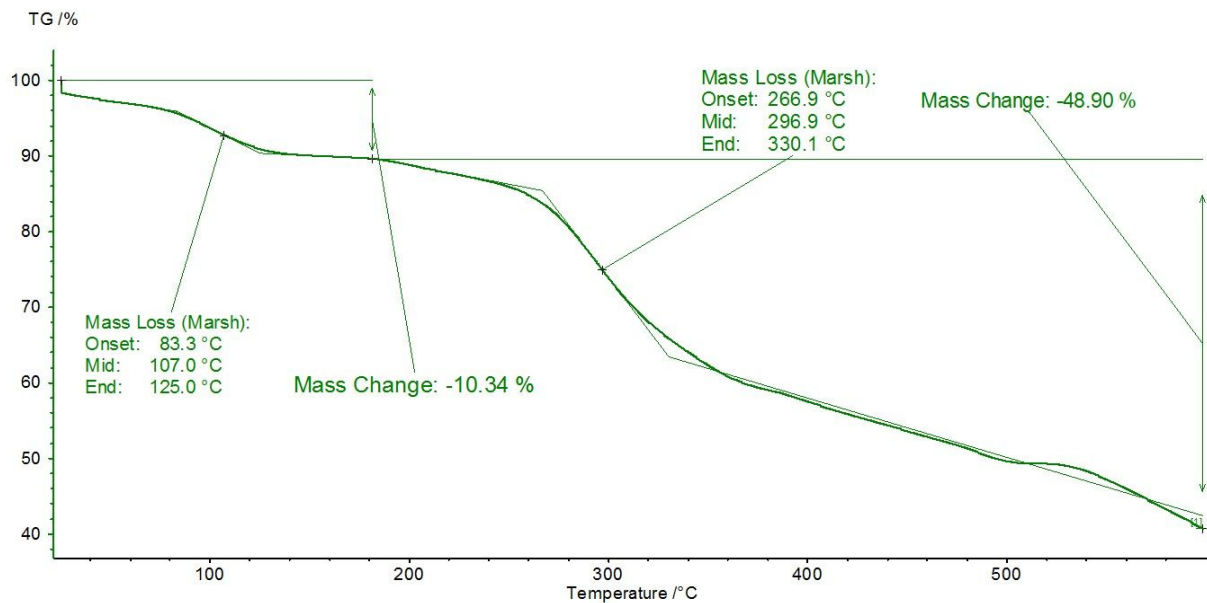


## Amostra 3



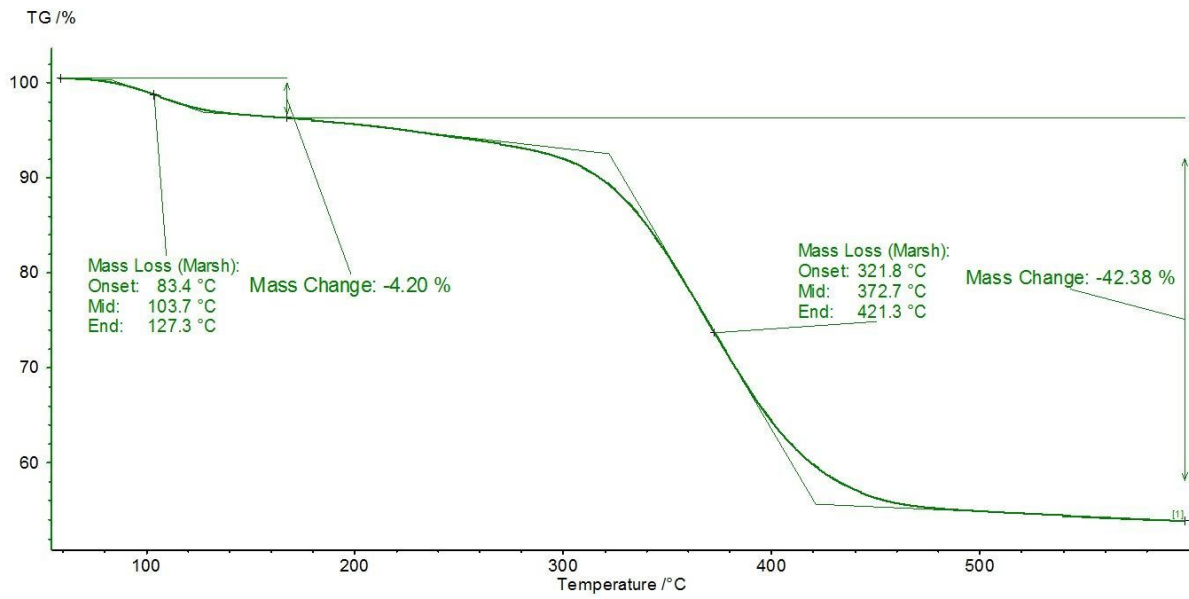
## SBLV+0,75CNT

## Amostra 1

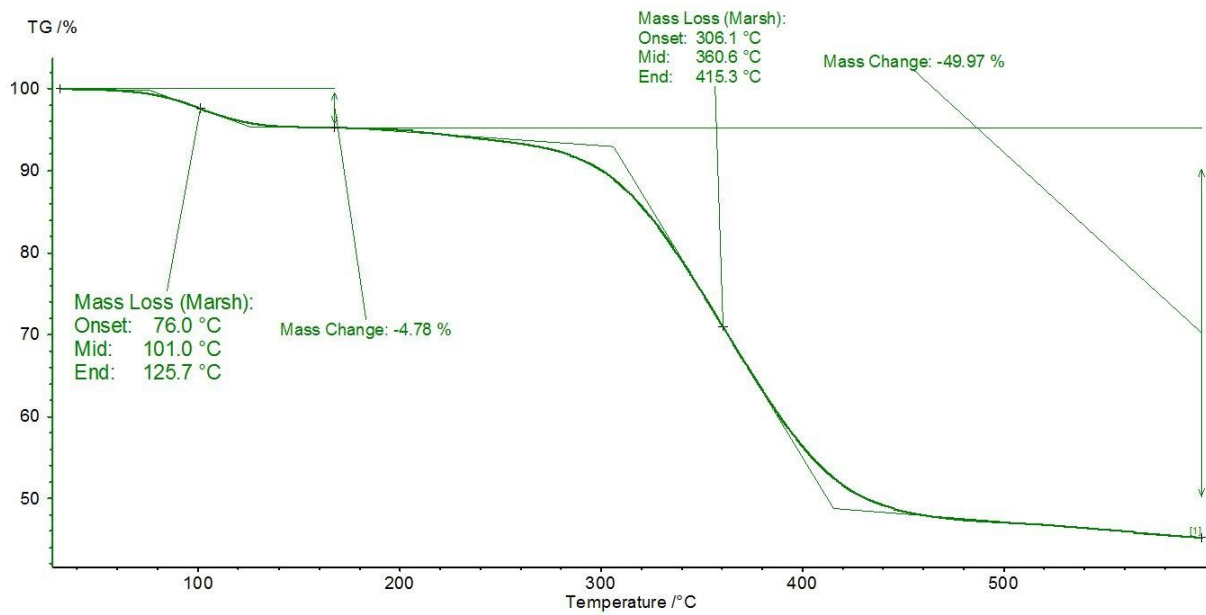




## Amostra 2

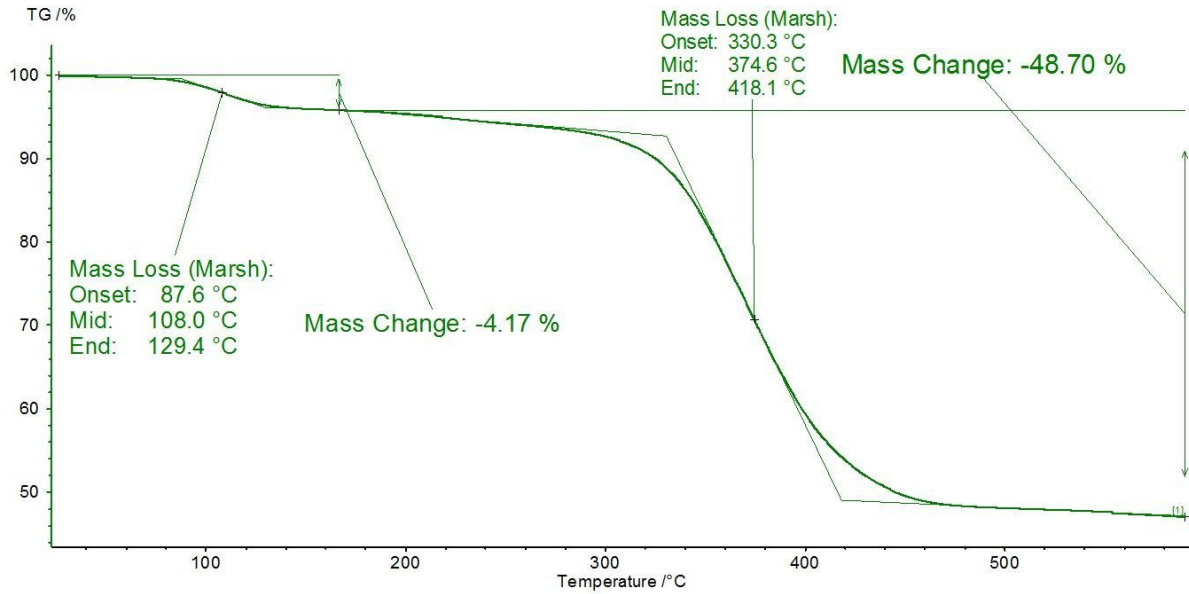


## Amostra 3

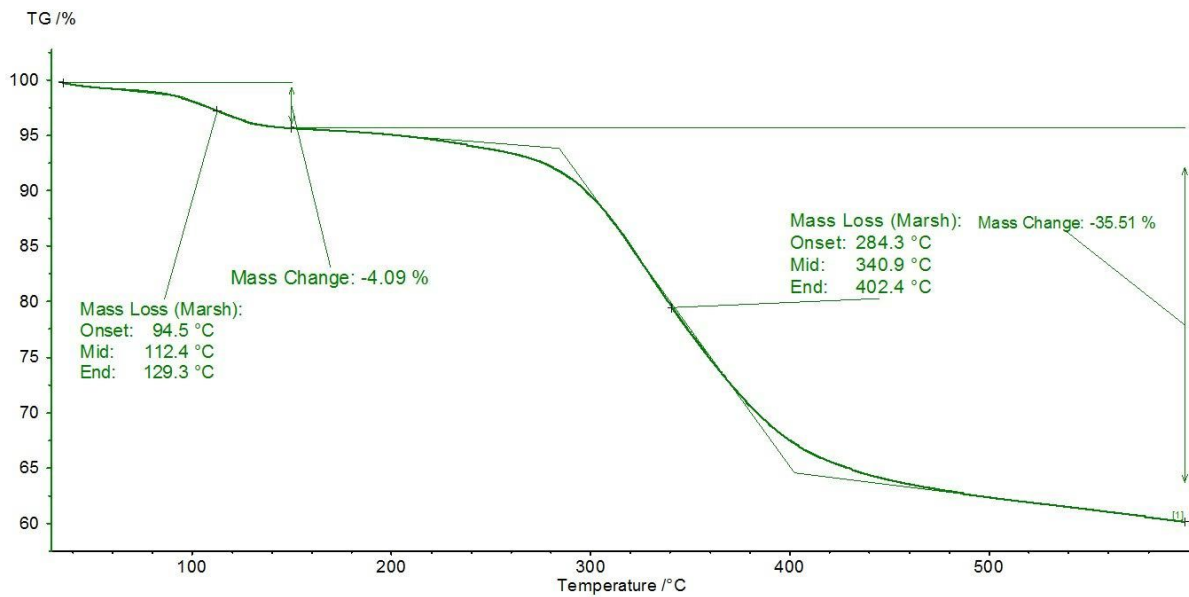


## SBLV+1,5CNT

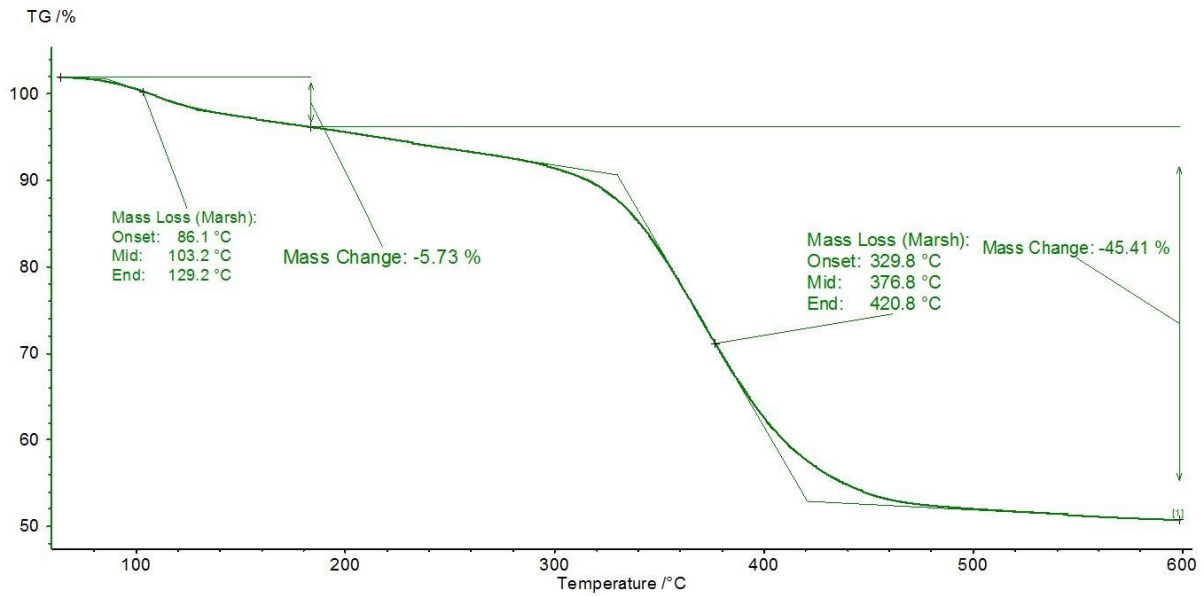
## Amostra 1



## Amostra 2

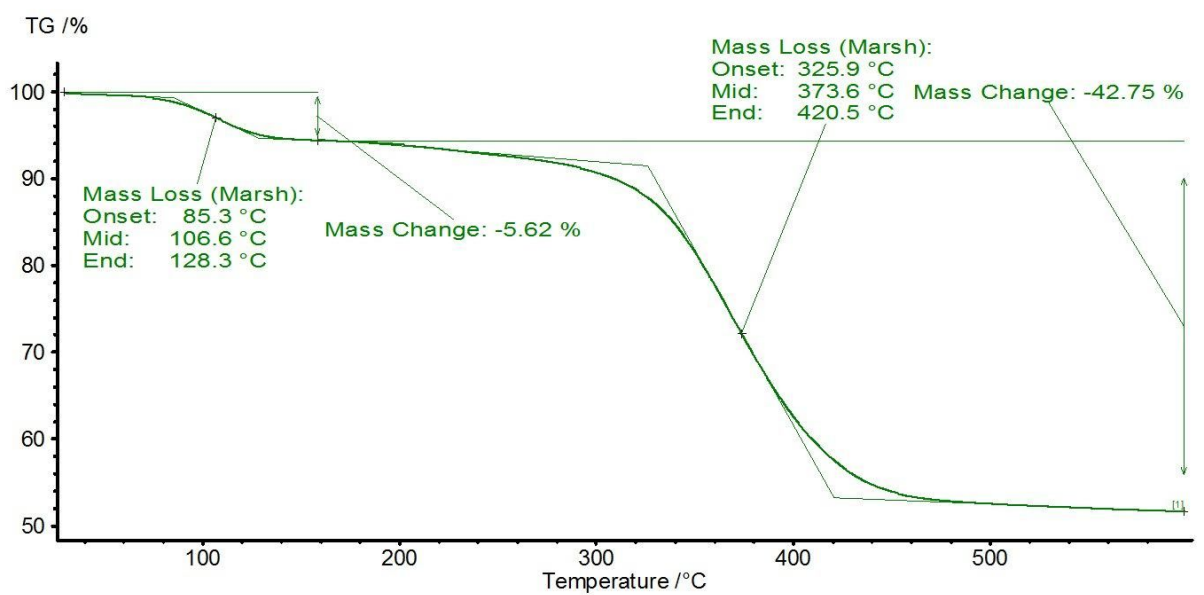


## Amostra 3

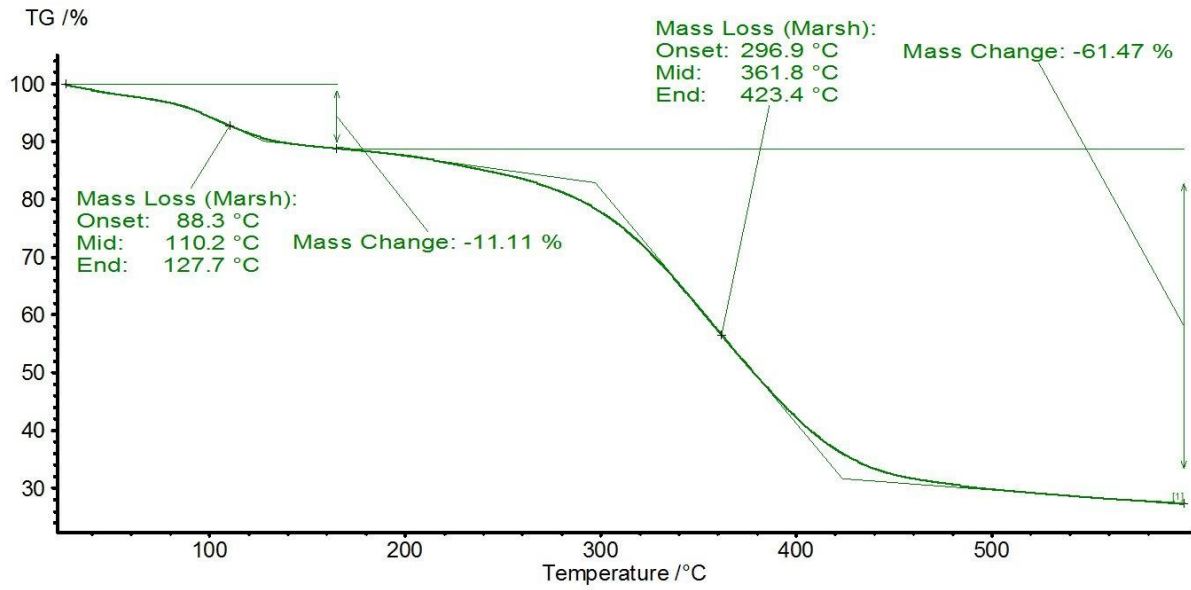


## SBLV+0,75CuO

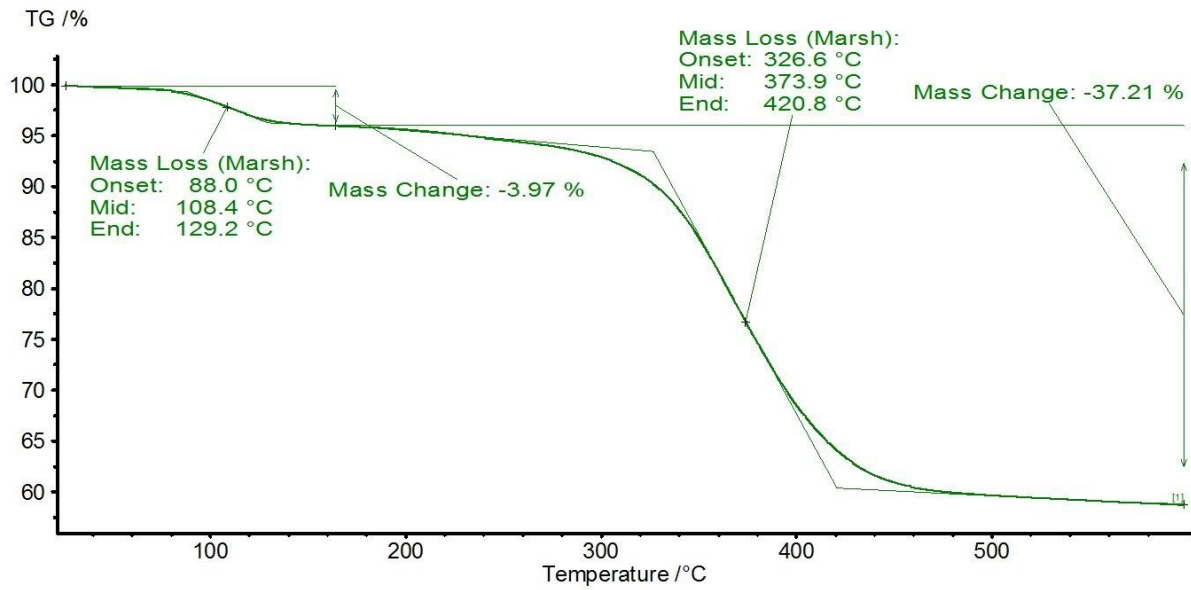
## Amostra 1



## Amostra 2

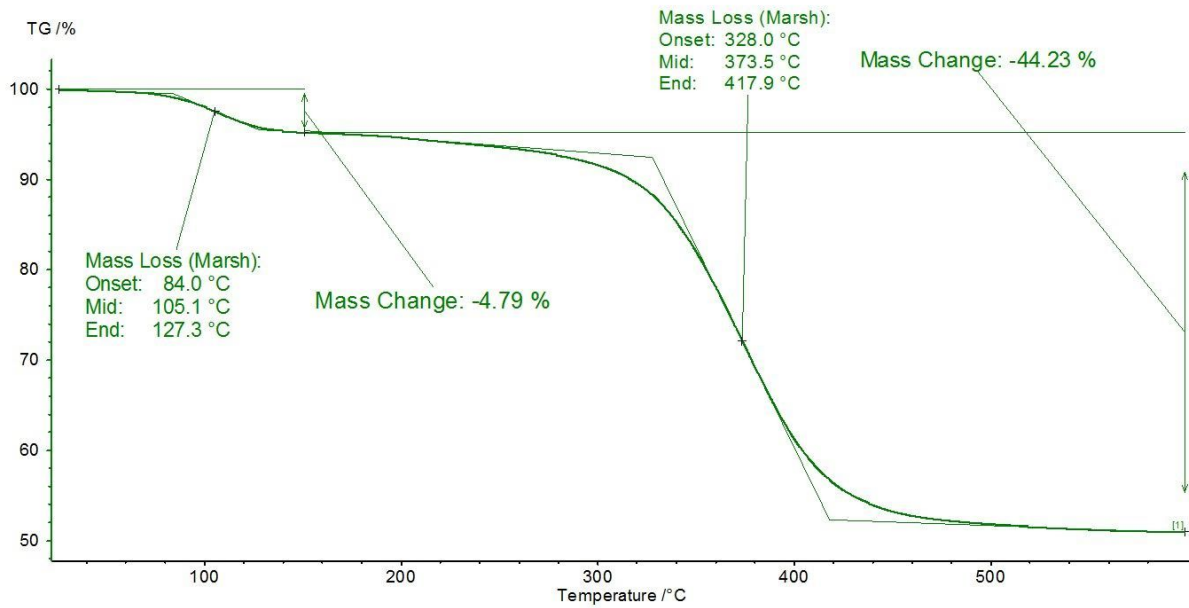


## Amostra 3

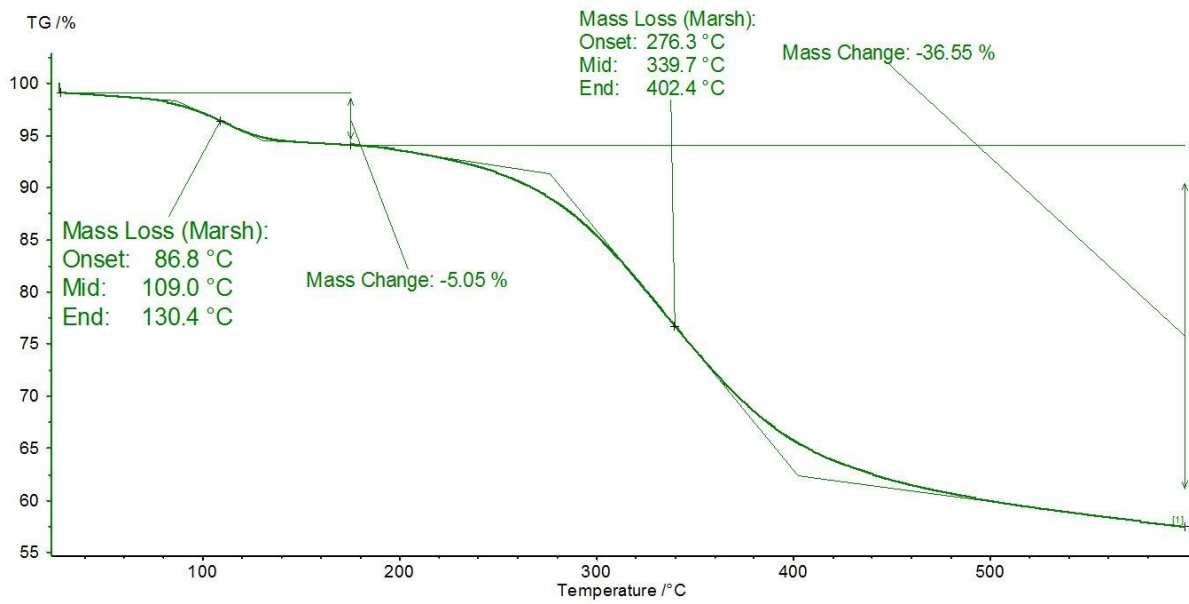


## SBLV+1,5CuO

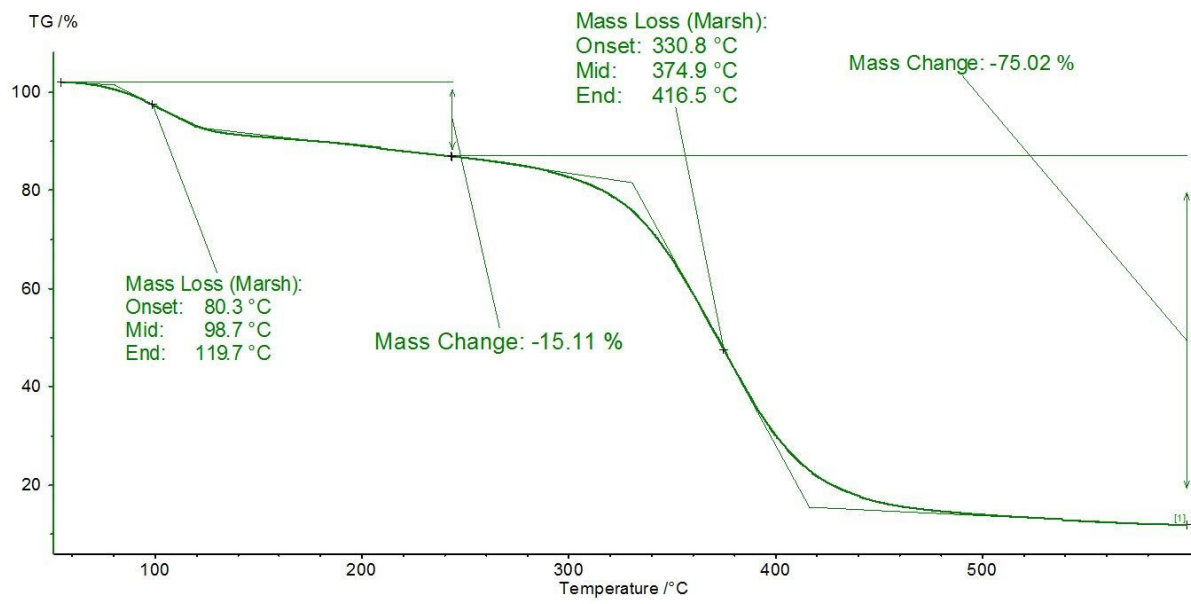
## Amostra 1



## Amostra 2



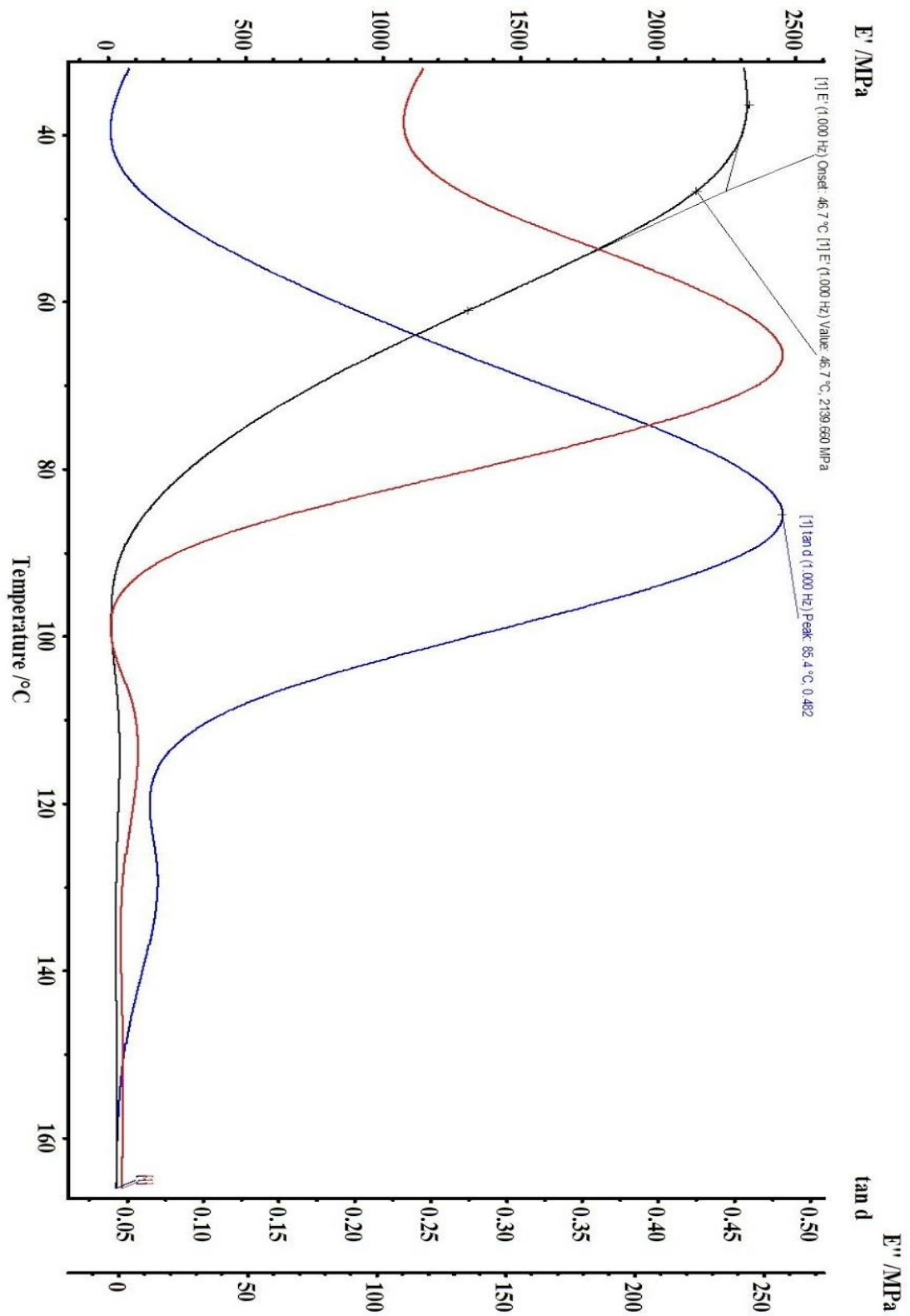
## Amostra 3



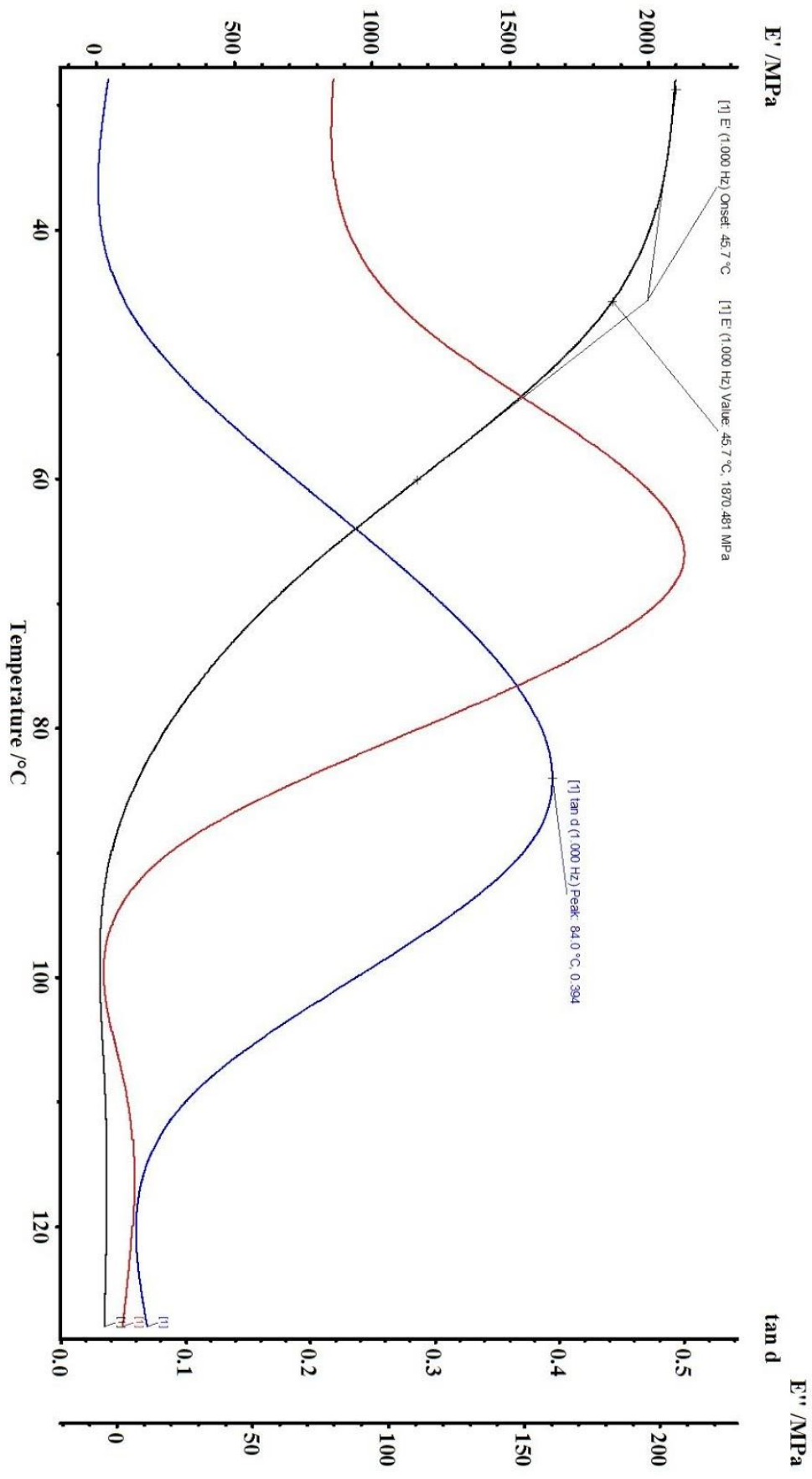
**ANEXO III: Gráficos das amostras no ensaio DMA**

SBLV LV

Amostra 1

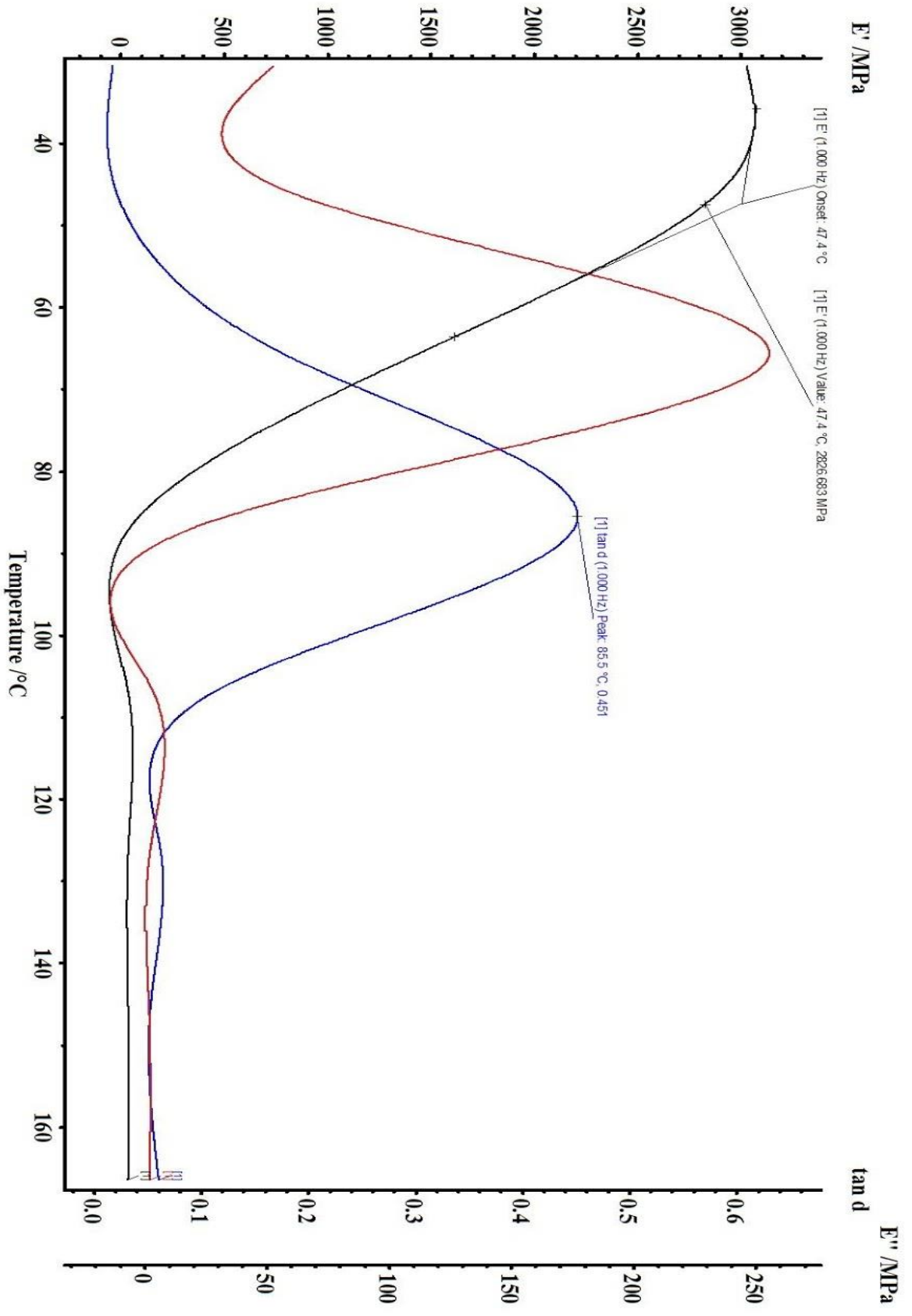


Amostra 2

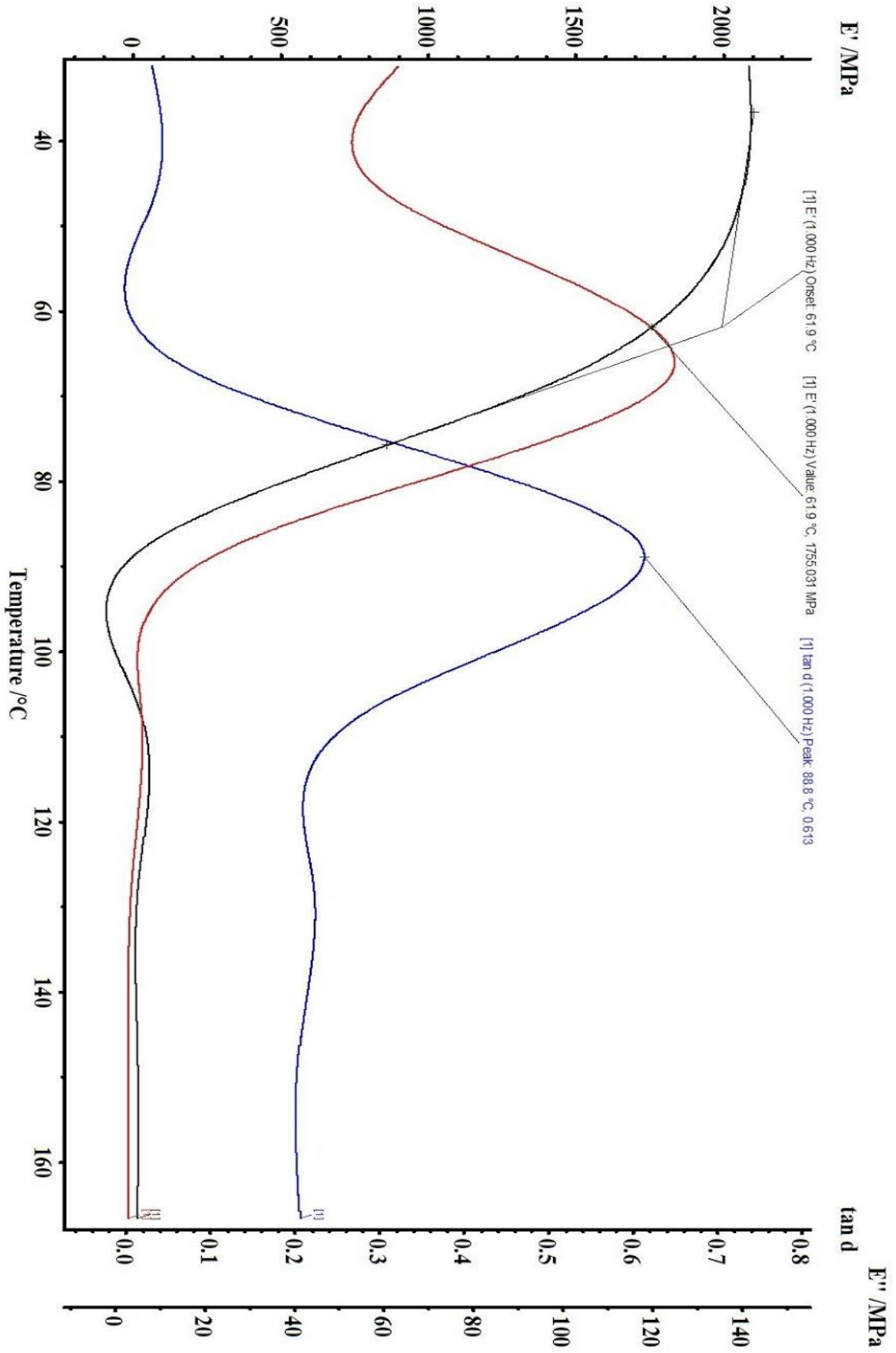




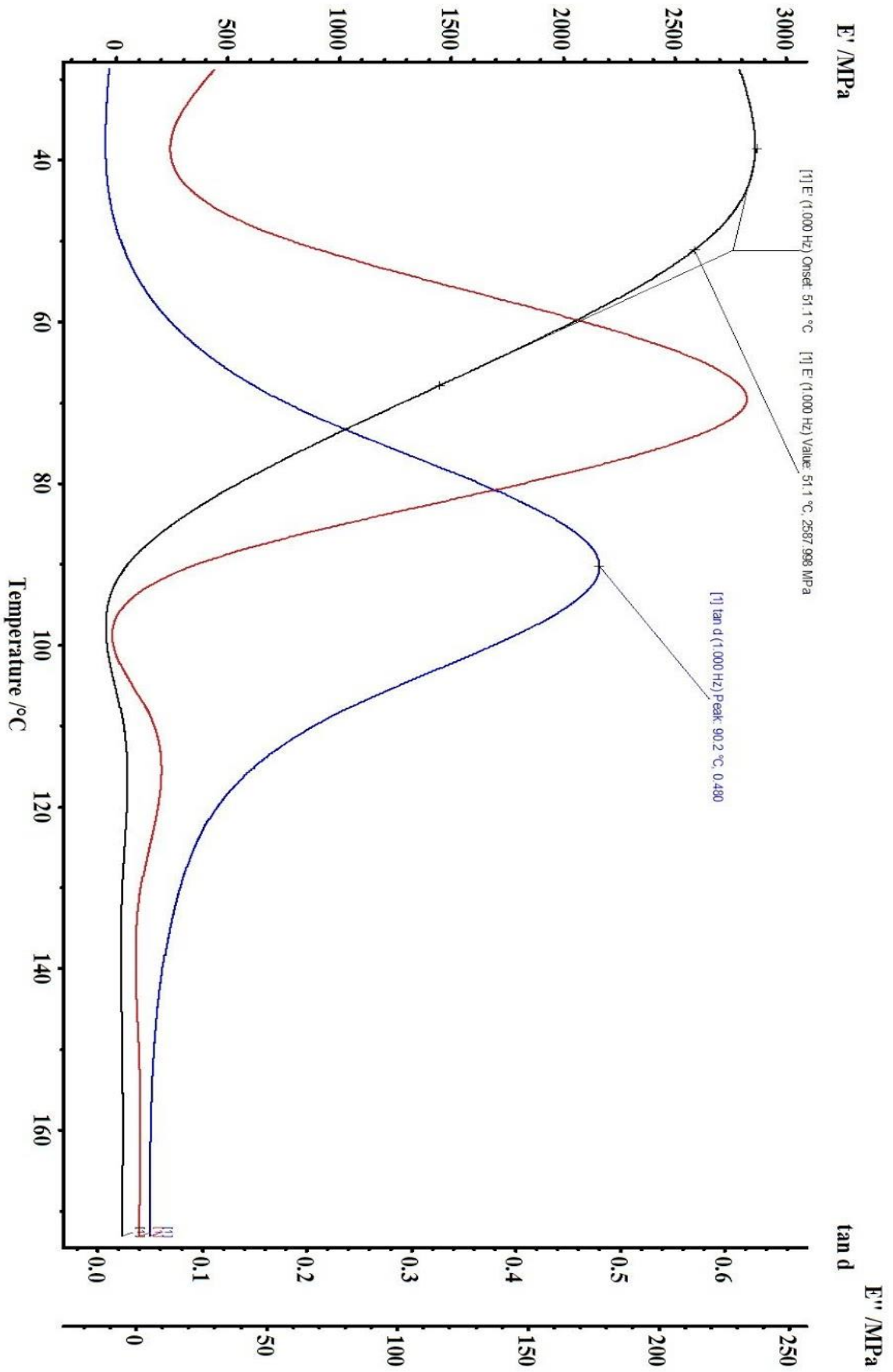
Amostra 3



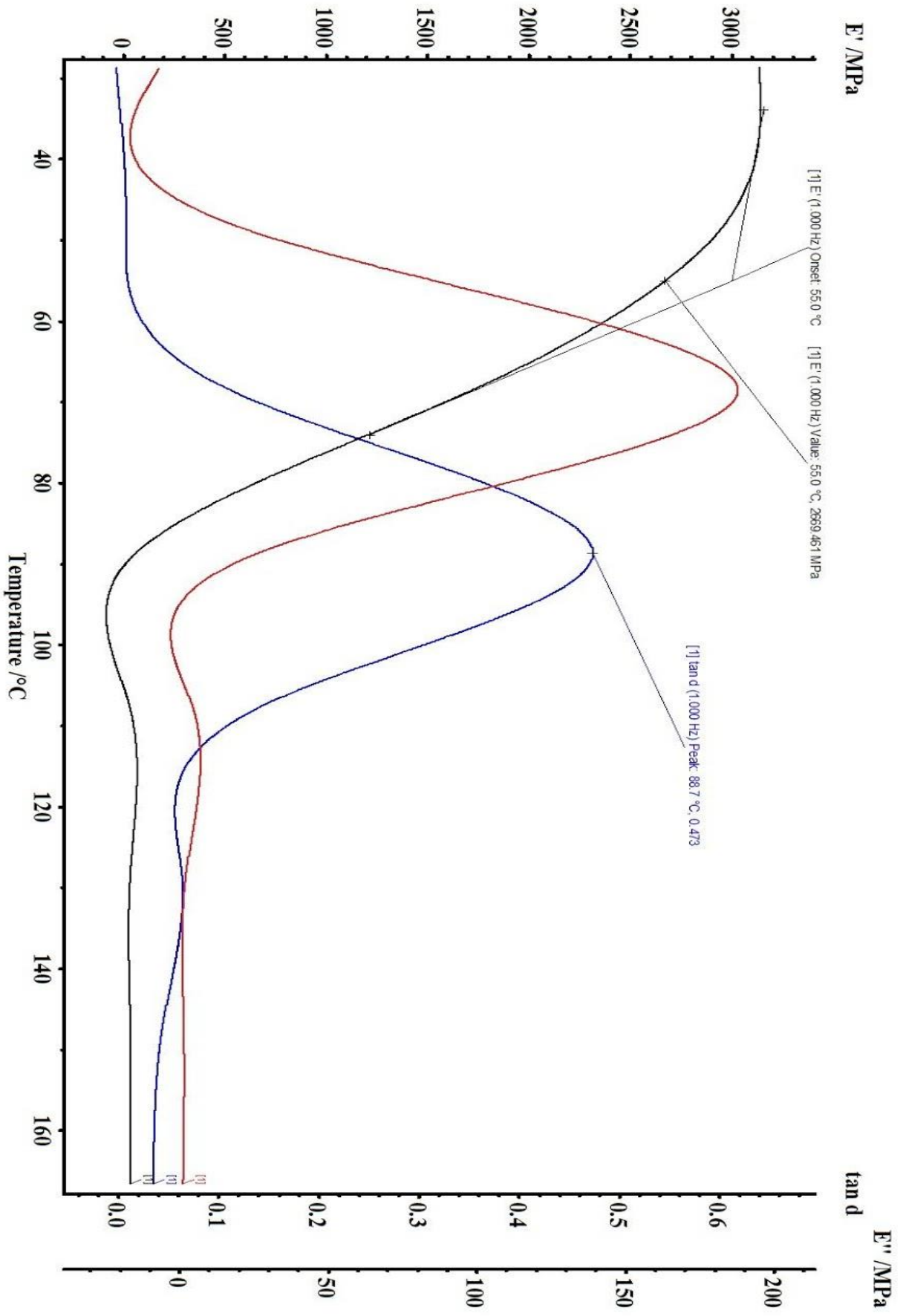
### SBLV+0,75CNT Amostra 1



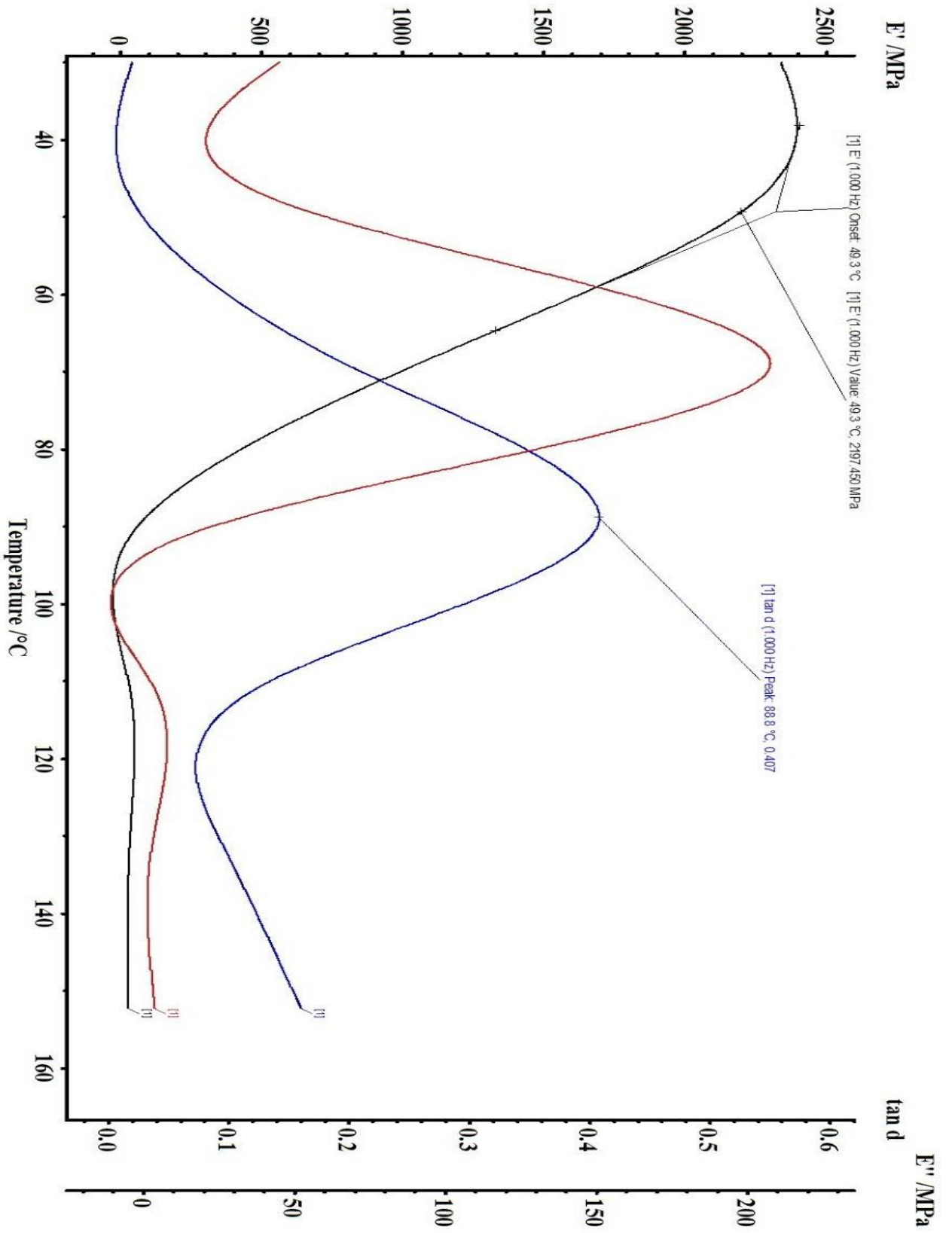
Amostra 2



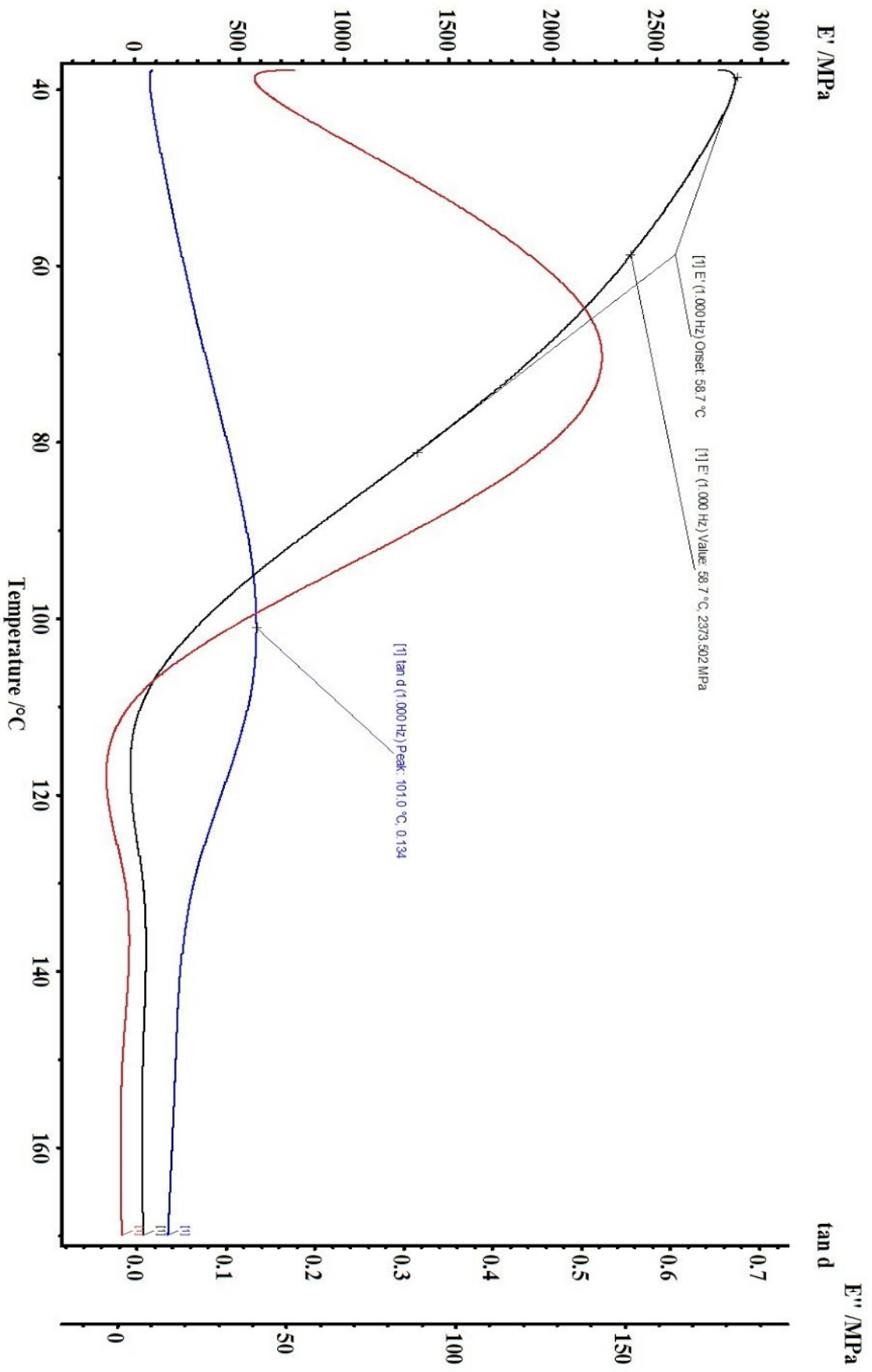
Amostra 3



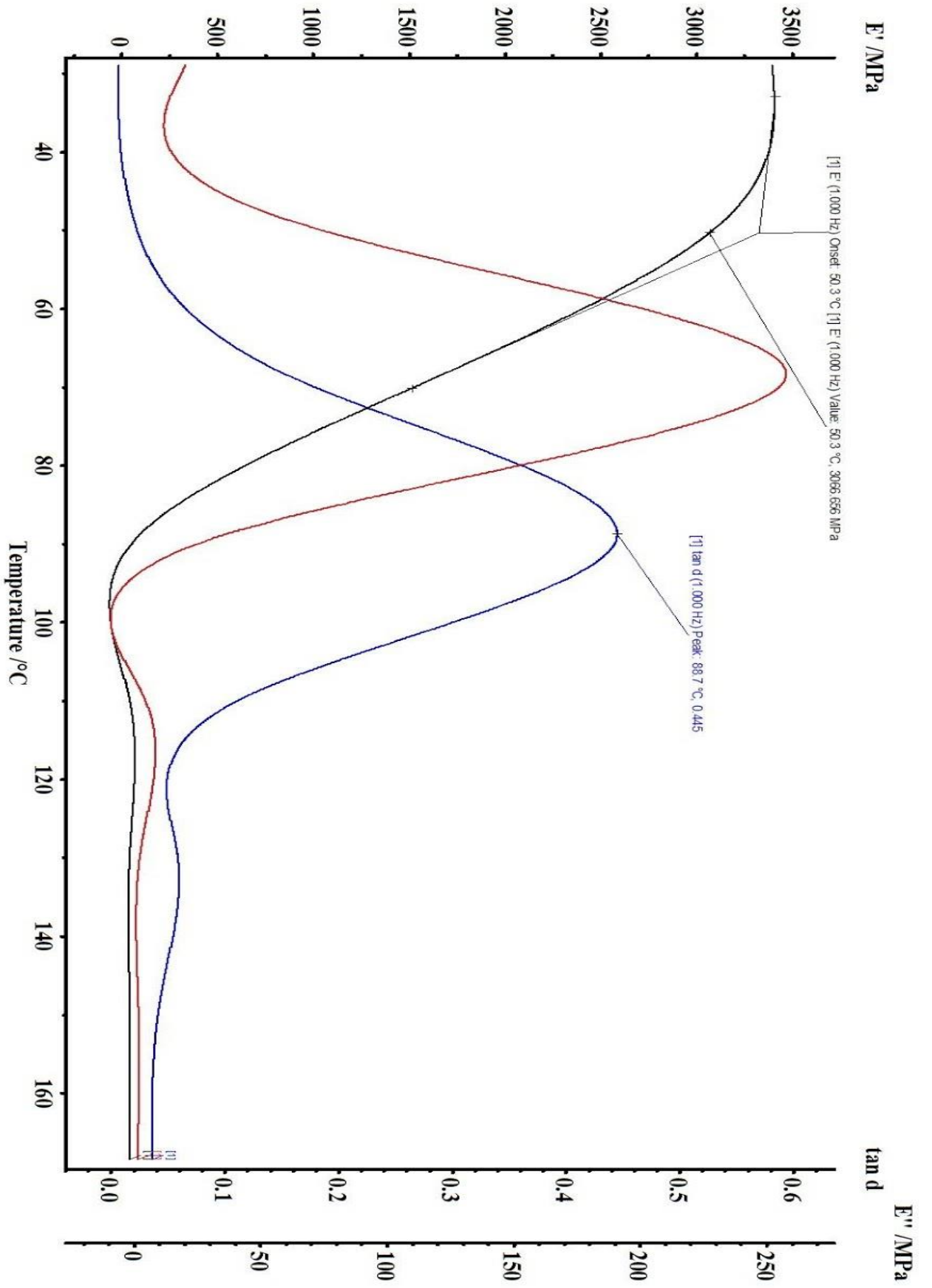
### SBLV+1,5CNT Amostra 1



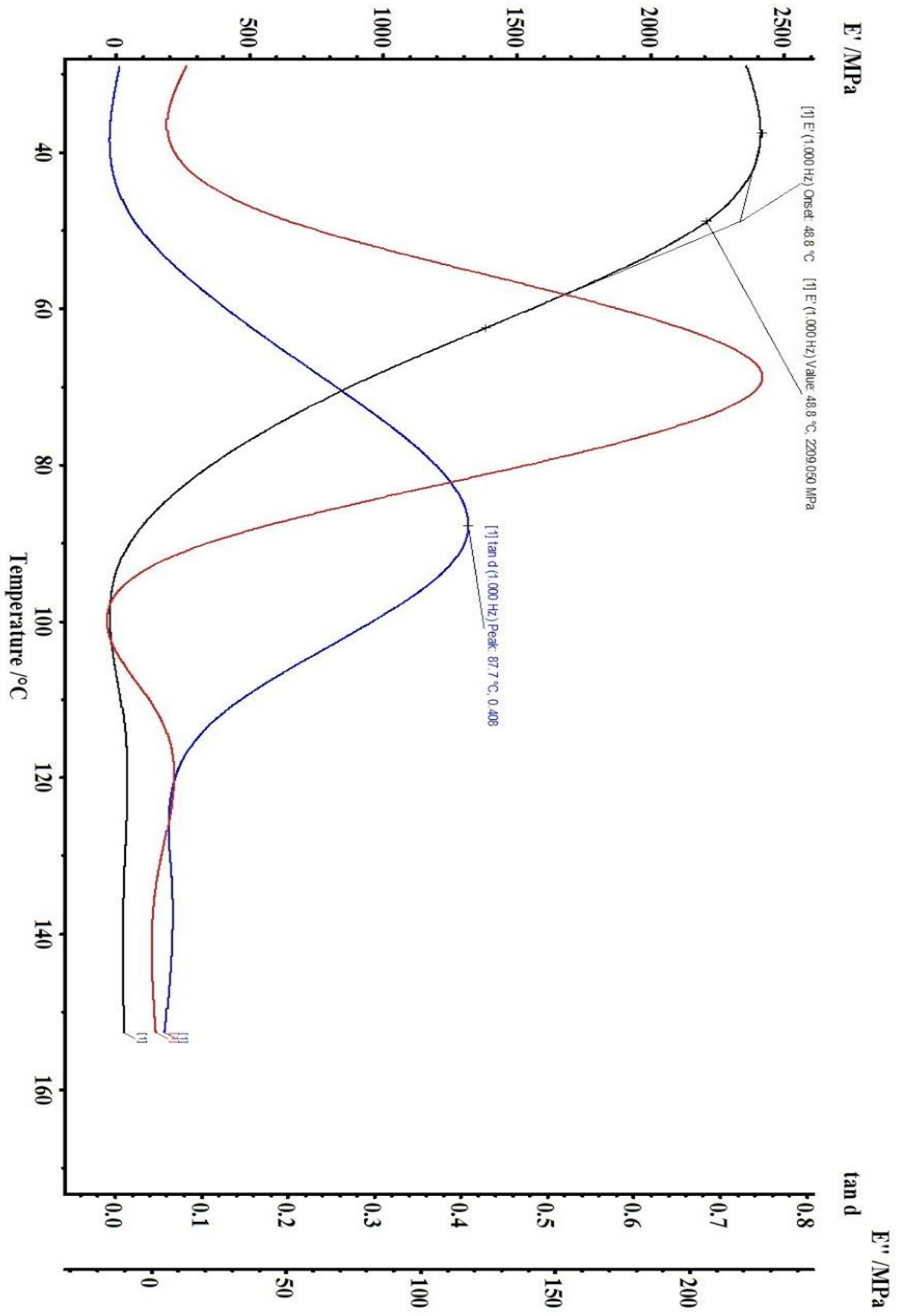
Amostra 2



Amostra 3

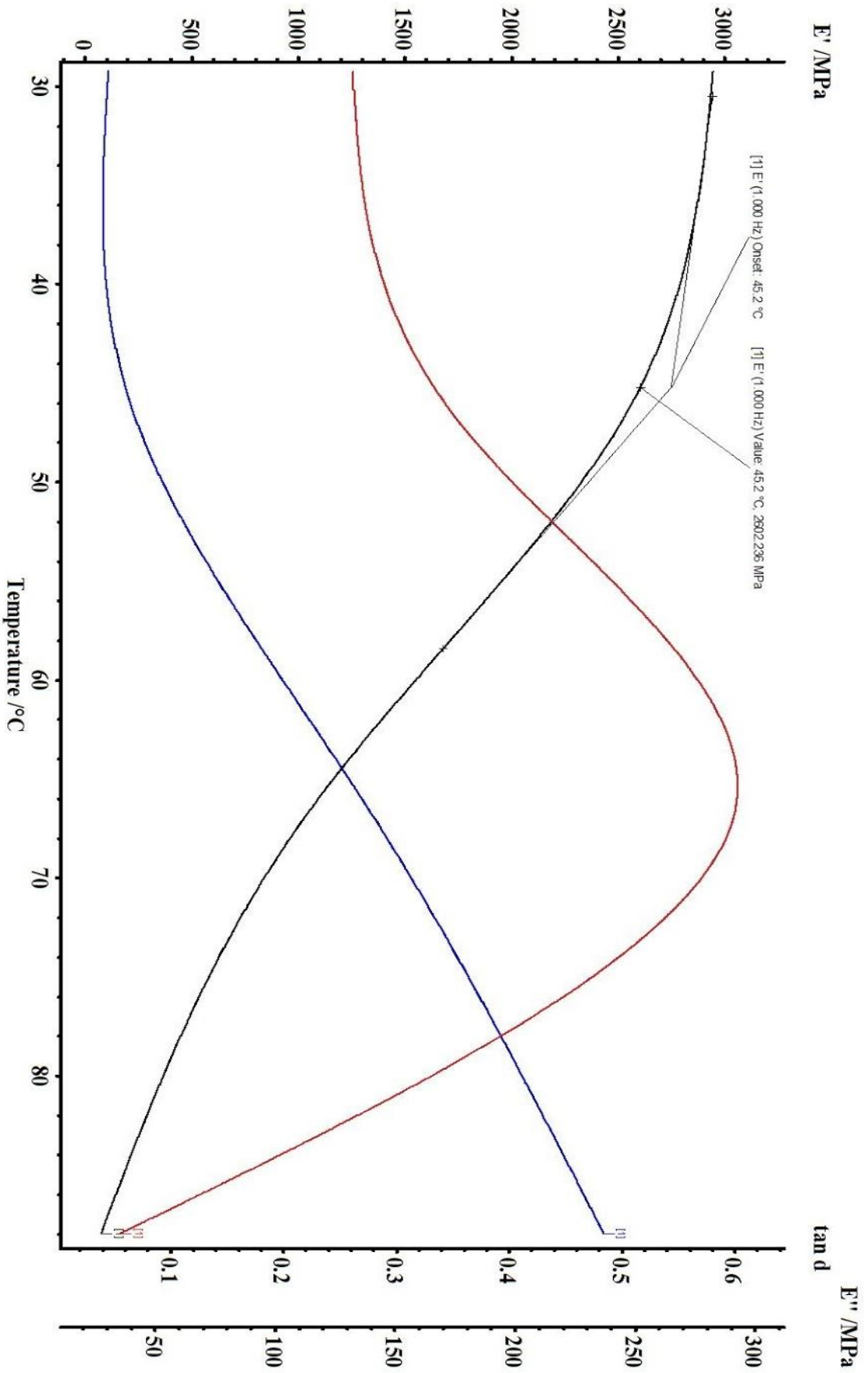


### SBLV+0,75CuO Amostra 1



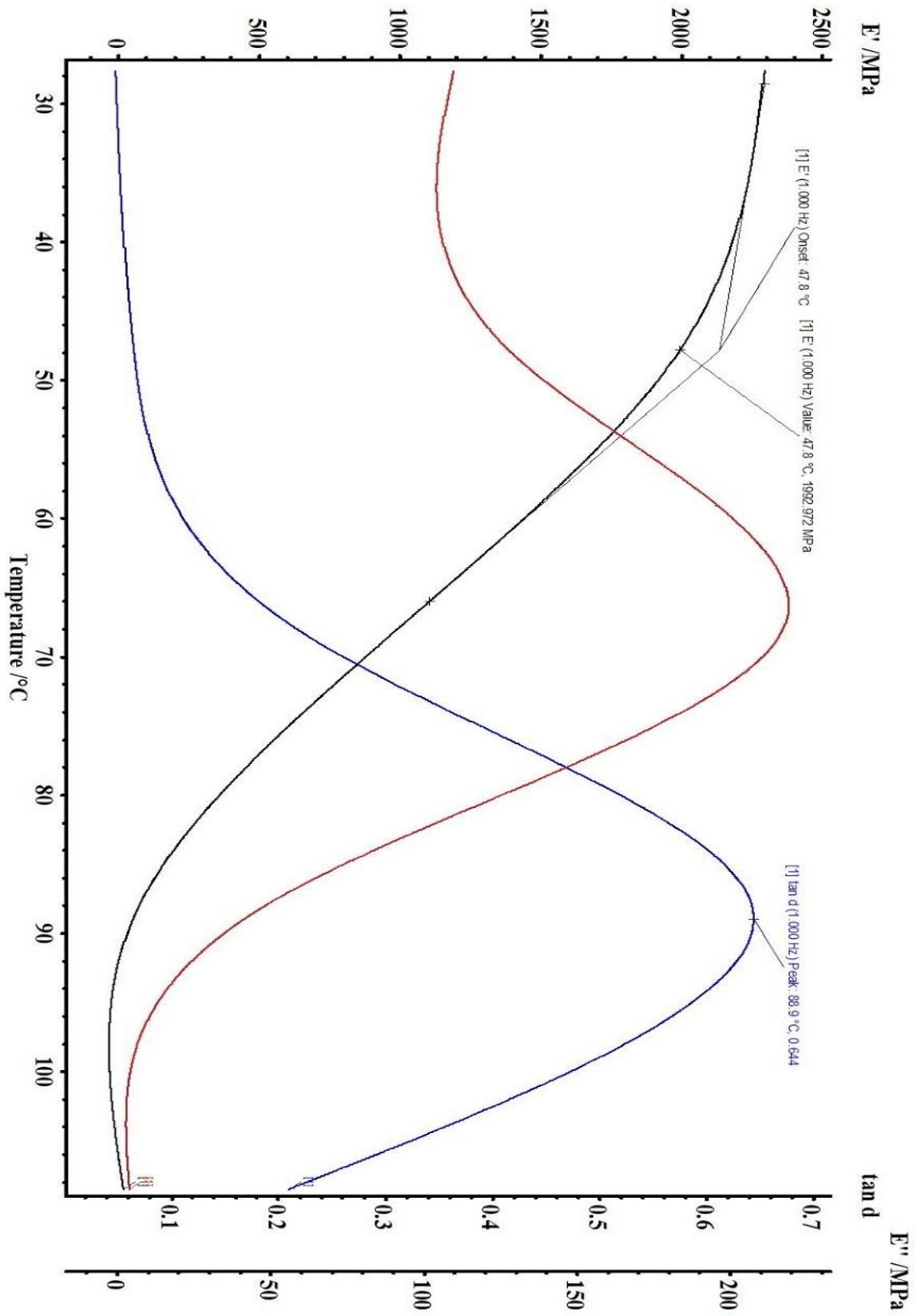


Amostra 2

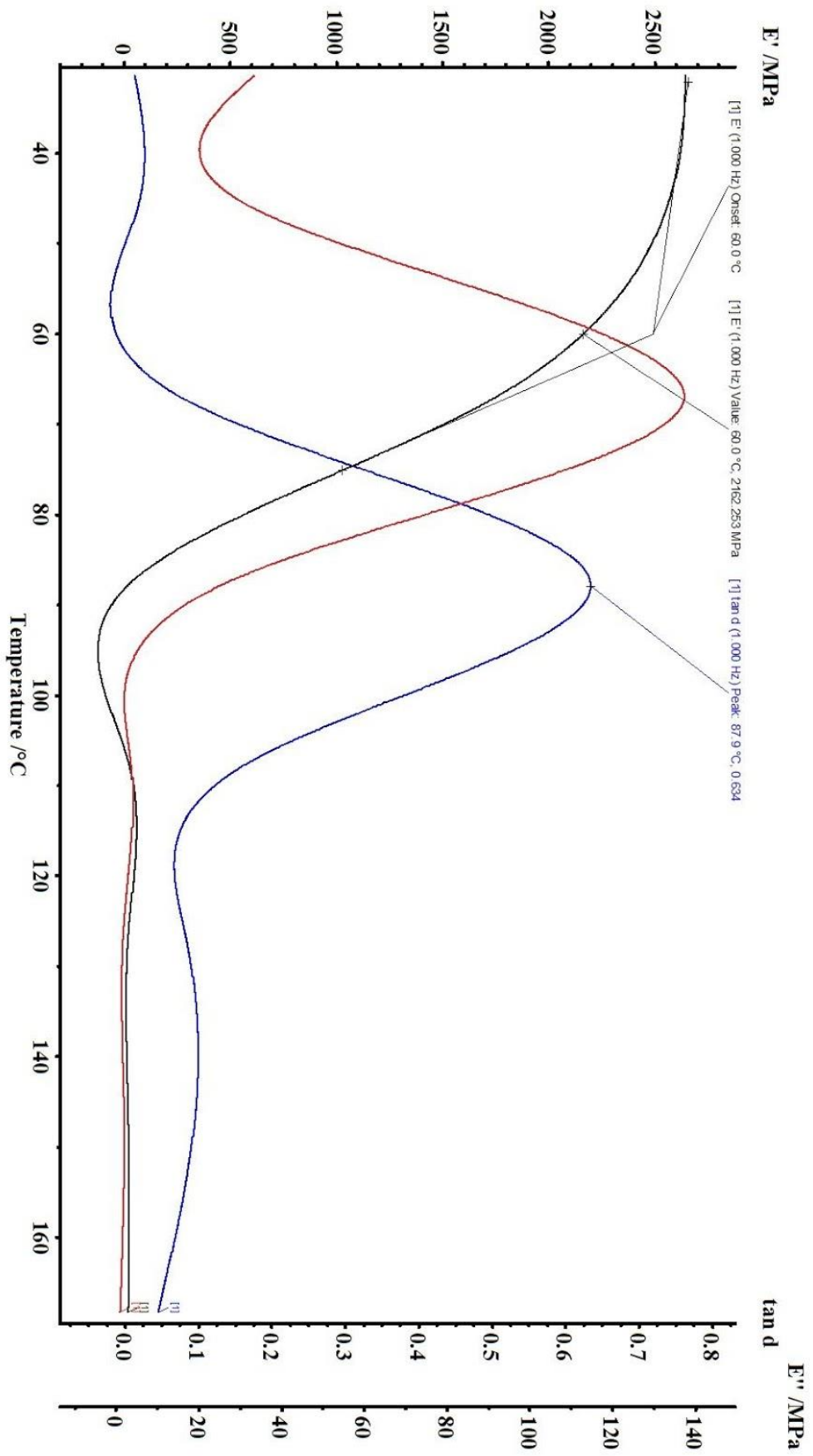


# SBLV+1,5CuO

Amostra 1



Amostra 2



Amostra 3

