

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXI COM
MEMÓRIA DE FORMA**

KÁTIA ISABEL MILAGRES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO 2015**

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXI COM MEMÓRIA DE FORMA

KÁTIA ISABEL MILAGRES

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Rubén J. Sanchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

142/2016

Milagres, Kátia Isabel

Formulação e caracterização de uma resina epóxi com memória de forma / Kátia Isabel Milagres. – Campos dos Goytacazes, 2015.

viii, 78 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2015.

Orientador: Rubén Jesus Sanchez Rodríguez.

Área de concentração: Polímeros e compósitos.

Bibliografia: f. 70-78.

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXI COM MEMÓRIA DE FORMA

KÁTIA ISABEL MILAGRES

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Comissão Examinadora:

DSc. Gustavo Wagner de Menezes – IFF

DSc. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova – UENF/CCT - LAMAV

PhD. Eduardo Atem de Carvalho – UENF/CCT - LAMAV

PhD. Rúben Jesus Sánchez Rodríguez – UENF/CCT – LAMAV (Orientador)

Dedico este trabalho aos meus pais Creusa e Paulo cujo carinho, apoio e oração, foram essenciais para essa conquista.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICES DE ABREVIACÕES.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
1.2 Justificativas	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Polímeros com Memória de Forma (PMF).....	5
2.1.1 Efeito Memória de Forma por indução térmica e eletromagnética.....	7
2.1.2 Estrutura e Propriedades dos PMF.....	9
2.1.3 Comportamento térmico e magnético de Nanopartículas de Magnetita (NM)..	14
2.2 Resinas Epoxídicas com Memória de Forma.....	19
2.2.1 Epóxi do tipo Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).....	21
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Materiais Utilizados.....	24
3.2 Fluxograma das etapas para a formulação e caracterização dos sistemas epoxídicos DGEBA-D230/NM.....	24
3.3 Características das nanopartículas de magnetita.....	25
3.4 Formulação dos sistemas epoxídicos DGEBA-D230/NM.....	26
3.5 Caracterização das nanopartículas de magnetita.....	29
3.5.1 Difração de raio X (DRX).....	29
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	29
3.6 Caracterização dos compósitos DGEBA-D230/NM.....	30
3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
3.6.2 Ensaio de tração.....	30
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.6.4 Análise Dinâmico Mecânico (DMA).....	32
3.6.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	32

3.7 Desempenho do Efeito de Memória de Forma (EMF).....	33
CAPÍTULO 4: RESULTADOS.....	36
4.1 Caracterização da Magnetita.....	36
4.1.1 Difração de Raio X (DRX).....	37
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	39
4.2 Caracterização dos compósitos DGEBA-D230/NM formulados.....	40
4.2.1 Composição das formulações DGEBA-D230/NM. estabilidade térmica.....	40
4.2.2 Comportamento mecânico à tração.....	44
4.2.3 Caracterização morfológica.....	49
4.2.4 Interfase: Propriedade Dinâmico Mecânico dos compósitos DGEBA-D230/NM.....	52
4.2.5 Temperatura de transição vítrea em função dos compósitos DGEBA-D230/NM.....	58
4.2.6 Desempenho do Efeito de Memória de Forma (EMF).....	61
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO.....	67
CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS FUTURAS.....	69
CAPÍTULO 7: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Demonstração da implantação de um dispositivo médico com o auxílio de um cateter. Um tubo de vidro contendo água a 37 °C foi usado para induzir a mudança na forma que ocorreu em 100 segundos (YAKACKI <i>et al.</i> , 2007).....	6
Figura 2: Demonstração de um fio de sutura biodegradável e com memória de forma, programado por alongamento a cerca de 200% e que se auto ajusta a temperaturas elevadas (LENDLEIN <i>et al.</i> , 2002).....	7
Figura 3: Esquema da magnetização gerada ao campo magnético aplicado. Uma corrente induzida (corrente Foucault) é gerada, sendo a responsável para aquecer o material o suficiente para recuperação da forma (CATTANI <i>et al.</i> , 2014).....	8
Figura 4: Esquema do ciclo de memória de forma (GALL <i>et al.</i> , 2002).....	10
Figura 5: Comportamento de memória de forma: (a) Segmento rígido e mole presente na estrutura de um PMF e (b) Mecanismo do EMF (Modificada de LIU <i>et al.</i> , 2007).....	11
Figura 6: Reticulação de polímero através da (a) exposição à radiação e da (b) adição de agentes de reticulação durante a polimerização (LENDLEIN <i>et al.</i> , 2002).....	12
Figura 7: Caracterização dos PMF de acordo com o comportamento dinâmico-mecânico. A uma pequena deformação oscilatória a 1 Hz, o módulo de armazenamento à tração em função da temperatura foi traçado (LIU <i>et al.</i> , 2007)...	13
Figura 8: Estrutura de um surfactante e representação de como reveste as nanopartículas de magnetita (Modificada de GARCIA-CERDA <i>et al.</i> , 2003).....	14
Figura 9: MET de cortes ultrafinos de nanocompósitos com porcentagens (m/m) de nanopartículas de magnetita (PUIG <i>et al.</i> , 2012).....	15
Figura 10: MET de uma matriz polimérica contendo 10% em peso de partículas magnéticas embebidas numa matriz de sílica (MOHR <i>et al.</i> , 2006).....	16
Figura 11: Difusividade térmica de um poliuretano com memória de forma, preenchido com nanopartículas de magnetita de diferentes tamanhos (10µm, 50µm e 150µm) e frações em volume (0%, 10%, 20%, 30% e 40%) (WEIDENFELLER <i>et al.</i> , 2012).....	17
Figura 12: Taxa de recuperação de tensão com a evolução da temperatura do PMF reforçado por nanopartículas magnéticas de tamanhos diferentes (YU <i>et al.</i> , 2013).....	17

Figura 13: Modelo de diferentes comportamentos magnéticos (Modificada de MARTINS <i>et al.</i> , 2012).....	18
Figura 14: Relação da temperatura com a condutividade térmica de poliuretano com memória de forma, preenchido com diferentes volumes de magnetita (0%, 10%, 20%, 30% e 40%). As partículas de magnetita possuem tamanho médio de 10 μ m. Os símbolos representam valores de medição enquanto as linhas são ajustes (WEIDENFELLER <i>et al.</i> , 2012).....	19
Figura 15: Anel epóxi.....	20
Figura 16: Síntese da resina epóxi DGEBA pela reação entre epicloridrina e bisfenol A (DART <i>et al.</i> , 2004).....	22
Figura 17: Estrutura da resina epóxi DGEBA curada com a amina alifática Jefamina D230 (AMARAL <i>et al.</i> , 2013).....	23
Figura 18: Fluxograma referente às etapas de formulação e caracterização dos sistemas DGEBA-D230/NM.....	24
Figura 19: Autoclave utilizada para a síntese da magnetita.....	25
Figura 20: Reator IKA-250 usado para estabilizar a magnetita com ácido oleico.....	26
Figura 21: Molde de silicone utilizado no preparo dos corpos de prova.....	28
Figura 22: Corpo de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D638....	31
Figura 23: Procedimentos realizados para obtenção da forma temporária.....	33
Figura 24: Preparo das amostras para a recuperação da forma.....	34
Figura 25: Esquema do teste de memória de forma (RIMDUSIT <i>et al.</i> , 2013).....	34
Figura 26: Reação de síntese da magnetita pelo método hidrotérmico (Li <i>et al.</i> , 2008).....	36
Figura 27: Comportamento do óxido de ferro ao aproximar um ímã.....	36
Figura 28: Espectro de DRX da amostra de óxido sintetizada (Fe ₃ O ₄).....	37
Figura 29: Ficha JCPDS da magnetita (PCPDFWIN, 1996).....	38
Figura 30: Estrutura cristalina da magnetita (CULLITY <i>et al.</i> , 2009).....	38
Figura 31: Imagem de MET das partículas de óxido identificadas (Fe ₃ O ₄).....	39
Figura 32: TGA dos compósitos DGEBA-D230 2% NM (teórico).....	40
Figura 33: TGA dos compósitos DGEBA-D230 4% (teórico).....	41
Figura 34: TGA dos compósitos DGEBA-D230 6% NM (teórico).....	41
Figura 35: Curvas de tensão-deformação para as formulações DGEBA-D230 0% NM.....	44
Figura 36: Estiramento no corpo de prova antes da deformação.....	45

Figura 37: Curvas de tensão-deformação para as formulações 1,7% (1:0,7), 1,4% (1:1) e 1,1% (1:1,3).....	45
Figura 38: Trincas laterais nos corpos de prova que se formaram durante a deformação.....	46
Figura 39: Esquema das nanopartículas de magnetita aglomeradas agindo como concentradoras de tensão.....	46
Figura 40: Curva de tensão-deformação para as formulações 3,0% (1:0,7), 3,6% (1:1) e 3,4% (1:1,3).....	47
Figura 41: Curva de tensão-deformação para as formulações 5,3% (1:0,7), 4,8% (1:1) e 4,6% (1:1,3).....	47
Figura 42: MEV dos compósitos DGEBA-D230 (a) 1,7% (1:0,7), (b) 1,4 (1:1) e (c) 1,1% (1:1,3).....	50
Figura 43: MEV dos compósitos DGEBA-D230 (a) 5,3% (1:0,7), (b) 4,8% (1:1) e (c) 4,6% (1:1,3).....	51
Figura 44: MEV ampliado do compósito 1,4% (1:1).....	52
Figura 45: Curvas de tangente de delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para as formulações que apresentam razão estequiométrica 1:1	53
Figura 46: Curvas de tangente de delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para as formulações que apresentam razão estequiométrica 1:1,3.....	54
Figura 47: Curvas de tangente de delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para as formulações que apresentam razão estequiométrica 1:0,7.....	54
Figura 48: Estrutura do sistema epoxídico DGEBA-D230 (AMARAL,2009).....	55
Figura 49: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:0,7 (0% (1:0,7), 1,7% (1:0,7), 3,0% (1:0,7) e 5,3% (1:0,7)).....	58
Figura 50: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:1 (0% (1:1), 1,4% (1:1), 3,6% (1:1) e 4,8% (1:1)).....	59
Figura 51: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:1,3 (0% (1:1,3), 1,1% (1:1,3), 3,4% (1:1,3) e 4,6% (1:1,3)).....	59
Figura 52: Sequência de fotos do ciclo de memória de forma dos sistemas DGEBA-D230/NM.....	62
Figura 53: Amostra com trincas na dobra causada durante o ensaio.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: PMF com diferentes composições químicas.....	9
Tabela 2: Algumas aminas usadas na cura de resinas epóxi (GONZÁLES-GARCIA <i>et al.</i> , 2005).....	21
Tabela 3: Formulações analisadas.....	27
Tabela 4: Número de corpos de prova e as suas medidas.....	28
Tabela 5: Carga de magnetita das amostras DGEBA-D230/NM.....	42
Tabela 6: Carga de magnetita das amostras DGEBA-D230/NM (750 °C).....	42
Tabela 7: DTG das formulações DGEBA-D230/NM.....	44
Tabela 8: Resultado do ensaio de tração para os compósitos DGEBA-D230/NM....	48
Tabela 9: T _g determinada na Tan δ os compósitos DGEBA-D230/NM.....	55
Tabela 10: Grau de adesão interfacial de compósitos DGEBA-D230/NM.....	57
Tabela 11: T _g dos compósitos poliméricos DGEBA-D230/NM por DSC e DMA.....	60
Tabela 12: Desempenho do EMF dos sistemas DGEBA-D230/NM.....	63
Tabela 13: Resumo do desempenho do EMF dos sistemas DGEBA-D230/NM.....	64

ÍNDICE DE ABREVIações E SÍMBOLOS

MMF: Materiais com Memória de Forma

EMF: Efeito de Memória de Forma

PMF: Polímeros com Memória de Forma

DGEBA: Diglicidil éter de Bisfenol A

NM: Nanopartículas de magnetita

DRX: Difração de raio X

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA: Análise Termogravimétrica

MEV: Microscopia Eletrônica de Transmissão

DMA: Análise Dinâmico Mecânico

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

Resumo da dissertação apresentada ao CCT – UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA RESINA EPÓXI COM MEMÓRIA DE FORMA

Kátia Isabel Milagres

18 de maio de 2015

Orientador: Rubén J. Sánchez Rodríguez

Os Polímeros com Memória de Forma (PMF) são materiais que têm sido muito estudados por grupos de pesquisas. Além de serem de baixo custo, fácil processamento e de baixa densidade, são capazes de memorizar uma forma temporária e de se recuperarem totalmente, quando submetidos a um estímulo externo como a temperatura, campo elétrico ou magnético, luz, umidade, solventes, força iônica e variação do pH. Neste trabalho, compósitos com estrutura apropriada para apresentar o efeito de memória de forma, quando submetidos a um determinado aquecimento foram preparados à base da resina epóxi DGEBA DER 331, utilizando a amina alifática Jefamina D230 e nanopartículas de magnetitas com comportamento superparamagnético, estabilizadas com ácido oleico. As nanopartículas utilizadas foram primeiramente caracterizadas de acordo com a estrutura química, tamanho e forma, através das análises de DRX e MET, mostrando que o tamanho médio dos cristais está na faixa para apresentarem comportamento superparamagnético (≤ 20 nm). Os compósitos epoxídicos, de acordo com suas propriedades termomecânicas (TGA, tração, DMA, DSC), morfológicas (MEV) e, principalmente, de memória de forma por indução térmica. Neste, todos os sistemas analisados apresentaram um elevado desempenho, com taxa de recuperação da forma, variando de 97,2 a 100%.

Palavras-chave: DGEBA, memória de forma, magnetita

Dissertation summary presented to the CCT - UENF as part of the requirements for the degree of Master of Engineering and Materials Science

FORMULATION AND A RESIN EPOXY CHARACTERIZATION WITH SHAPE MEMORY

Kátia Isabel Milagres

May 18, 2015

Advisor: Rubén J. Sánchez Rodríguez

Polymers with Shape Memory (PMF) are materials that have been studied a lot of research groups. In addition to being low cost, easy processing and low density, they are able to store a temporary basis and to fully recover, when subjected to an external stimulus such as temperature, electric or magnetic field, light, moisture, solvents, ionic strength and variation of pH. In this work, composites with appropriate structure to provide the effect of shape memory, when subjected to a given heat were prepared on the basis of epoxy DGEBA DER 331 resin, using the aliphatic amine Jefamina D230 and nanoparticles of magnetite with superparamagnetic behavior, acid-stabilized oleic. Nanoparticles have been used primarily characterized according to chemical structure, size and shape, through XRD analysis and TEM showing that the average size of the crystals is presented to track superparamagnetic behavior (≤ 20 nm). The epoxy composite, according to its thermomechanical properties (TGA, traction, DMA, DSC), morphological (SEM), and especially of memory form by thermal induction. In all systems examined showed a high performance with the shape recovery rate ranging from 97.2 to 100%.

Keywords: DGEBA, shape memory, magnetite

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Materiais com Memória de Forma (MMF) são materiais que tem atraído à atenção de diversos grupos de pesquisa, devido à capacidade que possuem de recuperar o formato original depois de terem sido deformados, quando submetidos a um estímulo externo, como a temperatura, campo elétrico ou eletromagnético, luz, umidade, solventes, força iônica e variação do pH (SCALET *et al.*, 2015; LENG *et al.*, 2011). Ligas metálicas, cerâmicas, polímeros e géis, são os que têm apresentado esta característica (MALMIERCA *et al.*, 2012). Entretanto, os polímeros, além de proporcionarem um elevado desempenho de memória de forma, possuem baixa densidade e baixo custo, o que favorece no desenvolvimento de objetos como roupas inteligentes, atuadores, ferramentas reconfiguráveis, dispositivos médicos, dentre outros (SUN *et al.*, 2012; MATHER *et al.*, 2009).

O Efeito de Memória de Forma (EMF) não é uma propriedade dos polímeros, porém muitos têm apresentado este comportamento, como é o caso dos poliuretanos, poliésteres, epóxi, poliestireno e poli(e-caprolactona) (MENG *et al.*, 2013). A busca por novos materiais poliméricos que apresentem este mesmo comportamento vem crescendo exponencialmente nos últimos anos (SCALET *et al.*, 2015). Entre os já estudados, as resinas epóxi se destacam devido às suas propriedades, tais como elevada resistência química e uma maior estabilidade termomecânica (KUMAR *et al.*, 2012; ROUSSEAU, 2008).

A incorporação de um material ferro ou ferrimagnético na matriz polimérica permite obter um melhor desempenho de memória de forma, com uma recuperação mais rápida devido a uma maior condutividade e difusividade térmica que passa a apresentar (RAZZAQ *et al.*, 2007). Além disso, com a adição deste material, o EMF pode também ser induzido através da aplicação de um campo magnético externo (MENG *et al.*, 2009). Dessa forma, um dispositivo pode recuperar a sua forma mesmo estando implantado em um equipamento ou até mesmo em uma pessoa (YU *et al.*, 2013). De todos os materiais usados para esta finalidade, a magnetita se destaca por sua excelente propriedade magnética, além de não ser tóxica, o que favorece para aplicações médicas e, por poder ser sintetizada em diferentes tamanhos e cristalinidade, fatores que influenciam em suas características finais (SCHMIDT, 2006).

Nanopartículas de magnetita com comportamento superparamagnético têm sido utilizadas em diversas pesquisas (PUIG *et al.*, 2012). Elas se caracterizam por apresentar magnetização nula quando o campo magnético que as induziu é removido (YU *et al.*, 2013). Essa característica permite obter um melhor controle da recuperação da forma em compósitos poliméricos preenchidos com as mesmas, obtendo, por exemplo, formatos mais complexos (BUCKLEY *et al.*, 2006).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo formular e caracterizar um material compósito à base da resina epóxi DGEBA, utilizando a amina alifática Jefamina D230 e nanopartículas de magnetita com comportamento superparamagnético, que apresentem o efeito de memória de forma, quando submetidas a um determinado aquecimento.

1.1.2 Objetivos específicos

Este trabalho possui como objetivos específicos:

- Formulação de compósitos particulados que apresentem memória de forma, utilizando a resina epóxi DGEBA, a amina alifática Jefamina D230 em três diferentes razões resina/endurecedor (1:0,7, 1:1, 1:1,3) e, diferentes frações em massa (0%, 2%, 4% e 6% m/m) de nanopartículas de magnetita previamente sintetizadas.
- Obtenção de uma distribuição homogênea das nanopartículas de magnetita na matriz epoxídica.
- Caracterização dos compósitos de acordo com suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e avaliação dos parâmetros do efeito de memória de forma.
- Obtenção de um compósito epoxídico que apresente memória de forma por indução da temperatura e que combine grandes deformações em repetidos ciclos, com relativamente grandes tensões de recuperação.

1.2 Justificativa

O tema abordado nesta dissertação tem grande importância por se tratar de um material inteligente, de fácil processamento e baixo custo, que tem aberto caminho para aplicações em diversas áreas da engenharia, aeroespacial, médicas, construção, etc, e assim, atraindo à atenção de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo.

Esta pesquisa dá continuidade ao trabalho de desenvolvimento realizado pelo grupo de “Polímeros e Compósitos a partir de recursos renováveis” que desenvolve em sua linha de pesquisa, o estudo de polímeros e compósitos com propriedades magnéticas. O desafio está em conseguir um adequado resultado de memória de forma e alto desempenho mecânico, em repetidos ciclos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros com Memória de Forma (PMF)

Materiais com Memória de Forma (MMF) são materiais inteligentes que têm atraído à atenção de diversos grupos de pesquisa, devido à capacidade de serem deformados, fixados em um formato temporário e de recuperarem a forma inicial, quando submetidos a um estímulo externo, como a temperatura (SCALET *et al.*, 2015).

Ligas metálicas, polímeros, cerâmicas e géis são os que têm apresentado este comportamento (MALMIERCA *et al.*, 2012). Entre esses, os polímeros possuem diversas vantagens frente aos demais, como alta deformação recuperável, baixa densidade, baixo custo não só da matéria prima, mas do processamento, excelente estabilidade química e potencial de biocompatibilidade e de biodegradabilidade (SUN *et al.*, 2012).

Com todos os benefícios encontrados, pesquisadores idealizaram uma infinidade de aplicações em diferentes áreas, como na medicina, têxtil, engenharias, eletrônica, transporte, construção e aeroespacial, desenvolvendo materiais que incluem dispositivos médicos inovadores, roupas e embalagens inteligentes, ferramentas reconfiguráveis, atuadores, utensílios de cozinha, sensores, interruptores, dentre outros (MATHER *et al.*, 2009; RATNA *et al.*, 2008).

Na medicina, onde as aplicações mais recentes estão voltadas, é possível obter novos procedimentos médicos, como por exemplo, a implantação de um dispositivo em uma pessoa, através de uma cirurgia minimamente invasiva (MALMIERCA *et al.*, 2012). São alguns exemplos desses dispositivos poliméricos: cápsulas para liberação de fármacos dentro de vasos sanguíneos, bobinas de aneurisma, microatuadores para remoção de coágulos, stents e implantes intragástrico que inflam após um tempo predeterminado, permitindo que o paciente sinta uma sensação de saciedade após ingerir pouco alimento (METCALFE *et al.*, 2003; RODRIGUEZ *et al.*, 2012; SMALL IV *et al.*, 2005; YAKACKI *et al.*, 2007; LENDLEIN *et al.*, 2004). Devido à capacidade de memorizar uma forma temporariamente, eles podem ser deformados a um formato bem fino e serem introduzidos no organismo por um pequeno orifício, com o auxílio de um cateter e, em seguida, se expandirem para a forma permanente desejada, como o stent

demonstrado na FIGURA 1, elaborado por Yakacki e colaboradores (2007), utilizando acrilato de terc-butilo e poli(etilenoglicol) dimetacrilato.

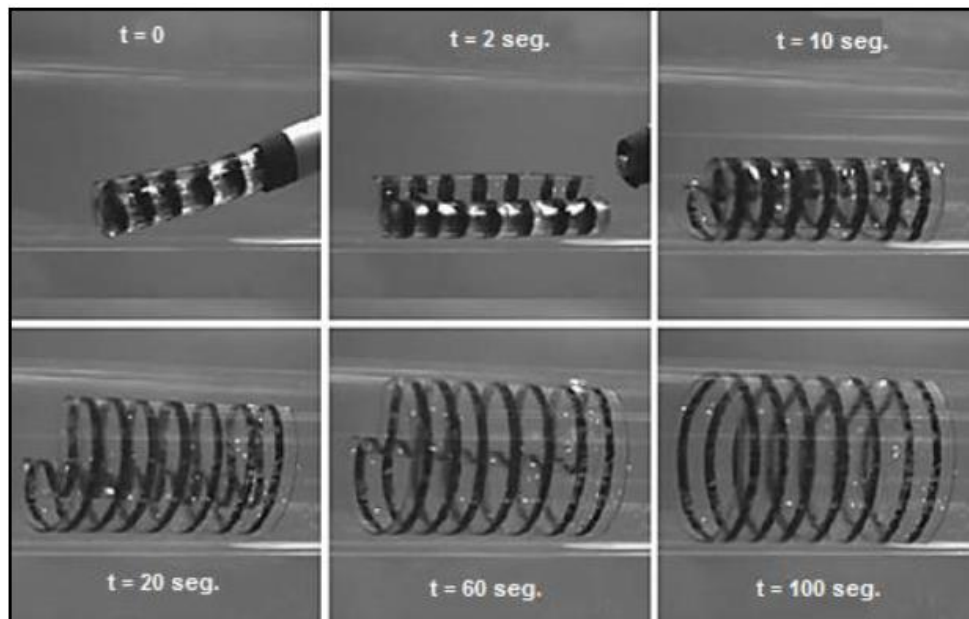


Figura 1: Demonstração da implantação de um dispositivo médico com o auxílio de um cateter. Um tubo de vidro contendo água a 37 °C foi usado para induzir a mudança na forma que ocorreu em 100 segundos (YAKACKI *et al.*, 2007)

Implantes temporários, além de possuírem essa vantagem, podem ainda ser feitos com polímeros biodegradáveis, para serem absorvidos pelo próprio organismo com o decorrer do tempo, evitando assim qualquer tipo de procedimento cirúrgico para suas remoções (RATNA *et al.*, 2008). Lendlein e Langer (2002) elaboraram um fio de sutura inteligente e biodegradável utilizando o polímero oligo (ϵ -caprolactona)diol, que se auto ajusta quando colocado em uma lesão e aquecido pelo próprio calor humano (FIGURA 2). Vendo a dificuldade que os médicos apresentam em uma cirurgia minimamente invasiva, de realizar pontos em uma incisão ou lúmem aberto, com o auxílio de instrumentos médicos, eles criaram um fio cuja forma temporária é obtida alongando-o a uma tensão controlada. Sendo assim, pode ser colocado de forma frouxa e ser ajustado adequadamente apertando o nó quando aquecido.

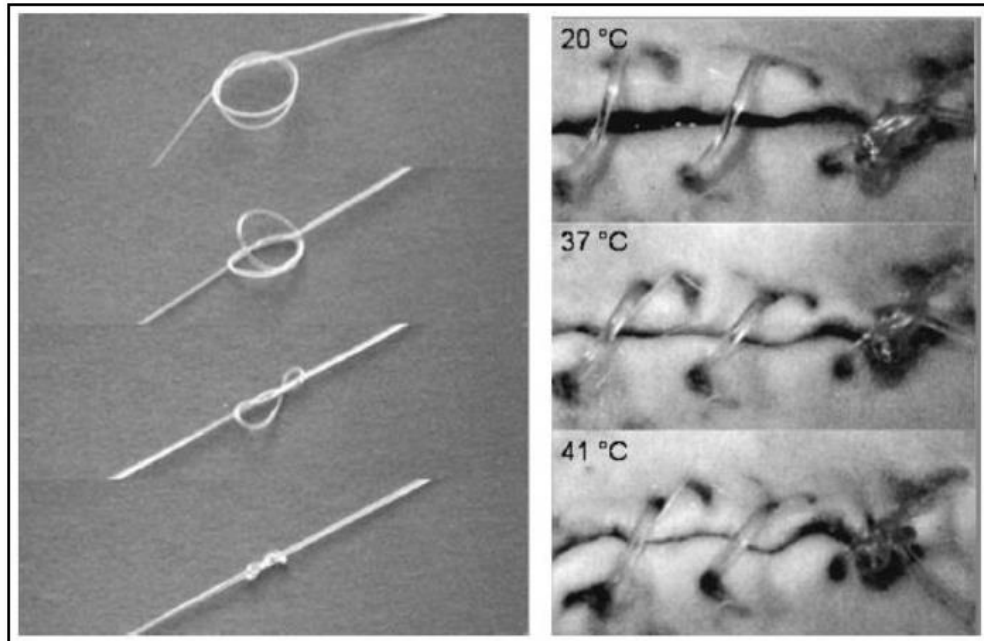


Figura 2: Demonstração de um fio de sutura biodegradável e com memória de forma, programado por alongamento a cerca de 200% e que se auto ajusta a temperaturas elevadas (LENDLEIN *et al.*, 2002)

Os polímeros possuem também desvantagens que os impedem de alcançar um EMF eficaz como, baixa rigidez e baixa resistência mecânica (MENG *et al.*, 2013). Esse problema, porém, pode ser facilmente resolvido com a incorporação de um reforço (fibras, partículas, tecido, etc) na matriz polimérica, que permite melhorar suas propriedades e diversificar suas aplicações (LENG *et al.*, 2011). Reforços de Nanotubo de Carbono (NTC), devido ao elevado módulo de elasticidade que possuem e resistência mecânica, quando transferidos ao polímero, torna-o mais rígido e mais resistente (LUO *et al.*, 2014).

2.1.1 Efeito Memória de Forma por indução térmica e eletromagnética

O EMF pode ser obtido com a aplicação de um campo magnético ou elétrico, luz, umidade, solventes, força iônica, variação do pH e temperatura, desde que o polímero possua um material de enchimento, sensível ao estímulo ao qual está sendo aplicado (LENG *et al.*, 2011).

O efeito memória de forma por indução eletromagnética pode ser facilmente adquirido através da incorporação de nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, tais como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Ni, entre outras (MENG *et al.*, 2009). Este

método possui vantagens em comparação com o método térmico, como mudança na forma em apenas uma área específica do material, o que permite obter formatos mais complexos, apresentando qualquer tipo de geometria e, ativação sem o contato direto (BUCKLEY *et al.*, 2006). Com esses benefícios um dispositivo então pode recuperar a sua forma mesmo estando implantado em um equipamento ou até mesmo uma pessoa e a recuperação pode ocorrer em uma sequência por partes (YU *et al.*, 2013).

A magnetização gerada é uma resposta do material ao campo magnético aplicado (FARIA *et al.*, 2005). Os momentos magnéticos das partículas ferromagnéticas, ao serem estimulados, se alinham na direção do campo. Sendo assim, quando colocados dentro de uma bobina indutiva, mantida por uma corrente alternada, eles oscilam, convertendo energia magnética em energia elétrica, o que gera uma corrente induzida (corrente de Foucault) capaz de aquecer o material o suficiente para recuperar sua forma (dissipação por Efeito Joule) (FIGURA 3) (HADJIPANAYIS *et al.*, 1990; FARIA *et al.*, 2005; CATTANI *et al.*, 2014).

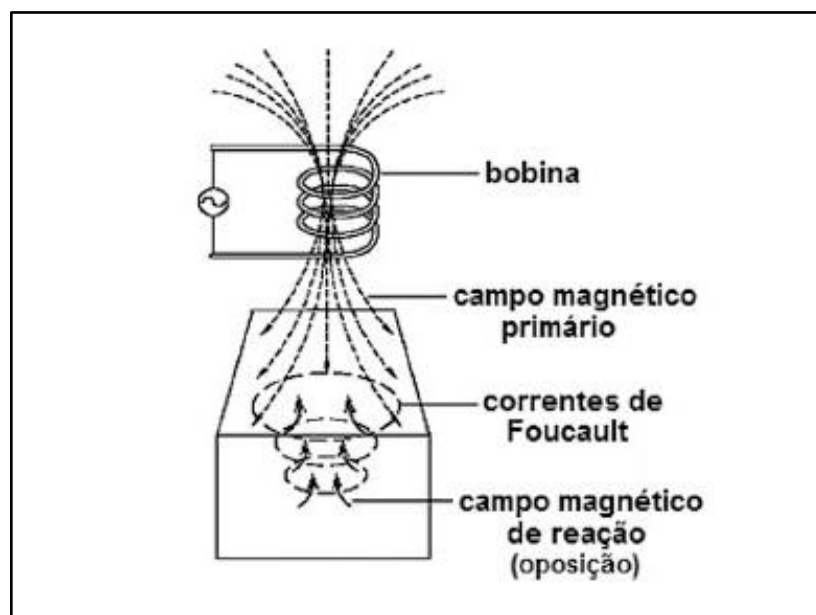
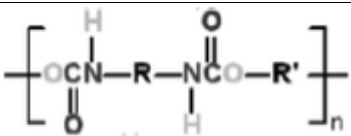
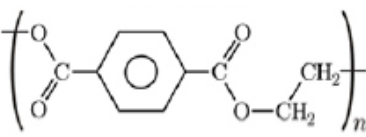
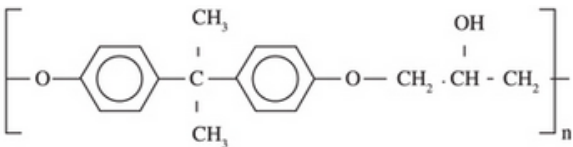
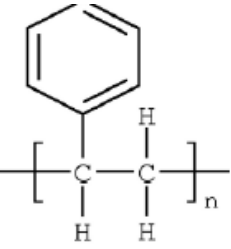
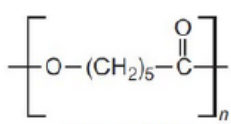


Figura 3: Esquema da magnetização gerada ao campo magnético aplicado. Uma corrente induzida (corrente Foucault) é gerada, sendo a responsável para aquecer o material o suficiente para recuperação da forma (CATTANI *et al.*, 2014)

2.1.2 Estrutura e Propriedades dos PMF

O primeiro relato de PMF é de 1941, nos Estados Unidos, onde Lester e Harold observaram que a resina éster de ácido metacrílico, usada para restauração dentária, recuperava sua forma quando aquecida (VERNON *et al.*, 1941). Desde então, a busca por novos materiais poliméricos que apresentem o mesmo comportamento tem crescido e hoje são diversos tipos, significativamente diferentes em suas composições químicas, que estão sendo investigados (SCALET *et al.*, 2015). Poliuretano, poliéster, epóxi, poliestireno e poli(ϵ -caprolactona), são alguns exemplos (TABELA 1) (MENG *et al.*, 2013).

Tabela 1: PMF com diferentes composições químicas

Polímero	Estrutura	Referência
Poliuretano		CHO <i>et al.</i> , 2005
Poliéster		ZHOU <i>et al.</i> , 2009
Epóxi		PUIG <i>et al.</i> , 2012
Poliestireno		XU <i>et al.</i> , 2010
Poli(ϵ -caprolactona)		PING <i>et al.</i> , 2005

Todo o processo de programação e recuperação de uma forma pode ser dividido em etapas, como esquematizado na FIGURA 4. Primeiramente os polímeros são processados em um determinado formato (Etapa 1). Quando aquecidos acima de uma temperatura, denominada temperatura de transição (T_{trans}), tornam-se maleáveis, podendo ser facilmente deformados (Etapa 2). Com a restrição da deformação estabelecida, são arrefecidos memorizando a forma temporária (Etapa 3). Esta é impedida de voltar mesmo após a remoção das limitações (Etapa 4). Por fim, quando aquecidos novamente recuperam-se, completando assim o que é chamado de ciclo de memória de forma (Etapa 5) (SUN *et al.*, 2012; GALL *et al.*, 2002).

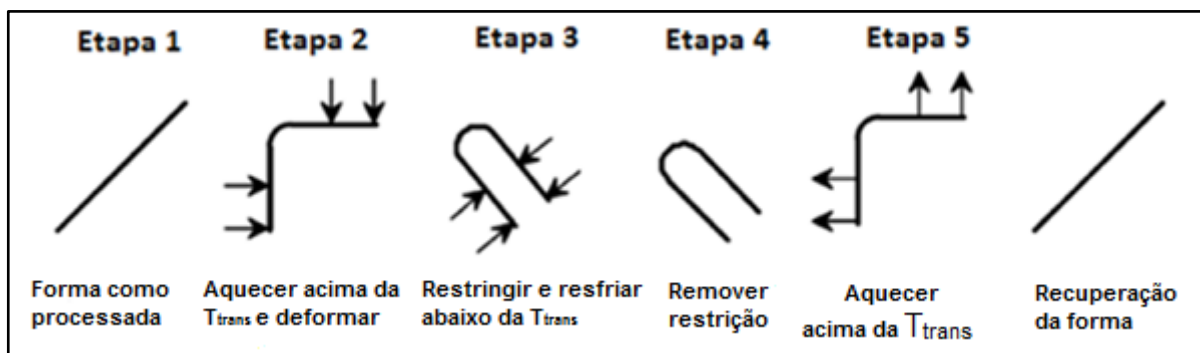


Figura 4: Esquema do ciclo de memória de forma (GALL *et al.*, 2002)

Este comportamento está associado à estrutura molecular do material, formada por ligações cruzadas, que podem ser de natureza química ou física (com regiões cristalinas) (LENG *et al.*, 2009). Esse tipo de estrutura permite obter segmentos alternados e com diferentes propriedades: segmento mole, constituído por cadeias poliméricas lineares ou ramificadas, são responsáveis pelas grandes extensões durante a deformação e, segmento rígido, constituído por pontos de fixação ou cristais, não permitem uma deformação permanente, sendo responsável pela reversibilidade do alongamento (FIGURA 5a; LENG *et al.*, 2009).

O mecanismo do EMF é representado na FIGURA 5b. À temperatura ambiente o polímero é um sólido rígido. Com o seu aquecimento (acima da T_{trans}) há um decréscimo do módulo de elasticidade, o que permite liberdade rotacional das ligações entre os átomos da cadeia do segmento mole e, conseqüentemente, uma deformação elástica, tendo o auxílio de uma força externa. Ao serem esfriados, o módulo de elasticidade aumenta, tornando-os rígido novamente e sem forças para

se recuperarem. No reaquecimento da amostra, a energia elástica armazenada durante a deformação é liberada como força motriz, fazendo com que alcance um equilíbrio termodinâmico e recupere a forma original instantaneamente (CALLISTER *et al.*, 2012; LENDLEIN *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2007).

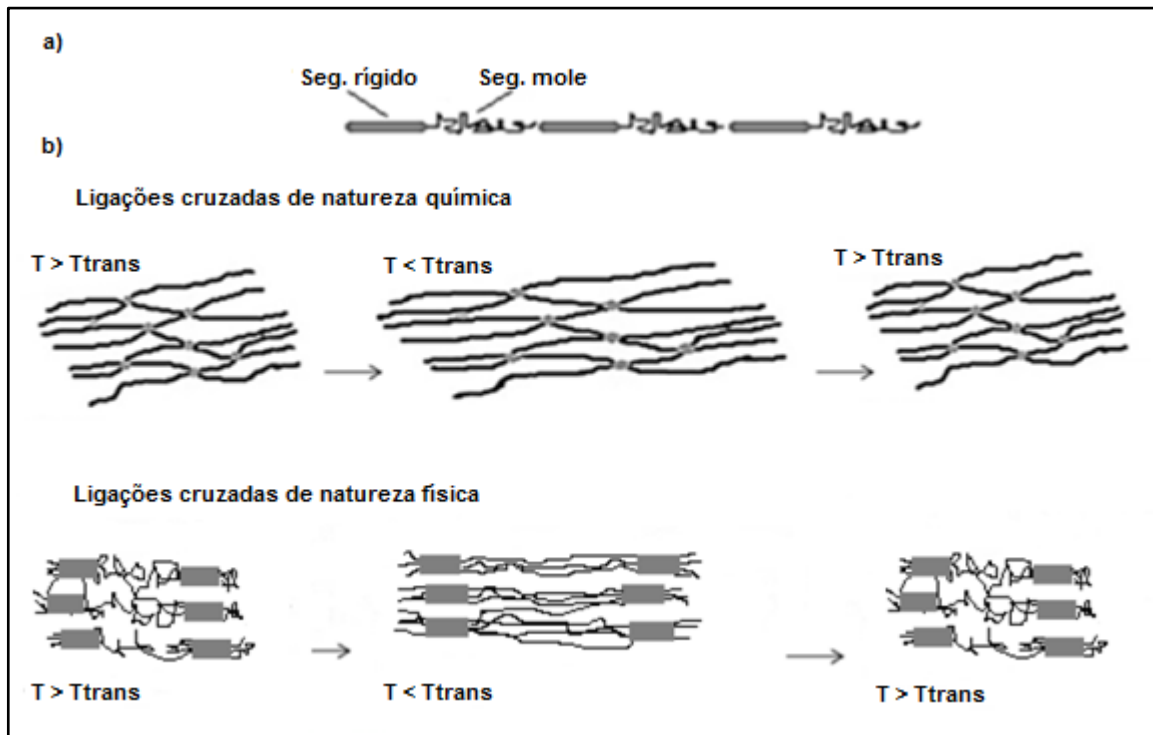


Figura 5: Comportamento de memória de forma: (a) Segmento rígido e mole presente na estrutura de um PMF e (b) Mecanismo do EMF

(Modificada de LIU *et al.*, 2007)

Polímeros que não possuem uma estrutura adequada para esta finalidade, podem ser modificados através da exposição à radiação ionizante (FIGURA 6a) ou adição de agentes de reticulação durante a polimerização, como mostrado na FIGURA 6b, onde um dimetacrilato passa a apresentar uma estrutura reticulada, com a adição de metil metacrilato (LENDLEIN *et al.*, 2002).

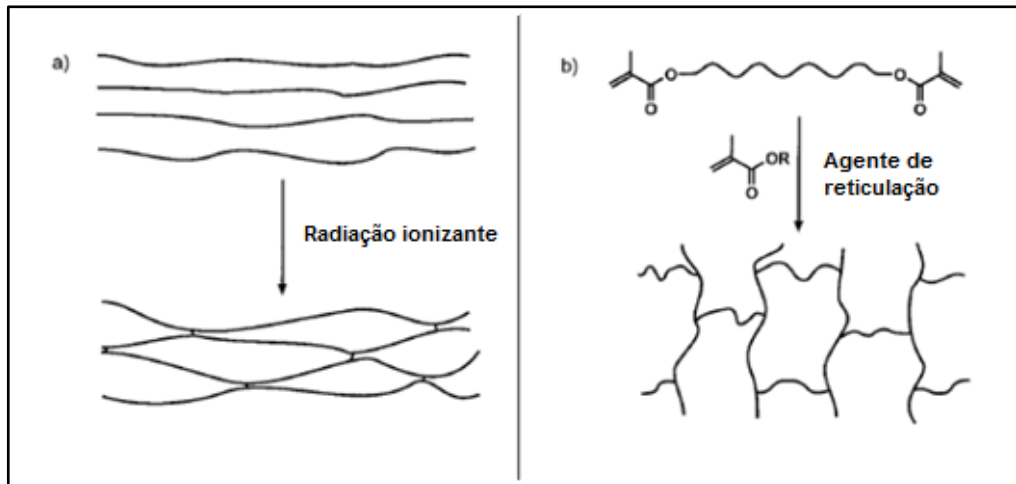


Figura 6: Reticulação de polímero através da (a) exposição à radiação e da (b) adição de agentes de reticulação durante a polimerização (LENDLEIN *et al.*, 2002)

Liu e colaboradores (2007) classificaram os PMF de acordo com suas arquiteturas, temperaturas de transição e natureza. Através do comportamento dinâmico-mecânico, foram divididos em quatro diferentes categorias: termofixos ($T_{trans} = T_g$), borrachas semicristalinas ($T_{trans} = T_f$), termoplásticos amorfos ($T_{trans} = T_g$) e copolímeros em bloco semi-cristalinos ($T_{trans} = T_f$) (FIGURA 7). A partir da curva tensão-deformação alcançada, o módulo de elasticidade foi determinado, refletindo a resistência do material quando submetido a uma carga mecânica externa.

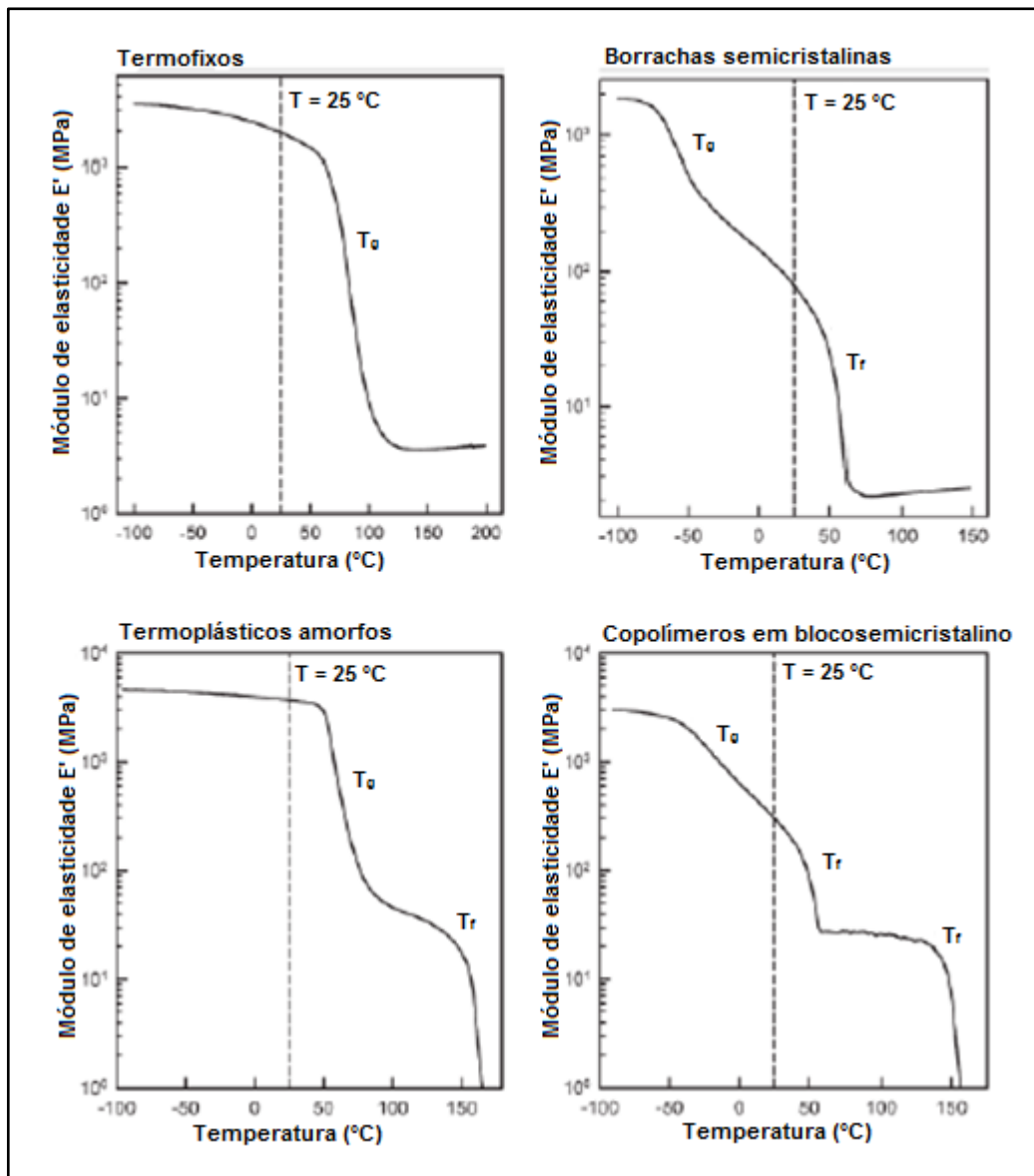


Figura 7: Caracterização dos PMF de acordo com o comportamento dinâmico-mecânico. A uma pequena deformação oscilatória a 1 Hz, o módulo de armazenamento à tração em função da temperatura foi traçado (LIU *et al.*, 2007)

Dentre as categorias citadas, os polímeros termorrígidos são os que apresentam melhores propriedades de memória de forma, devido ao elevado módulo de elasticidade à temperatura ambiente e alta deformação quando aquecidos. Essas características são resultado da excelente estabilidade dimensional que possuem o que resulta em uma maior estabilidade termomecânicas (CALLISTER *et al.*, 2012; ROUSSEAU, 2008).

2.1.3 Comportamento térmico e magnético de Nanopartículas de Magnetita (NM)

De todos os materiais ferro e ferrimagnéticos usados para se obter o EMF por indução eletromagnética, a magnetita, um mineral de composição Fe_3O_4 , tem sido preferida por suas propriedades magnéticas e capacidade de gerar calor, além de sua elevada condutividade ($4,61 \lambda$ (W.m .K-1); FOWLER, 1990) e difusividade térmica, mostrando excelentes resultados (RAZZAQ *et al.*, 2007). Além disso, não são tóxicas, podem ser sintetizadas em diferentes tamanhos e cristalinidades, sendo excelentes para aplicações médicas (SCHMIDT, 2006).

Para alcançar um bom resultado de memória de forma por este método é essencial uma quantidade adequada de nanopartículas (o suficiente para gerar o aquecimento) e de uma distribuição homogênea, a fim de que o polímero se aqueça e recupere a forma por igual (BUCKLEY *et al.*, 2006). No entanto, devido à interação intermolecular (força de van der Waals) e a atração magnética existente, essas tendem a se aglomerar provocando a desestabilização do sistema (MOHR *et al.*, 2006). Este fato pode ser contornado através da adição de um surfactante, o qual possui em sua estrutura duas regiões características: uma hidrofílica que reveste a superfície das nanopartículas, não permitindo que se aglomerem e a outra hidrofóbica, que interage com o polímero permitindo obter uma distribuição homogênea (FIGURA 8) (GARCIA-CERDA *et al.*, 2003).

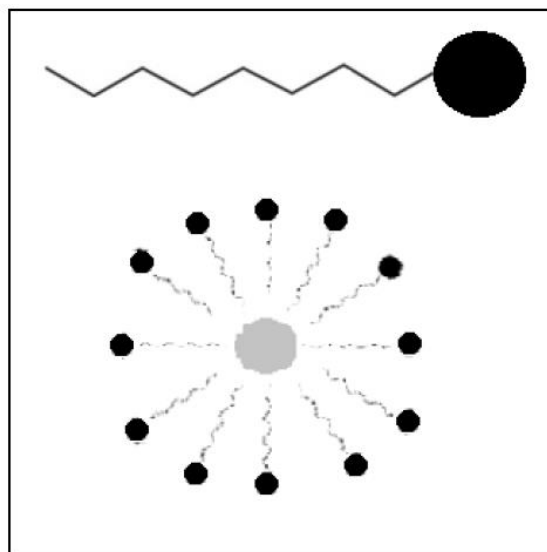


Figura 8: Estrutura de um surfactante e representação de como reveste as nanopartículas de magnetita (Modificada de GARCIA-CERDA *et al.*, 2003)

Puig e colaboradores (2012) utilizaram nanopartículas de magnetita misturadas com 8% em volume de ácido oleico em um sistema epóxi, com base em éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), conseguindo obter um solvente reativo e eficaz para uma dispersão homogênea (FIGURA 9).

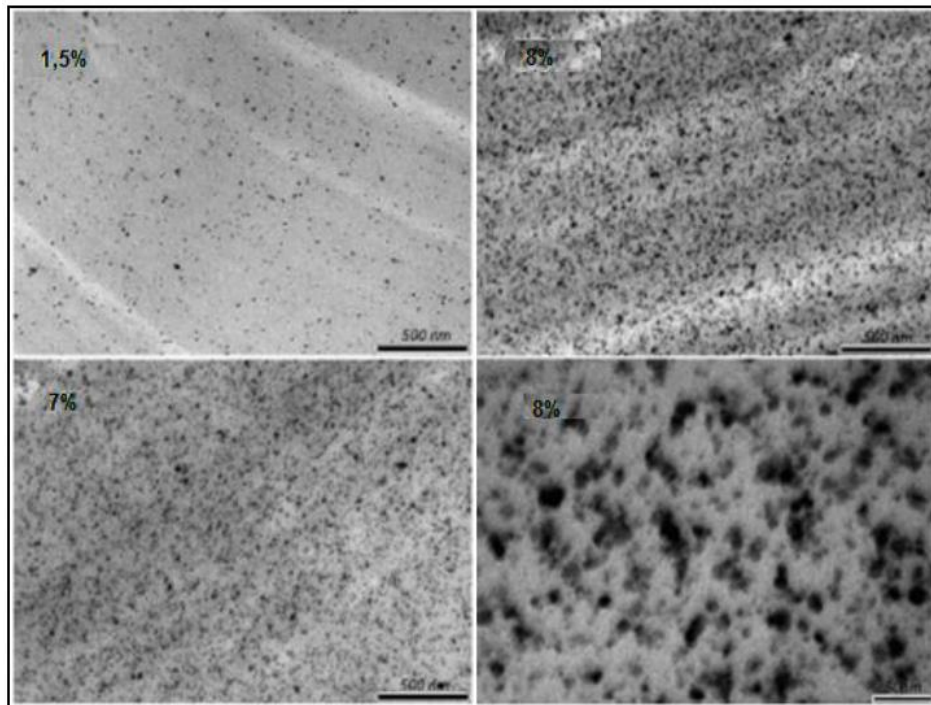


Figura 9: MET de cortes ultrafinos de nanocompósitos com porcentagens (m/m) de nanopartículas de magnetita (PUIG *et al.*, 2012)

MOHR e seus colaboradores (2006) utilizaram nanopartículas de magnetita embebidas numa matriz de sílica, que melhora a compatibilidade entre os dois componentes do compósito e não permite aglomerações (FIGURA 10).

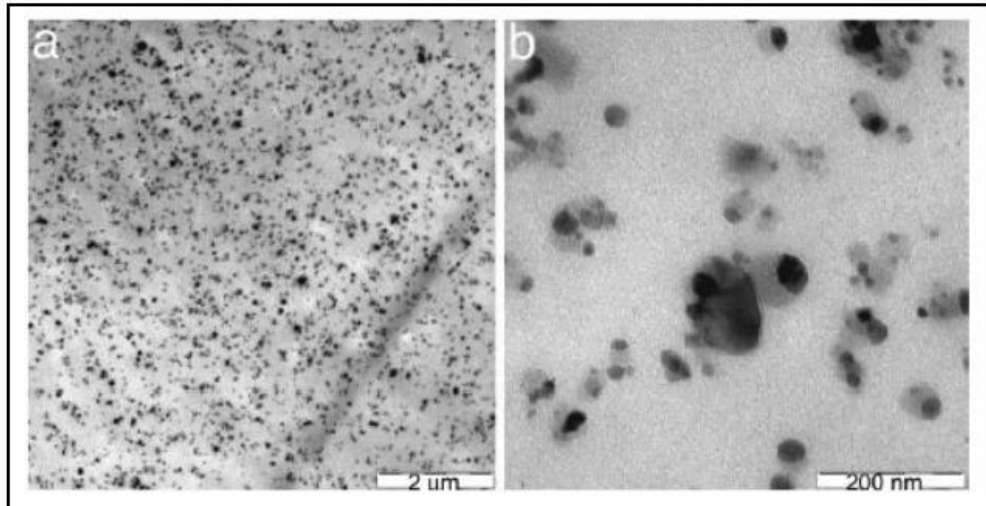


Figura 10: MET de uma matriz polimérica contendo 10% em peso de partículas magnéticas embebidas numa matriz de sílica (MOHR *et al.*, 2006)

O tamanho das nanopartículas influencia muito em suas características finais. Weidenfeller e colaboradores (2012), em um estudo sobre poliuretano com memória de forma, incorporados por partículas magnéticas, observaram que quanto menor o diâmetro das nanopartículas de magnetita, maior era a difusividade térmica (FIGURA 11). Yu e colaboradores (2013) realizaram um estudo sobre a influência do tamanho das mesmas em relação ao EMF por indução eletromagnética e concluíram que, partículas de tamanho nanométrico ou micrómetro, permitem alcançar um aquecimento mais rápido e, conseqüentemente, uma recuperação da forma também mais rápida (FIGURA 12). Puig e colaboradores (2012) estudaram o comportamento de um compósito polimérico com memória de forma, utilizando nanopartículas de magnetita com um tamanho que permite considerá-las como superparamagnéticas.

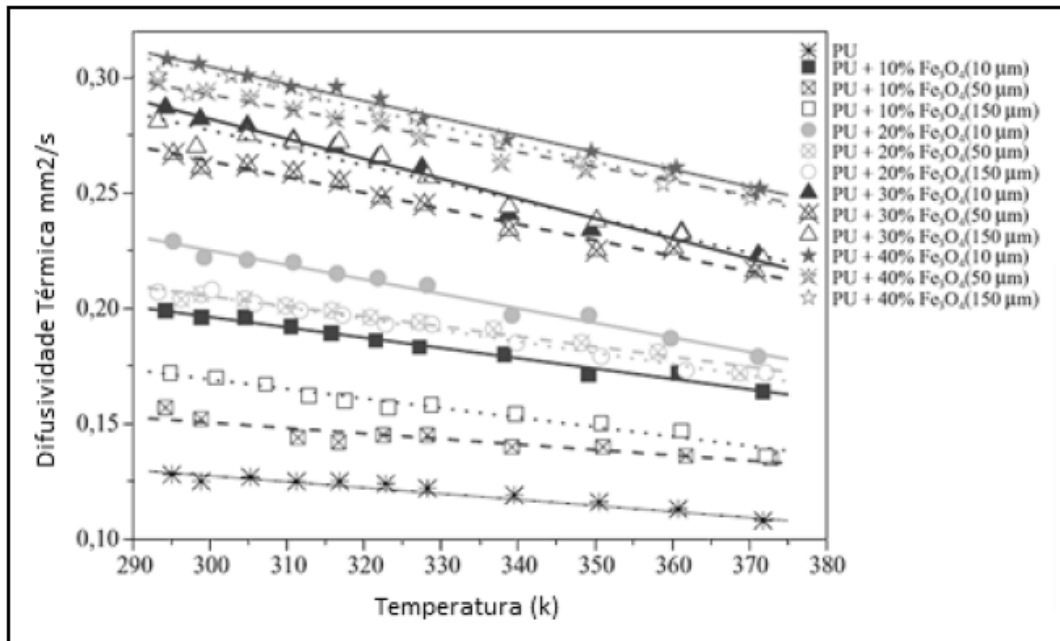


Figura 11: Difusividade térmica de um poliuretano com memória de forma, preenchido com nanopartículas de magnetita de diferentes tamanhos (10μm, 50μm e 150μm) e frações em volume (0%, 10%, 20%, 30% e 40%) (WEIDENFELLER *et al.*, 2012)

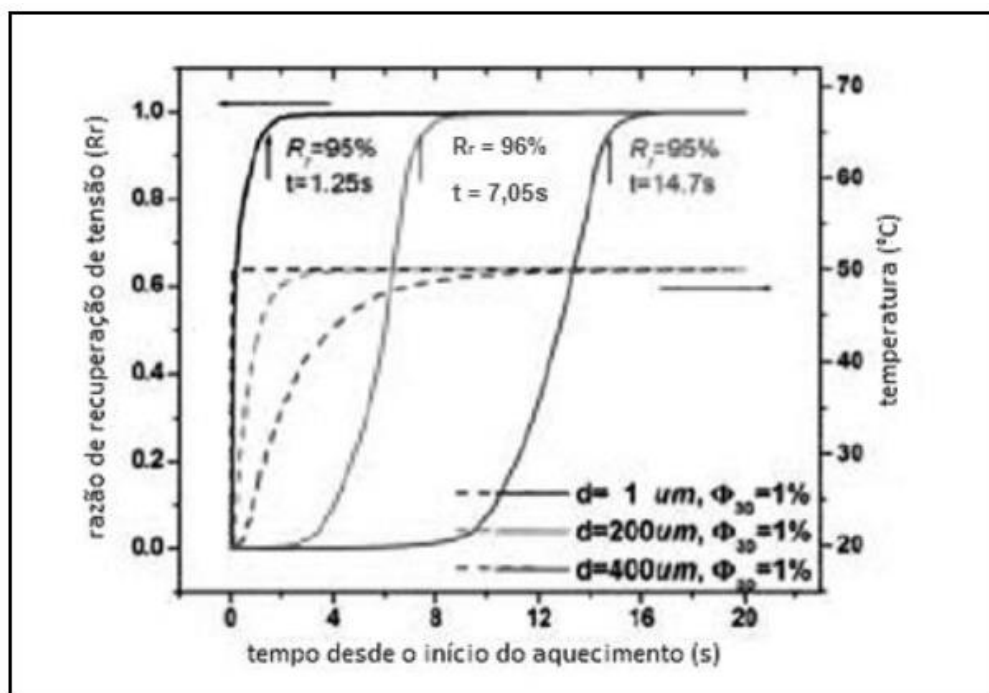


Figura 12: Taxa de recuperação de tensão com a evolução da temperatura do PMF reforçado por nanopartículas magnéticas de tamanhos diferentes (YU *et al.*, 2013)

Materiais ferro e ferrimagnéticos são caracterizados por apresentarem histerese, isto é, capacidade de manter suas propriedades mesmo na ausência do

estímulo que as originou (magnetização mesmo após a remoção do campo magnético) (FARIA *et al.*, 2005; GARCIA-CERDA *et al.*, 2003). Porém, a diminuição do diâmetro das nanopartículas, diminui a sua magnetização remanescente, podendo chegar a um ponto crítico, sem apresentar histerese e resultando em um sistema com apenas um domínio (monodomínio), o que origina um comportamento chamado superparamagnetismo. Para estas nanopartículas, a magnetização desaparece quando o campo magnético indutivo é removido, efeito similar ao comportamento paramagnético, porém muito mais intenso (FIGURA 13; YU *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2012).

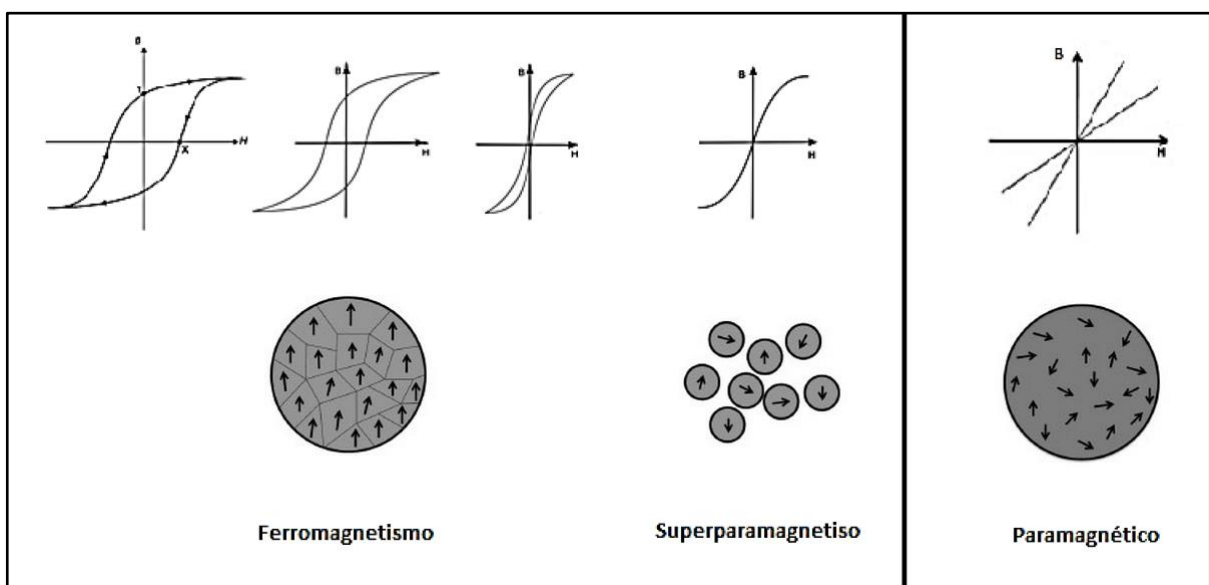


Figura 13: Modelo de diferentes comportamentos magnéticos
(Modificada de MARTINS *et al.*, 2012)

Além de serem úteis para se obter o EMF por indução eletromagnética, as nanopartículas de magnetita, podem também influenciar nas propriedades do polímero. Weidenfeller e colaboradores (2012), também observaram que a difusividade e a condutividade térmica aumentam com a incorporação de magnetita e, com o aumento de seu volume (FIGURA 11 e FIGURA 14).

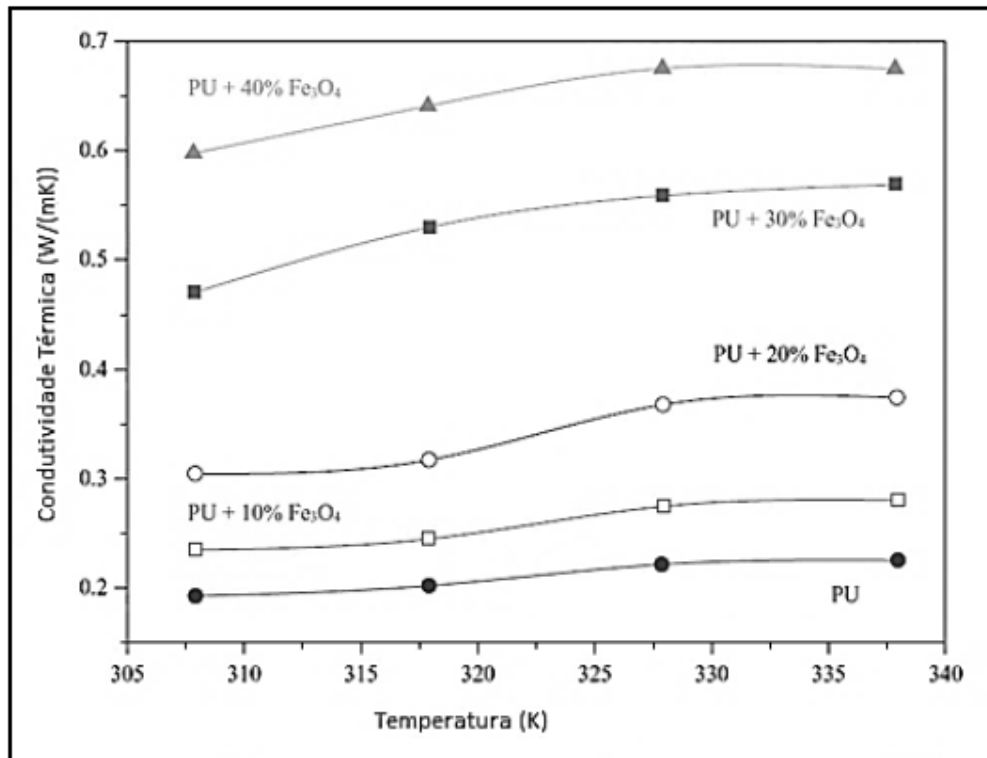


Figura 14: Relação da temperatura com a condutividade térmica de poliuretano com memória de forma, preenchido com diferentes volumes de magnetita (0%, 10%, 20%, 30% e 40%). As partículas de magnetita possuem tamanho médio de $10\mu\text{m}$. Os símbolos representam valores de medição enquanto as linhas são ajustes (WEIDENFELLER *et al.*, 2012)

2.2 Resinas Epoxídicas com Memória de Forma

As resinas epóxi, também conhecidas como resinas epoxídicas, são os polímeros que mais se destacam entre os termorrígidos com memória de forma, devido a seus excelentes desempenhos, apresentando taxa de fixação e recuperação da forma de 95 a 100% e, elevada resistência química (ROUSSEAU, 2008; KUMAR *et al.*, 2012).

Suas propriedades surgem após o processo de cura, que consiste na reação entre anéis epóxi (FIGURA 15), presentes em suas estruturas, com outros compostos químicos, tais como aminas, anidridos ou poliamidas, formando ligações cruzadas e um sistema tridimensional. Além de uma mudança em suas propriedades químicas, o material deixa de ser um líquido viscoso e passa a ser um sólido vítreo (MENEZES *et al.*, 2004).

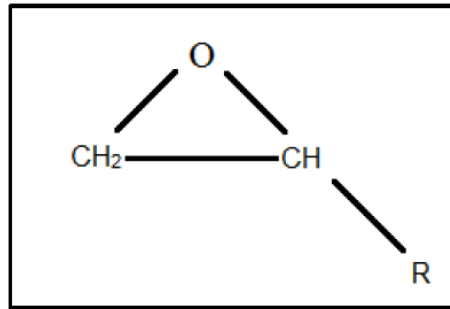


Figura 15: Anel epóxi

Dependendo do processo de cura, da proporção resina/endurecedor, tempo e temperatura de preparo, é possível obter diversos sistemas epóxi, com diferentes características térmicas, mecânicas e físicas. O número de locais reativos na estrutura e a distância entre eles também influenciam muito nas propriedades do material. Quanto menor a quantidade e maior a distância de um local reativo do outro, mais macio e flexível será o material. Porém, com uma maior quantidade e proximidade entre eles, maior a rigidez e fragilidade (AMARAL *et al.*, 2013; MENEZES *et al.*, 2004).

Dentre os compostos químicos utilizados como endurecedores, as aminas são muito utilizadas, devido à sua elevada reatividade, que permite uma cura rápida. Além disso, são de baixo custo e de fácil manipulação (Tabela 2; GONZÁLEZ-GARCIA *et al.*, 2005).

Kumar e colaboradores (2012) realizaram um estudo sobre o desempenho do EMF em resinas epóxi, processadas por diferentes métodos e curadas com diferentes agentes de cura. Por meio desse, observaram que a recuperação da forma e fixação da mesma é de 100% para quase todas as formulações e que a temperatura de transição varia de acordo com cada sistema e método de preparo.

Tabela 2: Algumas aminas usadas na cura de resinas epóxi
(GONZÁLES-GARCIA *et al.*, 2005)

Estrutura	Aminas
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Dietilenotriamina (DETA)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Trietilenotetramina (TETA)
$[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}]_3-\text{NH}_2$	Tris-(2-aminoetil)amina (TAEA)
	4,4'-aminoetilpiperazina (4,4'AEP)
	Dietilenodiaminopiperazina (DEDAP)
	0,0'-Bis (2-aminopropil) polipropileno glicol (Jefamina D230)

2.2.1 Epóxi do tipo Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA)

A resina do tipo Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA), sintetizada a partir da reação entre epícloridrina e bisfenol A, como mostrada na FIGURA 16, foi à primeira resina epóxi a ser sintetizada e é a mais utilizada para formação de compósitos, por ser de fácil processamento e por apresentarem excelente resistência termomecânicas, quando curadas (DART *et al.*, 2004; NASSEH, 2007).

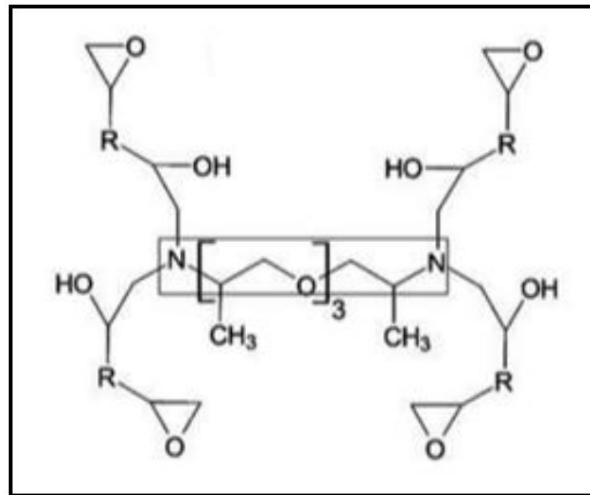


Figura 17: Estrutura da resina epóxi DGEBA curada com a amina alifática Jefamina D230
(AMARAL *et al.*, 2013)

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

- a) Resina epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)
Fornecido pela Dow Química S/A; nome comercial: DER 331
Densidade: 1,16 g/ml, massa molar: 340,41 g/mol
- b) 0,0'-Bis (2-aminopropil) polipropileno glicol (Jefamina D230)
Fornecida pelo Fluka
Densidade: 0,95 g/ml, massa molar: 230 g/mol

3.2 Fluxograma das etapas para a formulação e caracterização dos sistemas epoxídicos DGEBA-D230/NM

Foi elaborado um fluxograma (FIGURA 18) descrevendo as etapas que foram realizadas durante a formulação e caracterização dos sistemas DGEBA-D230/NM, para melhor entendimento.

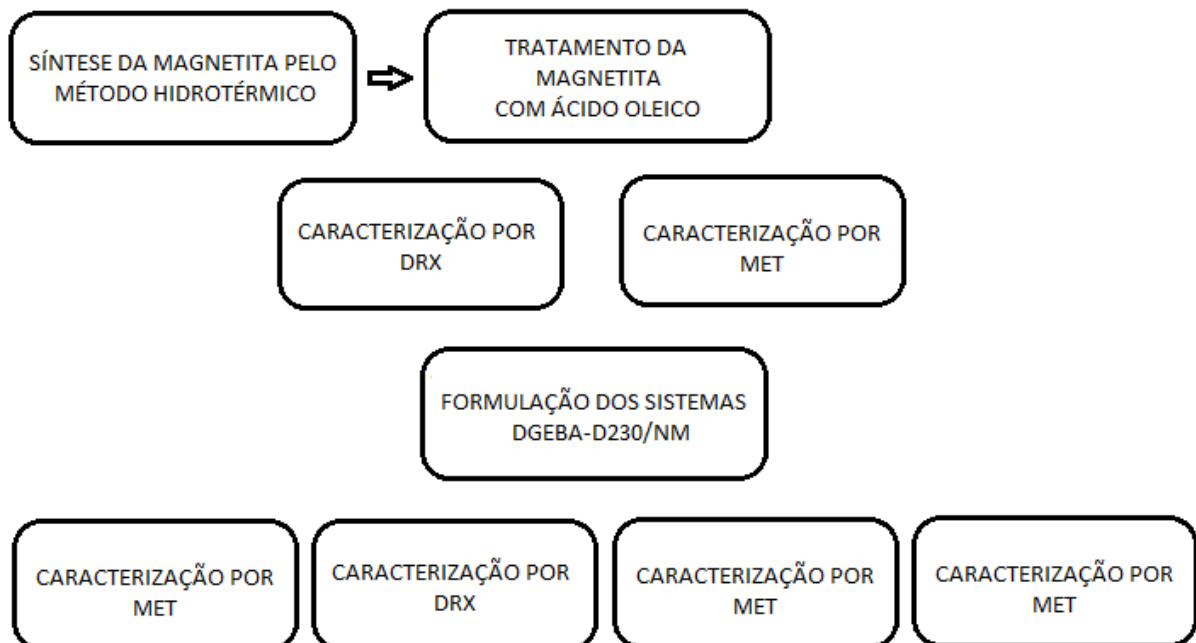


Figura 18: Fluxograma referente às etapas de formulação e caracterização dos sistemas DGEBA-D230/NM

3.3 Características das nanopartículas de magnetita

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, adaptado da metodologia feita por Li e seus colaboradores (2008) e Chen e colaboradores (2009), a fim de se obter nanopartículas com tamanhos uniformes e adequados para apresentarem o comportamento superparamagnético (< 20 nm). Além disso, que pudessem influenciar no EMF, conseguindo uma resposta mais rápida e eficaz, quando incorporadas em um compósito polimérico.

Chen e colaboradores (2009) sintetizaram a magnetita pelo método hidrotérmico, afirmando ser um procedimento simples, de baixo custo e inofensivo, onde foi possível obter nanopartículas altamente cristalinas, com boa dispersidade e comportamento superparamagnético.

O procedimento neste trabalho foi realizado em uma autoclave (FIGURA 19), utilizando um meio aquoso de sais de ferro, uma base de hidróxido de amônia (NH_4OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante. Depois de prontas, as nanopartículas foram lavadas e armazenadas com álcool etílico.



Figura 19: Autoclave utilizada para a síntese da magnetita

A fim de se obter uma boa dispersão na matriz polimérica, evitando aglomerações e melhorando a adesão com o polímero, a magnetita foi posteriormente estabilizada com ácido oleico (surfactante). Este procedimento foi realizado no reator IKA-250 (FIGURA 20), presente no laboratório de materiais

poliméricos do LAMAV, usando uma agitação contínua (130 rpm), atmosfera inerte ($N_{2(g)}$) e temperatura igual a 82 °C.



Figura 20: Reator IKA-250 usado para estabilizar a magnetita com ácido oleico

O excesso de álcool etílico usado para o armazenamento das nanopartículas foi retirado e as mesmas foram transferidas para o recipiente do equipamento, juntamente com 200 ml de água deionizada pré-fervida. O ácido então foi gotejado lentamente e misturado por mais 20 min. Após este processo foi retirado o excesso de surfactante, depois de sedimentação-decantação e, posterior, lavado e armazenado com álcool etílico novamente.

3.4 Formulação dos sistemas epoxídicos DGEBA-D230/NM

Compósitos, utilizando como matriz a resina epóxi, com estrutura apropriada para apresentar o efeito de memória de forma quando submetidos a um determinado aquecimento, foram preparados a partir da resina epoxídica DGEBA DER 331, com um grau de entrecruzamento controlado pela adição da amina alifática Jefamina

D230 (endurecedor) e, diferentes frações de massa (0%, 2%, 4% e 6% m/m) de nanopartículas de magnetita, com comportamento superparamagnético, estabilizadas com ácido oleico.

Três razões de resina/endurecedor foram analisadas (TABELA 3): formulação na razão estequiométrica equivalente epóxi-equivalente amina (1:1), formulação com excesso de resina (1:0,7) e formulação com excesso de endurecedor (1:1,3). A quantidade em gramas de cada proporção foi calculada a partir da massa de Hidrogênio-amina do epóxi (187,3 g/eq) e da amina (59,9 g/eq), valores obtidos através de titulação potenciométrica.

Tabela 3: Formulações analisadas

DGEBA	Jefamina D230	Magnetita (% m/m)
1	1	0
1	1	2
1	1	4
1	1	6
1	0,7	0
1	0,7	2
1	0,7	4
1	0,7	6
1	1,3	0
1	1,3	2
1	1,3	4
1	1,3	6

A magnetita armazenada no álcool etílico foi dividida em pequenos béqueres (20 ml) de acordo com as concentrações e formulações escolhidas (2, 4 e 6% NM). Para isso, uma pequena amostra foi depositada no porta amostra de uma termobalança da Mettler Toledo, modelo HR73 Hologen Moisture Analyzer, onde foi submetida a aquecimento de 80 °C para a evaporação do álcool etílico. Com a perda de massa obtida durante o procedimento foi possível determinar a massa de

magnetita em um determinado volume e assim, pesá-la e dividi-la em diferentes recipientes.

Após este procedimento, a resina DGEBA foi desidratada a vácuo (70 mbar) a 100 °C durante 30 min para remover o conteúdo de H₂O e CO₂ presente na resina, evitando assim a evolução de bolhas. Em seguida, foi homogeneizada com as nanopartículas de magnetita por uma vagarosa agitação durante 5 min em um béquer. Feito isso, a amina foi adicionada e misturada por mais 5 min, antes de ser vazada em moldes de silicone, com tamanhos adequados para realizar análises posteriormente (FIGURA 21).



Figura 21: Molde de silicone utilizado no preparo dos corpos de prova

O número de corpos de prova para cada formulação e suas medidas estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4: Número de corpos de prova e as suas medidas

Número de Peças	Medidas
3	100mm x 15mm x 3mm (r = 4,5)
1	70mm x 5mm x 3mm

A polimerização foi executada após 24h, a 90 °C durante 3h e a 130 °C durante mais 3h, a fim de conseguir uma conversão total, obtendo assim, uma rede que apresente melhores propriedades mecânicas.

3.5 Caracterização das nanopartículas de magnetita

3.5.1 Difração de raio X (DRX)

Esta análise foi realizada para determinar o grau de cristalinidade da magnetita, além do tipo de rede cristalina, o tamanho médio das nanopartículas e a presença de impurezas. O tamanho médio foi calculado através da Equação de Scherrer (Equação 1).

$$D = K \lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

D = o tamanho médio do cristalito;

K = a constante referente à forma das partículas (esfera = 0,94);

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,541 Å);

β = largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade;

θ = ângulo de difração.

O procedimento foi feito em um Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, presente no setor de análise de DRX do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

Uma amostra da magnetita seca foi utilizada. As varreduras foram realizadas sob radiação de CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), a uma tensão de 40kv, corrente de filamento de 30mA, ângulo de difração $2\theta = 10 - 90^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta análise foi realizada com o intuito de analisar a forma e o tamanho das nanopartículas de magnetita. Para isso, o Microscópio Eletrônico de Transmissão ZEISS, modelo 900, presente na Unidade de Microscopia do Centro de Biociência e Biotecnologia (UENF) foi utilizado, operando em uma voltagem de aceleração de 50kv.

Uma pequena amostra de magnetita molhada foi diluída em álcool etílico e posterior, gotejada em uma pequena grelha adequada para ser levada ao equipamento e analisada depois de seca.

3.6 Caracterização dos compósitos DGEBA-D230/NM

3.6.1 Determinação da carga no sistema DGEBA-D230/NM

Foi realizada a análise inicialmente com o auxílio da técnica termogravimétrica (TGA) para determinar a carga de magnetita presente nos mesmos e a estabilidade térmica do compósito.

As medições foram feitas utilizando amostras de aproximadamente 10 mg, em uma termobalança, com o auxílio do sistema TGA Q5000 da TA Instruments, com sensibilidade de 0,1 µg, faixa de temperatura entre 30 a 930 °C e taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio (mL/min).

Após isto, foram selecionadas amostras de aproximadamente 1,5 g, queimadas em um forno do tipo mufla, modelo 7000 da FDG equipamentos. Essas foram depositadas dentro de pequenos cadinhos de porcelana (50 mL), individualmente, pesadas, tampadas e levadas ao forno a uma temperatura de 750°C, durante 1h, até a degradação total.

3.6.2 Ensaio de tração

Esta análise foi realizada para determinar a resistência à tração dos compósitos DGEBA-D230/NM e a influência das diferentes concentrações de carga de magnetita e endurecedor nos mesmos.

Corpos de prova tendo dimensões padronizadas de acordo com a norma ASTM D638 da *American Society for Testing of Tetni pae for tsting* (norma para ensaio de tração em plásticos), foram preparados (FIGURA 22). Cada amostra foi submetida a um esforço crescente na direção axial, à temperatura ambiente, até se romperem, com taxa de deformação de 1mm/min. Os esforços realizados foram medidos pelo próprio equipamento.



Figura 22: Corpo de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D638

Os resultados de tensão máxima de ruptura e módulo elástico, foram obtidos pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\sigma = F/A \quad \text{Equação 2}$$

$$E = \delta/L_0 \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

σ = Tensão máxima de ruptura;

F = Força aplicada;

A = Área da seção transversal do corpo;

E = Módulo elástico;

δ = Variação do comprimento entre dois pontos do corpo de prova;

L_0 = Comprimento inicial.

O equipamento utilizado foi uma Máquina Universal de Ensaio Mecânico (Instron – 5582), disponível no SMMA/LAMAV.

A fração volumétrica de cada sistema foi calculado através da Equação 4 com o intuito de poder relacionar seu valor com as propriedades mecânicas obtidas.

$$\Phi = V_m/V_t \quad \text{Equação 4}$$

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise foi realizada nas amostras com 2 e 6% NM para verificar a morfologia dos compósitos e a dispersão das nanopartículas de magnetita, através de imagens transversais na região de fratura dos corpos de prova, após o ensaio de tração.

O procedimento foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU, modelo SSX 550, disponível no laboratório de metalurgia física do SEPOL/LAMAV.

As amostras foram anteriormente metalizadas, sendo revestidas por uma camada fina de ouro para torna-las condutoras e, conseqüentemente, gerar imagens com boa resolução.

3.6.4 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

Esta análise foi realizada para estudar o comportamento térmico mecânico dos compósitos DGEBA-D230/NM, além de suas relaxações secundárias.

O DMA 2980 multi-frequência da TA Instruments, presente na Unidade de Caracterização Térmica do SEPOL/LAMAV, foi utilizado. A garra utilizada foi de flexão em três pontos. O equipamento operou em uma amplitude de 10 μm , frequência de 1 Hz, força estática de 0,1 N e taxa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta = E''/E'$ foram obtidos a partir de -50 a 150 $^{\circ}\text{C}$.

3.6.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Esta análise foi realizada a fim de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de todos os compósitos, ou seja, a temperatura acima do qual o material se torna maleável, podendo ser deformado e recupera a forma. Além disso, verificar a influencia das diferentes formulações DGEBA-D230/NM.

O processo foi realizado em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC-Q2000, disponível na Unidade de Caracterização Térmica do SEPOL/LAMAV.

As medições foram feitas em atmosfera de nitrogênio, com uma faixa de temperatura de -100 a 160 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.7 Desempenho do Efeito de Memória de Forma (EMF)

O desempenho do efeito de memória de forma dos sistemas DGEBA-D230/NM foi caracterizado por meio de um teste realizado no laboratório de materiais poliméricos do LAMAV. O esquema está ilustrado na FIGURA 23. Cada corpo de prova, após processado, foi colocado em um recipiente com água a 100°C durante cerca de 30 seg., para se tornar maleável. Posteriormente, foi retirado e rapidamente dobrado em um formato de “U”, com um raio de 2 mm, tendo o auxílio de uma peça com a medida desejada. A fixação da mesma ocorreu mergulhando o material ainda restrito em outro recipiente com água, porém à temperatura ambiente (25 °C).

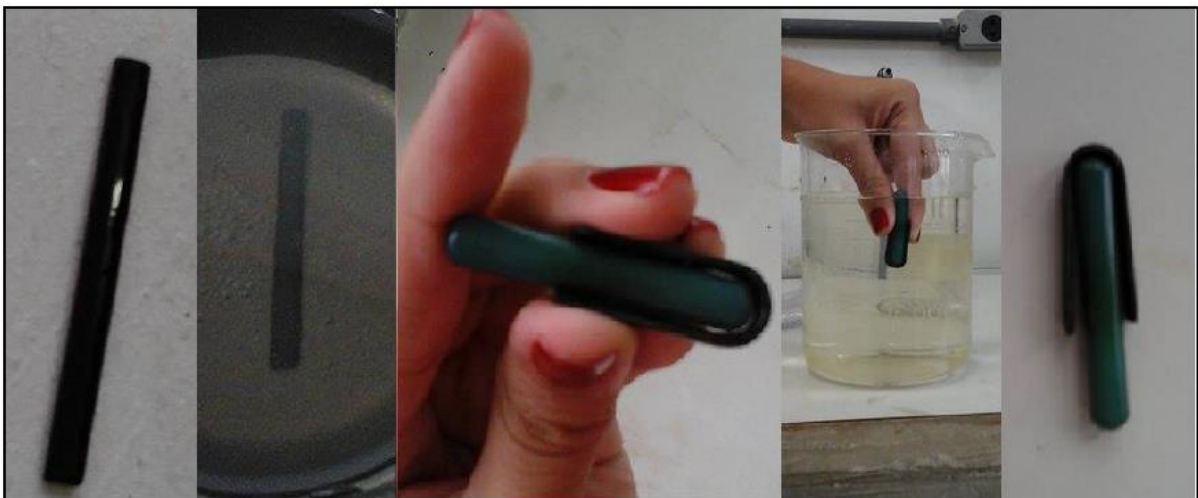


Figura 23: Procedimentos realizados para obtenção da forma temporária

Depois de deformadas e secas, as amostras foram fixadas em pequenas placas de vidro com o auxílio de uma fita dupla face. A recuperação da forma foi obtida colocando as peças, individualmente, em um forno com circulação controlada de ar a 100 °C (mesma temperatura de deformação) durante 5 min. Para auxiliar nas medidas, um transferidor foi adaptado junto a placa de vidro, como mostrado na FIGURA 24.

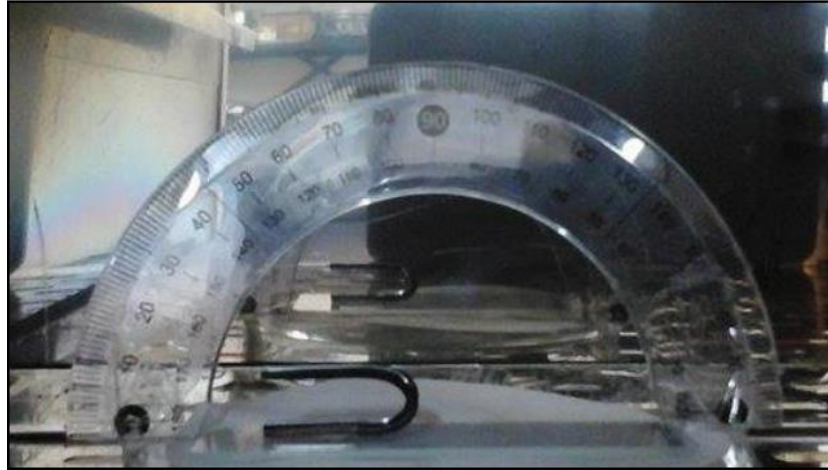


Figura 24: Preparo das amostras para a recuperação da forma

A metodologia utilizada foi baseada na metodologia realizada por Rimdusit e colaboradores (2013), como esquematizado na FIGURA 25, onde é possível medir coordenadas que auxiliam na medida da recuperação da forma.

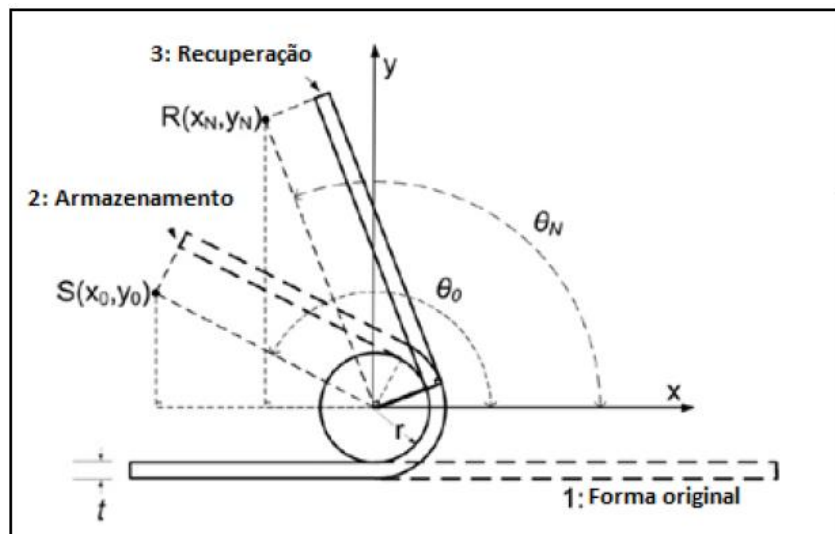


Figura 25: Esquema do teste de memória de forma (RIMDUSIT *et al.*, 2013)

Com a coordenada $S(x_0, y_0)$, foi possível determinar o valor do ângulo de fixação θ_0 , usando a Equação 5:

$$\theta_0 = \text{ArcCot} (x_0 / y_0) \quad \text{Equação 5}$$

$$(N = 1, 2, 3 \dots 0 \leq \theta_N \leq 180^\circ)$$

O ângulo de recuperação da forma foi obtido através da coordenada R (x_N , y_N), utilizando a Equação 6:

$$\theta_N = \text{ArcCot} (x_N / y_N) \quad \text{Equação 6}$$
$$(N = 1, 2, 3 \dots 0 \leq \theta_N \leq 180^\circ)$$

Com o valor dos ângulos obtidos, a taxa da recuperação da forma foi obtida usando a Equação 7:

$$R_N = (\theta_0 - \theta_N / \theta_0) \times 100\% \quad \text{Equação 7}$$
$$(N = 1, 2, 3 \dots)$$

Por meio deste teste, os sistemas DGEBA-D230/NM foram caracterizados de acordo com a capacidade de cada material recuperar a forma, além do tempo de resposta e ciclo de vida, que corresponde ao número de ciclos consecutivos que podem realizar sem apresentar falhas (ROUSSEAU, 2008).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados alcançados durante o decorrer dos experimentos são apresentados e discutidos.

4.1 Caracterização da Magnetita

A magnetita utilizada neste trabalho foi sintetizada pelo método hidrotérmico (Li *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009), a alta pressão (130 atm) e temperatura (160 °C) (Figura 26), fatores que influenciam no tamanho, dispersão e cristalinidade da mesma (SUN *et al.*, 2002). Em meio às condições citadas e usando a água como solvente ocorre o processo de redissolução-reprecipitação, consistindo no aumento da solubilidade das partículas amorfas, precipitadas inicialmente e, a cristalização simultaneamente dos núcleos cristalinos (MOURÃO *et al.*, 2009).

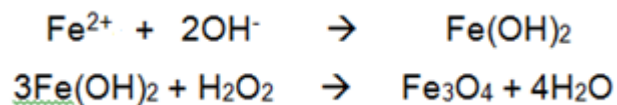


Figura 26: Reação de síntese da magnetita pelo método hidrotérmico (Li *et al.*, 2008)

O óxido sintetizado apresentou cor preta e um comportamento magnético quando se aproximava a um ímã (FIGURA 27).

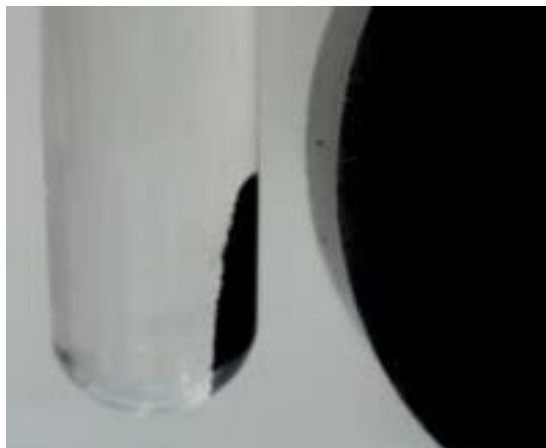


Figura 27: Comportamento do óxido de ferro ao aproximar um ímã

4.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

A identificação do óxido formado, foi realizada com o auxílio da técnica de difração de Raio-x. Os picos identificados correspondem com os da magnetita (Fe_3O_4) (FIGURA 28), segundo a ficha JCPDS (*Power Diffraction File*; PCPDFWIN, 1996) (FIGURA 29), sendo eles (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (444), (642) e (731), as quais estão associadas a uma estrutura cristalina do tipo espinélio invertido com rede Bravais e parâmetro $a = 8,396\text{Å}$, formada por um arranjo cúbico de face centrada, que geram dois sítios de coordenação: a tetraédrica e a octaédrica, como representado na FIGURA 30 (PAULA *et al.*, 2013; CULLITY *et al.*, 2009).

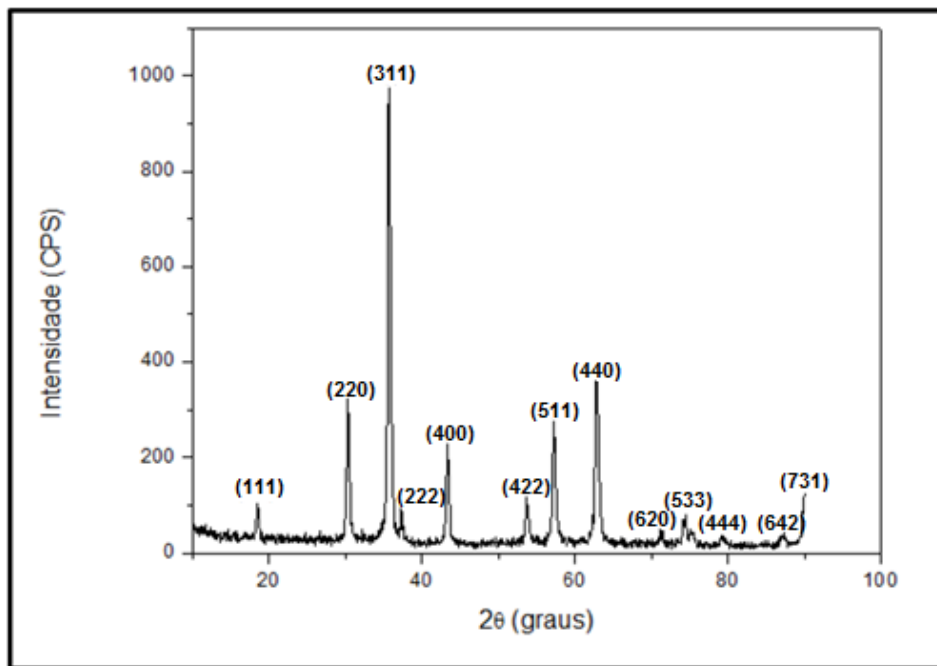


Figura 28: Espectro de DRX da amostra de óxido sintetizada (Fe_3O_4)

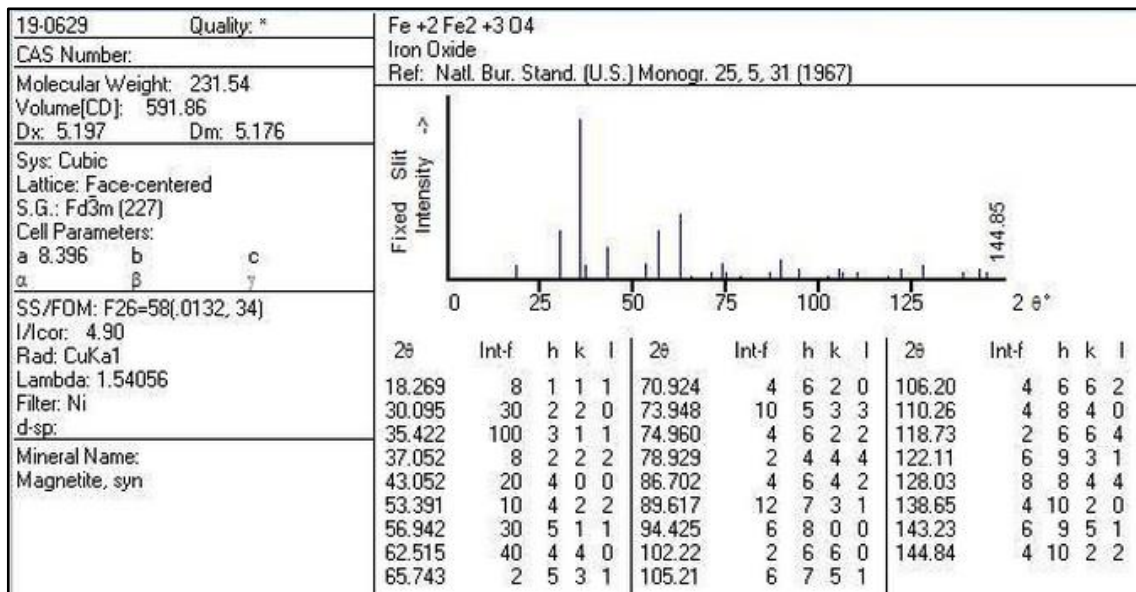


Figura 29: Ficha JCPDS da magnetita (PCPDFWIN, 1996)

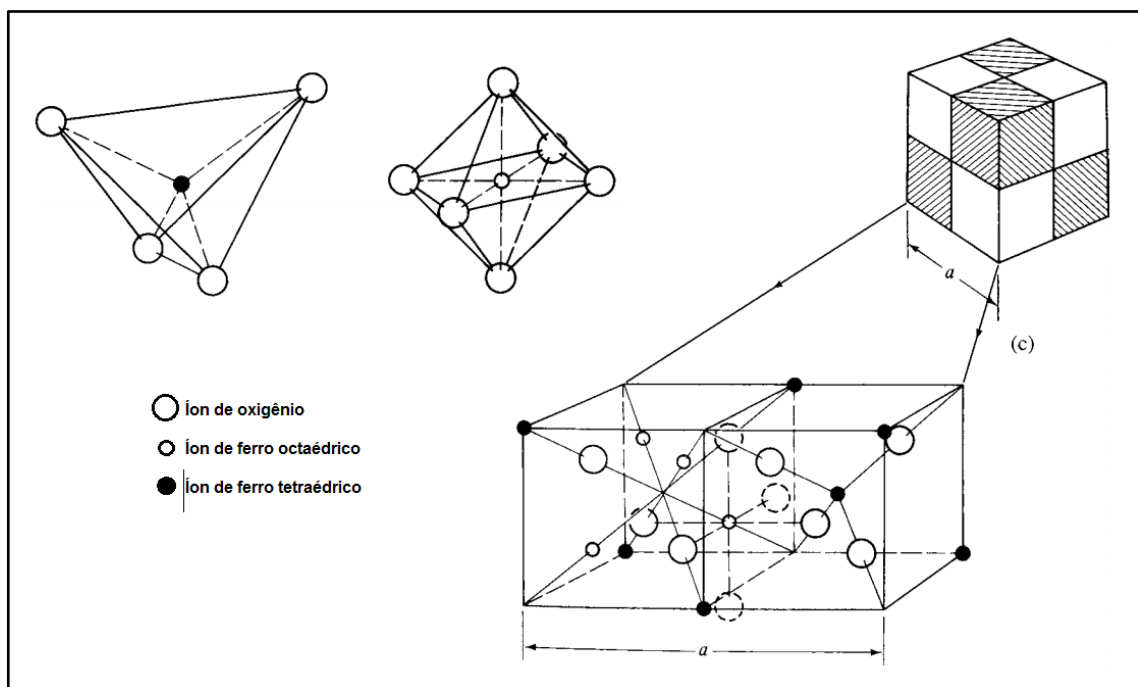


Figura 30: Estrutura cristalina da magnetita (CULLITY *et al.*, 2009)

Os picos observados são relativamente intensos e estreitos, o que indicam uma elevada cristalinidade da magnetita sintetizada. Picos associados a impurezas não foram identificados, porém não se pode afirmar a ausência dos mesmos, pois análises mais precisas são necessárias, como a Espectroscopia de Mossbauer, que avalia os parâmetros hiperfinos que a técnica de DRX não consegue detectar, por serem referentes a partículas muito pequenas ou mal cristalizadas.

Finotelli e colaboradores (2004) não identificaram impurezas em uma amostra de nanomagnetitas analisadas por DRX, porém pela análise de espectroscopia de Mossbauer detectaram a fase goethita, provavelmente pelo fato da grande parte da amostra estar na ordem dos nanômetros.

O tamanho médio dos cristais, calculado com o auxílio da Equação de Scherrer ($D = K\lambda / \beta\cos\theta$) (HOLZWARTH *et al.*, 2011) foi de 19,7 nm. Este tamanho de cristal está na faixa dos monodomínios da magnetita (5 - 20 nm), os quais se caracterizam por apresentar um comportamento superparamagnético (LEE *et al.*, 2005).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Um estudo mais aprofundado foi realizado com o auxílio da MET. Na FIGURA 31 se observa as fases do óxido com um formato esférico e com tamanhos nanométricos. A distribuição de tamanho exibiu uma faixa de distribuição entre 15 – 55 nm, com o máximo localizado a 20 nm, tal valor está na mesma faixa que o encontrado a partir da análise de DRX (19,7 nm), para os cristais que formam a fase cristalina da magnetita.

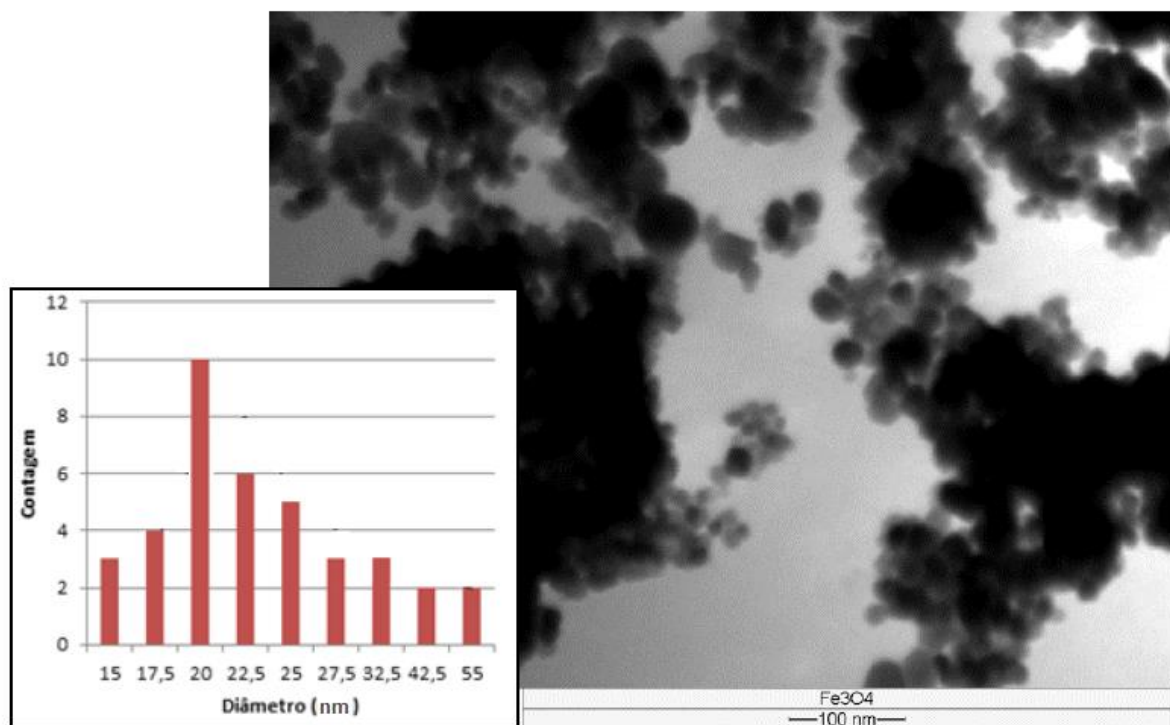


Figura 31: Imagem de MET das partículas de óxido identificadas (Fe₃O₄)

A imagem de MET evidencia a forte tendência de aglomeração das nanopartículas. Zhang e colaboradores (2006), assim como Puig e colaboradores (2012), entre outros, reportaram resultados utilizando o método hidrotérmico, no que a desagregação das nanopartículas tratadas com ácido oleico foi mais efetiva.

As aglomerações encontradas para a magnetita, neste trabalho, provavelmente surgiram antes mesmo do tratamento com o ácido oleico, quando transferidas ao reator juntamente com água deionizada. A presença da água, sem o tratamento com surfactante, as tornaram muito instáveis, pois a distância entre elas é reduzida, aumentando a intensidade da força de van der Waals, favorecendo o aglomeramento (JEYADEVAN *et al.*, 2001).

Jeyadevan e colaboradores (2001) reportaram aglomerados com dimensões de até 200 nm para nanopartículas de magnetita na presença da água.

4.2 Caracterização dos compósitos DGEBA-D230/NM formulados

4.2.1 Composição das formulações DGEBA-D230/NM. Estabilidade térmica

A composição efetiva da nanomagnetita nas formulações foi determinada com o auxílio da técnica termogravimétrica (FIGURAS 32 – 34).

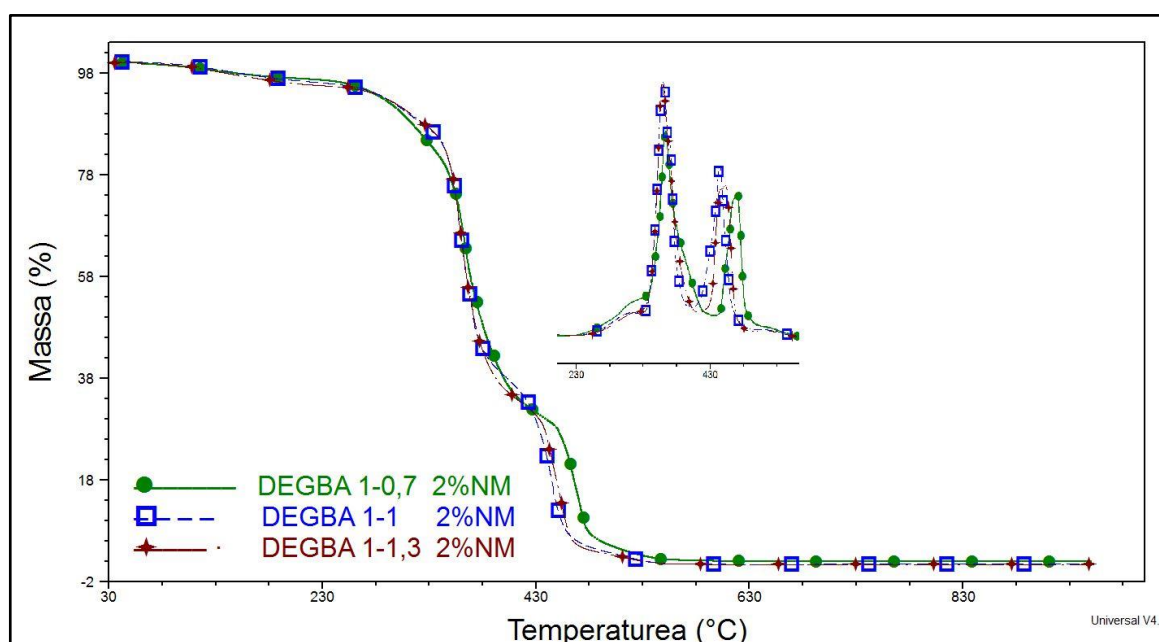


Figura 32: TGA dos compósitos DGEBA-D230 2% NM (teórico)

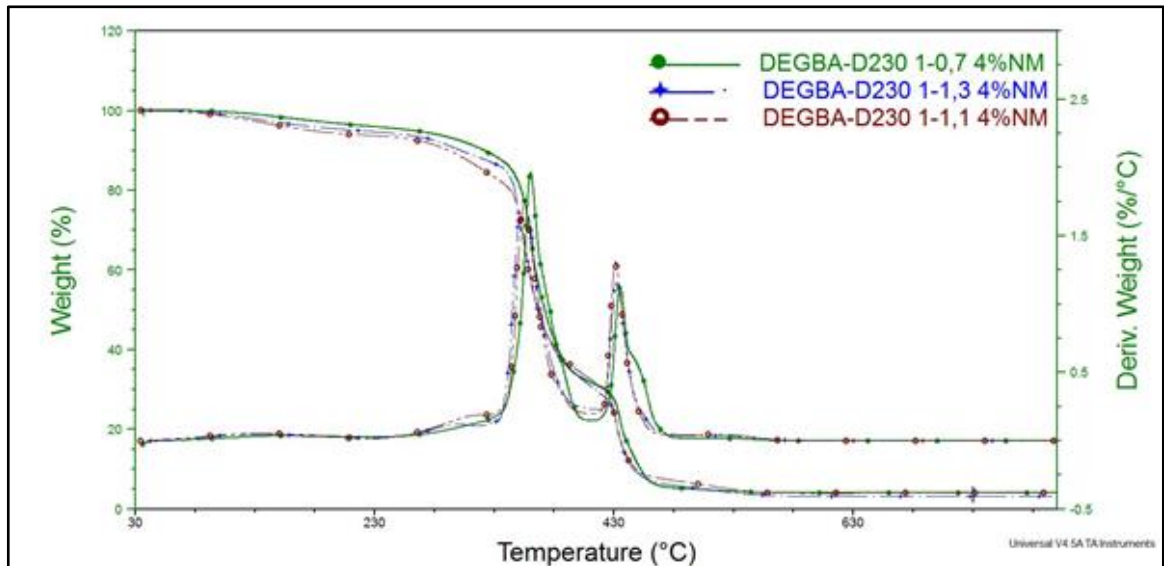


Figura 33: TGA dos compósitos DGEBA-D230 4% NM (teórico)

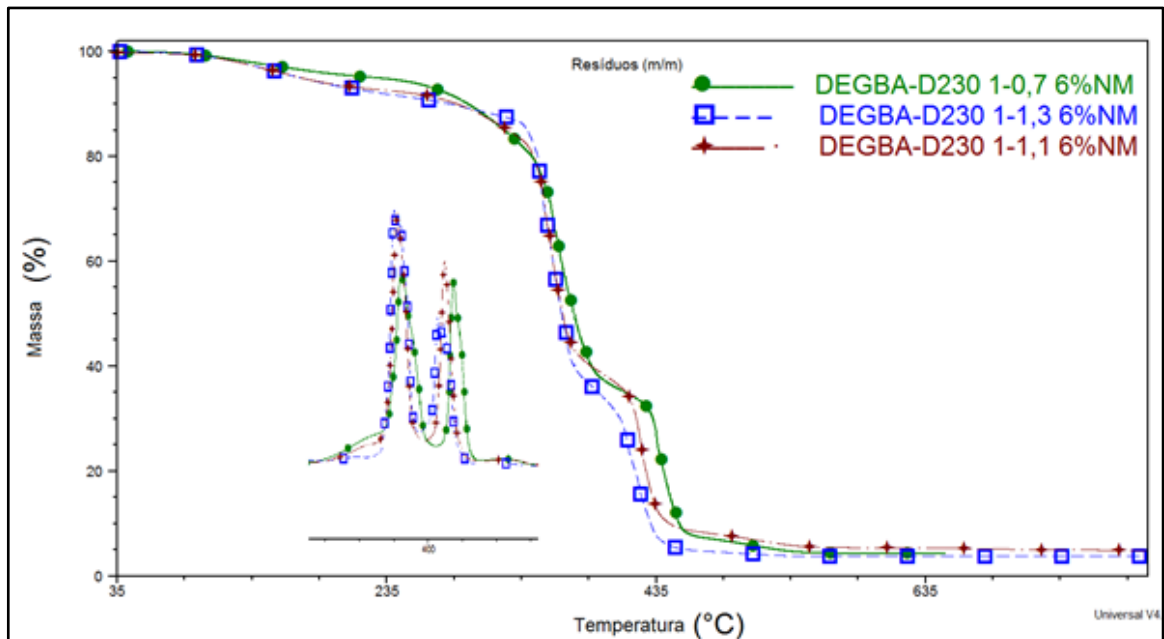


Figura 34: TGA dos compósitos DGEBA-D230 6% NM (teórico)

Em todos os sistemas analisados se observou um perfil de degradação similar, ouve uma perda de massa em três estágios, o primeiro relacionado à presença de solventes e, os dois seguintes, a decomposição de segmentos de cadeia na estrutura reticulada da matriz de resina epóxi.

A carga de magnetita encontrada para cada amostra de compósito está resumida na Tabela 5.

Tabela 5: Carga de magnetita das amostras DGEBA-D230/NM

Formulação	Carga de magnetita		
	Compósitos com 2% NM	Compósitos com 4% NM	Compósitos com 6% NM
1:0,7	4,1%	4,0%	4,3%
1:1	4,9%	3,2%	3,7%
1:1,3	6,3%	4,1%	5,3%

Como se pode observar, existem valores diferentes entre a carga teórica e efetiva para os compósitos com 2 e 6% NM. Estes resultados podem estar relacionados com a distribuição não uniforme da carga na matriz polimérica, devido aos diversos aglomerados presentes, como observado na imagem de MET (FIGURA 31), que podem originar uma elevada heterogeneidade nos corpos de prova, ou ainda, ao erro induzido ao dosar a carga úmida (3.4, pg. 27).

Com o propósito de analisar a existência ou não de heterogeneidade nos corpos de prova e seu impacto nos valores de porcentagem de carga encontrados nas análises termogravimétricas, dimensões maiores (6mm x 5mm x 3mm) de amostras foram queimadas num forno do tipo mufla (Tabela 6).

Tabela 6: Carga de magnetita das amostras DGEBA-D230/NM (750 °C)

Formulação	Carga de magnetita		
	Compósitos (2% NM)	Compósitos (4% NM)	Compósitos (6% NM)
1:0,7	1,7%	3,0%	5,3%
1:1	1,4%	3,6%	4,8%
1:1,3	1,1%	3,4%	4,6%

Estes resultados são mais próximos à carga teórica, considerada na preparação dos corpos de prova. A diferença encontrada nos valores deste experimento parece ser consequência das perdas por adereção nas paredes dos recipientes.

A comparação entre as porcentagens de cargas encontradas, após considerar as perdas na manipulação, indica a existência de uma marcada heterogeneidade nos corpos de prova, com maior impacto na formulação de menor porcentagem, onde existe uma dispersão limitada pelo efeito de aglomeração da nanocarga.

A partir da derivada da curva de variação de massa (DTG) de cada formulação foi possível analisar o efeito da porcentagem de carga na temperatura máxima de degradação.

Tabela 7: DTG das formulações DGEBA-D230/NM

Formulações	T_{max}	
	1° Pico	2° Pico
1,7% (1:0,7)	363,7	470,4
1,4% (1:1)	359,5	444,3
1,1% (1:1,3)	357,3	452,7
3,0% (1:0,7)	360,5	435,4
3,6% (1:1)	356,2	432,0
3,4% (1:1,3)	354,9	431,1
5,3% (1:0,7)	361,6	463,8
4,8% (1:1)	354,5	423,7
4,6% (1:1,3)	355,0	418,2

As formulações com excesso de resina (1:0,7) apresentaram um leve deslocamento para temperaturas maiores, mostrando que essas oferecem maior estabilidade térmica.

Por apresentar um maior grau de entrecruzamento, esperava-se que as formulações na razão estequiométrica (1:1) apresentassem maior estabilidade térmica, necessitando de maior temperatura para romper as de cadeia, porém a heterogeneidade dos compósitos pode ter influenciado nos resultados.

Lacerda (2014) também observou a influência da heterogeneidade de seus compósitos epoxídicos, por consequência da carga, nas propriedades térmicas, obtendo maior estabilidade para a formulação com menor relação estequiométrica resina/endurecedor.

4.2.2 Comportamento mecânico à tração

O comportamento mecânico à tração para os sistemas DGEBA-D230/NM foi analisado a partir dos gráficos de tensão-deformação (FIGURAS 35, 37, 40 e 41). Nos sistemas com 0% NM (FIGURA 35), um comportamento aparentemente viscoelástico foi observado. Enquanto que as formulações 0% (1:0,7) e 0% (1:1) apresentaram um rompimento súbito, a formulação 0% (1:1,3), durante a deformação, sofreu um estiramento antes de se romper, como mostrado no esquema da FIGURA 37, provavelmente pelo excesso de endurecedor que continha e que pode ter interferido agindo como plastificante.

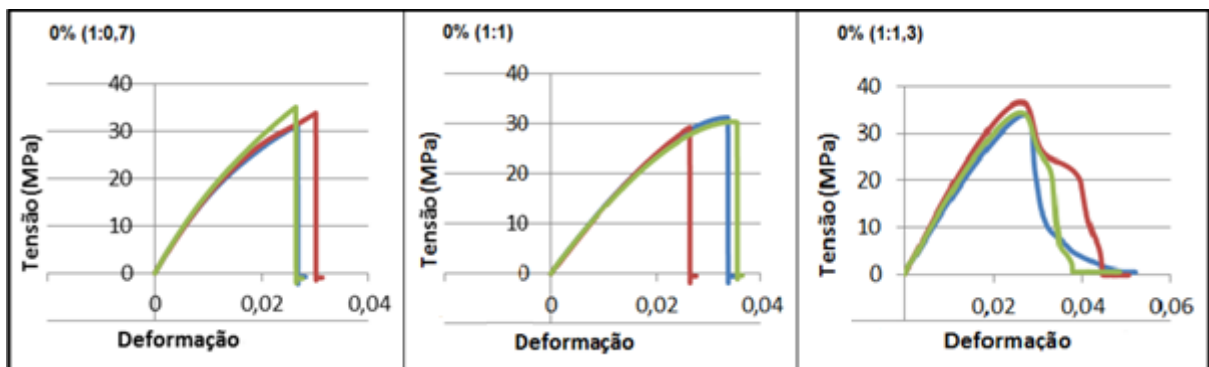


Figura 35: Curvas de tensão-deformação para as formulações DGEBA-D230 0% NM

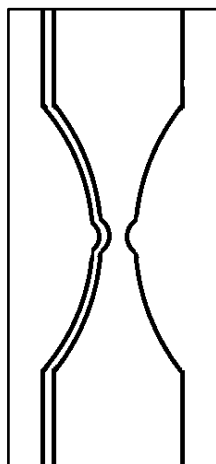


Figura 36: Estiramento no corpo de prova antes da deformação

O estiramento consiste em uma deformação plástica da amostra antes do rompimento à tração, causada devido a uma maior tensão em uma determinada região do corpo de prova (CANEVAROLO, 2002).

O excesso de endurecedor permitiu que as amostras tivessem maior tenacidade. Monteiro e colaboradores (2006), estudando as propriedades mecânicas de compósitos particulados, epoxídicos, com diferentes razões estequiométricas resina/endurecedor, observaram maior resistência na formulação com excesso de endurecedor. Almeida e colaboradores (1996) afirmaram que o excesso de endurecedor permite maior tenacidade ao compósito, pois introduz um novo segmento com mobilidade na cadeia molecular. Estes atuam como elo de ligação entre os monômeros da resina epóxi para formar ligações cruzadas.

Os gráficos das formulações 1,7% (1:0,7), 1,4% (1:1) e 1,1% (1:1,3) estão apresentados na FIGURA 37.

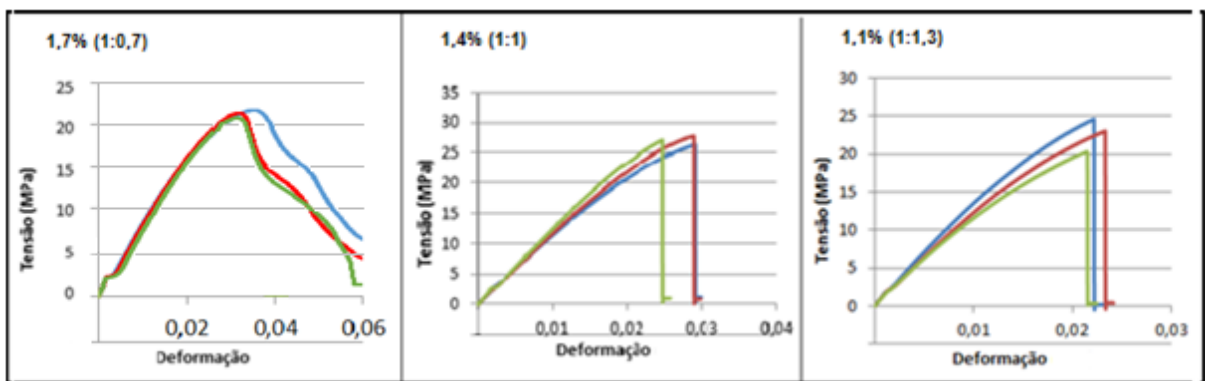


Figura 37: Curvas de tensão-deformação para as formulações 1,7% (1:0,7), 1,4% (1:1) e 1,1% (1:1,3)

Nestas, a que apresentou um comportamento diferente foi a formulação com excesso de resina (1,7% (1:0,7)). Isso porque durante a realização da análise foi possível observar a formação de trincas laterais, alternadas nas amostras (FIGURA 38), causadas provavelmente pela presença dos aglomerados de magnetita, que neste caso agiram como concentradores de tensão, ou seja, pequenas regiões na matriz que impedem a uniformidade da estrutura química do material, levando a uma menor resistência mecânica (FIGURA 39).

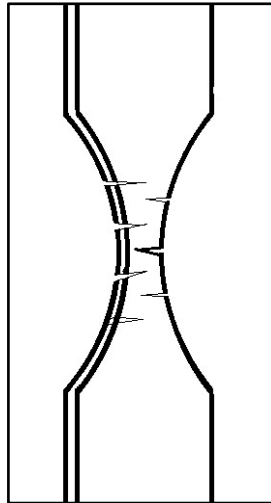


Figura 38: Trincas laterais nos corpos de prova que se formaram durante a deformação

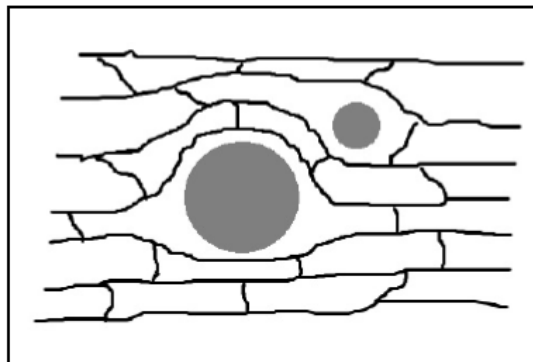


Figura 39: Esquema das nanopartículas de magnetita aglomeradas agindo como concentradoras de tensão

Comportamento semelhante não foi observado nas formulações 1,4% (1:1) e 1,1% (1:1,3), que tiveram rompimento súbito, provavelmente pela menor porcentagem de carga e, conseqüentemente, formação de aglomerados.

O gráfico das formulações 3,0% (1:0,7), 3,6% (1:1) e 3,4% (1:1,3) está apresentado na FIGURA 40. Assim como na formulação 1,7% (1:0,7), (FIGURA 37) essas amostras apresentaram trincas que interferiram no desempenho mecânico do compósito, originadas pela influência dos aglomerados de magnetita.

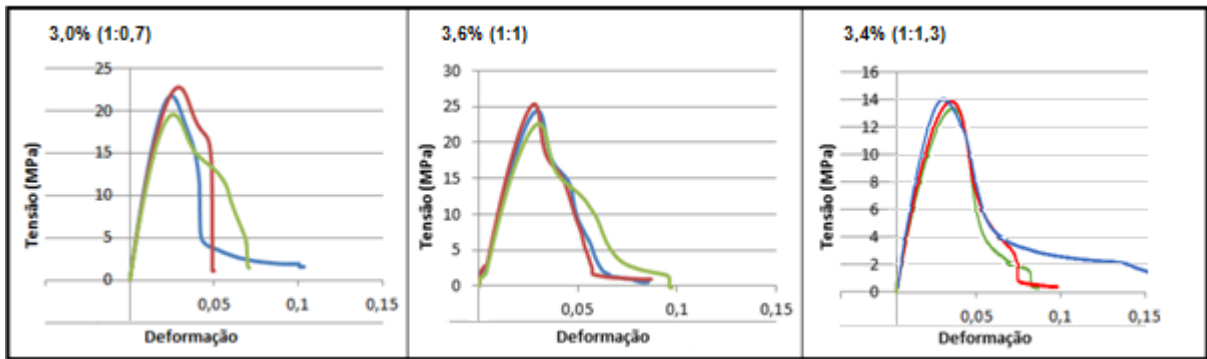


Figura 40: Curva de tensão-deformação para as formulações 3,0% (1:0,7), 3,6% (1:1) e 3,4% (1:1,3)

As formulações 5,3% (1:0,7), 4,8% (1:1) e 4,6% (1:1,3) (FIGURA 41) foram as que apresentaram menor tenacidade à tração, devido a maior porcentagem de carga que apresentavam e, conseqüentemente, concentradores de tensão. Durante a realização da análise foi possível observar a presença das trincas nos corpos de prova.

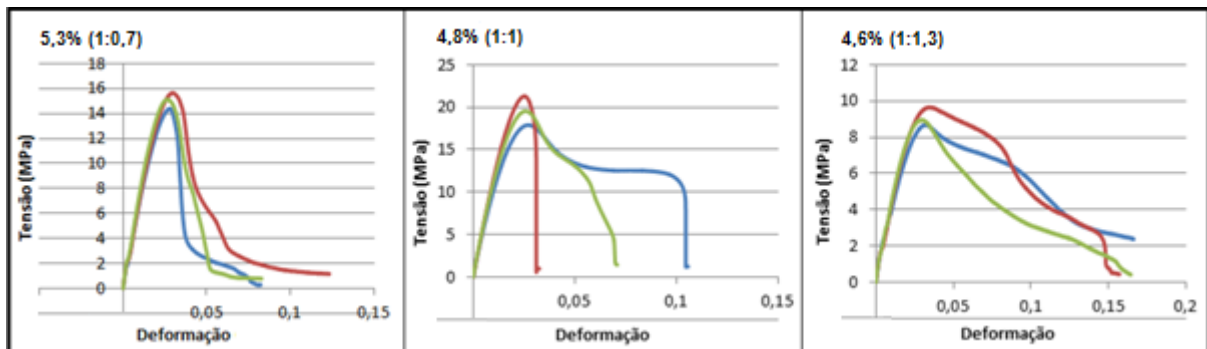


Figura 41: Curva de tensão-deformação para as formulações 5,3% (1:0,7), 4,8% (1:1) e 4,6% (1:1,3)

Algumas formulações (4,8% (1:1) e 4,6% (1:1,3)) mostraram elevada deformação. Além da presença das nanopartículas, o surfactante ácido oleico pode ter influenciando, interagindo com a resina epóxi, modificando o grau de entrecruzamento da resina/endurecedor e reduzindo o desempenho mecânico.

Nos sistemas com nanopartículas de magnetita, as formulações que apresentaram maior tenacidade à fratura foram as com razão estequiométrica (1:1), por apresentarem um maior grau de entrecruzamento.

A tensão máxima de ruptura e o módulo elástico para cada formulação foram calculados e estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados do ensaio de tração para os compósitos DGEBA-D230/NM

Fração volumétrica (%) de NM	Fração em peso de NM	E (GPa) (Média)	σ (MPa) (Média)
0%	0% (1:0,7)	2,8 ± 0,5	33,4 ± 1,2
0%	0% (1:1)	2,6 ± 0,2	30,2 ± 1,9
0%	0% (1:1,3)	3,0 ± 0,3	35,0 ± 2,5
0,43%	1,7% (1:0,7)	1,9 ± 0,5	22,6 ± 3,4
0,4%	1,4% (1:1)	2,3 ± 0,1	27,1 ± 1,4
0,38%	1,1% (1:1,3)	1,9 ± 0,1	23,1 ± 0,8
0,61%	3,0% (1:0,7)	1,8 ± 0,3	21,4 ± 2,8
0,66%	3,6% (1:1)	2,0 ± 0,3	24,1 ± 2,7
0,63%	3,4% (1:1,3)	1,4 ± 0,6	13,3 ± 0,6
0,88%	5,3% (1:0,7)	1,3 ± 0,2	15,0 ± 1,2
0,82%	4,8% (1:1)	1,7 ± 0,4	19,6 ± 3,6
0,78%	4,6% (1:1,3)	1,7 ± 0,4	7,7 ± 2,0

σ tensão máxima de ruptura; E módulo elástico

Observa-se que há um decréscimo no desempenho mecânico à medida que se aumenta a quantidade de magnetita. Este fato é devido ao impacto da heterogeneidade nas amostras em função da presença de aglomerados, com o aumento da carga.

A presença de aglomerados é significativamente desfavorável nas propriedades mecânicas dos compósitos por atuar como concentradores de tensão. A resistência mecânica da matriz polimérica, sob a influência de concentradores de tensão cai já que provocam fissuras internas e/ou externas no material durante o alongamento, que se propagam até o rompimento (DAMASCENO 2010).

A influência da carga nas propriedades mecânicas deve ser analisada em função da fração volumétrica (Tabela 8). Os valores mostram uma redução do módulo elástico com o aumento da mesma, o que deve ser consequência da

heterogeneidade das amostras, além de uma fraca interfase entre a carga e a matriz.

Segundo Islam e colaboradores (2013) a área interfacial da carga com a matriz controlam as propriedades do nanocompósito, determinando a transferência de carga nos mesmos. Apresentando fraca interação não é possível à transferência de carga nos compósitos para as nanopartículas e assim sua resistência reduz se comparado com a matriz sem carga (HAUPERT, 2004).

Outro fator relevante que interfere nas propriedades mecânicas dos compósitos é a presença do ácido oleico utilizado para estabilizar as nanopartículas. Este quando interage com a resina epóxi ou com a amina D230, modifica a relação estequiométrica resina/endurecedor e, conseqüentemente, o desempenho mecânico.

4.2.3 Caracterização morfológica

As FIGURAS 42 e 43 correspondem, respectivamente, as microscopias da superfície de fratura de algumas formulações DGEBA-D230/NM estudadas.

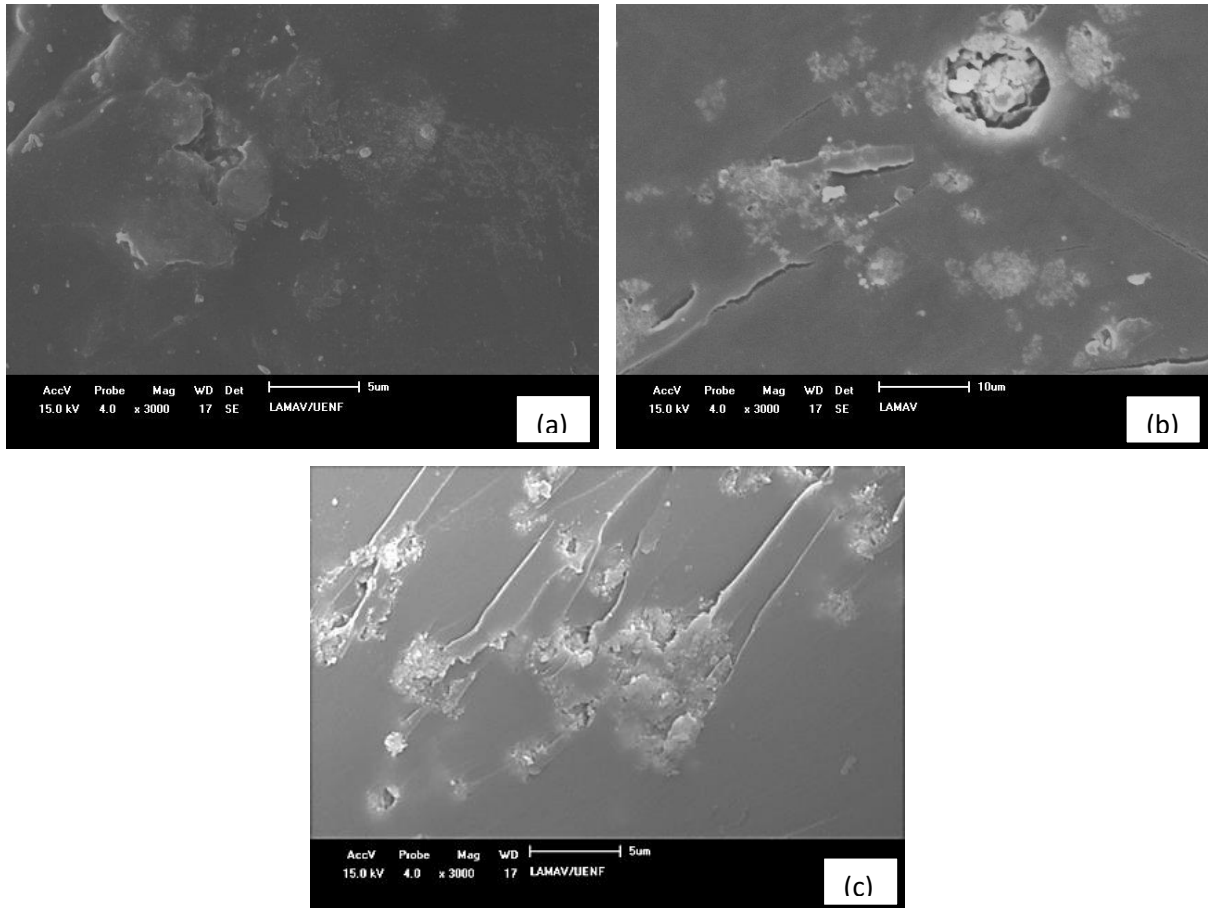


Figura 42: MEV dos compósitos DGEBA-D230 (a) 1,7% (1:0,7), (b) 1,4 (1:1) e (c) 1,1% (1:1,3)

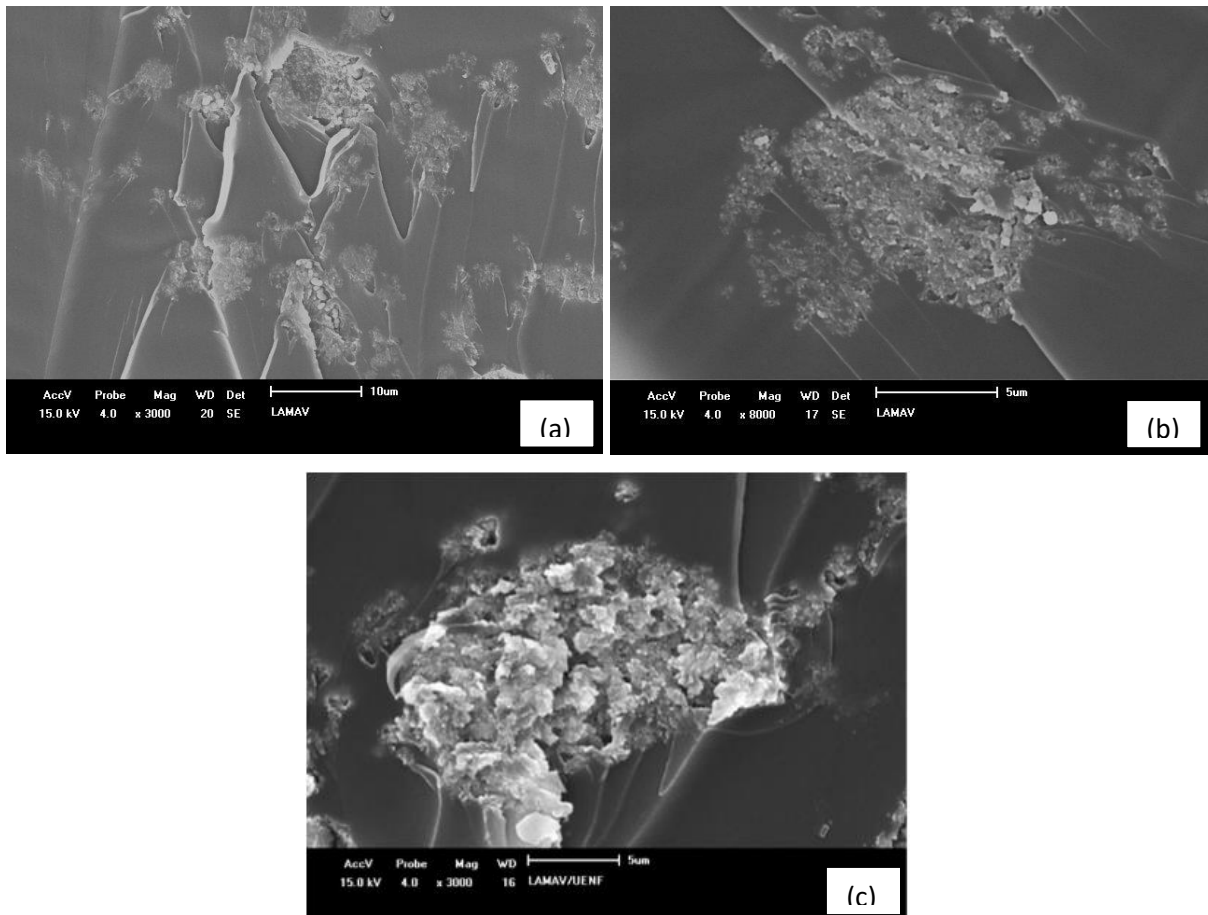


Figura 43: MEV dos compósitos DGEBA-D230 (a) 5,3% (1:0,7), (b) 4,8% (1:1) e (c) 4,6% (1:1,3)

As imagens confirmam a presença dos aglomerados de magnetita, principalmente para as formulações com maior carga (FIGURA 45). Esses concentradores de tensão também podem ser observados nas imagens da FIGURA 44, porém em menor escala.

As nanopartículas, quando bem dispersas no polímero, permitem maior contato com a matriz polimérica e assim, agem como um reforço, tornando as amostras mais rígidas e resistentes. Porém, quando há a presença aglomerados, não se interagem bem com o polímero e são responsáveis pelas baixas propriedades mecânicas, como visto neste trabalho.

Ampliando a figura 45b (FIGURA 44) é possível ver espaços vazios juntos aos aglomerados, que provavelmente ocorreram no momento da fratura, não havendo transferência dos esforços provenientes das cargas nessas regiões. Além disso, observa-se que a interface presente não é bem aderida. A presença de grandes

vazios mostra que algumas partículas podem ter se soltado durante o ensaio mecânico.

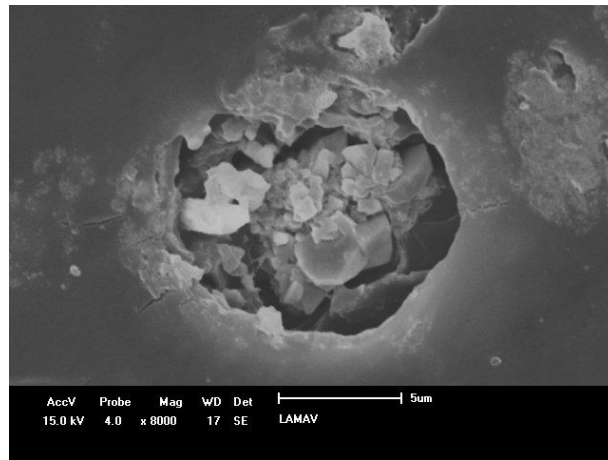


Figura 44: MEV ampliado do compósito 1,4% (1:1)

Quanto maior for a nanopartícula de magnetita, ou o aglomerado, em uma matriz polimérica, mais fraca será a sua adesão com o polímero e, conseqüentemente, mais fracas serão suas propriedades termomecânicas, seja qual for a razão resina/endurecedor utilizada.

As trincas laterais formadas nos corpos de prova estudados foram conseqüência da falta de adesão magnetita/matriz, que permitiu maior deformação das amostras e menor módulo elástico.

4.2.4 Interface: Propriedades Dinâmico Mecânico dos compósitos DGEBA-D230/NM

O fato de que as nano cargas, neste caso as nanomagnetitas, apresentem uma área superficial maior que a característica em micro cargas ou cargas de maiores dimensões justificam, primeiramente, a relativa baixa porcentagem (< 10%) necessária para alterar as propriedades da matriz e por outro lado, limita a predição dos módulos destes nanomateriais utilizando em rigor a regra da mistura proposta por Nielsen (NIELSEN, 1974), o que torna mais importante aprofundar na análise do impacto da interface nas propriedades mecânicas deste nanocompósito com o auxílio do módulo de amortecimento (ZHANG *et al.*, 2005).

Um modelo ideal de interface desempenharia apenas o papel de transferência de carga e não contribuiria para o amortecimento, entretanto as interfaces (não ideais) dependendo da natureza e intensidade da ligação interfacial contribui marcadamente no amortecimento de um compósito (ISLAM *et al.*, 2013).

A influência da interface no comportamento mecânico dos compósitos DGEBA-D230/NM foi analisado por meio dos ensaios dinâmicos mecânicos (DMA) realizados (FIGURAS 45 – 47).

À temperatura de 30 °C, os sistemas DGEBA-D230/NM, para a relação estequiométrica DGEBA/D230 1:1 (Figura 45) apresentam um módulo de armazenamento E' , na região vítrea, maior que a matriz entrecruzada DGEBA-D230.

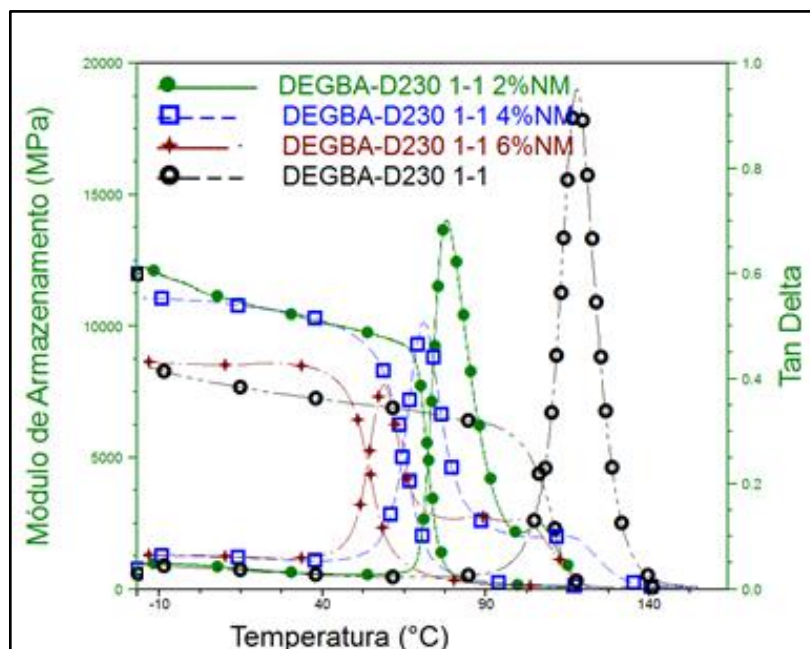


Figura 45: Curvas de tangente delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para as formulações que apresentam razão estequiométrica 1:1

Comportamento similar foi observado para as formulações com excesso de D230 (1:1,3) (Figura 47) e excesso de resina DGEBA (1:0,7) (FIGURA 48).

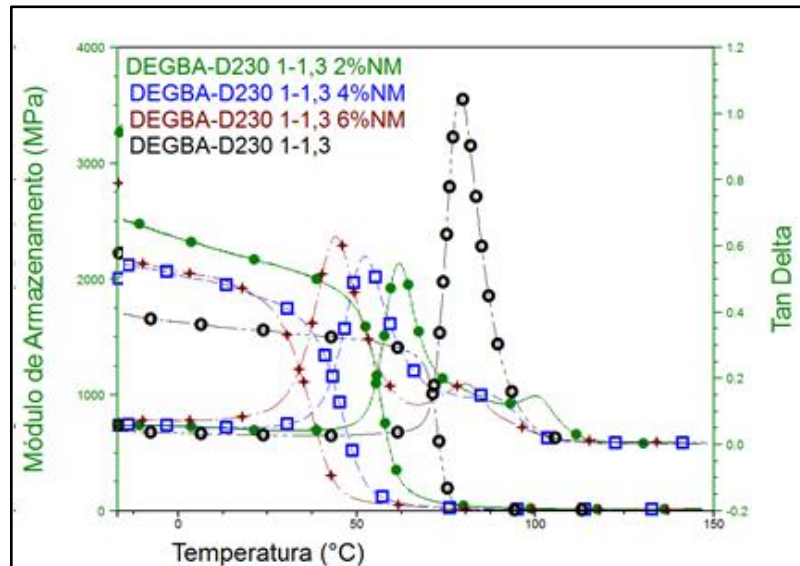


Figura 46: Curvas de tangente delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para as formulações que apresentam razão estequiométrica 1:1,3

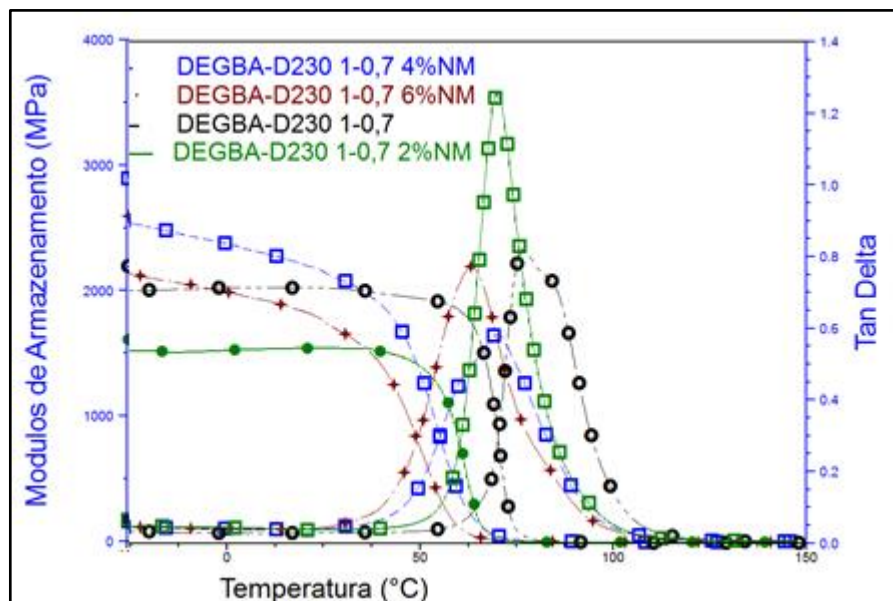


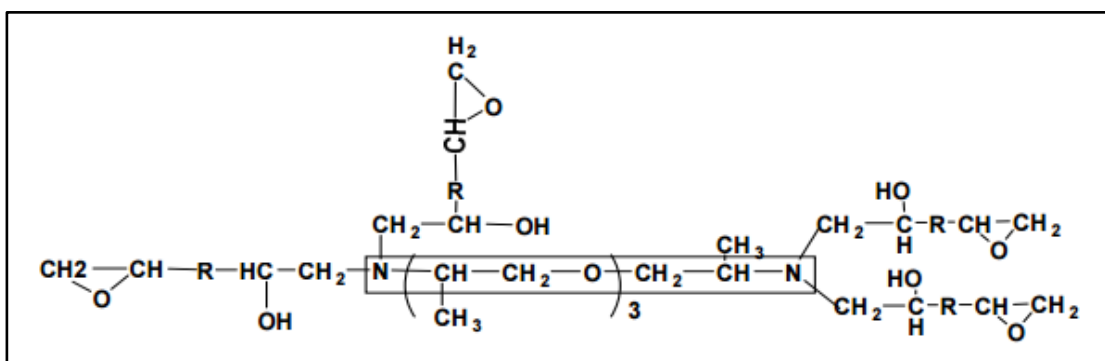
Figura 47: Curvas de tangente delta ($T\delta$) e módulo de armazenamento (E') para s formulações que apresentam razão estequiométrica 1:0,7

Para todas as formulações (FIGURA 45 – 47) foi constatada uma redução da T_g com o aumento a porcentagem de carga de nanomagnetita, independentemente da relação DGEBA/D230 utilizada na formulação (Tabela 9).

Tabela 9: T_g determinada na $\tan \delta$ dos compósitos DGEBA-D230/NM

Relação DGEBA/D230	% NM (m/m)	T_g
1:0,7	0	70,6
1:1	0	118,2
1:1,3	0	78,9
1:0,7	1,7	69,7
1:1	1,4	77,8
1:1,3	1,1	61,9
1:0,7	3,0	63,4
1:1	3,6	71,1
1:1,3	3,4	52,3
1:0,7	5,3	76,5
1:1	4,8	58,9
1:1,3	4,6	44,1

Existe uma tendência de redução da T_g com o aumento da porcentagem de nanomagnetita adicionada em relação à matriz sem carga. Este comportamento deve estar associado, entre outros fatores, com a presença do ácido oleico utilizado no tratamento superficial das nanopartículas (pág. 25, metodologia) o qual poderá vir a interagir com os agrupamentos hidroxilas existentes na estrutura da resina DGEBA-D230 (FIGURA) (FIGURA 48 - AMARAL, 2009).

**Figura 48:** Estrutura do sistema epoxídico DGEBA-D230 (AMARAL, 2009)

Os agrupamentos carboxilas do ácido oleico também poderão interagir com os agrupamentos amina do co-mônômero D230, o que modificaria a relação estequiométrica entre o epóxi (DGEBA) e a D230 (endurecedor) e por tanto a

densidade de entrecruzamento seria inferior à prevista para estas formulações em relação à matriz de referência DGEBA-D230, efeito que pode tornar-se pronunciado com o aumento da adição de nanomagnetita na formulação dos compósitos.

Nas formulações que foram realizadas uma adição de D230 inferior à estequiométrica (1:0,7) (Figura 48) o comportamento tornou-se mais complexo provavelmente por ter o ácido oleico um maior impacto. A existência de uma menor densidade de entrecruzamento e uma microestrutura mais heterogênea que nos sistemas analisados anteriormente modifica o comportamento mecânico de forma acentuada. Tanto para as formulações como para a matriz, as temperaturas de transição vítrea resultam valores inferiores aos sistemas com relações 1:1 e 1:1,3, o que é condicente com a análise anterior.

De forma similar ao comportamento observado para os compósitos contendo partículas de tamanho maior (> 100 nm), o fato de amortecimento à temperatura de transição vítrea, ou seja, a intensidade do pico de atrito interno do compósito é mais fraca do que a matriz (DGEBA-D230) (FIGURAS 46 - 47). Este comportamento deve ser consequência da morfologia destes nano compósitos (Figuras 39 - 40), no que se observa que as nanomagnetitas formam agregados com dimensões micrométricas que justificam o comportamento observado.

Esta menor intensidade dos módulos de amortecimento ($\tan \delta_c$) constatada para os compósitos formulados com uma relação estequiométrica (1:1) e com excesso de D230 (1:1,3) (FIGURAS 46 - 47) em relação as $\tan \delta_m$ das respectivas matrizes, assim como as diferenças observadas na intensidade da $\tan \delta_c$ dos compósitos para as formulações de 1,4%, 3,6% e 4,8% m/m de nanomagnetita em cada caso, devem estar ligadas as condições de cada uma das fases e, principalmente, da interface (Kubat *et al.*, 1990), podendo ser descrito a partir das contribuições das mesmas;

$$\tan \delta_c = \Phi_f \tan \delta_f + \Phi_{int} \delta_{int} + \Phi_m \tan \delta_m \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

Onde Φ é a fração volumétrica de cada fase, f, int e m índices relativos a carga, interfase e matriz respectivamente.

A partir da análise desta equação, Kubat e colaboradores (1990) ao considerar $\tan \delta_f \approx 0$ e Φ_f muito pequeno propõe a expressão;

$$A = 1/1 - \Phi_f [(\tan \delta_c / \tan \delta_m) - 1]$$

EQUAÇÃO 9

Que pode ser calculado a partir dos módulos de amortecimento da matriz e do compósito, sendo o valor de A, a medida em que a interação se torna mais forte, valor mais próximo a 0;

Tabela 10: Grau de adesão interfacial de compósitos DGEBA-D230/NM

Relação DGEBA/D230	Φ_f (%)	Tan δ_c	Tan δ_m	A
1:1	0,4	0,7007		0,230
1:1	0,66	0,5072	0,9494	0,570
1:1	0,82	0,3887		1,272
1:1,3	0,38	0,5473		0,200
1:1,3	0,63	0,5694	1,052	0,405
1:1,3	0,78	0,6292		1,718

Para um elevado grau de adesão interfacial a mobilidade molecular ao redor da carga é reduzida. Valores de A calculados (Tabela 10) indicam valores relativamente altos associados a uma fraca adesão interfacial para as formulações DGEBA-D230 analisadas.

A heterogeneidade das amostras, decorrente da presença de aglomerados de nanomagnetitas, é um fator relevante na eficácia da interfase carga/matriz. O comportamento observado nas formulações (Figura 48) com menor quantidade de D230 (0,7), especificamente formulações 1,7% e 5,3%, se destacam picos de amortecimento largos apresentando ombros, o qual é uma evidencia da microestrutura heterogênea destas formulações.

4.2.5 Temperatura de transição vítrea em função dos compósitos DGEBA-D230/NM

As curvas obtidas durante a análise são apresentadas nas FIGURAS 49 – 51. Em razão da heterogeneidade das amostras foi considerada a determinação da T_g a partir da análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), relacionando com os valores encontrados nos ensaios dinâmico mecânicos (DMA) (Tabela 11).

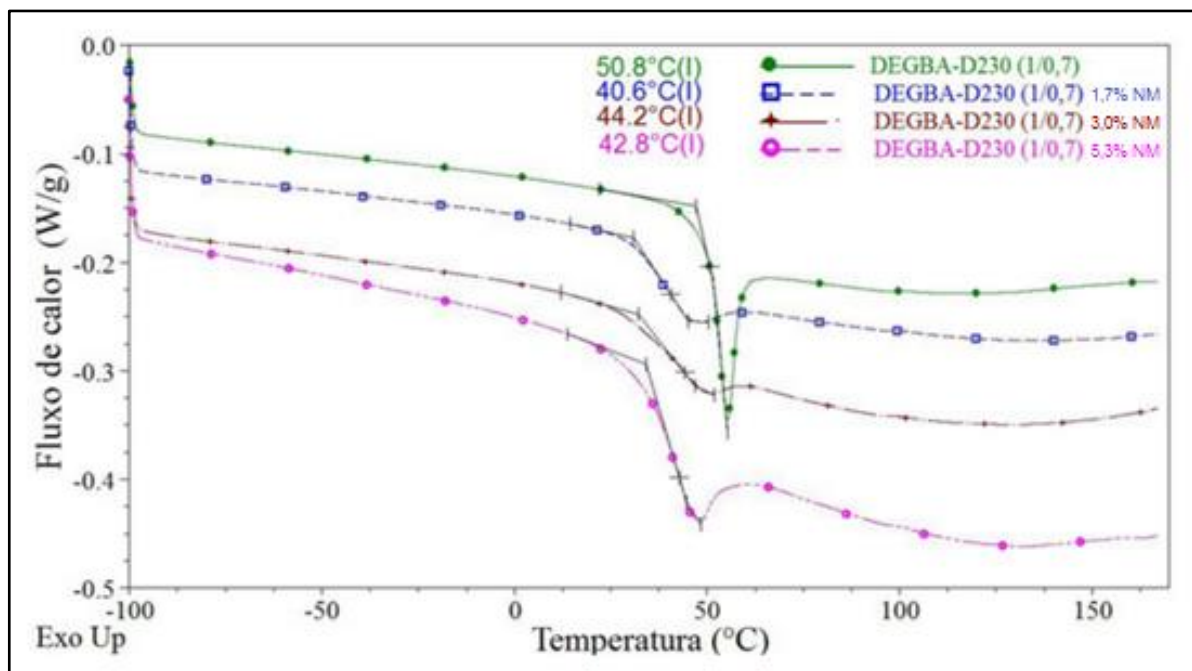


Figura 49: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:0,7 (0% (1:0,7), 1,7% (1:0,7), 3,0% (1:0,7) e 5,3% (1:0,7))

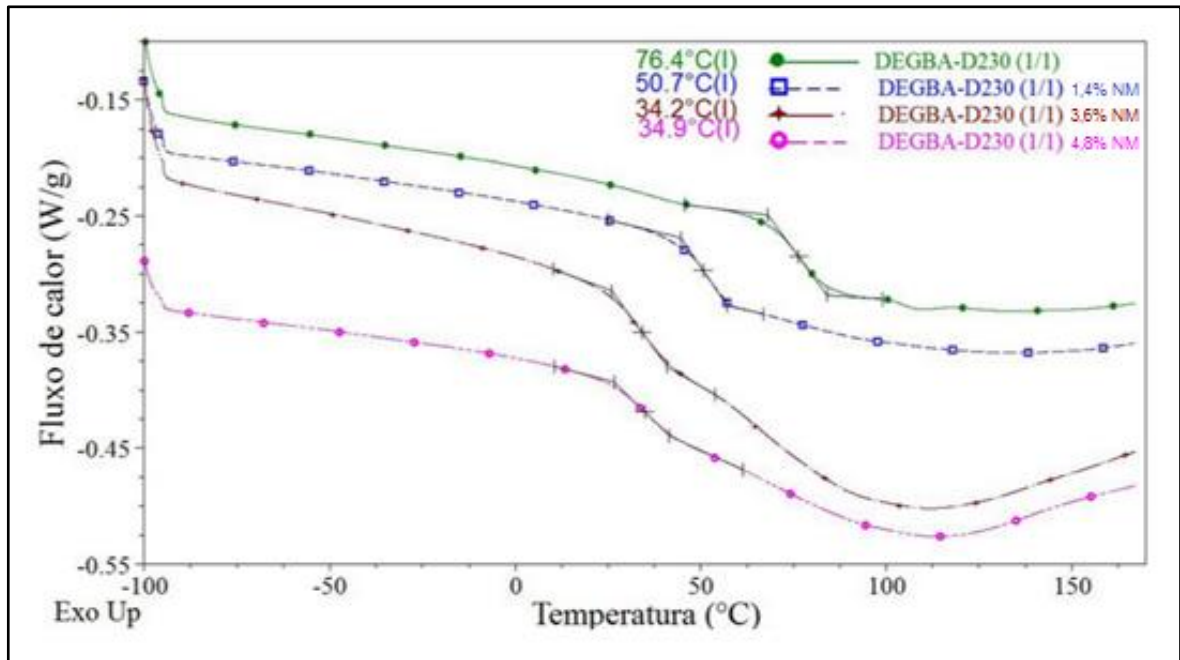


Figura 50: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:1 (0% (1:1), 1,4% (1:1), 3,6% (1:1) e 4,8% (1:1))

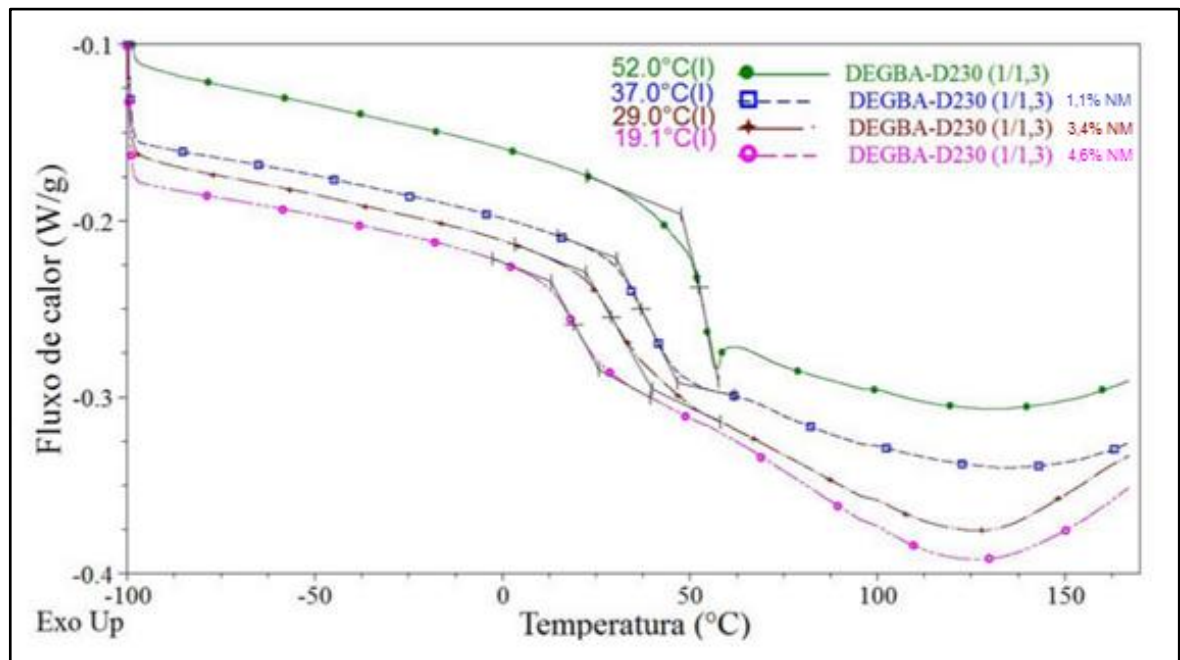


Figura 51: DSC dos compósitos DGEBA-D230/NM que apresentam razão estequiométrica 1:1,3 (0% (1:1,3), 1,1% (1:1,3), 3,4% (1:1,3) e 4,6% (1:1,3))

Tabela 11: T_g dos compósitos poliméricos DGEBA-D230/NM por DSC e DMA

Formulação DGEBA-D230/NM	T_g (DSC)	T_g (DMA)
0% (1:0,7)	50,8	80 °C
0% (1:1)	76,4	118,2 °C
0% (1:1,3)	52,0	78,9 °C
1,7% (1:0,7)	40,6	69,7 °C
1,4% (1:1)	50,7	77,8 °C
1,1% (1:1,3)	37,0	61,9 °C
3,0 (1:0,7)	44,2	65,7 °C
3,6% (1:1)	34,2	71,1 °C
3,4% (1:1,3)	29,0	52,3 °C
5,3% (1:0,7)	42,8	63,4 °C
4,8% (1:1)	34,9	58,9 °C
4,6% (1:1,3)	19,1	44,1 °C

Analisando os resultados obtidos por DSC, observa-se de forma geral, uma redução nos valores com o aumento da concentração da carga. Por possuírem elevada condutividade e difusividade térmica, as nanopartículas de magnetita, quando incorporadas em uma matriz polimérica, permitem que o polímero obtenha uma resposta mais rápida ao estímulo aplicado (aquecimento) e, conseqüentemente, uma menor T_g . Sendo assim, pode-se afirmar que o valor da T_g de um determinado compósito pode ser facilmente alterado modificando a dosagem da carga.

Quanto as razões estequiométricas resina/endurecedor analisadas, em alguns casos as formulações com excesso de resina (1:0,7) apresentaram valor mais elevado e, em outros, a formulação na razão estequiométrica (1:1). Essa distinção ocorreu provavelmente devido à má distribuição carga na matriz polimérica.

Comparando os valores de T_g determinados por DCS com os encontrados por DMA (Tabela 11) é possível encontrar diferenças, valores distintos e mais elevados para todas as formulações analisadas por DMA. A diferença está na heterogeneidade das amostras, devido ao estado que se encontravam, apresentando aglomerados de magnetita. Além disso, nas diferentes formas em que as análises foram realizadas.

MENDIETA-TABOADA e colaboradores (2008) afirmaram que a falta de similaridade entre os valores de T_g obtidos pelas análises de DSC e DMA é porque essas são sensíveis a diferentes graus de mobilidade molecular. A T_g determinada por DMA é dependente da frequência e a determinada por DSC, dependente da taxa de aquecimento utilizada.

4.2.6 Desempenho do Efeito de Memória de Forma (EMF)

O desempenho do efeito de memória de forma destes compósitos DGEBA-D230/NM foi determinado submetendo cada corpo de prova a 10 ciclos consecutivos, como mostrado na FIGURA 52.

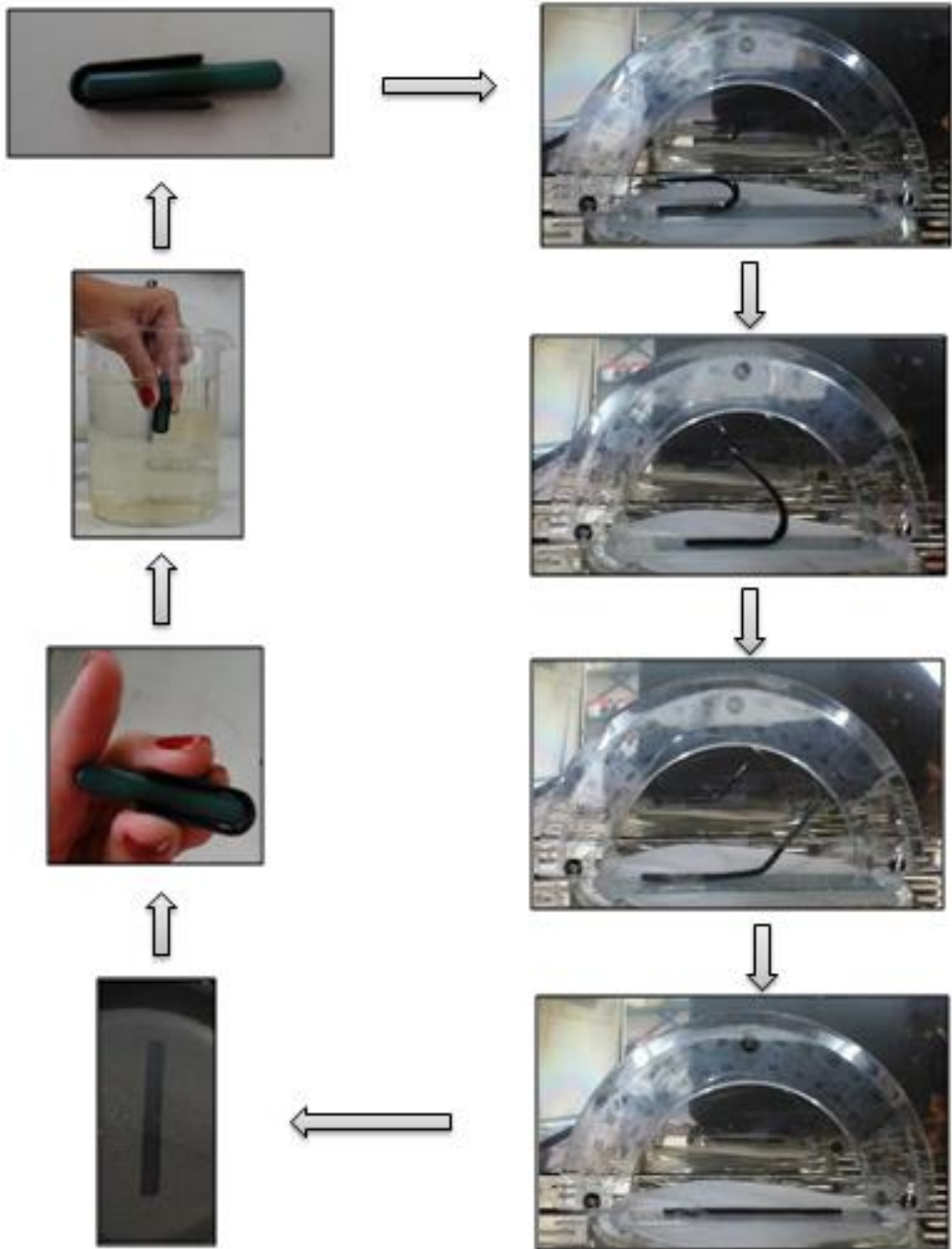


Figura 52: Sequência de fotos do ciclo de memória de forma dos sistemas DGEBA-D230/NM

Os resultados alcançados, tal como ciclo de vida, taxa de recuperação da forma e tempo de resposta, estão apresentados na Tabela 12 e resumidos na Tabela 13.

Tabela 12: Desempenho do EMF dos sistemas DGEBA-D230/NM

Amostras	Tempo de resposta e percentagem de recuperação									
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5	Ciclo 6	Ciclo 7	Ciclo 8	Ciclo 9	Ciclo 10
0%	1:0,4	1:03	1:03	1:01	1:02	1:0,3	1:04	1:02	1:03	1:02
(1:0,7)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
0%	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26	1:26
(1:1)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
0%	1:09	1:10	1:10	1:10	1:09	1:09	1:08	1:09	1:09	1:09
(1:1,3)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1,7%	1:43	1:44	1:43	1:43	1:43	1:42	1:43	1:43	1:43	1:42
(1:0,7)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1,4%	0:53	0:52	0:52	0:52	0:52	0:51	0:52	0:52	0:52	0:52
(1:1)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1,1%	0:50	0:50	0:48	0:48	0:48	0:47	0:48	0:48	0:48	0:48
(1:1,3)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
3,0%	1:45	1:45	1:44	1:43	1:43	1:43	1:43	1:43	1:43	1:43
(1:0,7)	99,4%	99,3%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%
3,6%	1:56	1:56	1:54	1:53	1:55	1:56	1:56	1:56	-	-
(1:1)	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	-	-
3,4%	1:50	1:48	1:48	1:49	1:48	1:48	1:48	-	-	-
(1:1,3)	98,7%	98,7%	98,8%	98,8%	98,8%	98,8%	98,8%	-	-	-
5,3%	2:32	2:32	2:32	2:32	-	-	-	-	-	-
(1:0,7)	98,2%	98,3%	98,3%	98,3%	-	-	-	-	-	-
4,8%	3:03	3:02	3:02	3:02	3:02	-	-	-	-	-
(1:1)	98,3%	98,3%	98,3%	98,3%	98,3%	-	-	-	-	-
4,6%	2:47	2:45	2:45	-	-	-	-	-	-	-
(1:1,3)	97,2%	97,2%	97,1%	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 13: Resumo do desempenho do EMF dos sistemas DGEBA-D230/NM

DGEBA-D230	Ciclo de vida	Tempo médio (min)	R_N
0% (1:0,7)	10	1:03	100%
0% (1:1)	10	1:26	100%
0% (1:1,3)	10	1:09	100%
1,7% (1:0,7)	10	0:46	100%
1,4% (1:1)	10	0:52	100%
1,1% (1:1,3)	10	0:48	100%
3,0% (1:0,7)	10	1:43	99,4%
3,6% (1:1)	8	1:56	99,4%
3,4% (1:1,3)	7	1:48	98,8%
5,3% (1:0,7)	4	2:32	98,3%
4,8% (1:1)	5	3:02	98,3%
4,6% (1:1,3)	3	2:45	97,2%

Pelos dados obtidos é possível observar que todos os sistemas analisados apresentaram o EMF e com elevada taxa de recuperação, que variou de 97,2 a 100%, em um tempo mínimo de 3:02 min. O tempo de resposta não sofreu influencia significativa ao longo dos ciclos, assim como a porcentagem de recuperação.

Weidenfeller e colaboradores (2012), estudando as propriedades térmicas de poliuretanos com memória de forma, contendo 0 – 40% em volume de nanopartículas de magnetita observaram que a formulação mais concentrada (40% NM) apresentou melhor difusividade e condutividade térmica e, conseqüentemente, apresentariam melhor resposta de memória de forma.

Neste trabalho, as formulações mais concentradas (5,3% (0:7), 4,8% (1:1) e 4,6% (1:1,3)) exibiram elevada taxa de recuperação, porém baixo ciclo de vida e maior tempo de resposta. Assim como no ensaio de tração, alguns sistemas apresentaram trincas durante a análise, na região da dobra, como mostrada na FIGURA 53, causadas pela presença dos concentradores de tensão, o que permitiu baixo de ciclo de vida e maior tempo de resposta nos mesmos. Mesmo tomando os devidos cuidados de deformar os corpos de prova a uma temperatura acima da T_g e

de forma cautelosa, as trincas se formaram e se propagavam cada vez que eram dobradas, até se romperem.

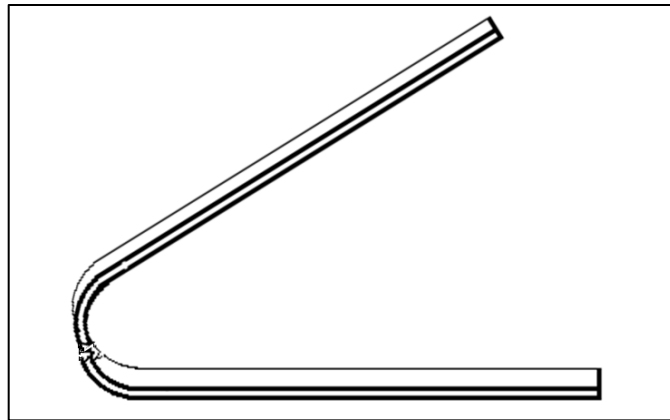


Figura 53: Amostra com trincas na dobra causada durante o ensaio

Em comparação com o sistema sem carga (0% NM), as amostras mais concentradas com nanopartículas de magnetita (3, 3,6, 3,4, 5,3, 4,8, 4,6 % NM) eram ainda mais rígidas e difíceis de serem deformadas, mesmo à temperatura elevada, o que dificultou na dobra e até mesmo na recuperação da forma, onde se recuperaram de forma mais lenta e em menor exatidão. Efeito decorrente da presença de aglomerados de magnetita.

Mesmo apresentando baixo ciclo de vida, as formulações que se romperam durante o teste de memória de forma, ainda seriam eficazes em diversas aplicações que necessitam de apenas uma recuperação na forma com elevada taxa de recuperação e após isso são descartados, como é o caso de alguns dispositivos médicos.

Alguns trabalhos realizam testes de memória de forma apenas com o intuito de saberem se suas amostras são capazes de se recuperarem com o estímulo aplicado, não se importando com o ciclo de vida de cada um deles. Leonardi e colaboradores (2011), estudando o efeito de memória de forma de compósitos epoxídicos, submeteram seus corpos de prova em quatro ciclos consecutivos de memória de forma. Puig e colaboradores (2012) mostraram apenas um teste de memória de forma em um compósito epoxídico contendo 8% em massa de nanopartículas de magnetita.

As formulações sem carga e com 1,7, 1,4, 1,1 % NM apresentaram excelentes resultados, com 100% de recuperação e elevado ciclo de vida em

pequeno período de tempo, sendo que, essas formulações com carga (1,7, 1,4, 1,1 % NM) tiveram o tempo de resposta menor devido a presença de nanopartículas de magnetita que neste caso, não influenciaram de forma negativa nas propriedades de memória de forma, provavelmente pela menor concentração das mesmas.

Em todos os sistemas analisados foi possível observar que as formulações com excesso de resina (1:0,7) apresentaram menor tempo de resposta, provavelmente pela presença dos pontos não reagidos nas moléculas, que permitem maior mobilidade ao compósito. As formulações na razão estequiométrica (1:1), devido ao maior grau de entrecruzamento que apresentam, foram as que recuperaram em maior tempo, porém os tempos alcançados para as amostras com mesma carga teórica não se distinguiram muito, mesmo apresentando diferentes formulações resina/endurecedor.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

- Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, com tamanho médio de cristal de 19,7 nm, de acordo com a Equação de Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$) pela análise de DRX, exibindo um tamanho adequado para apresentarem comportamento superparamagnético (5 – 20 nm).
- O procedimento realizado após a síntese da magnetita com o surfactante ácido oleico, no reator IKA – 250, para não permitir a formação de aglomerações não foi eficaz, como evidenciado pela MET, porém os aglomerados podem ter se formado antes mesmo do tratamento e permanecido.
- A presença de aglomerados de magnetita foi desfavorável no processamento dos corpos de prova, contribuindo no erro ao dosar a carga úmida e obtendo corpos de prova heterogêneos, como comprovado pela análise de TGA, onde se obteve valores de carga de nanopartículas distintos para amostras com mesma carga teórica.
- O módulo elástico dos compósitos DGEBA-D230/NM sofreu uma influência negativa com a presença dos aglomerados, pois estes agiram como concentradores de tensão, reduzindo o desempenho mecânico das amostras com o aumento da concentração de magnetita.
- As imagens obtidas pelo MEV na região de fratura dos compósitos permitiram observar a baixa adesão da carga com a matriz, além da interface não bem aderida, principalmente nas regiões onde que apresentam os aglomerados de magnetita. Essa falta de adesão foi responsável também pelo baixo desempenho mecânico.
- Pelos valores do módulo de armazenamento obtidos dos compósitos DGEBA-D230/NM pelo ensaio de DMA, foi possível verificar que, na maioria dos casos, as nanopartículas agiram como um reforço na matriz polimérica.
- A incorporação de magnetita nos compósitos epoxídicos favoreceu na obtenção de uma menor T_g , como observado na análise de DSC. Os valores foram proporcionais à quantidade das nanopartículas.

- O EMF foi obtido em todos os sistemas formulados e com elevada taxa de recuperação da forma, variando de 97,2 a 100% em um tempo mínimo de 3:02 mn.
- O sistema que apresentou melhor desempenho de memória de forma foi o com 1,7% (1:0,7), devido ao elevado ciclo de vida e 100% de recuperação. Além de apresentar essas qualidades, foi a que se recuperou em menor tempo.
- As diferentes razões resina/endurecedor estudadas influenciaram nas propriedades termomecânicas e de memória de forma dos compósitos.
- Os sistemas com excesso de resina (1:0,7), devido aos pontos não reagidos em suas estruturas, apresentaram maior estabilidade térmica e recuperação da forma mais rápida.
- Formulações na razão estequiométrica (1:1) exibiram maior estabilidade mecânica e obtiveram maior tempo de recuperação da forma, devido ao maior grau de entrecruzamento que possuem em suas estruturas.
- O excesso de endurecedor nas formulações (1:1,3) pode ter agido como plastificante, permitindo maior tenacidade às amostras com 0% NM no ensaio de tração.
- Os resultados alcançados nas análises termomecânicas e de memória de forma não foram relativos aos de fração volumétrica, devido à heterogeneidade das amostras, mostrando que os aglomerados de magnetita agiram como um defeito e influenciaram de forma negativa em todas as situações.

CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS FUTURAS

- Sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método hidrotérmico, com tamanho uniforme e adequado para apresentarem comportamento superparamagnético.
- Estabilizar as nanopartículas com ácido oleico, porém utilizando outro método que seja eficaz.
- Obter o EMF através da aplicação de um campo eletromagnético externo e sem o contato direto com a amostra.
- Aplicar o material de estudo na área da biomedicina, como o dispositivo médico: stent.

CAPÍTULO 7: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AMARAL, C. R., RODRIGUEZ, R. J. S., GARCIA, F. G., JUNIOR, L. P. B. (2013) Impact of Aliphatic Amine Comonomers on DGEBA Epoxy Network Properties. *Polymer Engineering and Science*. 54: 2132 – 2138.

AMARAL. C. R. (2009) Estudo do impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina DGEBA na produção de compósitos particulados.

BUCKLEY, P. R., MCKINLEY, G. H., WILSON, T. S., SMALL W., BENETT, W. J., BEARINGER, J. P., MCELFRISH, M. W., MAITLAND, D. J. (2006) Inductively heated shape memory polymer for the magnetic actuation of medical devices. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 53: 2075 – 2083

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. (2012) Ciência Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC. 8ª ed.

CANEVAROLO JR, S. V. , 2002 – Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição . Artliber , São Paulo

CATTANI, M., VANNUCCI, A. (2014) Correntes de Foucault: Aspectos básicos. *Rev. Bras. Ensino Fis.* 36: 2311.

CHEN, J.; WANG, F.; HUANG, K.; LIU, Y.; LIU, S. (2009) Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles with adjustable morphology. *Journal of Alloys and Compounds*. 475:898–902.

CHO, J. W., KIM, J. W., JUNG, Y. C., GOO, N. S. (2005) Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications*. 26: 412 – 416.

CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. (2009) Introduction to magnetic materials. *Wiley*. 2ª ed. New Jersey. p 159-163.

DAMASCENO, L. G (2010). Resistência do policarbonato ao environmental stress cracking (esc) sob a influência de concentradores de tensão em contato com o álcool isopropílico e metanol.

FARIA, R. N., LIMA, L. F. C. P. (2005) Introdução ao Magnetismo dos Materiais. São Paulo: Editora Livraria da Física.

FINOTELLI, P. V.; MORALES, M. A.; ROCHA-LEÃO, M. H., BAGGIO-SAITOVITCH, E. M.; ROSSI, A. M. (2004) Magnetic studies of iron(III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. *Materials Science and Engineering*. 24: 625 – 629.

FOWLER, C. M. R. (1990) The solid Earth – an introduction to global geophysics. Cambridge University Press. Cambridge.

GALL, K., DUNN, M. L., LIU, Y., FINCH, D., LAKE, M., MUNSHI, N. A. (2002) Shape memory polymer nanocomposites. *Acta Materialia*. 50: 5115 – 5126.

GRACIA-CERDA, L. A., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, O. S., BETANCOURT-GALINDO, R., SALDÍVAR-GUERRERO, R. (2003) Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. *Superficies y Vacío*. 16: 28 – 31.

GONZÁLEZ-GARCIA, F., MIGUEZ, E., SOARES, B.G (2005) Caracterização do sistema Éter Diglicidil do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 15: 261-267.

GUARDIA, P., BATLLE-BRUGAL, B., ROCA, A. G., IGLESIAS, O., MORALES, M. P., SERNA, C. J., LABARTA, A., BATLLE, X (2007). Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 316: e756 – e759.

HADJIPANAYIS, G. C., PRINZ, G. A. (1990) Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials. New York: Nato ASI Series. Serie B: Physics – 259.

HOLZWARTH, U., GIBSON, N (2011). The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. *Nature Nanotechnology*. 6: 534 – 536.

ISLAM, M. S.; MASOODI, R.; ROSTAMI, H. (2013) The effect of nanoparticles percentage on mechanical behavior of silica-epoxy nanocomposites. *Journal of Nanoscience*.

JEYADEVAN, B., NAKATANI, I., OKA, H., TOHJI, K (2001). Structure of particle assembly in water-based magnetite magnetic fluid under zero applied field. *Brazilian Journal of Physics*. 31: 347 – 349.

KEERTHANA, D. S., NAMRATHA, K., BYRAPPA, K., YATHIRAJAN, H. S (2015). Facile one-step fabrication of magnetite particles under mild hydrothermal conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 378: 551 – 557.

KUBAT, J.; RIGDAHI, M.; WELANDER, M.; (1990) Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamics-mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*. 39: 1527 – 1539.

KUMAR, K. S. S., BIJU, R., NAIR, C. P. R. (2012) Progress in shape memory epoxy resins. *Reactive e Functional Polymers*. 73: 421 – 430.

LACERDA, K. A. (2014) Influência da relação estequiométrica resina/endurecedor em propriedades mecânicas de compósitos ternários hierárquicos Resina – Epóxi/Tecido de fibra de carbono/nanotubos de carbono. *Polímeros*. 222 – 227.

LEE, B. Y., LEE, J., BAE, C. J., PARK, J. G., NOH, H. J., PARK, J. H., HYEON, T (2005). Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions. *Adv. Funct. Mater.* 15: 503 – 509.

LENDLEIN, A., LANGER, R. (2002) Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications. *Science*. 296: 1673 – 1676.

LENDLEIN, A., LANGER, R. (2004) Self-expanding device for the gastrointestinal or urogenital área. WO 2004/073690 A1.

LENG, J., LU, H., LIU, Y., HUANG, W. M., DU, S. (2009) Shape-Memory Polymers: A Class of Novel Smart Materials. *MRS BULLETIN*. 34: 848 – 855.

LENG, J., LAN, X., LIU, Y., DU, S. (2011) Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*. 56: 1077-1135.

LEONARDI, A. B., FASCE, L. A., ZUCCHI, I. A., HOPPE, C. E., SOULÉ, E. R. PÉREZ, C. J., WILLIAMS, R. J. J. (2011) Shape memory epoxies based on networks with chemical and physical crosslinks. *European Polymer Journal*. 47: 362 – 369.

LI, G.; JIANG, Y.; HUANG, K.; DING, P.; CHEN, J. (2008) Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 466:451- 456.

LIN, M. M.; KIM, D. K.; HAJ, A. J. E.; DOBSON, J. (2008) Development of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS) for translation clinical applications. *IEEE Transactions on nanobioscience*. 7: 298 - 305.

LIU, C., QIN, H., MATHER, P. T. (2007) Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 17: 1543 – 1558.

LUO, H., LI, Z., YI, G., ZU, X., WANG, H., HUANG, H., WANG, Y., LIANG, Z., ZHANG (2014) Multi-stimuli responsive carbon nanotube–shape memory polymeric composites. *Materials Letters*. 137: 385–388.

MALMIERCA, M. A., MORA-BARRANTES, I., POSADAS, P., GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, A., MARCOS-FERNÁNDEZ, A., RODRÍGUEZ, A., IBARRA, L., VALENTÍN, J. L. (2012) Polímeros con memoria de forma: Un nuevo horizonte para los elastómeros. *Revista de Plásticos Modernos*. 104: 104 – 111.

MARTINS, M. A., TRINDADE, T. (2012) Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Quim. Nova*. 35: 1434 – 1446.

MATHER, P. T., LUO, X., ROUSSEAU, I. A. (2009) Shape Memory Polymer Research. *Annu. Rev. Mater. Res.* 39: 445 – 471.

MENDIETA-TABOADA, O., CARVALHO, R. A., SOBRAL, P. J. A. (2008) Análise dinâmico mecânico: aplicação em filmes comestíveis. *Quim. Nova*. 2: 384 – 393.

MENEZES, G. W., MONTEIRO, S. N., D'ALMEIDA, J. R. M., NETO, H. S. N. (2004) Análise térmica da resina epóxi DGEBA/TETA para formulações diferentes da razão estequiométrica. *ABM*. 1: 12 – 16.

MENG, H., LI, G. (2013) A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*. 54: 2199 - 2221.

MENG, Q., HU, J. (2009) A review of shape memory polymer composites and blends. *Composites: Part A*. 40: 1661 - 1672.

METCALFE, A., DESFAITS, A. C., SALAZKIN, I., YAHIA, L., SOKOLOWSKI, W. M., RAYMOND, J. (2003) Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions. *Biomaterials*. 24: 491 – 497.

MOHR, R., KRATZ, K., WEIGEL, T., LUCKA-GABOR, M., MONEKE, M., LENDLEIN, A. (2006) Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers. *PNAS*. 103: 3540 – 3545.

MONTEIRO, S. N.; MENEZES, G. W.; SKURY, A. L.; LOPES, F. P. D.; RODRIGUEZ, R. J. S.; BOBROVNITCHII, G. S. (2006) Propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos com partículas de diamante dispersos em matriz epoxídica modificada na razão resina/endurecedor. *Jornal Matéria*. 11: 385 -3 94.

MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. (2009) Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. *Quim. Nova*. 32(8): 2181 – 2190.

NASSEH, J. (2007) Barcos: Métodos avançados de construção em composites. Rio de Janeiro: Barracuda Composites, 373p.

NIELSEN, L. E. (1974) Mechanical Properties of Polymers and Composites vol.2, Marcel Dekker, Inc., New York.

PAULA, L. N. de., GIUSTO, L. A. dos R., FILHO, R. C. R., CASTILHO, L. R., MARGALHÃES, F., ROSMANINHO, M. G., LIMA, D. Q (2013). Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). *Quim. Nova*. 36: 1332 – 1337.

PCPDFWIN. International Center For Diffraction Data. Version 1.20: JCPDS-ICCD, 1996.

PING, P., WANG, W., CHEN, X., JING, X. (2005) Poly (ϵ -caprolactone) Polyurethane and Its Shape-Memory Property. *Biomacromolecules*. 6: 587 – 592.

PUIG, J., HOPPE, C. E., FASCE, L. A., PÉREZ, C. J. PIÑEIRO-REDONDO, Y., BAÑOBRE-LÓPEZ, M., LÓPEZ-QUINTELA, M. A., RIVAS, J., WILLIAMS, R. J. J (2012). Superparamagnetic Nanocomposites Based on the Dispersion of Oleic Acid-

Stabilized Magnetite Nanoparticles in a Diglycidylether of Bisphenol A-Based Epoxy Matrix: Magnetic Hyperthermia and Shape Memory. *J. Phys. Chem.* 116: 13421 – 13428.

RATNA, D., KARGER-KOCSIS, J. (2008) Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. *J. Mater. Sci.* 43: 254 – 269.

RAZZAQ, M. Y., ANHALT, M., FROMMANN, L., WEIDENFELLER, B., (2007) Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering A.* 444: 227 – 235.

RIMDUSIT, S., LOHWERATHAMA, M., HEMVICHIAN, K., KASEMSIRI, P., DUERAMAE, I. (2013) Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy. *Smart. Mater. Struct.* 22: 075033.

RODRIGUEZ, J. N., YU, Y., MILLER, M. W., WILSON, T. S., HARTMAN, J., CLUBB, F. J., GENTRY, B., MAITLAND, D. J. (2012) Opacification of Shape Memory Polymer Foam Designed for Treatment of Intracranial Aneurysms. *Annals of Biomedical Engineering.* 40: 883 – 897.

ROUSSEAU, I. A. (2008) Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress Toward Overcoming SMP's Limitations. *Polymer Engineering and Science.*

SCALET, G., AURICCHIO, F., BONETTI, E., CASTELLANI, L., FERRI, D., PACHERA, M., SCAVELLO, F., (2015) An experimental, theoretical and numerical investigation of shape memory polymer. *International Journal of Plasticity.* 67: 127 – 147.

SCHMIDT, A. M. (2006) Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* 27: 1168 – 1172.

SMALL IV, W., WILSON, T. S., BENETT, W. J., LOGE, J. M., MAITLAND, D. J. (2005) Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device. *Optics Express*. 13: 8204 – 8213.

SUN, L., HUANG, W. M., DING, Z., ZHAO, Y., WANG, C. C., PURNAWALI, H., TANG, C. (2012) Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Materials and Design*. 33: 577 – 640.

SUN, S., ZENG, H. (2002) Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 8204 – 8205.

VERNON, L. B., VERNON, H. M. (1941) Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins. 2234993.

WEIDENFELLER, B., ANHALT, M., MARQUARDT, H., SCHILLING, F. R., RAZZAQ, M. Y., FRORMANN, L. (2012) Thermal Properties of Polyurethane Shape Memory Polymer Filled With Magnetite Particles. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 27: 895 – 908.

XU, B., FU, Y. Q., AHMAD, M., LUO, J. K., HUANG, W. M., KRAFT, A., REUBEN, R., PEI, Y. T., CHEN, Z. G., HOSSON, J. T. M. (2010) Thermo-mechanical properties of polystyrene-based shape memory nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 20: 3442 – 3448.

YAKACKI, C. M., SHANDAS, R., LANNING, C., RECH, B., ECKSTEIN, A., GALL, K. (2007) Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications. *Biomaterials*. 28: 2255 – 2263.

YU, K., WESTBROOK, K. K., KAO, P. H., LENG, J. QI, H. J. (2013) Design considerations for shape memory polymer composites with magnetic particles. *Journal of Composite Materials*. 47: 51 – 63.

ZHANG, L., HE, R., GU, H. C. (2006) Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*. 253: 2611 – 2617.

ZHENG, X., ZHOU, S., XIAO, Y., YU, X., LI, X., WU, P. (2009) Shape memory effect of poly(D,L-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 71: 67 – 72.

ZHOU, J., SCHMIDT, A. M., RITTER, H. (2009) Bicomponent Transparent Polyester Networks with Shape Memory Effect. *Macromolecules*. 43: 939 – 942.