

ESTUDO DA DISPERSÃO E ADESÃO DE MICROPARTÍCULAS DE
DIAMANTE EM FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS

MAGNO LUIZ TAVARES BESSA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
MARÇO – 2017

ESTUDO DA DISPERSÃO E ADESÃO DE MICROPARTÍCULAS DE DIAMANTE EM FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS

MAGNO LUIZ TAVARES BESSA

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

Área de concentração: Polímeros e Compósitos
Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2017

ESTUDO DA DISPERSÃO E ADESÃO DE MICROPARTÍCULAS DE DIAMANTE EM FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS EPOXÍCOS

MAGNO LUIZ TAVARES BESSA

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

Área de concentração: Polímeros e Compósitos

Aprovada em Março de 2017

Comissão Examinadora:

Prof.^a Márcia Giardinieri de Azevedo (D. Sc., Eng. Química) - UENF/CCT/LAMAV

Prof.^a Camila Rodrigues Amaral (D.Sc., Eng e Ciência dos Materiais) – FASM

Prof. Gustavo Wagner de Menezes (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - IFF

Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez (Ph.D., Ciências Químicas) -
UENF/CCT/LAMV – Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e por me dar forças para lutar pelos meus objetivos.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Marinete Tavares Bessa, que sempre manteve esforços incansáveis para investir na minha formação, acreditando no meu potencial para buscar através da educação, condições melhores para mim e para minha família.

Agradeço aos meus amigos pelo constante incentivo e por entenderem os momentos em que tive que me manter ausente para me dedicar à realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Rubén J. Sanchez Rodríguez pela competência científica e orientação dada, e por todos os aprendizados durante esses anos em que faço parte do Setor de Polímeros no LAMAV/UENF.

Agradeço a todos os companheiros do Setor de Polímeros, cujo a ajuda mútua, amizade e convívio diário são um incentivo para enfrentar as adversidades que assolam nossa universidade, e nosso país como um todo.

Agradeço aos meus antigos companheiros de linha de pesquisa Camila Amaral e Lucivan Barros Jr., que me ajudaram a adquirir todo conhecimento prático sobre resina epóxi que tenho até este momento e agradeço também ao companheiro de projeto atual Ricardo Abrahão Jr., que de forma voluntária se ofereceu para me acompanhar e desde então tem oferecido incansável ajuda.

Agradeço a todos os professores da UENF que moldaram minha formação acadêmica, em especial aos professores Djalma Souza, pela disponibilidade em me ajudar sempre que precisei e Eduardo Atem, pela realização da análise de propriedades mecânicas.

Agradeço ao Prof. Sérgio Neves pela ajuda para realização das análises no MEV da COPPE/UFRJ.

Agradeço a empresa America Sales Representative pela doação da Poliamida comercial.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço de forma geral a cada uma das pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para que eu pudesse alcançar o objetivo de adquirir o título de Mestre na área de Engenharia e Ciência dos Materiais.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i	
LISTA DE FIGURAS	iv	
LISTA DE TABELAS	vii	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii	
Resumo.....	ix	
Abstract.....	xi	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos gerais.....	2
1.2	Objetivo específicos	2
1.3	Justificativas	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Materiais compósitos.....	4
2.2	Materiais compósitos de matriz polimérica.....	6
2.2.1	Polímeros termofixos como matriz	7
2.2.2	Resina epóxi como matriz	9
2.2.2.1	Agentes de cura para resina epóxi	11
2.3	Materiais compósitos com adição de cargas particuladas.....	13
2.3.1	Efeito da adesão interfacial matriz/carga.....	15
2.3.1.1	Interface x Interfase	18
2.3.2	Efeito do tamanho da partícula.....	20
2.3.3	Efeito da quantidade de carga.....	22
2.3.4	Efeito da dispersão.....	23
2.4	Métodos de dispersão e desagregação.....	24
2.4.1	Sonificação.....	24
2.4.2	Dispersão em solventes	26
2.4.3	Tratamento da superfície da carga.....	27

2.4.4	Revestimento da carga pela técnica de emulsão	30
2.5	Compósitos diamantados com uso abrasivo	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1	Materiais Utilizados	34
3.2	Métodos.....	35
3.2.1	Formulação de compósitos com Micropartículas de Diamantes Recobertos com Epóxi - MDRE	36
3.2.2	Formulação de compósito com tratamento superficial do diamante com surfactante não-iônico e dispersão em solvente.....	39
3.2.3	Caracterização dos sistemas compósitos	40
3.2.3.1	Ensaio de flexão em três pontos.....	40
3.2.3.2	Ensaio de tenacidade à fratura	42
3.2.3.3	Análise Dinâmico-Mecânica.....	43
3.2.3.3	Análise morfológica das MDRE e dos compósitos diamantados	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	Análise morfológica das micropartículas de diamante.....	46
4.2	Análise morfológica das MDRE	49
4.3	Propriedades Mecânicas dos sistemas Estudados	55
4.3.1	Desempenho mecânico das Matrizes.....	57
4.3.2	Avaliação do módulo de elasticidade e para os compósitos com adição direta de 5% de carga.....	58
4.3.3	Avaliação do módulo de elasticidade para os compósitos formulados com MDRE	62
4.3.4	Avaliação da tensão de ruptura dos sistemas compósitos	64
4.3.5	Tenacidade à fratura dos sistemas.....	67
4.3.5.1	Validação da metodologia de corte da pré-trinca.....	67
4.3.5.2	Análise dos resultados obtidos	67
4.3.6	Avaliação do sistema com dispersão da carga em metanol e tratamento com tensoativo.	70

4.4	Propriedades Termomecânicas dos sistemas estudados	71
5	CONCLUSÕES	76
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas (Callister, 1997)	6
Figura 2 - Estrutura do Grupo Glicidila (SILAEX, 2016)	9
Figura 3 - Quadro de Estruturas de Resinas Epóxi Comerciais (Almeida, 2005)..	10
Figura 4 - Reação da Epiclororidrina e Bisfenol A resultando na DGEBA (SILAEX, 2016).....	11
Figura 5 - Reação do Grupo Amina com o Anel Epóxi (Tecnologia dos Polímeros, 2016).....	12
Figura 6 - Formas possíveis de partículas (German, 1994)	14
Figura 7- Variação do parâmetro de interação matriz partícula B, em função do phr (Monteiro et al., 2006).....	16
Figura 8 - Partículas de diamante parcialmente aderida sem matriz com phr 13 (Monteiro et al, 2006)	17
Figura 9- Partícula de diamante aderida dm matriz com phr 17 (Monteiro et al, 2006).....	17
Figura 10- Fator de adesão interfacial A em função da temperatura nos compósitos PP-FV (Lopes et al, 1999).....	20
Figura 11 - Área superficial específica em função do tamanho da partícula (Ajayan et al., 2003)	21
Figura 12 - A medida que o tamanho da partícula diminui, a quantidade de área interfases (entre matriz-carga) aumenta (Neitzel, 2012) Adaptado.....	21
Figura 13 - Efeito do tamanho de partículas esféricas na resistência à tração de compósitos PP-CaCO ₃ . Diâmetro das partículas: (○) 0,01 μm, (▲) 0,08 μm, (□) 1.3 μm e (▽) 58 μm (Pukanszky & Voros, 1993) Adaptado.	22
Figura 14 - Influência do teor de sílica na resistência à tração de filmes poliimida/sílica (Zhu et al., 1999).....	23
Figura 15 - Esquema de um sonificador de haste e da destruição dos agregados de solo, causada pela cavitação. 1. Gerador; 2. Conversor; 3. Haste; 4. Béquer com água e solo (agregados); 5. Agregado sofrendo o efeito da cavitação; 6. Cavitação (bolhas de ar, formadas na água por efeito do ultra-som) (Sá e Lima, 2005).....	25

Figura 16 - Módulos de elasticidade normalizados dos compósitos (Allaoui et al., 2002).....	26
Figura 17 - MET de alta resolução e modelo atomista de uma única partícula de diamante, mostrando a estrutura interna do diamante e seus grupos funcionais de superfície (Neitzel et al, 2012).....	28
Figura 18 - Representação esquemática da interação π - π entre o tensoativo Nonidet-P40 e os nanotubos de carbono e ligação de H entre Nonidet-P40 e a matriz de epóxi (Naik et al, 2014).....	29
Figura 19 - Interação entre a poliamida e moléculas de água (Ing et al, 2015)	31
Figura 20 - Célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante (Field, 1979) Adaptado.....	32
Figura 21 - Fluxograma geral dos processos de formulação dos compósitos	35
Figura 22 - Fluxograma do processo de recobrimento do diamante pela técnica de emulsão epóxi em água (Ing et al, 2015) Adaptado.....	37
Figura 23 - Fluxograma do processo formulação de compósitos com MDRE	38
Figura 24 - Fluxograma do Processo de formulação de compósito com tratamento superficial do diamante com surfactante e dispersão com solvente (Naik et al., 2014) modificado.....	39
Figura 25 - Curva de Resposta do Ensaio de Flexão (Garcia et al., 2000).	41
Figura 26 - Ensaio de Flexão em 3 pontos. (Garcia et al., 2000)	41
Figura 27 - Geometria da trinca após a) trinca inicial b) trinca inicial + prolongamento da trinca com gilete.	42
Figura 28 - Micropartículas de diamante (2500 X)	46
Figura 29 - Micropartículas de diamante (5000 X)	47
Figura 30 - Influência do formato da partícula em um processo de abrasivo (Gahr, 1987).....	48
Figura 31 - Medida do tamanho dos microdiamante	48
Figura 32 - MDRE (300 X).....	49
Figura 33 - Morfologia da membrana epoxi com aumento de 1000 x: (a) sem CaCO ₃ e com concentrações menor (b), média (c) e maior (d) de CaCO ₃ (Ing et al, 2014)	50
Figura 34 - MDRE (500 x)	51
Figura 35 - MDRE (5000 X).....	52
Figura 36 - MDRE (2000 X).....	52

Figura 37 - Influência da concentração na morfologia superficial (Yang et al, 2017)	53
Figura 38 - Influência do tamanho das partículas na morfologia superficial. (Yang et al, 2017)	54
Figura 39 - Curvas Tensão x Deformação dos sistemas TEPA	55
Figura 40 - Curvas Tensão x Deformação dos sistemas Poliamida	56
Figura 41 - Estrutura dos agentes de cura a) Poliamida b) TEPA	58
Figura 42 – MEV da superfície de fratura dos sistemas 3080X a) Epóxi/TEPA (matriz) b) Epóxi/Poliamida (Matriz) c) Epóxi/TEPA (adição direta) d) Epóxi/Poliamida (adição direta) e) Epóxi/TEPA (MDRE) b) Epóxi/Poliamida (MDRE)	60
Figura 43 - Influência da adesão matriz/carga no mecanismo de desgaste. (Xi et al, 2017) a) carga não-modificada b) carga modificada.	62
Figura 44 – Micrografia de confocal 108X a) Epóxi/Poliamida (adição direta)	64
Figura 45 – Micrografia MEV da superfície de fratura 330X a) Epóxi/Poliamida (adição direta) b) Epóxi/TEPA (adição direta) c) Epóxi/Poliamida (MDRE)	65
Figura 46 - Variação do K_{IC} com a adição de GO em matriz epóxi (Kang et al 2017)	69
Figura 47 – MEV da superfície de fratura do sistema Epóxi/TEPA com uso de metanol e tensoativo 3080X	70
Figura 48 - Curvas Módulo de armazenamento x Temperatura para os sistemas.	71
Figura 49 - Curvas $Tan\delta$ X Temperatura para todos os sistemas.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados (Amaral, 2014)	18
Tabela 2 - Tenacidade à fratura dos compósitos epoxídicos diamantados (Amaral, 2014).....	18
Tabela 3 - Sistemas formulados.....	36
Tabela 4 - Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.....	56
Tabela 5 - Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados com adição direta de 5% de carga.....	61
Tabela 6 - Fração Mássica de pó adicionado à matriz nos sistemas compósitos .	66
Tabela 7 - Tenacidade à fratura dos sistemas estudados.....	68
Tabela 8 - Valores do módulo de armazenamento E' (40°C) e temperatura de transição vítrea (T_g) para todos as formulações.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
ASTM - American Society for Testing and Materials
A/O/A - Emulsão Água em Óleo em Água
CMC's - Compósitos Cerâmico-Matriz
CTN - Nanotubos de Carbono
DDM - Endurecedor 4,4'-diaminodifenilmetano
Des A - Aditivo Desaerante - Acetato de 1-metil-2-metoxietilo
Des B - Aditivo Desaerante - 2-butoxietanol
DGEBA - Diglicidil Éter de Bisfenol A
DMA - Análise Dinâmico Mecânica
DMF - Dimetilformamida
FV - Fibras de Vidro
GO - Óxido de Grafeno
JEFFAMINA D230 - Polioxipropilenodiamina
MD - Micropartículas de Diamantes
MDRE - Micropartículas de Diamante Recobertas com Epóxi
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MMC's - Compósitos Metal-Matriz
ND - Nanopartículas de Diamante
OMC's - Compósitos Orgânico-Matriz
PHR - Proporção Percentual de Endurecedor
PMC's - Compósitos Polímero-Matriz
PP - Polipropileno
PP-g-MAH - Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico
SWCNT-f - Nanotubos de Carbono de Parede Simples Funcionalizados
TEPA - Tetraetilenopentamina
TETA - Trietilenotetramina
THF – Tetrahidrofurano

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

ESTUDO DA DISPERSÃO E ADESÃO DE MICROPARTÍCULAS DE DIAMANTE EM FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS

Magno Luiz Tavares Bessa

29 de Março de 2017

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

Materiais compósitos a base de matriz epóxi DGEBA e endurecedor TEPA e cargas de micropartículas de diamante tem sido estudadas e o problema de agregação das cargas tem sido um impedimento para o alcance de propriedades superiores. Esse trabalho visou melhorar a dispersão e adesão das micropartículas de diamante em sistemas compósitos através de dois métodos distintos: a formulação de micropartículas de diamante revestidas com epóxi (MDRE) e posterior uso desse material como carga para formulação dos abrasivos e através do uso das técnicas de sonificação, dispersão das cargas em solvente e tratamento da carga com tensoativo não-iônico. As MDRE foram formuladas a partir de um processo de emulsão do sistema DGEBA/Poliamida/Micropartículas de diamante em água e tanto as MDRE quanto as partículas de diamante sem recobrimento tiveram seus tamanhos e morfologias avaliados por MEV. Foram formulados sistemas compósitos com carga modificada e suas propriedades comparadas com os mesmos sistemas compósitos com adição direta de diamante, sem nenhum tratamento. Ensaio de flexão em três pontos, tenacidade à fratura e dinâmicos mecânicos (DMA) foram realizados como parte da caracterização das formulações. A formulação de compósitos com MDRE foi eficiente para promover a melhora da dispersão e adesão das cargas de diamante nos sistemas, sendo esse efeito observado pela microscopia MEV da região de fratura e por uma menor intensidade dos picos $\tan \delta$ resultado da análise de DMA. Por outro lado, a introdução de MDRE para formulação dos compósitos foi relevante para a incorporação de cavidades que agiram prejudicando as propriedades mecânicas

dos sistemas. Não foram observados aumentos na tensão de ruptura em nenhum dos sistemas compósitos com MDRE pois a alta fração mássica de adição de carga favoreceu o aumento da viscosidade do sistema, ocasionando a formação de bolhas no processo de mistura entre o sistema epóxi e a carga. Aditivos antibolha foram adicionados a esses sistemas, mas os resultados demonstraram apenas melhoras discretas na tensão máxima de ruptura dos compósitos. As técnicas de sonificação, dispersão das cargas em metanol e tratamento da carga com Tween 80 favoreceu a dispersão das cargas de diamante, sendo esse resultado visualizado por micrografia da superfície de fratura por MEV, porém a presença de metanol agiu prejudicando as propriedades mecânicas dos sistemas.

Abstract of dissertation presented to CCT – UENF as part of the requirements for obtaining the Master Degree in Materials Engineering and Science.

STUDY OF DISPERSION OF DIAMOND MICROPARTICLES IN FORMULATION OF COMPOSITE MATERIAL FOR ABRASIVE USE

Magno Luiz Tavares Bessa

March 29th, 2017

Advisor: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

Composite materials based on epoxy matrix DGEBA and hardener TEPA and loads of diamond microparticles have been studied and the problem of aggregation of fillers has been an impediment to the achievement of superior properties. This work aimed to improve the dispersion and adhesion of diamond microparticles in composite systems through two different methods: the formulation of epoxy coated diamond microparticles (MDRE) and subsequent use of this material as a filler for the formulation of abrasives and through the use of techniques of sonification, dispersion of the charges in solvent and treatment of the load with non-ionic surfactant. The MDRE were formulated from an emulsion process of the DGEBA/ Polyamide/Microparticles diamond system in water and both the MDRE and the diamond particles without coating had their sizes and morphologies evaluated by SEM. Modified load composite systems and their properties were formulated compared to the same composite systems with direct addition of diamond, without any treatment. Three-point flexural strength, fracture toughness and mechanical dynamics (DMA) were performed as part of the characterization of the formulations. The composite formulation with MDRE was efficient to promote the improvement of the dispersion and adhesion of the diamond loads in the systems, being this effect observed by the SEM microscopy of the fracture region and by a lower intensity of the $\tan \delta$ peaks result of the DMA analysis. On the other hand, the introduction of MDRE for the formulation of the composites was relevant for the incorporation of cavities that acted harming the mechanical properties of the systems. No increase in the tensile strength was observed in any of the composite systems with MDRE

because the high mass fraction favored the increase of the viscosity of the system, resulting in the formation of bubbles in the mixing process between the epoxy system and the load. Antiblock additives were added to these systems, but the results showed only slight improvements in the maximum tensile stress of the composites. The techniques of sonification, dispersion of the loads in methanol and treatment of the load with Tween 80 favored the dispersion of the diamond loads, being this result visualized by micrograph of the surface of fracture by SEM, but the presence of methanol acted harming the mechanical properties of the systems.

1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais compósitos para uso em ferramentas abrasivas nas atividades de desgaste e polimento de rochas ornamentais é um tema relevante tanto do ponto de vista científico quanto técnico, principalmente considerando o volume de mercado deste setor no Brasil. O país ocupa a posição de quarto maior produtor mundial de rochas ornamentais, com uma produção estimada de 9,5 milhões de toneladas no último ano (Abirochas, 2016).

Nas últimas décadas, vem crescendo consideravelmente o estudo de materiais objetivando o uso como ferramentas abrasivas nas atividades de beneficiamento de rochas ornamentais, tais como desgaste e polimento. Ferramentas de corte, desbaste e polimento apresentam como característica comum, o fato de empregarem materiais compósitos para atenderem sua principal função, relacionada com o desgaste abrasivo, e possuírem matriz com elevada resistência para suportar as cargas mecânicas impostas ao material.

Estudos de materiais compósitos formulados com matriz de resina epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DEBGA) e carga de micropartículas de diamante tem sido realizados (Amaral, 2014) (Bessa, 2015), porém a agregação da carga tem sido um impedimento para a obtenção de melhores propriedades. Na incorporação de cargas nanométricas e também nas micrométricas de pequeno tamanho (1-10 micras) são relevantes às interações superficiais do tipo Van der Waals as quais favorecem a agregação da carga e compromete a boa dispersão na matriz e conseqüentemente deteriora as propriedades mecânicas e abrasivas do compósito.

Os métodos de dispersão podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos físicos e os químicos. Ambos buscam superar os difíceis desafios que permeiam a formulação de um compósito particulado com carga em tamanho nano/micrométrico, sendo eles: uma dispersão homogênea da carga na matriz e uma boa interação interfacial, necessária para se atingir uma transferência de tensão efetiva ao longo da interface matriz/carga. Os métodos físicos preservam as propriedades físico-químicas intrínsecas das partículas, enquanto os métodos químicos mudam algumas dessas propriedades.

Entre as técnicas mais utilizadas estão a dispersão das cargas em solventes adequados (Allaoui et al., 2002), o uso de sonificadores (Suave et al., 2009) e o uso de surfactantes (Naik et al., 2014).

1.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi o estudo da dispersão e adesão de micropartículas de diamante em sistemas compósitos com matriz epóxi DGEBA formulados por diferentes técnicas, que visaram favorecer a dispersão da carga na matriz, evitando a presença de aglomerados.

1.2 Objetivo específicos

- Recobrir micropartículas de diamante com resina epóxi a partir de um técnica de emulsão do sistema epóxi-poliâmidas em água;
- Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) avaliar o tamanho e morfologia das micropartículas de diamante revestidas com epóxi (MDRE);
- Utilizar as MDRE como carga para formulação de sistemas compósitos e comparar suas propriedades com sistemas compósitos com adição direta de micropartículas de diamante sem nenhum tratamento.
- Formular sistemas compósitos utilizando-se das técnicas de sonificação, dispersão em solvente e tratamento do diamante com tensoativo;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos sistemas compósitos por ensaio de flexão em 3 pontos e as propriedades térmicas por análise dinâmico-mecânica;
- Realizar MEV na superfície de fratura dos sistemas compósitos para avaliar a dispersão das cargas, observando ou não a presença de aglomerados.

1.3 Justificativas

A universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) está localizada em uma região em crescimento e tem a responsabilidade de contribuir com avanço tecnológico através do desenvolvimento de novos materiais. A utilização em larga escala industrial de ferramentas diamantadas para operações abrasivas exige o desenvolvimento de compósitos mais eficientes em relação a sua capacidade abrasiva. Tendo em vista os resultados apresentados em trabalhos anteriores (Amaral, 2014) (Bessa, 2015), o presente estudo pretende desenvolver compósitos diamantados a base de DGEBA com melhor desempenho mecânico e abrasivo, a partir de uma morfologia com carga de diamantes mais adequadamente dispersos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais compósitos

Os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica e sua preparação visa imprimir melhores propriedades aos materiais. Quando um material é preparado usando materiais de naturezas distintas é denominado compósito. Sendo um material multifásico, um compósito exibe além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial.

Em uma definição mais detalhada, segundo Kim & Mai (1998) “materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades mecânicas que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isolados, devido à presença de uma interface entre os dois. Entende-se aqui que a interface é uma superfície formada por uma fronteira comum entre o reforço e a matriz, que se encontram em contato, e que permite a transferência de carga entre tais componentes. Materiais compósitos possuem características exclusivas que não são encontradas por nenhum dos componentes que o constituem” (Kim & Mai, 1998).

A matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa. As propriedades de um compósito são decorrentes de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e também da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura. É necessário que haja uma afinidade entre os materiais que foram unidos, pois devem atuar em conjunto respondendo aos esforços físicos do meio. Desta forma, é muito importante conhecer tanto as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que foram unidos, como as propriedades das interfaces destes materiais (Neto et al., 2007).

Materiais compósitos podem ocorrer de forma espontânea na natureza. Madeira, bambu e osso são exemplos da ocorrência natural de compósitos. A madeira é um compósito formado por fibras de celulose em uma matriz de lignina. As fibras de celulose possuem alta resistência à tensão, mas são muito flexíveis, enquanto a matriz de lignina fornece rigidez ao material e une as fibras, protegendo-

as. O osso consiste de uma mistura de fibras curtas e flexíveis de colágeno fixadas em uma matriz mineral de apatita, formando um compósito que suporta o peso dos vários membros do corpo (Chawla, 1987).

Materiais compósitos fabricados pelo homem também são muito comuns e apresentam um longo histórico de uso. Sua origem exata é desconhecida; porém, ao longo da história, existem diversas referências a formas de compósito. A tecnologia de fabricação de materiais compósitos progrediu de tijolos reforçados com palha - uma das primeiras evidências de compósitos fabricados pelo homem, feitos pelos israelitas - para compósitos produzidos principalmente a partir de matrizes poliméricas reforçadas com fibras, empregadas, por exemplo, em aviões e materiais esportivos (Jones, 1999).

O objetivo em se formular materiais compósitos vem do fato de, com a escolha adequada de materiais para a matriz e para o reforço, as indústrias terem a possibilidade de obter produtos sob medida, conferindo determinadas propriedades a um produto de modo a satisfazer as demandas específicas para qual ele for destinado. A fabricação de produtos sob medida é possível, pois se bem projetados, os materiais compósitos exibem propriedades melhoradas às dos seus constituintes em separado (Jones, 1999).

Os materiais compósitos são classificados em dois níveis distintos. O primeiro nível de classificação normalmente é feito com relação aos constituintes da matriz. As classes compostas principais incluem combinações de orgânico-matriz (OMCs), combinações de metal-matriz (MMCs) e combinações de cerâmico-matriz (CMCs). O termo composto orgânico-matriz incluem duas classes de compósitos: compósito polímero-matriz (PMCs) e compósito carbono-matriz conhecido com carbono-carbono (Zweben, 1998).

O segundo nível de classificação refere-se aos materiais de reforço que podem ser compósitos fibrosos (contínuo e descontínuo), compósitos lamelar e compósitos particulados (partículas grandes e reforçados por dispersão) (Ashby e Jones, 2007). A Figura 1 mostra um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas.

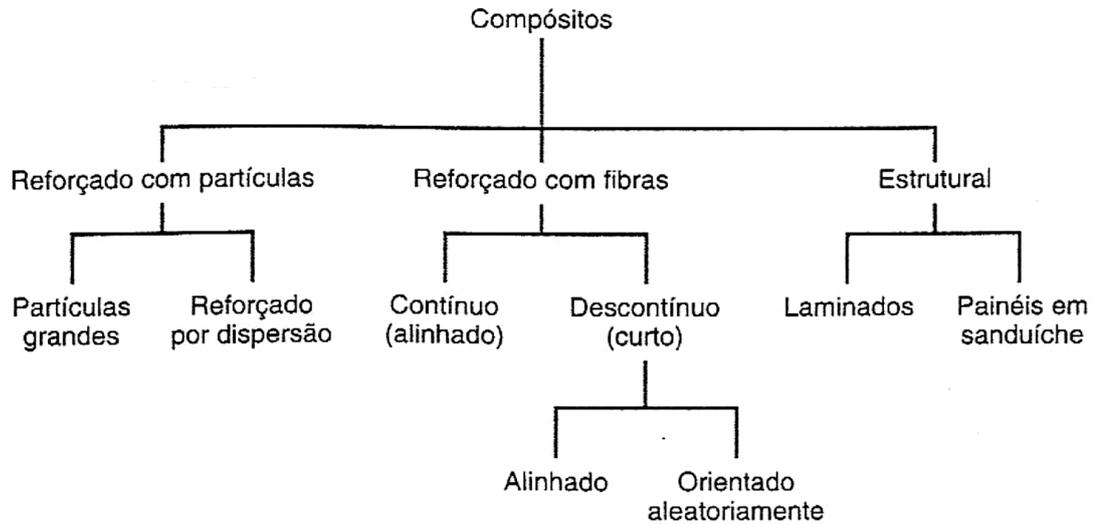


Figura 1 - Classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas (Callister, 1997)

2.2 Materiais compósitos de matriz polimérica

A diversidade de opções de materiais que podem ser utilizados como matriz ou reforço para a formulação de materiais compósitos é enorme. A evolução tecnológica de processos é crescente nesta área e tem permitido o emprego de polímeros reforçados em substituição aos materiais convencionais com vantagens econômicas e de produtividade, além de permitir o desenvolvimento de novos produtos, com propriedades específicas a uma determinada aplicação.

Polímeros são constituídos de macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais. Como característica principal dos materiais poliméricos destaca-se o seu peso, no geral são materiais leves; além de serem isolantes elétricos e térmicos, são flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor (Padilha, 2000).

Os polímeros tem se destacado na substituição de muitos materiais convencionais em diversas aplicações e com os materiais compósitos não foi diferente. Matrizes poliméricas são as mais empregadas graças às vantagens que os polímeros oferecem em relação aos materiais convencionais, entre elas a

facilidade de processamento, produção e redução de custo. Na maioria das aplicações, as propriedades dos polímeros são modificadas usando fibras e materiais particulados, para adequá-las aos requisitos solicitados pelo mercado (Saheb & Jog, 1999).

2.2.1 Polímeros termofixos como matriz

Os polímeros utilizados em materiais compósitos podem ser termoplásticos ou termorrígidos, sendo a principal diferença entre as duas subclassificações identificada pelo seu comportamento quando aquecidos. Os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes, devido a característica de se tornarem fluidos com o aumento da temperatura e depois se solidificarem com o decréscimo da mesma. O que não é percebido nos polímeros termorrígidos, devido ao cruzamento das ligações entre as cadeias moleculares. Desta forma, estes polímeros não se tornam fluidos (Cantwell e Morton, 1991).

Em relação aos polímeros termoplásticos, os polímeros termorrígidos (ou termofixos) são materiais com maior estabilidade dimensional e maior rigidez e resistência, sendo muito estáveis com a variação de temperatura; por outro lado os polímeros termofixos possuem também maior fragilidade. A razão destas propriedades deste tipo de material vem da sua estrutura composta por uma rede de ligações covalentes que se forma durante o tratamento térmico de cura. Essas ligações, muito fortes, prendem as cadeias umas nas outras para restringir seus movimentos de vibração e de rotação em temperaturas elevadas. A maioria dos polímeros com ligações cruzadas e polímeros em redes são termofixos, como as borrachas vulcanizadas, resinas epoxídicas, fenólicas e algumas resinas poliéster (Callister, 2006).

Os polímeros termofixos oferecem uma boa processabilidade, boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas e um custo relativamente baixo quando comparados aos materiais metálicos e cerâmicos. Entretanto, devido a sua elevada fragilidade, os polímeros termofixos possuem uma pobre resistência à propagação de trincas e, para superar essas limitações, materiais compósitos são formulados tendo por base matrizes de polímeros termofixos como, por exemplo, resinas epoxídicas e poliéster, que são reforçadas com agentes modificadores, tais

como enchimentos, fibras, oligômeros poliédricos de silsesquioxanos, dendrímeros, entre outras (Canevarolo, 2002).

A combinação de baixa massa específica com valores elevados de resistência e rigidez, que os compósitos poliméricos avançados proporcionam, permite que essa classe de materiais seja empregada nas indústrias aeronáutica e espacial em substituição aos materiais metálicos tradicionais (McConnell, 1990).

Os polímeros termorrígidos são mais utilizados para uso estrutural em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como alta rigidez, elevada estabilidade térmica, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento elétrico e térmico, resistência à fluência e relaxação. As resinas termorrígidas mais usadas e mais baratas são os poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas; as quais são usadas principalmente para compor compósitos reforçados com fibras de vidro. As resinas epóxi são mais caras e além das aplicações estruturais, também são muito utilizadas em aplicações aeroespaciais por possuírem melhores propriedades mecânicas e melhores resistências à umidade do que os poliésteres, poliuretanos e as resinas vinílicas (Albinante et al, 2013).

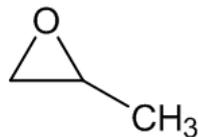
Os polímeros termorrígidos, macromoléculas de cadeia reticulada, são polimerizados durante o processamento, não podendo ser reciclados por derretimento devido ao fato de responderem ao aquecimento apenas com a decomposição térmica à altas temperaturas. Esses polímeros são comercializados principalmente para fabricação de compósitos, além de uso como adesivo e revestimento. O processamento desses compósitos pode ser realizado em moldes de simples confecção e a disposição dos constituintes pode ser feita à mão ou automaticamente. A cura ou endurecimento da resina pode ocorrer com ou sem auxílio de pressão, temperatura ou vácuo. As propriedades alcançadas por esses materiais consagraram o uso de compósitos. A produção desses materiais é limitada pelo tempo de produção. Ainda assim, são muito utilizados por apresentarem propriedades de resistência maiores (Santos, 2006).

2.2.2 Resina epóxi como matriz

A resina epóxi é comumente utilizada na confecção de compósitos estruturais devido às suas características de resistência química, térmica e adesiva; além de ser um polímero termorrígido e, por esse motivo, conferir uma boa estabilidade dimensional ao material (Othmen, 1993).

As resinas epóxi constituem um bom exemplo do avanço no desenvolvimento de novos materiais poliméricos e compósitos e são uma das mais importantes classes de polímeros termofixos por oferecerem uma excelente combinação de propriedades inatingíveis em outras resinas termofixas (RoSu et al., 2002).

As resinas epoxídicas ou simplesmente resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença do grupo glicidila, representado na Figura 2, em sua molécula, além de outros grupos funcionais.



Grupo Glicidila

Figura 2 - Estrutura do Grupo Glicidila (SILAEX, 2016)

Embora a presença deste grupo funcional defina a molécula como epoxídica a base molecular vinculada a este anel pode variar muito, resultando em várias classes de resinas epóxi, que podem ser classificadas em alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas (Lee e Neville, 1967). A Figura 3 mostra algumas estruturas para resinas epoxídicas.

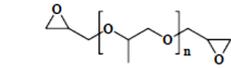
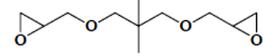
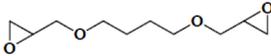
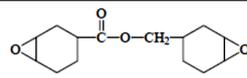
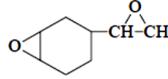
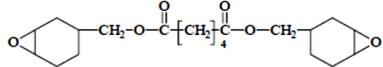
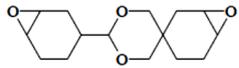
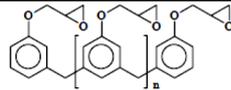
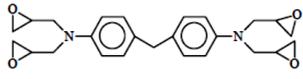
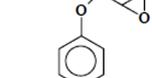
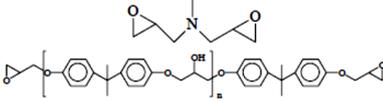
Fórmula	Nome
<i>alifáticas</i>	
	Diglicidil éter de propileno glicol
	Diglicidil éter de neopentil glicol
	Diglicidil éter de butadienol
<i>cicloalifáticas</i>	
	3,4 - epóxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epóxiciclohexilmetila
	3,4 - epóxiciclohexiloxirano
	adipato de di - 3,4 - epóxiciclohexilmetila
	2(3,4 - epóxiciclohexil) - 6,3 ciclohexil - 5,1 - dioxano
<i>aromáticas</i>	
	Poliglicidil éter de fenol formaldeído
	Tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM)
	N, N, 0 - Triglicidil p-aminofenol (TGA)
	Diglicidil éter de bisfenol - A (DGEBA)

Figura 3 - Quadro de Estruturas de Resinas Epóxi Comerciais (Almeida, 2005)

A primeira reação de epoxidação foi realizada em 1909 pelo químico russo Prileschajew, reagindo oleofinas com ácido peróxi-benzoico. Na Alemanha, em 1934, Schlack registrou a patente da fabricação de poliamidas de alta massa molar, que é o produto da reação de aminas com compostos epóxi contendo mais que um grupo epóxi. Em 1938, dois pesquisadores, Pierre Castan e Sylvan Greenlee, descreveram a preparação das resinas epóxi à base de epícloridrina e Bisfenol A e, desde então, muitas resinas epoxídicas foram desenvolvidas (Clayton e Yoshio, 1973). Logo após a segunda Guerra a Devoe e Reynolds, nos Estados Unidos, e a Ciba na Suíça, começaram importantes trabalhos com a finalidade de identificar usos de importância econômica para tais resinas, destacando-se então o uso em

laminados, adesivos e revestimentos. No final da década de 40 outras companhias químicas iniciaram a pesquisa em resinas epóxi entre as quais se destacaram a Shell, a Union Carbide, e a Dow Chemical (Goodman, 1986).

Aproximadamente 90% de todas as resinas epoxídicas comerciais são preparadas a partir da reação do bisfenol A (2,2-bis-4- hidroxifenil propano) com epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) originando a resina epoxídica Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA) (Pardini, 1990). As resinas epoxídicas a base de bisfenol A foram as primeiras resinas a serem sintetizadas e são as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo (Gall e Greenspan, 1995). A Figura 4 apresenta esta reação de formação da resina DGEBA.

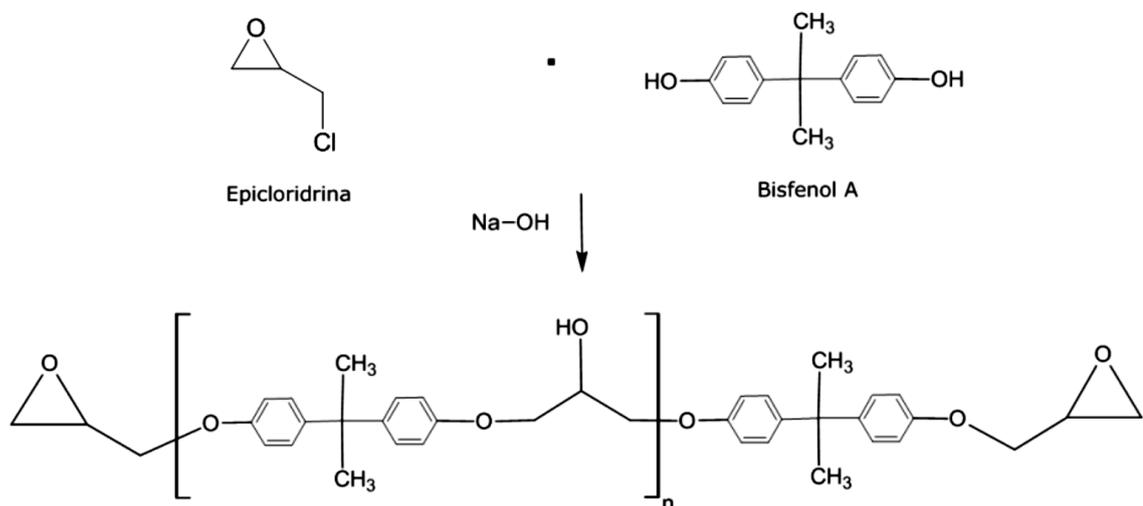


Figura 4 - Reação da Epícloridrina e Bisfenol A resultando na DGEBA (SILAEX, 2016)

2.2.2.1 Agentes de cura para resina epóxi

As resinas epoxídicas podem reagir com inúmeros agentes de cura através da abertura do anel do grupo epóxi, resultando nas resinas curadas (reticuladas). Através de ligações químicas cruzadas formadas à temperatura ambiente ou em altas temperaturas, dão origem a um polímero termorrígido que geralmente apresenta excelentes propriedades físicas e químicas. Os agentes de cura têm papel importante no processo de reticulação da resina epóxi, pois através deles pode-se determinar a cinética, o grau e o ciclo de reticulação, a taxa de reação e o

tempo de gel. Esses fatores influenciam diretamente as propriedades da resina reticulada (Sun, 2002).

De acordo com as suas composições químicas os agentes de cura podem ser divididos em agentes de cura tipo amina, agentes de cura alcalinos, agentes de cura anidridos e agentes de cura catalítico, que são inertes sob condições normais, tais como temperatura e iluminação ambientes, e exibem atividade promovendo a reticulação quando em aquecimento ou sob fotoirradiação (Jin et al., 2015)

Os agentes de cura do tipo de amina são um dos agentes de cura para resinas epóxi mais utilizados devido a sua elevada reatividade, baixo custo, boa resistência química e por serem de fácil manuseio na mistura com a resina. (Ozturk et al., 2001). Eles podem ser classificados em três grandes categorias: as aminas alifáticas, aromáticas, ou cicloalifáticos. Os agentes de cura do tipo de amina reagem com anéis epóxi por adição nucleofílica. A Figura 5 mostra o mecanismo de reação de cura de uma resina epóxi com um agente de cura do tipo amina.

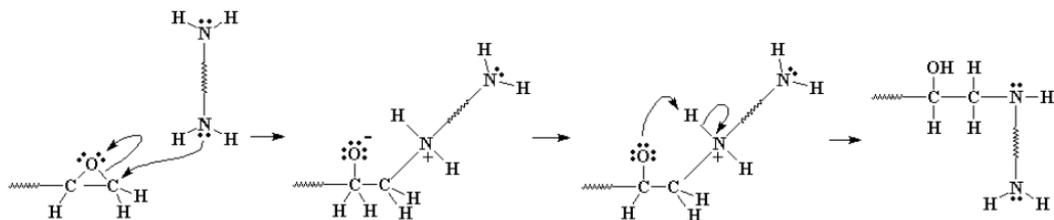


Figura 5 - Reação do Grupo Amina com o Anel Epóxi (Tecnologia dos Polímeros, 2016)

Uma característica fundamental para a utilização da resina epóxi é o conhecimento do peso equivalente, que pode ser definido como o peso da resina epoxídica por grupo. O peso equivalente de um polímero é utilizado para calcular a relação estequiométrica entre o epóxi e o agente de cura, a fim de aperfeiçoar as propriedades do material depois de curado; uma vez que a proporção exata de ambos componentes, resina e endurecedor, é parâmetro fundamental para a obtenção de um bom sistema epoxídico (Garcia et al., 2007).

Amaral (2014) avaliou as propriedades mecânicas e abrasivas de sistemas epoxídicos formulados com distintos endurecedores, Trietilenotetramina (TETA), Tetraetilenopentamina (TEPA) e O,O' bis (2-aminopropil polipropilenoglicol)

(Jeffamina D230). Todos os sistemas foram preparados na razão estequiométrica equivalente epóxi/equivalente amina de 1:1. Quando comparado com os sistemas em que se utilizaram os endurecedores TEPA e TETA, o sistema formulado com a amina D230 obteve resultados superiores no que diz respeito às propriedades mecânicas, porém, obteve um desempenho inferior no que diz respeito à resistência ao desgaste. Já entre os sistemas DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA, o sistema em que se utilizou a amina TEPA obteve maior resistência ao desgaste, maior de módulo de elasticidade e maior resistência ao impacto, sendo esses resultados relacionados a sua estrutura molecular, que confere ao material, após a cura, um sistema epoxídico com menor densidade de entrecruzamento e maior massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento.

2.3 Materiais compósitos com adição de cargas particuladas

Cargas são materiais sólidos, em geral não solúveis, que são adicionados às matrizes para alterar suas propriedades físicas locais, globais e diminuir custos. De acordo com suas capacidades de reforço podem ser classificadas como cargas reforçantes/ativas ou cargas de enchimento/inertes. As cargas reforçantes apresentam custo superior e quando aplicadas em materiais compósitos poliméricos conferem maior resistência à tração ao material. Já as cargas inertes, quando combinadas com polímeros, apresentam ao material compósito propriedades globais modificadas como maior estabilidade dimensional, maior rigidez, maior dureza, maior densidade, menor resistência à tração, menor fluência e menor custo (Rabello, 2011).

Quando se trata especificamente de compósitos particulados, há diversos estudos com resultados para a resistência mecânica destes materiais, que pode ser influenciado por vários parâmetros, entre eles: tamanho, composição química, formato e distribuição das partículas, interface das partículas/matriz e dispersão das partículas (Olmos et al., 2005).

As partículas utilizadas na fabricação de compósitos podem ter formato esférico, cúbico, tetragonal ou qualquer forma regular ou irregular. Os compósitos particulados tendem a possuir um grande número de partículas aleatoriamente orientadas, denominadas agregados. As partículas de agregados com menos de 6,35 mm de diâmetro são classificadas como agregados finos, enquanto que as

partículas maiores são classificadas como agregados grossos. Os compósitos particulados tendem a ser isotrópicos, ou seja, possuem as mesmas propriedades em todas as direções sendo assim, adequados para aplicações com carregamento tridimensional (Newell, 2010). A Figura 6 mostra as diferentes morfologias possíveis para partículas.



Figura 6 - Formas possíveis de partículas (German, 1994)

2.3.1 Efeito da adesão interfacial matriz/carga

Quando um compósito de matriz polimérica é reforçado com cargas, as tensões impostas à matriz são transferidos ao material de carga através da interface entre eles. Desta forma, para se reforçar um polímero é necessário ter uma boa interação na interface matriz/carga e quanto maior for essa força de adesão, maior será o reforço e quanto menores forem as partículas (maior área interfacial), melhor também será a eficiência deste reforço.

Da mesma forma que ocorre com compósitos reforçados com fibra, a qualidade de aderência na interface matriz/carga é de crucial importância para o comportamento de compósitos particulados. A força de aderência na interface determina a transferência de carga entre os componentes. O módulo de Young costuma ser menos afetado por este parâmetro, porque, para pequenas cargas ou deslocamentos, descolagem ainda pode não ser observada. Por outro lado, a resistência mecânica e a tenacidade à fratura do compósito são mais dependentes da qualidade de adesão (Fu et al., 2008)

Para avaliar a aderência entre dois materiais distintos, há diferentes abordagens. A intensidade da adesão pode ser determinada pela medição do ângulo de contato ou pela mecânica de contato (Packham, 1996).

Uma outra análise quantitativa da possível interação interfacial matriz/carga pode ser conduzida através da equação proposta por Turcsányi et al. (1988).

$$\sigma_c = \frac{1-\Phi}{1+A\Phi} \sigma_m \exp\{B\Phi\} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde σ_c é a resistência do compósito, σ_m a resistência da matriz, F a fração volumétrica da matriz e A e B , parâmetros do sistema. O parâmetro A está relacionado com o formato das partículas e o parâmetro B está relacionado com a adesão da partícula à matriz. Uma boa adesão só ocorre para $B \geq 3$, fraca adesão corresponde a $0 < B < 3$ e total falta de adesão existirá para $B \leq 0$.

Monteiro et al. (2006) estudaram a aderência de micropartículas de diamante sintético em uma matriz epóxi em formulações com diferentes proporções de endurecedor (phr). As resinas epoxídicas utilizadas como matriz foram constituídas

de misturas do monômero DGEBA com proporções percentuais do endurecedor TETA correspondente ao intervalo de phr 7 a phr 21, associado à propriedades de interesse prático. O gráfico da Figura 7 mostra a variação do parâmetro B (referente a qualidade da adesão) em relação as diferentes proporções de endurecedor utilizadas. Foram encontrados menores valores do parâmetro B para os sistemas com phr 13 e maiores para sistemas com phr 17.

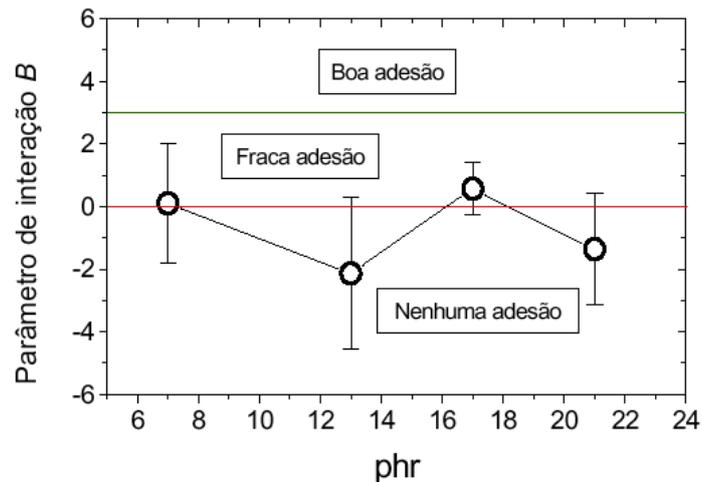


Figura 7- Variação do parâmetro de interação matriz partícula B, em função do phr (Monteiro et al., 2006)

A análise micrográfica por MEV corroborou os resultados apresentados na Figura 7. A Figura 8 mostra partículas de diamante com evidências de descolamento da matriz epóxi com phr 13, pior condição de interação epóxi/diamante com valor médio do parâmetro de adesão $B = -2,14$, enquanto a Figura 9 mostra que, no caso de phr 17, existe alguma interação entre a matriz e as partículas de diamante, evidenciada pela camada de resina que cobre parcialmente essa partícula. Este fato está de acordo com o valor relativamente maior de B.

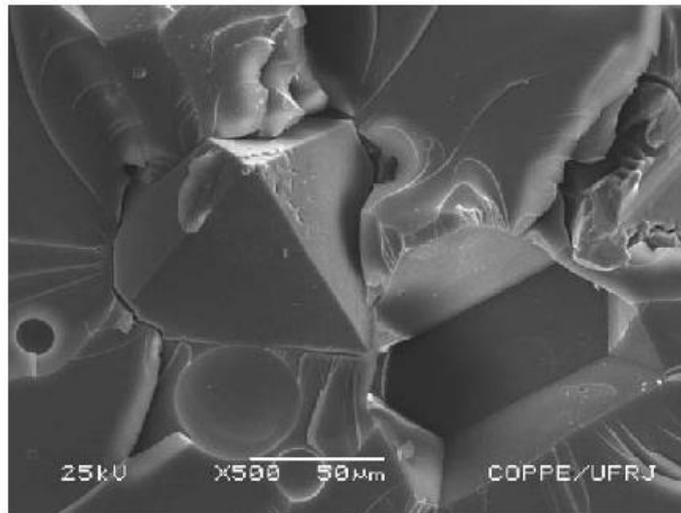


Figura 8 - Partículas de diamante parcialmente aderida sem matriz com phr 13 (Monteiro et al, 2006)

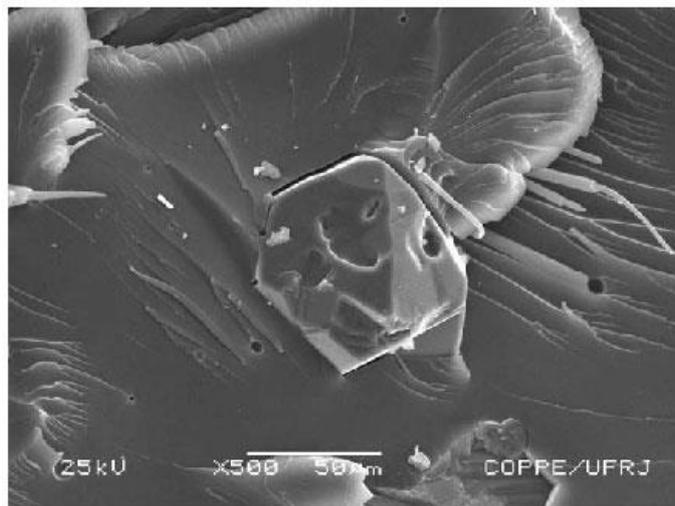


Figura 9- Partícula de diamante aderida dm matriz com phr 17 (Monteiro et al, 2006)

Amaral (2014) avaliou as propriedades mecânicas de compósitos com matriz de resina DGEBA e carga de micropartículas de diamante utilizando-se de sistemas com diferentes endurecedores, e mistura destes. O papel da carga sobre as propriedades mecânicas nas formulações dependeu principalmente da interação interfacial com a matriz, neste caso com a rede epoxídica. A magnitude desta interação também foi avaliada a partir da equação de Turcsányi (1988) (Equação 1), que permitiu encontrar o parâmetro de interação interfacial B.

Os valores do parâmetro de interação B (Tabela 1) obtidos através do ajuste dos dados experimentais com a equação 1 indicam uma maior adesão da carga com a matriz para os sistemas 50%TEPA/MD, D230/MD e TEPA/MD, o que corrobora as propriedades mecânicas de resistência à fratura que foram maiores neste sistema, apresentando maiores valores de K_{IC} (Tabela 2).

Tabela 1 - Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados (Amaral, 2014)

Compósitos epoxídicos	B
TEPA/MD	9,28
70%TEPA/MD	9,13
50%TEPA/MD	9,69
D230/MD	9,45

Tabela 2 - Tenacidade à fratura dos compósitos epoxídicos diamantados (Amaral, 2014)

Compósitos epoxídicos	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
TEPA/MD	1,17±0,11
70%TEPA/MD	0,90 ±0,08
50%TEPA/MD	1,22 ±0,09
D230/MD	1,82 ±0,10
Abrasivo comercial	0,73 ±0,17

2.3.1.1 Interface x Interfase

O modelo clássico da micromecânica de reforço em compósitos poliméricos estipula que a interface polímero-reforço seja composta de uma camada restrita fina e rígida, de perfeita adesão interfacial ou com altas forças friccionais entre carga e matriz, para assegurar uma eficiente transferência de tensão (Plueddemann, 1991).

Na prática, a pequena espessura da região interfacial origina uma camada pouco deformável que, apesar de maximizar as propriedades mecânicas de módulo de rigidez, resistência à tração/flexão e à fluência do compósito, possuem mínima capacidade de relaxar as tensões internas advindas do grande diferencial de contração térmica dos seus componentes, resultando numa queda substancial dos valores de tenacidade e resistência ao impacto nos compósitos (Erickson, 1974).

Contraopondo a teoria da interface rígida restrita, alguns pesquisadores estipularam outras teorias como a da camada interfacial deformável, onde existe um maior alívio de tensões interfaciais conforme a interface vai aumentando de espessura (Erickson, 1974). É definida então, desta forma, a chamada região de interfase, uma região mais espessa que a da interface, com características de ductilidade e alta resistência ao cisalhamento interfacial, que proporciona a relaxação das tensões entre polímero e reforço, permitindo assim uma transferência efetiva de tensão da matriz para o reforço, resultando num melhor equilíbrio das propriedades de rigidez e tenacidade nos compósitos (Lopes et al, 1999).

Uma forma de se avaliar a interface/interfase em um compósito vem do modelo proposto por Kubát (1990), onde o grau de adesão interfacial alcançado nos compósitos é avaliado em função das características alcançadas na interface carga-matriz polimérica através da análise do espectro de relaxação das propriedades dinâmico-mecânicas, a partir do qual determina-se um fator comparativo de adesão interfacial "A". Este fator "A" é calculado em função do amortecimento mecânico relativo entre o compósito e a matriz ($\tan \delta_c / \tan \delta_m$) e da fração volumétrica de reforço (Φ_r) numa dada temperatura, onde:

$$A = [(\tan \delta_c / \tan \delta_m) / (1 - \Phi_r)] - 1 \quad (\text{Equação 2})$$

Segundo Kubát (1990), um baixo valor de "A" significaria um alto grau de interação ou adesão entre as fases constituintes do compósito carga-interface-matriz.

Lopes et al. (1999) estudaram compósitos de Polipropileno (PP) com 30% de fibras de vidro (FV) tratadas com aminosilano, preparados usando polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial para modificar as interações interfaciais fibra-polímero. A Figura 10 mostra os valores do Fator "A" obtidos em relação à varredura de temperatura em um ensaio de DMA. Observa-se que os compósitos de PP/FV com PP-g-MAH forneceram marcadamente desvios mais negativos dos valores de "A" principalmente à temperaturas acima da ambiente, indicando assim uma maior adesão interfacial polímero-reforço nestes compósitos. Verifica-se também uma tendência dos compósitos com PP-g-MAH em aumentar significativamente esta diferença em

relação aos compósitos sem compatibilizante interfacial com aumento da temperatura onde ocorre maior relaxação da contração térmica da matriz ao redor das fibras nos compósitos, caracterizando assim a existência de uma camada interfacial mais aderente e deformável, ou seja, uma interfase satisfatória.

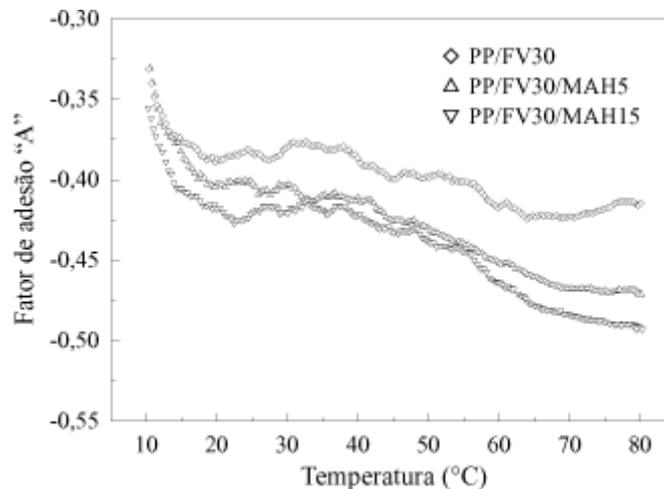


Figura 10- Fator de adesão interfacial A em função da temperatura nos compósitos PP-FV (Lopes et al, 1999)

2.3.2 Efeito do tamanho da partícula

De acordo com Callister (2006) os compósitos particulados se dividem em compósitos com partículas grandes e compósitos fortalecidos por dispersão. A principal diferença entre essas subclassificações se baseia no mecanismo de reforço e aumento da resistência mecânica. O termo “grande” indica que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas nos níveis atômico ou molecular. As propriedades mecânicas dos compósitos podem ter melhorias mais significativas para o caso de compósitos reforçados por dispersão, nos quais as partículas são normalmente muito menores, tendo diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 a 100 nm). O tamanho reduzido das partículas permite maior interação partícula-matriz que conduz ao fortalecimento do compósito, pois enquanto a matriz suporta a maior porção de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas agem como uma barreira que impede o movimento das discordâncias, restringindo as discordâncias e aumentando a dureza e a resistência ao escoamento (Callister, 2006).

A área superficial de uma partícula será maior quanto menor for o seu tamanho (Figura 11). Sendo assim, em um material compósito particulado, o tamanho da região de contato (interface) entre a matriz e a carga é maior quanto menores forem as partículas. Quanto maior a área superficial disponível do reforço usado, maior será a interação destes com a matriz e melhores serão as propriedades obtidas (Matehew et. al., 2005).

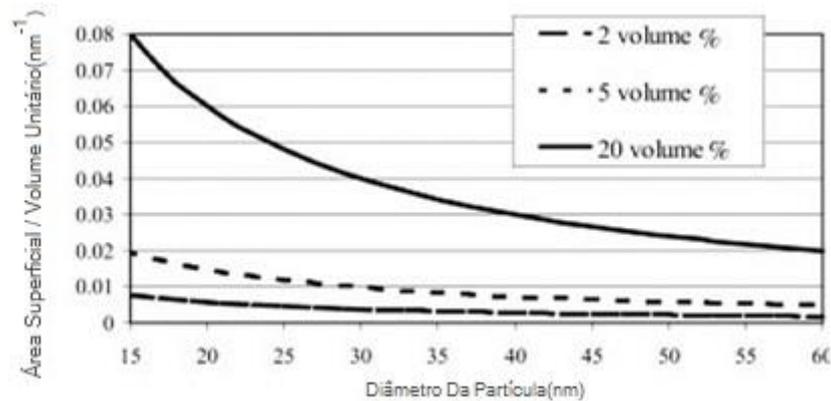


Figura 11 - Área superficial específica em função do tamanho da partícula (Ajayan et al., 2003)

Já a figura 12 mostra que, dependendo da quantidade de reforço utilizado, a área de interfase (região da matriz com propriedades distintas devido à influência da carga) pode se tornar a fase dominante do compósito quando se usa partículas bem pequenas, de ordem nanométrica (Neitzel, 2012).

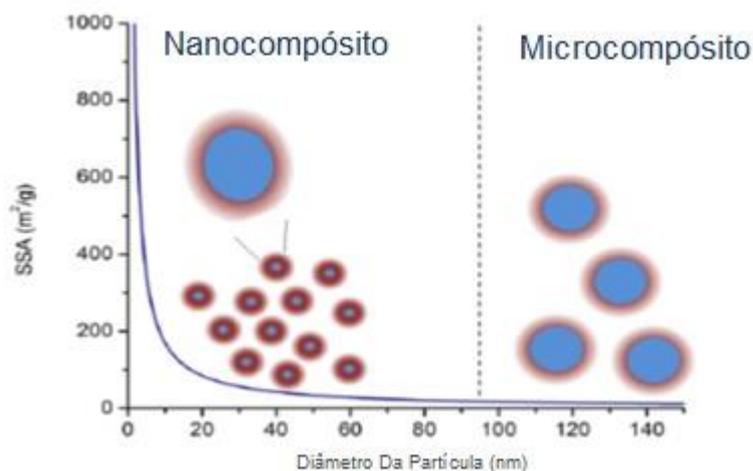


Figura 12 - A medida que o tamanho da partícula diminui, a quantidade de área interfases (entre matriz-carga) aumenta (Neitzel, 2012) Adaptado

Pukanszky & Voros (1993) estudaram a resistência à tração de compósitos com matriz de Polipropileno (PP) e carga de Carbonato de Cálcio (CaCO_3). O tamanho das partículas variou de 0,01 a 58 μm . Pelo gráfico da Figura 13 é demonstrado que, para uma fração de volume de dadas partículas, a resistência aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. As partículas menores têm uma maior área de superfície total para uma dada carga de partículas. Isto indica que a resistência aumenta com o aumento da área de superfície das partículas por meio de um mecanismo de transferência de tensão mais eficiente (Pukanszky & Voros, 1993).

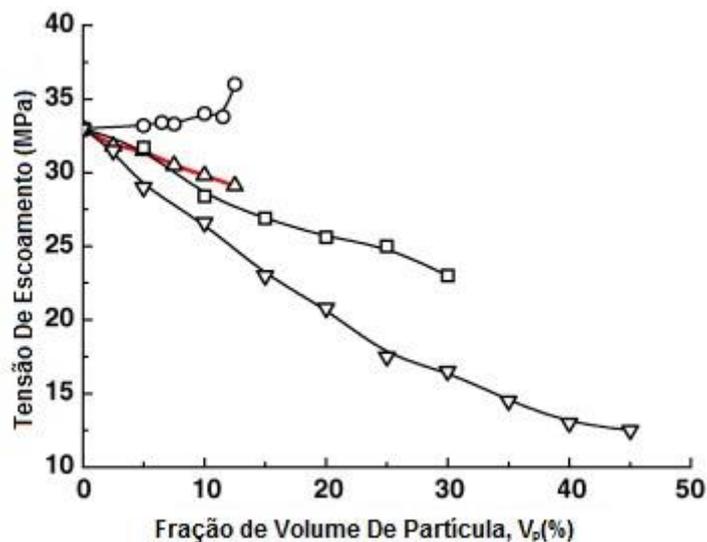


Figura 13 - Efeito do tamanho de partículas esféricas na resistência à tração de compósitos PP- CaCO_3 . Diâmetro das partículas: (\circ) 0,01 μm , (\blacktriangledown) 0,08 μm , (\square) 1,3 μm e (\blacktriangledown) 58 μm (Pukanszky & Voros, 1993) Adaptado.

2.3.3 Efeito da quantidade de carga

O aumento da quantidade de carga costuma melhorar as propriedades mecânicas de um compósito particulado, mas há um limite a partir do qual esse aumento resulta em um efeito contrário.

Zhu et al. (1999) desenvolveram um filme híbrido de poliimida/sílica organossolúvel. Em um teor de 10% de sílica há um aumento máximo de aproximadamente 33% na resistência à tração. Para concentrações superiores de carga observou-se uma diminuição nesta propriedade (Figura 14) (Zhu et al., 1999).

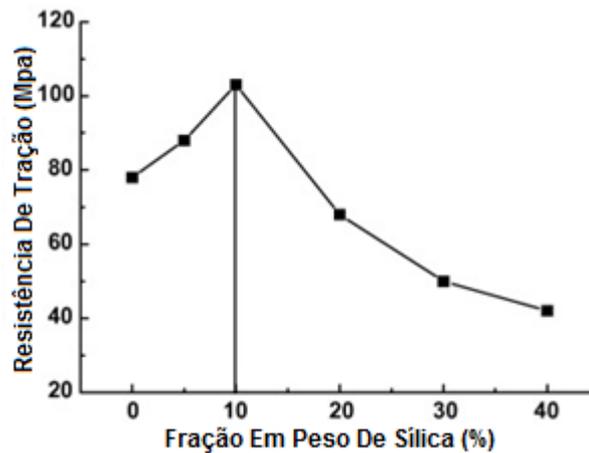


Figura 14 - Influência do teor de sílica na resistência à tração de filmes poliimida/sílica (Zhu et al., 1999).

Bessa (2015) estudou as propriedades mecânicas de compósitos de matriz epóxi e carga de micropartículas de diamante sintético. Foram formulados compósitos com adição de carga em duas concentrações, 100 (equivalente a 4,4 quilates/cm³) e 75 (equivalente a 3,3 quilates/cm³). Houve um incremento na resistência à flexão dos compósitos com o aumento da carga. Já em relação à tenacidade, foram encontrados valores menores para os compósitos com maiores concentrações de carga. Esse resultado indica que uma adição excessiva pode favorecer a formação de aglomerados, que prejudicam a resistência à fratura.

2.3.4 Efeito da dispersão

A dispersão das partículas na matriz polimérica é um dos pontos fundamentais para o alcance de propriedades superiores. Como a dispersão influencia na performance de um compósito, a reprodutibilidade das propriedades e dos resultados está intimamente relacionada ao controle e à homogeneidade da morfologia desenvolvida.

É sabido que quanto menor o tamanho das partículas, maior área superficial elas possuem, o que pode trazer benefícios às propriedades dos compósitos; porém a tendência de aglomeração entre as partículas pode inibir ou prejudicar a melhora de propriedades (Ajayan et al., 2003).

A capacidade de dispersão pode estar limitada pela formação de aglomerados devido à maior quantidade de forças de Van Der Waals entre as

partículas de tamanho reduzido (Al-turaif, 2010). Para um efetivo incremento nas propriedades dos compósitos, é necessária a dissolução dos aglomerados em partículas individuais e a obtenção de distribuição homogênea das partículas na matriz (Wetzel et al., 2006).

Pizzutto et al. (2011) relataram que o módulo de elasticidade de nanocompósitos epóxi/nanotubos de carbono (CTN) aumentou com a fração mássica de CNT, independentemente do nível de dispersão, porém a resistência à tração e o alongamento são mais críticos e dependentes da distribuição homogênea na matriz. Os aglomerados de CNT podem levar à rápida propagação de trincas e a uma pobre adesão interfacial, que são os principais fatores associados à baixa resistência dos compósitos em geral.

2.4 Métodos de dispersão e desagregação

Os métodos de dispersão podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos físicos e os químicos. Ambos buscam superar os difíceis desafios que permeiam a formulação de um compósito particulado com carga em tamanho nano/micrométrico, sendo eles: uma dispersão homogênea da carga na matriz e uma boa interação interfacial, necessária para se atingir uma transferência de tensão efetiva via cisalhamento ao longo da interface matriz/carga. Os métodos físicos preservam as propriedades físico-químicas intrínsecas das partículas, enquanto que os métodos químicos mudam algumas dessas propriedades (Silva 2011).

2.4.1 Sonificação

A sonificação, processo em que utiliza-se da energia das ondas sonoras, mais comumente o ultrassom, tem sido utilizada em diversas áreas, incluindo a polimerização, a modificação da superfície de polímeros e a dispersão de cargas em matrizes poliméricas. No processo de sonificação, a quebra dos agregados é causada pela cavitação, ou seja: a formação de bolhas de ar na solução pelas ondas de energia ultra-sônica. Essa cavitação ocorre principalmente na superfície dos agregados e em suas linhas de fraqueza e pode ser dividida em três etapas: nucleação (formação de bolhas microscópicas), crescimento e implosão (colapso)

das bolhas. O colapso das bolhas de ar na superfície e nas linhas de fraqueza dos agregados causa a desagregação e a dispersão das partículas. A energia aplicada na amostra, que é função do tempo de sonificação, produz a desagregação culminando com a dispersão total dos agregados. Na Figura 15, encontra-se um esquema típico de um sonificador de haste, ilustrando a cavitação gerada pela emissão da energia aplicada por meio da ponta da haste. (Sá e Lima, 2005)

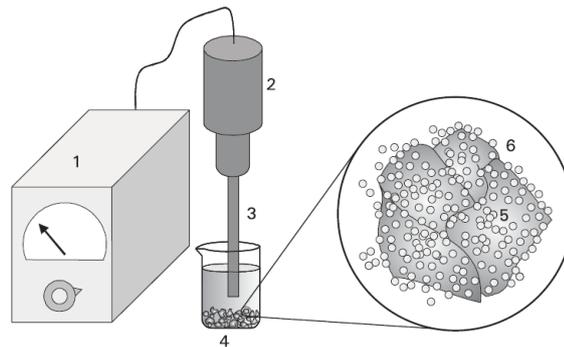


Figura 15 - Esquema de um sonificador de haste e da destruição dos agregados de solo, causada pela cavitação. 1. Gerador; 2. Conversor; 3. Haste; 4. Béquer com água e solo (agregados); 5. Agregado sofrendo o efeito da cavitação; 6. Cavitação (bolhas de ar, formadas na água por efeito do ultra-som) (Sá e Lima, 2005)

As condições ultrassônicas, como amplitude e tempo de dispersão de nanotubos de carbono de parede simples funcionalizados (SWCNT-f) em resina epóxi, foram estudadas por Suave et al. (2009). Nesse estudo, o módulo de armazenamento aumentou com a fração mássica de SWCNT-f e o tempo de aplicação dos ultrassons, mas diminuiu com o aumento da potência ultrassônica. Nas condições ótimas ultrassônicas (165 W e 40 min), a adição de uma fração mássica de 0,25% de SWCNT-f conduziu a um aumento de 57% no módulo de armazenamento (40 °C) em comparação com as amostras de epóxi com solvente tetrahydrofurano, e a um aumento de 42% em comparação com a resina de epóxi, preparada sem solvente. O módulo de armazenamento atingiu valores acima de 3 GPa a 40 °C, significativamente maiores do que os resultados normalmente encontrados na literatura.

2.4.2 Dispersão em solventes

A utilização de solventes tem sido empregada para dispersar as cargas produzindo suspensões estáveis, que são muito importantes para gerar compósitos homogêneos. Os solventes mais comuns utilizados são: acetona, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) e etanol (Coelho et al., 2010).

Os métodos mais comuns para a fabricação de compósitos poliméricos com cargas particuladas de tamanho reduzido incluem mistura em solução, mistura no material fundido e polimerização in situ. Na mistura em solução, as partículas são geralmente dispersas em um solvente e então homogeneizadas com uma solução polimérica por mistura mecânica, agitação magnética, sonificação de alta energia ou uma combinação dessas técnicas. Subsequentemente, os compósitos podem ser obtidos pela vaporização de solvente (Loos et al., 2008). Possíveis bolhas geradas, por cavitação, podem ser removidas no banho ultrassônico e/ou por degaseificação a vácuo.

Em seus estudos Allaoui et al. (2002) avaliaram o efeito do teor de nanotubos de carbono dispersos em metanol, sob agitação magnética, para reduzir o tamanho máximo dos agregados de cerca de 100 μm . Após a completa evaporação do metanol, eles foram adicionados diretamente ao sistema epóxi (resina/endurecedor). Os autores relatam ter dispersado até 4% em massa de nanotubos de carbono na matriz. Um efeito notável sobre as propriedades mecânicas foi encontrado, com um aumento do módulo de elasticidade e tensão de escoamento, tendo esses valores praticamente duplicados para adição de 1% de carga e quadruplicados com 4% de carga devidamente dispersa (Figura 16) (Allaoui et al., 2002)

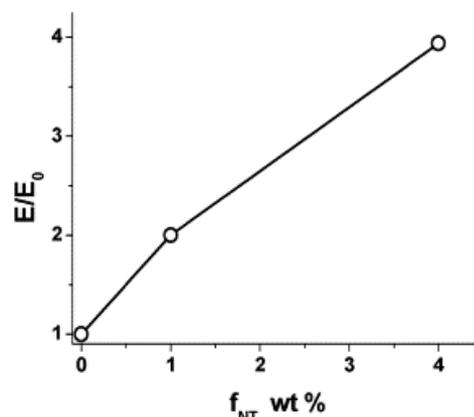


Figura 16 - Módulos de elasticidade normalizados dos compósitos (Allaoui et al., 2002)

Loos et al. (2008) avaliaram os processos de sonificação da resina epóxi utilizando a acetona como solvente e mostraram o efeito significativo da acetona residual nas propriedades da resina epóxi, incluindo uma diminuição nas propriedades mecânicas do sistema, como módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento. Esse efeito foi mais pronunciado para os sistemas epóxi preparados com um teor mais elevado de acetona, alcançando uma redução dessas propriedades na faixa de 16-21% para um teor de acetona residual de 13%.

2.4.3 Tratamento da superfície da carga

A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: ligações covalentes, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interação eletrostáticas. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente a fase dispersa apresenta natureza hidrofílica enquanto que a matriz polimérica tem natureza hidrofóbica. A compatibilidade destas duas fases pode ser melhorada através da modificação da superfície de um dos componentes. A modificação da superfície das cargas pode ser feita por um agente de derivatização, que incorpora grupos na superfície capazes de interagir com a matriz (Albinante et al, 2013).

Funcionalização da superfície das partículas de carga com ligantes ou polímeros compatíveis com a matriz é um método muito utilizado para minimizar o problema da agregação, que ocorre quando há uma adição de grandes quantidades de carga ou elas possuem tamanho muito reduzido. A modificação da superfície é levada a cabo com uma estratégia que maximiza as interações entre a carga e matriz e minimiza as interações entre as partículas. De um ponto de vista termodinâmico, as partículas funcionalizadas em sua superfície fornecem forças de repulsão contra agrupamento, com diminuição de entalpia e ganhos entrópico no processo de mistura. Como resultado, as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos reforçados com partículas podem ser melhoradas com a utilização deste método (Mackay et al, 2006).

A modificação da superfície das cargas é uma etapa relevante na preparação de compósitos poliméricos, entre os métodos disponíveis, a modificação orgânica tem como objetivos:

- (i) Ampliar a distância entre as cargas pela intercalação de uma molécula orgânica capaz de promover o afastamento entre as partículas de carga e assim ajudar na sua dispersão na matriz polimérica,
- (ii) Promover a adesão carga/matriz, quando a molécula de intercalação apresenta grupamentos funcionais passíveis de reagir com segmentos da cadeia polimérica da matriz a ser usada (Costa et al., 2007) (Plank et al., 2008).

Para essa modificação são bastante utilizados ácidos orgânicos, surfactantes e outras moléculas que contenham grupamentos funcionais vinil, amino, acrilatos, sulfonatos, entre outros (Zhu et al., 2008) (Tan et al., 2008).

Como mostra a Figura 17, os diamantes sintéticos costumam possuir superfícies externas reativas terminadas por um grande número de grupos funcionais diferentes, o que se mostra uma característica importante uma vez que a modificação da superfície do diamante pode ser realizada em larga variedade, sem qualquer efeito prejudicial na sua estrutura (Mochalin et al., 2012).

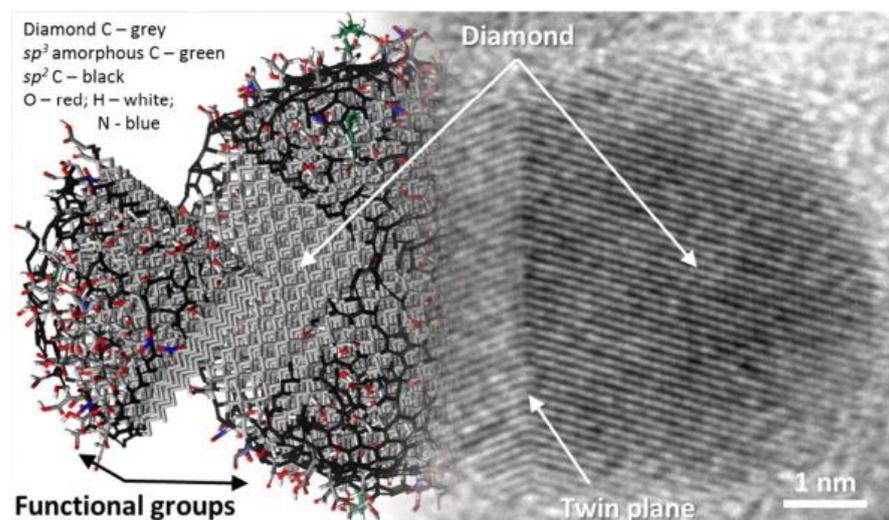


Figura 17 - MET de alta resolução e modelo atomista de uma única partícula de diamante, mostrando a estrutura interna do diamante e seus grupos funcionais de superfície (Neitzel et al, 2012)

Advani et al. (2007), relataram que um método frequentemente utilizado para melhorar a dispersão de cargas em matrizes é o uso de surfactantes. Lamentavelmente não existe um surfactante universal capaz de favorecer a dispersão de qualquer tipo de carga em qualquer matriz polimérica. Os surfactantes melhoram facilmente a dispersão das cargas em resinas ou solventes, porém não criam suspensões estáveis no tempo, nem melhoram a interação entre a carga

e a matriz. O uso de surfactantes pode aumentar a dispersão das cargas, mas também pode ser problemático se estes permanecerem no compósito, degradando assim as suas propriedades. Por exemplo, Bryning et al. (2005) obtiveram condutividades térmicas de nanocompósitos de epóxi/SWCNT muito mais baixas, quando comparadas com a dos nanocompósitos preparados com a mesma quantidade de SWNT sem surfactante.

Ambos os tensoativos, iônicos e neutros, tem sido relatados na literatura para a dispersão de cargas em matriz de epoxi e em matrizes de outros polímeros. Naik et al. (2014) trataram nanotubos de carbono com agentes tensoativos não-iônicos, o que resulta em uma abordagem não-covalente (interação física) e particularmente atrativa porque os nanotubos de carbono são revestidos apenas fisicamente pelo agente tensoativo, que desencadeia o desagrupamento sem perturbar as nuvens de elétrons π dos nanotubos, em oposição a estratégia de funcionalização química (Figura 18).

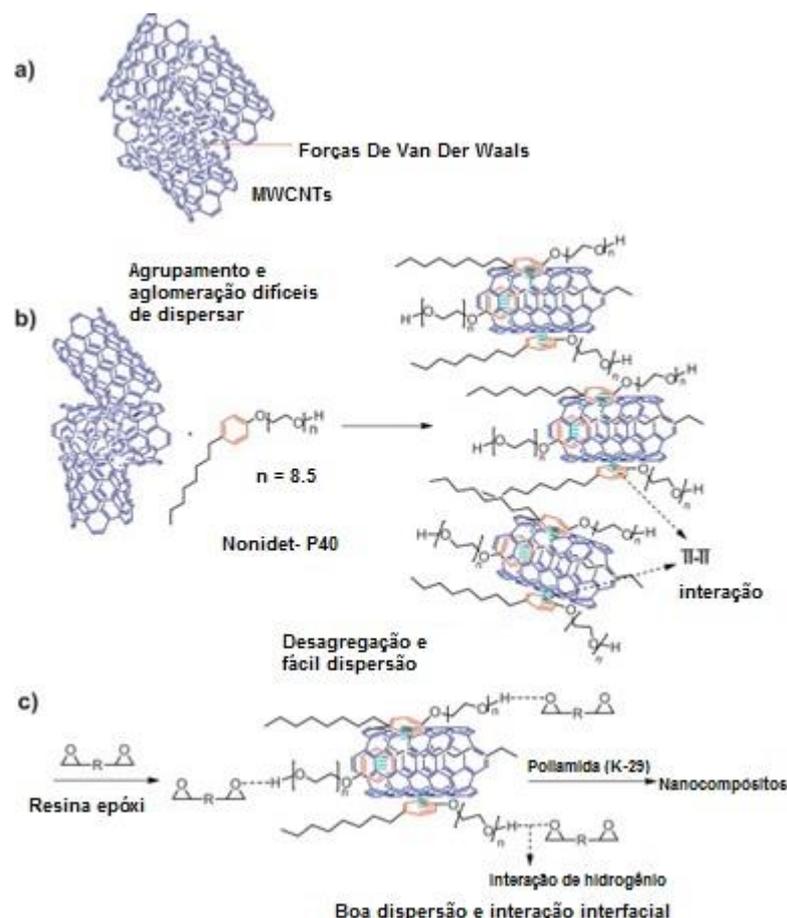


Figura 18 - Representação esquemática da interação π - π entre o tensoativo Nonidet-P40 e os nanotubos de carbono e ligação de H entre Nonidet-P40 e a matriz de epóxi (Naik et al, 2014)

2.4.4 Revestimento da carga pela técnica de emulsão

Uma metodologia inovadora para a formulação de compósitos consiste em revestir as partículas da carga com um material polimérico, formando microesferas de carga revestida que, por sua vez, são incorporadas a uma matriz polimérica de material da mesma natureza do revestimento. Em se tratando de compósitos com matriz epoxídica, esse processo pode se dar através de uma técnica de emulsão da resina epóxi em água.

As emulsões são dispersões de duas fases líquidas imiscíveis entre si, usualmente água e óleo, estabilizadas pela presença de agentes emulsivos, localizados na interface óleo/água. Os agentes emulsivos, com propriedade de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, têm papel fundamental na estabilização de emulsões. Entretanto estes compostos não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de contrariar totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Desta forma as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e, no desenvolvimento tecnológico, procura-se utilizar de meios que possam retardar pelo maior tempo possível a separação das fases (Oliveira et al., 2004).

Ing et al. (2015) produziram uma membrana esférica epóxi, um material poroso a base de epóxi, construído a partir do espaço formado entre partículas microesféricas e o aplicou para fins de filtragem e de separação. Essa membrana esférica porosa foi obtida depois da cura da emulsão de um sistema epóxi (epóxi, poliamida e carbonato de cálcio CaCO_3) e água, a qual foi preparada com base em uma emulsão água em óleo em água (A/O/A), através de uma técnica que se utilizou de um homogeneizador de alta velocidade.

A maioria dos processos de emulsão comuns requerem agentes tensioativos para emulsionar a mistura. Entretanto, nesta emulsão um sistema estável foi obtido devido à emulsão do endurecedor a base de poliamida. A presença do grupo de natureza polar na poliamida estimulou a formação de ligações físicas entre ela e a água, tal como sugerido na Figura 19. Isto reduziu a atração polar entre as moléculas de poliamida e aumentou a mobilidade de suas cadeias. Desta forma, a poliamida pode gerar um sistema de emulsão epóxi e exercendo impacto sobre a taxa de coalescência de gotículas num sistema de emulsificação A/O/A.

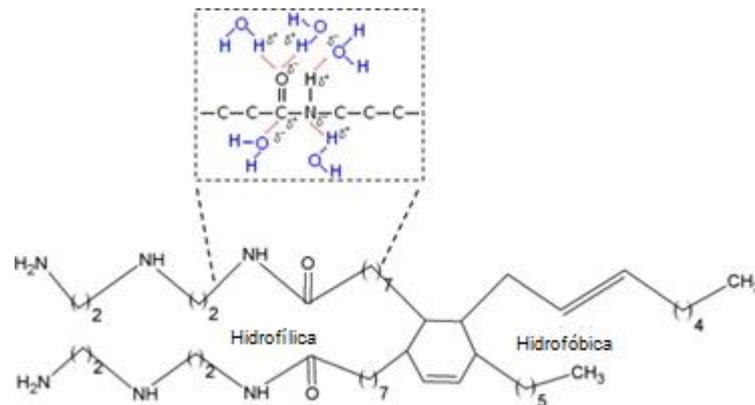


Figura 19 - Interação entre a poliamida e moléculas de água (Ing et al, 2015)

Além disso, o CaCO_3 atuou como um facilitador da emulsão, atuando como microesferas em um sistema de fresagem. Como um agente dispersante inorgânico auxiliar, CaCO_3 pode agir melhorando o mecanismo de corte para quebrar as gotas epóxi em gotículas de epóxi mais finas, acelerando assim a emulsificação (Ing et al, 2015).

2.5 Compósitos diamantados com uso abrasivo

Compósitos diamantados são utilizados em muitas aplicações industriais como perfuração, corte e polimento de rochas ornamentais, onde as propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura e resistência química) e a estabilidade térmica são fundamentais para o desempenho do compósito (Basavarajapa et al., 2009).

As partículas de diamante têm excelentes propriedades de reforço, tais como coeficiente de atrito reduzido, dureza e maior resistência ao desgaste em comparação com partículas de cerâmica utilizadas para esta aplicação (Pernice et al., 2007).

O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono. Apresenta uma estrutura compacta e tridimensional. Os átomos de carbono estão dispostos em um arranjo cúbico de face centrada, com alguns átomos posicionados dentro do cubo, conforme ilustrado na Figura 20. Nele são formados tetraedros com ângulos iguais

(109,28°), sendo toda sua estrutura composta pela combinação desses tetraedros (Field, 1979).

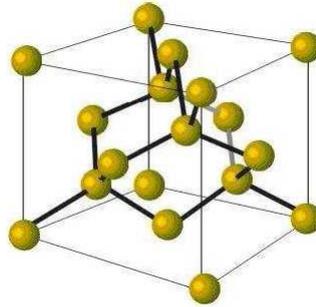


Figura 20 - Célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante (Field, 1979) Adaptado

A altíssima dureza do diamante deve-se às ligações entre os átomos de carbono serem de natureza covalente. As ligações entre os carbonos não permitem elétrons livres, tornando-o incapaz de conduzir eletricidade. Comparando-se as propriedades físicas e mecânicas do diamante com as de outros materiais usados em ferramentas abrasivas, nota-se que os diamantes possuem menor estabilidade térmica e possuem também, como desvantagens, uma grande afinidade por metais que formam carbetos e extrema fragilidade. Já como vantagens podemos citar a sua elevada condutividade térmica, que o protege de possíveis choques térmicos e sua inércia química (Field, 1979).

Nas últimas décadas, vem crescendo consideravelmente o estudo de materiais objetivando o uso como ferramentas abrasivas nas atividades de beneficiamento de rochas ornamentais, tais como desgaste e polimento. Ferramentas de corte, desbaste e polimento apresentam como característica comum, o fato de empregarem materiais compósitos para atenderem sua principal função relacionada com o desgaste abrasivo e possuírem matriz com elevada resistência, para suportar as cargas mecânicas impostas ao material (Menezes et al., 2007).

Estas ferramentas são feitas normalmente de partículas abrasivas imersas em matrizes cerâmicas (argamassa de cimento), ou em matriz polimérica (poliéster ou epóxi). As partículas abrasivas são responsáveis pela ação de polimento e normalmente são de pó de diamante sintéticos. As matrizes, tanto cerâmica quanto polimérica, atuam como ligante, retendo as partículas abrasivas na ferramenta de polimento (De Oliveira et al., 2008)

Compósitos poliméricos epoxídicos diamantados vêm sendo investigados como possíveis materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais como mármore e granito (Menezes et al., 2007 e Amaral, 2014). Em particular as resinas epóxi do tipo DGEBA são muito utilizadas na formulação devido às suas características como resistência química e térmica, além de apresentar boa adesividade. Por estas razões, compósitos com matriz epóxi incorporados com partículas de diamante foram investigados tendo sido concluído que podem ser efetivos materiais abrasivos para polimento (Monteiro et al., 2005).

Zhai e Aytollahi (2011) estudaram compósitos epoxídicos DGEBA/TETA com nano partículas de diamante (ND) em contrações de 0,1 a 0,5% e reportaram um módulo elástico máximo de 3,2 GPa para 0,3% e 3,5 GPa para 0,1%. Para estes compósitos, com um aumento da porcentagem de carga de ND houve uma diminuição da taxa de desgaste devido à elevada tendência de aglomeração destas nanopartículas, que afeta o desempenho mecânico.

Monteiro e seus colaboradores (2005) estudaram a matriz epoxídica (DGEBA/TETA) com (0-30%) de micro partículas de diamantes, a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. A resistência à tração diminuiu com quantidades de carga, como consequência da baixa interface matriz/partícula. Não foi relatada neste estudo a relação dos compósitos diamantados DGEBA com o impacto da microestrutura e morfologia nas propriedades mecânicas e abrasivas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

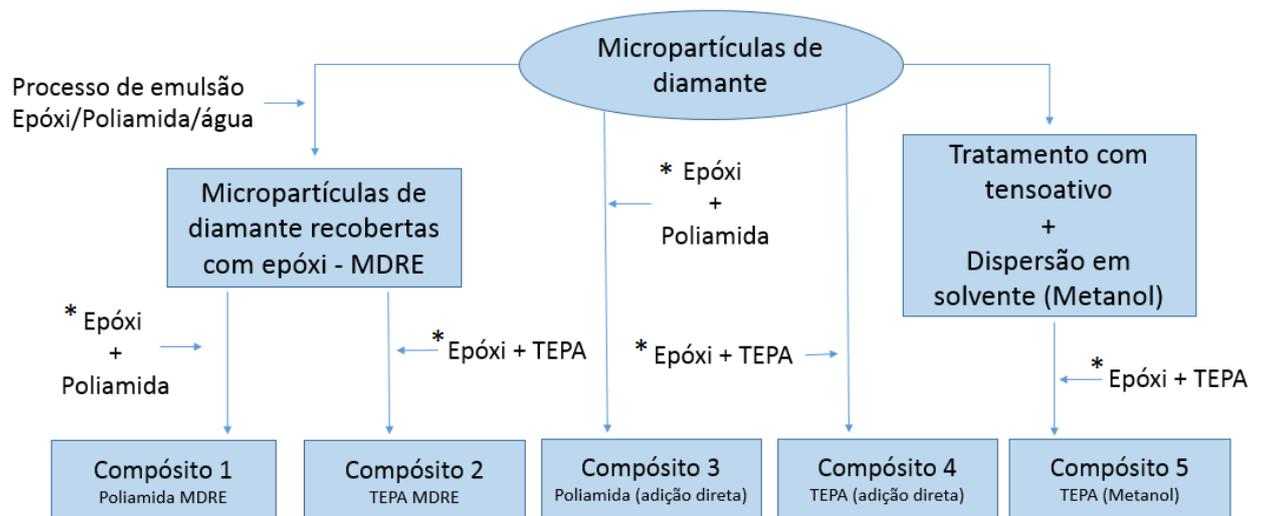
- a) Resina Epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)
Fornecido por Dow Química S/A; nome comercial DER 331
Densidade: 1,16 g/mL, massa molar: 340,41 g/mol
- b) Tetraetilenopentamina (TEPA)
Fornecido por Fluka
Densidade: 0,99 g/mL, massa molar 189,31 g/mol
- c) Agente de cura epóxi composto por Poliamida reativa de média viscosidade
Fornecido por America Sales Representative; nome comercial ARP-25
Densidade 0,98 g/mL
- d) Aditivo Antibolha composto por solução de polímeros de silicone em hidrocarbonetos
Fornecido por Silaex Química LTDA; nome comercial SILADIT 53 Peso específico 0,78 + 0,02 g/l (25°C)
- e) Tween 80
Fornecido por Vetec
Densidade: 1,08 g/mL, massa molar: 1310 g/mol.
- f) Metanol PA
Fornecido por Proquimicos
- g) Micropartículas de diamantes sintéticos
Granulometria: 1,5 – 3,5 µm
Produzidas no Setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense
LAMAV/UENF

3.2 Métodos

Quando um compósito é produzido com partículas de carga com tamanho reduzido, a presença de aglomerados no material é um problema recorrente. Neste trabalho, para resolver essa questão, dois métodos distintos foram aplicados:

- (i) Formulação de micropartículas de diamante recobertas com epóxi (MDRE) e posteriormente utilizando-as na formulação dos compósitos;
- (ii) Utilização das técnicas de sonificação, dispersão em solvente e tratamento do diamante com tensoativo.

Foram formulados também compósitos com adição direta de micropartículas de diamante, sem nenhum tratamento, para avaliar a eficiência dos métodos de dispersão. Um resumo de todos os sistemas compósitos formulados está demonstrado no fluxograma da Figura 21.



* Sistemas epoxídicos na proporção estequiométrica equivalente - equivalente

Figura 21 - Fluxograma geral dos processos de formulação dos compósitos

Para o efeito da avaliação das propriedades das matrizes utilizadas neste estudo, também foram formulados corpos de provas dos sistemas Epóxi/TEPA e Epóxi/Poliamida, sem a adição de carga.

Nos sistemas em que se utilizou as MDRE como carga, para que se obtivesse uma composição final de 5%, em massa, de diamante - essencial para possibilitar comparações com sistemas compósitos com adição direta de também

5%, em massa, de diamante - foi preciso que se adicionasse uma grande quantidade de pó no sistema epóxi, uma vez que parte da massa das MDRE era proveniente do recobrimento epóxi do diamante, e não propriamente do diamante.

Nos sistemas com MDRE, a adição de grandes quantidades de pó acarretou em um aumento excessivo da viscosidade dos sistema, o que resultou na incorporação de bolhas de ar no momento da mistura das MRDE na matriz epóxi. Para evitar esse problema, foi adicionado ao planejamento original mais dois sistemas compósitos com a incorporação de um aditivo desaerante/antibolha.

Foi utilizado o aditivo SILADIT 53, uma solução de polímeros de silicone em hidrocarbonetos com marcante propriedade de reduzir bolhas e a formação de espuma em sistemas não aquosos.

A Tabela 3 apresenta a descrição de todos os sistemas formulados neste trabalho.

Tabela 3 - Sistemas formulados

Sistema Matriz 1	Matriz Epóxi/TEPA
Sistema Matriz 2	Matriz Epóxi/Poliamida
Sistema Compósito 1	Matriz de Epóxi/Poliamida + Carga de MDRE
Sistema Compósito 2	Matriz de Epóxi/TEPA + Carga de MDRE
Sistema Compósito 3	Matriz de Epóxi/Poliamida + Carga de Diamante (adição direta)
Sistema Compósito 4	Matriz de Epóxi/TEPA + Carga de Diamante (adição direta)
Sistema Compósito 5	Matriz de Epóxi/TEPA + Carga de Diamante (Tratamento com tensoativo + dispersão em Metanol)
Sistema Compósito 6	Matriz de Epóxi/Poliamida + Carga de MDRE + Aditivo antibolha
Sistema Compósito 7	Matriz de Epóxi/TEPA + Carga de MDRE + Aditivo antibolha

3.2.1 **Formulação de compósitos com Micropartículas de Diamantes Recobertos com Epóxi - MDRE**

De acordo com o método proposto por Ing et al, 2015, as MDRE foram formuladas pela técnica de emulsão (Figura 22).

Foi acrescentado à resina epóxi DGEBA o tensoativo Tween 80 em uma quantidade de aproximadamente 0,2% em relação a quantidade de diamantes do

sistema, para favorecer a dispersão destes na resina. Foi acrescentado 20% de micropartículas de diamante, que foram misturadas à resina DGEBA manualmente e levados ao ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, foi acrescentado ao sistema o endurecedor a base de poliamidas, na proporção endurecedor-resina indicado pelo fabricante, e a mistura foi promovida com o auxílio de um agitador mecânico à 450 rpm por 3 minutos. O endurecedor utilizado foi à base de poliamidas para possibilitar a emulsão, que foi promovida no sistema após a adição de água na proporção de 6 partes de água para 4 partes de epóxi + poliamida. A emulsão se deu através da mistura com o agitador Ultra-Turrax à 12000 rpm por 3 minutos.

O material foi transferido para um refratário de vidro onde secou em estufa à 80°C por 24h. Em seguida, foi promovida uma pós-cura em estufa à 110°C por 2h. Foi obtido um material sólido poroso que foi raspado com uma espátula e submetido a um processo de moagem em um moinho de alta energia, por 5 minutos, obtendo-se finalmente as MDRE.



Figura 22 - Fluxograma do processo de recobrimento do diamante pela técnica de emulsão epóxi em água (Ing et al, 2015) Adaptado.

Após a formulação das MDRE, as mesmas, sob aquecimento, foram misturadas manualmente a uma quantidade de resina epóxi DGEBA que resultou num sistema compósito final com 5% de carga de diamantes. Após a mistura das MDRE na resina epóxi foi fornecido vácuo para retirar eventuais bolhas, e, logo após foram acrescentados endurecedores distintos, na proporção estequiométrica resina-endurecedor, para a formulação dos compósitos, como ilustrado no esquema da Figura 23.

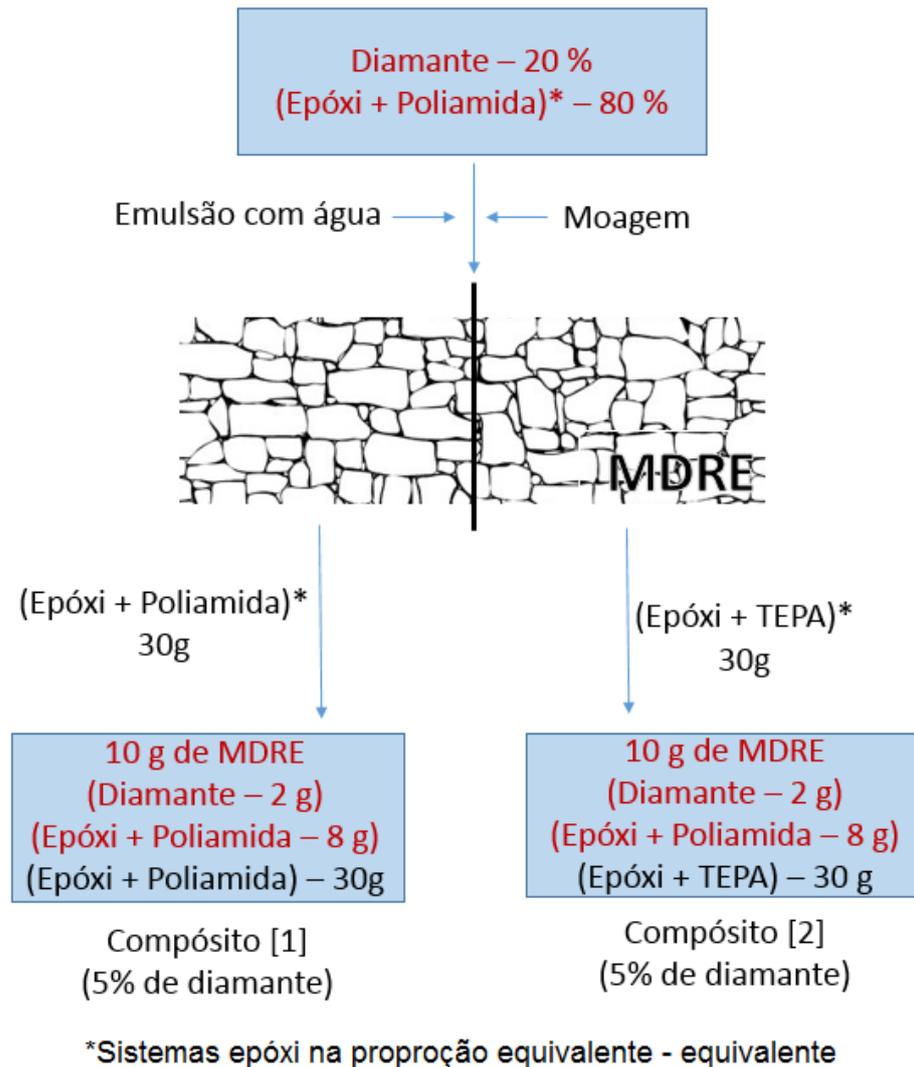


Figura 23 - Fluxograma do processo formulação de compósitos com MDRE

Os sistemas foram vertidos em moldes de aço para a confecção dos corpos de prova, e passaram por um processo de cura por 24h à temperatura ambiente e um processo de pós-cura à uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea. Foram produzidas também formulações de matrizes sem carga e formulações com adição direta de 5% de diamante em uma matriz de epóxi +

poliamida (sistema compósito 3) e em uma matriz de epóxi + TEPA (sistema compósito 4), que foram confeccionadas nas mesmas condições de tempo e temperatura de mistura, e passaram pelo mesmo processo de cura e pós-cura dos sistemas com MDRE.

3.2.2 Formulação de compósito com tratamento superficial do diamante com surfactante não-iônico e dispersão em solvente

O compósito foi formulado, com algumas modificações, a partir do método proposto por Naik et al (2014) (Figura 24).

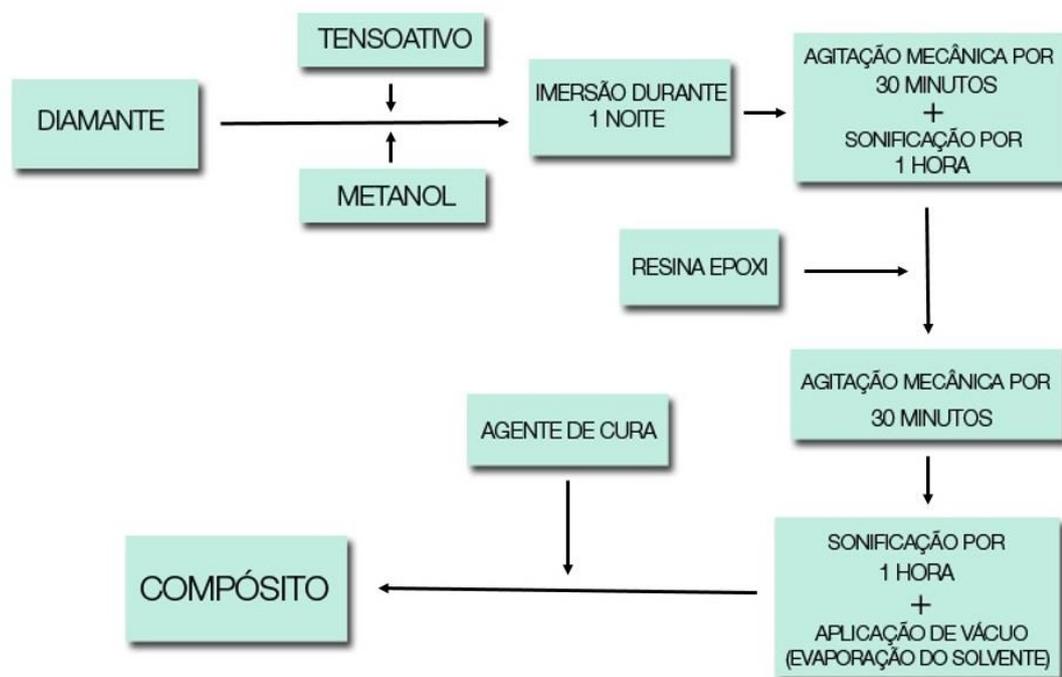


Figura 24 - Fluxograma do Processo de formulação de compósito com tratamento superficial do diamante com surfactante e dispersão com solvente (Naik et al., 2014) modificado.

Foram dispostos 5 g de micropartículas de diamante e 20 mL de metanol em um Becker e a essa mistura foi acrescentado o surfactante Tween 80, na fração de 0,2% em relação a quantidade de diamante do sistema. Eles foram mantidos durante 24h em imersão e, após esse prazo, o sistema foi agitado por um misturador magnético por 30 minutos, seguido por sonificação por 1h à 40 kHz em

um banho de água sob temperatura ambiente. Posteriormente, foi acrescentado 76,76 g de resina epóxi DGEBA ao sistema, sendo ele submetido novamente a uma agitação magnética por 30 minutos, seguido por sonificação por 1h à 40 kHz em um banho de água à temperatura ambiente e sob vácuo, para promover a remoção do solvente metanol e desgaseificação do sistema. Em seguida, foi acrescentado 13,24 g do endurecedor TEPA (proporção estequiométrica resina-endurecedor) ao sistema, sendo ele submetido a agitação manual por 5 minutos e desgaseificação à vácuo por também 5 minutos. A mistura foi então vertida em moldes de aço para a confecção dos corpos de prova e eles foram submetidos a uma cura à temperatura ambiente por 24h e uma pós-cura a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea, nas mesmas condições dos outros sistemas compósitos.

3.2.3 Caracterização dos sistemas compósitos

3.2.3.1 Ensaio de flexão em três pontos

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em um determinado ponto de uma barra de seção qualquer, preferivelmente circular ou retangular, com comprimento especificado por normas, e geralmente apoiada ou engastada. O corpo de prova é colocado sobre dois apoios distanciados entre si e uma carga é aplicada no centro da peça. A carga é elevada até romper o corpo de prova. O ensaio mede a resistência do material submetido a esta carga até sua ruptura, em condições controladas.

Neste tipo de análise são obtidas como resposta do ensaio curvas do tipo tensão de flexão e deformação sob flexão como mostra a Figura 25. Além disso, é possível obter o módulo de ruptura na flexão, módulo de elasticidade (E), módulo de resiliência (Urf) e módulo de tenacidade (Utf) (Garcia et al., 2000).

Figura 26 apresenta o ensaio em três pontos, um dos tipos usuais de ensaio de flexão. No ensaio em três pontos o corpo de prova é biapoiado, com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, isto é, três pontos de carga.

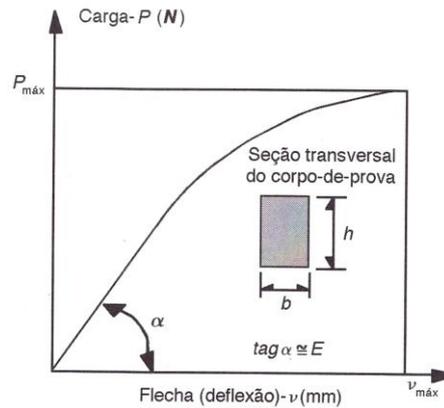


Figura 25 - Curva de Resposta do Ensaio de Flexão (Garcia et al., 2000).

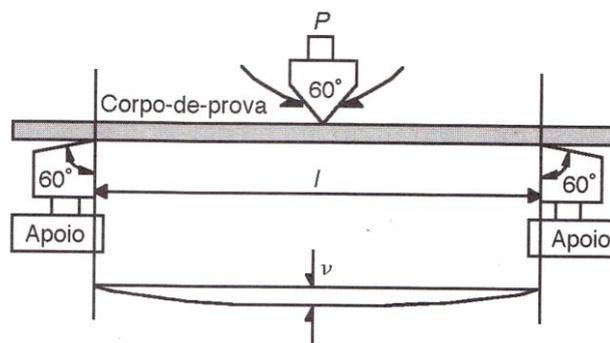


Figura 26 - Ensaio de Flexão em 3 pontos. (Garcia et al., 2000)

O desempenho mecânico das diferentes formulações de compósitos diamantados foram avaliados, uma vez que as propriedades mecânicas de um compósito estão diretamente relacionadas com a dispersão da carga na matriz. Estas foram testadas sob condições de flexão em um sistema de três pontos. Os ensaios mecânicos foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, disponível no SMMA/LAMAV.

Os valores de tensão de flexão (σ) e módulo de flexão (E) foram determinados. As medições foram realizadas utilizando uma velocidade de 1,7 mm/min, com suporte de comprimento igual a 50 mm, célula de carga 100 KN e amostras com dimensões iguais a 65 x 12 x 4 mm³, de acordo com a norma ASTM D 790-03. Foram feitas três réplicas dos corpos de prova. Os resultados foram calculados pelas seguintes Equações:

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (\text{Equação 3})$$

$$E = L^3m/4bd^3 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra respectivamente, L é o comprimento entre apoios e m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.

3.2.3.2 Ensaio de tenacidade à fratura

Em um material, o processo de fratura está associado à formação de trincas nas regiões onde existe uma concentração localizada de tensões. A propriedade tenacidade à fratura consiste na habilidade de um determinado material resistir à fratura quando uma trinca está presente (resistência à propagação de trincas).

Neste estudo, o valor de K_{IC} de todos os sistemas formulados foi determinado a partir de um ensaio de flexão em um sistema de 3 pontos realizado a uma velocidade de 1,7 mm/min, em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, disponível no SMMA/LAMAV.

Para a realização do ensaio, seguindo a orientação da norma ASTM D5045, foi introduzido nos corpos de prova um entalhe de tamanho aproximado de 5,4 mm em uma máquina de corte Minitom. Por ser produzido com o auxílio de um disco, o corte possuía uma geometria retangular na extremidade da trinca, o que não seria a condição mais adequada para a realização do ensaio. Para esses casos, a norma indica fazer um prolongamento da trinca inicial, com a auxílio de uma gilete afiada.

A Figura 27 mostra um esquema da geometria da trinca a) após o corte inicial com o disco e b) após o prolongamento da trinca com uma gilete.

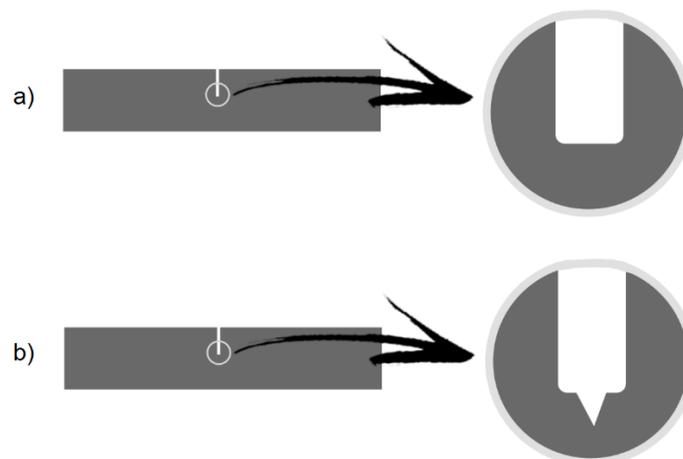


Figura 27 - Geometria da trinca após a) trinca inicial b) trinca inicial + prolongamento da trinca com gilete.

Foram testadas 3 amostras para cada sistema epoxídico e a tenacidade à fratura foi determinada através da Equação 5.

$$K_{IC} = \frac{P_{max}}{BW^{3/2}} f(a/w) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: P é a carga máxima da falha, B é a espessura da amostra, W é o comprimento total, “a” é o comprimento da trinca e f (a/w) é a expressão usada de acordo com a geometria da amostra apresentada na norma ASTM D5045.

Foi feito um tingimento com corante na região do entalhe para que, após a fratura, fosse facilitada a medição exata do tamanho da trinca adicionada ao corpo de prova, uma vez que a introdução do entalhe foi feita de forma manual, não sendo possível um controle rigoroso para garantir que todos os entalhes tivessem o mesmo tamanho.

3.2.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica

Dentre as diversas técnicas existentes para estudar o comportamento de materiais compósitos poliméricos, a análise dinâmico-mecânica (DMA) tem se mostrado uma boa alternativa para avaliar as propriedades destes materiais, em especial os parâmetros viscoelásticos em função do tempo, temperatura ou frequência. Propriedades importantes como módulos de armazenamento e perda, e temperaturas de transição podem ser obtidas através desta técnica.

No estudo de compósitos, o tipo de matriz, o tipo de reforço (carga), seu tamanho e dispersão, e a adesão carga/matriz são os fatores que governam as características dinâmico-mecânicas desses materiais.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada na unidade de caracterização térmica do SEPOL/LAMAV com o objetivo de estudar o comportamento térmico mecânico das diferentes formulações de compósitos e matriz. A importância desta análise vem do fato dos resultados obtidos serem um demonstrativo da qualidade da interface matriz/carga dos compósitos, uma vez que a contribuição viscosa está diretamente relacionada a essa região do material (Kubát et al, 1990)

Os ensaios foram realizados utilizando corpos de prova retangulares, com dimensões aproximadamente de 35 x 12 x 4 mm³ em um DMA Q 800 multi-

frequência da TA Instruments com módulo de resfriamento (GCA). A garra utilizada foi a de flexão em três pontos. As condições de análise utilizadas foram frequência de 1 Hz, amplitude de 10 μ m, força estática de 0,1 N e taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹. O módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta = E''/E'$ foram obtidos a partir de -25 a 190°C, enquanto a temperatura de transição vítrea (Tg) foi reportada a partir da temperatura máxima no pico de Tg δ .

3.2.3.3 Análise morfológica das MDRE e dos compósitos diamantados

O MEV (Microscópio eletrônico de varredura) é um equipamento amplamente empregado na investigação microestrutural dos materiais, utilizado principalmente para fornecer detalhes da superfície, bem como imagem topográfica da superfície examinada. Diversos acessórios podem ser incorporados ao MEV com o objetivo de ampliar os resultados que podem ser obtidos. Através da análise do MEV é possível obter imagens da amostra em grandes aumentos, gerados a partir de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem contraste topográfico da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de contraste de fase e de composição.

As análises das microestrutura das amostras foram realizadas no microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF e no microscópio Jeol, modelo JSM-6460 LV, disponível na COPPE/UFRJ. A análise morfológica se realizou nas amostra de MDRE, para avaliar sua morfologia e tamanho, e em amostras das formulações de compósitos na região de fratura dos corpos de prova após ensaio de flexão, com o objetivo de analisar as distribuições das micropartículas de diamantes e a interface diamante/matriz e MDRE/matriz.

A preparação das amostras para o MEV consistiu em:

- i. No caso das MDRE - dispersá-las em éter de petróleo, retirar uma pequena amostra e gotejar em uma placa de vidro. Após evaporado o solvente, pressionar uma fita de carbono contra o vidro para fixar as partículas dispersas na fita e cola-la em um suporte metálico;

- ii. No caso dos compósitos - retirar uma amostra da região de fratura dos corpos de prova e fixa-lo em um suporte metálico utilizando uma fita de carbono dupla face.

Em ambos os casos foi necessária também a metalização da amostra, pois as mesmas não são condutoras.

Para informações adicionais à respeito da morfologia dos compósitos formulados, foi realizado micrografia de confocal na superfície de fratura dos corpos de prova após ensaio de tenacidade a fratura para avaliar a presença de cavidades e bolhas de ar nos corpos de prova sólidos produzidos. Foi utilizado o microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este presente estudo visou dar continuidade a trabalhos anteriores (Amaral, 2014) (Bessa, 2015) onde foram formulados compósitos diamantados com diferentes sistemas epoxídicos porém a agregação das partículas foi determinante para diminuição das propriedades mecânicas e abrasivas dos sistemas. O recobrimento das partículas de diamante através da formulação de MDRE e a dispersão das micropartículas de diamante em um solvente, e tratamento delas com um tensoativo não-iônico, foram os métodos testados para melhorar a dispersão das cargas e a interface matriz/carga, parâmetros essenciais para uma bom desempenho abrasivo.

4.1 Análise morfológica das micropartículas de diamante

As micrografias dos diamantes utilizados neste trabalho estão mostradas nas Figuras 28 e 29. É possível observar sua morfologia, que se compreende em partículas angulares com superfícies relativamente planas, uma característica comum à partículas que possuem estruturas cristalinas.

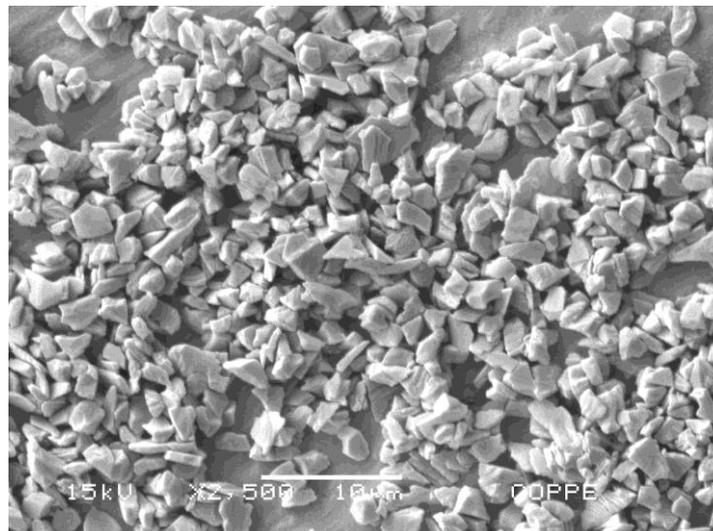


Figura 28 - Micropartículas de diamante (2500 X)

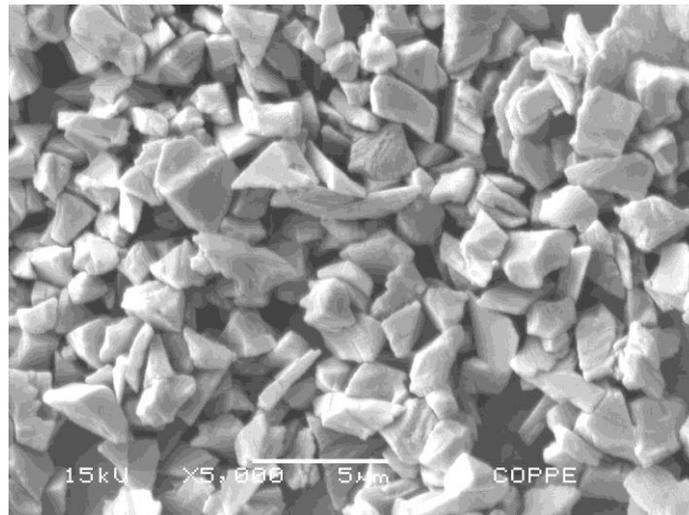


Figura 29 - Micropartículas de diamante (5000 X)

Em processos abrasivos, o tipo mais adequado a uma determinada condição de trabalho será aquele que apresentar características de friabilidade (facilidade para fraturar o grão em pedaços, sob uma determinada força ou impacto) tais que possibilitem a existência permanente de arestas cortantes sobre a superfície da ferramenta e que não apresente desgaste demasiadamente acelerado (Bianchi et al, 2004)

Não foram feitas análises que permitissem avaliar a friabilidade das partículas de diamante usadas neste estudo, porém, a avaliação da sua morfologia possibilita observar nos grãos a presença de arestas angulares, sendo este um indício de que o uso desses diamantes seriam indicados pra a formulação de um abrasivo.

A Figura 30 mostra a influência da forma da partícula no mecanismo de abrasão à partir do parâmetro do ângulo de ataque (α), que é dado pelo ângulo formado entre a superfície do abrasivo e a superfície do material.

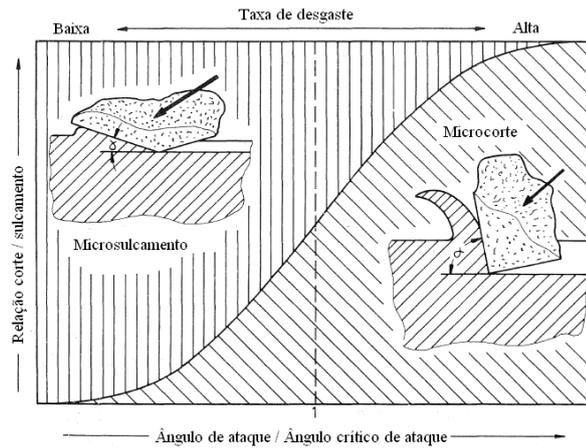


Figura 30 - Influência do formato da partícula em um processo de abrasivo (Gahr, 1987).

A Figura 31 nos mostra um indicativo do tamanho das micropartículas usadas neste trabalho. É observado um tamanho que varia de aproximadamente 1,5 μm até aproximadamente 3,5 μm , mostrando uma dispersão pequena no tamanho das partículas. Na literatura, reporta-se o desenvolvimento de materiais abrasivos com uma grande faixa de tamanhos de partículas, desde partículas ordem nanométrica (Aytollahi et al, 2012) até ordem micrométrica (Monteiro et al 2007). O tamanho das partículas de diamante usadas neste trabalho se assemelha ao tamanho das partículas usadas por Amaral (2014), de forma que vários resultados aqui reportados serão comparados com o deste trabalho.

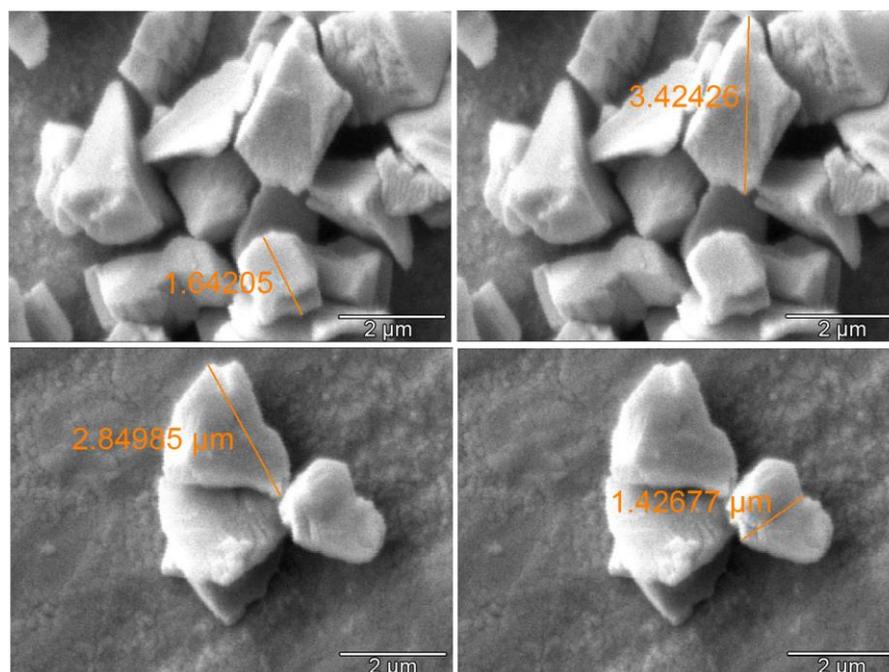


Figura 31 - Medida do tamanho dos microdiamante

4.2 Análise morfológica das MDRE

Com as micrografias fornecidas por MEV foi possível analisar o tamanho e a morfologia das MDRE desenvolvidas neste estudo. Na Figura 32 é possível observar partículas com uma grande dispersão de tamanho, variando-se de partículas pequenas na faixa de 5 μm até partículas maiores da faixa de 50 μm . As MDRE foram formuladas através de um processo de emulsão, que resultou em um sólido poroso que posteriormente foi moído. Essa grande dispersão no tamanho das partículas obtidas indicam que houve uma moagem ineficiente das MDRE, e que maiores tempos de moagem poderiam originar MDRE com uma faixa mais estreita de distribuição de tamanhos.

O tempo de moagem das MDRE foi um parâmetro escolhido com cautela pois ao mesmo tempo em que uma moagem por tempos mais elevados poderiam resultar em uma distribuição de tamanho mais homogênea, uma moagem excessiva poderia retirar o recobrimento epóxi das partículas de diamante, o que não seria satisfatório para este estudo.

A obtenção de melhores resultados dar-se-ia com partículas de MDRE com tamanhos na faixa de 10 a 20 μm e com as micropartículas de diamante totalmente dispersas no interior das MDRE e totalmente recobertas pela resina epóxi (e não expostas). É importante salientar também que, na Figura 32, as partículas de tamanho maior observadas podem retratar partículas individuais que se aglomeraram durante o processo de preparação da amostra para a microscopia.

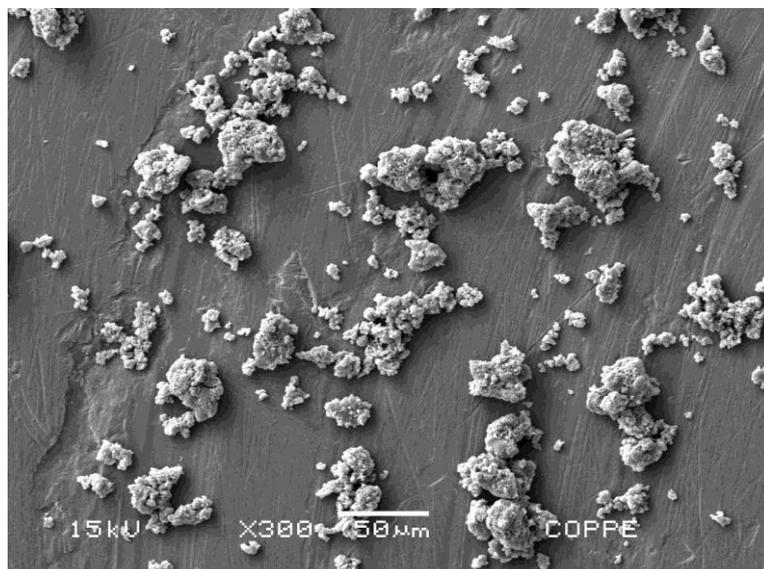


Figura 32 - MDRE (300 X)

Ing et al (2014) produziram membranas esféricas a partir da emulsão de um sistema Epóxi/Poliamida em água com a presença de diferentes teores de CaCO_3 . Os resultados obtidos por eles são mostrados na Figura 33. Na avaliação da morfologia obtida é possível observar partículas sólidas em formato de gotas, o que indica que a presença da poliamida foi suficiente para se obter uma emulsão estável, após a agitação do sistema, sem a presença de um agente tensoativo adicional.

As partículas sólidas presentes na Figura 33 são as gotas de epóxi após curadas e após a evaporação da água do sistema. É possível observar também que as partículas de CaCO_3 agiram facilitando a emulsão, atuando através de um mecanismo onde partículas ajudam a quebrar as gotículas do sistema epóxi em gotículas mais finas, originando sistemas com menor distribuição e menor tamanho para as gotículas epóxi. Para os sistemas com maiores adições de CaCO_3 foi possível observar partículas de CaCO_3 nas micrografias, o que indica que neste tipo de processo, a quantidade de partículas adicionadas pode ser limitante para que elas sejam totalmente recobertas ou não.

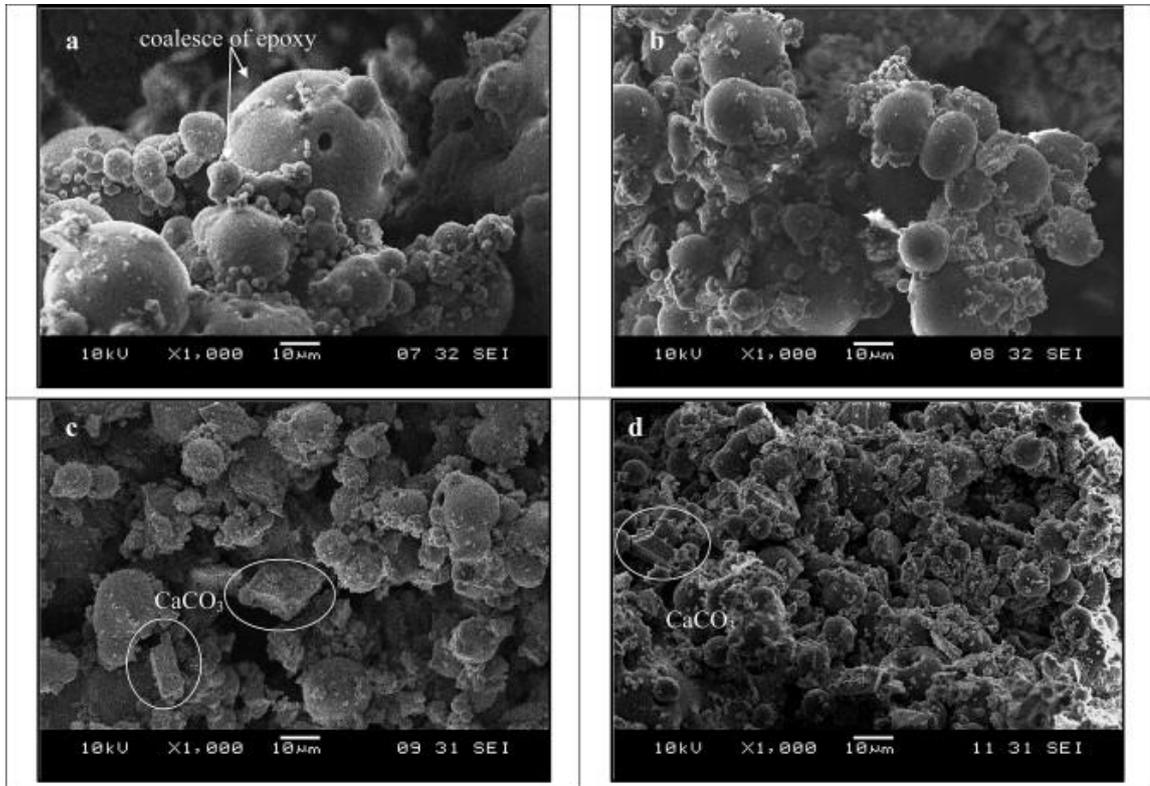


Figura 33 - Morfologia da membrana epoxi com aumento de 1000 x: (a) sem CaCO_3 e com concentrações menor (b), média (c) e maior (d) de CaCO_3 (Ing et al, 2014)

A Figura 34 permite uma avaliação da morfologia obtida para as MDRE formuladas neste estudo. É possível observar regiões com formato esférico, que representam gotículas do sistema epóxi/poliamida que foi emulsionado em água. Esse resultado indica que esse processo de emulsão foi satisfatório e que a presença da poliamida atuou possibilitando a estabilização do sistema de emulsão, como no sistema formulado por Ing et al, 2014 (Figura 32).

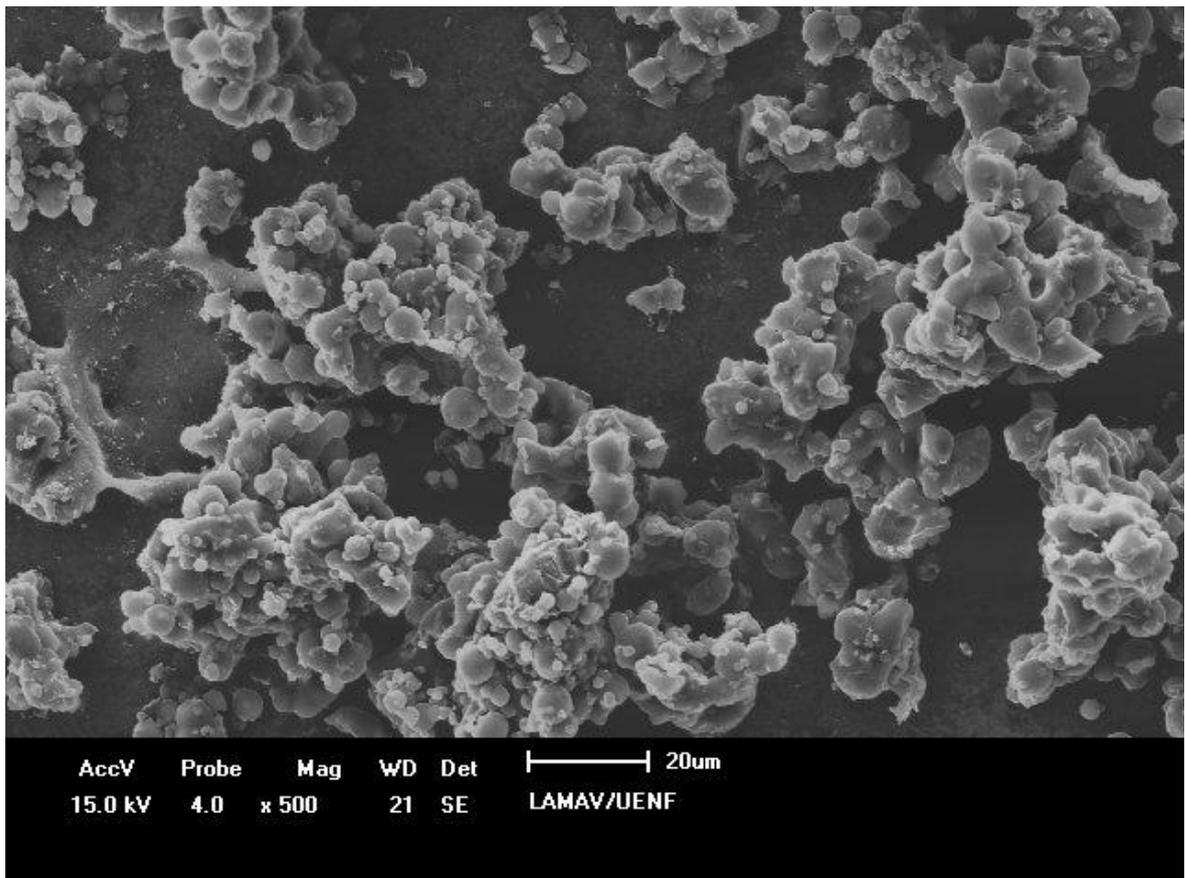


Figura 34 - MDRE (500 x)

Em uma observação mais detalhada, nas Figuras 35 e 36, além de regiões com formato esférico, que retratam gotículas do sistema epóxi/poliamida, é possível notar também nas MDRE a presença de regiões angulares, que retratam as arestas do diamante que eventualmente não foram recobertos pela resina ou tiveram seu recobrimento removido durante o processo de moagem.

É possível notar também uma dispersão heterogênea no tamanho das gotículas de epóxi, que possuem tamanhos que variam desde a mesma faixa de tamanho das micropartículas de diamante (detalhe da Figura 35, onde observa-se

uma gotícula epóxi ao lado de uma micropartícula de diamante exposta) até tamanhos superiores (como no detalhe da Figura 36, onde algumas partículas de diamante são observadas envolvidas por uma gotícula epóxi).

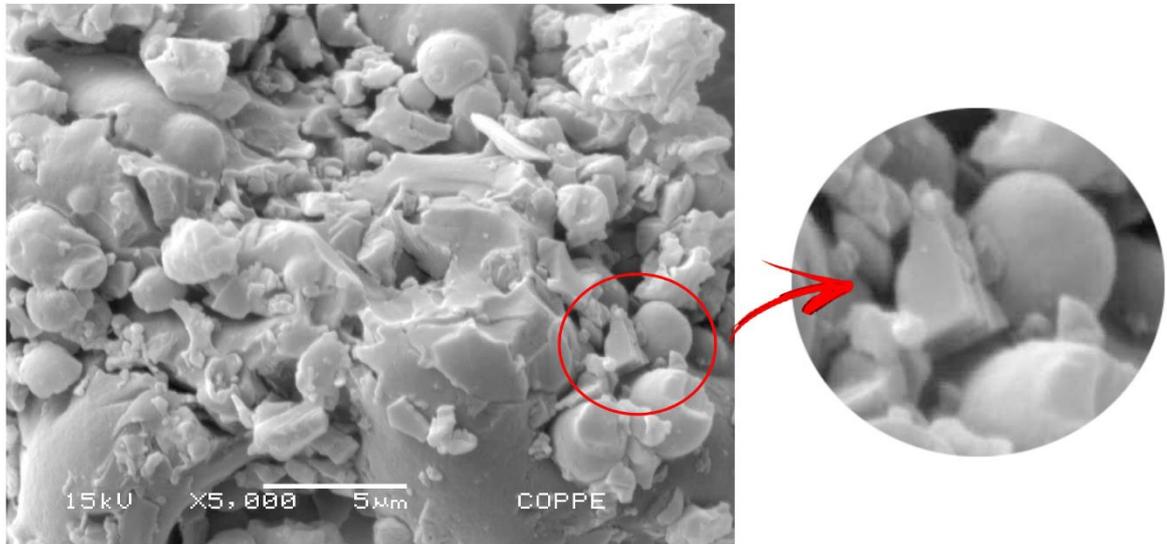


Figura 35 - MDRE (5000 X)

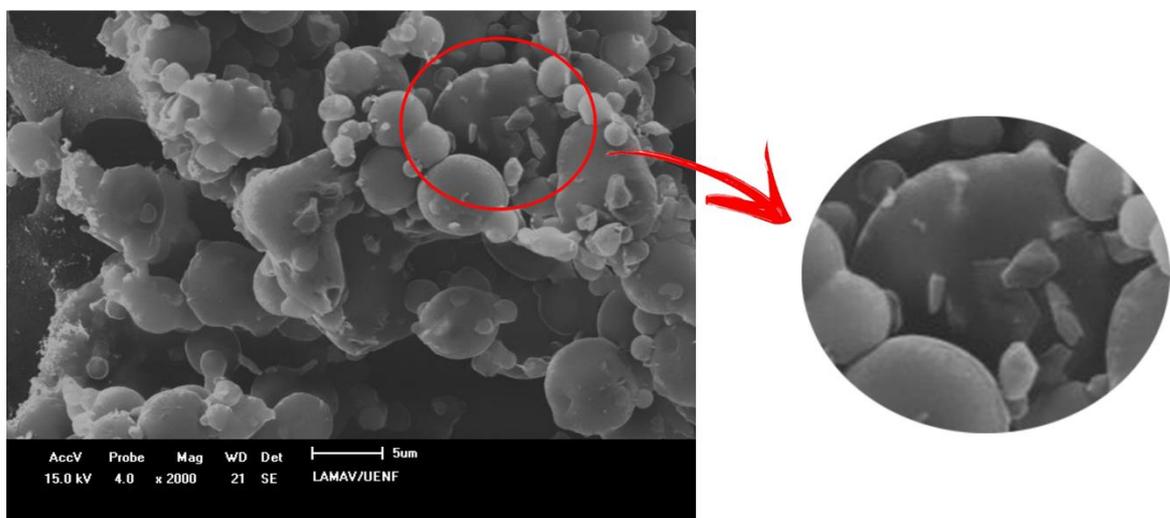


Figura 36 - MDRE (2000 X)

No detalhe da Figura 36 é possível obter informações a respeito da adesão das micropartículas de diamante ao sistema epóxi/poliamida. Nota-se que as micropartículas de diamante estão bem aderidas à matriz epoxídica e quase totalmente recobertas. Apenas pequenas faces estão exposta no exterior da gotícula.

Yang et al, 2017, formularam partículas abrasivas a partir do revestimento de micropartículas de diamante com uma liga Ni-P a partir de um processo de eletrodeposição. As partículas de compósitos abrasivos formuladas por essa técnica possuem excelentes propriedades físicas e mecânicas devido à boa distribuição das partículas de diamante dispersas nas camadas de depósito. A Figura 37 mostra a variação da morfologia superficial dos abrasivos magnéticos diamantados devido a diferenças na concentração de partículas de diamante na solução eletrolítica. A partir das imagens do MEV com ampliação elevada observa-se que com o aumento da concentração de diamantes, essas partículas estão menos aderidas ao revestimento.

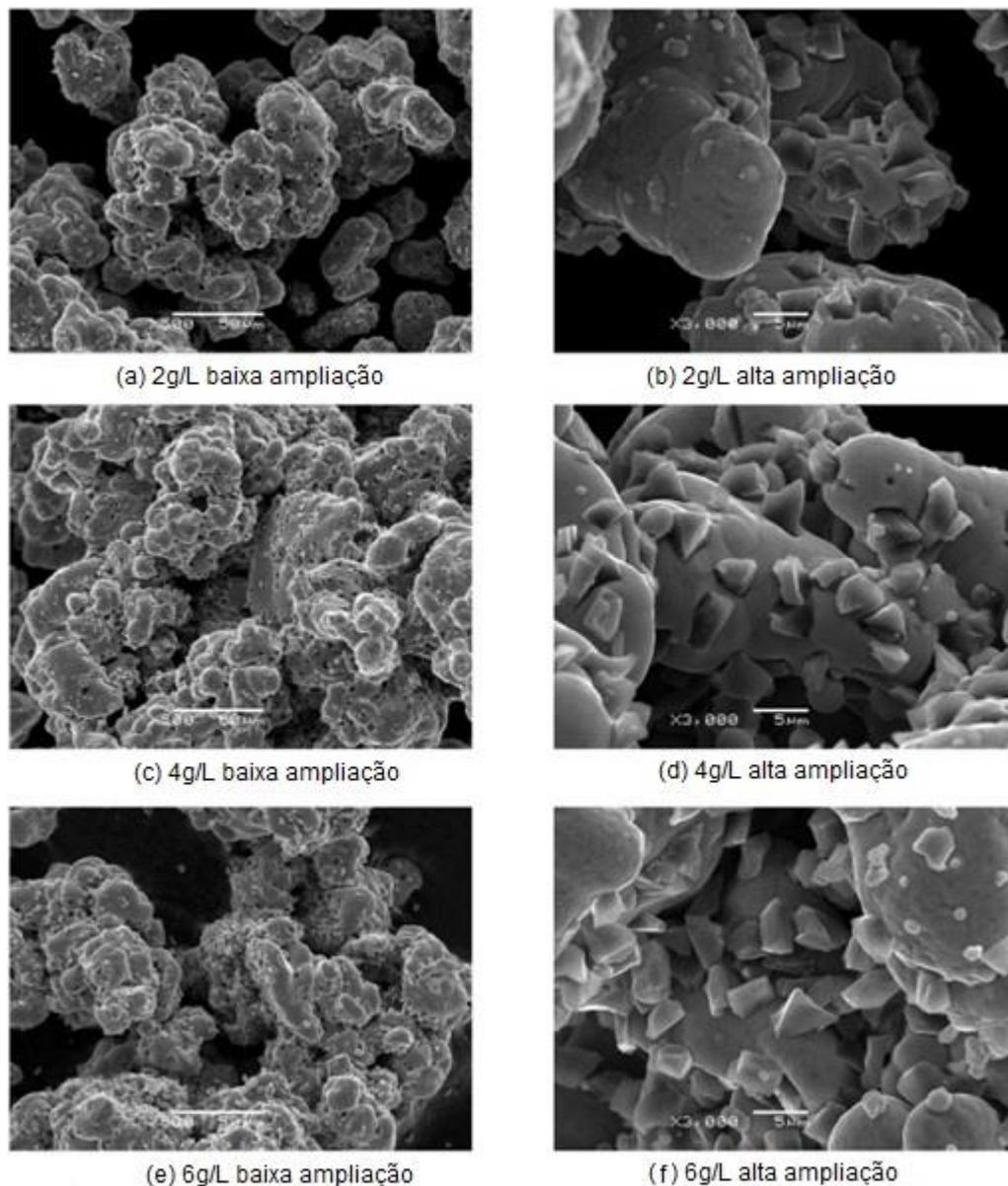


Figura 37 - Influência da concentração na morfologia superficial (Yang et al, 2017)

Na produção das MDRE, além da concentração, o tamanho médio das micropartículas de diamante utilizadas também pode ter exercido influência na adesão das partículas ao revestimento epóxi. Os diamantes usados neste trabalho apresentaram tamanho médio de 2,5 μm .

Yang et al (2014) analisaram a influência do tamanho das partículas de diamante na adesão ao revestimento formado por uma liga Ni-P. Para a granulometria do diamante na faixa de 1-2 μm observa-se uma boa adesão das micropartículas, com boa parte delas cobertas pela liga Ni-P. Já para uma granulometria do diamante na faixa de 3-5 μm observa-se uma menor adesão nas micropartículas ao revestimento (Figura 38).

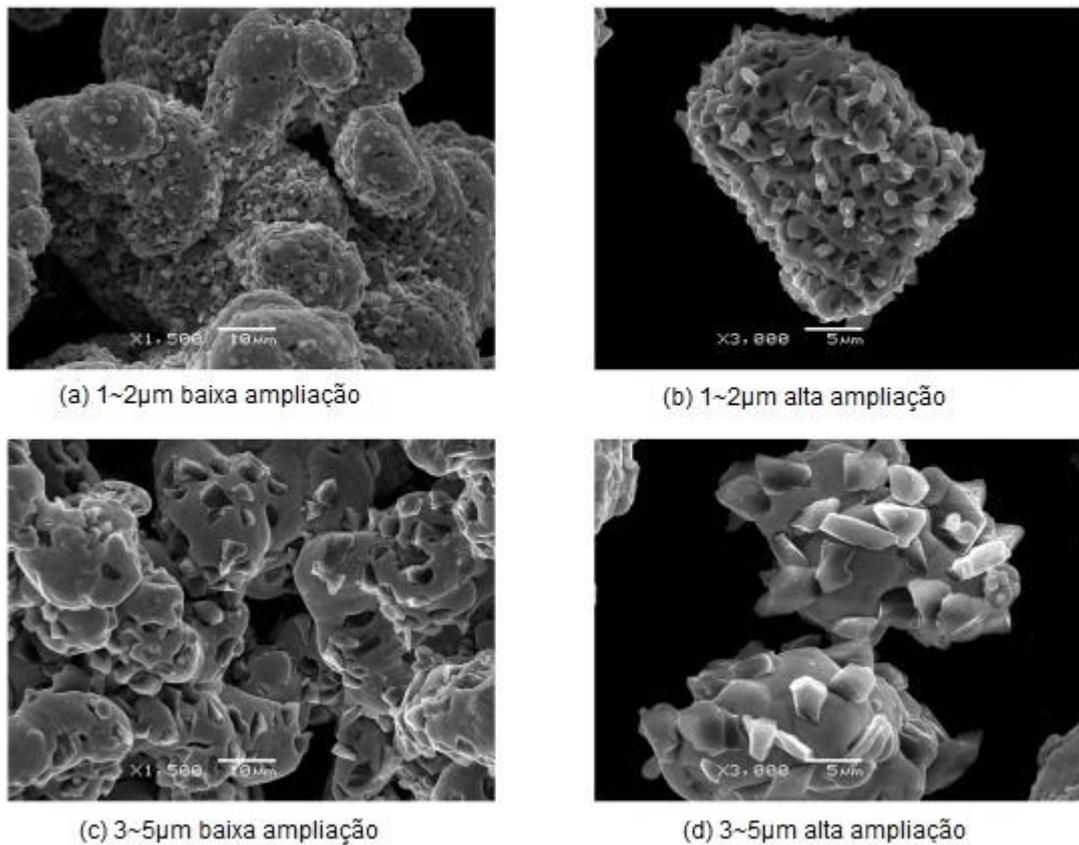


Figura 38 - Influência do tamanho das partículas na morfologia superficial. (Yang et al, 2017)

4.3 Propriedades Mecânicas dos sistemas Estudados

Vários fatores exercem influência sobre as propriedades mecânicas de materiais compósitos. Entre eles, podemos citar a composição estrutural da matriz, natureza do reforço, eficiência da interface/interfase entre a carga e a matriz, dispersão das cargas e presença de defeitos estruturais no material, como bolhas e aglomerados. Diante disso, diversas características devem ser levadas em consideração para viabilizar o uso de um material compósito como abrasivo, entre elas a resistência química do material, a tenacidade à fratura e dureza. Na análise das propriedades mecânicas dos compósitos formulados neste estudo, vamos dar enfoque às propriedades de rigidez do material, avaliada pelo módulo elasticidade, resistência mecânica do material, avaliada pela tensão de ruptura em flexão e resistência a propagação de trincas, avaliado pelo ensaio de tenacidade à fratura.

O comportamento mecânico de todas as formulações estudadas, tanto de compósitos quanto de matrizes, são apresentadas nas Figuras 39 (sistemas TEPA) e 40 (sistemas Poliamida). As curvas tensão versus deformação foram registradas a temperatura ambiente. O módulo de elasticidade (E) e tensão máxima de ruptura (σ_{max}) foram resumidos na Tabela 4 e os valores de K_{IC} foram resumidos na Tabela 7.

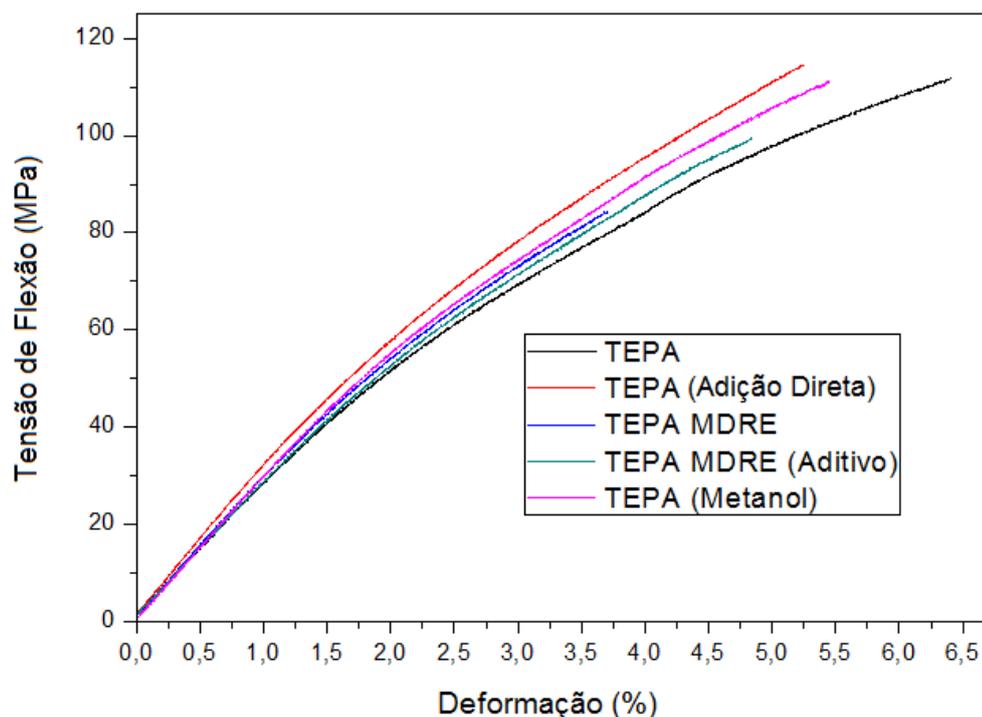


Figura 39 - Curvas Tensão x Deformação dos sistemas TEPA

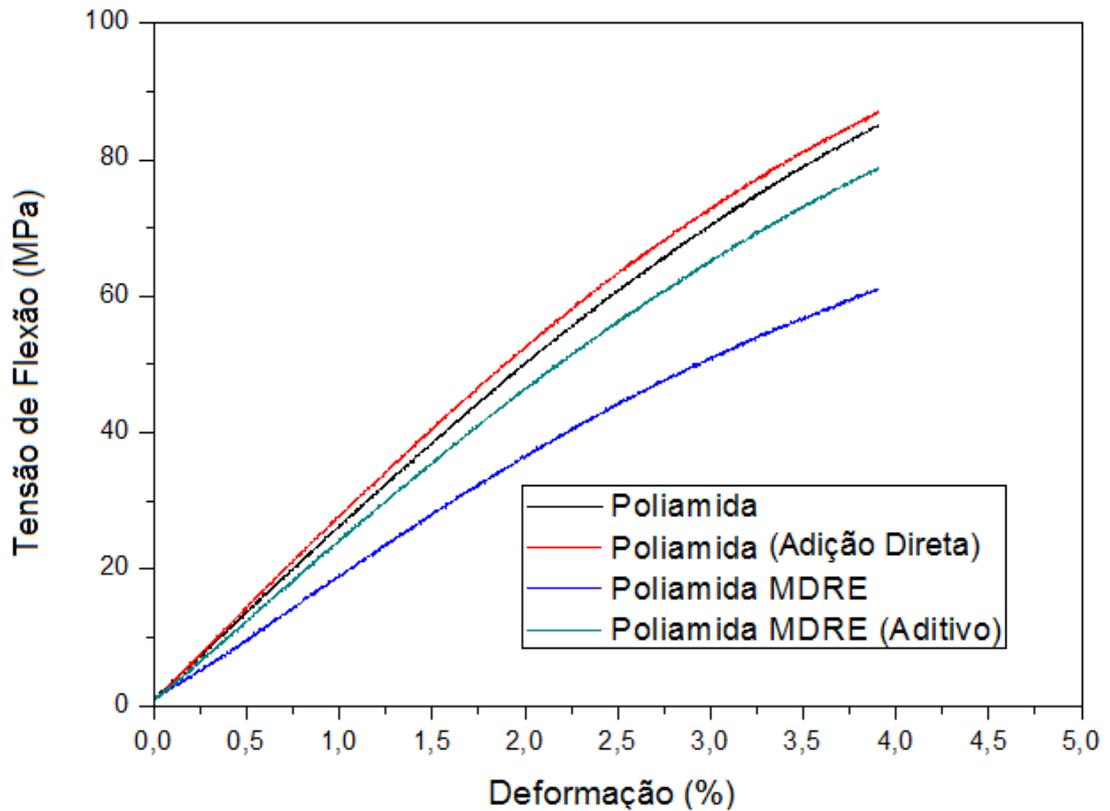


Figura 40 - Curvas Tensão x Deformação dos sistemas Poliamida

Tabela 4 - Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos

Sistemas	E (GPa)	σ_{\max} (MPa)
TEPA (matriz)	2,93 ± 0,04	111,35 ± 1,56
TEPA (adição direta)	2,87 ± 0,08	112,64 ± 1,97
TEPA MDRE	2,96 ± 0,07	83,03 ± 1,46
TEPA MDRE (aditivo)	3,19 ± 0,07	94,79 ± 4,62
TEPA (dispersão em metanol)	2,94 ± 0,12	111,59 ± 4,66
Poliamida (matriz)	2,49 ± 0,15	88,55 ± 3,46
Poliamida (adição direta)	2,83 ± 0,11	99,17 ± 1,75
Poliamida MDRE	2,05 ± 0,05	64,94 ± 2,18
Poliamida MDRE (aditivo)	2,50 ± 0,06	84,00 ± 1,45

Primeiramente é possível observar que não foram encontradas mudanças muito significativas nos módulos de flexão entre os sistemas compósitos e suas matrizes e também é possível observar uma variação grande de resultados para a tensão de ruptura em um mesmo sistema (desvio padrão elevado). Esses

resultados são influenciada da natureza do material polimérico. Em ensaios mecânicos com polímeros ou compósitos de matriz polimérica, fatores como geometria da amostra, velocidade de aplicação da carga, temperatura, e outras condições gerais do ensaio, exercem maior influência nos resultados finais do que em outros materiais.

Um exemplo da variação de resultados para materiais poliméricos vem da avaliação do módulo de elasticidade reportado para o sistema Epóxi/TEPA. Amaral (2014) encontrou um valor de 2,26 GPa enquanto neste trabalho foi obtido, para o sistema de mesma composição, um valor de 2,93 GPa. Ambos os sistemas foram formulados nas mesmas condições de preparação, cura e pós-cura e ambos formulados nas proporções equivalente epóxi - equivalente amina.

Os ensaios de flexão que originaram os valores do módulo reportado para ambas formulações foram efetuados nas mesmas condições e diferenças encontradas nas propriedades mecânicas podem ser atribuídas apenas à diferenças de lote das resinas e endurecedores (os fornecedores foram iguais) e a erros experimentais.

Em específico para os resultados provenientes do ensaio de flexão deste estudo, o uso de uma resina de padrão comercial, com possíveis impurezas que trazem heterogeneidade ao sistema, pode ser considerado um dos fatores primordiais para justificar certa imprecisão dos resultados finais obtidos.

4.3.1 Desempenho mecânico das Matrizes

Quanto às duas matrizes avaliadas neste estudo, é possível observar um maior módulo de elasticidade e maior tensão de ruptura para a matriz epóxi curada com o endurecedor TEPA. Este resultado já poderia ser previsto ao se avaliar a pureza do agente de cura TEPA utilizado, um reagente de grau técnico, de qualidade superior ao endurecedor Poliamida, um produto comercial, com possíveis presença de impurezas.

A avaliação da relação estrutura x propriedade também pode explicar a maior rigidez para o sistema Epóxi/TEPA, quando comparado com o sistema Epóxi/Poliamida. Na Figura 41 podemos observar a) uma estrutura genérica para uma molécula de poliamida e b) a estrutura do agente de cura TEPA.

Diferenças na estrutura dos agentes de cura, como a presença, no caso da Poliamida, do oxigênio ligado a cadeia carbônica, entre os pontos de entrecruzamentos, pode ter agido como um flexibilizante, o que resultou em uma menor rigidez para o sistema Epóxi/Poliamida.

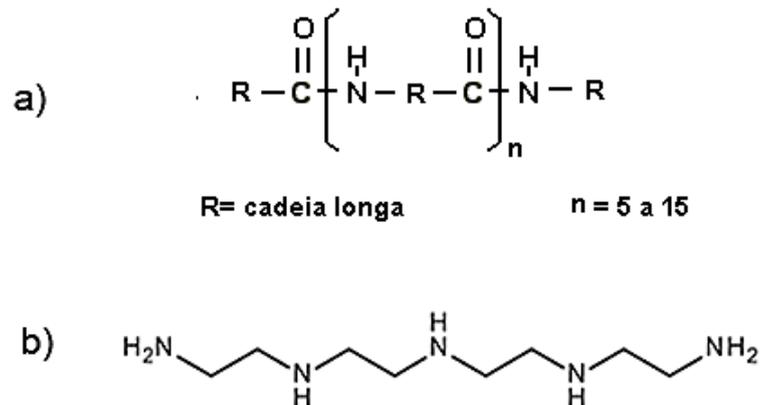


Figura 41 - Estrutura dos agentes de cura a) Poliamida b) TEPA

O melhor desempenho mecânico da matriz Epóxi/TEPA é um parâmetro relevante, uma vez que na formulação de um compósito abrasivo, as propriedades na matriz também exercem influência na capacidade abrasiva da ferramenta. De acordo com Aigueira e Filgueira (2006) além do elemento abrasivo, a matriz também sofre um desgaste, que causa a diminuição da área de contato da partícula abrasiva com a matriz, o que, em última análise, gera um desprendimento da partícula abrasiva e novos grãos abrasivos são expostos, continuando assim o processo.

4.3.2 Avaliação do módulo de elasticidade e para os compósitos com adição direta de 5% de carga

Neste trabalho, entre os compósitos formulados com adição direta de carga é possível observar dois comportamentos distintos. Para os compósitos com matriz Epóxi/TEPA foi notada uma leve diminuição no módulo de elasticidade quando comparado à matriz pura, já os compósitos com matriz Epóxi/Poliamida apresentaram comportamento oposto, apresentando uma melhora nesta propriedade.

Em seu trabalho, Amaral (2014) avaliou as propriedades mecânicas de diferentes formulações de matrizes poliméricas utilizando-se de diversos agentes de cura e misturas destes. Em seus resultados também foi observada uma diminuição no módulo de elasticidade para o compósito de matriz Epóxi/TEPA com adição de micropartículas de diamante, quando comparados com a matriz Epóxi/TEPA pura.

Uma avaliação da microestrutura dos sistemas pode ser uma ferramenta para corroborar os resultados obtidos. As Figura 42-a) e Figura 42-b) mostram a superfície de fratura para os sistemas de matrizes Epóxi/TEPA e Epóxi/Poliamida, respectivamente. É possível observar suas estruturas, que apresentam uma morfologia composta por uma única fase (não apreciam-se a presença de partículas angulares, que podem ser relacionadas às micropartículas de diamante). Já em Figura 42-c) e Figura 42-d) é possível observar a presença de aglomerados relacionados à micropartículas de diamante que não foram devidamente dispersas nessas matrizes.

O comportamento mecânico observado com a inclusão da carga nas redes epoxídicas é influenciado por vários fatores estruturais, associados aos comômeros e que terminam influenciando na estrutura da rede. Interações a nível estrutural tais como volume ocupado pela carga e interação matriz/carga, controlam as respostas macroscópicas (Sarvestani e Picu, 2004).

Com os resultados obtidos para os módulos de elasticidade, observa-se a influência da estrutura da rede epoxídica no efeito da adição direta de carga. No sistemas menos flexível (TEPA) a presença de aglomerados age diminuindo o módulo por efeito de dificuldade de transferência de tensão da matriz para a carga, devido falta de adesão nas regiões de aglomerado. A presença da carga não consegue agir efetivamente como reforço. Já para uma estrutura mais flexível (Poliamida), o efeito de ancoragem - causados pela presença de aglomerados que limitam a movimentação das cadeias entre os pontos de entrecruzamento - é mais pronunciado, o que resulta em um aumento da rigidez do material.

Kornmann et al., (2001) estudaram a influência de agentes de cura nas propriedades dos compósitos epoxídicos com partículas de argila e observaram a importância da flexibilidade do agente de cura nas propriedades mecânicas ao encontrar maiores aumentos no módulo de flexão para os compósitos curados com

a amina alifática D230 em relação aos sistemas epoxídicos com amina aromática menos flexível (3DCM).

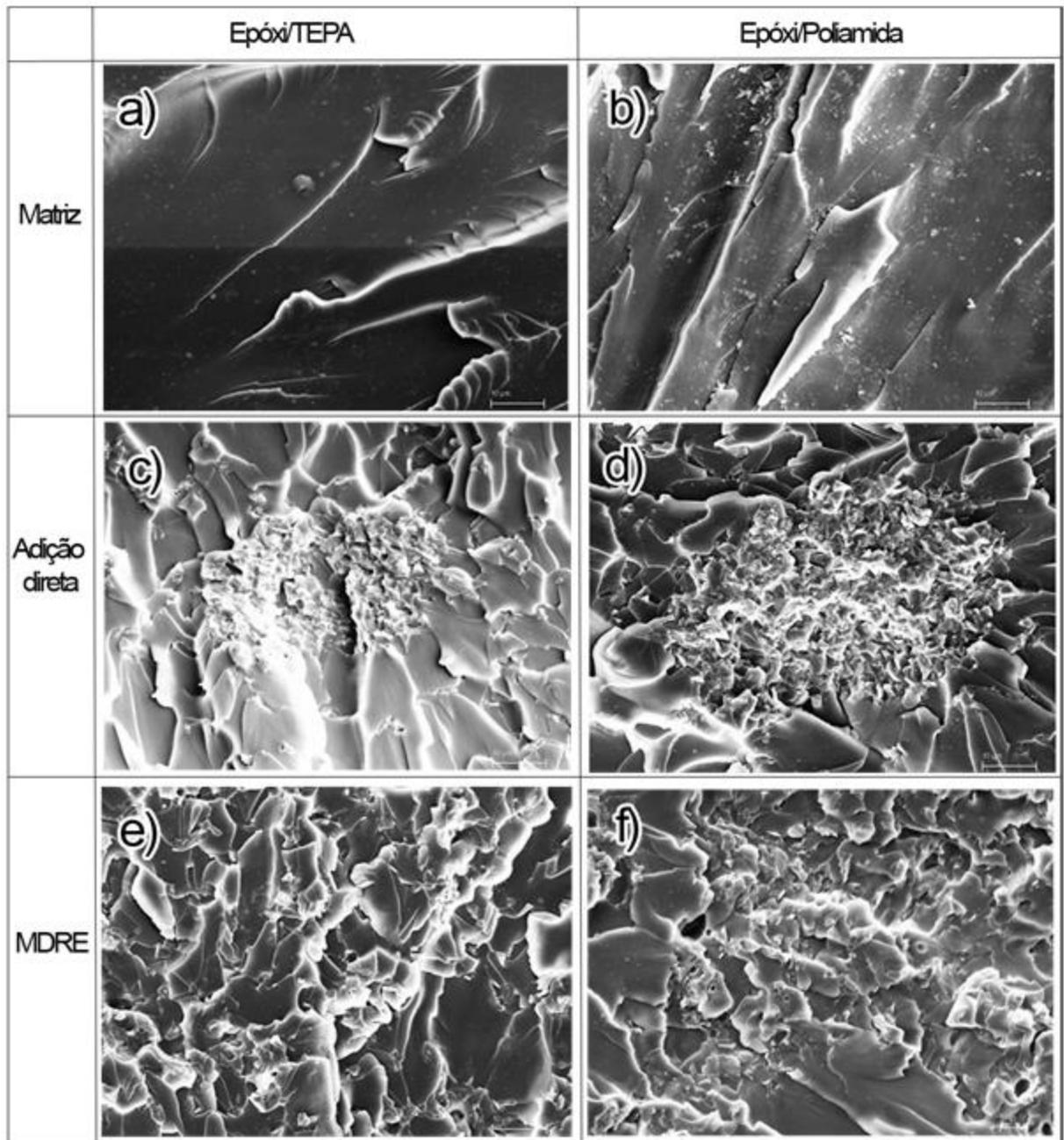


Figura 42 – MEV da superfície de fratura dos sistemas 3080X a) Epóxi/TEPA (matriz) b) Epóxi/Poliamida (Matriz) c) Epóxi/TEPA (adição direta) d) Epóxi/Poliamida (adição direta) e) Epóxi/TEPA (MDRE) b) Epóxi/Poliamida (MDRE)

Além de diferenças no que diz respeito às estruturas químicas dos dois endurecedores utilizados neste estudo, a diferença encontrada no comportamento

dos sistemas ao se adicionar a carga também pode estar associada ao grau de adesão das micropartículas de diamante à cada uma dessas matrizes.

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado em um compósito pelo estudo de suas propriedades mecânicas. Caso o desempenho de um compósito seja superior à do polímero puro, significa que a matriz polimérica transferiu parte das tensões para a fase dispersa. Esta transferência de tensões ocorre através da interface, e é resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes.

De acordo com este entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material (Rabello 2000).

Uma confirmação da melhor adesão matriz/carga para o compósito com matriz Epóxi/Poliâmida pode ser avaliada a partir da equação de Turcsányi (1988) (Equação 1) que nos permite encontrar o parâmetro de interação interfacial B.

Os valores do parâmetro de interação B obtidos através do ajuste dos dados experimentais com a equação (1) estão expressos na Tabela 5 e confirmam uma melhor adesão para os compósitos de matriz Epóxi/Poliâmida.

Tabela 5 - Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados com adição direta de 5% de carga

Sistema	Parâmetro de adesão B
Poliamida (adição direta)	5,58
TEPA (adição direta)	5,47

Ao se formular um compósito visando seu uso como abrasivo, a qualidade de adesão entre as partículas de carga e matriz é um fator de extrema importância, uma vez que uma adesão ineficiente causa um desprendimento do diamante da ferramenta, o que atua aumentando o desgaste da ferramenta e diminuindo sua capacidade abrasiva.

Xi et al (2017) produziram abrasivos diamantados em uma matriz de liga de Ni-Co-Mn através de uma técnica de eletrodeposição. Foi feito também um

processo de metalização da superfície das partículas de diamante de forma a melhorar a adesão das cargas à matriz. A modificação dos diamantes foi feita através de um processo de revestimento eletrolítico. A Figura 43 ilustra a influência da adesão das cargas nos resultados obtidos. Em a) temos o compósito formulado com o diamante não modificado, apresentando baixa adesão matriz/carga. Percebe-se o descolamento de algumas partículas de diamante, o que causa uma maior taxa de desgaste do compósito. Em b) podemos observar que a modificação sofrida pela carga melhorou sua adesão a matriz, o que contribuiu para um melhor desempenho da ferramenta produzida a partir deste compósito.

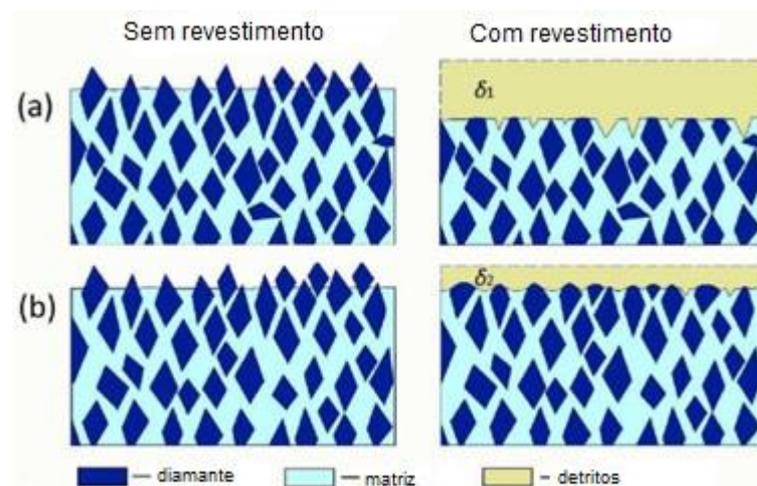


Figura 43 - Influência da adesão matriz/carga no mecanismo de desgaste. (Xi et al, 2017) a) carga não-modificada b) carga modificada.

4.3.3 Avaliação do módulo de elasticidade para os compósitos formulados com MDRE

Nos sistemas com matriz Epóxi/TEPA e carga de MDRE é possível observar um discreto aumento do valor do módulo de elasticidade quando comparado com a matriz Epóxi/TEPA pura e com sistema com adição direta de carga diamante a essa matriz. Esse resultado indica que o recobrimento das cargas de diamante com epóxi acarretou em cargas mais homogeneamente dispersas e com conseqüente melhor adesão à matriz.

As micrografias da Figura 42-e) e Figura 42-f) mostram sistemas onde não apreciam-se a presença de agregados de diamantes nos compósitos com matrizes

Epóxi/TEPA e Epóxi/Poliamida, respectivamente, quando formuladas com carga de MDRE. Isto é um indicativo de que a formulação de compósitos com o uso da carga revestida resultou em sistemas com uma melhor dispersão das micropartículas de diamante na matriz, uma vez que o processo de recobrimento foi capaz de promover uma desagregação das partículas de diamante dentro das MDRE.

Por outro lado, é possível notar em ambos sistemas com MDRE a presença de cavidades. Essas cavidades podem ser inerentes ao material de revestimento do diamante, uma vez que o encapsulamento foi feito através de uma técnica de emulsão que resultou inicialmente em um sólido poroso, que se transformou em particulado após moagem, como também podem estar relacionadas ao defeito de falta de penetração da resina nos espaços vazios entre as partículas de MDRE, uma vez que elas possuem formato irregular (Figura 34).

Nos sistemas Epóxi/Poliamida, a maior viscosidade desse agente de cura foi determinante para que a presença dessas cavidades se desse de forma mais pronunciada. O agente de cura Poliámidá comercial possui uma viscosidade elevada (25.000 – 30.000 cPs 25°C), muito maior que o endurecedor TEPA, amina que apresenta menor viscosidade.

A diminuição do valor do módulo de elasticidade para o compósito com matriz Epóxi/Poliámidá e carga de MDRE em comparação ao de adição direta de MD na mesma matriz pode ser relacionada a influência dessas cavidades. Essas cavidades também estão presentes no sistema com matriz Epóxi/TEPA, mas a menor viscosidade deste sistema pode ter efeito para que a influência dessas cavidades fosse menos pronunciada.

A Figura 44 obtida por microscopia de confocal também nos mostra um indicativo da morfologia dos sólidos obtidos na formulação dos compósitos. É possível observar para os sistemas com adição direta de micropartículas de diamante uma estrutura totalmente densa (Figura 44 a e c), contrária à estrutura com presença de cavidades dos sistemas com MDRE (Figura 44 b e d).

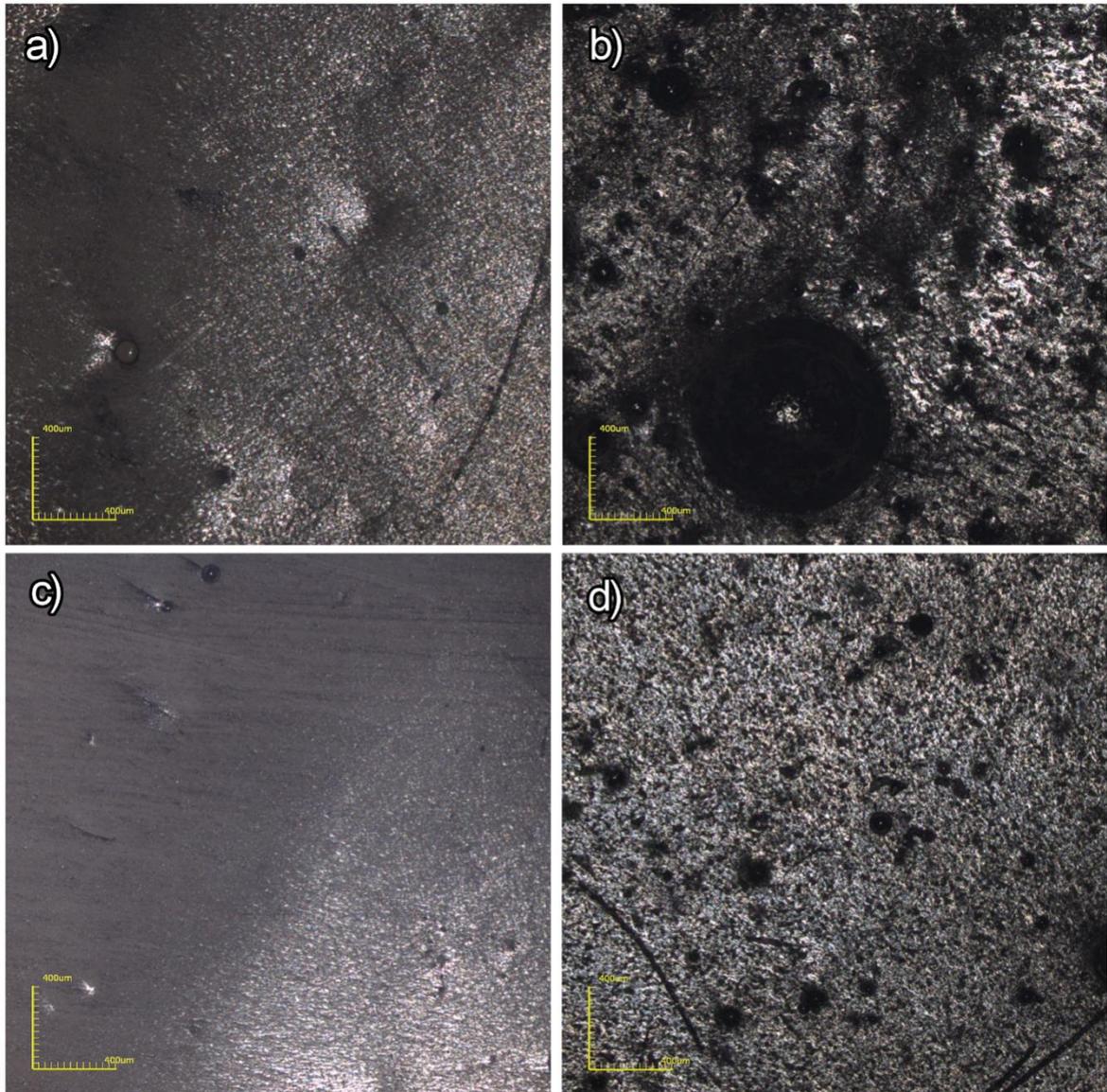


Figura 44 – Micrografia de confocal 108X a) Epóxi/Poliamida (adição direta) b) Epóxi/Poliamida (MDRE) c) Epóxi/TEPA (adição direta) d) Epóxi/TEPA (MDRE)

4.3.4 Avaliação da tensão de ruptura dos sistemas compósitos

Ao se avaliar a resistência dos sistemas estudados, não foi possível notar um aumento significativo no valor da tensão máxima do sistema compósito Epóxi/TEPA com adição direta de carga, quando comparado com o sistema Epóxi/TEPA matriz. Para os sistema Epóxi/Poliamida com adição direta de carga, foi possível observar melhora da resistência.

O aumento da resistência mecânica com a adição direta de carga, nos sistemas com a Poliamida, indica uma transferência mais eficiente de tensão na

interface matriz-carga, resultado este que está de acordo o aumento do módulo com adição direta de carga (item 4.3.2) e com maior valor do parâmetro de adesão interfacial B, quando comparado com o sistema TEPA, (tabela 5).

Ao se tratar dos compósitos formulados com MDRE, nota-se uma diminuição da tensão de ruptura tanto nos sistemas TEPA quanto nos sistemas Poliamida. A baixa resistência desses compósitos se dá devido, além das cavidades mostradas nas Figura 44-b) e Figura 44-d), à presença de bolhas de ar que são originadas no sistema durante o processo de mistura das MDRE na matriz.

Nas Figura 45-a) (Epóxi/Poliamida) e Figura 45-b) (Epóxi/TEPA) observamos uma estrutura totalmente densa para os compósitos produzidos através da adição direta de carga nas matrizes. Já nas Figura 45-c) (Epóxi/Poliamida) e Figura 45-d) (Epóxi/TEPA) observamos a presença dessas bolhas de ar, cujo aparecimento ocorre devido à alta viscosidade desses sistemas compósito antes da cura, resultado da maior quantidade percentual de massa particulada adicionada à matriz polimérica para os sistemas com MDRE, em comparação aos sistemas com adição direta de carga de diamantes. A Tabela 6 evidencia a diferença na fração mássica para cada um dos tipos de sistema.

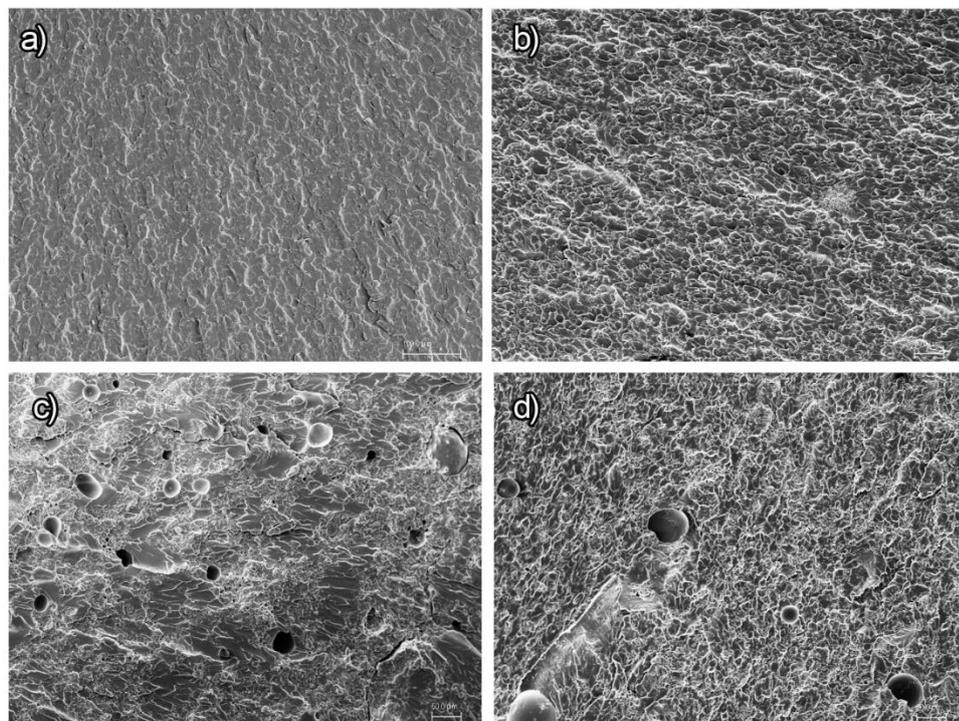


Figura 45 – Micrografia MEV da superfície de fratura 330X a) Epóxi/Poliamida (adição direta) b) Epóxi/TEPA (adição direta) c) Epóxi/Poliamida (MDRE) d) Epóxi/TEPA (MDRE)

Tabela 6 - Fração Mássica de pó adicionado à matriz nos sistemas compósitos

Sistemas	Fração Mássica de pó adicionado à matriz
Adição direta de carga	0,05
MDRE	0,25

A presença de vazios afeta de forma severa as propriedades das resinas poliméricas e, por consequência, as propriedades dos materiais compósitos produzidos com essas matrizes, principalmente no que diz respeito às propriedades mecânicas. Os vazios agem como concentradores de tensão que diminuem drasticamente a resistência do material compósito (Schmidt et al, 2012).

Em compósitos, os vazios podem se apresentar em vários formatos e tamanhos, sendo diversas as causas para a sua formação, entre elas, o aprisionamento de gás durante o processo de adição dos reforços à resina, os voláteis gerados durante a formulação da resina e bolhas de ar que podem ser aprisionadas durante a agitação de resinas de elevada viscosidade (Thomason, 1995).

A quantidade de bolhas de ar aprisionadas pode ser reduzida ao se submeter o sistema da resina a um processo de desgaseificação a vácuo ou pelo próprio uso do vácuo durante o processo de moldagem (Costa, 2001). Técnicas alternativas para reduzir a incidência destes defeitos levaram ao desenvolvimento de agentes químicos especiais, que consistem na inclusão de um aditivo desaerante no sistema polimérico que deslocará as bolhas de ar para a superfície da resina, trabalhando em conjunto com o polímero em uma relação de compatibilidade e solubilidade e alterando sua tensão superficial.

Oliveira et al(2015) estudaram o efeito de diferentes aditivos desaerantes na formulação de sistemas a base da resina DGEBA. Os melhores desempenhos mecânicos foram encontrados para os aditivos acetato de 1-metil-2-metoxietilo (Des A) e nafta hidrodessulfurada, butilglicolato e 2-butoxietanol (Des B). Resultados do ensaio de dureza Barcol não demonstraram alterações significativas, o que mostra que a inclusão de aditivos não influenciou negativamente no grau de cura das formulações (Oliveira, 2015)

Para solucionar o problema de baixa resistência mecânica dos compósitos formulados com MDRE, devido à presença de bolhas de ar no sistema, foi utilizado o aditivo antibolha SILADIT 53 (solução de polímeros de silicone em

hidrocarbonetos). O utilização do aditivo proporcionou uma tendência de melhora da tensão máxima de ruptura dos compósitos, porém esse valor não foi suficiente para resistência dos compósitos formulados com o uso desse aditivo superarem a resistência dos compósitos com adição direta de carga.

4.3.5 Tenacidade à fratura dos sistemas

4.3.5.1 Validação da metodologia de corte da pré-trinca

Para avaliar influência da geometria da pré-trinca feita para o ensaio de tenacidade foi feito um ensaio comparativo com corpos de prova do mesmo material, diferenciando-os apenas quanto a morfologia da trinca. Em ambos corpos de prova foram adicionadas trincas de aproximadamente 5,4 mm, com o auxílio de um disco de corte, e em apenas um desses corpos de prova foi feito o prolongamento dessa trinca.

Os resultados indicaram uma diminuição de aproximadamente 20% na carga de ruptura aplicada ao corpo de prova com o prolongamento da pré-trinca, quando comparado com o corpo de prova apenas com pré-trinca inicial. Esse resultado é um indicativo da necessidade da presença da trinca gerada pela gilete para originar uma trinca de geometria adequada, que possibilite a ocorrência apenas da fratura do material e não a ocorrência de ruptura na extremidade da pré-trinca, o que provavelmente ocorreu no corpo de prova com a pré-trinca sem prolongamento, visto sua maior resistência à fratura.

Diante desse resultado, foi validada o metodologia de aliar a pré-trinca originada pela gilete à pré-trinca gerada pelo disco de corte, e todos os ensaios foram efetuados com corpos de prova preparados dessa forma.

4.3.5.2 Análise dos resultados obtidos

Os resultados relativos à tenacidade à fratura, reportados na Tabela 7 mostram pouca variação no valor do K_{IC} para as diferentes formulações objeto de estudo. Em muitos casos, as diferenças no próprio corte das pré-trincas, que introduz variações na geometria, aproximaram os valores de K_{IC} , o que considerando o desvio padrão não permitem observar diferenças significativas.

Tabela 7 - Tenacidade à fratura dos sistemas estudados

Sistemas	K_{IC} (MPa.m^{1/2})
TEPA (matriz)	1,17 ± 0,06
TEPA (adição direta)	1,27 ± 0,06
TEPA MDRE	1,18 ± 0,07
TEPA (dispersão em metanol)	1,08 ± 0,05
Poliamida (matriz)	1,20 ± 0,03
Poliamida (adição direta)	1,12 ± 0,06
Poliamida MDRE	1,06 ± 0,07

Os valores encontrados para a tenacidade da matriz Epóxi/Poliamida apresenta um valor de K_{IC} maior. Este resultado é consequência da estrutura das redes formadas. Um maior valor da tenacidade à fratura está associado à flexibilidade da rede que incrementa sua capacidade de absorver e dissipar energia quando submetido a uma solicitação de tensão a qual exige mobilidade das cadeias na rede (Froimowicz et al., 2005). A presença da poliamida na rede, ao introduzir segmentos de cadeia –C-O-C- entre os pontos de entrecruzamento, flexibiliza a rede (Figura 41), promovendo a ligeira tenacificação da rede observada no sistema de Epóxi/Poliamida em relação a Epóxi/TEPA.

O efeito sobre K_{IC} devido à presença de segmentos que flexibilizam a rede também foi observado por Amaral (2014) a qual encontrou valores de K_{IC} maiores para as formulações com DEGBA e amina D230, que introduz segmentos flexíveis, que para as formulações de DEGBA com as aminas TEPA e TETA que originam redes mais rígidas.

Ao se adicionar micropartículas de diamante em cada uma das matrizes é possível observar a tendência de aumento no valor de K_{IC} para o sistema com endurecedor TEPA, já um efeito contrário foi observado na formulação com Poliamida na qual diminuía tenacidade do compósito.

Para os sistemas Epóxi/Poliamida com adição direta de carga a heterogeneidade do sistema é a responsável pela diminuição nos valores de K_{IC}, pois os aglomerados agem restringindo as movimentações conformacionais entre os pontos de entrecruzamento, fazendo com que a rede, mais flexível quando comparada com a rede Epóxi/TEPA, perca parte da sua capacidade de absorver

energia, resistindo assim menos à propagação da trinca. Para o sistema sistema com matriz Epóxi/Poliamida e carga de MDRE a presença de cavidades e bolhas, da mesma forma que discutido para os resultados de módulo de elasticidade e tensão de ruptura, foi a responsável também pela diminuição pronunciada do K_{IC} para este sistema.

Já para os sistemas Epóxi/TEPA, apesar de também haver a presença de aglomerados (para o caso de adição de direta) e bolhas e cavidades (para o caso de adição de MDRE) a maior rigidez e menor viscosidade deste sistema foram relevantes para que os efeitos causados por esses defeitos fossem menos pronunciados, conseguindo haver aumento do K_{IC} com a adição de cargas para esses sistemas.

O aumento na tenacidade à fratura relacionada à dispersão da carga de micropartículas de diamante na matriz epóxi DGEBA/TEPA já foi reportado em trabalhos realizados anteriormente (Amaral, 20124) (Bessa, 2015).

Kang et al. (2017) ao estudar o efeito da adição de carga de óxido de grafeno (GO) em um sistema epóxi DGEBA e endurecedor 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) observaram para estes nanocompósitos que a adição de quantidades até 1% de carga levaram a um aumento na tenacidade à fratura para os compósitos; já um aumento acima de 1,0% em peso de carga, levou à formação de aglomerados em escala micrométrica o que provocou uma queda nos valores de K_{IC} (Figura 46)

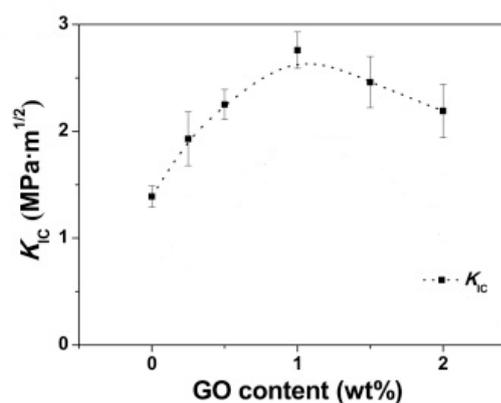


Figura 46 - Variação do K_{IC} com a adição de GO em matriz epóxi (Kang et al 2017)

4.3.6 Avaliação do sistema com dispersão da carga em metanol e tratamento com tensoativo.

A dispersão das micropartículas de diamante no metanol utilizando o tensoativo tween 80 e posterior adição na matriz DEGBA/TEPA originou um aumento discreto tanto no módulo de elasticidade quanto na tensão de ruptura do compósito, quando comparado com o sistema DEGBA/TEPA com adição da carga sem prévia dispersão. Quanto à tenacidade a fratura, foi possível observar uma diminuição no valor do K_{IC} para este sistema.

Micrografia fornecida pelo MEV da região de fratura indica, para o sistema com o uso do metanol e tensoativo, uma estrutura onde não apreciam-se aglomerados (Figura 47), quando comparado com o sistema com adição direta de carga na matriz Epóxi/TEPA (Figura 42-c).

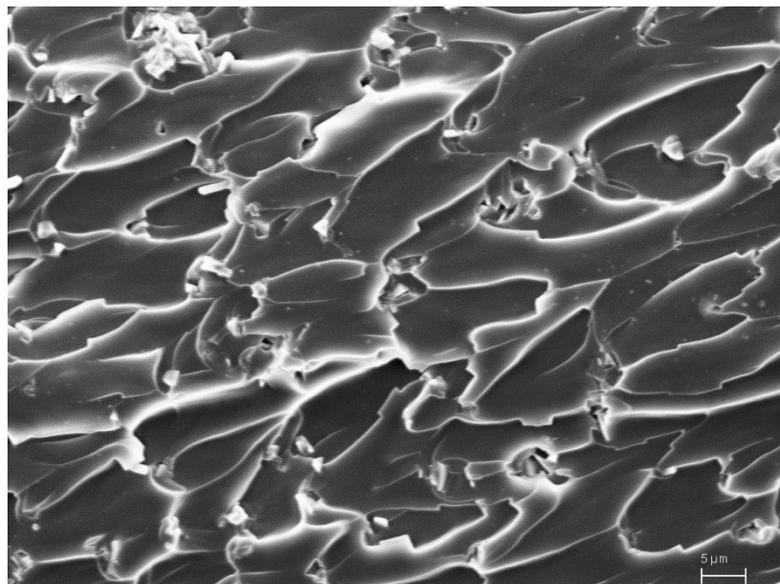


Figura 47 – MEV da superfície de fratura do sistema Epóxi/TEPA com uso de metanol e tensoativo 3080X

Isto é um indicativo de que o processo de dispersão das cargas de diamante no metanol e o uso do tensoativo Tween 80 foram eficientes para promover uma desaglomeração das cargas, o que resultou em melhor dispersão das mesmas na matriz Epóxi/TEPA.

Uma melhor dispersão, como previsto, melhorou o desempenho mecânico no entanto este aumento foi discreto devido a possível presença de metanol

residual e do tensoativo, que nesse caso agiriam como plastificante diminuindo as propriedades mecânicas da matriz, fazendo com que o aumento do módulo de elasticidade e da tensão máxima de ruptura se desse de forma menos acentuada (Tabela 4) e houvesse diminuição no valor de K_{Ic} (Tabela 7).

Como não foi formulado um sistema com matriz de Epóxi/TEPA com o uso de metanol e tensoativo, sem a adição de carga, não é possível explicar de forma clara porque o efeito plastificante, juntamente com adição de carga, resultou numa diminuição da tenacidade à fratura para o sistema.

4.4 Propriedades Termomecânicas dos sistemas estudados

Com vista a aprofundar no impacto da interfase e morfologia nas propriedades mecânicas dos compósitos formulados neste trabalho, foram realizadas as análises DMA nos corpos de prova produzidos. Os resultados estão expressos nos gráficos das Figuras 48 e 49 e na Tabela 8.

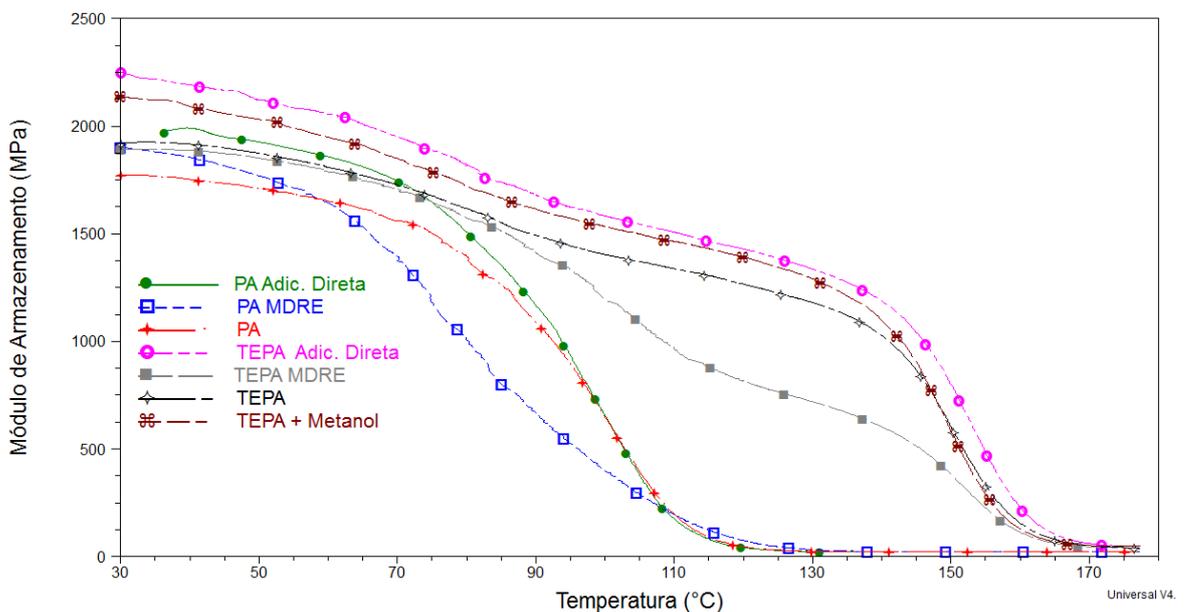


Figura 48 - Curvas Módulo de armazenamento x Temperatura para os sistemas.

A variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósito e matrizes formulados neste trabalho é observada na Figura 48. Através dessas curvas é possível notar que os módulos de armazenamento dos compósitos e matrizes formulados apresentam diferenças entre 30-40° C, região

em que a mobilidade conformacional do sistema está limitada. Esses valores estão expressos na Tabela 8.

Os módulos de armazenamento observados evidenciam o efeito de reforço da carga quando comparados os módulos das matrizes (Epóxi/TEPA e Epóxi/Poliamida) e dos compósitos (Epóxi/TEPA adição direta e Epóxi/Poliamida adição direta). A temperaturas maiores de 40° C, se observa um comportamento diferenciado dos sistemas formulados com a TEPA e a Poliamicida, relacionados principalmente às diferenças das redes formadas a partir da Poliamicida e a TEPA nas diferentes formulações.

Para os sistemas contendo a TEPA, os módulos de armazenamento (E') apresentam um comportamento com aumento da temperatura semelhante, diferente do comportamento observado nas formulações contendo poliamicida.

O módulo E' na rede formada a partir da TEPA aumenta com a adição da carga tanto na adição direta como quando a carga é pré-dispersa utilizando o tensoativo dissolvido em metanol. Não se observa o efeito da dispersão provavelmente devido a presença de residuais de metanol, que introduzem um efeito plastificante na rede originando uma mudança no módulo E' contrária a carga. Este efeito é constatado na superposição das curvas observada na região da transição vítrea. A adição do diamante encapsulado (MDRE) introduz um decréscimo mais acentuado no módulo com o aumento da temperatura associado à natureza mais flexível da rede com Poliamicida que recobre a carga.

O comportamento mecânico observado para as formulações utilizando a matriz Epóxi/Poliamicida indica, por um lado, um impacto mais pronunciado de reforço originado pela carga em relação a matriz, na formulação com adição direta do diamante e, por outro lado, que para os sistemas formulados com o diamante previamente recoberto (MDRE) o módulo decresce de forma pronunciada a temperaturas menores, o que, associado as observações realizadas na região de fratura do ensaios mecânicos de flexão (Figuras 42 e 45), é conseqüência da existência de cavidades/bolhas associadas a metodologia de preparação conforme foi discutido nos subitens 4.3.3 e 4.3.4.

Tabela 8 - Valores do módulo de armazenamento E' (40°C) e temperatura de transição vítrea (T_g) para todos as formulações.

Sistema	E' (MPa) (40°C)	T_g (°C)
TEPA (matriz)	1916	161,6
TEPA (adição direta)	2192	163,7
TEPA MDRE	1886	161,2
TEPA (tensoativo + metanol)	2095	160,1
Poliamida (matriz)	1752	115,7
Poliamida (adição direta)	1985	114,3
Poliamida MDRE	1845	121,5

Os comportamentos observados nas curvas de amortecimento ($\tan \delta$) e dos valores da T_g (Figura 49) estão associados à mobilidade dos segmentos da rede na matriz a qual depende da densidade de entrecruzamentos, massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento, que nas formulações objeto de estudo são marcadamente diferente quando utilizada a TEPA ou a Poliamida, e a interfase entre a matriz e os microdiamantes (MD), que também é modificada tanto com a presença destes agentes de entrecruzamentos como com a metodologia de recobrimento prévio dos MD.

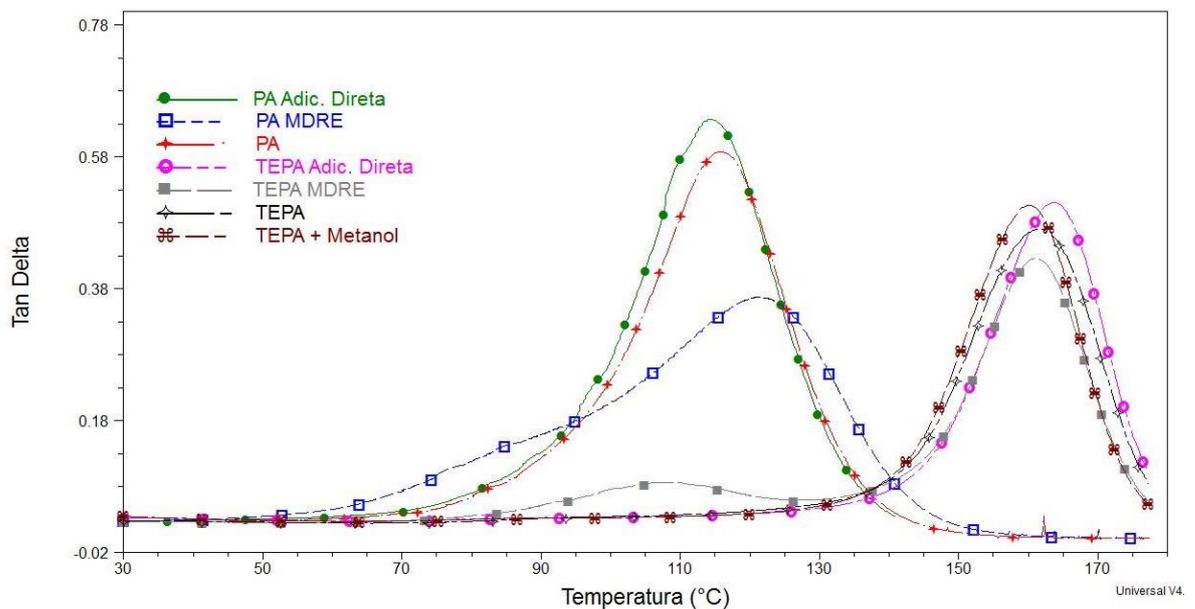


Figura 49 - Curvas $\tan \delta$ X Temperatura para todos os sistemas.

O comportamento viscoelástico de cada sistema epoxídico é fortemente influenciado pela estrutura do agente de cura que forma parte da estrutura da rede polimérica e influencia na flexibilidade desta, entre outras formas, através da presença ou não de grupos enrijecedores ou flexibilizantes, que podem aumentar ou diminuir a flexibilidade entre os pontos de entrecruzamento como indicado anteriormente. Desta forma, é possível notar para os sistemas objeto deste estudo duas faixas de T_g bem pronunciadas. Valores mais altos de T_g associados aos sistemas mais rígidos (com a presença de TEPA) e valores mais baixos associados aos sistemas mais flexíveis (com a presença da Poliamida).

Para os sistemas com matriz Epóxi/TEPA é possível observar diferenças nos valores de T_g que estão associadas aos efeitos discutidos anteriormente na análises dos módulos de armazenamento.

A análise do efeito do recobrimento na interfase pode ser discutido a partir da comparação da intensidade e posição da $\tan \delta$ para as formulações Epóxi/Poliamida MDRE e Epóxi/Poliamida adição direta. A temperatura de transição vítrea no sistema Epóxi/Poliamida MDRE aumento em 20° C, indicativo de um efeito de ancoragem das cargas de MD sobre os movimentos conformacionais da matriz Epóxi/Poliamida mas efetivo. Este resultado pode estar associado, entre outros, a uma melhor dispersão da carga como foi constado nas imagens de MEV da região de fratura dos ensaios de flexão (Figura 42).

O efeito da dispersão não foi observado nas formulações com a TEPA, pelas causas apontadas na análise de módulo de armazenamento, tais como efeito de um recobrimento dos MD mais flexível que a matriz (Epóxi/TEPA MDRE) além da natureza da interfase e efeito plastificante dos aditivos na formulação Epóxi/TEPA tensoativo+Metanol.

A análise da intensidade das curvas de $\tan \delta$ (Figura 52) destaca o menor valor de intensidade nos sistemas com carga de MDRE, em relação às outras formulações (Tabela 8), a consequência de uma menor contribuição do módulo de perda devido a uma diminuição do atrito interno entre as fases, indicativo de que existe uma maior adesão entre a carga, neste caso os MD e a matriz.

A relação entre a intensidade da $\tan \delta$ e a interação da carga e matriz manifesta na interfase foi apontada por Kubát (1990) no estudo realizado sobre o efeito da adesão de esferas de vidro não tratadas e tratadas com silano num compósito de matriz epoxídica. Observou um comportamento marcadamente

diferente entre as esferas tratadas que estabeleciam uma forte interação com a matriz epóxi e as não tratadas, nos compósitos formulados. Os compósitos contendo as esferas não tratadas provocavam um aumento acentuado na intensidade de $\tan \delta$, aumento não observado nas esferas tratadas (melhor adesão).

A diminuição da intensidade de $\tan \delta$ (Figura 49), indicada anteriormente, não pode ser atribuída unicamente a existência de uma adesão favorecida unicamente pelo recobrimento dos diamantes (MDRE) e sim também pelo impacto desta metodologia em propiciar uma maior superfície de contato diamante-matriz, ao favorecer a dispersão dos diamantes na matriz evitando a formação de agregados dimensionalmente maiores (Figura 42-e, 42-f). Este efeito foi constatado nos sistemas com adição direta nos quais se observa um favorecimento a formação de agregados.

Foi constatado que a metodologia utilizada de recobrimento prévio dos microdiamantes tem um impacto favorável nas propriedades mecânicas dos compósitos formulados entretanto o processo de moagem utilizado na metodologia para obtenção da massa de MDRE a ser incorporada na formulação do compósito, torna-se inconveniente originando, na etapa final do procedimento utilizado para formulação dos compósitos, cavidades e bolhas que comprometem o desempenho mecânico do compósito.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram formulados compósitos utilizando como carga micropartículas de diamante visando sua aplicação como abrasivos de pedras ornamentais. Foram feitas modificações na carga de forma a melhorar sua desagregação e dispersão na matriz e melhorar a adesão da carga com a matriz. Com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que:

- Foi desenvolvido um processo de emulsão satisfatório produzindo partículas de diamante recobertas com um sistema Epóxi/Poliamida (MDRE).
- No processo de produção do particulado MDRE o recobrimento dos microdiamantes foi parcialmente retirado durante o processo de moagem, fato demonstrado pela presença de partículas angulares na morfologia das MDRE.
- Os diamantes possuem melhor adesão à matriz Epóxi/Poliamida, fato confirmado pelo maior valor do parâmetro de interação B e pelo aumento no módulo e tensão de ruptura para o sistema compósito com adição direta de carga nesta matriz.
- A formulação de compósitos com carga de MDRE originam sistemas com melhor dispersão das cargas de MD na matriz, devido a desaglomeração das cargas de MD dentro das MDRE.
- A utilização de carga de MDRE confere aos compósitos uma morfologia com presença de cavidades que podem ser tanto inerentes ao material de revestimento do diamante, como também podem estar relacionadas ao defeito de falta de penetração da resina nos espaços vazios entre as partículas de MDRE, que possuem formato irregular.
- As diferenças introduzidas nas redes epoxídicas devido a adição de endurecedores com característica de maior flexibilidade (Poliamida) e maior rigidez (TEPA) conferem diferenças na forma em que a presença de agregados exerce influência no módulo de elasticidade, na tensão de ruptura e no K_{IC} , para sistemas compósitos.
- Não foi possível observar aumento no valor da tensão de ruptura para os sistemas formulados com MDRE pois a presença de cavidades/bolhas, que foram originadas devido à alta adição de carga particulada à matriz, agiram como concentradores de tensão fragilizando o material.

- Foram utilizados aditivo para minimizar a formação dessas bolhas de ar e foi observado uma melhora dos resultados, porém, não suficiente para que os compósitos com MDRE obtivessem resistência maior que os formulados com adição direta de carga.
- Por observação no MEV, notou-se que o processo de dispersão das cargas de diamante em metanol e o tratamento com o tensoativo tween 80 foram eficientes para promover desagregação e uma melhor dispersão das cargas de diamante na matriz de Epóxi/TEPA. Porém, a presença de metanol residual na matriz pode ter sido relevante para que não se observasse um aumento pronunciado nas propriedades mecânicas do compósito e houvesse uma diminuição no valor de K_{IC} .
- Preparação do corpo de prova com introdução manual de trincas pode ter sido fator relevante para a obtenção de resultados pouco representativos para a análise de tenacidade à fratura.
- De acordo com a análise de DMA o processo de pré-recobrimento das micropartículas de diamante foi favorável no que diz respeito à melhora da adesão da carga à matriz porém o método de produção, que consistiu em uma técnica de emulsão que exige posterior moagem para a obtenção do particulado, foi responsável por efeitos não favoráveis ao sistema.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abirochas (2016) Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2015. Disponível em: http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/3397/Informe_01_2015.pdf. Acesso em: 3 jun. 2016.

Advani, S.G., Fan, Z. (2007). Dispersion, bonding and orientation of carbon nanotubes in polymer matrices “Processing and Properties of Nanocomposites”. Ed. World Scientific Publishing, New Jersey, USA.

Aiguera, R. B.; Filgueira, M. (2006) Mecanismo e Resistência à Abrasão de Compósitos à Base de Poliéster-SiC para Uso em Coroas de Polimento de Rochas Ornamentais - Laboratório de Materiais Avançados, UENF. v 16, nº 3: 187-192.

Ajayan, P.M.; Schadler, L. S.; Braun, P.V. (2003) Nanocomposite Science and Technology. 1. ed. Weinheim: Wiley.

Albinante, S. R., Pacheco, É. B. A. V., Visconte, L. L. Y. (2013) Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. Química Nova, vol. 36, n. 1, p. 114-122.

Allaoui, A.; Bai, S.; Cheng, H. M.; Bai, J. B. (2002) Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. Composites Science and Technology. 62, 1993-1998.

Almeida, C. N. de (2005) Propriedades Mecânicas e Térmicas do Sistema Epóxi Dgeba/Etilenodiamina Modificado com Nanoplateformas de Silsesquioxano Substituídas com Grupos Ésteres”. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Engenharia Ilha Solteira – Departamento de Física e Química. pp 5, 7, 20.

Amaral, R.A (2014) Desenvolvimento e caracterização de compósito abrasivo em matriz epoxídica. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF.

Ashby, M.F., Jones, D.R.H.(2007) Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. Rio de Janeiro: Elsevier, 371p.

Aytollahi, M.R., Alishahi, E., Doagou-r, S., Shadiou (2012) Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites.

Basavarajappa, S., Ellangovan, S., Arun, K.V (2009) Studies on dry sliding wear behavior of graphite filled glass- epoxy composites. *Materials e Design*, 30: 2670-2675.

Bessa, M. L. T (2015) Propriedades mecânicas da resina DGEBA modificada e formulação de compósitos diamantados para uso abrasivo. Monografia (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF.

Bianchi, E. C.; De Aguiar, P. R.; Da Silva, E. J.; De Freitas, C. A.; Bianchi , R. R. Avaliação do desempenho de corte de diferentes grãos adiamantados. *Cerâmica*, v.50: 362-367

Bryning, M.B., Milkie, D.E., Islam, M.F., Kikkava, J.M., Yodh, A.G. (2005). Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters* 87, 161909/1-161909/3.

Callister Jr., W. D. (2006) Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma abordagem Integrada. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, p. 231-233.

Callister, W.D.(1997) *Materials Science and Engineering- an introduction*. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 852 p.

Canevarolo Jr, S. V. (2002) *Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 1. ed. São Paulo: Editora Artliber, p. 31-58.

Cantwell, W. J. e Morton, J (1991). *The impact Resistance of Composites Materials – a Review – Composites*. vol. 22, n.5.

Chawla, K.K.(1987) *Composite Materials. Science and Engineering*. 1. ed. New York: Springer-Verlag.

Clayton A. (1973) *Epóxy Resins Chemistry and Technology*. 2. ed. New York: Mareel Dekker.

Coelho, L.A.F.; Pezzin, S.H.; Loos, M.R.; Amico, S. C. (2010) General Issues in Carbon Nanocompósitos Technology. *Encyclopedia of Polymer Composites* Chaper 10, p. 389-416.

Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.(2007) LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1813-1823.

Costa, M. L., Almeida, S. F. M., & Rezende, M. C. (2001). The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates. *Composites Science and Technology*, v.61(14): 2101-2108.

Davis, P. R.; M. L. Fish, , S. Peacock, , D. N. Wright (1996) An indicator system for saw grit, *Industrial Diamond Review*. 56, 570: 78-87.

Erickson, P.W.; Plueddemann, E.P.; Chamis, C.C. (1974) Interfaces in Polymer Matrix Composite. *Composite Materials*, v. 6: 2-74.

Field, J., E., (1979). *The Properties of Diamond*. Academic Press, New York.

Fu,S., Feng, X., Lauke, B., Mai, Y.(2008) Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites: Part B* 39, 933–961.

Gall, R.J., Greenspan. (1995) *F.P.Ind.Eng.Chem.*, vol 47: 147 p.

Garcia, F.G., Silva, P.M., Soares, B.G., Briones, J.R (2007) Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polymer Testing*, v. 26: 95-101.

German, R.M.(1994) *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation.

Goodman, S.H. (1986) *Handbook of Thermoset Plastics*. Noyes, p 133-182.

Ing, S. B., Lan, D. N. U., Lin, O. H. (2014) Production of epoxy spherical mesoporous as a spherical membrane separator. *Microporous and Mesoporous Materials* 204, 149–155.

Jin, F., Li, X., Park, S. (2015) Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 11: 1-11.

Jones, R.M. (1999) *Mechanics of Composite Materials*. 2 ed. Philadelphia

Kim, J.K., Mai, Y.W. (1998) *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. 1 ed. Amsterdã: Elsevier Science.

Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L.A (2001) Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, 42:4493-4499.

Kubát, J.; Riodhal, M.; Welander, M. (1990) Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39, n. 7: 1527-1539.

Lee, H., Neville, K. (1967) *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw-Hill.

Loos, M.R.; Coelho, L.A. F.; Pezzin, S.H.; Amico, S. C. (2008) The Effect of Acetone Addition on the Properties of Epoxy. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* p. 18-76

Loos, M.R.; Pezzin, S.H.; Amico, S. C.; Bergmann, C.P.; Coelho, L.A.F.(2008) The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbono nanotubes/epoxy composites. *Journal Materials Science*. p. 43-6064

Lopes, P. E.; Sousa, J. A. (1999) Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de polipropileno/fibras de vidro com compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas. *Polímeros*, v. 9, n. 4: 98-103.

Lorandi, N. P., Cioffi, M. O. H., Júnior, H. O. (2016) Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.)*, V. 4, N.13, 48 — 60.

Mackay, M.E., Tuteja, A., Duxbury, P. M., Hawker, C. J., Horn, B. V., Guan, Z., Chen, G., Krishnan, R. S. (2006) General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 311, pp. 1740–1743

Marcomini, R. F., Souza, D. M. P. F. (2011) Microstructural characterization of ceramic materials using the image digital processing software Image J. *Cerâmica* 57, 100-105.

Mathew, A.P.; Oksman, K.; Sain, M. (2005) Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, p. 2014-2025.

Mcconnell, V. P. (1990) - *Advanced Composites*. 1, p. 32

Menezes, G.W., Duarte, F.P.L., Monteiro, S.N., Bobrovnitchii, G.S., Skury, A.L.D (2007) Resistência á abrasão de compósitos diamantados com matrix epoxídica modificada. 62º Congresso Anual da ABM. Vitória, ES, Brasil.

Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. (2012) The properties and applications of nanodiamonds *Nat. Nanotechnol.*, 7 (1), pp. 11–23

Monteiro, S. N., Menezes, G. W., Bobrovnitchii, G. S., Skury, A. L. D., Rodriguez, R. J. S., D’Almeida, J. R. M. (2007) Structure and mechanical properties of composites with diamond particles dispersed into modified epoxy matrix. *Diamond & Related Materials*, v.16: 974 – 977.

Monteiro, S. N., Menezes, G. W., Skury A. L. D., Lopes, F. D. P., Rodriguez, R. J. S., Bobrovnitchii, S. G. (2006) Propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos com partículas de diamante dispersas em matriz epoxídica modificada na razão resina/endurecedor. *Matéria (Rio J.)* v. 11, n. 4, 385-394.

Moriguchi, H., Tsuduki, K., Ikegaya, A., Miyamoto, Y., Morisada, Y.(2007). *Int. J. Refract. Met. Hard Mater* p. 25-237.

Naik, B. R., Jagtap, S. B., Naik, R. S., Malvankar, N. G., Ratna, D. (2014) Effect of non-ionic surfactants on thermomechanical properties of epoxy/multiwall carbon nanotubes composites. *Progress in Organic Coatings* 77, 1883–1889.

Neitzel, I. (2012) Nanodiamond–polymer composites. PhD thesis, Drexel University, USA, 192p.

Neitzel, I., Mochalin, V., Gogotsi, Y. (2012) Advances in surface chemistry of nanodiamond and nanodiamond–polymer composites O.A. Shenderova, D.M. Gruen (Eds.), *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications* (2nd ed.), Elsevier, Amsterdam pp. 421–456

Neto, J. R. A., Carvalho, L. H., Araújo, E. M. (2007) Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 1, p. 10-15.

Newell, J. (2010) *Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais*. Rio de Janeiro Oliveira, A.; Becker, C. M; Amico, S. C. (2015) Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos desaerantes. *Polímeros*, v. 25, n. 2: 186-191.

Oliveira, A.G., Scarpa, M.V., Correa, M.A., Cera, L.F.R., Formariz, T.P. (2004) Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Quím Nova* 7(1): 131-8.

Oliveira, O.C., Matos, M.R, Bobrovnitghii, G.S., Aigueira, R.B., Filgueira, M (2008) Processamento e desgaste abrasivo de Compósitos á base de epóxi sílica para uso em coroas de polimento de rochas ornamentais. *Matéria*, 13.

Olmos, D., Aznar, A. J., González-Benito, J. (2005) Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label. *Polymer Testing*, vol. 24, n. 3, p. 275-283

Othmen, K. (1993) *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. New York: Wiley, v. 7.

Ozturk, A.; Kaynak, C.; TIncer, T. (2001) Effect of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. *Europeu Polymer Journal*, v. 37: 2353-2363.

Packham, D. E. (1996) Work of adhesion: contact angles and contact mechanics *Int J Adhes Adhes* 16, 121-128.

- Padilha, N. F. (2000) *Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedade*. Curitiba: Hemuns livraria, distribuidora e editora S.A.
- Pardini, L. C. (1990) *Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono*. Tese (Ciência e engenharia de materiais) – São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 153.
- Park, J. M.; Kim, P. G.; Jang, J. H.; Wang, Z.; Kim, J. W.; Lee, W. I.; Park, J. G.; DeVries, K. L.(2008) Self-sensing and dispersive evaluation of single carbono fiber/carbono nanotubo (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Composites: Part B*. p. 39-1170.
- Pernice, W., Obloh, H., Muller-Sebert, W., Wild, C., Koidl, P., Uuban, G. (2007) Diamond components with integrated abrasion sensor for tribological applications. *Diamond & Related Materials*, 16: 991 – 995.
- Pizzutto, C.E., Suave, J., Bertholdi, J., Pezzin, S.H., Coelho, L.A.F., Amico, S.C. (2011). *Materials Research* 14, 256-263.
- Plank, J.; Dai, Z.; Zouaoui, N. (2008). Novel hybrid materials obtained by intercalation of organic comb polymers into Ca-Al-LDH. *Journal of Physics and chemistry of solids*, 69, 1048-1051.
- Plueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press. 79-151 (1991).
- Pukanszky, B., Voros, G. (1993) Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites *Compos Interf*, 1 pp. 411–427
- Rabello, M. (2011) *Aditivação de Polímeros*. Artliber Editora
- RoSu,D., CaScavel, C.N., Mustala, F., Ciobanu, C. (2002) Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*, vol.383: 119 127.
- Sá, M. A. C., Lima, J. M. (2005) *Energia ultra-sônica: Uma ferramenta em ciência do solo – Planaltina, DF: Embrapa Cerrados*. 1° Ed, 11-12.
- Saheb. D.N., Jog, J.P. (1999) Natural Fiber Polymer Composites: A Review, *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n. 4, p. 351–363.

Zhu, Z. K., Yang, Y., Yin, J., Qi, Z.N. (1999) Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol–gel process J Appl Polym Sci 73, 2977-2984.

Zweben, C. (1998) Composite Materials and Mechanical Design. Mechanical Engineer's Handbook. 2. ed. New York.