INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SÍLICA DO TIPO SBA-15 SINTETIZADA POR RADIAÇÃO GAMA E SUA
APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI**

SUELI DE ANDRADE VIRGINIO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:
Margarida Mizue Hamada

#
#

São Paulo
2020

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍLICA DO TIPO SBA-15 SINTETIZADA POR RADIAÇÃO GAMA E SUA APLICAÇÃO
EM COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI**

SUELI DE ANDRADE VIRGINIO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na área Tecnologia
Nuclear- Aplicações**

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Margarida Mizue Hamada

**São Paulo
2020**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

VIRGINIO, S. A. ***Sílica do Tipo SBA-15 Sintetizada por Radiação Gama e sua Aplicação em Compósitos de Resina Epóxi.*** 2020. 85 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Virginio, Sueli A.

Sílica do Tipo SBA-15 Sintetizada por Radiação Gama e sua
Aplicação em Compósitos de Resina Epóxi / Sueli A. Virginio;
orientador Margarida Mizue Hamada. -- São Paulo, 2020.
85 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Resina Epóxi. 2. Sílica Mesoporosa Nanoestruturada . 3.
SBA-15. I. Mizue Hamada, Margarida , orient. II. Título.

À Deus por me dar forças e não me deixar desanimar e a meu Pai que constantemente fazia orações por mim. Mesmo sem ter entendimento algum desse trabalho, nunca se cansou de dizer que tudo daria certo.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente toda a minha gratidão.

Ao meu Pai pelas incansáveis orações e amor incondicional.

À minha adorável irmã Maria, conselheira espiritual meu agradecimento por todos conselhos e orações.

As minhas irmãs Iva, Patrícia e Daniela por suportarem todo meu estresse e mau humor nestes longos anos. Obrigada por toda atenção e carinho.

À Dr.^a Margarida M. Hamada por abraçar essa pesquisa e pela oportunidade a mim concedida de tê-la como instrutora.

À Dra. Aurea Beatriz C. Geraldo, que me acompanhou de perto em toda a trajetória desse projeto. E carinhosamente me fortaleceu e auxiliou em cada etapa.

À Dra. Luci Diva Brocardo Machado, meu primeiro contato no centro de pesquisa - CTR. Meus sinceros agradecimentos, pelos anos de parceria e longas conversas produtivas.

Ao Dr. Jivaldo do Rosário Matos, que prontamente assumiu compromisso com essa pesquisa e muito contribuiu com seu conhecimento. Obrigada pelos ensinamentos.

À Dra. Ivana Consentino pela parceria nas análises e discussões que corroboram esta pesquisa.

À Dra. Claudia Giovedi pelas palavras de incentivo e por sempre oferecer-me ajuda.

À minha querida amiga Ana Claudia Vaz Carolino que desde o principio deste trabalho tem me concedido todo apoio. Obrigada pelos conselhos e companhia. Sou muito grata a Deus por sua amizade.

Aos profissionais da instalação radioativa do CTR, Beth e Heitor que prontamente realizaram os testes de irradiação dos materiais.

Aos colegas do CTR, Maiara, Eduardo, Beatriz, Djalma meu agradecimento. Muito obrigada pelo auxílio nas análises e correrias do dia-dia para cumprir os prazos.

Aos colegas Cassius Riul e Edgar Sato, pela etapa de processamento térmico dos materiais compósitos, meu muito obrigado.

Aos amigos Aline Mughet e Fabio Campos pela amizade, risadas e também auxílio nas análises. Que Deus os abençoe em tudo que fizerem.

Aos amigos Neuza Avelar e Gedolim, pelos passeios divertidos nos dias de grande estresse e palavras de incentivo e conforto.

Às amigas Lucila Yogi e Ligia D'loia obrigada por sempre me mostrarem saídas quando não enxergava nenhuma. Adoro vocês!

Aos colegas Mauricio Costa e Luciano Souza pelas análises de microscopia meu muito obrigado. Sou grata pela amizade e por sempre encontrar em vocês auxílio.

Ao meu amigo João Victor no qual não sei como agradecer tamanha bondade e alegria que me faz sentir com sua companhia. Que deus te abençoe muito!

Tão somente esforça-te e tem mui bom ânimo....

Josué 1 vers.7

RESUMO

VIRGINIO, Sueli A. **SÍLICA DO TIPO SBA-15 SINTETIZADA POR RADIAÇÃO GAMA E SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI** 2019. 85pg. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - CNEN/SP. São Paulo.

A sílica mesoporosa nanoestruturada SBA-15 é definida como uma peneira molecular cuja base em sílica possui estrutura de poro hexagonal. Para obtê-la é preciso realizar uma reação química entre uma substância que funciona como molde chamado de “template” e uma fonte de sílica em meio ácido. O template permite a formação de micelas, as quais fornecem uma estrutura específica e a fonte de sílica preenche essas estruturas micelares. Posteriormente a mistura é aquecida (100°C) por 48 h – o que é chamado tratamento hidrotérmico - e após resfriamento, filtragem, lavagem, secagem e calcinação (500-550°C), as partículas estão prontas para serem usadas. Nesse trabalho, a proposta foi substituir a etapa hidrotérmica pelo processo de irradiação gama em doses de 0,5 kGy a 100 kGy para conseguir partículas com morfologia semelhante às do método clássico. Observou-se que as partículas de sílica obtidas pelo método da irradiação apresentaram alta área superficial e poros dispostos com diâmetro na escala nanométrica e com morfologia hexagonal. As imagens de MET confirmaram essa ordenação hexagonal do poro na SBA-15 mesmo produzidas em baixas doses. As partículas obtidas tanto pelo método clássico quanto pelo método da irradiação foram utilizadas como carga após sua dispersão em resina epóxi. A dispersão das partículas de sílica aconteceu segundo duas metodologias: a) mistura por fusão, onde as partículas de sílica são dispersas na resina a quente e b) mistura por solvente, onde as partículas de sílica são dispersas na mistura resina/acetona para evitar a aglomeração da fase inorgânica. As imagens de microscopia óptica e MEV revelaram homogeneidade na mistura partícula/resina no seio do material polimérico quando se utiliza o método com solvente, no entanto os compósitos obtidos (dispersão por solvente), apresentaram T_g com valor abaixo da resina epóxi padrão e baixa resistência mecânica.

Palavras-chave: Resina epóxi, Sílica mesoporosa nanoestruturada, SBA-15.

ABSTRACT

VIRGINIO, Sueli A. **SBA-15 SILICA SYNTHESIZED BY GAMMA RADIATION AND ITS APPLICATION ON EPOXY RESIN COMPOSITES**. 2019. 85pg. Dissertation (Master's degree in Nuclear Technology- Materials) - Nuclear and Energy Research Institute – IPEN - CNEN/SP. São Paulo

The SBA-15 nanostructured mesoporous silica is defined as a molecular sieve, that its silica base has an hexagonal pore structure. To obtaining these particles, a chemical reaction is performed using a mold - called “template” and a silica source in acid medium. The template allows the micells arrangement, wach it gives a specific structure, then, the silica source fills is micellar structure. After this the mixture is heated (100 °C) for 48 h – that it is called hydrothermal treatment - and after cooling, filtering, washing, drying and calcination (500-550 °C), the particles are ready for using. In this work, the proposal was to substitute the hydrothermal step by gamma irradiation process at absorbed doses from 0.5 kGy to 100 kGy, to obtain particles with similar morphology that it is seen in classical method and in a low time processing. Silica particles presented high surface area and pores arranged in hexagonal nanoscale diameter. The TEM images for irradiated silica particles have confirmed the hexagonal pore ordering in SBA-15, even using low gamma absorbed doses. These silica particles obtained by both the classical and the irradiation method were still dispersed in epoxy resin. The particles dispersion was evaluated by two methodologies: a) Melt blending mode, where silica particles are dispersed in hot resin; b) Solvent-blended solution mode, where silica particles are dispersed in epoxy resin/acetone mixture in order to prevent the agglomeration of the inorganic phase. Images of optical microscope and of SEM revealed homogeneity in dispersion of the components in the bulk of cured resin by solvent-blended solution mode. However, the obtained composites (particles dispersion by solvent mode) presented low T_g values compared to standard epoxy resin and low mechanical resistance.

Key-Words: Epoxy resin, SBA-15, mesoporous silica, nanostructured materials.

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARATIVO ENTRE OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO.	9
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS MATERIAIS MESOPOROSOS.	15
TABELA 3 - PROPRIEDADES DOS DIFERENTES TIPOS DE ENDURECEDORES.	21
TABELA 4 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS (ANEXOS I, II E III)	29
TABELA 5 - PARÂMETROS DE IRRADIAÇÃO GAMA NO PROCESSO DE SÍNTESE DAS PARTÍCULAS SBA-15.	31
TABELA 6 - FORMULAÇÃO DO SISTEMA EPOXÍDICO (ANEXO IV)	33
TABELA 7 - ÁREA (S_{BET}), DIÂMETRO DE PORO ($\varnothing_{POROS}$) E VOLUME DE PORO (V_{POROS}) DAS AMOSTRAS SBA-15 SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO E POR RADIAÇÃO IONIZANTE NAS DOSES DE 0,5 kGy, 10 kGy, 25 kGy, 50 kGy E 100 kGy.....	42
TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS OBTIDA NOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.	52
TABELA 9 - VALORES DE ONSET, T _g E ENDPOINT DA MATRIZ POLIMÉRICA E DOS COMPÓSITOS EPÓXI/SBA-15 IR (CONCENTRAÇÃO 1% E 2%), A PARTIR DA DISPERSÃO POR FUSÃO E POR SOLVENTE.....	64

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ZEÓLITA DO TIPO A (A) E DO TIPO X (B).	6
FIGURA 2 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DA FSM-16 A PARTIR DO DOBRAMENTO E CONDENSAÇÃO DA KANEMITA.	7
FIGURA 3 - ESTRUTURAS MESOPOROSAS: MCM-14, MCM-48, MCM-50.	7
FIGURA 4 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO SEGUNDO A IUPAC.....	10
FIGURA 5 - MECANISMOS DE SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO: (A) AUTOMONTAGEM COOPERATIVA, (B) CRISTAL LÍQUIDO.....	12
FIGURA 6 - POSSÍVEIS INTERAÇÕES ENTRE A SÍLICA E O SURFACTANTE.....	13
FIGURA 7 - ESTRUTURA MOLECULAR DO PLURONIC 123 (EO ₂ PO ₇₀ EO ₂₀).	16
FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA DO TETRAETILORTOSILICATO (TEOS).	16
FIGURA 9 - ESTRUTURAS MICELARES DO TIPO ESFERA (A), CILINDRO (B), BICAMADA PLANAR (C), MICELAS REVERSAS (D), FASE BICONTÍNUA (E), LIPOSSOMAS (F).	17
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA SÍNTESE DA SÍLICA MESOPOROSA ORDENADA SBA- 15.	18
FIGURA 11- RESINA EPÓXI DO TIPO DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A.....	19
FIGURA 12 - ESQUEMA DOS TIPOS DE COMPÓSITOS E MATERIAIS UTILIZADOS COMO REFORÇO.	24
FIGURA 13 - DISPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS NA CÂMARA DO IRRADIADOR GAMMACELL®.	32
FIGURA 14 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA SBA-15 RI - 50 kGy.....	40
FIGURA 15 - DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE POROS DA SBA-15 RI - 50 kGy.	40
FIGURA 16 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA SBA-15 RI – 100kGy.....	41
FIGURA 17 - DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE POROS DA SBA-15 RI - 100 kGy.....	41
FIGURA 18 - COMPORTAMENTO TÉRMICO TG/DTA DAS AMOSTRAS DE SÍLICA OBTIDAS PELO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E IRRADIADAS EM 0,5 kGy, 10 kGy E 25 kGy.	44
FIGURA 19 - MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO DA SÍLICA OBTIDA A PARTIR DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (A E B) E VIA PROCESSO DE IRRADIAÇÃO NAS DOSES: 0,5kGy (C E D) E 10kGy (E E F).....	46

FIGURA 20 - MICROGRAFIA DE VARREDURA (MEV) DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA SBA-15 OBTIDAS A PARTIR DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (A E B) E PROCESSO VIA IRRADIAÇÃO IONIZANTE NA DOSE DE 10kGy (C E D)	47
FIGURA 21 - MEV/FEG DAS AMOSTRAS DE SÍLICA OBTIDAS EM PROCESSO VIA IRRADIAÇÃO NAS SEGUINTE DOSES: 0,5kGy (A1,A2,A3) E 10kGy (B1, B2, B3).	48
FIGURA 22 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV/FEG) DA SÍLICA MESOPOROSA OBTIDA VIA IRRADIAÇÃO - SBA-15 25kGy	49
FIGURA 23 – ESPECTRO DE FTIR DA AMOSTRA SBA-15 HT E DAS AMOSTRAS IRRADIADAS COM DOSES DE 0,5, 10 E 25 kGy.....	51
FIGURA 24 - ESPECTRO DE FTIR DA RESINA EPOXÍDICA GY260 DO TIPO DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A.	54
FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR DO ENDURECEDOR HY2918	55
FIGURA 26 - ESPECTRO DE FTIR DO ACELERADOR DY062 QUE COMPÕE A MISTURA POLIMÉRICA.....	56
FIGURA 27 - ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) DA RESINA EPÓXI (NÃO CURADA – PADRÃO) E RESINA EPÓXI COM AS PARTÍCULAS DE SÍLICA DISPERSAS NAS CONCENTRAÇÕES 1% E 2% EM SOLVENTE.	58
FIGURA 28- IMAGEM DE MO: MATRIZ (A), CP-HT FUSÃO 1% E 2% (B E C), CP-HT SOLVENTE 1% E 2% (D E E), CP-RI FUSÃO 1% E 2% (F E G), CP-RI SOLVENTE 1% E 2% (H E I).	59
FIGURA 29 - IMAGENS DE MEV DA MATRIZ POLIMÉRICA (A) E SEU COMPÓSITOS DISPERSOS POR FUSÃO (B) E POR SOLVENTE (C).	61
FIGURA 30 - ANÁLISE DE EDS DA PARTÍCULA – COMPÓSITO OBTIDO PELO MÉTODO DO SOLVENTE	62
FIGURA 31 - TGA MÉTODO FUSÃO DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CP-RI 1 E 2% DE REFORÇO E MATRIZ POLIMÉRICA.....	65
FIGURA 32 - TGA MÉTODO SOLVENTE DOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CP-RI 1 E 2% DE REFORÇO E MATRIZ POLIMÉRICA	66
FIGURA 33 – COMPORTAMENTO TENSÃO X DEFORMAÇÃO DA MATRIZ EPOXÍDICA E DOS COMPÓSITOS EPÓXI/SBA-15 2% - MÉTODOS HIDROTÉRMICO E VIA IRRADIAÇÃO (25 kGy).	68

FIGURA 34 - MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa) DA MATRIZ EPOXÍDICA E DOS COMPÓSITOS EPÓXI/SBA-15 - 1-2% - MÉTODOS HIDROTÉRMICO E VIA IRRADIAÇÃO (25 kGy).	69
FIGURA 35 - TENSÃO NA RUPTURA (MPa) DA MATRIZ EPOXÍDICA E DOS COMPÓSITOS EPÓXI/SBA-15 - 1-2% - MÉTODOS HIDROTÉRMICO E VIA IRRADIAÇÃO (25 kGy). 69	69
FIGURA 36 – PERCENTAGEM DE DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DA MATRIZ EPOXÍDICA E DOS COMPÓSITOS EPÓXI/SBA-15 - 1-2% - MÉTODOS HIDROTÉRMICO E VIA IRRADIAÇÃO (25 kGy).	70

ABREVIATÓES

ATR	Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMP	Compósitos de Matriz Polimérica
DIC	Differential Interference Contrast
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DY062	Acelerador
EEW	Epoxy Equivalent Weight
E_M	Módulo de Elasticidade da Matriz
EO	Óxido de Etileno
E_P	Módulo de Elasticidade das Partículas
FSM-16	Folding Sheet Mechanism
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GY 260	Resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A
HY2918	Endurecedor a base de anidrido
IAEA	Agencia Internacional de Energia Atômica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
M41-S	Mobil 41 Synthesis
MCM	Mobil Composition of Matter
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica

PO	Óxido de Propileno
REM	Radiação Eletromagnética
SI	Sistema Internacional de Unidades
SBA	Santa Barbara Amorfo
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Termogravimetria
V_M	Fração Volumétrica da Matriz
V_P	Fração Volumétrica da Partícula

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO₁

2 OBJETIVO₄

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS₄

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA₅

3.1 ESTRUTURAS MESOPOROSAS₅

3.2 ADSORÇÃO DE GASES₈

3.3 MECANISMOS DE SÍNTESE₁₀

3.4 SÍLICA MESOPOROSA NANOESTRUTURADA – SBA-15₁₆

3.4.1 Propriedades₁₇

3.4.2 Síntese₁₈

3.4.2.1 Sol Gel₁₈

3.4.2.2 Hidrotérmico₁₈

3.5 MATRIZ POLIMÉRICA₁₉

3.6 ENDURECEDORES E O PROCESSO DE CURA DA RESINA EPÓXI₂₁

3.7 COMPÓSITOS₂₃

3.7.1 Compósitos de Matriz Polimérica (CMP)₂₄

3.7.2 Compósitos reforçados com partículas₂₅

3.7.3 Fatores que afetam as propriedades dos CMP₂₅

3.7.4 Aspectos Mecânicos em Materiais Poliméricos e seus Compósitos₂₆

3.8 RADIAÇÃO IONIZANTE₂₇

3.9 IRRADIADOR DE ⁶⁰CO₂₇

4 MATERIAIS E MÉTODOS₂₉

4.1 MATERIAIS₂₉

4.1.1 Polímeros₂₉

4.1.2 Sílica mesoporosa nanoestruturada (SBA-15)₃₀

4.1.2.1 Tratamento hidrotérmico (SBA-15 HT):₃₀

4.1.2.2 Tratamento com radiação ionizante (SBA-15 RI):₃₀

4.1.3 Materiais Compósitos₃₂

4.1.3.1 Fusão₃₃

4.1.3.2 Solvente³³

4.2 MÉTODOS³⁴

4.2.1 Viscosidade Absoluta³⁴

4.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)³⁴

4.2.3 Determinação da área superficial das partículas³⁵

4.2.4 Microscopia Óptica³⁶

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)³⁶

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)³⁷

4.2.7 Ensaios Termoanalíticos³⁷

4.2.7.1 Termogravimetria (TG)³⁷

4.2.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)³⁸

4.2.8 Análise Mecânica³⁸

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO³⁹

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE SÍLICA³⁹

5.1.1 Determinação da área superficial das partículas - Ensaios de adsorção/dessorção³⁹

5.1.2 TGA: Análise Termogravimétrica⁴³

5.1.3 MET: Microscopia de Transmissão⁴⁵

5.1.4 MEV: Microscopia de Varredura⁴⁶

5.1.5 Espectrometria no infravermelho (ATR-FTIR)⁴⁹

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS⁵¹

5.2.1 Caracterização dos Materiais Poliméricos⁵¹

5.2.1.1 Viscosidade⁵¹

5.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)⁵³

5.2.2 Obtenção dos compósitos epóxi/SBA-15⁵⁶

5.2.2.1 Dispersão da sílica mesoporosa na resina epóxi com solvente:⁵⁷

5.2.2.2 Microscopia Óptica (MO)⁵⁸

5.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Compósito epóxi/sílica 25kGY⁵⁹

5.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)⁶³

5.2.2.5 Termogravimetria (TGA)⁶⁴

5.2.2.6 Ensaios Mecânicos⁶⁶

6 CONCLUSÕES⁷¹

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS⁷²

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS⁷³

1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos apresentam duas ou mais fases distintas entre si, separadas por uma interface. O criterioso arranjo entre as partes permite o entendimento de propriedades estruturais acima das obtidas pelos seus componentes isoladamente. Propriedades como baixo peso, resistência à corrosão e fadiga são algumas das melhorias alcançadas nestes sistemas. Os compósitos apresentam um amplo campo de aplicações, dentre os quais se destacam a fabricação de aeronaves e equipamentos médicos.

As fases que o compõem são definidas como fase matricial (fase primária) e fase dispersa, que faz referência ao tipo de reforço aplicado à matriz para formação do compósito (JOSE *et. al.*, 2012).

As resinas do tipo epóxi transformadas em uma matriz em sua maioria interagem com uma variedade de substratos a partir de uma reação de adição ou polimerização da cadeia. A adição em proporções adequadas, de um agente endurecedor à base de amina ou anidrido ácido dá início ao processo de cura do material e conseqüentemente a o crescimento da cadeia polimérica. A reação vai se tornando irreversível enquanto que ramificações na estrutura da cadeia são formadas em condições exotérmicas, até que a rede tridimensional assuma um caráter rígido (MARINUCCI, 2011).

Após a cura, a resina é convertida em uma matriz epóxi de alto desempenho e amplia suas aplicações em diferentes setores como: automotivo, naval, eletrônico e aeroespacial. Das eminentes propriedades mecânicas e químicas podem se enfatizar a boa estabilidade térmica, baixo coeficiente de contração, alta resistência à tensão, boa adesão em diversos tipos de cargas e reforços, resistência química a solventes, facilidade de processamento, além do baixo custo (MARINUCCI, 2011).

A matriz epóxi torna-se um material rígido, porém frágil, com baixa tenacidade a fratura, o que limita sua aplicação. A estrutura pode ser aprimorada quando submetida a modificações químicas ou aumento do peso molecular da cadeia polimérica assim como adição de cargas inorgânicas (reforços) que conferem um aumento de resistência evitando a propagação de trincas. Devido a essa fragilidade, vários estudos estão voltados à incorporação

de reforços na matriz e assim potencializar propriedades mecânicas e características térmicas do material (BELLO *et. al.*, 2015).

A sílica mesoporosa nanoestruturada SBA-15, objeto de estudo dessa pesquisa, apresenta uma arquitetura hexagonal com poros uniformes na faixa de 2-30nm (VINU *et al.*, 2006, VARTULI *et. al.*, 1998). Exibe elevada estabilidade térmica, mecânica e hidrotérmica o que lhe permite ter uma grande variedade de aplicações onde se destacam as áreas de catálise, adsorção, imobilização e liberação de drogas em sistemas. Em sua estrutura, poros em dimensões meso e microporosa podem ser observados e em torno de cada mesoporo existe uma rede microporosa denominada coroa que interconecta um ao outro. Esse mecanismo é o que responde pela alta área superficial do material (JOHANSSON, 2010).

A síntese da sílica SBA-15, em linhas gerais é realizada a partir da reação entre um surfactante e uma fonte de sílica em meio ácido, em temperatura de 100 °C para início o tratamento hidrotérmico por 48 h, finalizando com a secagem do material em temperatura ambiente e sua calcinação a 540 °C em mufla por 5 horas em N₂ e 3 horas em atmosfera de ar.

Neste trabalho, a obtenção da sílica mesoporosa nanoestruturada SBA-15 foi realizada pelo método clássico (hidrotérmico) e pelo processo de irradiação.

Resumidamente, a radiação ionizante atua em processos para diminuir o tempo do ciclo reativo, minimizar a formação de subprodutos e alterar o sistema reacional. Em alta energia as reações se processam por mecanismos específicos que permitem até maior rendimento nos processos reativos (O'DONNELL & SANGSTER, 1970).

A sílica obtida por ambos os processos foi incorporada em resina epóxi para formação dos materiais compósitos e suas características físico-químicas foram avaliadas.

Esta dissertação será apresentada na seguinte sequência: no primeiro capítulo – uma breve Introdução sobre partículas de sílica, resinas epóxi e sua aplicação como componente para obter materiais compósitos. No segundo, os objetivos deste trabalho. No terceiro capítulo, considerações gerais e conceitos mais aprofundados sobre as matérias primas utilizados e processos aplicados, bem como seus avanços científicos e tecnológicos até o tempo atual. No quarto

capítulo será apresentada a metodologia experimental usada para atingir os objetivos ora propostos. A obtenção dos compósitos, os resultados das sínteses e das técnicas serão apresentados e discutidos no quinto capítulo. O último capítulo trará as conclusões e as perspectivas para o desenvolvimento de trabalhos futuros. As referências bibliográficas e anexos serão apresentados no final deste trabalho.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo utilizar a radiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co na síntese de sílica mesoporosa do tipo SBA-15 em substituição ao tratamento hidrotérmico usualmente empregado na obtenção do material. Em seguida, incorporar o material obtido em uma matriz polimérica de resina epóxi para obtenção de compósitos.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar a sílica SBA-15 pelo método convencional e por radiação ionizante com raios gama na fonte de ^{60}Co utilizando diferentes doses em substituição à etapa de tratamento hidrotérmico;
- Caracterizar a sílica sintetizada em ambos os processos;
- Testar a dispersão das partículas de sílica na resina epóxi por duas metodologias: a) fusão e b) por dispersão em solvente;
- Incorporar a SBA-15 obtida no processo hidrotérmico e por radiação ionizante na resina epóxi para obtenção dos compósitos;
- Caracterizar os compósitos obtidos por meio de técnicas microscópicas, espectroscópicas, térmicas e mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estruturas Mesoporosas

A uniformidade, o tamanho de poros e a elevada área superficial são algumas das características intrínsecas predominantes em estruturas mesoporosas. Quanto ao tamanho dos poros, segue-se usualmente a classificação da IUPAC, descrita abaixo:

- Microporosos: diâmetro de poros < 2nm;
- Mesoporosos: diâmetro de poros entre 2 e 50nm;
- Macroporosos: diâmetro de poros > 50nm (BJÖRK, 2013).

O exemplo mais representativo de materiais microporosos são as zeólitas. Trata-se de mineral poroso de origem sedimentar vulcânica com estrutura cristalina tridimensional formada a partir de átomos de silício ou alumínio ligados a 4 átomos oxigênio (SiO_4 e AlO_4). A rede final assume um formato tetraédrico com possibilidade de formar diferentes estruturas secundárias em consequência do encadeamento desses átomos. (MASCARENHAS *et. al.*, 2001).

As zeólitas são minerais naturais ou sintéticos, conhecidas como peneiras moleculares de alta seletividade e elevada área superficial, que permitem a passagem de compostos através de seus poros. Entretanto, o transporte efetivo só é bem sucedido quando o tamanho dos poros e a uniformidade da rede é obedecido. A rede tridimensional é formada por tetraedros ligados a átomos de oxigênio, como por exemplo, TO_4 , onde T representam átomos de Si, B, Al, Ge, Fe, P e Co, sendo Si e Al os mais predominantes. A essa ligação de diferentes compostos ligados ao oxigênio originam-se as unidades secundárias de construção como mencionado anteriormente. As zeólitas, por possuírem boas propriedades de adsorção, catálise e troca iônica, atendem ao setor petrolífero, além de serem direcionadas à remoção de metais pesados em tratamento de efluentes e como bom substituto para o carvão ativado devido seu alto poder de adsorção (CORIOLANO *et. al.*, 2015).

As zeólitas naturais apresentam limitações quanto ao uso devido a impurezas. Por consequência, zeólitas sintéticas passaram a ser produzidas a partir da reação entre aluminatos e silicatos em temperaturas controladas. Desses processos, originaram-se cerca de 200 tipos de zeólitas sintéticas como: A, X, Y, L, F, ZSM-5, ZSM-11. As estruturas A e X (Figura 1) obtiveram maior destaque devido sua capacidade de aplicação em trocadores iônicos, medicamentos e rejeitos de espécie radioativa segundo IZIDORO, 2013.

Figura 1 - Zeólita do tipo A (a) e do tipo X (b).

Em termos de materiais mesoporosos, a estrutura topológica característica dessa classe foi conquistada a partir de critérios no controle molecular de síntese. Na rota geral, copolímeros em blocos interagem em meio ácido de emulsão ou processo sol-gel. Esses materiais apresentaram simetrias regulares e por consequência receberam grande atenção por atenderem as áreas de catálise, adsorção, separação e sensoriamento (ZAO et. al., 1998).

Algumas dessas propriedades foram efetivamente comprovadas na síntese da FSM-16, o primeiro material mesoporoso descoberto em 1990. A FSM-16 foi obtida a partir do dobramento e condensação da Kanemita (figura 2), uma espécie de silicato de sódio com camadas hidratadas e estrutura do tipo ortorrômbica (grupo espacial $Pbcn$) tratada com surfactante. Uma alta densidade de carga está presente nessa classe de estruturas lamelares, além da reatividade entre as folhas do silicato. A FSM-16 pode ser facilmente processada como demonstrado a seguir e utilizada em processos de catálise e adsorção. (GARVIE et. al., 1999; VINU et. al, 2006).

Figura 2 - Mecanismo de formação da FSM-16 a partir do dobramento e condensação da Kanemita.

(YANAGISAWA et al., 1990)

Mais tarde, pesquisadores da Mobil Oil Corporation ampliaram o conjunto de surfactantes empregados na síntese de sílicas e aluminossilicatos mesoporosos ordenados. A essas novas estruturas com diferentes fases deu-se o nome de família M41S - Mobil 41 Synthesis (BECK et.al, 1992).

De acordo com as condições experimentais às quais são submetidas, pode-se obter a partir da precursora M41S outras mesoestruturas do tipo MCM (Mobil Composition of Matter). Dos exemplos mais significativos dessas espécies estão: a MCM-41 de estrutura ordenada e alongada com simetria de poros hexagonais (grupo espacial: $P6mm$); a MCM-48 com arranjo cúbico e poros tridimensionais (grupo espacial: $la3d$), e por fim a MCM-50 (grupo espacial: $p2$) com sistema lamelar e poros bidimensionais, como mostra a Figura 3(HOFFMANN et. al., 2006; GOMES, 2011).

Figura 3 - Estruturas mesoporosas: MCM-14, MCM-48, MCM-50.

Os sólidos do tipo mesoporosos que obedecem ao diâmetro de poros de 2nm a 50nm não se limitam apenas à família M41S. Sínteses distintas foram propostas ao longo dos anos e novas estruturas foram descobertas e aplicadas no setor ambiental e empregados na remoção de agentes tóxicos e também na área farmacêutica, como carreadores de fármacos(HOFFMANN et. al., 2006).

3.2 Adsorção de Gases

Materiais porosos são caracterizados a partir da análise de adsorção de gases que permite avaliar a distribuição, o tamanho de poros e sua área superficial. Alguns dos gases utilizados no processo são: nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio.

A adsorção tem por finalidade o estudo da adesão das moléculas de um fluido líquido ou gasoso na superfície de um sólido. Em outras palavras, uma quantidade de gás interage com a amostra em um sistema fechado, recobrando o material com uma mono ou multicamada superficial. Neste ponto a área específica do material é obtida, pois ocorre a adsorção do gás que atua como adsorvato pelo sólido (adsorvente). Por consequência um aumento de massa do material é observado favorecendo automaticamente uma queda de pressão do gás. O tipo de interação que se estabelece entre o adsorvato e o adsorvente em questão ocorrem por dois mecanismos: quimissorção e fisissorção.

A adsorção química ou quimissorção mostra as ligações entre o adsorvato e o adsorvente em elevadas temperaturas com a formação de uma monocamada. Na adsorção física (fisissorção) as ligações são relativamente fracas, pois se trata de uma adsorção do tipo de van der Waals ou de forças eletrostáticas (TEIXEIRA et. al., 2001; NASCIMENTO et. al., 2014).

Ao contrário da adsorção química, a fisissorção é conduzida em baixas temperaturas com pouca energia de ativação. Nesta condição o processo é totalmente reversível e o adsorvente executa a adsorção e dessorção do material com a formação de um *loop* de histerese, ou seja, uma sobreposição das curvas de adsorção e dessorção do material (ANOVITZ & COLE, 2015). As características de ambos os processos são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparativo entre os processos de adsorção.

QUIMISSORÇÃO	FISISSORÇÃO
Aplicada a superfícies sólidas com sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato	Ocorre em toda superfície adsorvente
Apresenta calor de adsorção >20kcal/mol	Calor de adsorção envolvido <10kcal/mol
Processo lento quando a energia de ativação é alta	Processo rápido e reversível
Formação de monocamadas	Formação de mono e multicamadas
Ocorre transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato	Não há transferência de elétrons

(NASCIMENTO et. al., 2014)

O processo de adsorção segundo NASCIMENTO e colaboradores (2014), depende de alguns fatores. São eles:

- A natureza do Adsorvente: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície;
- Adsorvato: depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, e
- Condições experimentais: temperatura, pH e natureza do solvente.

As isotermas geradas são classificadas pela IUPAC em 6 tipos e expressas a partir do volume de gás adsorvido e/ou dessorvido em condições padrão de temperatura e pressão (0°C a 760Torr) e a pressão relativa do gás (P/Po). Os modelos são mostrados na Figura 4 (RODRIGUES, 2013):

Figura 4 - Isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

(NASCIMENTO et. al., 2014)

- Isoterma do tipo I: representa os sólidos de estrutura microporosa. Nesta condição o processo de adsorção é reversível, sendo executado em baixas pressões com formação de uma monocamada.
- Isotermas do tipo II e III: são típicas de materiais não porosos ou macroporosos. A inflexão no segundo modelo indica o término da monocamada e o início de formação da multicamada.
- Isoterma III: retrata as fracas interações entre adsorvato e adsorvente.
- Isoterma IV e V: representa os materiais mesoporos com um *loop* de histerese característico e formação de multicamada.
- Isoterma VI: trata-se do processo de adsorção por um sólido não poroso com superfície quase uniforme (ALOTHMAN, 2012; NASCIMENTO et. al., 2014).

3.3 Mecanismos de Síntese

A configuração ordenada de poros nos sólidos mesoporosos está atrelada ao uso de agentes direcionadores de estrutura ou *template*. Essas espécies iônicas podem assumir um caráter catiônico, aniônico ou neutro.

Dependendo da concentração empregada, pode-se gerar um aumento na estabilidade do meio resultando na formação das micelas (SILVA et. al, 2015).

No primeiro momento, as micelas tornam-se esféricas e se alongam após a adição do precursor de sílica dando início a uma arquitetura hexagonal para as fases MCM-41 e SBA-15, e em continuidade ao processo as paredes estruturais vão sendo concebidas. Em outras palavras, o *template* funciona como uma rede central onde a porção inorgânica se organiza de forma que suas propriedades permaneçam mantidas mesmo após a retirada do molde (JOHANSSON, 2010).

Das principais abordagens na síntese de mesoestruturas, a base para o modelo está relacionada ao surfactante guiando a estrutura a ser formada. A maneira na qual se processa a interação entre o surfactante solubilizado no meio com as espécies inorgânicas é detalhado por meio do mecanismo de modelagem cristal líquido e da automontagem cooperativa.

Na rota de modelagem do direcionador por cristal líquido, os agregados supramoleculares do surfactante se agrupam hexagonalmente na fase líquido-cristalina. Em seguida, a incorporação de silicatos provenientes da fonte de sílica se polimeriza na superfície micelar promovendo a formação das paredes do material (FILHA, 2011).

Na automontagem cooperativa as micelas do surfactante encontram-se em equilíbrio no meio e quando a porção inorgânica de silicatos é acrescentada induz a formação da mesofase seguida da polimerização e condensação do material. E por fim, a extração do surfactante nas duas condições (FILHA, 2011). A síntese em ambas as condições é detalhada a seguir na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de síntese do material mesoporoso: (A) automontagem cooperativa, (B) cristal líquido.

(GERMANO, 2012)

O mecanismo de formação relata a possibilidade de se obter mesoporos com alta e baixa concentração do agente direcionador da estrutura, porém é fundamental que ocorra a interação efetiva do mesmo com a fonte de sílica.

Dos diversos estudos realizados, foi constatado que a densidade de carga predominante na espécie inorgânica determina a interação do *template* com o silicato. Considerando o ajuste da densidade de carga e arquitetura do surfactante assim como as concentrações aplicadas, outras rotas para formação de mesoestruturas puderam ser consolidadas como mostrado na Figura 6 (FILHA, 2011).

Figura 6 - Possíveis interações entre a sílica e o surfactante.

(HOFFMANN et. al; 2006)

A Figura 6 mostra as diferentes rotas de formação levando em consideração o carácter iônico do meio. Com base na representação, tem-se o surfactante (S), o precursor inorgânico, ou seja a fonte de sílica (I), que nos dois casos pode assumir um carácter aniônico ou catiônico. Em algumas situações aparece um contra íon (X) para balancear a reação criando uma ponte entre as espécies que deverão reagir.

No primeiro caso a interação ($S^+ I^-$) é direta e se processa entre o surfactante catiônico e o precursor inorgânico, assim indicada devido ao seu carácter aniônico predominante em meio alcalino.

Em meio ácido com $pH < 2$, a fonte de sílica atinge seu ponto isoelétrico assumindo uma carga positiva. Como consequência há necessidade de acrescentar um grupo halogênio para que ocorra interação entre a fonte de

sílica e o direcionador ($S^+ X^- I^+$). Essa interação, diferentemente do primeiro caso torna-se indireta.

Em surfactantes aniônicos tem-se o uso de um contra-íon positivo de Na^+ ou K^+ como mediador, para a interação que se estabelece entre surfactante aniônico e a sílica em meio básico, enquanto que em meio ácido a reação se processa diretamente.

E por fim a reação entre o surfactante neutro (S^0) se processa em meio neutro por pontes de hidrogênio. Em meio alcalino a rota é direta e em meio ácido novamente utiliza-se um mediador (CANEPPELE, 2015).

As abordagens de síntese para os materiais mesoestruturados no geral estão relacionadas ao uso de um *template* orgânico no qual o precursor de natureza inorgânica é condensado de tal forma que o mecanismo se assemelha a de uma automontagem entre as partes. A diversidade na síntese desses materiais sendo eles de classes diferentes ou mesmo similar aumenta as possibilidades para alterar parâmetros como a natureza e proporção das substâncias químicas empregadas além de fatores como a temperatura e tempo de síntese. Neste contexto informações podem ser geradas a partir de condições de síntese como tratamento hidrotérmico, por micro-ondas, autoclaves e refluxo.

O controle na síntese dos materiais mesoporosos implica um maior entendimento no tamanho e morfologia dos poros assim como propriedades estruturais do material. O surfactante, a fonte de sílica, a interação entre ambos assim como o mecanismo no qual será efetuada a síntese, são pontos cruciais na preparação das mesoestruturas.

Resumidamente a preparação dos materiais mesoporosos resultam da dissolução do surfactante em solvente seguido da adição da fonte sílica no meio sob agitação. Em seguida, o produto de reação é submetido a um aumento de temperatura promovido pelo tratamento hidrotérmico. Em continuidade, o material é lavado, filtrado e seco e segue para calcinação ou extração para efetiva remoção do molde. (MEYNEN et al, 2009).

As rotas de síntese e propriedades de algumas mesofase são apresentadas na Tabela 2, segundo GOMES (2011):

Tabela 2 - Propriedades físicas de alguns materiais mesoporosos.

MESOFASE	SURFACTANTE	INTERAÇÃO	pH – Síntese	DIMENSÃO/SISTEMA CRISTALINO/GRUPO ESPACIAL
MCM-41	$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$	S^+I^-	Básico	2D , hexagonal, P6mm
MCM-48	$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$	S^+I^-	Básico	cúbico, Ia3d
MCM-50	$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$	S^+I^-	Básico	Lamelar
SBA-1	$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_3N^+$	$S^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, pm3n
SBA-2	$C_n-3-1(n=12-18)$ $C_n-6-1(n=16,18)$	$S^+X^-I^+$	Ácido	3D, hexagonal
SBA-3	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$	$S^+X^-I^+$	Ácido	2D , hexagonal, P6mm
SBA-6	18B ₄₋₃₋₁	S^+I^-	Básico	cúbico, Pm3n
SBA-7	$C_n-3-1(n=12-18)$ $C_n-6-1(n=16,18)$	S^+I^-	Básico	2D , hexagonal, P6mm
SBA-8	Bolaform surfactantR12	S^+I^-	Básico	2D, retangular, cm
SBA-11	Brij56; $C_{16}EO_{10}$	$S^0H^+X^-I^+$	Básico	cubico, Pm3m
SBA-12	Brij76 $C_{18}EO_{10}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	3D, hexagonal
SBA-14	Brij30; $C_{12}EO_4$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Pm3n
SBA-15	P123; $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	2D , hexagonal, P6mm
SBA-16	F127; $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Im3m
KIT-1	$C_{16}H_{33}(C_2H_5)_3N^+$	S^+I^-	Básico	Hexagonal
KIT-5	F127; $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Fm3m
KIT-6	P123; $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Ia3d
FDU-1	B50-6600; $EO_{39}BO_{47}EO_{39}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Im3m
FDU-2	cm-2-3-1(m=14,16,18)	S^+I^-	Básico	cúbico, Fd3m
FDU-12	F127; $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	$S^0H^+X^-I^+$	Ácido	cúbico, Fm3m
MSU-1	Tergitol, $C_{11-15}(EO)_{12}$	S^0I^0	Neutro	Hexagonal
MSU-2	TX-114; $C_8Ph(EO)_8$ TX-100; $C_8Ph(EO)_{10}$	S^0I^0	Neutro	Hexagonal
MSU-3	P64L, $EO_{13}PO_{30}EO_{13}$	S^0I^0	Neutro	Hexagonal
MSU-4	Tween-20,40,60,80	S^0I^0	Neutro	Hexagonal
HMS	$C_nH_{2n+1}NH_2$	S^0I^0	Neutro	Hexagonal

3.4 Sílica Mesoporosa Nanoestruturada – SBA-15

A SBA (Santa Barbara Amorfo) é uma peneira mesoporosa de sílica com poros uniformes em formato hexagonal. O tamanho de poro desse material apresenta diâmetro entre 2 e 30nm com espessura de parede em torno de 3,1 a 6,4 nm (MAGALHÃES et.al., 2018) (VARTULI et. al., 1998).

A síntese da SBA-15 é realizada a partir da automontagem cooperativa em condições ácidas usando copolímero tribloco como surfactante (Figura 7) denominado Pluronic 123 - $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (poli-óxido de etileno)₂₀-(poli-óxido de propileno)₇₀-(poli-óxido de etileno)₂₀ reagindo com o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica (THIELEMANN et. al., 2011), como mostra a Figura 8.

Figura 7 - Estrutura molecular do Pluronic 123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$).

Figura 8 - Estrutura química do Tetraetilortosilicato (TEOS).

(BJÖRK, 2013)

Segundo FENG et al. (1998), em concentração acima de 6% do copolímero no meio pode-se produzir ou não sílica em gel, ao contrário que em concentrações em peso abaixo de 0,5% origina-se um material amorfo como resultado da síntese. A relação EO:PO tem influência direta na construção da estrutura mesoporosa do material. A arquitetura hexagonal característica da SBA-15 ocorre quando a concentração do copolímero anfifílico se mantém entre 0,5% e 1%. Outras estruturas são possíveis de se obter alterando a concentração do meio, como por exemplo, a SBA-14 que apresenta uma

estrutura do tipo lamelar em concentrações entre 2% e 5%, consequentemente acima de 5% a configuração assume um caráter cúbico que é representado pela SBA-16. De acordo com a necessidade e aplicação, outros tipos de partículas mesoporosas nanoestruturadas foram sintetizados seguindo essa rota. São eles: SBA-1 (cúbico), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (3D hexagonal), SBA-14 (lamelar) e SBA-16 (cúbico) (MEYNEN *et al.*, 2009). A figura 9 mostra as possíveis configurações micelares das estruturas mesoporosas.

Figura 9 - Estruturas micelares do tipo Esfera (A), Cilindro (B), Bicamada Planar (C), Micelas Reversas (D), Fase Bicontínua (E), Lipossomas (F).

(SENA, 2012)

3.4.1 Propriedades da SBA-15

A SBA-15, também classificada como uma peneira molecular ordenada apresenta estrutura hexagonal bidimensional (2D) com poros cilíndricos ($p6mm$) e grande área superficial ($500-1000m^2/g$). Possui elevada estabilidade térmica, mecânica e hidrotérmica o que lhe permite ter uma grande variedade de aplicações em áreas de catálise, adsorção, imobilização e liberação de drogas em sistemas.

Em sua estrutura, poros em dimensões meso e microporosa podem ser observados, e em torno de cada mesoporo existe uma rede microporosa denominada coroa que os interconecta. Esse mecanismo responde pela alta área superficial do material. A coroa, entretanto, é gerada pela rede hidrofílica ligada à cadeia do surfactante, que corresponde à fração polimérica EO enquanto que a bloco PO, gera mesoporos em condições hidrofóbicas (JOHANSSON, 2010).

O processo de obtenção da SBA-15 é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Representação da síntese da sílica mesoporosa ordenada SBA-15.

(VARTULI et. al., 1998)

3.4.2 Síntese

O mecanismo de síntese da SBA-15 pode ser conduzido por duas rotas distintas: a) sol-gel e b) hidrotérmico.

3.4.2.1 Sol Gel

O sol-gel é um método simples e sustentável que permite sintetizar SBA-15 em temperatura que variam entre 49 °C à 79 °C utilizando matérias-primas de elevada pureza. A estrutura ordenada de poros, tamanho e forma da SBA-15 pode ser alcançada através deste método, entretanto o tempo necessário para que as etapas da hidrólise e condensação ocorram é geralmente bem acima do requerido pelo hidrotérmico (SANTOS et. al., 2013; KOH et. al., 2017).

3.4.2.2 Hidrotérmico

O ajuste de propriedades como tamanho, volume e área superficial é executado nesta etapa. Segundo JOHANSSON (2010), o aumento de temperatura faz com que a cadeia hidrofílica (EO) torne-se mais hidrofóbica ao ponto que essas espécies se retraem e se instalam no núcleo das micelas. Por consequência dessas alterações o tamanho do poro e a área superficial tendem a aumentar.

3.5 Matriz Polimérica

Os primeiros usos da tecnologia com resinas epóxi ocorreram simultaneamente nos Estados Unidos e Europa em 1930. A reação entre a epicloridrina e o Bisfenol A tornou-se comercializável e a demanda de produção expandiu-se nos anos posteriores.

Distintas classes desses compostos foram descobertas e algumas de suas particularidades como a alta resistência e a excelente adesão a uma variedade de superfícies foram importantes para a sua disseminação em vários segmentos industriais e comerciais. Em usos mais específicos podem perfeitamente compor peças para aeronaves e também embarcações.

Alguns constituintes como diluentes, enchimentos, plastificantes e aceleradores puderam ser inclusos em sua composição durante o processamento com o intuito de modificar propriedades e diversificar as aplicações (AUGUSTSSON, 2004).

O termo "epóxi" é o nome genérico do agrupamento entre um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono formando um anel conhecido como oxirano ou pelo termo alfa-epóxi (1,2-epóxi). A maior parte das resinas epoxídicas comerciais são obtidas pela reação entre epicloridrina (2,3-epóxi-1-cloropropano) e bisfenol A (2,2-bis-(2,3-epóxi-propoxifenil) propano) ou bisfenol F (SILVA, 2009), como mostra a Figura 11.

Figura 11- Resina epóxi do tipo diglicidil éter de Bisfenol A.

(AUGUSTSSON, 2004)

Resinas Epóxi dispõem de dois ou mais grupos epóxi, que em sua maioria interagem com uma variedade de substratos a partir dessa reação de adição ou polimerização da cadeia. O grau de polimerização da resina define sua forma em sólida ou líquida. A concentração total de grupos epóxi tem base em seu peso molecular conhecido como peso equivalente em epóxi (EEW) expresso em [g/Eq].

As resinas termofixas possuem alta fragilidade estrutural. Por causa desta condição, muitos estudos estão voltados à modificação da estrutura com reforços de diferentes tipos, geometria e tamanho (GONZÁLEZ et. al., 2012).

Melhorias nas propriedades estão relacionadas à presença dos grupos funcionais na cadeia polimérica e podem ser verificadas em termos de (OSUMI, 1987):

- i. Reatividade: Os grupos funcionais epóxi e hidroxila presentes na molécula são altamente reativos. Estes auxiliam no processo de cura com o agente curante em temperatura ambiente e elevada;
- ii. Resistência Química e Elasticidade: essa função é exercida pela ligação do grupo éter presente na cadeia;
- iii. Resistência Química, Adesividade, Durabilidade: o anel benzênico do bisfenol A eleva tais propriedades e também atua na melhoria da resistência ao calor e das propriedades elétricas do material;
- iv. Adesão: propriedade atribuída à condição anfifílica da molécula que aumenta a aderência em vários substratos (AUGUSTSSON, 2004).

3.6 Endurecedores e o Processo de Cura da Resina Epóxi

Os grupos epóxi presentes na cadeia polimérica são altamente reativos. Em decorrência do processo de cura e da abertura do anel epóxi, a cadeia torna-se ramificada com massa molar infinita em um processo irreversível.

Esse efeito é alcançado a partir da adição, em proporções adequadas de uma substância que promoverá a formação de ligações entre cadeias (ligações químicas cruzadas). Esse componente é chamado agente de cura ou endurecedor. O endurecedor pode ser do tipo amina, anidrido de ácido ou de outra espécie como mostrado na Tabela 3(MARINUCCI, 2011).

Tabela 3 - Propriedades dos diferentes tipos de endurecedores.

Classe	Características do Endurecedor e Propriedades do sistema pós-cura
Aminas Alifáticas	baixa viscosidade; cura a temperatura ambiente; velocidade de cura elevada
Aminas Aromáticas	boa resistência química; incompatibilidade com a resina epoxídica; longo ciclo de cura
Poliamidas	flexibilidade; cura ambiente; alta viscosidade
Anidridos	boas propriedades mecânicas e elétricas; longo ciclo de cura a altas temperaturas
Isocianatos	cura rápida à temperatura ambiente; resistência a solventes; toxicidade
MercaptansPolissulfetos	cura rápida à temperatura ambiente; flexibilidade

Na etapa de escolha do endurecedor, avalia-se o perfil de cura no qual o material será exposto: se em temperatura ambiente ou em altas temperaturas, de acordo com as particularidades máximas que a matriz curada deve apresentar. As ligações cruzadas ocorrem no intervalo de temperatura de 5 °C e 150 °C de forma irreversível em condições exotérmicas, dando origem a um polímero termorrígido que apresenta resistência a altas temperaturas, diferentemente de matrizes termoplásticas.

A reação controlada com agentes de cura é feita em proporções adequadas não só para modificar suas propriedades químicas e mecânicas como também para que haja uma reação completa entre ambos.

Quando a proporção de mistura não é obedecida, certamente as propriedades finais do material serão afetadas. Por exemplo: espécies curantes do tipo amina que reagem em proporção desacertada com o grupo epóxi poderão permanecer dentro da matriz, e o produto final não alcançar os atributos esperados. Entretanto alguns fabricantes estipulam uma relação de mistura, que facilmente pode ser processada. (SHIRUDE, 2017).

Os endurecedores do tipo anidrido ácido, reagem lentamente com a resina por possuírem baixa reatividade em relação à mesma, portanto é necessária a adição de um acelerador à base de aminas terciárias em baixa proporção. A reação de cura epóxi também pode ser acelerada pela adição de pequenas quantidades de aceleradores como os ácidos carboxílicos e álcoois.

Algumas situações são descritas para explicar a consequência na variação estequiométrica de reação entre os materiais envolvidos no processo de cura:

1ºCaso: Em quantidade menor do agente de reticulação no meio, ou seja, quando a estequiometria entre as partes não são obedecidas, propriedades físicas tornam-se inferiores ao esperado tendo como resultado uma baixa densidade de entrecruzamento entre ambos;

2ºCaso: Quantidade estequiométrica de resina e endurecedor favorece a formação de uma estrutura termofixa atingindo seu máximo valor quanto a suas propriedades sem a presença de grupos reativos;

3ºCaso: Quantidade de resina inferior ao necessário implica formação de um material de estrutura linear sensível à umidade.

O mecanismo de cura da resina epóxi em uma matriz polimérica acontece seguindo as etapas:

- Indução: mistura da resina epoxídica com o agente de cura;
- Gelificação: ocorre a mudança do estado viscoso para um gel elástico, ou seja, a formação de um composto reticulado. Nesta etapa, a reação é lenta devido ao aumento de densidade de ligações cruzadas, o que acarreta um acréscimo na temperatura de transição vítrea e nas propriedades mecânicas do material;

- Vitrificação: formação de um sólido vítreo após o resfriamento do material (COSTA, 1999).

3.7 Compósitos

As mudanças tecnológicas a longo dos anos passaram a exigir materiais com propriedades superiores aos usuais (ligas metálicas, cerâmicos e poliméricos). A demanda impulsionou o crescimento de novos materiais para fins estruturais específicos como os aeroespaciais, subaquáticos e transporte, que necessitam de estruturas fortes, rígidas, de baixa densidade e com resistência à abrasão e ao impacto (CALLISTER, 2007).

Os materiais compósitos apresentam em sua estrutura duas fases distintas, combinadas criteriosamente a fim de se obter um sistema com propriedades superiores aos convencionais e por consequência usufruir da contribuição de ambas as partes constituintes. De modo geral os materiais compósitos direcionados a aplicações estruturais são obtidos a partir da combinação controlada e uniforme dos componentes. Atendendo a esse requisito, excelentes propriedades são extraídas, expandindo a aplicação desses materiais nos setores industriais, equipamentos no setor médico e outros (JOSE et. al., 2012).

Como mencionado os compósitos apresentam duas fases: a) fase primária (matriz) e b) a fase secundária ou fase dispersa (reforço). Compósitos avançados podem ter como reforços: fibra de alto desempenho, carga inorgânicas, fibra sintética (Klevar) e outros. Na fase matriz os compósitos podem ser classificados em: compósitos de matriz cerâmica, compósitos de matriz metálica e compósitos de matriz polimérica. O esquema da Figura 12 engloba os possíveis reforços para materiais compósitos e suas respectivas divisões.

Figura 12 - Esquema dos tipos de compósitos e materiais utilizados como reforço.

(CALLISTER, 2007)

3.7.1 Compósitos de Matriz Polimérica (CMP)

Existe uma variedade de polímeros usados na produção de materiais compósitos como os termoplásticos, polímeros termoendurecíveis, elastômeros e suas misturas. As propriedades de um compósito têm relação direta com as propriedades das fases que o compõe, com a geometria da fase dispersa, ou seja, em forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas e com a quantidade de cada componente. Como regra geral a composição final para um compósito polimérico com reforço fibroso, por exemplo, resulta em um produto contendo 60% de resina e 40% de fibra e se invertem caso o processamento ocorra por infusão. Os compósitos confeccionados com fibra são tecnologicamente os mais importantes. As características desses materiais fibrosos usados no processamento de compósito promovem um aumento na rigidez, resistência à fratura, boa resistência à abrasão e ao impacto e também oferecem um baixo custo (JOSE.*et. al.*, 2012).

As fibras, de acordo com a Figura 12, podem apresentar longos ou curtos comprimentos. No caso de fibra com menor extensão, estas não demonstram boa resistência, segundo CALLISTER (2007). Outro critério importante que impacta na resistência e outras propriedades são a orientação e concentração do material fibroso na matriz. Geralmente as fibras em relação à orientação podem ser alinhadas em paralelo ao eixo longitudinal, em direção única ou aleatoriamente. Sendo essa distribuição uniforme em toda a extensão da matriz certamente o compósito final apresentará boas propriedades.

3.7.2 Compósitos reforçados com partículas

Compósitos reforçados com partículas alcançam eficácia em suas propriedades quando a carga é uniformemente distribuída por toda a matriz. Usualmente o reforço é mais rígido e duro do que a matriz, e ao ser disperso tende a restringir o movimento do polímero entorno de cada partícula. Nesta etapa, é importante atingir uma forte ligação interfacial entre os componentes para que o comportamento mecânico apresente melhorias. CALLISTER (2007) menciona que a carga normalmente apresenta diâmetros entre 0,01 μm e 0,1 μm (10 e 100 nm). Quanto maior volume de partículas incorporadas na matriz melhor propriedades agregará ao compósito.

Em termos mecânicos, o módulo de elasticidade do compósito considera as componentes individuais do módulo de elasticidade da matriz polimérica (E_M) e a fração volumétrica (V_M) que a mesma ocupa, e o módulo de elasticidade das partículas (E_P) adicionadas à matriz e a sua respectiva fração volumétrica (V_P), que segundo a regra das misturas, é expressa da seguinte forma:

$$E_c = E_M V_M + E_P V_P \quad (1)$$

3.7.3 Fatores que afetam as propriedades dos CMP

Alguns fatores podem de fato alterar as propriedades do compósito. São eles:

- i. Adesão Interfacial: CHAWLA (2011) define a interface como uma região através da qual os parâmetros de material, como concentração de um elemento, estrutura cristalina, registro atômico, módulo de elasticidade, densidade, coeficiente de expansão térmica e outros parâmetros, mudam de um lado para outro. O comportamento de um material compósito é explicado com base no comportamento combinado do elemento de reforço, matriz polimérica e interface entre ambos. Para

obter propriedades mecânicas superiores, a adesão interfacial deve ser forte.

- ii. Molhabilidade: essa característica traz informações a respeito da capacidade de um líquido se espalhar em uma superfície sólida, mesmo sem haver uma alta interface entre ambos. Esse fenômeno leva em consideração a redução da energia livre do sistema quando o líquido se espalha e molha a superfície do material em uma atmosfera adequada.
- iii. Forma e orientação da fase dispersa: A forma das partículas de reforço pode ter geometria esférica, cúbica, regular ou irregular com dimensões aproximadamente similares (CHAWLA, 2011; JOSE *et. al.*, 2012).

3.7.4 Aspectos Mecânicos em Materiais Poliméricos e seus Compósitos

O ensaio de tensão em função da deformação do material traz informações importantes e está relacionado à composição do material e sua estrutura molecular.

Todos os polímeros apresentam uma fase elástica e uma fase plástica e a predominância de cada uma delas vai depender do tipo do material polimérico e o tipo de tração e/ou deformação a que o material estará sujeito.

Ao se aplicar um determinado módulo de tensão a um polímero, há o desenrolamento de suas cadeias, conduzindo ao seu estiramento; o estiramento das cadeias tem como efeito macroscópico a deformação do material. Em polímeros com ligações cruzadas, as cadeias têm o seu estiramento impossibilitado, onde macroscopicamente observa-se baixa ou nenhuma deformação. A deformação mínima de um polímero é atribuída ao baixo ou nenhum escoamento, classificando-os como um material frágil. Analogamente, a alta deformação plástica de um polímero quando submetido a uma tensão está relacionada ao seu escoamento e dessa forma o material é caracterizado como dúctil.

A fragilidade e a ductilidade dos materiais podem também serem avaliadas a partir do módulo de elasticidade ou módulo de Young, que é um

parâmetro obtido a partir da reta no diagrama de tensão em função da deformação, característica da fase elástica do material (ASTM D638, 1997); valores altos para o módulo de elasticidade são característicos de materiais frágeis; materiais dúcteis apresentam baixo módulo de elasticidade.

3.8 Radiação Ionizante

A radiação abrange os espectros eletro magnéticos de ondas de rádio, microondas, luz visível, ultravioleta e raios X e gama. Quando a radiação com ou sem massa remove elétrons de átomos ou moléculas estas são chamadas de ionizante. Esses fenômenos estão presentes em nosso cotidiano nos processos industriais (preservação de alimentos, reticulação de polímeros) e medicinais (esterilização de dispositivos médicos). O material que recebe intencionalmente a dose sendo esta em intervalos de tempos prefixados pode ser preservado, modificado ou exibir melhoras em suas características iniciais sem que o mesmo se torne radioativo (CHMIELEWSKI, IAEA). Geralmente o processo está envolto em um criterioso sistema de segurança, pois exposição em excesso à radiação ionizante pode acarretar em danos ao ser humano.

São radiações ionizantes de fonte artificial os raios-X, raios gama, partículas betas e prótons. Os raios-X e gama proveniente da radiação eletromagnética (REM) de alta energia são altamente penetrantes. Traspassam grandes espessuras antes de interagirem com a matéria. A REM é tratada como fótons, onde energia de fóton corresponde a um momento associado, e transfere energia e momento para outras partículas. Os principais mecanismos de interação que ocorrem na matéria com fótons são: efeito fotoelétrico, efeito Compton e Produção de pares (YOSHIMURA, 2009).

3.9 Irradiador de ^{60}Co

A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) identifica os irradiadores de pequeno porte voltados a pesquisas como irradiadores

independentes de categoria I e III. Fontes de cobalto-60 ou césio-137 são utilizados nesses tipos de irradiadores por algumas questões como, por exemplo, a meia-vida longa nos dois casos, respectivamente (5,27 anos para cobalto-60 e 30,1 anos para césio-137). (CHMIELEWSKI, IAEA).

O Gammacell 220 é um irradiador de Co^{60} adequado para ambientes sem blindagem. O material de análise no qual se deseja irradiar é levado ao interior da câmara blindada com chumbo através de um tubo de acesso na parte superior. As dimensões internas da câmara apresentam 6,4 polegadas (15,49 cm) de diâmetro e 8,06 polegadas (20,47 cm) de altura, e a porta de acesso, 7,91 polegadas (20,07 cm) de altura e 6,00 polegadas (15,24 cm) de largura, respectivamente. A fonte internamente disposta como um lápis em formato circular permite que a radiação atinja o alvo em todas as direções. A uniformidade de dose é uma das vantagens desses dispositivos além do fácil manuseio por serem de pequeno porte. Porém, a desvantagem está no fato de que somente pequenas porções de material podem ser irradiadas devido às limitações da câmara (AECL, 1968; SMITH, 1996).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polímeros

Os materiais poliméricos utilizados nesta pesquisa foram: a resina epoxídica líquida Araldite GY260 do tipo éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) indicada para sistema de cura à temperatura ambiente ou superior, o endurecedor HY2918 à base de anidrido e derivado de ácido carboxílico (metiltetrahidroftálico) e o acelerador DY062, benzildimetilamina-BDMA à base de amina, compatível ao agente de cura anidrido. As características químicas dos materiais são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Principais características físico-químicas dos materiais poliméricos (ANEXOS I, II e III)

Propriedades		Resina Epóxi Araldite® GY260	Endurecedor Aradur HY2918	Acelerador DY062
Aspecto	Visual	Líquido límpido sem impurezas	Líquido límpido amarelo claro a castanho	Incolor ou pálido líquido amarelo
Índice de Cor	Gardner	0.00 - 3.00	0.00 - 5.00	---
Ácido livre	(%)	---	0.00 - 1.00	---
Teor de Anidrido	(%)	---	92 – 100	---
Viscosidade Dinâmica à 25°C	mPas	11.000 - 16.000	30 -70	10
Equivalente Epóxi	[EEW, g/eq]	182 - 196	---	---
Peso Específico	(g/cm3)	1,17 (25°C)	---	0.9 (20°C)

Huntsman Guide – AdvancedMaterials : High Performance Components

4.1.2 Sílica mesoporosa nanoestruturada (SBA-15)

A sílica mesoporosa nanoestruturada SBA-15 foi sintetizada seguindo duas metodologias distintas:

4.1.2.1 Tratamento hidrotérmico (SBA-15 HT):

O Pluronic 123 foi disperso em solução de ácido clorídrico a 1,6 mol/L, com auxílio de um agitador mecânico e magnético por 1 h até alcançar a total dispersão do surfatante. O Tetraetilortosilicato (TEOS) foi adicionado ao meio sob agitação constante por mais 5 minutos. A solução então foi transferida para uma cápsula de teflon em um volume aproximado de 2/3 do volume total do recipiente. O frasco foi vedado e acomodado em estufa a 100°C para início do tratamento hidrotérmico por 48 h.

Após o tratamento hidrotérmico, foi realizada a lavagem exaustiva do material com água destilada e em seguida, a filtração do material em papel filtro qualitativo de gramatura 80 g/m² e porosidade de 3µm. Neste processo a lavagem e a filtração foram executadas até que houvesse total eliminação de íons cloretos.

Pode-se averiguar a remoção dos íons cloreto por dois métodos:

a) reação de precipitação de íons cloreto com íons prata - identificação de cátions do grupo I A em escala semimicro (VOGEL, 1979): adicionando 2 gotas de solução de ácido nítrico 4M (HNO₃) e mais 2 gotas de nitrato de prata (AgNO₃) no filtrado;

b) lavagem abundante: o processo de lavagem com água destilada é realizado até que a solução não apresente turbidez, sendo este o método utilizado nesse trabalho.

Finalizando essa etapa o material foi seco a temperatura ambiente e calcinado a 540°C em mufla por 5 horas em N₂ e 3 horas em atmosfera de ar.

4.1.2.2 Tratamento com radiação ionizante (SBA-15 RI):

A sílica sintetizada via radiação ionizante seguiu rota de obtenção similar

à aplicada ao método convencional. Entretanto, na etapa onde o material foi submetido ao tratamento hidrotérmico, houve a substituição pela radiação ionizante na fonte de cobalto 60 do irradiador Gammacell® 220 (Atomic Energy of Canada Limited).

A solução do surfactante com TEOS dispersa em HCl, foi transferida para tubos de ensaios com tampa e acomodados na câmara do irradiador como mostra a Figura 13, para exposição à radiação. Considerando a irradiação como uma nova alternativa de síntese, e portanto não havendo parâmetros pré-estabelecidos, o processo foi realizado como descrito na Tabela 5. O tempo de irradiação para a menor dose (0,5 kGy) foi de 40,6 minutos atingindo a faixa de 135,2 horas para a maior dose (100 kGy).

Tabela 5 - Parâmetros de irradiação gama no processo de síntese das partículas SBA-15.

IRRADIADOR GAMMACCEL 220® Taxa de dose: 0.739kGy/h	
Período: Setembro/2019	
Dose (kGy)	
0,5	
10	
25	
50	
100	

Figura 13 - Disposição das amostras na câmara do irradiador Gammacell 220®.

Após o procedimento, as amostras foram lavadas e filtradas exaustivamente em água destilada para eliminação de íons Cl^- e calcinadas em mufla como realizado no tratamento hidrotérmico.

4.1.3 Materiais Compósitos

A primeira parte da metodologia para obter os compósitos, foi a confecção da matriz polimérica que será tratada como um padrão. A matriz foi confrontada com compósito incorporado com as partículas de sílica obtidas pelo método clássico (hidrotérmico) e pelo método com radiação.

A matriz foi obtida a partir da dispersão dos componentes nas proporções descritas na Tabela 6, seguido do ciclo de cura de 12 horas em estufa com rampa de aquecimento de: 2h à 100°C, 1 h à 120°C, 1 h à 130°C, 8h à 150°C e resfriamento de 6 h à temperatura ambiente, que é baseado nas condições mostradas no ANEXO IV.

Tabela 6 - Formulação do sistema epoxídico (ANEXO IV)

Formulação	Proporção em peso (pp)
GY260	100
HY2918	85
DY062	0,5

Os compósitos poliméricos foram preparados incorporando 1% e 2% de partículas de sílica mesoporosa SBA-15 por dois métodos: fusão da resina epóxi e adição de solvente.

4.1.3.1 Fusão

A resina epóxi foi aquecida até assumir condição menos viscosa. Em seguida a carga foi adicionada sob agitação constante por 45 min. Em seguida, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e os demais componentes (endurecedor e acelerador) foram adicionados. A mistura foi desgaseificada sob vácuo em tempo suficiente para remover as bolhas (análise visual) e transferido para o molde. O material foi curado em estufa seguindo o ciclo térmico proposto.

4.1.3.2 Solvente

As partículas de sílica foram dispersas na resina epoxídica com agitador magnético após a adição de 15% em peso de acetona PA por 45 min. Em seguida, a mistura foi levada à estufa por 20 min a 80 °C para total remoção do solvente (ponto de ebulição: 56 °C), de forma que não interferisse nas propriedades finais do compósito. Atingido o tempo, a mistura foi retirada e resfriada a temperatura ambiente e submetida à análise no espectrofotômetro

FTIR para constatação da total evaporação do solvente no meio.

Seguindo a formulação apresentada na Tabela 6 foi efetuada a adição do agente de cura e do acelerador sob agitação constante por 10 min. Por fim, o material foi encaminhado à estufa para a realização do ciclo de cura.

Esta metodologia foi aplicada na confecção das amostras compósitas avaliadas por microscopia óptica, MEV, DSC, TGA e análise mecânica.

4.2 Métodos

4.2.1 Viscosidade Absoluta

A viscosidade absoluta ou dinâmica é expressa em termos de força requerida no movimento de uma unidade de área em uma unidade de distância. O Sistema Internacional de Unidades (SI) representa esta grandeza em centiPoise (cP) ou mPA.s (milipascal x segundo).

A viscosidade dos materiais poliméricos foi medida em um viscosímetro do tipo Brookfield LVT (Diretoria de Desenvolvimento Nuclear da Marinha - DDNM) onde a resistência do fluido foi medida com o uso de haste imersa no mesmo, após a estabilização da temperatura em 25°C.

Os materiais foram dispostos em um becker e imersos em um banho termostático com temperatura fixada em 25 °C até o final da leitura. As resinas epóxi e endurecedores podem apresentar variações na viscosidade de acordo com o aumento ou diminuição da temperatura de teste, portanto, foi necessário estabilizar a temperatura de trabalho durante todo o experimento. As medidas de viscosidade foram obtidas em triplicata.

As amostras de resina epóxi e endurecedor tiveram suas densidades verificadas após as medidas de viscosidade, considerando a temperatura das amostras que estava em 25 °C, onde os valores de 1,16 g/cm³ e 1,20 g/cm³ foram verificados respectivamente para esses materiais.

4.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação dos grupos funcionais específicos presentes na estrutura

orgânica da resina epoxídica, endurecedor e acelerador foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo Spectrum 100 do fabricante Perkin Elmer do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN/CNEN-SP. As amostras dos materiais poliméricos foram espalhadas em filme fino em uma placa de KBr para leitura no modo transmissão. As aquisições espectrais foram obtidas na região do infravermelho médio (região de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras em cada experimento.

Os espectros das amostras das partículas SBA-15 sintetizadas a partir de ambos tratamentos hidrotérmico e por radiação ionizante foram obtidos no mesmo equipamento, na faixa do infravermelho que abrange a região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras em cada experimento, porém pela técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR), não sendo necessário nenhum preparo da amostra para análise.

4.2.3 Determinação da área superficial das partículas

A área superficial de materiais mesoporosos foi obtida por meio da adsorção física de gases pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O gás de trabalho envolve tanto a superfície interna quanto a externa ao material e adsorve fisicamente em determinadas temperaturas e pressões relativas (P/P_0). A relação entre P/P_0 e a quantidade de gás adsorvido em temperatura constante é reportada por meio de isoterma de adsorção e expressa em quantidade de gás adsorvido por massa em mols ou volume ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), em função da pressão de equilíbrio relativa (P / P_0) (FAGERLUND, 1973).

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas a -196°C , utilizando um analisador de adsorção volumétrica modelo ASAP 2010 do fabricante Micromeritics, gentilmente realizadas no departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN/CNEN-SP).

A área superficial específica foi calculada com base na equação BET (adsorção), enquanto a equação BJH (dessorção) foi usada para determinar o volume e o diâmetro médio dos poros.

Devido à pequena quantidade de material sintetizado, foi avaliada uma amostra de cada tipo (método hidrotérmico e por radiação), não sendo

possível avaliar os resultados estatisticamente. O material obtido pelo método hidrotérmico foi considerado como padrão.

4.2.4 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi realizada em um microscópio da marca Zeiss, modelo Imager M2m – AxioCamMRc. A resina epóxi padrão curada e os compósitos epóxi/sílica mesoestruturada foram lixados em uma politriz da marca Struers modelo Tegramin-25 com rotação 300 rpm utilizando lixas com as seguintes especificações de granulometria: 500 (30 μ m), 800 (25 μ m), 1000 (18 μ m), 4000 (5 μ m). Em sequência foi realizado o polimento com solução de alumina (1 μ m) por 10min. As imagens foram obtidas com uso do filtro DIC e luz polarizada com aumento de 200x.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas das partículas de sílica e da resina epóxi padrão e seus compósitos epóxi/sílica mesoestruturada foram estudadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Phillips modelo XL-30 e em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG), modelo Jeol JSM-6701F, ambos os equipamentos localizados no CCTM-IPEN-CNEN/SP.

As partículas de sílica SBA-15 foram preparadas no porta-amostras fixando-se uma fita adesiva dupla-face de cobre (permite a condução de elétrons), onde as partículas ficaram aderidas e em seguida, recobertas com carbono (processo de evaporação por *sputtering*).

Os compósitos foram analisados na secção transversal ao ponto de clivagem, recobertos com filme fino de ouro pelo método de deposição física de vapor (*sputtering*) para incrementar a condução do feixe de elétrons e aumentar a resolução da imagem obtida.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os aspectos morfológicos mais específicos das partículas do SBA-15 foram examinados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em um microscópio da marca JEOL, modelo JEM-2100 (CCTM - IPEN/CNEN-SP).

A análise permite uma maior compreensão da composição química e informações cristalográficas do material. Entretanto a preparação de amostra é uma etapa crítica na análise por MET, pois existe a necessidade da interação entre material e o feixe de elétrons sem sofrer modificações estruturais (CANEVAROLO, 2004). Nesse sentido, as amostras de sílica SBA-15 foram preparadas a partir da sua dispersão em porta-amostras de cobre tipo grade e em seguida esse conjunto foi revestido com filme de carbono obtido por *sputtering*.

4.2.7 Ensaios Termoanalíticos

4.2.7.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica analítica usada para determinar a estabilidade térmica de um material e a sua fração de componentes voláteis, a partir de alterações da massa durante a sua degradação (CANEVAROLO, 2004).

A investigação da estabilidade térmica e degradação dos materiais foram realizadas no equipamento de análise termogravimétrica da TA Instruments SDT Q600 (Centro de Tecnologia das Radiações CTR-IPEN-CNEN-SP). Amostras de sílica e os compósitos com massa de 10 a 20 mg foram colocadas em cadinho de alumina para análise. Os experimentos foram efetuados em uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, com razão de aquecimento 20 °C/min em atmosfera ar e N₂/ar (50 mL/min) para as amostras de partículas SBA-15 padrão e obtidas pelo processo de irradiação, bem como as amostras de resina epóxi padrão e seus compósitos epóxi/sílica mesoestruturada.

4.2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por esta técnica é possível avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais poliméricos. A T_g é propriedade importante na caracterização de polímeros, pois indica a região de temperatura onde o polímero transita de seu estado ordenado para um menos ordenado com ligeiro amolecimento quando exposto a altas temperaturas. A flexibilidade dos segmentos da cadeia depende da densidade de ligações cruzadas (*crosslinking*) do material. Quanto maior forem tais ligações, menor mobilidade o material terá e por consequência atingirá elevadas temperaturas de transição vítrea (CANEVAROLO, 2004).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de epóxi padrão e seus compósitos epóxi/sílica mesoestruturada foram investigados então nas seguintes condições: faixa de temperatura 25 °C a 180 °C, taxa de aquecimento 20,0 °C/min, fluxo de N₂ 50,0 mL/min. As amostras dos compósitos e matriz polimérica foram acomodadas em cadinhos de alumina de 40 µL com massa de amostra entre 20 e 30 mg.

4.2.8 Análise Mecânica

A análise mecânica realizada no material polimérico foi em termos da resposta da força de tração em função da deformação aplicada ao corpo-de-prova, conforme a norma ASTM D-638-97, na máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron Modelo 5567 (Laboratório de ensaios mecânicos - CTR-IPEN-CNEN/SP).

As amostras de resina epóxi padrão e seus compósitos epóxi/SBA-15 irradiada (método de dispersão por solvente) e concentração de 1% e 2%, na forma de gravata foram testadas sob as seguintes condições: taxa de deslocamento aplicada igual a 5 mm/min e célula de carga de 10 kN. Por meio deste ensaio obtiveram-se valores do módulo de elasticidade (calculado nos valores proporcionais até 1% de deformação, a partir da equação da reta), tensão e deformação na ruptura do material. Esses parâmetros foram obtidos a partir da média de 7 ensaios realizados para cada tipo de amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização das partículas de sílica SBA-15 obtidas pelo processo convencional e por irradiação e também a caracterização das amostras de resina epóxi pura e seus compósitos epóxi/SBA-15.

5.1 Caracterização das partículas de sílica

5.1.1 Determinação da área superficial das partículas - Ensaio de adsorção/dessorção

A partir das isotermas obtém-se o cálculo de área superficial específica, volume dos poros e a distribuição de tamanho pelo método BJH. As isotermas obtidas em ambas às amostras são do tipo IV apresentando histerese característica de materiais mesoporosos (ALOTHMAN, 2012), como mostrado nas Figuras 15 e 17.

Neste trabalho, a radiação ionizante foi usada como proposta de uma rota de síntese alternativa. Os primeiros testes foram realizados com doses de 50 kGy e 100 kGy. Após a irradiação, observou-se que houve a formação de precipitado semelhante ao obtido quando a síntese é realizada a partir do tratamento hidrotérmico. O produto de reação após a etapa de calcinação foi analisado. As isotermas de adsorção e a determinação do diâmetro dos poros do material obtido estão mostradas nas Figuras 14 a 17.

Figura 14 - Isoterma de adsorção da SBA-15 RI -50 kGy.

Figura 15 - Determinação do diâmetro médio de poros da SBA-15 RI - 50 kGy.

Figura 16 - Isoterma de adsorção da SBA-15 RI – 100kGy.

Figura 17 - Determinação do diâmetro médio de poros da SBA-15 RI - 100 kGy.

Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos para as amostras de SBA-15 HT e SBA-15 RI nas doses de 0,5 kGy a 100 kGy.

Na amostra SBA-15 HT (padrão) os valores obtidos para a área superficial, diâmetro e volume de poro estão de acordo com o descrito na literatura (JOHANSSON, 2010).

Nas amostras irradiadas, a área superficial atingiu valores dentro dos limites descritos em literatura (JOHANSSON, 2010), com exceção da amostra irradiada na dose de 10 kGy, cujo o valor ficou abaixo do limite.

Em termos de diâmetro de poro, os valores apresentados pelas amostras irradiadas em todas as doses avaliadas ficaram em torno de 30 Å, valores estes abaixo dos 52 Å apresentados pela amostra padrão.

O volume dos poros das partículas obtidas pelo método da irradiação ionizante apresentou valores entre 0,3 cm³/g a 0,5 cm³/g aproximadamente, que está em uma faixa de valores abaixo do obtido na amostra padrão (0,87 cm³/g).

Com estes resultados, avalia-se que a rota proposta apresentou valores que apontam no sentido da viabilidade de síntese, porém devem ser realizados estudos mais específicos, principalmente em termos de alteração de parâmetros (taxa de dose e fonte de radiação), como também em termos de reprodutibilidade (maior número de amostras).

Tabela 7 - Área (S_{BET}), diâmetro de poro ($\varnothing_{poros}$) e volume de poro (V_{poros}) das amostras SBA-15 sintetizadas pelo método hidrotérmico e por radiação ionizante nas doses de 0,5 kGy, 10 kGy, 25 kGy, 50 kGy e 100 kGy.

AMOSTRA SBA-15	S_{BET} (m²/g)	$\varnothing_{poros}$ (Å)	V_{poros} (cm³/g)
SiO ₂ Hidrotérmico	610	52	0,87
SiO ₂ 0,5 kGy	535	33	0,34
SiO ₂ 10 kGy	428	33	0,28
SiO ₂ 25 kGy	509	34	0,37
SiO ₂ 50 kGy	579	34	0,49
SiO ₂ 100 kGy	563	34	0,44

De acordo com ARAUJO *et al.* (2009), a síntese das partículas de sílica mesoporosa quando realizada em longo período de tempo, ocorre uma queda

na área superficial. Nesse sentido, é possível que o aumento da taxa de dose contribua para o aumento da área superficial das partículas obtidas pelo processo de irradiação.

Segundo JOHANSSOM (2010), o tamanho do mesoporo é aumentado de acordo com o aumento da temperatura na síntese, uma vez que as cadeias de PEO são presas na rede de sílica e a condição hidrofílica é convertida em hidrofóbica, onde o PEO retrai-se e instala-se no núcleo mais hidrofóbico das micelas - essa nova condição da cadeia de PEO resulta em um tamanho de poro aumentado. Nesse sentido, é necessário avaliar o aumento da temperatura no processo de irradiação para a verificação do efeito desse parâmetro na rota de síntese proposta. A avaliação da temperatura no Gammacell 220® é possível com o uso de termômetro analógico ou termopar digital.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da SBA-15 HT e RI nas doses de 0,5 kGy, 10 kGy e 25 kGy são mostradas na Figura 18.

A análise de TG dos materiais fornece informações da etapa de perda de massa em função da temperatura das amostras não calcinadas. Foi observada uma perda de umidade em torno de 70 °C nas amostras irradiadas e na SBA-15 HT.

O evento entre 150 °C e 250 °C indica uma perda de surfatante no meio, considerando que a maior parte desses materiais se decompõe nesta mesma temperatura e conseqüentemente há a condensação dos grupos silanóis. Os canais lineares da SBA-15 facilitam a saída do direcionador orgânico da estrutura se comparada a outros materiais mesoporosos como as estruturas do tipo cúbicas (FERNANDES, 2016; JOHANSSON, 2010).

Observa-se que as amostras sintetizadas por radiação apresentam a saída do agente direcionador da estrutura em uma temperatura maior (250-260 °C) que a amostra obtida pelo método convencional (218°C), mas estão dentro

do limite indicado na literatura. O aumento da temperatura de liberação do surfatante (agente direcionador de estrutura) nas amostras irradiadas está relacionado ao baixo tamanho de poro das partículas obtidas por essa rota de síntese, que sendo pequeno, dificulta a saída do surfatante.

NASCIMENTO (2014) menciona que até 400 °C ainda há vestígios de surfatantes para serem removidos. Os grupos orgânicos são os próximos a serem retirados quando atingem a faixa de temperatura de 500 °C a 670 °C. Acima de 670 °C ocorre condensação dos grupos silanóis levando à formação da sílica.

Nesse sentido, as amostras de SBA-15 obtidas pelo método da irradiação não apresentaram diferenças em termos de valor de dose absorvida aplicada e o comportamento é semelhante à amostra obtida pelo método hidrotérmico nessa faixa de temperatura.

Figura 18 - Comportamento térmico TG/DTA das amostras de sílica obtidas pelo tratamento hidrotérmico e irradiadas em 0,5 kGy, 10 kGy e 25 kGy.

5.1.3 Microscopia de Transmissão

A análise microscópica de transmissão foi importante na observação da estrutura do material obtido tanto pelo método padrão e sob o efeito da radiação e verificar as alterações nas propriedades morfológicas dos materiais obtidos por ambos os métodos.

As imagens de MET das partículas da sílica mesoporosa nanoestruturada padrão SBA-15 HT e SBA-15 irradiadas em 0,5 kGy e 10 kGy estão mostradas na Figura 19.

Na amostra padrão observa-se simetria estrutural, apresentando uma rede hexagonal e homogeneidade de poros alinhados em estruturas em forma de canais, morfologia que está de acordo com a literatura (ZHAO et al., 1998).

Nas amostras irradiadas nas duas doses analisadas e mostradas na Figura 20, observa-se também a formação de uma rede porosa, porém os hexágonos não estão bem definidos como na amostra padrão. Observa-se também estruturas em forma de canais, porém não se apresentam tão bem definidos como as da imagem da amostra obtida pelo método hidrotérmico.

De acordo MEYNEN et. al. (2009), o formato e a curvatura dos poros são importantes para a difusão de moléculas através da estrutura e a capacidade de adsorção. Sendo assim, essa alteração na estrutura do material obtido por radiação em relação à amostra padrão justifica o baixo valor de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro obtidos no item 5.1.1. É possível inclusive, que haja o efeito do surfatante na formação da morfologia, como verificado no item anterior (item 5.1.2).

Figura 19 - Micrografias de transmissão da sílica obtida a partir do tratamento hidrotérmico (a e b) e via processo de irradiação nas doses: 0,5kGy (c e d) e 10kGy (e e f).

5.1.4 Microscopia de Varredura

As micrografias de MEV das amostras de sílica mesoporosa obtidas pelo tratamento hidrotérmico e pelo processo via radiação ionizante são mostradas na Figura 20.

A SBA-15 HT apresentou tamanho de partícula em escala micrométrica (partículas com diâmetro médio aproximado entre 2 μm a 15 μm), uniforme, com estrutura alongada do tipo bastonetes interligados em rede, além de aglomerados presentes na estrutura. A amostra irradiada também se apresentou em aglomerados irregulares de forma arredondada e regiões em que se observa uma tendência à formação de filamentos interligados, com disposição semelhante à formação observada nas amostras obtidas por meio do processo hidrotérmico.

Figura 20 - Micrografia de varredura (MEV) das partículas de sílica SBA-15 obtidas a partir do tratamento hidrotérmico (a e b) e processo via irradiação ionizante na dose de 10kGy (c e d)

As imagens de MEV/FEG obtidas para as amostras de SBA-15 via radiação (Figuras 21 e 22), mostram maior definição das partículas, onde confirma-se a sua escala de tamanho, conforme avaliado pelas imagens de MEV, sendo que a forma e o tamanho das partículas independe da dose de

radiação absorvida durante o processo de síntese. Também observam-se aglomerados de partículas adensadas em um agregado disforme e de aspecto poroso (Figura 22).

Figura 21 - MEV/FEG das amostras de sílica obtidas em processo via irradiação nas seguintes doses: 0,5kGy (A1,A2,A3) e 10kGy (B1, B2, B3).

Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV/FEG) da sílica mesoporosa obtida via irradiação -SBA-15 25kGy

5.1.5 Espectrometria no Infravermelho

Na técnica de Espectrometria no Infravermelho em modo de reflectância total atenuada (ATR), as amostras são colocadas em contato com o elemento de reflexão interno de alto índice de refração. Em sequência a radiação que atravessa a interface amostra/elemento penetra em uma curta distância na amostra, que por fim é absorvida. A radiação, também chamada onda evanescente, é refletida e direcionada ao detector para obtenção dos espectros. A técnica é vantajosa por não requerer nenhum preparo da amostra

e os espectros de ATR assemelham-se aos espectros comuns de absorção, entretanto as intensidades das bandas diferem (SHAI, 2013).

A partir da análise qualitativa dos espectros das amostras de SBA-15 obtidas tanto pelo tratamento hidrotérmico quanto via radiação ionizante (Figura 23) foi possível verificar que todas as amostras apresentam semelhança quanto à presença das bandas. A banda em 3042 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento O-H e Si-OH dos grupos silanois. O pico acentuado em 1061 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-H. Em 956 cm^{-1} referem a vibrações de estiramento dos grupos silanol livre (Si-OH) e vibrações simétricas de alongamento das ligações Si-O-Si são retratadas em 794 cm^{-1} (AZIMOV *et. al.*, 2012). Sendo assim as amostras obtidas pela rota proposta são semelhantes quimicamente ao material padrão.

Quanto às intensidades das bandas, há diferença entre o espectro da amostra padrão, que se apresenta mais intenso em todas as bandas em relação às amostras irradiadas. No entanto, não foi realizada a análise quantitativa do material irradiado, uma vez que o foco do trabalho foi justamente a obtenção de um material com características qualitativas próximas ao material padrão por uma rota alternativa de síntese. Além disso, pelo modo ATR, a análise quantitativa não é direta como no modo de transmissão, que é baseado na lei de Lambert-Beer, sendo necessário outro tipo de cálculo.

Figura 23 – Espectro de FTIR da amostra SBA-15 HT e das amostras irradiadas com doses de 0,5, 10 e 25 kGy.

5.2 Caracterização dos Materiais Compósitos

Para a obtenção dos materiais compósitos de epóxi/SBA-15 por ambos os métodos (hidrotérmico e radiação), foi feita uma verificação dos materiais poliméricos utilizados para então realizar os ensaios de caracterização dos compósitos poliméricos.

5.2.1 Caracterização dos Materiais Poliméricos

5.2.1.1 Viscosidade

Os materiais poliméricos podem ser caracterizados por diferentes métodos. A massa molecular e a viscosidade estão entre as mais importantes propriedades que devem ser avaliadas nesses materiais.

A viscosidade é diretamente dependente da temperatura no qual o material se encontra. Uma pequena variação na temperatura implica em diferenças significativas na viscosidade do material, o que acarreta mudanças em sua manipulação e por consequência no seu processamento. Em temperatura elevada, a resina comporta-se como um material líquido. Entretanto com a diminuição da temperatura a viscosidade do material tende a aumentar consideravelmente (BARBOSA, 2010).

As resinas DGEBA apresentam alta viscosidade mesmo em temperatura ambiente. Existe a possibilidade de diminuir a viscosidade de resinas epóxi por meio da adição de resinas do tipo Novolac que possuem baixa viscosidade. De acordo com a literatura uma mistura que contenha 30/70 de DGEBA/Novolac respectivamente diminui consideravelmente a viscosidade se comparada à resina DGEBA pura (PARASHAR & NARULA, 2015).

Os resultados de viscosidade da resina epóxi e do endurecedor mostrados na Tabela 8 foram obtidos a 25°C.

Os resultados mostram que os materiais poliméricos, tanto a resina DGEBA quanto o endurecedor HY2918 apresentaram valores de viscosidade dentro da faixa esperada se comparado à especificação apresentada anteriormente na Tabela 4, o que os habilita para o uso no processamento de materiais compósitos.

Os resultados de densidade volumétrica dos materiais foram realizados de acordo com a ASTM D792-98.

Tabela 8 -Características físico-químicas obtida nos materiais poliméricos.

Material	Viscosidade a 25°C (Pa.s)
Resina Epóxi GY260	15,76 (0,3)
Endurecedor HY2918	45,00 (0,3)

5.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro da Figura 24 mostra os agrupamentos específicos da resina epoxídica GY260 do tipo diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA). O anel oxirano presente no grupo epóxi foi observado em 916 cm^{-1} com uma deformação C-O. De acordo com GONZÁLEZ et al. (2012), a segunda banda que também representa o anel oxirano está localizada aproximadamente em 3050 cm^{-1} , sendo esta atribuída ao grupo metileno (C-H). Entretanto as fortes absorções do grupo O-H comumente encontrados nos espectros destacam-se frente às absorções do grupo C-H, portanto essa banda não é tida como referência ao se tratar do anel oxirano, somente quando houver a presença de um monômero epóxi de baixo grau de polimerização.

Foram observados agrupamentos com deformação simétrica e assimétrica da resina epóxi na região 3054 cm^{-1} atribuídos à deformação axial (C-H anel aromático). Em 2970 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} o alongamento C-H de CH_2 e CH aromático, 1608 cm^{-1} alongamento C=C do anel aromático. A banda em 1035 cm^{-1} é atribuído ao grupo éter (C-O-C) como mostrado ainda na Figura 25.

Figura 24 - Espectro de FTIR da resina epoxídica GY260 do tipo diglicidil éter de Bisfenol A.

A Figura 25 mostra o espectro do endurecedor HY2918. Foram observados um pico acentuado na região de 1779 cm^{-1} e uma pequena banda em 1850 cm^{-1} referente à ligação dupla do grupamento C=O. Considerando a diversidade de endurecedores que possivelmente podem ser aplicados na formação de um material compósito, se faz importante identificar o grupo funcional específico para cada tipo. O agente de cura utilizado nesta pesquisa foi à base de anidrido, derivado de ácido carboxílico (metiltetrahidroftálico). A banda de absorção em 900 cm^{-1} é um importante indicativo, pois traz a confirmação da presença do grupo anidrido característico do agente de cura escolhido. (SILVERSTEIN et al., 1979a)

Figura 25 - Espectro de FTIR do endurecedor HY2918

A Figura 26 mostra o espectro do acelerador DY062 compatível ao agente de cura HY2918 utilizado. A finalidade do DY062 é acelerar o processo de cura da mistura polimérica, mesmo em baixa concentração.

Os picos de interesse que identificam o acelerador à base de amina estão presentes em 2775 cm^{-1} (N-CH₃ metilamina) e 1259 cm^{-1} (C-N amina terciária) como mostrado em (SILVERSTEIN et al, 1979b).

Figura 26 - Espectro de FTIR do acelerador DY062 que compõe a mistura polimérica

5.2.2 Obtenção dos compósitos epóxi/SBA-15

Os materiais compósitos estudados nesta pesquisa foram obtidos a partir da mistura das partículas de sílica mesoporosa SBA-15 obtidas:

- a) via irradiação em 25 kGy (CP-RI 1% e 2%) e
- b) pelo tratamento hidrotérmico (CP-HT 1% e 2%),

em resina epóxi, seguindo duas metodologias de dispersão: por meio da fusão (item 4.1.3.1) e por adição de solvente (item 4.1.3.1) no polímero epoxídico.

As partículas de sílica obtidas na dose de 25 kGy foram utilizadas devido apresentar área superficial mínima para esse tipo de partícula e volume de poro com valor dos mais baixos das partículas sintetizadas por radiação, se comparado com a obtida pelo método hidrotérmico (ver Tabela 7), além do que, 25 kGy foi uma dose em que a síntese ocorria em um tempo relativamente

curto (33,8 horas) em relação às outras doses testadas, na taxa de dose trabalhada.

As propriedades dos materiais compósitos foram avaliadas por meio das técnicas de microscopia ótica, MEV com espectroscopia de energia dispersiva – EDS, DSC, TGA e ensaios mecânicos.

5.2.2.1 Dispersão da sílica mesoporosa na resina epóxi com solvente

A dispersão da carga na resina epóxi com acetona PA apresenta um comportamento pseudoplástico com a diminuição da viscosidade aparente e aumento da tensão de cisalhamento. Por meio da análise por FTIR quaisquer alterações decorrentes do efeito do solvente no meio podem ser percebidas como, por exemplo, a ausência de bandas características do epóxi em substituição de picos do solvente orgânico em questão (LOOS et. al.; 2008).

LOOS e colaboradores (2008), observaram que as bandas de absorção típicas da acetona aparecem em $1708\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ (alongamento de $\text{C}=\text{O}$), $1731\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de $\text{C}=\text{O}$) e $3000\text{-}3005\text{ cm}^{-1}$ (alongamento do $\text{C}=\text{H}$).

A Figura 27 mostra o espectro correspondente a resina epóxi pura e com a carga de sílica (SBA-15 RI- 25 kGy - concentrações de 1% e 2%) dispersa na resina epóxi. Os espectros revelam semelhança entre as bandas de absorção de ambas as amostras, confirmando que todo solvente foi removido do meio e não houve alteração da estrutura química do polímero.

Figura 27 - Espectrometria no infravermelho (FTIR) da resina epóxi (não curada – padrão) e resina epóxi com as partículas de sílica dispersas nas concentrações 1% e 2% em solvente.

5.2.2.2 Microscopia Óptica

As técnicas de dispersão das partículas de sílica mesoporosa em resina epóxi aplicadas na formação dos compósitos, foram avaliadas por microscopia óptica e são mostradas na Figura 28. A formulação do sistema epóxi padrão e os compósitos epóxi/sílica mesoporosa (SBA-15 RI- 25 kGy - concentrações de 1% e 2%), foi realizada de acordo com o descrito na Tabela 6 (item 4.1.1).

Nas imagens obtidas para a mistura epóxi/SBA-15 dispersa por fusão, foi possível observar a presença de grandes aglomerados indicando uma baixa dispersão nas condições empregadas. Nota-se que a superfície do material curado apresenta rugosidade nas duas frações testadas (1% e 2%).

Nos compósitos com carga dispersa em solvente observa-se menor aglomeração de partículas indicando que o solvente inserido no meio dispersa as partículas de sílica deixando-as menos aglomeradas. Nesse método de

dispersão, não foram observadas diferenças entre a sílica SBA-15 HT (padrão) e a SBA-15-RI.

Figura 28- Imagem de MO: Matriz (A), CP-HT Fusão 1% e 2% (B e C), CP-HT Solvente 1% e 2% (D e E), CP-RI Fusão 1% e 2% (F e G), CP-RI Solvente 1% e 2% (H e I).

5.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Compósito epóxi/sílica à 25 kGy

As imagens de MEV das superfícies fraturadas das amostras da matriz polimérica, compósitos epóxi/SBA-RI (dispersão por fusão) e compósitos epóxi/SBA-RI (dispersão por solvente) são apresentadas na Figura 29.

Como mostrado nos ensaios de microscopia óptica, em ambas as condições de dispersão há baixa interação na interface matriz/carga, com a presença de aglomerados com diâmetro médio aproximado de 500 μm quando se utiliza a dispersão por fusão e 20-30 μm quando se utiliza a dispersão por solvente.

Segundo a literatura (BESSA, 2017), a dispersão é efetiva quando técnicas como a sonificação ou funcionalização da superfície da carga são empregadas.

A sonificação permite gerar pulsos de ultrassom de alta potência que separam as partículas mantendo-as em suspensão no polímero.

Na funcionalização, a carga inserida, seja de tamanho reduzido ou em grandes quantidades, reage com ligantes ou polímeros compatíveis com a matriz para minimizar o problema da agregação.

Como observado nas imagens de MO, o solvente ajuda na dispersão das partículas de sílica desde que retirado por completo da mistura, pois estando presente mesmo em pequenas frações prejudica a mistura final.

Figura 29 - Imagens de MEV da matriz polimérica (a) e seus compósitos dispersos por fusão (b) e por solvente (c).

A partícula da Figura 29 foi analisada por EDS como mostra a Figura 30, indicando que é um agregado de sílica mesoporosa SBA-15, já que sua composição básica é silício e oxigênio, além do carbono da matriz.

Figura 30 - Análise de EDS da partícula – composto obtido pelo método do solvente

5.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

As propriedades térmicas de compósitos reforçados com partículas mostram melhorias quando as mesmas estão uniformemente distribuídas por toda a matriz. Sabe-se que a carga do compósito ao ser dispersa tende a restringir o movimento da resina entorno de si, nesta etapa a interação é o ponto chave que pode ou não garantir um ganho nas propriedades térmicas e mecânicas (WENG et. al., 2005). Aprimorar as propriedades térmicas do compósito pode ser mais facilmente executado quando a superfície da sílica é modificada com um agente de acoplamento. A sílica e o epóxi interagindo através de ligações covalentes permite elevar as propriedades dos materiais. Além das interações, a área de contato entre os componentes é um fator importante a ser considerado (WENG W. H. et. al; 2005).

Na Tabela 9 estão os resultados dos valores de T_g e os parâmetros Onset (início do processo de desordenação das cadeias do material) e Endpoint (ponto em que o processo está completo) da matriz de epóxi e seus compósitos epóxi/SBA-15 IR (25 kGy).

No compósito epóxi/SBA-15 IR disperso por fusão, embora tenha se observado aglomeração por toda a matriz (ver itens 5.2.2.2 e 5.2.2.3), essa condição não teve influência sobre a alteração do valor da T_g e demais parâmetros em relação aos valores encontrados para a matriz epoxídica (padrão). No entanto, nos compósitos epóxi/SBA-15 IR, cujas partículas foram dispersas por solvente, os valores da T_g diminuíram consideravelmente: 23 °C nos compósitos com 1% de partículas e 17 °C nos compósitos com 2% de partículas dispersas. Esses resultados sugerem que a metodologia de dispersão das partículas por solvente influi na diminuição da temperatura, pois as cadeias poliméricas ficam mais desordenadas, diminuindo a qualidade térmica do material compósito obtido nessas condições em relação à matriz polimérica.

O histórico térmico de todos os materiais foi alcançado na 1ª corrida de aquecimento. Foi realizado o retorno às condições iniciais do ensaio, submetendo as mesmas amostras a uma 2ª corrida nas mesmas condições

que a primeira. Observou-se que não houve eventos endo ou exotérmico adicionais, sugerindo que a cura da resina nas condições descritas no item 4.1.3 foi eficaz.

Tabela 9 - Valores de Onset, Tg e Endpoint da matriz polimérica e dos compósitos epóxi/SBA-15 IR (concentração 1% e 2%), a partir da dispersão por fusão e por solvente.

Formulação	Onset (°C)	Tg (°C)	Endpoint (°C)
Matriz polimérica	124	128	132
CP-RI 1% Fusão	124	127	131
CP-RI 2% Fusão	124	128	131
CP-RI 1% Solvente	101	105	109
CP-RI 2% Solvente	107	111	114

5.2.2.5 Termogravimetria

A análise por TGA das amostras da matriz de epóxi e dos compósitos epóxi/SBA-15 IR (25 kGy - concentrações de 1% e 2%), nos dois modos de dispersão estão mostrados nas Figuras 31 e 32.

Nessas figuras pode-se verificar dois eventos de decomposição térmica: no primeiro, a temperatura de decomposição do polímero foi alcançada em 360 °C (Tonset) finalizando em 460 °C (Tendset), ocorrendo em cerca de 90% do material; no segundo, onde houve a mudança de atmosfera de N₂ para ar, ocorre a decomposição de resíduos carbonados e sílica (somente nos compósitos), iniciando em 560 °C (Tonset) finalizando em 620 °C (Tendset), em cerca de 8% do material restante, não se observando resíduo final. Esse comportamento acontece na matriz epoxídica, e não se modifica nas amostras de compósito epóxi/SBA-15 RI, cujas partículas são dispersas tanto pelo processo de fusão, como pelo processo por solvente.

De acordo com WENG e colaboradores (2005) um aumento da concentração de sílica no meio aumenta a área de contato entre a resina epóxi e essa carga, por consequência, cria forças interfaciais mais fortes entre os componentes. Assim a estabilidade térmica dos materiais híbridos se eleva proporcionalmente ao conteúdo do componente inorgânico adicionado.

Nestes resultados, observa-se pequena diferença entre os termogramas dos compósitos em relação à matriz e também nos dos compósitos entre si, sendo mais pronunciado no resultado em que as partículas são dispersas com solvente (Figura 32), porém o efeito geral não parece ser significativo.

Figura 31 - TGA método fusão dos compósitos poliméricos CP-RI 1 e 2% de reforço e matriz polimérica

Figura 32 - TGA método solvente dos compósitos poliméricos CP-RI 1 e 2% de reforço e matriz polimérica

5.2.2.6 Ensaios Mecânicos

A Figura 33 mostra o comportamento tensão em função da deformação sofrida pela matriz epoxídica e os compósitos epóxi/SBA-15 HT e RI 2% (dispersos por solvente).

O comportamento de tração da amostra de matriz epoxídica é típico para este tipo de material (polímero termorrígido): observa-se linearidade no início da curva, característico do comportamento elástico. Após essa fase, com o aumento da deformação não há mais proporcionalidade à tensão, e o material responde ao que se chama de fase plástica, até atingir um limite máximo, onde inicia o escoamento, que para esse tipo de material é pequeno (deformação mínima) para em seguida se romper.

Nos compósitos epóxi/SBA-15 (HT e IR) observa-se a pequena fase de linearidade, característica do comportamento elástico. Com o aumento da deformação ocorre uma elevação na tensão que é maior que os valores da matriz no mesmo grau de deformação, mas o material se rompe sem atingir o escoamento.

Os parâmetros extraídos dessas curvas (Figuras 34, 35 e 36) permitiram uma análise mais detalhada no comportamento de tração dessas amostras. O módulo de elasticidade das amostras de resina epóxi padrão tem o menor valor em relação às amostras compósitas, independente da via de obtenção das partículas de sílica (seja o método convencional ou o proposto por radiação) e também da sua concentração na mistura. Esses resultados evidenciam que o epóxi padrão apresenta valor compatível com este tipo de material (CALLISTER, 2007), e que o aumento do valor do módulo de elasticidade evidencia que os compósitos formados com a sílica mesoestruturada são materiais mais rígidos que o material original.

Com relação à tensão de ruptura, esse parâmetro não só avalia a qualidade do material em termos de resistência a tensões, como também permite avaliar a qualidade da interação do polímero componente da matriz à carga dispersa na mistura: o aumento da tensão na ruptura nas amostras de compósito em relação ao polímero matriz indica interação do polímero com as partículas (WETZEL et. al., 2006), onde as tensões são efetivamente transferidas para as partículas; a diminuição nesse parâmetro indica não só baixa eficiência na transferência de tensões como também as partículas podem atuar como vetores de inicialização de trincas a partir das tensões geradas. Os resultados apresentados na Figura 36 mostram que a diminuição da tensão de ruptura não só evidencia que os compósitos obtidos apresentam baixa qualidade em termos de resistência às tensões como também há baixa interação do polímero base às partículas de sílica mesoporosa SBA-15 utilizadas como carga, independente do seu modo de obtenção e teor na composição.

Finalmente, a deformação sofrida em todos os compósitos apresentava baixo valor (cerca de 60% menor) em relação às amostras da matriz epoxídica, independente do modo de obtenção da sílica mesoporosa e do seu teor na composição. Esses resultados mostram que os compósitos obtidos apresentam-se com baixíssima ductilidade em relação ao polímero inicial.

Sendo assim, os compósitos epóxi/SBA-15 foram caracterizados como materiais mais frágeis, mais rígidos, pouco dúcteis e que não suportam alta

tensão em relação à resina epóxi pura. A baixa qualidade mecânica dos compósitos obtidos está em concordância com a baixa qualidade térmica observada no item 5.2.2.4. A incorporação das partículas SBA-15, sejam elas obtidas pelo método convencional ou por irradiação, em resinas, deve considerar metodologias de modificação química para que haja maior interação das partículas ao meio polimérico, uma vez que só o fato de estarem mais dispersas no polímero não é condição suficiente para que interajam com o meio e obtenha-se compósitos com melhor desempenho térmico e mecânico quando comparado ao polímero original.

Figura 33 – Comportamento tensão x deformação da matriz epoxídica e dos compósitos epóxi/SBA-15 2% - métodos hidrotérmico e via irradiação (25 kGy).

Figura 34 - Módulo de Elasticidade (MPa) da matriz epoxídica e dos compósitos epóxi/SBA-15 - 1-2% - métodos hidrotérmico e via irradiação (25 kGy).

Figura 35 - Tensão na Ruptura (MPa) da matriz epoxídica e dos compósitos epóxi/SBA-15 - 1-2% - métodos hidrotérmico e via irradiação (25 kGy).

Figura 36 – Percentagem de deformação na ruptura da matriz epoxídica e dos compósitos epóxi/SBA-15 - 1-2% - métodos hidrotérmico e via irradiação (25 kGy).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho de pesquisa foi pioneiro na obtenção de partículas mesoporosas de sílica SBA-15 via irradiação ionizante e nesse sentido pode-se destacar as seguintes conclusões:

- Os resultados apontam que é possível obter mesmo em baixas doses de radiação (0,5 kGy) a sílica de característica mesoporosa, de composição química semelhante e com área superficial próxima às da sílica SBA-15 obtida pelo método convencional;
- As imagens de MET obtidas para partículas de sílica irradiadas confirmaram a morfologia hexagonal e a ordenação de poros próxima da nanoestrutura SBA-15 padrão, mesmo usando doses baixas de radiação gama.
- As partículas de SBA-15 obtidas via irradiação apresentaram, no entanto, pequeno diâmetro e volume de poros se comparados às das partículas SBA-15 obtidas pelo método convencional, fato este que influencia na sua degradação térmica. Sendo assim, um estudo mais detalhado da síntese dessas partículas obtidas por radiação é requerido para verificar a viabilidade de melhorias de parâmetros como temperatura durante a síntese, taxa de dose e tipo de fonte;
- Os compósitos foram obtidos a partir de matérias-primas com características dentro das especificações do fabricante;
- Em termos de degradação térmica, não há diferenças entre o material compósito e a matriz;
- As partículas de sílica são melhor dispersas quando o método de mistura é a partir da dissolução da resina em acetona, se comparado ao método de fusão das partículas com o polímero. A metodologia aplicada não deixa vestígios de solvente no produto final;
- Os métodos de dispersão das partículas utilizados, no entanto, não se aplicam na preparação dos compósitos, visto que nos casos apresentados não houve interação das partículas de sílica à matriz para que houvesse ganho de propriedades térmicas e mecânicas nos compósitos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar detalhadamente os efeitos das doses aplicadas na síntese da sílica mesoporosa nanoestruturada, bem como fazer um estudo do efeito da taxa de dose, avaliando energia recebida e aumento da temperatura no meio reacional, além de testar outras fontes de radiação;
- Testar a funcionalização da sílica SBA-15, utilizando agentes de acoplamento compatíveis para aumentar os sítios de ligação com a resina epóxi;
- Testar a dispersão do reforço na resina polimérica por meio da técnica de sonificação com diferentes proporções em peso do material de reforço.
- Em termos de viabilidade econômica, caso a síntese por radiação tiver sucesso, deve-se observar os custos do processo. Em escala de produção industrial, onde os limites de quantidade ficam entre quilogramas ou até toneladas, o custo da síntese por radiação torna-se viável.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AECL - ATOMIC ENERGY OF CANADA LIMITED. Instruction Manual Gammacell220 Cobalt 60 Irradiation Unit. 6° ed, July, 1968.

ALOTHMAN Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v.5, p. 2874-2902, 2012.

AMGARTEN D. R. ***Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso.*** 2006. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química- Campinas/São Paulo.

ANOVITZ L. M.; COLE D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. **Mineralogical Society of America**, v. 80, p. 61-164, 2015.

ANUNZIATA O. A.; BELTRAMONE A. R.; MARTÍNEZ M. L.; BELON L. L. Synthesis and Characterization of SBA-3, SBA-15 and SBA-1 Nanostructured Catalytic Materials. **Elsevier– Journal of Colloid and Interface Science**, p. 184-190, 2007.

ARAÚJO A. S.; QUINTELLA S. A.; COUTINHO A. C. S. L. S. Synthesis Monitoring of SBA-15 Nanostructured Materials; **Springer Science**, 2009.

AUGUSTSSON C. NM Epoxy, **Handbook**, 3°Ed., 2004.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS: Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. **ASTM-D792-98**, 1998.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM-D638-99**, 1999.

AZIMOV F.; MARKOVA I.; STEFANOVA V.; SHARIPOV K. H. Synthesis and Characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 Nanoporous Materials for DME Catalysts. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, p. 333-340, 2012.

BARBOSA F. M. ***Propriedades do Sistema Epoxídico DGEBA/TETA Modificado com Fibras Naturais de Bagaço de Cana-de-Açúcar.*** 2010. p. 77, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira – SP.

BESSA M. L. T. ***Estudo da Dispersão e Adesão de Micropartículas de Diamante em Formulação de Compósitos Epoxídicos.*** 2017. p. 86. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes – RJ.

BJÖRK E. M. ***Mesoporous Building Blocks – Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Particles and Films***. 2013. p. 82. Dissertação (Mestrado em Materiais Nanoestruturados) Linköping University, Sweden.

CALLISTER W. D. Jr. *Materials Science and Engineering – An Introduction*; 7^o Ed., 2007.

CANEPELE C. D. G. ***Síntese de materiais mesoporosos com arranjo hexagonal ordenado de poros, modificados com grupos orgânicos de interesse***. 2015. p. 78. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CANEVAROLO S. V. Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora Artliber; 2004.

CARBAS R. J. C.; SILVA L. F. M.; MARQUES E. A. S.; LOPES A. M. Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives. **The Journal of Adhesion**, 90, p. 104–119, 2014.

Catálogo Huntsman Advance Materials: High Performance Components – Araldite /Aradur. Disponível em: [www.huntsman.com > advanced materials > global](http://www.huntsman.com/advanced-materials/global)

CHAWLA K. K. *Composite Materials – Science and Engineering*. Springer 3^o Ed.; 2011.

CHMIELEWSKI A. G. International Atomic Energy Agency. *Gamma Irradiators For Radiation Processing*; Vienna, Austria

CORCIONE C. E.; FREULI F.; FRIGIONE M. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness. **Materials**, v.7, p. 6832-6842, 2014.

CORIOLO A. C. F.; BARBOSA A. M. A.; LIMA A. F.; MELO P. M. G.; ARUJO A. S. Aplicações Ambientais de Zeólitas na Indústria do Petróleo. **RunPetro – Revista Eletrônica de Petróleo e Gás**, n.2, p. 9-18, 2015.

COSTA L. M.; REZENDE M. C.; PARDINI L. C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999.

FAGERLUND G. Determination of Specific Surface by the BET Method. **Materiaux Et Construction**, vol. 6, n°33, 1973.

FENG JIU J.; FREDRICKSON H. G. STUCKY G. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with periodic 50-300 Angstrom Pores. **Science**, 2008.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. P. B. Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso SBA-15 obtido com Diferentes Condições de Síntese. **Rev. Virtual Quim.**, p.1855-1864, 2016.

FILHA V. L. S. A. **Sílica Mesoporosa SBA-15 Modificadas com Aminas Cíclicas - Síntese, Caracterização e Adsorção de Cátions**. 2011, p. 161. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FRÖBA M. et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angew. Chem.Inst.**, p. 3216-3251, 2006.

GOMES E. L. Peneiras Moleculares Mesoporosas: Síntese e Aplicações; **ResearchGate**, 2011.

GONZÁLEZ M. G.; CABANELAS J. C.; BASELGA J. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake- Infrared Spectroscopy – **Materials Science**, 2012.

IZIDORO J. C. **Síntese e Caracterização de Zeólita Pura obtida a partir de Cinzas Volantes de Carvão**. 2013. p. 148 Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Universidade de São Paulo.

JOHANSSOM M. E. **Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica**. 2010. p. 79. Tese (Doutorado em Materiais Nanoestruturados) Linköping University, Sweden.

JOSE J. P.; MALHOTRA S. K.; THOMAS S., JOSEPH K.; GODAK K.; SREEKALA M. S. Part I – Introduction to Polymers composites - Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities. **Polymer Composites**, v. 1; 1^o ed., 2012.

KOH M. H.; AZAMAN S. A. H.; HAMEED B. H.; MOHD DIN A. T. Surface Morphology and Physicochemical Properties of Ordered Mesoporous Silica SBA-15 Synthesized at Low Temperature. **Materials Science and Engineering**, p. 206 ,2017.

LIU R. et al. Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesostructured Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas. **Jacs Articles**, 2006.

LOOS M. R.; COELHO L. A. F.; PEZZIN S. H.; AMICO S. C. The Effect of Acetone Addition on the Properties of Epoxy. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 1, p. 76-80, 2008.

MAGALHÃES G. O.; RIBEIRO J. O. N.; VASCONCELOS D. C. L.; VASCONCELOS W. L. Production of Pure Granules of Sba-15 Mesoporous Silica. **Materials Research**, 2018.

MARINUCCI G. **Materiais Compósitos e Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. Artliber 2011.

MATOS J. R. et al. Toward the Synthesis of Extra-Large-Pore MCM-41 Analogues. **Chemical Materials**, p. 1726-1731, 2001.

MEYNEN P. Cool; VANSANT E. F. Verified Syntheses of Mesoporous Materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, 125, p.170–223, 2009.

NASCIMENTO R. F.; LIMA A. C. A.; VIDAL C. B.; MELO D. Q.; RAULINO G. S. C. Adsorção – Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. **Imprensa Universitária**; Fortaleza; 2014.

O'DONNELL, J.H., SANGSTER,D.F. **Principles of radiationchemistry**. London: Edward Arnold Publishers, p. 8-21, 1970.

OSUMI Y. **One-Part Epoxy Resin- Adhesive laboratory R&D Laboratory**; Japan; 1987.

PARASHAR V.; NARULA A. K. Synthesis and Characterization of DGEBA Epoxy and Novolac Epoxy Blends and Studies on their Curing and Mechanical Behavior.**ResearchPaper - Know Res.**, p. 30-36, 2015.

RODRIGUES V. M. **Simulação Computacional de um Sistema de Refrigeração de Adsorção Acionado por Gases Quentes de Exaustão**. 2013. p. 129. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Unicamp, Campinas.

SALIMIAN S.; ZADHOUSH A.; MOHAMMADI A. A Review on New Mesostructured Composite Materials: Part 1. Synthesis of Polymers-Mesoporous Silica Nanocomposites.**Journal of Reinforced Plastic & Composites**, v. 37(7),p. 441- 459, 2018.

SANTOS S. M. L.; NOGUEIRA K. A. B.; GAMA M. S.; LIMA J. D. F.; SILVA JUNIOR I. J.; AZEVEDO D. C. S. Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Silica (SBA-15 and SBA-16) for Adsorption of Biomolecules – **Microporous and Mesoporous Materials**. Elsevier p.284-292, 2013.

SCHWANKE A. J.; PERGHER S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization. **Erechim**, v.36, p. 113 -125, 2012.

SENA F. C. **Síntese de Peneira Molecular Mesoporosa Al-SBA-15 por Diferentes Rotas**.2012. p. 56. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

SHIGENO T.; **Synthesis of Mesoporous Silica Derived from Layered Sodium Disilicates**. 2004. p. 155. Tese (Doutorado) Waseda University.

SHAI Y. ATR-FTIR Studies in Pore Forming and Membrane Induced Fusion Peptides. **BiochimicaetBiophysicaActa**, p. 2306–2313, 2013.

SHIRUDE S. R.; SHAMBHARKAR S. Y.; BHOSALE H. B.; PATIL V. U.; PATIL A. G. A Survey on Epoxy Resin. **International Journal of Innovative Research in Science – Engineering and Technology**, v. 6, 2017.

SILVA M. W. **Compósitos Resina Epóxi/Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas**. 2009. p. 124. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Comissão Nacional de Energia Nuclear.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3.ed., p. 90, 1979a.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3.ed., p. 93-94, 1979b.

SMITH B. P.; Lee P. E. A Description of ^{60}Co Gamma Irradiation Facilities in the Radiation Biology and Health Physics Branch and Description des installations d'irradiation gamma au ^{60}Co de Radiobiologie et Radioprotection. **AECL and EACL**, v. 28, nº19, p. 33, 1996.

YANAGISAWA T.; SHIMIZU T., KURODA K., KATO C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 3, p. 988-992, 1990.

TEXEIRA V. G.; COUTINHO F. M. B.; GOMES A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas a Base de Divinilbenzeno. **Quim. Nova**, v. 24; nº 6; p. 808 – 818, 2001.

THIELEMANN P. J. et. al. Pore Structure and Surface Area of Silica SBA-15: Influence of Washing and Scale-up. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 2011.

VARTULI, J. C. et. al. Molecular Sieves. **Springer-Verlag**, v. 1, p 97, 1998.

VINU A.; MORI T.; ARIGA K. New Families of Mesoporous Materials. **Elsevier – Science and Technology of Advanced Materials**, p. 753-771, 2006.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. **Editora Mestre Jou**, p. 529-530, 1979.

WEI L.; HU N.; ZHANG Y. Synthesis of Polymer-Mesoporous Silica Nanocomposites. **Materials**, p. 4066 - 4079, 2010.

XIANGLING, J.; HAMPSEY J. E.; HU Q.; HE J. YANG Z.; LU Y. Mesoporous Silica-Reinforced Polymer Nanocomposites. **Chemical Materials**, v.15, p. 3656-3662. 2003.

YOSHIMURA E. M. Física Das Radiações: Interação da Radiação com a Matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**; p. 57-67, 2009.

WENG W. H.; CHANG C. C.; CHEN H. Epoxy-silica Hybrid Materials Synthesized via Sol-gel Process. **Composite Interfaces**, v. 11, p. 631–641; 2005.

YOSHIMURA E. M.; Física Das Radiações: Interação da Radiação com a Matéria Radiation Physics: Interaction of Radiation with Matter; **Revista Brasileira de Física Médica**; São Paulo- Brasil; 57-67; 2009.

WENG W. H.; CHANG C. C.; CHEN H.; Epoxy-silica hybrid materials Synthesized via Sol-gel Process; **Composite Interfaces**, Vol. 11, No. 8-9, pp. 631–641; 2005.

WETZEL, B. et al. Epoxynanocomposites – Fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v.73, n.16, p.2375-2398, nov. 2006.

ZHAO D.; YANG P.; HUO Q.; CHMELKA B.; STUCKY G. D. Topological Construction of Mesoporous Materials. **Solid States & Materials Science**, vol.3, p. 111-121; 1998.

ANEXOS

ANEXO I – Certificado de Análise da Resina Epóxi GY260

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Certificado de Análise

conforme ISO 10474 3.1.B

Produto: 003490308 ARALDITE GY 260 BR 240KG B1
 Lote: ALH0088400
 O.P/Batch Number: 8078184
 Data de Validade: 03/2024

<u>Descrição do Teste</u>	<u>Método</u>	<u>Resultado</u>	<u>Unid</u>	<u>Especificação</u>	
				<u>Min</u>	<u>Max</u>
Aspecto	VISUAL 00	LÍQUIDO LÍMPIDO, SEM IMPUREZAS	-	LÍQUIDO LÍMPIDO, SEM IMPUREZAS	
Viscosidade dinâmica, 25°C	PM 6-1/85 00	13438.00	mPa.s	11000.00	16000.00
Índice epóxi	PM 88-2/83 00	5.42	Eq/kg	5.10	5.49
Cor Gardner	ISO 4630-2 00	0.200	-	0.000	3.000

Químico Responsável: Claudio de Sá Martins - 04237553 - 4ª região

Certificamos que o material indicado foi inspecionado e testado em nossos laboratórios de acordo com o sistema de qualidade Huntsman

Os resultados dos testes e dados acima foram realizados em exames de amostras após conclusão de processo de fabricação e durante a descarga do produto. Este documento foi gerado automaticamente de nossa base de dados da qualidade e não requer assinatura

ANEXO II -Certificado de Análise do Endurecedor HY2918.

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Certificado de Análise

conforme ISO 10474 3.1.B

Av Prof. Vicente Rao, 90
CEP 04706-900 São Paulo - SP
Telefone: 0800 17 0850**MAXEPOXI IND.L.E COMERCIAL LTDA**

RUA PLACIDO VIEIRA, 420

SAO PAULO - SP

CEP: 04754-080

1.00

Produto: 001018808 ARADUR HY 2918 BR 220KG B1

Nota Fiscal: 51477

Lote: ALH0137000

O.P/Batch Number: 10156000

Data de Validade: 03/2021

<u>Descrição do Teste</u>	<u>Método</u>	<u>Resultado</u>	<u>Unid</u>	<u>Especificação</u>	
				<u>Min</u>	<u>Max</u>
ÁCIDO LIVRE	PM 57-1/83 00	0.15	%	0.00	1.00
ASPECTO	VISUAL 00	LIQ.LIMPIDO AMARELO CLARO A CASTANHO	-	LIQ.LIMPIDO AMARELO CLARO A CASTANHO	
INDICE DE COR (GARDNER)	PM 27-1/83 00	2.00	-	0.00	5.00
TEOR DE ANIDRIDO	PM 57-1/83 00	98.90	%	92.00	100.00
VISCOSIDADE A 25°C.(HOEPLER)	PM 6-1/85 00	46.20	mPa.s	30.00	70.00

São Paulo, 07 de August de 2018

Químico Responsável: Claudio de Sá Martins - 04237553 - 4ª região

Certificamos que o material indicado foi inspecionado e testado em nossos laboratórios de acordo com o sistema de qualidade Huntsman

Os resultados dos testes e dados acima foram realizados em exames de amostras após conclusão de processo de fabricação e durante a descarga do produto. Este documento foi gerado automaticamente de nossa base de dados da qualidade e não requer assinatura

ANEXO III – Informações Técnicas do Acelerador DY062.

SAFETY DATA SHEET according to applicable EC directive
Ident-No: ACCELERATOR DY 062				
Version 1 Revision Date 21.12.2005		Print Date 23.12.2005		
1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING				
Product information				
Trade name	:	ACCELERATOR DY 062		
Use	:	Component used for the manufacture of electrical insulation parts		
Company	:	Huntsman Advanced Materials (Europe)BVBA Everslaan 45 3078 Everberg / Belgium		
Telephone	:	+41619661599		
Telefax	:	+41619661589		
Emergency telephone number	:	+41 61 966 40 00 (in France ORFILA : +33(0)145425959)		
2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS				
Chemical nature				
Tertiary amine substance				
CAS-No.	:	103-83-3		
EINECS-NR.	:	203-149-1		
Hazardous components				
Chemical Name	CAS-No.	Symbol(s)	R-pharse(s)	Concentration [%]
benzyltrimethylamine EC-No.: 203-149-1	103-83-3	C	R10 R20/21/22 R34 R52/53	<= 100.00
3. HAZARDS IDENTIFICATION				
Flammable Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed. Causes burns. Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.				
4. FIRST AID MEASURES				
Inhalation	:	Move to fresh air. If symptoms persist, call a physician.		
Eye contact	:	Rinse immediately with plenty of water for at least 15 minutes. If eye irritation persists, consult a specialist.		
Skin contact	:	Wash off with soap and plenty of water. If skin irritation persists, call a physician.		
Ingestion	:	Immediately give plenty of water (if possible charcoal slurry). If a person vomits when lying on his back, place him in the recovery position. Oxygen or artificial respiration if needed.		
1/7				

SAFETY DATA SHEET
according to applicable EC directive

HUNTSMAN

Ident-No: ACCELERATOR DY 062

Version 1
Revision Date 21.12.2005

Print Date 23.12.2005

Do not induce vomiting.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

- Special protective equipment for fire-fighters : Wear self-contained breathing apparatus and protective suit.
Further information : Burning produces obnoxious and toxic fumes.
Carbon oxides.
Nitrogen oxides.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

- Personal precautions : Keep away from sources of ignition - No smoking.
Avoid contact with skin, eyes and clothing.
Do not breathe vapours/dust.
Environmental precautions : Prevent product from entering drains.
Do not contaminate surface water.
Avoid subsoil penetration.
Methods for cleaning up : Soak up with inert absorbent material and dispose of as hazardous waste.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling

- Advice on safe handling : Provide sufficient air exchange and/or exhaust in work rooms.
Keep away from sources of ignition - No smoking.
Handle and open container with care.

Storage

- Further information on storage conditions : Keep away from food, drink and animal feeding stuffs.
Store in original container.
Store in cool place.
Keep at temperatures between 2 and 40°C.

- Storage hazard class : Storage class 8, Corrosive substances
Huntsman Advanced Materials

SAFETY DATA SHEET
according to applicable EC directive

HUNTSMAN

Ident-No: ACCELERATOR DY 062

Version 1
Revision Date 21.12.2005

Print Date 23.12.2005

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Components with workplace control parameters

Components	CAS-No.	Control parameters	Update	Basis
------------	---------	--------------------	--------	-------

Personal protective equipment

- Respiratory protection : In case of insufficient ventilation wear suitable respiratory equipment.
Filter type AX-P2 (organic vapours, particles)
- Eye protection : Tightly fitting safety goggles.
Face-shield.
- Hand protection : Material of gloves for long term application (BTT>480 min):
Butyl rubber
Ethyl Vinyl Alcohol Laminate (EVAL)
Material of gloves for short term/splash application (10 min<BTT<480 min):
Nitrile rubber
Use gloves approved to relevant standards e.g. EN 374 (Europe), F739 (US).
Suitability and durability of a glove is dependent on usage, e.g. frequency and duration of contact, chemical resistance of glove material and dexterity. Always seek advice from glove suppliers.
Additional information can be found for instance at www.gisbau.de
- Skin and body protection : Protective suit.
Safety shoes.
- Protective measures : Keep away from sources of ignition - No smoking.
Avoid contact with skin, eyes and clothing.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

- Form : liquid
- Colour : colourless
- Odour : slight
- pH : approx.10
at (20 °C)
1:1 in water
- Boiling point : 180 °C
- Thermal decomposition : > 200 °C
- Flash point : 58 °C

SAFETY DATA SHEET
according to applicable EC directive

HUNTSMAN

Ident-No: ACCELERATOR DY 062

Version 1
Revision Date 21.12.2005

Print Date 23.12.2005

Method: closed cup

Vapour pressure : approx.150 Pa
at 20 °C

Density : 0.9 g/cm³
at 20 °C

Water solubility : 12 g/l
at 20 °C

Miscibility with water : immiscible

Viscosity, dynamic : 10 mPa.s
at 25 °C

10. STABILITY AND REACTIVITY

Conditions to avoid : Note: Take necessary action to avoid static electricity discharge.

Materials to avoid : Strong acids and strong bases.
Strong oxidizing agents.

Hazardous decomposition products : Carbon oxides.

Nitrogen oxides. Burning produces obnoxious and toxic fumes.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute oral toxicity : LD50 rat
Dose: 350 mg/kg

Eye irritation : Corrosive
rabbit

Skin irritation : Corrosive
rabbit
dermal

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicity effects

Further information on ecology

Additional ecological information : Avoid subsoil penetration.
Prevent product from entering drains.
Do not contaminate surface water.

ANEXO IV – Formulação e Ciclo de Cura de Sistemas Epóxi para Compósitos

MAXEPOXI
FONE: 11 - 56415608

distribuidor autorizado

HUNTSMAN
Enriching lives through innovation

Sistemas epoxi para Compósitos; FILAMENT WINDING - PULTURSÃO - LAMINADOS ELÉTRICOS

SISTEMA	CARACTERÍSTICAS	Tg ° C	PROPORÇÃO Em peso	POTE LIFE Minutos	CONDIÇÕES DE CURA
ARALDITE LY 1568 ARADUR 3489	Sistema de baixa viscosidade, alto pote life, utilizado no processo de Infusão. PÁS EÓLICAS	76 - 79	100 pp / 28 pp	850 - 950	4hs a 80 °C
ARALDITE GY 260 (LY 1556 / Y 750) ARADUR 42	Sistema de baixa viscosidade, para processos de Laminação, RTM, Filament Winding e Pultusão.	130	100 pp / 23 pp	2 a 3 hs	2hs a 80 °C 2hs a 100 °C
ARALDITE LY 1564 BR ARADUR 2954	Sistema de baixa viscosidade, para processos de Laminação, RTM, Filament Winding e Pultusão.	140	100 pp / 35 pp	480 - 600	4hs a 80 °C
ARALDITE GY 260 (LY 1556 / MY 750) ARADUR HY 2918 ACELERADOR DY 070 OU DY 062	Sistema de média viscosidade, utilizado para processos de Filament Winding e Pultusão.	155	100 pp 85 a 90pp 0,5 a 2,0 %	48 hs para 100 gramas de mistura	4hs a 80 °C + 4hs a 120 °C
ARALDITE GY 260 (LY 1556 / MY 750) ARADUR 906 ACELERADOR DY 070 OU DY 062	Sistema de média viscosidade, utilizado para processos de Filament Winding e Pultusão.	170	100 pp 80 pp 2,00%	3 a 4 hs a 60 °C 10 minutos a 120	2hs a 150 °C + 1hs a 180 °C
REN LAM LY 5210 REN HY 5211 Slow REN HY 5212 Fast	Sistema epoxy liquido utilizado em: Hand Lay Up - Filament Winding - Infusion Indicado para fabricação de Moldes resistente a calor. Sistema de Alto Tg 200°C	200	100pp/40pp	Slow = 24 hs Fast = 12 hs	24hs a 25°C + 2hs:80/100/120/ 140/160/180 + 12hs a 200°C
ARALDITE LY 1564 BR XB 3473 HARDENER	Sistema de baixa viscosidade, utilizado em processos de Filament Winding, alta dureza shore.	185	100 pp / 25 pp	28 hs	2 hs a 120 °C + 4 h a 180 °C
ARALDITE GY 260 (LY 1556) XB 3473 HARDENER	Sistema de média viscosidade, utilizado em processos de Filament Winding, alta dureza shore.	195	100 pp / 23 pp	32 hs	2 hs a 120 °C + 2 h a 160 °C + 2 hs a 200 °C + 4 hs a 220 °C.
ARALDITE MY 0510 ARADUR 5200	Sistema Epoxi Multifuncional de baixa viscosidade, utilizado em processos de Filament Winding e Pultusão.	250	100 pp / 45 pp	94 min. a 120 °C	2 hs a 150 °C + 2 h a 200 °C.
ARALDITE MY 720 ARADUR 976-1	Sistema de baixa viscosidade, utilizado para a produção de Pré-Pegs. 230°C de Tg.	230	100 pp / 44 pp	Gel time = 46 minutos a 160	1/2 h a 80 °C + 1/2 h a 100 °C + 1 h e 1/2 a 150°C + 2 hs a 177 °C.
ARALDITE LY 5310 ARADUR 5194	Sistema Epoxi para Compósitos de Fibra Natural (SISAL - COCO - JUTA)	N/A	100 pp / 22 pp	30 a 60 seg. a 140°C	Tempo de pressão = 60 seg a 140 °C.
ARALDITE LY 1564 REN HY 150	Sistema de baixa viscosidade, utilizado para a produção de Moldes Laminados.	150	100 pp / 15 pp	70 minutos	24hs a 25°C + 2hs a 70°C + 2hs a 90°C + 2hs a 120°C + 15 hs a 150°C
ARALDITE LY 1316-2 BR REN HY 150	Sistema de baixa viscosidade, utilizado para a produção de Moldes Laminados.	150	100 pp / 18pp	80 minutos	24hs a 25°C + 2hs a 70°C + 2hs a 90°C + 2hs a 120°C + 15 hs a 150°C
MAXEPOXI INDL COML LTDA Rua Plácido Vieira, 420 São Amaro 04754 -080 - São Paulo - SP Tel. 11 56415608 www.maxepoxi.com.br		Esta tabela é um resumo da nossa linha de produtos, para uma melhor orientação, consulte antes nosso departamento técnico.			

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**