

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

ANA YENNY MOLLEPAZA TITO

**Estudo do comportamento higrotérmico de nanocompósitos de resina epóxi contendo
celulose microfibrilada**

São Carlos

2022

ANA YENNY MOLLEPAZA TITO

**Estudo do comportamento higrotérmico de nanocompósitos de resina epóxi contendo
celulose microfibrilada**

Versão Corrigida

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
programa de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Ciências**

**Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Tarpani.

SÃO CARLOS

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M532e Molleapaza Tito, Ana Yenny
Estudo do comportamento higratérmico de
nanocompósitos de resina epóxi contendo celulose
microfibrilada / Ana Yenny Molleapaza Tito; orientador
Jose Ricardo Tarpani. São Carlos, 2022.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2022.

1. resina epóxi. 2. celulose microfibrilada. 3.
degradação higratérmica. 4. nanocompósitos. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **ANA YENNY MOLLEPAZA TITO**.

Título da dissertação: "Estudo do comportamento higrotérmico de materiais nanocompósitos de resina epóxi com a adição de celulose microfibrilada".

Data da defesa: 11/11/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **José Ricardo Tarpani**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

APROVADA

Profa. Associada **Jane Maria Faulstich de Paiva**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Associado **Álvaro José dos Santos Neto**
(Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus por guiar cada um dos meus passos. A minha mãe Leonarda e meu pai Marcelino, a minha família toda por ser parte do meu desenvolvimento dia a dia meu avô Julian Tito, minha avó Juana Cari, minhas tias Beatriz, Patrícia, Olga e Angelica, meu tios Elmer, Miguel, Cesar, Raul e Edwin; meus primos que são como irmãos Cyntia, Sofia, Diana, Jordan e Diana e para finalizar para uma pessoa especial que ficou do meu lado durante o meu mestrado ensinando-me, acompanhando-me e apoiando-me constantemente, meu namorado Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a meu orientador Prof. José Ricardo Tarpani, pela orientação, oportunidade e confiança. A Dra. Alessandra Cristina Soares Pozzi, pela sua disponibilidade e paciência, Prof. Marcelo Aparecido Chinelatto pela sua orientação.

A minha amiga Thays Barreto que me ajudou imensamente desde o início do mestrado com as suas recomendações e apoio incondicional. Francisco, colega do GECOM, pela sua orientação no momento de preparação de amostras, a Raira pela sua orientação constante.

Agradeço aos técnicos do departamento de Materiais João Jerônimo, Denílson Kleber, Douglas Geovanni e Ricardo Gomes pela sua disponibilidade e por ter me permitido usar e ensinar o funcionamento de cada equipamento.

Agradeço ao técnico Geraldo do IFSC, pelo apoio durante a realização da análise térmica e pela disponibilidade de nitrogênio líquido.

Ao pessoal administrativo Victor Luiz, Mauro Fernando e Priscila.

Ao projeto FAPESP, por me permitir desenvolver este estudo baseado no uso da celulose microfibrilada.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

*Uma longa viagem de mil milhas
inicia-se com o movimento de um pé
Lao- Tsé*

RESUMO

TITO. Ana.Y.M. **Estudo do comportamento higrotérmico de nanocompósitos de resina epóxi contendo celulose microfibrilada.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Neste estudo, nanocompósitos de resina epóxi foram manufaturados com diferentes conteúdos de celulose microfibrilada fornecida na forma aquosa, nas concentrações mássicas de 0,5%, 0,75% e 1%. Empregou-se na síntese deles dois distintos solventes, quais sejam, acetona e álcool isopropílico com o objetivo de melhor dispersar a celulose e evitar os efeitos nocivos da água na cura da resina. Os materiais foram imersos em água aquecida por um período de seis meses de modo a promover o envelhecimento higrotérmico e afetar suas propriedades físico-químicas. Ensaio e análises por gravimetria, espectroscopia do infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e dureza Vickers foram conduzidos para avaliar o efeito do teor de celulose no comportamento de degradação dos nanocompósitos de matriz epóxi, assim como para revelar os mecanismos operantes. Verificou-se que o emprego de acetona como solvente é mais adequado que o álcool isopropílico na manutenção das propriedades originais dos nanocompósitos, o que foi particularmente verdadeiro para um conteúdo de 0,75% de celulose microfibrilada.

Palavras chaves: resina epóxi, celulose microfibrilada, degradação higrotérmica, nanocompósitos.

ABSTRACT

TITO. Ana.Y.M. **Study of the hygrothermal behavior of epoxy resin nanocomposites containing microfibrillated cellulose.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

In this study, epoxy resin nanocomposites were manufactured with varying amounts of microfibrillated cellulose supplied in aqueous form, at mass concentrations of 0.5%, 0.75%, and 1%. Two different solvents, acetone and isopropyl alcohol, were used in their synthesis with the goal of better dispersing the cellulose and avoiding the harmful effects of water on resin curing. For six months, the materials were immersed in hot water to promote hygrothermal aging and affect their physicochemical properties. Gravimetry, infrared spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and Vickers hardness tests were performed to assess the effect of cellulose content on the degradation behavior of epoxy matrix nanocomposites and to uncover the operative mechanisms. It was discovered that using acetone as a solvent is more suitable than using isopropyl alcohol in maintaining the original properties of the nanocomposites, which was especially true for a 0.75 % microfibrillated cellulose content.

Keywords: epoxy resin, microfibrillated cellulose, hygrothermal degradation, nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de blocos da revisão bibliográfica	25
Figura 2 – Detalhes da molécula da estrutura de fibras celulósicas com ênfase na MFC.....	26
Figura 3 - Estrutura química da resina epóxídica do tipo DGEBA.	27
Figura 4 - Fluxograma de atividades da parte experimental deste trabalho	33
Figura 5 - Balança analítica de alta precisão SHIMADZU de 0,00001g.	37
Figura 6 - FTIR <i>Spectrometer Spectrum</i> 100 Perkin Elmer	39
Figura 7 - Características de uma curva TGA de uma reação de decomposição térmica numa única etapa.	40
Figura 8 - Apresentação de uma curva DSC.	41
Figura 9 - TA Instruments modelo DSC 2910	41
Figura 10 - Teste de dureza Vickers	42
Figura 11 - Durômetro Vickers	43
Figura 12 - Equipamento FEG Jeol modelo JSM -7200F	44
Figura 13 - Curvas gravimétricas para a) amostras manufaturas com AC e b) amostras manufaturadas com IA.....	45
Figura 14 - FTIR das amostras manufaturas sem MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.	49
Figura 15 – FTIR dos nanocompósitos manufaturados com AC e MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e b) envelhecida.	54
Figura 16 - FTIR dos nanocompósitos manufaturados com IA e MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e b) envelhecida.	59
Figura 17 – Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.	64
Figura 18 - Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura e amostras manufaturas com AC e MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.	67
Figura 19 - Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura e amostras manufaturas com IA e MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.	70

Figura 20 - Curvas DSC da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	73
Figura 21 - Gráficos DSC da resina EPX e das amostras manufaturadas com AC nas condições (a) não envelhecida e b) envelhecida	74
Figura 22 - Curvas DSC da resina EPX e das amostras manufaturadas com IA nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	76
Figura 23 - Efeito do solvente orgânico polar na dureza Vickers da resina EPX, nas condições não envelhecida e envelhecida.....	78
Figura 24 – Valores da dureza Vickers da resina EPX.Pura, e com a adição de AC e dos correspondentes nanocompósitos com MFC em várias concentrações, nas condições não envelhecida e envelhecida.....	80
Figura 25 - Valores da dureza Vickers da resina EPX.Pura, e com a adição de IA e dos correspondentes nanocompósitos com MFC em várias concentrações, nas condições não envelhecida e envelhecida.....	82
Figura 26 - Imagens MEV da resina da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC na condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	84
Figura 27 - Imagens MEV – X5000 da resina EPX.Pura e nanocompósitos manufaturados com AC na condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida	86
Figura 28 - Imagens MEV – X5000 da resina EPX.Pura e nanocompósitos manufaturados com IA na condição de (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais usados neste trabalho.....	34
Tabela 2 - Dados técnicos da resina epóxi utilizada neste trabalho.	34
Tabela 3 - Valores de deslocamentos das bandas das amostras manufaturas sem MFC dos espectros da resina EPX.Pura e da resina EPX/solvente (AC e IA) /0,00% MFC para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida	50
Tabela 4 - Valores de deslocamentos das amostras manufaturadas com AC e com MFC para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	55
Tabela 5 - Valores de deslocamentos das amostras manufaturadas com IA e com MFC para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.....	60
Tabela 6 – Valores numéricos obtidos das Curvas e a sua derivada da resina EPX. Pura e com adição de AC e IA nas condições: (a) não envelhecida e (b) envelhecida obtida da 17.	65
Tabela 7 - Valores numéricos das curvas (TGA) e da sua derivada (DTG) obtidas da 18.	68
Tabela 8 - Valores numéricos das Curvas (TGA) e da sua derivada (DTG) obtidas da 19	71

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AC	Acetona
IA	Álcool Isopropílico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
MFC	Celulose Microfibrilada
CNFs	Nanofibras de celulose
CPFC	Compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono
CPFV	Compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DDS	Amina aromática 4,4'-diamino difenil sulfona
DETA	Amina alifática dietileno
DGEBA	Diglicidil éter do bisfenol A
EPX	Epóxi
EPX/AC	Resina epóxi com adição de Acetona
EPX/IA	Resina epóxi com adição de Álcool isopropílico
EPX	Resina epóxi pura
EPC	Epicloridrina
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por Transformadas de Fourier
GECOM	Grupo de Materiais Compósitos Engenheirados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR	Microscopia Óptica de reflexão
PPD	Diamina de Polióxido de propileno
TETA	Amina alifática trietileno
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria

SUMÁRIO

1	<u>MOTIVAÇÃO DO TRABALHO</u>	23
1.1	OBJETIVO GERAL	24
1.2	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	24
2	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	25
2.1	CELULOSE MICROFIBRILADA - MFC	25
A)	FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE MICROFIBRILADA (MFC)	26
2.2	RESINA EPÓXI (EPX)	27
A)	EFEITO DO SOLVENTE NA RESINA EPÓXI	28
B)	EFEITO DA CELULOSE NA RESINA EPÓXI	29
2.3	DEGRADAÇÃO (ENVELHECIMENTO) DA RESINA EPX/CELULOSE	30
A)	DEGRADAÇÃO DA RESINA EPÓXI	30
B)	DEGRADAÇÃO DA RESINA EPÓXI COM CELULOSE	31
3	<u>METODOLOGIA DA PARTE EXPERIMENTAL</u>	33
3.1	ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS	34
3.2	TRATAMENTO DA MFC POR TROCA DE SOLVENTE	34
3.3	DISPERSÃO DA MFC/SOLVENTE (AC E IA) NA RESINA EPX.PURA LÍQUIDA	35
3.4	MANUFATURA DAS AMOSTRAS	35
3.5	CONDIÇÕES PARA ANÁLISE DAS AMOSTRAS E ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	36
3.5.1	CONDIÇÃO “NÃO ENVELHECIDA”	36
3.5.2	CONDIÇÃO “ENVELHECIDA” – ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	36
3.6	ANÁLISE/ ENSAIOS DAS AMOSTRAS	37
3.6.1	ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR MIR	38
3.6.2	TERMOGRAVIMETRIA -TGA	39
3.6.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	40
3.6.4	DUREZA VICKERS – HV	42
3.6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	43

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	45
4.1.1	PARA MANUFATURA COM ACETONA (AC)	46
4.1.2	PARA MANUFATURA COM ÁLCOOL ISOPROPÍLICO (IA)	46
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR NO MODO REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA - ATR.	47
4.2.1	EFEITO DO SOLVENTE AC E IA NA RESINA EPX	47
4.2.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE AC NA RESINA EPX.	52
4.2.3	EFEITO DA ADIÇÃO DA MFC COM SOLVENTE IA NA RESINA EPX.	58
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA	63
4.3.1	EFEITO DO SOLVENTE AC E IA NA RESINA EPX.PURA	63
4.3.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE AC NA RESINA EPX	66
4.3.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE IA NA RESINA EPX	69
4.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC	72
4.4.1	EFEITO DO SOLVENTE AC E IA NA RESINA EPX.PURA	72
4.4.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE AC NA RESINA EPX	74
4.4.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE IA NA RESINA EPX	76
4.5	DUREZA VICKERS - HV	77
4.5.1	EFEITO DO SOLVENTE AC E IA NA RESINA EPX.PURA NA DUREZA DA RESINA EPX	77
4.5.2	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE AC NA RESINA EPX	79
4.5.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE MFC COM SOLVENTE IA NA RESINA EPX	81
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	83
4.6.1	INFLUÊNCIA DE USO DE SOLVENTES ACETONA (AC) E ÁLCOOL ISOPROPÍLICO (IA) NA RESINA EPX	83
4.6.2	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MFC COM USO DE SOLVENTE AC NA RESINA EPX	85
4.6.3	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MFC COM USO DE SOLVENTE IA NA RESINA EPX	87
5	CONCLUSÕES	90
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS E CONTINUIDADE DO TRABALHO	92
	REFERÊNCIAS	93

<u>APÊNDICE A – PROCEDIMENTO DE EMBUTIMENTO E LIXAMENTO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ÓPTICA</u>	97
---	-----------

<u>APÊNDICE B – DADOS NUMÉRICOS DO COMPORTAMENTO HIGROTÉRMICO DAS AMOSTRAS MANUFATURAS COM ACETONA E ÁLCOOL ISOPROPÍLICO</u>	100
---	------------

<u>APENDICE C – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</u>	102
--	------------

<u>APENDICE D – TRABALHO PUBLICADO POR ESTA PESQUISA.</u>	103
--	------------

1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

A motivação deste estudo é baseada na demanda das diversas áreas da engenharia por materiais naturais, renováveis, sustentáveis, de baixo custo e otimizados quanto às suas propriedades químicas, físicas, e mecânicas em condições ótimas (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; SABA; JAWAID, 2017; SILVA *et al.*, 2009). O desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação em materiais nanocompósitos será de grande ajuda na sociedade para a escolha de um bom material. Quando a celulose microfibrilada (MFC) é dispersa na resina epóxi (EPX), o material é denominado nanocompósito polimérico devido à escala das micro nano fibrilas (CHINGA-CARRASCO, 2011).

As resinas termorrígidas encontraram um amplo desenvolvimento quanto a aplicações em diferentes indústrias como automotiva, aeroespacial, petroquímica e de energia eólica (SABA *et al.*, 2015; SEN, 2020).

Em recentes trabalhos do grupo de pesquisa Grupo de Materiais Compósitos Engenheirados da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (*Group of Engineered Composite Materials – GECOM, EESC-USP*), foi mostrado que materiais compósitos com matriz de resina epóxi (EPX) contendo celulose Microfibrilada (MFC), referidos como EPX/MFC, são materiais com características muito interessantes para satisfazer as propriedades ideais mencionadas anteriormente. Entretanto, o comportamento higrotérmico desses nanocompósitos EPX/MFC não foi completamente desvendado de modo a garantir o seu emprego seguro em aplicações que demandem estabilidade na presença de umidade (RUBO DE REZENDE, 2019; SILVA, 2019). Além disso, em outros trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa GECOM foi concluído que adicionar MFC diretamente na superfície de fibras contínuas de carbono ou vidro, com diâmetros sub-micrométricos (7 a 15 μm), por imersão em suspensão aquosa de celulose antes da infusão de resina EPX (a qual constitui a matriz do laminado compósito final), aumenta substancialmente a adesão interfacial entre fibras e matriz. Isso leva à melhoria considerável das propriedades mecânicas de compósitos com baixo custo (fibras naturais, sem tratamento) (URIBE *et al.*, 2017b, 2017a; URIBE; CARVALHO; TARPANI, 2016).

Nesse sentido, a MFC, como agente interfacial em compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de alto desempenho, produziu incrementos de tenacidade em flexão de laminados compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono (CPFC) e de compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro (CPFV) de até 37% e 98%, respectivamente.

Relativamente ao comportamento higrotérmico de compósitos reforçados com fibras naturais, este ainda deve ser profundamente estudado antes que sejam submetidos a ambientes úmidos, pois o agente fibrilar, assim como a interface com a matriz polimérica, pode prejudicar o suporte de carga estrutural ou semiestrutural. Essa determinação é importante porque a resina EPX é de natureza hidrofóbica, no entanto, a MFC é intrinsecamente hidrofílica, tornando sua interação não efetiva, embora a interface defina as propriedades físicas, químicas e mecânicas do nanocompósito (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Um dos projetos desenvolvidos no GECOM consiste em juntar simultaneamente as duas abordagens polímero reforçado com fibra de carbono (CPFC) com polímero reforçado com fibra de vidro (CPFV) para manufatura de um compósito mais complexo denominado laminado hierárquico ou multiescala onde a MFC será integrada na massa da resina EPX como na superfície das fibras (fibra de vidro e carbono) (URIBE *et al.*, 2017b, 2017a; URIBE; CARVALHO; TARPANI, 2016). Entretanto, em aplicações reais é fundamental conhecer o comportamento do material quando submetido em condições de umidade para conhecer sua influência nas propriedades do material. Baseado nisso na sequência é enunciado o objetivo deste trabalho.

1.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento higrotérmico de nanocompósitos da resina epóxi (EPX) com a adição da celulose microfibrilada (MFC). As amostras usam dois tipos de solventes, acetona (AC) e álcool isopropílico (IA) com diferentes concentrações de MFC (0,5%; 0,75%; 1,00%) para comparar com a resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC), EPX/IA/0,00%MFC).

1.2 Organização da dissertação

O trabalho está dividido nos seguintes capítulos.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica de estudos focada na celulose microfibrilada, resina epóxi, degradação (envelhecimento) da resina epóxi e da MFC.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia da parte experimental.

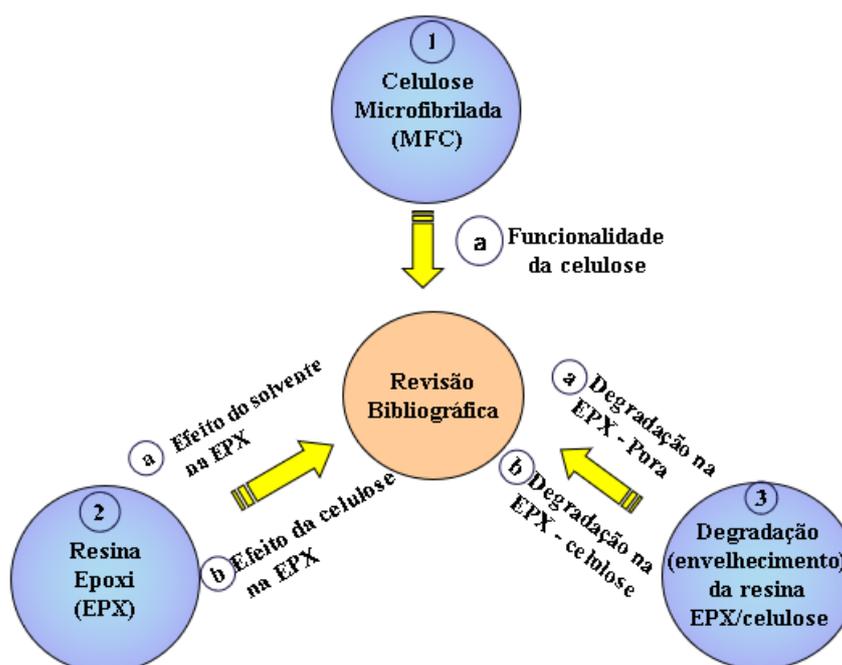
No capítulo 4 são mostrados os resultados e a discussão dos ensaios e análises realizados e no capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho.

No próximo capítulo é detalhado a revisão bibliográfica dos principais trabalhos realizados relacionados com esta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o objetivo da pesquisa é avaliar o comportamento higrotérmico (envelhecimento) de nanocompósitos de epóxi com celulose microfibrilada foi feito um levantamento bibliográfico focando em três tópicos principais: (1) Celulose microfibrilada “MFC”, (2) resina epóxi “EPX” e (3) degradação da resina EPX /celulose. No caso da MFC é estudada a sua funcionalidade, no caso da resina epóxi é estudado o efeito de solventes na cura da resina e efeito da celulose na resina epóxi. No caso da degradação da resina EPX/celulose e estudada a degradação da resina EPX Pura (sem adição de solvente) e a degradação do compósito EPX/celulose. Todos estes tópicos podem ser visualizados na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de blocos da revisão bibliográfica



Fonte: Elaborada pela autora.

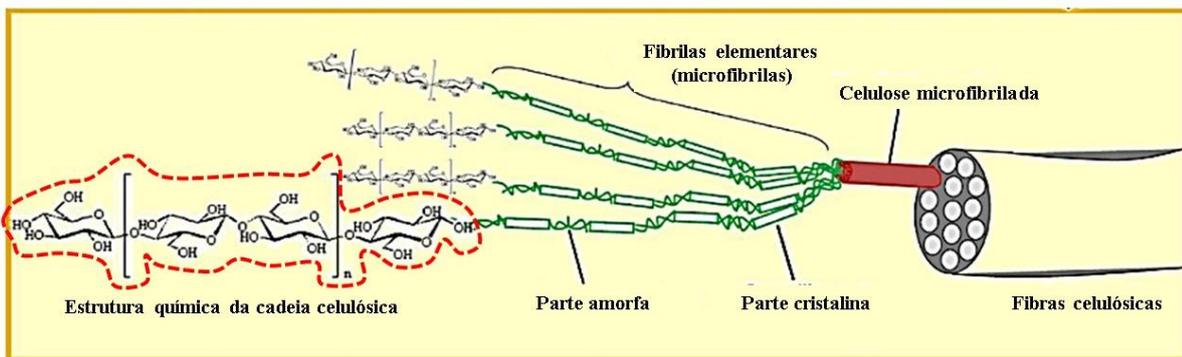
2.1 Celulose microfibrilada - MFC

Na natureza existe grande quantidade de celulose que caracteriza-se por ser biodegradável e baixo custo. Por esse motivo sua combinação com diversos polímeros é atraente para diversas aplicações. A partir da celulose e com alguns processos físico-químicos, obtém-se a celulose microfibrila (MFC) que é um composto com ótimas propriedades mecânicas e térmicas. As

MFC podem ser erroneamente associadas à presença exclusiva de fibrilas, porém de acordo com evidências da literatura, a caracterização da MFC pode ser composta de nanofibrilas, bem como fragmentos de fibras, fibrilas finas e fibras (CHINGA-CARRASCO, 2011; LAVOINE *et al.*, 2012).

O número de grupos hidroxila que é um grupo funcional da MFC, mostrada na Figura 2, indica que há possibilidade da interação com outros materiais como a resina epóxi. Entretanto, uma limitante é o alto consumo de energia no processo de obtenção da MFC.

Figura 2 – Detalhes da molécula da estrutura de fibras celulósicas com ênfase na MFC



Fonte: Adaptada de (LAVOINE *et al.*, 2012)

No trabalho desenvolvido em (KANGAS *et al.*, 2014) são avaliados alguns métodos de caracterização de propriedades físicas e químicas da celulose fibrilada que permitirá atender as necessidades de confiabilidade do material e segurança do uso.

Além disso, em (OWOLABI *et al.*, 2017) é mostrada a importância da análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) para avaliar a interação química e a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia da superfície da fratura das amostras com MFC. Além disso, no referido estudo mediante a análise termogravimétrica (TGA) é mostrado que o uso de fibras de celulose tratadas por hidrólise com ácido sulfúrico mostra uma melhor estabilidade térmica.

a) Funcionalização da celulose microfibrilada (MFC)

A funcionalização superficial da MFC é um tratamento que melhora a dispersão em matrizes não polares, incrementando a sua interação interfacial. A modificação superficial muda o caráter da MFC de hidrofílico para hidrofóbico. Alguns trabalhos relacionados com a funcionalização da MFC são mencionados a seguir.

Em (LU; ASKELAND; DRZAL, 2008) é realizado um tipo de funcionalização denominado modificação superficial da MFC para aplicações em compósitos de resina epóxi. Nesse estudo são usados três agentes de acoplamento diferentes com uso de acetona como solvente na resina epóxi, sendo o Titanato (agente de acoplamento) que tornou o material hidrofóbico devido a sua baixa polaridade.

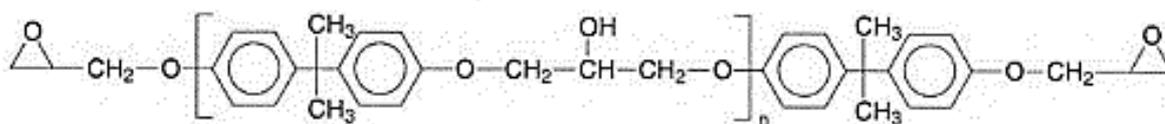
Além disso, o efeito da funcionalização apenas da celulose nas propriedades térmicas e mecânicas da resina epóxi **diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA)**, pode ser encontrado em (LEELACHAI *et al.*, 2017). Nesse estudo, foram usados três agentes de acoplamento diferentes (poliacrilamida, aminoproxisilano e carboximetil), mostrando boa dispersão para concentrações de 1,0 wt% de celulose para cada agente de acoplamento. Além do mais, em relação às propriedades térmicas, a temperatura inicial de degradação e temperatura máxima de decomposição, estas permaneceram constantes, enquanto que os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) incrementaram com a adição de celulose (devido a restrição da mobilidade das moléculas poliméricas).

Finalmente, um levantamento bibliográfico sobre o efeito da funcionalização (modificação) da celulose/nanocelulose quando usado na resina epóxi foi relatado em (NEVES *et al.*, 2021). Nessa revisão é mostrado que tratamentos como mercerização, silanização, benzoilação, melhoram a interação interfacial da resina epóxi com a celulose, o qual, por sua vez, melhora as propriedades térmicas, mecânicas e mecânico-dinâmicas do compósito.

2.2 Resina Epóxi (EPX)

A resina epóxi (EPX) é um polímero termorrígido com grupos funcionais reativos. Existem diferentes tipos de resina epóxi, como por exemplo, a resina epóxi Novolac, resina epóxi cicloalifático, diglicil éter do bisfenol F, diglicil éter do bisfenol A entre outros. O mais comum é o éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA), obtido pela reação da epícloridrina (ECD) e o bisfenol A, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química da resina epóxida do tipo DGEBA.



Fonte: (RATNA, 2009)

As propriedades de uma resina EPX dependem de dois fatores: do tipo da resina epóxi e do agente de cura. O **processo de cura**, realizados pelos agentes de cura, em polímeros termofixos

é um fenômeno exotérmico que consiste na transformação da resina epóxi de um estado gel para estado sólido, por isso também é conhecido como **processo de endurecimento**.

Os fatores que determinam a estrutura das resinas curadas e que afetam as propriedades físicas e mecânicas são (Kamon e Furukawa, 1986):

- Mecanismo de cura: tipo de grupos funcionais de endurecedores,
- Número de grupos funcionais em resinas e endurecedores: densidade de reticulação,
- Estrutura molecular de pontes entre grupos funcionais em resinas e endurecedores,
- Razão molar de resina e endurecedor: densidade de reticulação
- Grau de cura ou condições de cura.

Dependendo da concentração, do uso de solventes e do uso da celulose na resina epóxi pode-se melhorar suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, entre outros. Alguns solventes utilizados podem ser água, acetona, álcool isopropílico, xilano entre outros. Na sequência são mostrados alguns estudos relacionados com o efeito de solventes e da celulose na resina epóxi.

a) **Efeito do solvente na resina epóxi**

Os efeitos da água no processo e nas propriedades da resina epóxi (adesivos para colagem de chapas) foi estudado em (WU; HOA; TON-THAT, 2004). No referido trabalho é mostrado que pequenas quantidades de água (até 2wt% de água em relação à resina epóxi) acelerou a taxa e o grau de cura. No entanto, quantidades em excesso acelera a reação de cura e prejudica nas propriedades mecânicas e de durabilidade.

Os efeitos nas propriedades da resina epóxi pela adição de diferentes concentrações de acetona (7,0wt%, 10,0wt% e 13wt% de acetona em relação à na resina epóxi) com agente de cura foi estudado em (LOOS *et al.*, 2008). Nesse estudo foi utilizada a resina epóxi denominada Araldite GY 251 (DGEBA, Huntsman) e endurecedor (agente de cura HY 956, Huntsman). Os resultados desse estudo mostram que existe uma piora nas propriedades mecânicas na cura da resina epóxi devido à presença da acetona residual durante o processo de rotoevaporação. Por outro lado, para concentrações de 10wt% de acetona em relação à na resina epóxi, os resultados mostraram uma redução na viscosidade (em torno de 50%), o qual é benéfico para processo de manufatura de nanocompósitos com a incorporação de nanofibrilas no epóxi.

Por outro lado, os efeitos nas propriedades na resina epóxi pela adição de acetona (solvente), mas sem endurecedor para aplicações de fixação de adesivos foi estudado em (JI *et al.*, 2020). Nesse estudo foram usadas as resinas do tipo DGEBA e DGEBF sem endurecedor para pré-

revestimento de superfícies para selar cavidades. Os resultados dessa pesquisa mostram que um pré-revestimento com a resina epóxi (RPC) pode melhorar a resistência do cisalhamento (propriedades mecânicas).

b) Efeito da celulose na resina epóxi

A adição da celulose na resina epóxi pode melhorar suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (proteção em relação ao meio externo). Na sequência serão relatados alguns trabalhos relacionados com a adição de celulose na resina epóxi. Em (OMRANI; SIMON; ROSTAMI, 2008) foram analisadas a influência de nanofibras de celulose nas seguintes concentrações (0,5; 2 e 5wt % celulose em relação a resina epóxi DGEBA) com uso de dois diferentes agentes de cura, diaminodifenilmetano (DDM) e dietilentriamina (Dien). Os resultados experimentais de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dessa pesquisa indicam que houve mudanças na reação de entalpia e variações na temperatura de transição vítrea (T_g), o que significa que houve uma influência positiva que melhorou as propriedades mecânicas do material.

Em outro estudo, realizado em (KHELIFA *et al.*, 2016), foi analisado a influência de altas cargas de nanocristais de celulose CNC (0, 20, 50 e 75wt %) na resina epóxi (DGEBA e TGPAP) usando como solvente o dimetilformaldeído (DMF). Os resultados por calorimetria exploratório diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) apresentaram a presença de um pico exotérmico (200°C) que indica a cura do epóxi. Além disso, nessa pesquisa é indicado que 75wt % de CNC em relação à resina epóxi, foi o que teve melhor resultado em relação a propriedades óticas.

Na sequência, em (SABA *et al.*, 2017a, 2017b) foi realizado um estudo com uso de nanofibrilas de celulose (CNFs) em concentrações baixas de 0,5; 0,75 e 1wt % de CNFs na resina EPX do tipo DGEBA com agente de cura de aminocicloalifática modificado. Os resultados indicaram uma melhora nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e mecânico-dinâmicas, especialmente para a concentração de 0,75wt %. Isso pode ser devido a que o material resultante, após a adição da CNFs, apresentou uma dispersão homogênea sem aglomerações nem microvazios.

Além disso, em (NAIR *et al.*, 2019) são estudado o uso das nanofibras de celulose (CNF) na concentração de 18 - 23wt % em relação à resina epóxi, com troca de solvente (acetona). Para diminuir a viscosidade da resina epóxi/agente de cura, esta solução foi misturada com acetona nas proporções 1:3 (baixa viscosidade), 1:1 (media viscosidade), 3:1 (alta viscosidade). Os

resultados dessa pesquisa mostraram uma melhora nas propriedades mecânicas (aumento da resistência em até 184 vezes) especialmente para concentração de 23wt %. Todos estes resultados foram comprovados pela análise de termogravimetria (TGA) e a sua derivada (DTG).

2.3 Degradação (envelhecimento) da resina EPX/celulose

A degradação do material, também denominado como envelhecimento considera a alteração da estrutura química do material. As formas de degradação são diversas como: ruptura (cisão) de ligações na cadeia principal ou grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto oxidação e despolimerização.

Entre as análises realizadas para avaliar a degradação do material (conhecido também como envelhecimento do material) podem citar-se: i) imersão do material em água, ii) exposição do material ao calor, iii) imersão do material em água com controle do calor (análise higrotérmico), iv) exposição do material submetidos a radiação ultravioleta (UV) e/ou infravermelho (IR), entre outros.

Na sequência são relatados trabalhos relacionados com a degradação (envelhecimento) da resina EPX e a resina EPX com celulose.

a) Degradação da resina epóxi

Em um estudo feito em (DE'NÈVE; SHANAHAN, 1993) é mostrado os efeitos da absorção da água na resina epóxi (DGEBA com agente de cura DDA) e nas propriedades mecânicas deste, após ser submetidas a umidades relativas de 40°C, 55°C e 70°C. Os resultados dessa pesquisa mostram que houve uma diminuição na Tg de 8°C, indicando uma piora das propriedades mecânicas desse material. Isso fez que o material apresentasse o fenômeno de piora de plastificação (efeito físico) e cisão da cadeia (efeito químico) da resina epóxi.

Além disso, em (ZHOU; LUCAS, 1999) foi estudado o efeito higrotérmico em três sistemas de resina epóxi diferentes (DGEBA+MPDA, TGDDM+DDS e Fiberite 934) quando imersa em água destilada mantendo as temperaturas de 45°C, 60°C, 75°C e 90°C. Nesse estudo, concluiu-se que houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg) que depende do comportamento do material.

Além do mais, em (CHOI; DOUGLAS, 2010) é realizado um estudo dos efeitos higrotérmicos na resina epóxi DGEBA com agente de cura (POPDA). As amostras foram submetidas para diferentes temperaturas (30°C, 40°C, 50°C e 60°C) e diferentes períodos (1, 2, 4, 7, 14 e 28 dias). Os resultados (obtida por análise de calorimetria exploratória diferencial) dessa pesquisa

mostram que para temperatura de 30°C e 40°C as variações da Tg incrementaram com a quantidade de água. Entretanto, para temperaturas de 50°C e 60°C foram observadas variações na temperatura de transição vítrea (Tg) que não dependem apenas do conteúdo de água.

b) Degradação da resina epóxi com celulose

Em relação ao estudo da degradação da resina epóxi com celulose pode mencionar-se o realizado em (AWAD et al., 2019). Avalia-se a degradação retardante da resina epóxi (DGEBA e HDGEHA) com celulose microcristalina (MCC) nas concentrações de 2, 4 e 6wt%. Também, é feito uma comparação antes e depois da degradação no período de 1, 2, 3, 4 e 6 meses; em condições de intemperismo com luz UV e umidade. Os resultados mostraram que após seis meses houve alterações na resistência à tração na resina DGEBA/TMDA com concentração de 2%MCC. Além disso, usando a análise termogravimétrica TGA é indicado que houve diminuição na quantidade residual do compósito para períodos prolongados de intemperismo, com presença de oxidação na superfície e no interior. Houve também uma diminuição na Tg em todas as amostras após o intemperismo sendo confirmado com análise da morfologia pela realização do MEV.

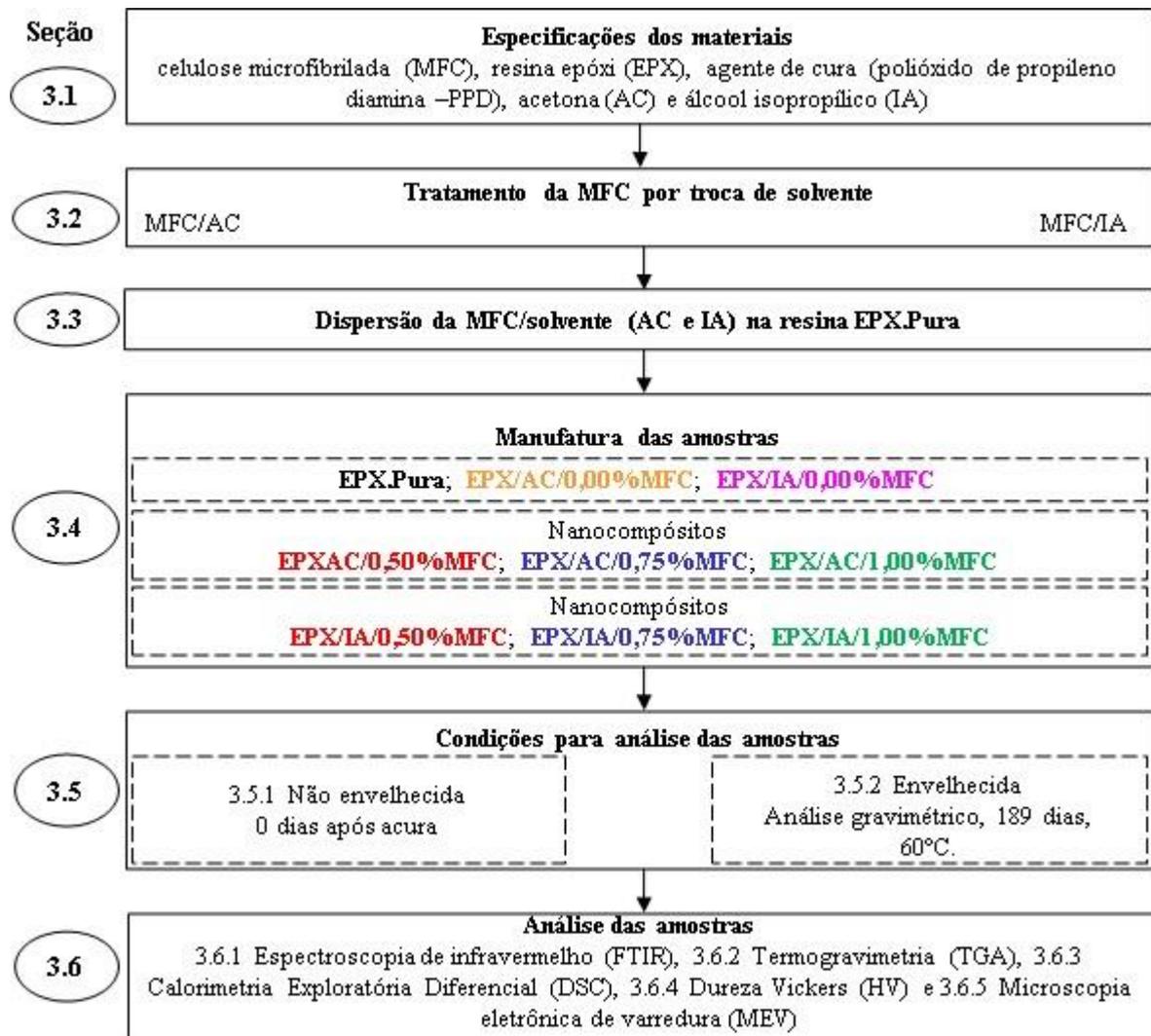
Finalmente, em (BUSIAK et al., 2022) foi realizado um estudo da degradação acelerada em biocompósitos de epóxi fibrilados com celulose (0, 2, 5, 10, 15 e 20wt % de celulose em relação à resina epóxi) sendo submetidas à degradação (envelhecimento) oxidativo em 100°C por 336h. Os resultados indicaram que para a concentração de 15wt% de celulose houve uma Tg superior comparado com a resina epóxi pura e as outras concentrações, com uma melhor cura. Também foram observadas variações na intensidade dos espectros, por exemplo, em 1505cm⁻¹ (possível abertura de anéis aromáticos durante a degradação de radicais livres), 1232 cm⁻¹ e 825 cm⁻¹. Além disso, houve uma perda de massa inicial em torno de 2%, que corresponde à perda de umidade, e uma perda de massa final de 90% que corresponde à queima com cinza residual. Por outro lado, a adição de celulose não melhorou a estabilidade térmica da resina epóxi sendo uma possibilidade a não homogeneidade do teor de celulose na resina epóxi.

No próximo capítulo denominado Metodologia da parte experimental serão apresentadas as atividades experimentais realizadas nesta pesquisa.

3 METODOLOGIA DA PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção é apresentado a metodologia da parte experimental, desde os detalhes dos materiais utilizados, a obtenção das amostras dos nanocompósitos da resina epóxi EPX com celulose microfibrilada (MFC), processo de envelhecimento, até os ensaios (ou análises) realizados para avaliar o comportamento higrotérmico destes nanocompósitos. Todas estas fases estão mostradas na Figura 4 e serão detalhados nas próximas seções.

Figura 4 - Fluxograma de atividades da parte experimental deste trabalho



Fonte: Elaborada pela autora

3.1 Especificações dos materiais

Para manufatura dos nanocompósitos estudados neste trabalho foram utilizados os materiais da Tabela 1, que foram disponibilizados no laboratório de Compósitos do departamento Engenharia de Materiais de EESC-USP.

Tabela 1 - Materiais usados neste trabalho.

Material	Descrição	Empresa
Celulose Microfibrilada (MFC) EPIKOTE™ MGS RIMR 035C	Em forma de polpa aquosa com uma concentração de 2% (m/m) de celulose microfibrilada (MFC).	Borregaard®
Resina Epóxi (EPX)	Matriz Polimérica.	Hexion®
Agente de Cura EPIKURE™ MGS RIMR 037	Composto de polioxido de propileno diamina (PPD).	Hexion®
Acetona P.A. Solvente polar Synth®		
Álcool Isopropílico. P.A. Solvente polar Synth®		

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 2 mostram-se os dados técnicos da resina epóxi utilizada na manufatura dos nanocompósitos.

Tabela 2 - Dados técnicos da resina epóxi utilizada neste trabalho.

Densidade a 25°C	1,14 gr/cm ³
Viscosidade a 25°C	100 – 300cPs
Proporção do agente de cura	100 – 30gr
Tempo de trabalho	~ 240 min

Fonte: Elaborada pela autora

3.2 Tratamento da MFC por troca de solvente

A celulose microfibrilada (MFC) previamente recebida em meio aquoso com concentração de 2% em peso passou pelo processo de troca de solventes conforme procedimento descrito a seguir.

A partir de 50ml de solução de MFC em água com concentração 10g/L, juntamente com 150ml de solvente de acetona (AC) para algumas amostras e álcool isopropílico (IA) para outras. Estas

soluções foram adicionadas ao funil de separação e agitado manualmente; a cada 3 horas foi separada da camada decantada de MFC o sobrenadante, seguida de nova adição de 150ml do solvente. Esse processo foi repetido por três dias e no final foi obtido um gel de MFC/solvente AC e MFC/solvente IA. Visando a extração do excesso do solvente, as amostras obtidas pelo procedimento acima foi “rotoevaporada” a uma temperatura de 40 °C e a uma pressão negativa de 55,6 KPa.

3.3 Dispersão da MFC/solvente (AC e IA) na resina EPX.Pura líquida

As amostras preparadas conforme o item 3.2 foram colocadas em banho ultrassônico por 30 minutos para desagregar eventuais aglomerados da MFC. A resina EPX foi aquecida em banho de óleo, em chapa de aquecimento, a uma temperatura de 60 °C para uso de MFC/AC e 80 °C para MFC/IA, durante 30 minutos, objetivando-se reduzir a viscosidade e facilitando a incorporação da segunda fase fibrilar. Em seguida, as soluções de MFC, tratadas por troca de solvente com Acetona e Álcool isopropílico (MFC/AC e MFC/IA, respectivamente), foram adicionadas à resina EPX sob agitação mecânica por 45 minutos, de modo que as concentrações de 0,50%; 0,75% e 1,00% de MFC em massa em relação à matriz de resina EPX, para a obtenção dos nanocompósitos:

- i. Com troca de solvente de acetona: EPX/AC/0,50%; EPX/AC/0,75% e EPX/AC/1,00%.
- ii. Com troca de solvente de Álcool isopropílico: EPX/IA/0,50%; EPX/IA/0,75% e EPX/IA/1,00%.

Estas concentrações foram escolhidas por serem as mais adequadas em termos de propriedades mecânicas finais a partir dos resultados de (RUBO DE REZENDE, 2019) para IA e (SILVA, 2019) para AC. Com o aquecimento desligado, o agente de cura de polióxido de propileno diamina (PPD) foi adicionado mantendo-se a agitação mecânica por 15 minutos. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de referência de resina EPX.pura, resina/acetona (EPX/AC/0,00%MFC), resina/álcool isopropílico (EPX/IA/0,00% MFC) para comparação, de maneira a garantir as mesmas condições de processo para todas as amostras.

3.4 Manufatura das amostras

As amostras de nanocompósitos de resina EPX/AC/ MFC (0,5%; 0,75% e 1,00%), nanocompósitos de resina EPX/IA/ MFC (0,50%; 0,75% e 1,00%), EPX/AC/0,00%, EPX/IA/0,00%MFC e da resina epóxi EPX.Pura foram vertidos em moldes de silicone, e foram mantidos em temperatura ambiente por 36 horas para a cura. Em seguida, foram desmoldados

e levados para pós-cura em estufa sob temperatura de 70 °C por 5 horas. Após isso são obtidas as seguintes amostras:

- i. Resina epóxi pura (EPX.Pura), resina epóxi com acetona sem MFC (EPX/AC/0,00%MFC) e resina epóxi com álcool isopropílico sem MFC (EPX/IA/0,00%MFC).
- ii. Nanocompósitos manufacturados com acetona de resina epóxi com 0,5 wt%; 0,75 wt%; 1,00% wt% de MFC em relação à resina epóxi (EPX/AC/0,50%; EPX/AC/0,75% e EPX/AC/1,00%, respectivamente).
- iii. Nanocompósitos manufacturados com álcool isopropílico de resina epóxi com 0,5 wt%; 0,75 wt%; 1,00% wt% de MFC em relação à resina epóxi (EPX/IA/0,50%; EPX/IA/0,75% e EPX/IA/1,00%, respectivamente).

3.5 Condições para análise das amostras e análise gravimétrica

Para fins de comparação do comportamento higrotérmico dos materiais manufacturados da seção anterior foram considerados duas condições: não envelhecidas (0 dias) e envelhecidas (após 189 dias imersas em água), conforme descrito a seguir.

3.5.1 Condição “não envelhecida”

Para esta condição foram usadas todas as amostras manufacturadas inicialmente da seção 3.4. após a cura.

3.5.2 Condição “envelhecida” – análise gravimétrica

Para esta condição as amostras manufacturadas da seção 3.4. após a cura foram submetidas ao seguinte procedimento:

- i. As amostras foram secadas em uma estufa microprocessada do modelo Quimis 314M243 a uma temperatura de 100°C e pesadas em uma balança analítica de alta precisão AUW-220D - SHIMADZU de 0,00001 g vista na Figura 5.
- ii. Em seguida foi feita a análise gravimétrica. Para tanto as amostras foram imersas em frascos Erlenmeyer contendo 100 ml de água, devidamente vedados com fita adesiva e papel alumínio mantidos em uma estufa IsotempTM model 285A a 60°C por 189 dias. A cada 7 dias, as amostras foram retiradas, secadas em papel toalha e pesadas novamente na balança analítica de alta

precisão AUW-220D - SHIMADZU de 0,00001 g, e depois foram recolocadas nos frascos.

Com esse processo obteve-se os dados para a determinação da curva de absorção de água seguindo-se a norma americana ASTM D 5229/5229 M-20.

Figura 5 - Balança analítica de alta precisão SHIMADZU de 0,00001g.



Fonte: Elaborada pela autora.

A porcentagem de absorção de água, H_2O (%), é a razão entre a massa da umidade no material e a massa do material seco no forno e é expressa como uma porcentagem, como é mostrado na equação (3.5) (ASTM, 20AD):

$$\%H_2O_{abs} = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad (3.5.2)$$

Sendo:

$\%H_2O$: porcentagem de absorção de água

M_f : massa da amostra atual, g. (que considera a absorção de umidade)

M_i : massa da amostra seca na estufa, g.

Seguidamente foram realizadas distintas análises para ver a influência da degradação nas propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas para todas as amostras manufaturadas da seção 3.4.

3.6 Análise/ ensaios das amostras

Em esta parte, será detalhada algumas variáveis consideradas no momento da realização das diferentes análises/ensaio do material como, por exemplo: modelo do equipamento, faixa de temperatura e dimensões das amostras, etc.

3.6.1 Análise das amostras por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR MIR

A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho, mais conhecido como FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização química que tem por base fundamental, que, a maioria das moléculas absorvem luz na região infravermelho do espectro, que se converte em vibração molecular. É uma técnica usada em polímeros e que nos dá informações importantes como: composição química, estrutura configuracional e conformacional.

A caracterização utilizada desta técnica baseia-se na observação da frequência, análise qualitativa em que é identificando o tipo de ligação química e intensidade, da radiação infravermelho absorvida (CANEVAROLO JR., 2013). A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende das massas, constante de forças de ligações e da geometria dos átomos; a intensidade das bandas é expressa como transmitância (T).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais, i.e., movimento rítmico ao longo do eixo da ligação e as deformações angulares, i.e., variações de ângulos de ligação (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

O objetivo de esta ferramenta de caracterização, espectroscopia de infravermelho, IR, é obter os espectros de FTIR e acompanhar as modificações químicas após a análise gravimétrica, detectando os movimentos vibracionais das diferentes ligações químicas. Nesse estudo foi caracterizado os espectros das amostras manufaturadas da seção 3.4 com dimensões aproximadas de 10 mm x 10 mm x 5 mm pelo método de Reflexão Total Atenuada (ATR) nas regiões do intervalo médio (MIR) de 600 a 4000 cm^{-1} . Na Figura 6 mostra o espectrômetro Perkin Elmer do departamento de Materiais da EESC-USP.

Figura 6 - FTIR Spectrometer Spectrum 100 Perkin Elmer

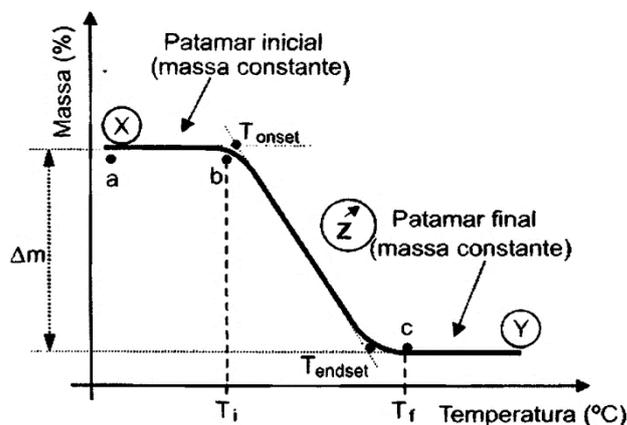


Fonte: Elaborada pela autora

3.6.2 Termogravimetria -TGA

A análise termogravimétrica conhecida como TGA (*ThermoGravimetric Analysis*) é uma análise térmica no qual se utiliza uma balança de alta precisão associada a um forno com controle de taxa de aquecimento (em geral 10 °C por minuto). Esta técnica mede a variação de massa a partir do registro da “temperatura de início de perda de massa” (T_{onset}). Quanto mais baixa a T_{onset} , menor é a estabilidade do material. É possível inferir também a temperatura no qual ocorre a “temperatura de perda de massa máxima” (T_{endset}) e mudanças de massa devido à interação com ambientes de vaporização e decomposição (DE PAOLI, 2009). Na Figura 7 é possível observar um caso hipotético de um processo de decomposição térmica onde é identificado a T_{onset} e a T_{endset} .

Figura 7 - Características de uma curva TGA de uma reação de decomposição térmica numa única etapa.



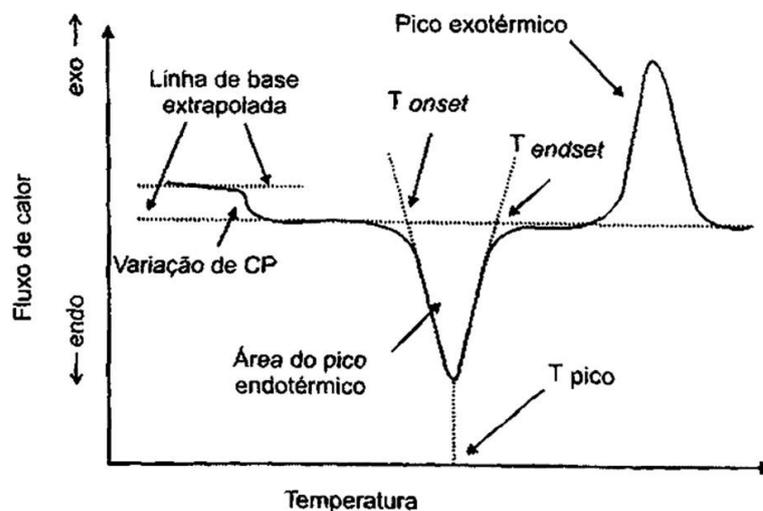
Fonte: (CANEVAROLO JR., 2013)

Com auxílio de um estilete, as amostras manufaturadas para ambas condições não envelhecida e envelhecida foram raspadas sobre uma placa de Pétri, obtendo-se uma quantidade de 15 mg de amostra pesada em balança semi-analítica AR 3130 – 310g / 0,001g. Essas amostras foram armazenadas em frascos fechados, a fim de garantir que permanecessem em condições estáveis. Posteriormente, essas amostras foram colocadas em um dessecador com sílica por, aproximadamente, 5 dias. Após esse período as amostras foram enviadas para o Instituto de Física de São Carlos IFSC da EESC USP para análise em equipamento do modelo Netzsh TG 209 nas seguintes condições de equipamento: vazão contínua de nitrogênio de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ uma faixa de temperatura de 23°C (temperatura ambiente) até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A análise de calorimétrica exploratória diferencial é conhecido como DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica que determina a quantidade de calor absorvida por um material durante o aquecimento ou resfriamento, determinando os processos exotérmicos ou endotérmicos conforme a temperatura é variada em função do tempo. Na Figura 8 é mostrada a análise DSC para um material onde é observado as regiões dos processos endotérmicos e exotérmicos. Também é possível observar as temperaturas de início de perda de massa (T_{onset}) e (T_{endset}).

Figura 8 - Apresentação de uma curva DSC.



Fonte: (CANEVAROLO JR., 2013)

As amostras para análise por DSC seguiram o mesmo procedimento do item 3.6.2. com uma quantidade adicional de 15 mg de amostra para cada concentração e foram enviadas para o IFSC (Instituto de Física de São Carlos) para análise em equipamento da TA Instruments modelo DSC 2910 (Figura 9) com um tipo de capsula de alumínio nas seguintes condições:

- i. Vazão de nitrogênio de $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
- ii. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- iii. Faixa de temperatura de 23°C (temperatura ambiente) até 360°C .

Figura 9 - TA Instruments modelo DSC 2910

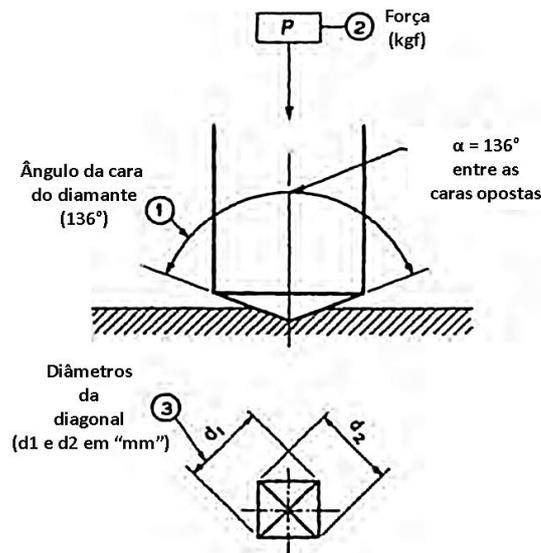


Fonte: Elaborada pela autora

3.6.4 Dureza Vickers – HV

A dureza Vickers conhecida como (*Vickers Hardness*) é um método para aferição da dureza de materiais que utiliza uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136°. Na Figura 10 é mostrado o funcionamento deste tipo de ensaio.

Figura 10 - Teste de dureza Vickers



Fonte: Adaptado (ASTM Standard E 92).

A dureza do material pode ser determinada a partir da seguinte equação

$$HV = \frac{P}{\frac{d^2}{2 \times \text{sen } 68^\circ}}$$

$$HV = \frac{P \times 2 \text{sen } 68^\circ}{d^2}$$

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2}$$

Onde:

HV: Dureza Vickers.

P: Força de teste em kgf.

d: média aritmética das duas diagonais, d_1 e d_2 em mm

Com o objetivo de verificar a influência do envelhecimento na água foram avaliadas através do ensaio de dureza Vickers no equipamento Figura 11. Para preparação das amostras realizou-se embutimento das amostras em resina EPX com agente de cura usando uma balança semi-

analítica Marte AD3300 de 3300g X 0,01g; posteriormente as amostras foram lixadas com lixas N.º 320, 400, 600 e 1200 e polidas em politriz (detalhes são mostrados no Apêndice A). Os testes foram realizados em durômetro Vickers da EESC USP com carga de 7,5kgf com cinco indentações para cada amostra. Para finalizar foram medidas as diagonais com uso de um estereoscópio

Figura 11 - Durômetro Vickers



Fonte: Elaborada pela autora.

3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um tipo de microscopia na qual um feixe de elétrons varre a superfície da amostra o que gera sinais que proporcionam informações sobre a topografia da superfície e composição química do material

O objetivo da análise por microscopia eletrônica de varredura é analisar a superfície da fratura realizada manualmente com ajuda de um alicate a 23°C (temperatura ambiente) nas amostras obtidas da seção 3.4, dessa forma observam-se os efeitos para as condições não envelhecida e envelhecida. As dimensões das amostras foram aproximadamente 1cm x 1cm x 1cm. Para mais detalhes ver no ANEXO C (procedimento de preparação de amostras MEV). Considerou-se uma tensão de 5.0kV e realizamos uma metalização de recobrimento de ouro. As microscopias foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) no equipamento FEG Jeol modelo JSM – 7200 F – *Field Emission Electron Microscope*.

Figura 12 - Equipamento FEG Jeol modelo JSM -7200F



Fonte: Elaborada pela autora.

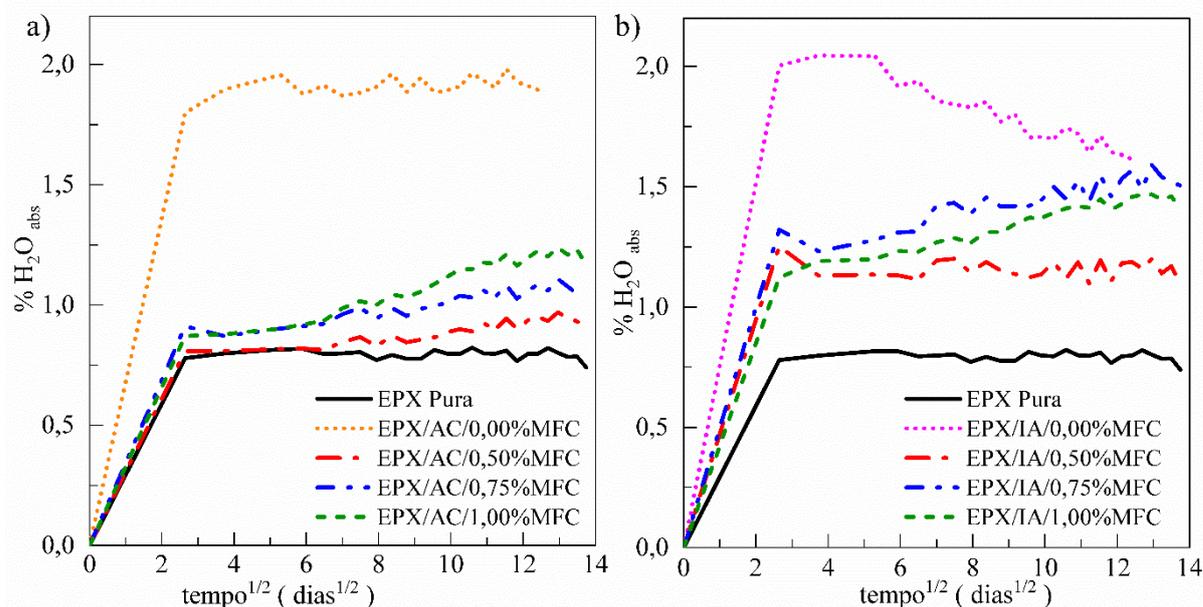
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas os resultados e discussão das análises da parte experimental deste trabalho. Basicamente serão detalhadas as seções 3.6 do capítulo anterior e que pode ser vista na Figura 4.

4.1 Análise Gravimétrica

As condições para análise gravimétrica estão detalhadas na seção 3.5.2. Foram considerados 189 dias para avaliar o comportamento higrotérmico do nanocompósitos manufacturados com acetona (AC) e manufacturados com álcool isopropílico (IA) comparados com a resina epóxi pura. O tempo foi baseado na estabilidade de absorção de água. Os valores obtidos desta análise estão detalhados no apêndice B, tabelas B.1 e B.2 para amostras manufacturadas com acetona e álcool isopropílico, respectivamente. Estes valores são plotados na Figura 13.a e Figura 13.b, respectivamente.

Figura 13 - Curvas gravimétricas para a) amostras manufacturadas com AC e b) amostras manufacturadas com IA.



Fonte: Elaborada pela autora

As abreviaturas da Figura 13 são detalhados na seção 3.4, porém por didática é repetido abaixo.

- iv. Resina epóxi pura (EPX.Pura), resina epóxi com acetona sem MFC (EPX/AC/0,00%MFC) e resina epóxi com álcool isopropílico sem MFC (EPX/IA/0,00%MFC).
- v. Nanocompósitos manufacturados com acetona de resina epóxi com 0,5 wt%; 0,75 wt%; 1,00% wt% de MFC em relação à resina epóxi (EPX/AC/0,50%; EPX/AC/0,75% e EPX/AC/1,00%, respectivamente).
- vi. Nanocompósitos manufacturados com álcool isopropílico de resina epóxi com 0,5 wt%; 0,75 wt%; 1,00% wt% de MFC em relação à resina epóxi (EPX/IA/0,50%; EPX/IA/0,75% e EPX/IA/1,00%, respectivamente).

As curvas gravimétricas da Figura 13 correspondem à variação de massa em porcentagem (variação de umidade do material, % H_2O_{abs}) no eixo "y" (vide equação (3.5.2)), em função da raiz quadrada do tempo, dias $^{1/2}$ no eixo "x". As curvas da Figura 13 serão discutidas na sequência.

4.1.1 Para manufatura com Acetona (AC)

Na Figura 13.a são comparadas as curvas gravimétricas da resina epóxi pura (EPX.Pura), resina com acetona sem MFC (EPX/AC/0,00%MFC), nanocompósitos de resina EPX com diferentes concentrações de MFC (0,50%, 0,75% e 1,00%) com uso de solvente de Acetona denominadas EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75% MFC; EPX/AC/1,00% MFC, respectivamente. Foi possível observar que no intervalo de dias $^{1/2}=3$ até dias $^{1/2}=6$, que corresponde aos dias 7 até o dia 35 (no primeiro mês), todas as amostras manufacturadas com AC (EPX/AC/0,00%MFC; EPX/AC/0,50% MFC; EPX/AC/0,75% MFC, EPX/AC/1,00% MFC) mostraram uma discreta variação, podendo-se considerar como um comportamento higrotérmicamente estável.

Na sequência, no intervalo de dias $^{1/2}=6$ até dias $^{1/2}=14$, que corresponde ao dia 36 até o dia 189 (aproximadamente 6 meses), a variação da massa H_2O_{abs} das amostras EPX/AC/0,50% MFC e EPX/AC/0,75% exibiram um comportamento crescente similar e estável.

4.1.2 Para manufatura com álcool isopropílico (IA)

Na Figura 13.b são comparadas as curvas gravimétricas da resina epóxi pura (EPX.Pura), resina com álcool isopropílico sem MFC (EPX/IA/0,00%MFC), nanocompósitos de resina EPX com diferentes concentrações de MFC (0,50%, 0,75% e 1,00%) com uso de Álcool isopropílico denominadas EPX/IA/0,50% MFC; EPX/IA/0,75% MFC; EPX/IA/1,00% MFC, respectivamente.

Observou-se que as amostras com diferentes concentrações de MFC (EPX/IA/0,5%MFC; EPX/IA/0,75%MFC; EPX/IA/1,0%MFC) apresentaram um maior ganho de massa quando comparadas à resina EPX.pura. Além disso, a amostra de nanocompósito de resina EPX/IA/0,5% de MFC exibiu um comportamento com uma leve variação no primeiro mês ($\text{dia}^{1/2}=3$ até $\text{dia}^{1/2}=6$) e depois um comportamento relativamente estável. Já as amostras de nanocompósitos de resina EPX/IA/0,75%MFC e EPX/IA/1,00%MFC apresentaram uma tendência de absorção crescente. Finalmente, a amostra de EPX/IA/0,00%MFC, após um período de estabilidade ($\text{dia}^{1/2}=3$ (7dias) até $\text{dia}^{1/2}=5$ (28dias)), apresentou um comportamento decrescente de absorção de água, possivelmente, devido à degradação do material causado pela presença de IA residual na resina EPX. Isto seria devido a seu ponto de ebulição de 82,5 °C comparado com AC de 56 °C. Por microscopia eletrônica de varredura - MEV foi observado a presença de aglomerações em formas de bolhas de ar o qual será explicado detalhadamente na seção 4.6.1.

Após avaliar o comportamento higrotérmico das amostras manufaturas com solvente acetona (AC) e álcool isopropílico (IA), verificou-se que as amostras com IA, em geral, apresentaram maior absorção de umidade em relação às amostras que utilizaram o solvente AC.

De acordo com os resultados, pode-se determinar que o uso de solvente AC é seguro e recomendável para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75%MFC. Isto devido a que estas amostras tiveram um comportamento higrotérmicamente estável e apresentar um comportamento similar à resina EPX.Pura com valores entre 0,8% e 1,0% de %H₂O_{abs}. Estes valores são inferiores em comparação ao uso de solvente IA com valores entre 1,1% e 1,5% de H₂O_{abs}. Contudo, é importante conhecer a causa de esta alta variação de umidade (H₂O_{abs}) do IA e mínima para AC, sendo uma possibilidade a presença de ligações covalentes ou o efeito de plastificação da água na resina EPX.

4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR no modo reflectância total atenuada - ATR.

Nesta seção serão apresentados os resultados de espectroscopia na região infravermelho médio descritas na seção 3.6.1 para as amostras manufaturas.

4.2.1 Efeito do solvente AC e IA na resina EPX

Na Figura 14 mostra-se os espectros FTIR/ATR das amostras de resina EPX.pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC na condição de (a) não envelhecida e (b) envelhecida após 189 dias imersas em água a uma temperatura de 60 °C.

Para melhor entendimento foram divididas em três zonas:

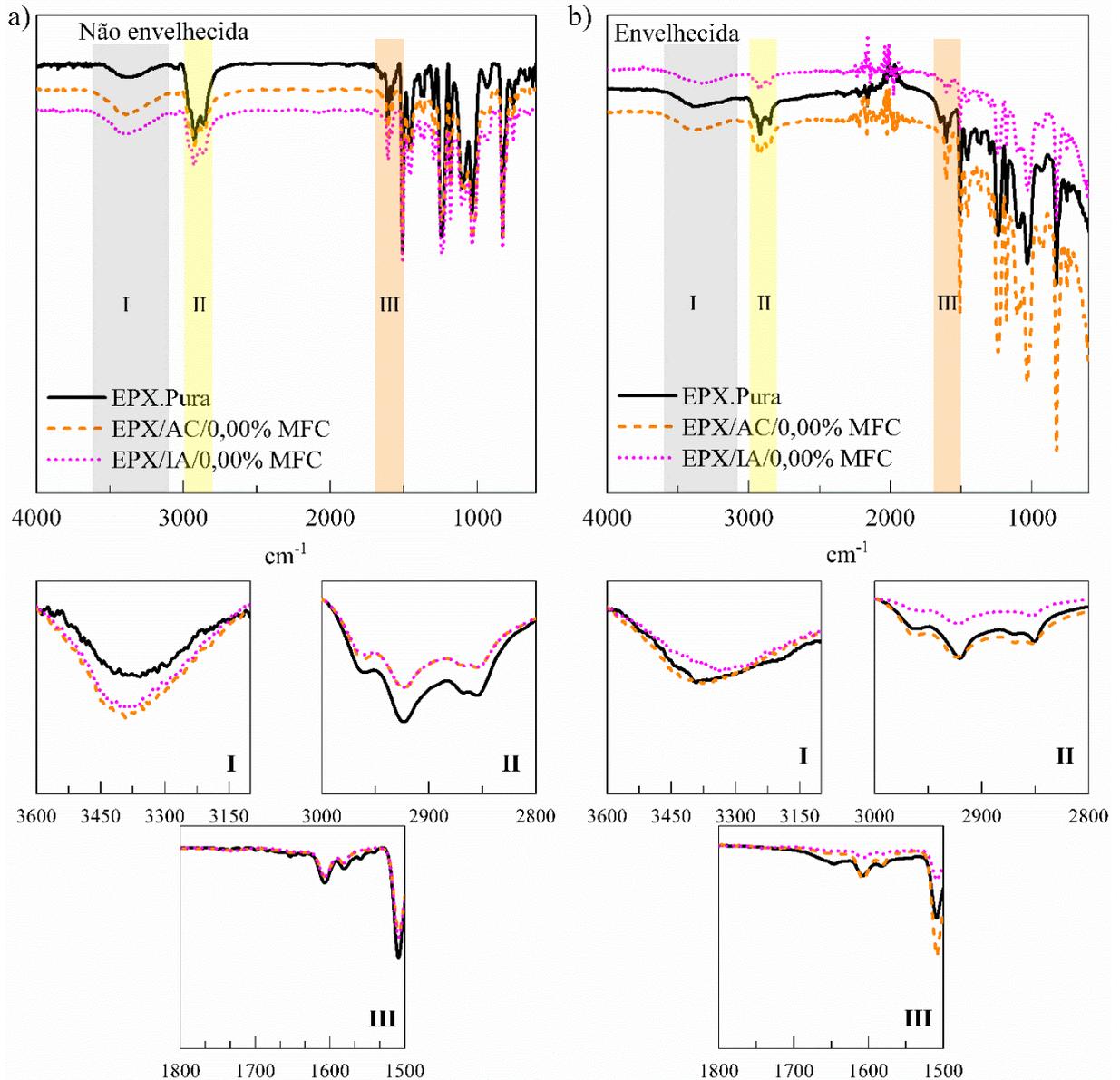
Zona I: $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$

Zona II: $3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$

Zona III: $1800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$

As bandas para as condições a) não envelhecida e b) envelhecida estão mostradas na Figura 14.a e 14.b (parte superior), respectivamente. Estas bandas para fins de comparação foram juntadas a partir de uma linha base constante e foram amplificadas para cada zona e estão mostradas na Figura 14.a e 14.b (parte inferior).

Figura 14 - FTIR das amostras manufaturas sem MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 3 são mostrados os valores numéricos dos deslocamentos das bandas presentes em cada zona mencionada anteriormente obtidas dos espectros da Figura 14, para as condições não envelhecida e envelhecida.

Tabela 3 - Valores de deslocamentos das bandas das amostras manufaturas sem MFC dos espectros da resina EPX.Pura e da resina EPX/solvente (AC e IA) /0,00% MFC para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida

		ZONAS DE DESLOCAMENTOS DAS BANDAS					
a. Não envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3357	2923	2855	1653	1607	1582
epóxi com acetona sem MFC	EPX/AC/0,00% MFC	3389	2923	2852	1646	1608	1582
epóxi com álcool isopropílico sem MFC	EPX/IA/0,00% MFC	3383	2924	2854	—	1604	1582
		ZONAS DE DESLOCAMENTOS DAS BANDAS					
b. Envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3392	2921	2851	1646	1608	1583
epóxi com acetona sem MFC	EPX/AC/0,00% MFC	3374	2922	2854	—	1608	1583
epóxi com álcool isopropílico sem MFC	EPX/IA/0,00% MFC	3343	2923	2851	—	1606	1580

Fonte: Elaborada pela autora

a) Na condição não envelhecida

Na condição não envelhecida, de acordo com a Figura 14.a parte inferior, observa-se variações nas intensidades de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I observa-se que tanto para a resina EPX/AC/0,00%MFC como para a resina EPX/IA/0,00%MFC há um aumento da intensidade em relação à resina EPX.Pura (vide Figura 14.a parte inferior, zona I).
- Na zona II observa-se uma diminuição das intensidades sobrepostas para EPX/AC/0,00%MFC e para resina EPX/IA/0,00%MFC em relação à resina EPX.Pura (vide Figura 14.a inferior, zona II).
- Na zona III existe uma leve diminuição na intensidade, não significativa, para ambas amostras (vide Figura 14.a parte inferior, zona III).

Analisando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 3.a para condição não envelhecida pode concluir-se o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3357 cm^{-1} , 3389 cm^{-1} e 3383 cm^{-1} , para a resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC, respectivamente. Mostrando que a resina EPX/AC/0,00%MFC e a resina EPX/IA/0,00%MFC apresentaram um deslocamento para maiores frequências em comparação à resina EPX.pura.
- Na zona II, pertencente as bandas CH₂ e CH, observam-se deslocamentos insignificantes entre as amostras.
- Na zona III, pertencente à banda C=O, é indicado um deslocamento de 1653 cm^{-1} da resina EPX.Pura, 1646 cm^{-1} para a resina EPX/AC/0,00%MFC e no caso da resina EPX/IA/0,00%MFC, sem deslocamento representado na Tabela 3.a pelo símbolo “—”.

b) Na condição envelhecida

Na condição envelhecida, de acordo com a Figura 14.b parte inferior, observa-se variações nas intensidades de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I, observa-se que tanto para a resina EPX/AC/0,00%MFC como para a resina EPX/IA/0,00%MFC há uma leve variação na intensidade em relação à resina EPX.Pura (vide Figura 14.b parte inferior, zona I).
- Na zona II, observa-se uma diminuição da intensidade para EPX/IA/0,00%MFC e para resina EPX/AC/0,00%MFC uma variação mínima similar à resina EPX.Pura (vide Figura 14.b inferior, zona II).
- Na zona III, pertencente à banda C=O existe uma diminuição na intensidade para ambas amostras (vide Figura 14.b, parte inferior, zona III).

Analisando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 3.b para condição envelhecida pode concluir-se o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3392 cm^{-1} , 3374 cm^{-1} e 3343 cm^{-1} , para a resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC, EPX/IA/0,00%MFC, respectivamente. Mostrando que a resina EPX/AC/0,00%MFC e a resina EPX/IA/0,00%MFC apresentam um deslocamento para menores frequências em comparação à resina EPX.Pura.
- Na zona II, pertencente às bandas CH₂ e CH, observam-se deslocamentos insignificantes entre as amostras.

- Na zona III, pertencente à banda C=O, é indicado um deslocamento de 1646 cm^{-1} da resina EPX.Pura e no caso da resina EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC, sem deslocamento representado na Tabela 3.b pelo símbolo “–”.

c) Comparação de ambas condições de não envelhecida para envelhecida

Utilizando a Figura 14.a (parte inferior), condição não envelhecida, e a Figura 14.b (parte inferior), para condição envelhecida, pode-se observar que nas intensidades das bandas da zona I, II e III houve uma diminuição das intensidades para as amostras envelhecidas comparadas com as amostras não envelhecidas. Por outras perspectivas, usando a Tabela 3.a e 3.b, os seguintes deslocamentos são observados.

- Na zona I: Para a resina EPX.Pura da banda OH, passou de 3357 cm^{-1} para uma frequência maior de 3392 cm^{-1} da condição não envelhecida para envelhecida, respectivamente. No caso da resina EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC passaram de 3389 cm^{-1} e 3383 cm^{-1} para uma frequência menor de 3374 cm^{-1} e 3343 cm^{-1} da condição não envelhecida para envelhecida, respectivamente.
- Na zona II: Se observam variações de deslocamentos mínimos, os quais podem ser desprezados quando comparadas da condição não envelhecida a envelhecida.
- Na zona III: No caso da banda C=O, na resina epóxi EPX.Pura, passou de 1653 cm^{-1} para uma frequência menor de 1646 cm^{-1} . Por outro lado, na resina epóxi EPX/AC/0,00%MFC passou de 1646 cm^{-1} para nada (banda desaparecida denotada pelo símbolo “–”) quando foi da condição não envelhecida para condição envelhecida, respectivamente.

4.2.2 Efeito da adição de MFC com solvente AC na resina EPX.

Na Figura 15 mostram-se os espectros FTIR/ATR das amostras de resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida após 189 dias imersas em água a uma temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para melhorar o entendimento foram divididos em três zonas:

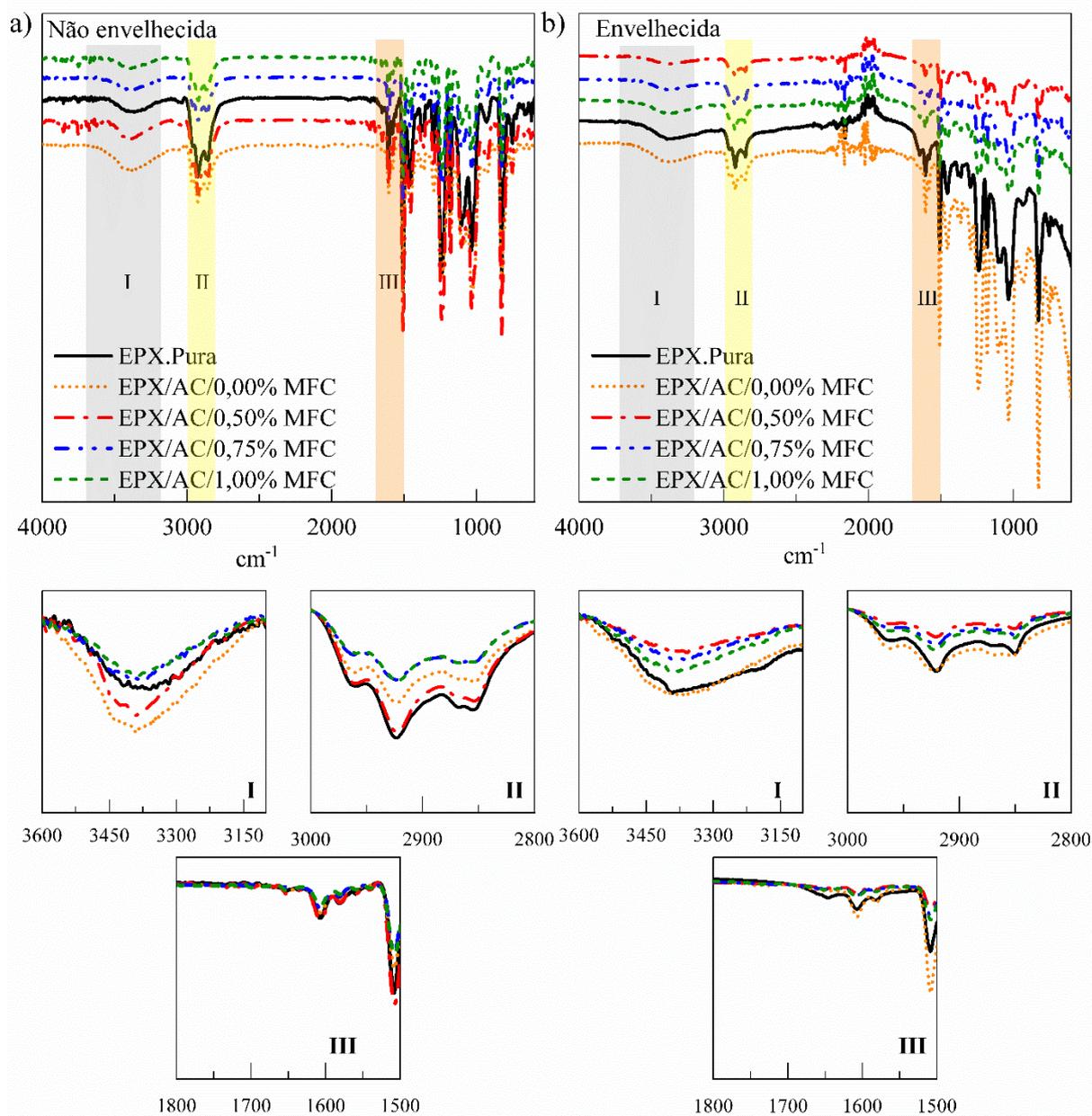
Zona I: $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$,

Zona II: $3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$,

Zona III: $1800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$.

As bandas para as condições a) não envelhecidas e b) envelhecidas estão mostradas na Figura 15.a e 15.b, parte superior, respectivamente. Estas bandas para fins de comparação foram juntadas a partir de uma linha base constante e foram amplificadas para cada zona e estão mostradas na Figura 15.a e 15.b, parte inferior.

Figura 15 – FTIR dos nanocompósitos manufactured com AC e MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 4 são mostrados os valores numéricos dos deslocamentos das bandas presentes em cada zona mencionada anteriormente obtidas dos espectros da Figura 15, para as condições não envelhecida e envelhecida.

Tabela 4 - Valores de deslocamentos das amostras manufaturadas com AC e com MFC para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida

		ZONAS DE DESLOCAMENTO DE BANDAS					
a. Amostra Não envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3357	2923	2855	1653	1607	1582
epóxi com acetona sem MFC	EPX/AC/0,00% MFC	3389	2923	2852	1646	1608	1582
epóxi com 0,50%MFC com acetona	EPX/AC/0,50% MFC	3392	2923	2854	1650	1607	1581
epóxi com 0,75%MFC com acetona	EPX/AC/0,75% MFC	3383	2923	2855	—	1607	1582
epóxi com 1,00%MFC com acetona	EPX/AC/1,00% MFC	3391	2922	2855	1650	1607	1581
		ZONAS DE DESLOCAMENTO DE BANDAS					
b. Amostra Envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3392	2921	2851	1646	1607	1583
epóxi com acetona sem MFC	EPX/AC/0,00% MFC	3374	2922	2854	—	1608	1583
epóxi com 0,50%MFC com acetona	EPX/AC/0,50% MFC	3360	2921	2850	—	1608	1582
epóxi com 0,75%MFC com acetona	EPX/AC/0,75% MFC	3360	2921	2850	—	1608	1582
epóxi com 1,00%MFC com acetona	EPX/AC/1,00% MFC	3392	2921	2851	1646	1608	1582

Fonte: Elaborada pela autora

a) Na condição não envelhecida

Na condição não envelhecida, de acordo com a Figura 15.a, parte inferior, observa-se variações nas intensidades de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I, observa-se que para o nanocompósito de resina EPX/AC/0,50%MFC sofreu um aumento na intensidade da banda em relação à resina EPX.Pura e uma diminuição na intensidade em relação à resina EPX/AC/0,00%MFC. Os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC sofreram uma leve diminuição da intensidade em comparação à resina EPX.Pura e resina EPX/AC/0,00%MFC (vide Figura 15.a, parte inferior, zona I).

- Na zona II, observa-se uma diminuição da intensidade para todos os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC, resina EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC em comparação à resina EPX.Pura, mas esta variação foi maior para os nanocompósitos de EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC (vide Figura 15.a, parte inferior, zona II).
- Na zona III, observa-se uma leve diminuição na intensidade nos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC e aumento similar na intensidade para EPX/AC/0,50%MFC em relação à resina EPX.Pura e EPX/AC/0,00%MFC (vide Figura 15.a, parte inferior, zona III).

Analisando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 4.a para a condição não envelhecida, pode-se concluir o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3392 cm^{-1} , 3383 cm^{-1} e 3391 cm^{-1} , para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC, resina EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC, respectivamente. Mostrando que os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC apresentaram um deslocamento para maiores frequências em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC e para o nanocompósito de EPX/AC/0,75%MFC para menor frequência em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC.
- Na zona II, pertencente as bandas CH₂ e CH, observam-se deslocamentos insignificantes entre a amostra EPX/AC/0,00%MFC comparadas com os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; resina EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC.
- Na zona III, pertencente à banda C=O, é indicado um deslocamento de 1650 cm^{-1} para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC e para o nanocompósito de EPX/AC/0,75% não teve deslocamento e foi representado na Tabela 4 (a) pelo símbolo “—”.

b) Na condição envelhecida

Na condição envelhecida, de acordo com a Figura 15.b, parte inferior, observa-se variações nas intensidades de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I, observa-se que todos os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; resina EPX/AC/0,75%MFC e resina EPX/AC/1,00%MFC diminuíram a sua intensidade em comparação à resina EPX.Pura e à resina EPX/AC/0,00%MFC (vide Figura 15.b, parte inferior, zona I).
- Na zona II, observa-se uma diminuição da intensidade para todos os nanocompósitos EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC em comparação à resina EPX.Pura e à resina EPX/AC/0,00%MFC (vide Figura 15.b, parte inferior, zona II).
- Na zona III, pertencente à banda C=O, existe uma diminuição para todos os nanocompósitos manufacturados com AC (vide Figura 15.b, parte inferior, zona III).

Analizando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 4.b para condição envelhecida pode concluir-se o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3360 cm^{-1} , 3360 cm^{-1} e 3392 cm^{-1} , para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC, respectivamente. Mostrando que o nanocompósito de resina EPX/AC/1,00%MFC apresenta um deslocamento para uma frequência maior em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC e para os nanocompósitos de EPX/AC/0,50%MFC e EPX/AC/0,75%MFC deslocamentos para menor frequência em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC.
- Na zona II, pertencente as bandas CH₂ e CH observam-se deslocamentos insignificantes entre a amostra EPX/AC/0,00%MFC comparadas com as amostras de nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; resina EPX/AC/0,75%MFC; resina EPX/AC/1,00%MFC.
- Na zona III, pertencente à banda C=O é indicado um deslocamento de 1646 cm^{-1} para o nanocompósito de resina EPX/AC/1,00%MFC e para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75%MFC sem deslocamento representado na Tabela 4.b pelo símbolo “—”.

c) Comparação de condições não envelhecida e envelhecida

Utilizando a Figura 15.a (parte inferior), condição não envelhecida e a Figura 15.b (parte inferior) para condição envelhecida, pode-se observar que nas intensidades das zonas I, II e III houve uma diminuição das intensidades para as amostras envelhecidas comparadas com as amostras não envelhecidas

Na zona I, na zona II e na zona III foram diminuídas as intensidades após 189 dias de imersão em água. Por outras perspectivas, usando a Tabela 4.a e 4.b, os seguintes deslocamentos são observados.

- Na zona I: Para o nanocompósito de resina EPX/AC/0,5%MFC na banda OH, passou de 3392 cm^{-1} para uma frequência menor de 3360 cm^{-1} da condição não envelhecida para envelhecida, respectivamente. No caso do nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC passou de 3383 cm^{-1} para frequência menor de 3360 cm^{-1} . No caso do nanocompósito de resina EPX/AC/1,00%MFC passou de 3391 cm^{-1} para 3392 cm^{-1} .
- Na zona II: Foram observadas variações de deslocamentos mínimos, os quais podem ser desprezados quando comparadas da condição não envelhecida a envelhecida.
- Na zona III: No caso da banda C=O, no nanocompósito de resina EPX/AC/0,5%MFC, passou de 1650 cm^{-1} para desaparecimento de esta banda. No nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC, não apresenta esta banda e no nanocompósito de resina EPX/AC/1,00%MFC passou de 1650 cm^{-1} para 1646 cm^{-1} .

4.2.3 Efeito da adição da MFC com solvente IA na resina EPX.

Na Figura 16 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras de resina EPX.Pura, EPX/IA/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50MFC; resina EPX/IA/0,75MFC e EPX/IA/1,00MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida após 189 dias imersas em água a uma temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para melhorar o entendimento foram divididos em três zonas:

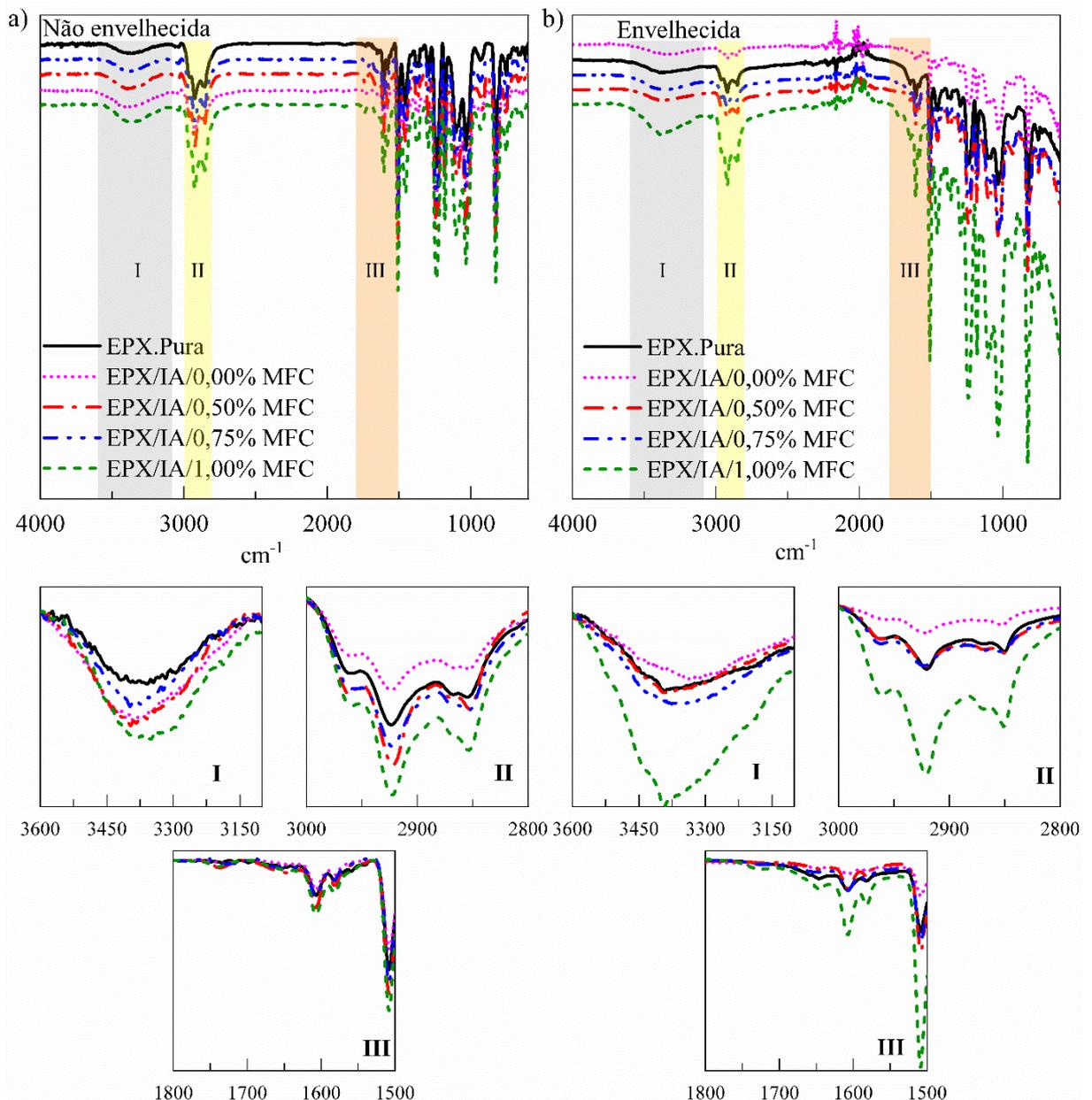
Zona I: $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$,

Zona II: $3000\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$,

Zona III: $1800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$.

As bandas para as condições a) não envelhecidas e b) envelhecidas estão mostradas na Figura 16.a e 16.b, parte superior, respectivamente. Estas bandas para fins de comparação foram juntadas a partir de uma linha base constante e foram amplificadas para cada zona e estão mostradas na Figura 16.a e 16.b, parte inferior.

Figura 16 - FTIR dos nanocompósitos manufacturados com IA e MFC (parte superior) e comparações a partir da linha base (parte inferior) para condição (a) não envelhecida e b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 5 são mostrados os valores numéricos dos deslocamentos das bandas presentes em cada zona mencionada obtidas da Figura 16 para condições não envelhecida e envelhecida.

Tabela 5 - Valores de deslocamentos das amostras manufaturadas com IA e com MFC para condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida.

		ZONAS DE DESLOCAMENTO DE BANDAS					
a. Amostra Não envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3357	2923	2855	1653	1607	1582
epóxi com álcool isopropílico sem MFC	EPX/IA/0,00% MFC	3391	2924	2854	—	1606	1582
epóxi com 0,5%MFC com álcool isopropílico	EPX/IA/0,50% MFC	3397	2922	2852	—	1607	1582
epóxi com 0,75%MFC com acetona	EPX/IA/0,75% MFC	3396	2922	2854	—	1608	1582
epóxi com 1,00%MFC com acetona	EPX/IA/1,00% MFC	3350	2923	2853	—	1607	1582
		ZONAS DE DESLOCAMENTO DE BANDAS					
b. Amostra Envelhecida	Abreviatura	I	II		III		
		OH	CH ₂	CH	C=O	C=C Alifático	C=C Aromático
		(cm ⁻¹)					
epóxi pura	EPX.Pura	3392	2921	2851	1646	1607	1583
epóxi com álcool isopropílico sem MFC	EPX/IA/0,00% MFC	3343	2923	2851	—	1608	1585
epóxi com 0,5%MFC com álcool isopropílico	EPX/IA/0,50% MFC	3393	2921	2851	—	1608	1582
epóxi com 0,75%MFC com álcool isopropílico	EPX/IA/0,75% MFC	3359	2923	2853	—	1608	1582
epóxi com 1,00%MFC com álcool isopropílico	EPX/IA/1,00% MFC	3393	2921	2851	1646	1608	1582

Fonte: Elaborada pela autora

a) Na condição não envelhecida

Na condição não envelhecida, de acordo com a Figura 16.a, parte inferior, observa-se variações nas intensidades de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I, observa-se que para os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC e resina EPX/IA/0,75%MFC houve uma leve variação na intensidade em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC e para o nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC houve um aumento maior na intensidade em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC. Em comparação à resina EPX.Pura, todos os nanocompósitos apresentaram uma intensidade superior a esta (vide Figura 16.a, parte inferior, zona I).

- Na zona II, observa-se um aumento na intensidade para todos os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC, resina EPX/IA/0,75%MFC e resina EPX/IA/1,00%MFC em relação à resina EPX/IA/0,00%MFC e resina EPX.pura (vide Figura 16.a, parte inferior, zona II).
- Na zona III, observa-se um leve aumento na intensidade para todos os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC, resina EPX/IA/0,75%MFC e resina EPX/IA/1,00%MFC em relação à EPX/IA/0,00%MFC pura (vide Figura 16.a, parte inferior, zona III).

Analisando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 5.a para condição não envelhecida pode concluir-se o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3397 cm^{-1} , 3396 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} , para os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC, resina EPX/IA/0,75%MFC e resina EPX/IA/1,00%MFC, respectivamente. Mostrando que os nanocompósitos de EPX/IA/0,50% MFC e EPX/IA/0,75%MFC apresentaram um deslocamento para maiores frequências em comparação à EPX/IA/0,00%MFC. Para o nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC o deslocamento ocorreu em uma frequência menor em relação à resina EPX/IA/0,00%MFC.
- Na zona II, pertencente as bandas CH₂ e CH, observam-se deslocamentos insignificantes entre a amostra EPX/IA/0,00%MFC comparadas com as amostras de nanocompósitos de EPX/IA/0,50%MFC; EPX/IA/0,75%MFC e resina EPX/IA/1,00%MFC.
- Na zona III, pertencente à banda C=O, há deslocamento apenas no caso da resina EPX.Pura em 1653 cm^{-1} .

b) Na condição envelhecida

Na condição envelhecida, de acordo com a Figura 16.b, parte inferior, observa-se variações na intensidade de algumas bandas nas três zonas I, II e III.

- Na zona I, observa-se que os nanocompósitos EPX/IA/0,50%MFC e EPX/IA/0,75%MFC aumentaram levemente a sua intensidade em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC. Para o nanocompósito

EPX/IA/1,00%MFC houve o maior aumento em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC (vide Figura 16.b, parte inferior, zona I).

- Na zona II, os espectros dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC e EPX/IA/0,75%MFC tem um comportamento similar ao espectro da resina EPX.Pura.
- Na zona III, pertencente à banda C=O, os espectros dos nanocompósitos da resina EPX/IA/0,50%MFC e da resina EPX/IA/0,75%MFC mostraram um comportamento similar à resina EPX/IA/0,00%MFC, mas o espectro da EPX/IA/1,00%MFC mostrou um aumento na intensidade grande em comparação à resina EPX.Pura e resina EPX/IA/0,00%MFC.

Analisando os valores numéricos dos deslocamentos dos espectros da Tabela 5.b para condição envelhecida, pode-se concluir o seguinte:

- Na zona I, pertencente à banda OH, observa-se um deslocamento de 3393 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} e 3393 cm^{-1} , para os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC; EPX/IA/0,75%MFC e EPX/IA/1,00%MFC, respectivamente. Mostrando que todos os nanocompósito manufaturados com IA apresentam um deslocamento para uma frequência maior em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC.
- Na zona II, pertencente as bandas CH₂ e CH, observam-se variações nos deslocamentos desprezíveis entre a amostra EPX/IA/0,00%MFC e as amostras das outras concentrações (EPX/IA/0,50%MFC; EPX/IA/0,75%MFC; EPX/IA/1,00%MFC).
- Na zona III, pertencente à banda C=O, no caso do nanocompósito de EPX/IA/1,00%MFC, observa-se o deslocamento em 1646 cm^{-1} similar à resina EPX.Pura. Para os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC e resina EPX/IA/0,75%MFC não houve deslocamento representado na Tabela 5.b pelo símbolo “—”

c) **Comparação de ambas condições de não envelhecida para envelhecida**

Utilizando a Figura 16.a (parte inferior), condição não envelhecida, e a Figura 16.b (parte inferior), condição envelhecida, pode-se observar que nas zonas I, II e III houve uma diminuição das intensidades para as amostras envelhecidas comparadas com as amostras não envelhecidas no caso dos nanocompósitos de resina

EPX/IA/0,5%MFC e resina EPX/IA/0,75%MFC, mas no caso do nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC aumentou a sua intensidade.

Por outras perspectivas, usando a Tabela 5.a e 5.b, os seguintes deslocamentos são observados.

- Na zona I: Para o nanocompósito de resina EPX/IA/0,5%MFC na banda OH, passou de 3397 cm^{-1} para uma frequência menor de 3393 cm^{-1} da condição não envelhecida para a condição envelhecida, respectivamente. No caso do nanocompósito de resina EPX/IA/0,75%MFC passou de 3396 cm^{-1} para uma menor frequência de 3350 cm^{-1} da condição não envelhecida para envelhecida, respectivamente. No caso do nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC passou de 3350 cm^{-1} para maior frequência 3393 cm^{-1} da condição não envelhecida para envelhecida, respectivamente.
- Na zona II: Se observam variações de deslocamentos mínimos, os quais podem ser desprezadas quando comparadas da condição não envelhecida a envelhecida.
- Na zona III: No caso da banda C=O, no nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC apareceu a banda em 1646 similar à resina EPX.Pura e no caso dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC e resina EPX/IA/0,50%MFC esta banda não está presente.

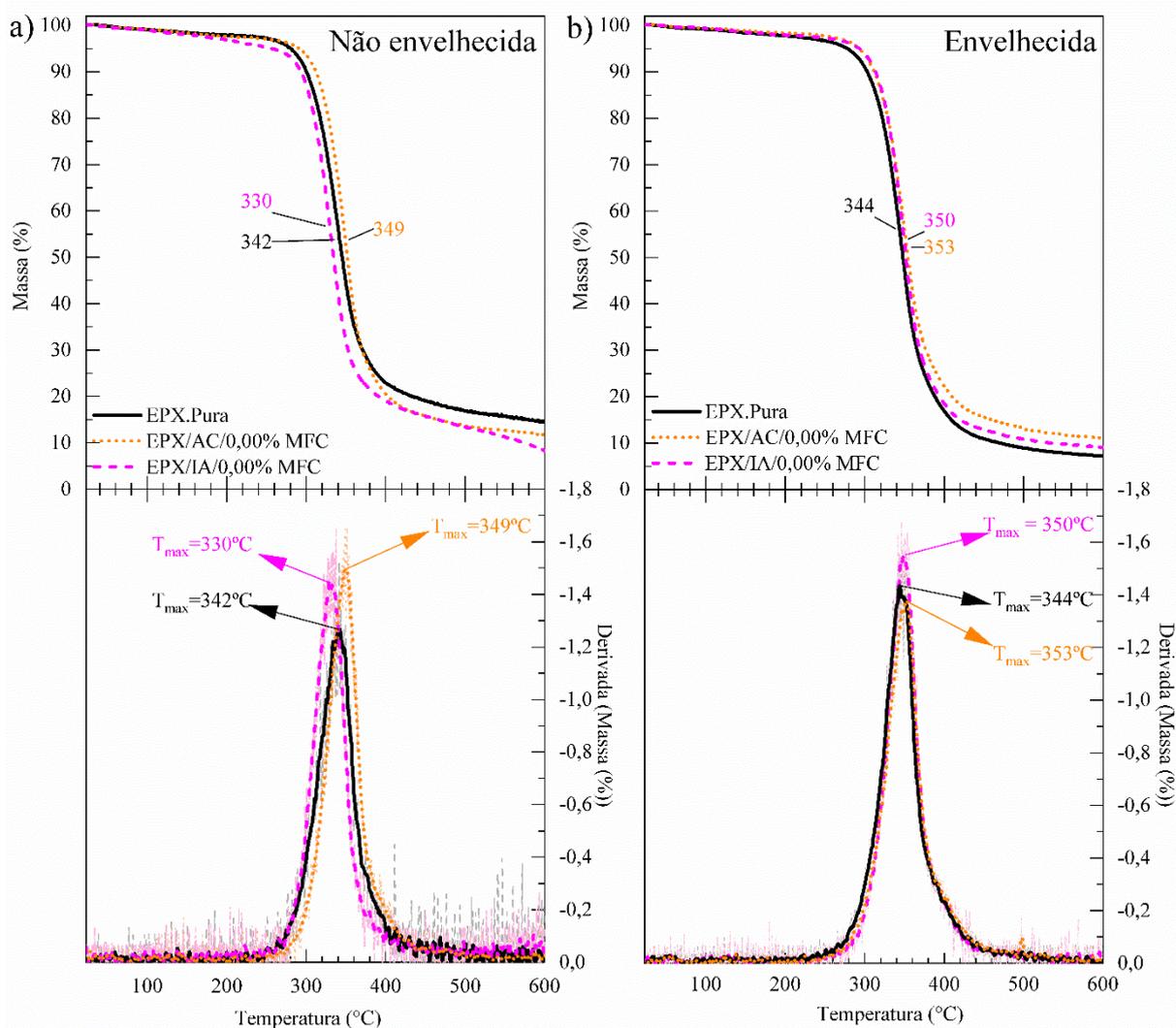
4.3 Análise Termogravimétrica – TGA

As condições utilizadas para esta análise estão detalhadas no item 3.6.2.

4.3.1 Efeito do solvente AC e IA na resina EPX.Pura

Na Figura 17 apresenta-se as curvas termogravimétrica (TGA) e as suas derivadas (DTG) da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MF para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida (após 189 dias de envelhecimento).

Figura 17 – Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 6 são resumidos os valores da temperatura de perda de massa ($T_{perda\ de\ massa}(^{\circ}C)$) na faixa de 23 °C (temperatura ambiente) até 150 °C, perda de massa 1 em porcentagem (perda de massa no intervalo inicial), temperatura de início de perda de massa - $T_{onset}(^{\circ}C)$, temperatura final de perda de massa - $T_{endset}(^{\circ}C)$, perda de massa 2 em porcentagem (perda de massa no intervalo T_{onset} e T_{endset}) e temperatura máxima de decomposição - $T_{max}(^{\circ}C)$ da resina EPX.Pura com uso de solventes de AC e IA nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida obtidas da Figura 17.

Tabela 6 – Valores numéricos obtidos das Curvas e a sua derivada da resina EPX. Pura e com adição de AC e IA nas condições: (a) não envelhecida e (b) envelhecida obtida da 17.

a) Amostra não envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,48	306	372	76,72	342
EPX/AC/0,00%MFC	23 - 150	1,66	317	378	79,83	349
EPX/IA/0,00%MFC	23 - 150	1,96	301	357	74,92	330
b) Amostra envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1 (%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,55	313	378	85,69	344
EPX/AC/0,00%MFC	23 - 150	1,15	315	386	82,70	353
EPX/IA/0,00%MFC	23 - 150	1,44	317	381	84,26	350

Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na Tabela 6.a pode observar-se que, as “perdas de massa 1”, para a condição não envelhecida, da resina EPX.Pura, resina EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC foram 1,47%; 1,65% e 2,00%, respectivamente. Assim, a resina EPX/IA/0,00%MFC teve uma perda de massa maior que a resina EPX/AC/0,00%MFC. Isto pode ser devido à possibilidade da presença de álcool isopropílico residual na resina EPX.Pura. Além disso, a curva da resina EPX/AC/0,00%MFC apresentou uma alta variação na T_{onset} no valor de 317 °C que é superior à T_{onset} da resina EPX.Pura cujo valor foi de 306°C. Finalmente, a resina EPX/AC/0,00%MFC apresentou uma T_{max} de 349 °C que é superior à T_{max} da resina EPX.Pura de 306 °C. Baseado nisso confirma-se que o uso de solvente AC na resina EPX.Pura melhorou a estabilidade térmica para condição não envelhecida.

b) Para condição envelhecida

Na Tabela 6.b, também foi considerada, primeiramente, a perda de massa 1 (em percentagem) entre 23°C e 150 °C. No caso da resina EPX/IA/0,00%MFC a perda de massa 1 foi de 1,43% que, ainda, ficou maior em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC cujo valor foi de 1,15%. Isto pode ser devido à presença de IA residual na resina EPX.Pura. Por outro lado, a T_{onset} da resina EPX/AC/0,00%MFC e da resina EPX/IA/0,00%MFC foram 315 °C e 317 °C, respectivamente, que foram superiores à T_{onset} da resina EPX.Pura (313 °C). Além disso, a T_{max} da resina EPX/AC/0,00%MFC e da resina EPX/IA/0,00%MFC foram 353 °C e 350 e °C, respectivamente. Por tanto, recomenda-se o uso dos dois solventes acetona (AC) e álcool isopropílico (IA) para condições envelhecidas devido a sua boa estabilidade térmica.

Uma possível explicação da perda de massa 1 é a diminuição da massa da resina EPX como observado em (WANG *et al.*, 2016) que realizaram um processo do envelhecimento higrotérmico na resina (Novolac) imersa em água a 60°C. e em condições relativamente parecidas a este trabalho.

c) Comparação para condições não envelhecida e envelhecida

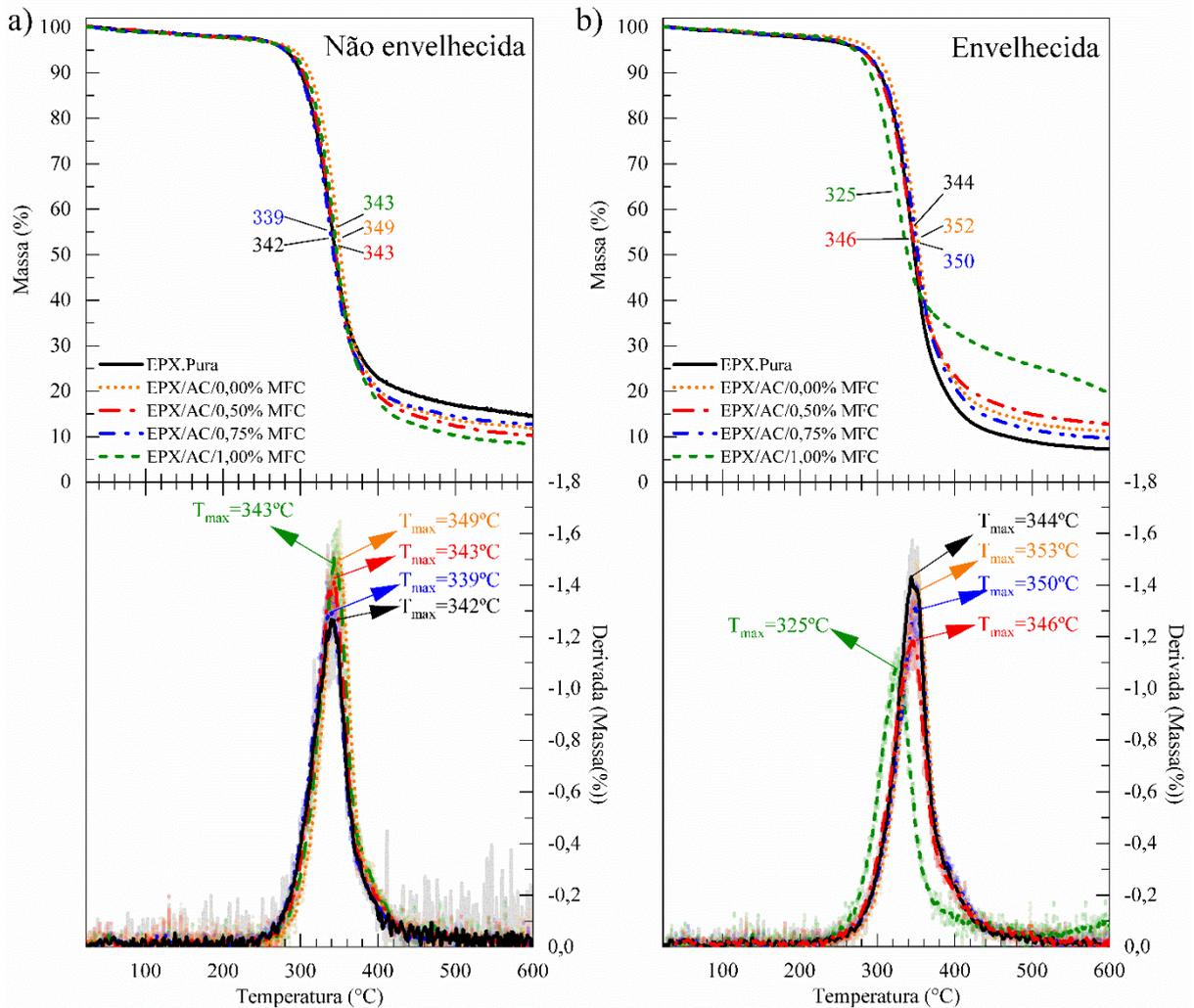
Comparando as condições, não envelhecida e envelhecida, como mostrado na Tabela 6.a e 6.b, observa-se um aumento na estabilidade térmica tanto para a resina EPX.Pura (que foi de 306 °C para 313 °C) como para a resina EPX/IA/0,00%MFC (que foi de 301°C para 317 °C). Por outro lado, comparando a condição não envelhecida e envelhecida para a resina EPX/AC/0,00%MFC, houve uma variação mínima insignificante na T_{onset} (de 317 °C para 315 °C).

Portanto, pode se concluir que o uso de solvente AC manteve a estabilidade térmica da resina EPX após 189 dias.

4.3.2 Efeito da adição de MFC com solvente AC na resina EPX

Na Figura 18 apresentam-se as curvas termogravimétrica (TGA) e as suas derivadas (DTG) da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC, respectivamente, para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.

Figura 18 - Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura e amostras manufaturas com AC e MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 7 mostram-se os valores da temperatura de perda de massa ($T_{perda\ de\ massa}$ (°C)) na faixa de 23 °C (temperatura ambiente) até 150 °C, perda de massa 1 em porcentagem (perda de massa no intervalo inicial), temperatura de início de perda de massa - T_{onset} (°C), temperatura final de perda de massa T_{endset} (°C), perda de massa 2 em porcentagem (perda de massa no intervalo T_{onset} e T_{endset}) e temperatura máxima de decomposição - T_{max} (°C) da resina EPX.Pura EPX/AC/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC; EPX/AC/0,75%MFC e EPX/AC/1,00%MFC, respectivamente, para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida obtidas da Figura 18.

Tabela 7 - Valores numéricos das curvas (TGA) e da sua derivada (DTG) obtidas da 18.

(a) Amostra não envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1(%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,48	306	372	76,72	342
EPX/AC/0,00%MFC	23 - 150	1,66	317	378	79,83	349
EPX/AC/0,50%MFC	23 - 150	1,53	311	373	82,06	343
EPX/AC/0,75%MFC	23 - 150	1,43	306	367	80,63	339
EPX/AC/1,00%MFC	23 - 150	1,74	313	377	84,59	342
(b) Amostra envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1(%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,55	313	378	85,69	344
EPX/AC/0,00%MFC	23 - 150	1,15	315	386	82,70	353
EPX/AC/0,50%MFC	23 - 150	1,22	304	382	80,71	346
EPX/AC/0,75%MFC	23 - 150	1,46	313	385	83,17	350
EPX/AC/1,00%MFC	23 - 150	1,47	293	354	63,18	325

Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na condição não envelhecida (Tabela 7.a), a adição de MFC diminui a estabilidade térmica das amostras manufaturados com AC. Isto pode ser verificado devido aos valores menores de T_{onset} de EPX/AC/0,50% MFC; EPX/AC/0,75% MFC e EPX/AC/1,00%MFC (311 °C; 306 °C; 313 °C, respectivamente) em comparação à EPX/AC/0,00%MFC (317 °C). Estes resultados são complementados com os valores menores de T_{max} que apresentaram estas amostras (343 °C; 339 °C; 342 °C, respectivamente) comparados com a EPX/AC/0,00%MFC (349 °C).

b) Para condição envelhecida

Na condição envelhecida (Tabela 7.b), a adição de MFC diminui a estabilidade térmica para os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50% MFC e resina EPX/AC/1,00% MFC. Isto pode ser verificado com os valores menores de T_{onset} dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50% MFC e resina EPX/AC/1,00% MFC (304 °C e 293 °C, respectivamente) em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC (315 °C). Estes resultados são complementados com os valores baixos na temperatura máxima de decomposição T_{max} (346 °C e 325 °C, respectivamente) valores menores à resina EPX/AC/0,00%MFC. Enfatizando-se que o nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC (T_{onset}=313 °C e T_{max}=350 °C) mostra uma variação mínima em comparação à resina EPX/AC/0,00%MFC.

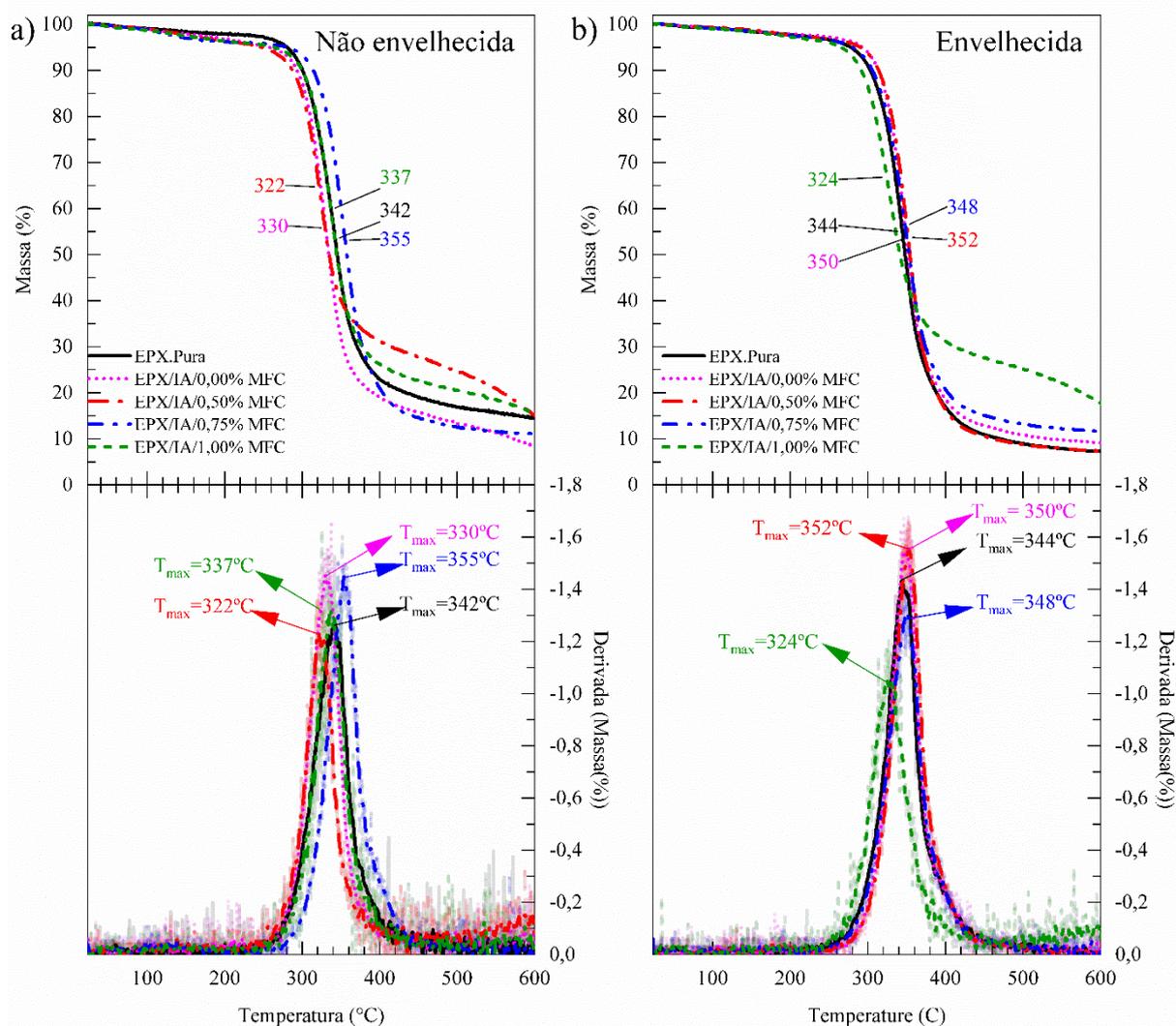
c) Comparação de condições não envelhecida e envelhecida

Comparando as condições, não envelhecida e envelhecida, como mostrado na Tabela 7.a e 7.b, observa-se um aumento na estabilidade térmica para o nanocompósito de EPX/AC/0,75%MFC MFC (foi da $T_{\text{onset}}=306$ °C para $T_{\text{onset}}=313$ °C) da condição não envelhecida para envelhecida. Para o nanocompósito EPX/AC/1,00%MFC MFC houve diminuição da Tonset (foi de $T_{\text{onset}}=313$ °C para $T_{\text{onset}}=293$ °C) ao passar da condição não envelhecida para envelhecida. Estes resultados podem ser explicados devido à baixa estabilidade térmica para 1,00% de MFC visto nas curvas gravimétricas no item 4.1 e à presença de alguns vazios visto no item 4.6.2.

4.3.3 Efeito da adição de MFC com solvente IA na resina EPX

Na Figura 19 apresenta-se as curvas termogravimétricas (TGA) e as suas derivadas (DTG) da resina EPX.Pura, EPX/IA/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC; EPX/IA/0,75%MFC e EPX/IA/1,00%MFC, respectivamente, para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.

Figura 19 - Curvas TGA (parte superior) e a sua derivada DTG (parte inferior) da resina EPX.Pura e amostras manufaturas com IA e MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 8 mostram-se os valores da temperatura de perda de massa ($T_{perda\ de\ massa}(^{\circ}C)$) na faixa de 23 °C (temperatura ambiente) até 150 °C, perda de massa 1 em porcentagem (perda de massa no intervalo inicial), temperatura de início de perda de massa - $T_{onset}(^{\circ}C)$, temperatura final de perda de massa $T_{endset}(^{\circ}C)$, perda de massa 2 em porcentagem (perda de massa no intervalo T_{onset} e T_{endset}) e temperatura máxima de decomposição - $T_{max}(^{\circ}C)$ da resina EPX.Pura EPX/IA/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC; EPX/IA/0,75%MFC e EPX/IA/1,00%MFC, respectivamente, para condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida obtidas Figura 19.

Tabela 8 - Valores numéricos das Curvas (TGA) e da sua derivada (DTG) obtidas da 19

a. Amostra não envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1(%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,48	306	372	76,72	342
EPX/IA/0,00%MFC	23 - 150	1,96	301	357	74,92	330
EPX/IA/0,50%MFC	23 - 150	2,35	296	347	60,01	322
EPX/IA/0,75%MFC	23 - 150	2,95	324	385	80,13	355
EPX/IA/1,00%MFC	23 - 150	2,51	307	366	68,60	337
b. Amostra envelhecida	T _{perda de massa} (°C)	Perda de massa 1(%)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	Perda de massa 2 (%)	T _{max} (°C)
EPX.Pura	23 - 150	1,55	313	378	85,69	344
EPX/IA/0,00%MFC	23 - 150	1,44	317	381	84,26	350
EPX/IA/0,50%MFC	23 - 150	1,21	321	385	85,53	352
EPX/IA/0,75%MFC	23 - 150	1,47	313	383	81,07	348
EPX/IA/1,00%MFC	23 - 150	1,61	292	360	62,40	324

Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na condição não envelhecida (Tabela 8.a), a adição de MFC varia a estabilidade térmica das amostras manufaturados com IA. Isto pode ser comprovado devido variações da T_{onset} de EPX/IA/0,50% MFC; EPX/IA/0,75% MFC e EPX/IA/1,00%MFC (296 °C; 324°C; 307 °C, respectivamente) em comparação à EPX/IA/0,00%MFC (301 °C). Estes resultados são complementados com os valores menores de T_{max} que apresentaram estas amostras (322 °C; 355 °C; 337 °C, respectivamente) comparados com a EPX/IA/0,00%MFC (330 °C). Para esta condição pode se recomendar o nanocompósito de resina EPX/IA/0,50%MFC (296 °C) devido a variação mínima com a resina EPX/IA/0,00%MFC (301 °C)

b) Para condição envelhecida

Na condição envelhecida (Tabela 8.b), a adição de MFC aumenta a estabilidade térmica para o nanocompósito de resina EPX/IA/0,50% MFC e diminui para os nanocompósitos de EPX/IA/0,75% MFC e resina EPX/IA/1,00% MFC. Isto pode ser verificado com os valores de T_{onset} dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50% MFC, EPX/IA/0,75%MFC e resina EPX/IA/1,00% MFC (321 °C, 313 °C, 292°C, respectivamente) em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC (317 °C). Estes resultados são complementados com os valores na T_{max} (352 °C; 348°C e 324 °C, respectivamente) valores menores à resina EPX/IA/0,00%MFC (317 °C). Enfatizando-se que os nanocompósito de resina EPX/AC/0,50%MFC (T_{onset}=321 °C e T_{max}=352 °C) e nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC (T_{onset}=313 °C e T_{max}=348 °C)

mostra uma variação mínima em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC ($\Delta T_{\text{onset}}=3$ °C e $\Delta T_{\text{max}}=3$ °C)

c) comparação para condições não envelhecida e envelhecida

Comparando as condições não envelhecida e envelhecida, como mostrado Tabela 8.a e 8.b, observa-se um aumento na estabilidade térmica para o nanocompósito de EPX/IA/0,50%MFC MFC (que foi da $T_{\text{onset}}=296$ °C para $T_{\text{onset}}=321$ °C) da condição não envelhecida para a envelhecida. Para os nanocompósitos de EPX/IA/0,75%MFC houve uma diminuição ($T_{\text{onset}}=324$ °C para $T_{\text{onset}}=313$ °C) da condição não envelhecida para a envelhecida. Para o nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC houve uma diminuição na estabilidade térmica ($T_{\text{onset}}=307$ °C para $T_{\text{onset}}=292$ °C). Estes resultados podem ser explicados devido à baixa estabilidade térmica para 0,75% e 1,00% de MFC com uso de solvente IA visto nas curvas gravimétricas no item 4.1 e à presença de vazios e baixa interação interfacial entre a MFC e a resina EPX visto no item 4.6.3.

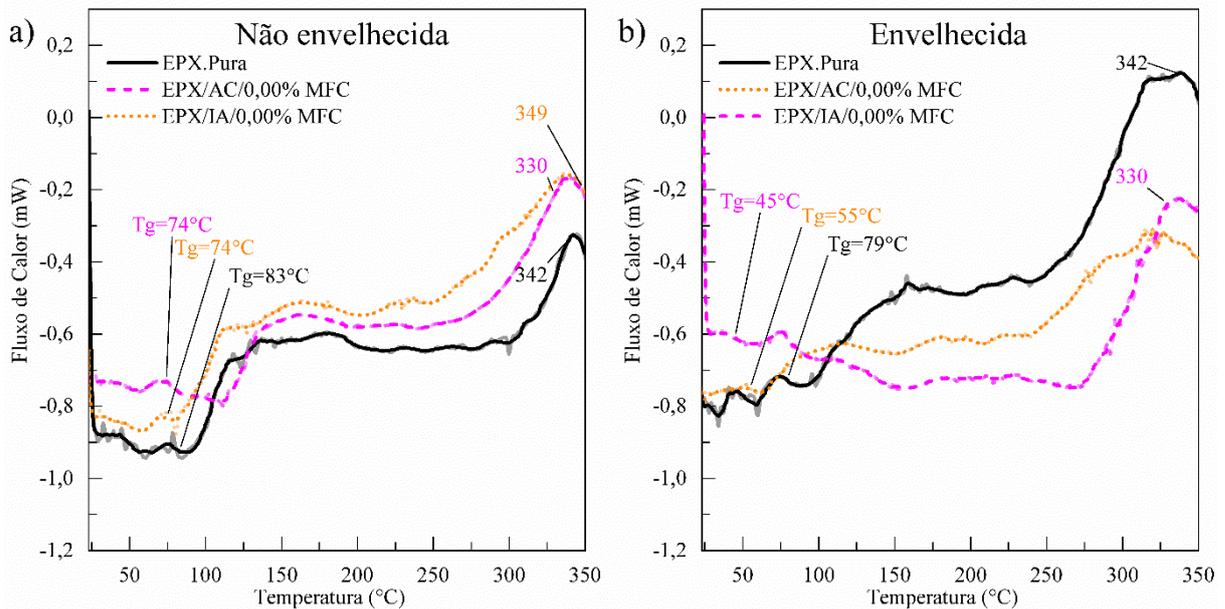
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As condições consideradas para esta técnica estão detalhadas no item 3.6.3.

4.4.1 Efeito do solvente AC e IA na resina EPX.Pura

Na Figura 20 mostra-se as curvas DSC da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00% e EPX/IA/0,00% nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida. Na faixa de 23°C (temperatura ambiente) até 350°C foram observadas duas transformações. O primeiro pico endotérmico correspondente à transição vítrea, enquanto o segundo pico exotérmico corresponde ao processo de reticulação (*crosslinking*) que ocorre na faixa de temperatura de 100°C até 250°C.

Figura 20 - Curvas DSC da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida.



Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na Figura 20.a pode-se observar que o uso de solventes AC e IA diminuíram a temperatura de transição vítrea. Para as amostras resina EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC a Tg foram 74°C e 74°C, respectivamente. Estes valores são menores à Tg da resina EPX.Pura ((Tg=83°C).

b) Para condição envelhecida

Na Figura 20.b pode-se observar as temperaturas de transição vítrea das amostras que que usam solventes AC (Tg=55°C) e IA (Tg=45°C). Estes valores diminuíram drasticamente comparadas com a temperatura de transição vítrea na resina EPX (Tg=79°C). Para a análise do pico exotérmico (100°C até 250°C) observa-se que o uso de acetona e álcool isopropílico influenciou negativamente no processo de reticulação da resina EPX.

c) Comparação de condições não envelhecida e envelhecida

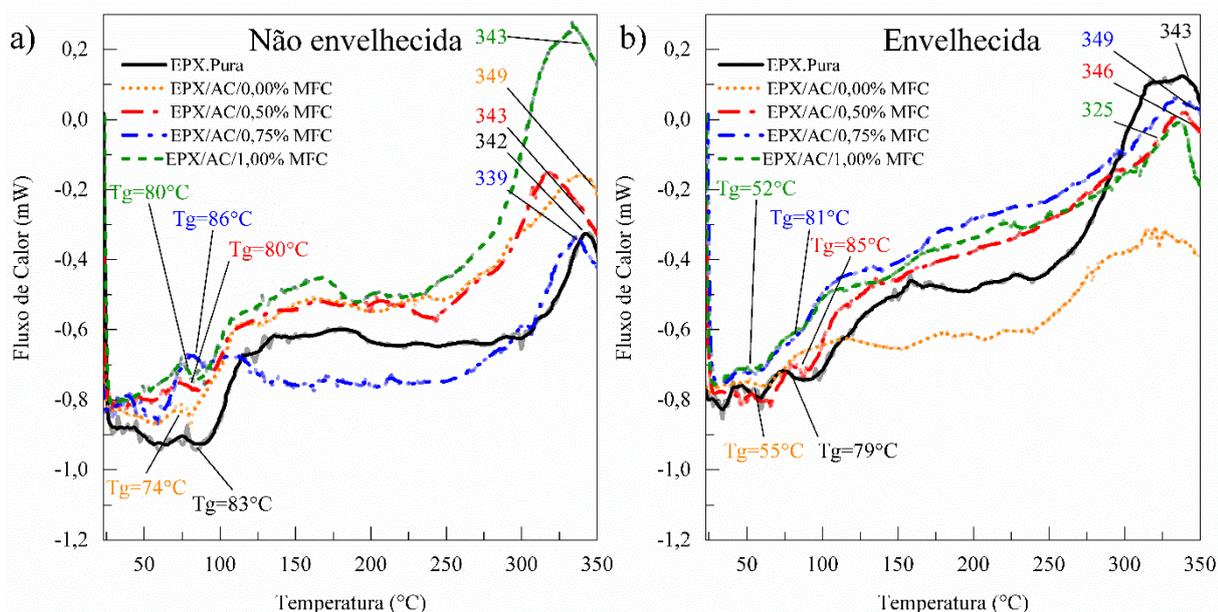
Utilizando-se a Figura 20.a e 20.b, condição não envelhecida e envelhecida, pode-se observar que houve variações na transição vítrea no material (pico endotérmico) e no processo de reticulação (pico exotérmico na faixa de temperatura 100°C até 250°C). No caso da resina EPX.Pura (de Tg=83°C para Tg=79°C) e em relação ao processo de reticulação houve uma diminuição após o envelhecimento, mas a forma de este pico foi mantida. No caso da resina EPX/AC/0,00%MFC (de Tg=74°C para Tg=55°C) e em relação ao processo de reticulação houve uma alta diminuição deste pico após o envelhecimento. No caso da resina

EPX/IA/0,00%MFC (de $T_g=74^\circ\text{C}$ para $T_g=45^\circ\text{C}$) e em relação ao processo de reticulação houve a eliminação do pico exotérmico após o envelhecimento. Isto seria devido à comportamento visto na análise gravimétrica do item 4.1 e a presença de aglomerações de IA residual na resina EPX vista no item 4.6.1.

4.4.2 Efeito da adição de MFC com solvente AC na resina EPX

Na Figura 21 mostra-se as curvas DSC da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX com adição de MFC (0.5%, 0.75% e 1.0%) com uso de solvente AC nas condições (a) não envelhecidas e (b) envelhecidas.

Figura 21 - Gráficos DSC da resina EPX e das amostras manufaturadas com AC nas condições (a) não envelhecida e b) envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na Figura 21.a podem-se observar a influência da MFC nos valores de T_g dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC ($T_g=80^\circ\text{C}$), resina EPX/AC/0,75%MFC ($T_g=86^\circ\text{C}$) e EPX/AC/1,00%MFC ($T_g=80^\circ\text{C}$) que foram superiores em relação à resina EPX/AC/0,00% ($T_g=74^\circ\text{C}$). O nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC ($T_g=86^\circ\text{C}$) mostrou uma variação na T_g de 3°C maior à T_g da resina EPX.Pura.

Para a análise do pico exotérmico (100°C até 300°C) observa-se que o nanocompósito de resina EPX/AC/0,50%MFC apresentou um pico similar à resina EPX.Pura. Dessa

forma, devido variação mínima dos valores de Tg entre a resina EPX.Pura e a resina EPX/AC/0,50%MFC e à boa reticulação apresentada no pico exotérmico, recomenda-se o uso de acetona para a concentração de MFC mencionada.

b) Na condição envelhecida

Na Figura 21.b podem-se observar a influência nos valores de Tg dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC (Tg=85°C), resina EPX/AC/0,75%MFC (Tg=81°C) e EPX/AC/1,00%MFC (Tg=52°C). Para as amostras com concentrações de 0,5%MFC e 0,75%MFC, as Tg mostraram variações altas em comparação à resina EPX/AC/0,00%(Tg=55°C). No caso de 1,0%MFC houve uma variação na Tg de 3°C em relação à resina EPX/AC/0,00%(Tg=55°C). Para a análise do pico exotérmico (100°C até 300°C) observa-se que os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e EPX/AC/0,75%MFC apresentaram picos com áreas similares. Dessa forma pode se assumir que o uso de solvente AC na manufatura dos nanocompósitos foram satisfatórios devido ao aumento nos valores da Tg das amostras EPX/AC/0,50%MFC (Tg=85°C) e EPX/AC/0,75%MFC (Tg=81°C) comparadas à resina EPX.Pura (79°C).

c) Comparação das condições não envelhecida e envelhecida

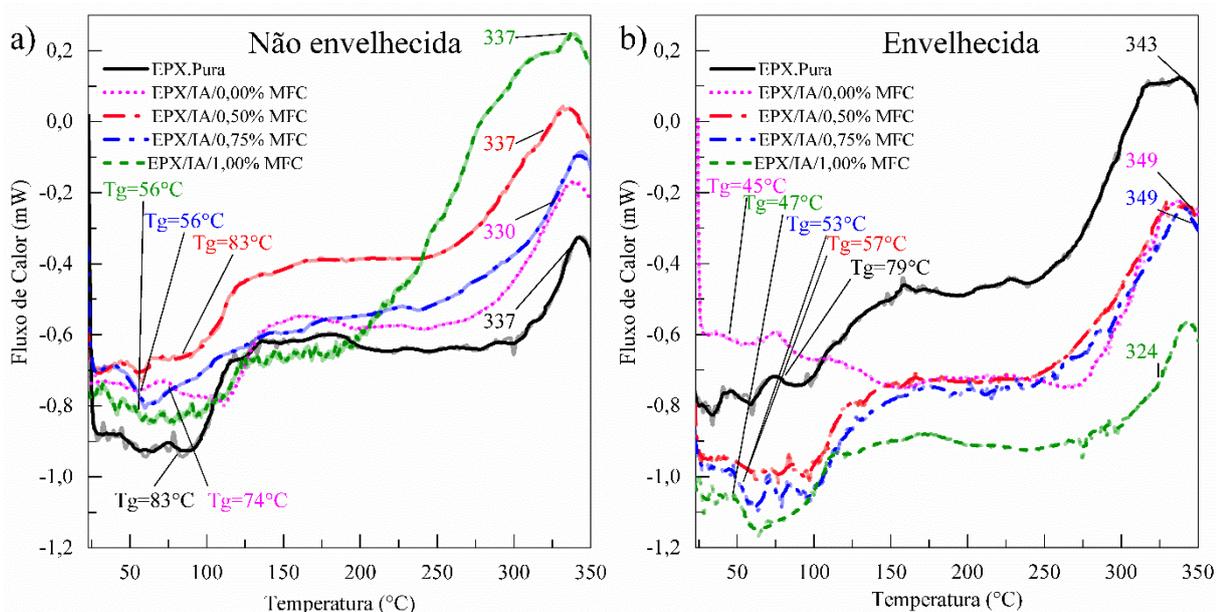
Utilizando-se a Figura 21.a e 21b, para as condições não envelhecida e envelhecida, nota se que houve variações tanto na transição vítrea (caracterizada pelo pico endotérmico) como no processo de reticulação (caracterizada pelo pico exotérmico no intervalo de 100°C-250°C). No caso das amostras de EPX/AC/0,50%MFC e EPX/AC/0,75%MFC mostraram uma variação na Tg ao passar da condição não envelhecida para envelhecida de 80°C para 85°C e 86°C para 81°C, respectivamente. Esta variação em torno de 5°C é adequado por manter a estabilidade térmica. Para esta mesma amostra, em relação ao processo de reticulação, houve aumento na área do pico exotérmico, sendo maior para a amostra de 0,75% de MFC. Com isto conclui-se que para os nanocompósitos manufaturados com 0,75% de MFC quem teve um melhor desempenho térmico.

Em (BUSIAK et al., 2022) num estudo de degradação de biocompositos fibrilados com celulose (0, 2, 5, 10 e 20 por 100 de resina). Nos resultados de DSC também foram vistos a dois picos (pico endotérmico e exotérmico) sendo satisfatório para 15phr (Tg=68°C) sendo confirmado com o alto grau de reticulação. Em (SABA et al., 2017b) a adição de nanofibrilas de celulose (*Cellulose nanofibrils* (CNFs)) nas concentrações 0,5%, 0,75% e 1% na resina EPX mostram que 0,75% de CNF apresentou uma boa

4.4.3 Efeito da adição de MFC com solvente IA na resina EPX

Na Figura 22 mostra-se os gráficos DSC da resina EPX.Pura, EPX/IA/0,00%MFC e dos nanocompósitos de resina EPX com adição de MFC (0.5%, 0.75% e 1.0%) com uso de solvente IA nas condições (a) não envelhecidas e (b) envelhecidas.

Figura 22 - Curvas DSC da resina EPX e das amostras manufactured com IA nas condições (a) não envelhecida e (b) envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

a) Para condição não envelhecida

Na Figura 22.a podem-se observar a influência da MFC nos valores de Tg das amostras para condição não envelhecida. Os valores de Tg para as amostras EPX/IA/0,75%MFC (Tg=56°C) e EPX/IA/1,00%MFC (Tg=56°C) apresentaram valores menores comparados com as amostras de EPX/IA/0,00% (Tg=74°C) e EPX.Pura(Tg=83°C). A Tg da amostra EPX/IA/0,50%MFC (Tg=83°C) teve um mesmo valor de Tg da EPX.Pura (Tg=83°C).

Para a análise do pico exotérmico (100°C até 300°C) observa-se que o nanocompósito de resina EPX/IA/0,50%MFC apresentou um pico similar à resina EPX.Pura. Dessa forma, o uso de álcool isopropílico (IA) pode se recomendar para a concentração de 0,5% de MFC para condição não envelhecida.

b) Na condição envelhecida

Na Figura 22.b podem-se observar a influência da MFC nos valores de Tg dos nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC (Tg=57°C), resina

EPX/IA/0,75%MFC ($T_g=53^\circ\text{C}$) e EPX/IA/1,00%MFC ($T_g=47^\circ\text{C}$). Todos os nanocompósitos manufacturados com IA apresentam valores de T_g superiores à resina EPX/IA/0,00%MFC ($T_g=45^\circ\text{C}$), mas valores inferiores à resina EPX.Pura($T_g=79^\circ\text{C}$) após o envelhecimento.

Para a análise do pico exotérmico (100°C até 300°C), observa-se que os nanocompósitos de resina EPX/IA/0,50%MFC e EPX/IA/0,75%MFC apresentaram picos exotérmicos com áreas similares à resina EPX.Pura. Dessa forma pode se assumir, que, o uso de solvente IA na manufatura dos nanocompósitos foi satisfatório em comparação à resina EPX/IA/0,00%MFC, mas desvantajoso em comparação à resina EPX.Pura.

c) Comparação de condições não envelhecida e envelhecida

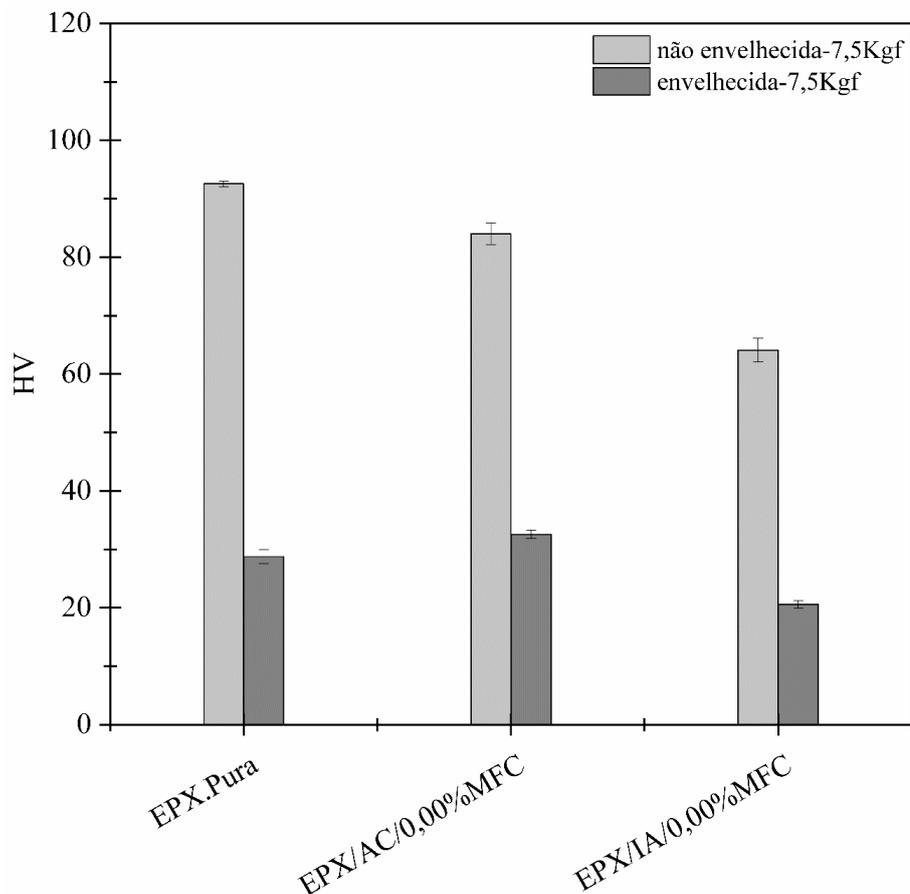
Utilizando-se a Figura 22.a e 22.b, para as condições não envelhecida e envelhecida, nota se que houve variações tanto na transição vítrea (caracterizada pelo pico endotérmico) como no processo de reticulação (caracterizada pelo pico exotérmico no intervalo de 100°C - 250°C). No caso das amostras manufacturadas com IA foram observadas grandes variações na T_g para todas as concentrações de MFC. Para estas mesmas amostras o pico exotérmico (processo de reticulação), houve aumento na área de cada pico. Conclui-se então que devido às altas variações na T_g nos nanocompósitos o uso de solvente IA apresenta uma baixa estabilidade térmica.

4.5 Dureza Vickers - HV

4.5.1 Efeito do solvente AC e IA na resina EPX.Pura na dureza da resina EPX

Na Figura 23 é mostrado o gráfico de barras comparativo (e respectivos erros/incerteza nas medidas) da dureza Vickers nas condições não envelhecida e envelhecida da resina epóxi pura (EPX.Pura), contendo AC como solvente (EPX/AC/0,00%MFC) e contendo álcool isopropílico -IA (EPX/IA/0,00%MFC) para uma carga aplicada de 7,5kgf. O cálculo dos valores foi realizado considerando as indicações do item 3.6.4. com cinco indentações por cada amostra.

Figura 23 - Efeito do solvente orgânico polar na dureza Vickers da resina EPX, nas condições não envelhecida e envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a condição de não envelhecida (ou virgem), observa-se que ambos os solventes orgânicos polares (AC e IA) reduziram a dureza Vickers da resina EPX, com o álcool isopropílico exibindo o efeito mais intenso, indicando a possibilidade de prejuízo à cura dos materiais, eventualmente com a presença de solvente residual no material, particularmente na existência de poros e microtrincas, e que atue como agente de plasticização.

Com relação à condição envelhecida em água aquecida por aproximadamente 6 meses, verifica-se que a acetona melhora o desempenho mecânico da resina EPX, enquanto, novamente, o IA gera a menor dureza pós-degradação, o que pode indicar mesmo uma degradação mais intensa da resina EPX, visto ter sido detectada nos ensaios de gravimetria uma perda (solubilização) substancial da resina misturada ao solvente IA durante a manufatura.

A presença de água, um agente plasticizante quando na forma livre, tenha elas sido absorvida no envelhecimento (principalmente na presença de bolhas e microtrincas na matriz), ou mesmo criada pela presença do grupo OH no solvente e na resina, é uma possibilidade considerável. Reação química entre água e resina (hidrólise), levando à redução da massa molar da resina já

sólida, e, conseqüentemente à perda de propriedades mecânicas, é também uma hipótese plausível.

Os efeitos acima mencionados, particularmente a plasticização durante o envelhecimento, parecem superar com folga eventuais efeitos simultâneos de pós-cura residual devida à relativamente elevada temperatura e longo tempo de submissão do material ao efeito higrotérmico.

4.5.2 Efeito da adição de MFC com solvente AC na resina EPX

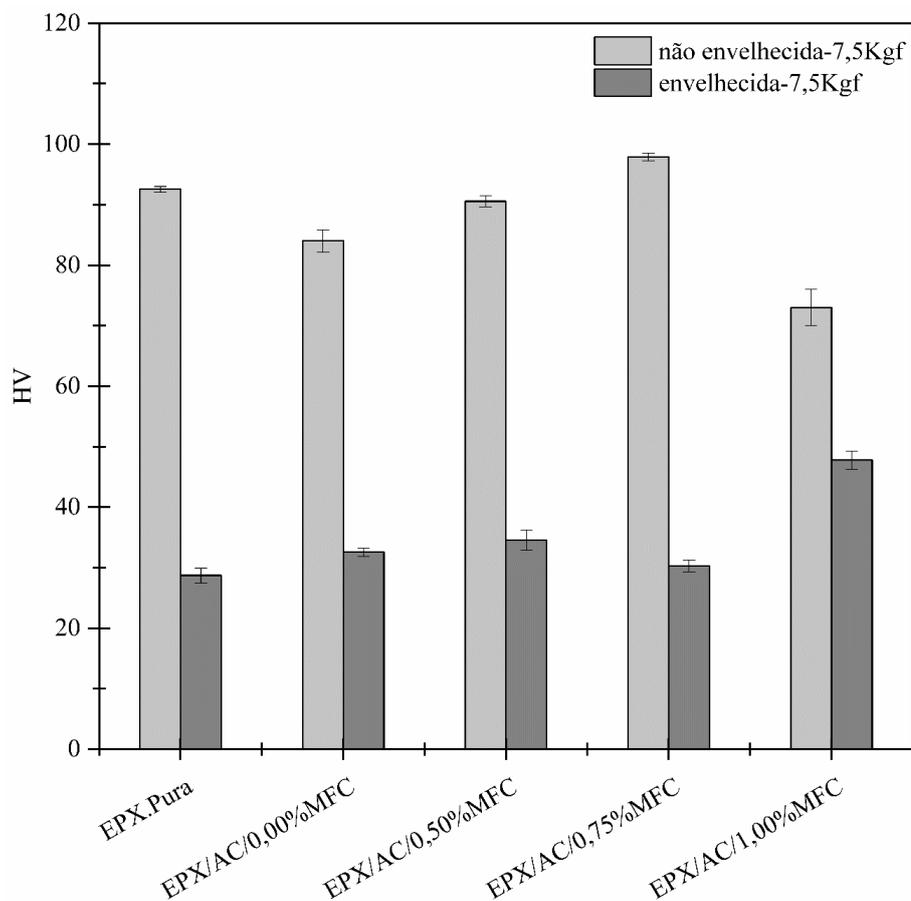
Na Figura 24 são exibidos os valores de dureza Vickers da resina EPX (sem e com a presença de solvente AC, respectivamente) nas condições não envelhecida e envelhecida, comparativamente à dureza dos respectivos nanocompósitos naquelas duas condições.

Para a condição não envelhecida, observa-se o efeito benéfico da adição da MFC, nas proporções de celulose a 0,5% de MFC e, particularmente, a 0,75 % de MFC, na dureza do compósito, atingindo-se nessa última composição um pico de dureza dentre todas as condições avaliadas, superior, portanto, à da resina EPX.Pura e contendo EPX/AC; nota-se ao mesmo tempo uma queda significativa devida à introdução de um teor mais elevado de MFC de 1,00% em massa de MFC.

Uma boa dispersão da MFC nas concentrações de 0,5% e 0,75 % em massa de compósito, favorecendo interações entre ela e a resina EPX (interface mais efetiva) poderia explicar o efeito acima descrito. (VICKI; RAJAH; SELVAKUMAR, 2018) estudaram as propriedades mecânicas em compósitos de resina EPX/fibras brutas de Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) /fibras de celulose (até 7% de celulose total). Os resultados mostraram a influência negativa de teores mais elevados de celulose fibrilar influencia negativamente o desempenho do material (incluindo dureza) devido ao aumento de sua elasticidade e o comprometimento da adesão interfacial pelo excesso de fase celulósica particulada.

Em (SHABEEB *et al.*, 2022) foi estudado a influência da celulose natural e sintética nas propriedades mecânicas e térmicas de resina epóxi, e os resultados de dureza com o uso de celulose natural indicaram uma melhoria na dureza sendo devido ao arranjo uniforme na matriz fortalecida de ligações entre a celulose natural e a resina epóxi o que impede a formação de trincas. Isto pode justificar o incremento da dureza até certa proporção de celulose na matriz epóxi (0,75 % MFC no presente estudo, com boa dispersão da celulose e máxima dureza, conforme acima proposto), sendo a perda de dureza em maiores teores de celulose (1,0 % MFC neste estudo) devido ao enfraquecimento da interface entre as duas fases.

Figura 24 – Valores da dureza Vickers da resina EPX.Pura, e com a adição de AC e dos correspondentes nanocompósitos com MFC em várias concentrações, nas condições não envelhecida e envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

Quanto ao comportamento dos materiais envelhecidos, contrastando totalmente com o seu desempenho na sua condição não envelhecida, o nanocompósito com 1,0 % MFC exibiu a máxima dureza dentre todos os materiais avaliados na Figura 24. Em contrapartida, e, também, em plena discordância ao verificado na condição não envelhecida, o nanocompósito 0,75 % MFC apresenta a mínima dureza na condição envelhecida. Essa inversão drástica de comportamentos decorrente do envelhecimento higrotérmico está provavelmente associada à questão da uniformidade de distribuição da celulose na massa polimérica.

Nesse sentido, pode-se hipotetizar que a mais homogênea distribuição da MFC no teor de 0,75 % na epóxi implique numa plasticização mais intensa do compósito devido ao mais fácil acesso da água aos sítios OH da celulose (interações de hidrogênio), separando suas cadeias e levando ao amolecimento do compósito; por outro lado, na MFC aglomerada (concentração mássica de 1,0 % no nanocompósito) seus grupos OH potencialmente disponíveis à água estarão interagindo mutuamente entre si, sendo, portanto, desativados para o acoplamento de moléculas de água, limitando assim o efeito de plastificação do compósito.

Entretanto, comparado à resina EPX.pura (sem e com solvente AC), a presença de qualquer teor de MFC não chega a comprometer significativamente essa propriedade mecânica.

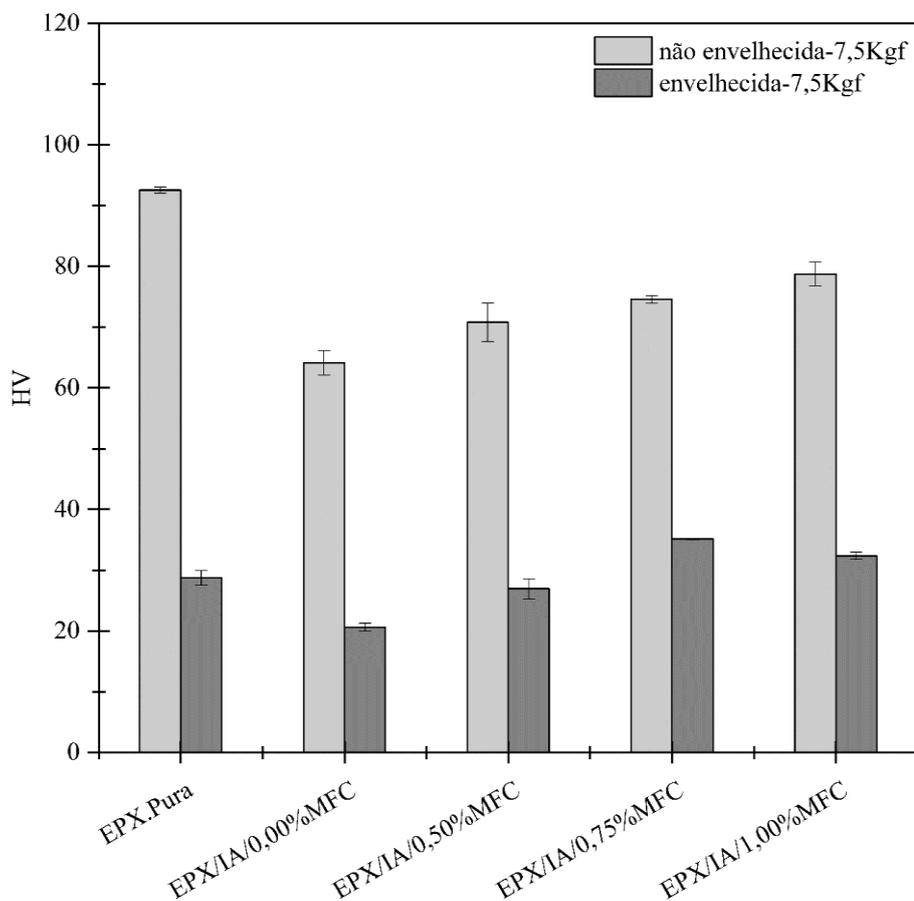
4.5.3 Efeito da adição de MFC com solvente IA na resina EPX

Observa-se na Figura 25 o gráfico de barras comparativo para as condições não envelhecida e envelhecida da resina EPX.Pura (sem e com a presença de solvente IA, respectivamente) nas condições não envelhecida e envelhecida, comparativamente à dureza dos respectivos nanocompósitos naquelas duas condições.

Nota-se primeiramente o incremento contínuo e consistente da dureza dos nanocompósitos não envelhecidos na medida que mais MFC é adicionada na resina EPX, indicando um efetivo benefício da presença da MFC no reforço da resina. Qualitativamente, o quadro é semelhante ao caso do solvente AC anteriormente avaliado, a menos do compósito com o máximo teor de MFC (1,00 %) disperso em AC, que apresentou a dureza mínima. Quantitativamente, observa-se que, à exceção do % da MFC acima citado, as durezas geradas pelo uso de IA é muito inferior às obtidas com AC (Figura 24), indicando um efeito nocivo à cura da resina pelo primeiro solvente orgânico polar, conforme já apontados no item 5.4.1, não se descartando a presença de água gerada por interações entre resina, MFC e IA, substâncias ricas em hidroxilas.

O alcance de máxima dureza pela concentração de 1,0 % MFC empregando IA ultrapassando discretamente a sua contraparte manufaturada com AC (Figura 24) pode estar associado a uma levemente superior capacidade do IA dispersar a MFC, reduzindo a aglomeração e melhorando a capacidade de fortalecimento da matriz.

Figura 25 - Valores da dureza Vickers da resina EPX.Pura, e com a adição de IA e dos correspondentes nanocompósitos com MFC em várias concentrações, nas condições não envelhecida e envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

Na condição envelhecida, em geral observa-se um comprometimento substancial da dureza residual pelo uso do IA, que, em média, não foge muito aos que foi observado para a AC.

Destaca-se nesse sentido que a concentração 1,0 % MFC, observa-se uma retenção de dureza bem menor com o uso de solvente IA, frente ao AC, não obstante, como reportado anteriormente, para a condição não envelhecida, a dureza do nanocompósito com solvente IA tenha sido algo maior que o utilizando AC.

Pode-se arguir, nesse sentido, e empregando-se o mesmo raciocínio aplicado, que a redução significativa da dureza pelo envelhecimento está na menor aglomeração da MFC na presença de IA e, conseqüentemente, à facilitação do acesso da água aquecida aos sítios OH da celulose e seu subsequente amaciamento.

Por fim, há de se notar na Figura 25 o mínimo valor de dureza obtido para a composição EPX/IA/0,00%MFC na condição envelhecida. De acordo com as curvas gravimétricas no item 4.1, o material sofreu dissolução nos maiores tempos de imersão em água aquecida, com perda

de massa significativa e, certamente, demais efeitos de degradação e que se refletem na dureza final.

Avaliando-se os resultados de dureza de modo mais global, pode-se concluir pelo emprego de AC como dispersor de MFC num teor de 0,75 % como a melhor condição para a manufatura de nanocompósitos operando em condições de umidade e temperatura não tão extremas como as impostas neste trabalho, por longos períodos durante os quais as propriedades vão sendo naturalmente degradadas.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As condições consideradas para esta análise estão detalhadas no item 3.6.5. e o procedimento de preparação das amostras está explicado no apêndice C. Para comparação dos resultados foram considerados três magnitudes padrão para todas as amostras, as quais são detalhadas a continuação:

- I. X1000 e X5000 para a resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC, EPX/IA/0,00%MFC e
- II. X5000 e X20000 para os nanocompósitos de resina EPX/MFC (0,50%; 0,75% e 1,00%) manufaturados com acetona (AC) e álcool isopropílico (IA).

4.6.1 Influência de uso de solventes acetona (AC) e álcool isopropílico (IA) na resina EPX

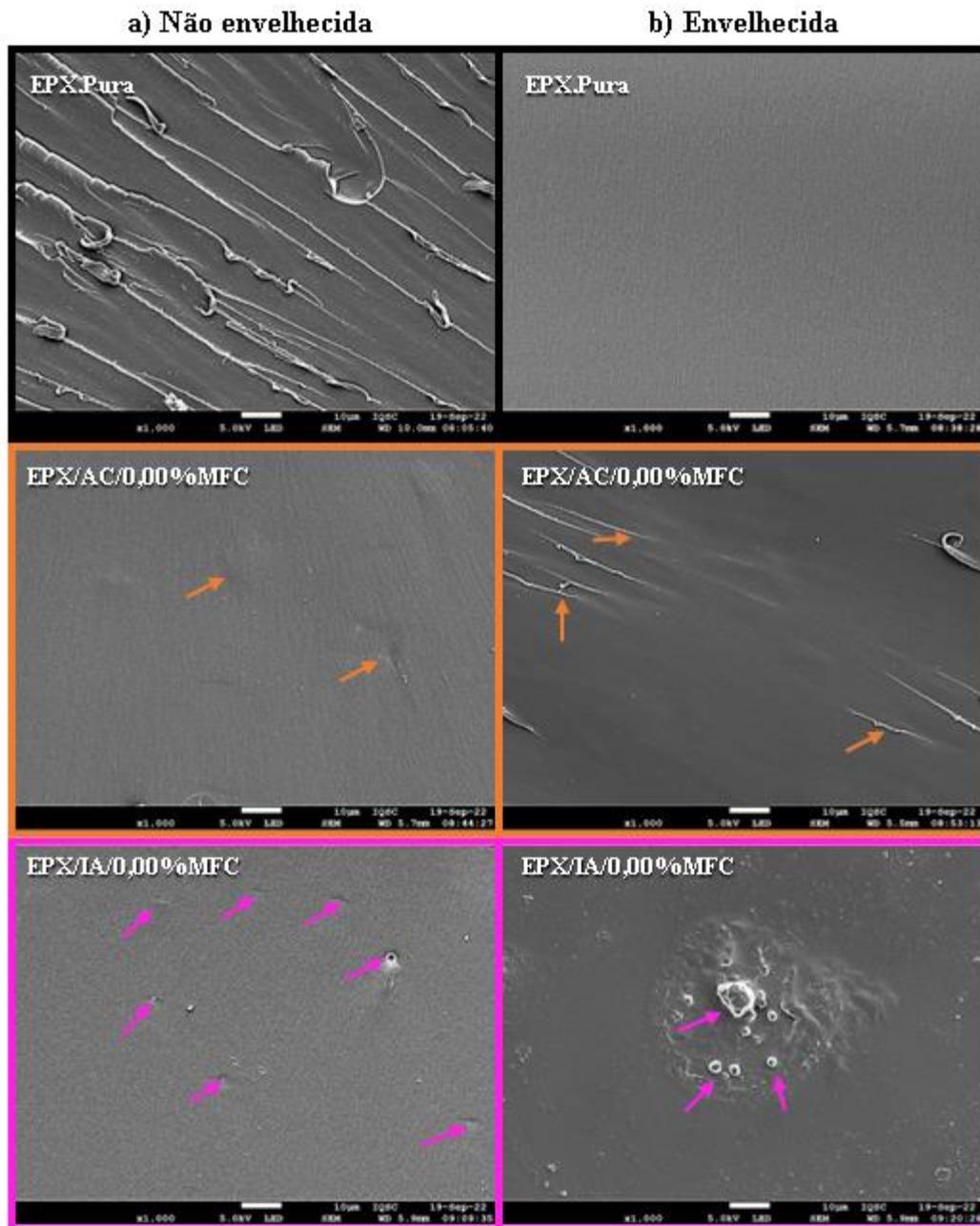
Na Figura 26 são mostradas as imagens MEV da morfologia da superfície da fratura a temperatura ambiente com aumento de X1000 para as resinas EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC. A coluna esquerda para condição (a) não envelhecida e a coluna direita para condição (b) envelhecida após 189 dias de imersão em água.

No caso da resina EPX.Pura, observa-se a morfologia da superfície característica de um polímero termorrígido exigindo certo grau de tenacidade, revelado pela multiplicação de fraturas paralelas entre si e com deformação plástica, desenvolvendo-se em certa extensão nos contornos/fronteiras. Após o envelhecimento, uma superfície plana foi identificada, indicando menor consumo de energia para a ruptura por propagação rápida de trinca se comparada à condição não envelhecida do material. Não obstante, a natureza de fratura essencialmente frágil é inequívoca em ambos os casos (SABA *et al.*, 2017a)

No caso da resina EPX/AC/0,00%MFC não envelhecida, há indícios de bolhas, ou vazios subsuperficiais na massa polimérica, não obstante degaseificação de todas as misturas tenham

sido realizadas. Existem também leves sinais de um consumo de energia mais elevado na fratura do material na condição envelhecida.

Figura 26 - Imagens MEV da resina da resina EPX.Pura, EPX/AC/0,00%MFC e EPX/IA/0,00%MFC na condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

Para o material EPX/IA/0,00%MFC na condição não envelhecida, bolhas subsuperficiais retidas e expostas foram observadas, indicando que a presença de solventes (AC e IA) podem favorecer esse tipo de defeito, embora relativamente pequenos e em baixo número. Após envelhecimento, nota-se a existência de “*blisters*”, ou bolhas internamente pressurizadas, em

geral próximas à superfície, indicando que vapores de IA ficaram confinados na massa polimérica durante sua solidificação. A menor pressão de vapor do IA relativamente a AC favorece a ocorrência desse efeito de contaminação residual (que ocorre em menor extensão para a AC) e aprisionamento (mesmo se realizada a degaseificação), particularmente se a viscosidade do polímero cresce-se rapidamente. Os aspectos que denotam fragilidade do material foram mantidos, assim como observado para a resina EPX.Pura e EPX/AC anteriormente comentadas, mas com menos sinais de aumento, se existente, de resistência à propagação da trinca.

4.6.2 Influência da adição de MFC com uso de solvente AC na resina EPX

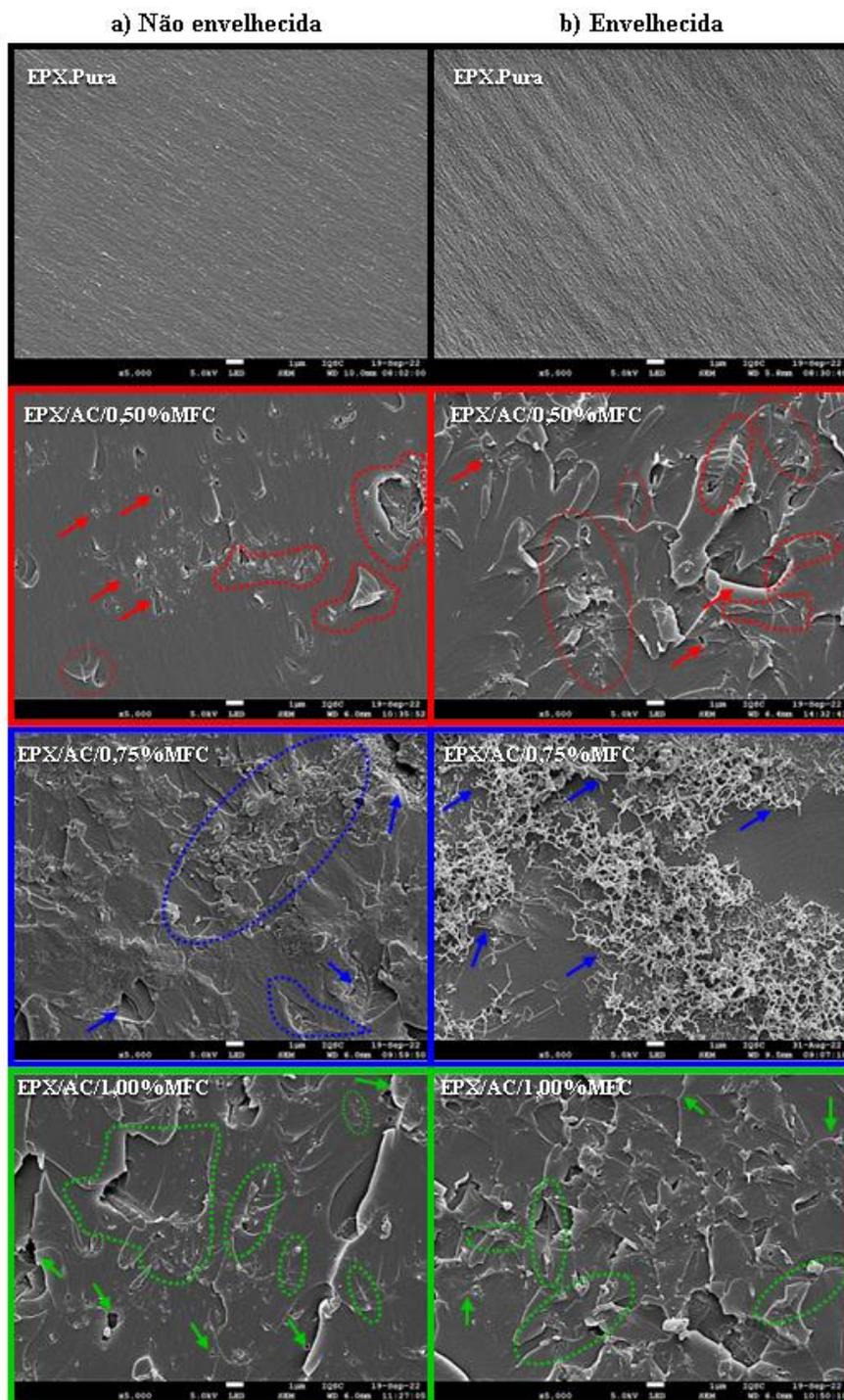
Na Figura 27 observa-se as imagens MEV da superfície da fratura com aumento de X5000 da resina EPX.Pura e dos nanocompósitos de resina EPX/AC/MFC (0,5%; 0,75% e 1,00%). O nanocompósito de resina EPX/AC/0,50%MFC, na condição não envelhecida, (coluna esquerda da Figura 27), apresenta pequenos vazios (setas vermelhas) devido aos desprendimentos de pequenas fibrilas. Além disso, a fratura da resina EPX com a MFC apresenta uma boa adesão interfacial (linha pontilhada vermelha). Para condição envelhecida (coluna direita da Figura 27) a parte pontilhada vermelha mostra a fratura do material completo causando uma liberação de tensões na matriz. Além disso, observa-se o desprendimento da MFC da matriz EPX causando microfissuras. Uma observação similar de microfissuras na superfície causada pelo envelhecimento da matriz da resina EPX do tipo NOVOLAC foi relatado em (WANG *et al.*, 2016).

No caso do nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC para condição não envelhecida (coluna esquerda da Figura 27), observa -se uma boa adesão interfacial entre a MFC e a resina EPX com a presença de uma superfície relativamente homogênea. Para condição envelhecida (coluna direita da Figura 27) observa-se a MFC superficialmente (linha pontilhada azul e seta azul) o que estaria relacionado à boa estabilidade gravimétrica obtida nas curvas gravimétricas na seção 4.1. Um comportamento similar foi visto para biocompositos manufaturados com nanofibras de celulose (15vol.%) em (ANSARI *et al.*, 2014).

No caso do nanocompósito de EPX/AC/1,0%MFC para condição não envelhecida (coluna esquerda da Figura 27) em algumas partes mostra-se uma boa adesão da MFC com a resina EPX.Pura (linha pontilhada verde), mas, a diferença com os outros nanocompósitos (0,5% e 0,75%) é a presença de pequenos vazios (setas verdes). Para condição envelhecida (coluna direita da Figura 27) observa-se o desprendimento da MFC da resina EPX.Pura o que causou a tendencia de aumento na umidade das curvas gravimétricas no item 4.1. e a presença de

aglomerações de fibrilas que aumentou a área superficial. Um comportamento parecido para nanofibrilas de celulose (CNFs) na condição congelada em 1% de CNF na resina EPX foi observada em (SABA *et al.*, 2017a).

Figura 27 - Imagens MEV – X5000 da resina EPX.Pura e nanocompósitos manufacturados com AC na condição (a) não envelhecida e (b) envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

4.6.3 Influência da adição de MFC com uso de solvente IA na resina EPX

Na Figura 28 tem-se as imagens MEV da morfologia da superfície da fratura com aumento de X5000 da resina EPX.Pura e nanocompósitos de resina EPX/IA/MFC (0,5%; 0,75% e 1,00%). A coluna esquerda para condição (a) não envelhecida e a coluna direita para condição (b) envelhecida.

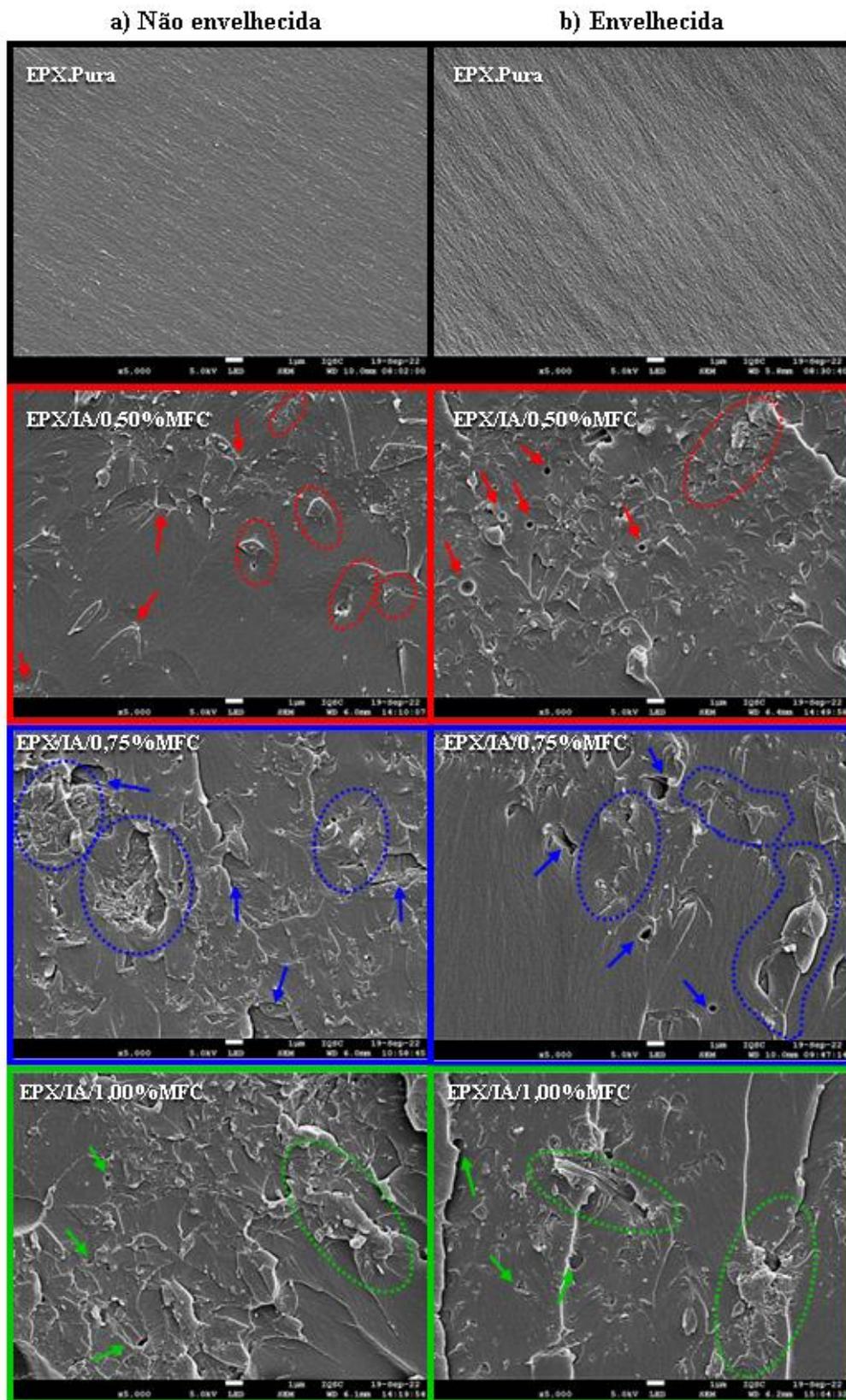
No nanocompósito de resina EPX/IA/0,50%MFC na condição (a) não envelhecida apresenta uma fratura superficial com pequenos vazios (setas vermelhas). Isto devido ao desprendimento de pequenas fibrilas da matriz; além disso, a fratura da resina EPX com a MFC mostra uma boa interação da interface entre a MFC e a resina EPX (linha pontilhada vermelha). Na condição (b) envelhecida observa-se a presença de fragmentos da MFC, e, por outro lado nota-se a fratura completa do material, demonstrando a integração/consolidação entre a MFC e a resina EPX (linha pontilhada vermelha). A presença de diferentes tamanhos de vazios (setas vermelhas) foi causada possivelmente pela existência de solvente IA residual na matriz.

No caso do nanocompósito de resina EPX/IA/0,75%MFC para condição de (a) não envelhecida verifica-se a presença de aglomerados de MFC (linha pontilhada azul e seta azul) e, para condição (b) envelhecida, notam-se vazios gerados pelo desprendimentos da MFC (seta azul), fenômeno conhecido como *pull-out*, sendo que o arrancamento de fibras deixaram vazios maiores que na condição não envelhecida, o que pode ser observado também em outras áreas (parte pontilhada azul) que exibem marcas de fibrilas desprendidas.

No caso do nanocompósito de resina EPX/IA/1,00%MFC para condição (a) não envelhecida, o tamanho das aglomerações de MFC aumentou, o que pode ser visualizado como uma superfície não homogênea (parte pontilhada verde e setas verdes) e, para condição (b) envelhecida, verifica-se, em partes específicas, uma densidade de aglomerações da MFC mais alta em comparação ao nanocompósito de resina EPX/IA/0,5%MFC.

A morfologia exibida pela superfície de fratura dos nanocompósitos manufaturados com IA exibiram, portanto, uma concentração elevada de aglomerações da MFC, o que, associada ao seu arrancamento da matriz epóxi, deixando cavidades das mais variadas dimensões, justificam os altos níveis de absorção de água observados nas curvas gravimétricas (item 4.1), comparativamente ao uso de solvente AC.

Figura 28 - Imagens MEV – X5000 da resina EPX.Pura e nanocompósitos manufacturados com IA na condição de (a) não envelhecida e (b) envelhecida



Fonte: Elaborada pela autora.

A morfologia de estes nanocompósitos manufacturados com IA devido à alta concentração de aglomerações da MFC e o desprendimentos da MFC da resina EPX. Pura justifica os altos valores de %H₂O obtidas das curvas gravimétricas no item 4.1 que apresentaram % de %H₂O altos em comparação ao uso de solvente AC.

Em (OMRANI; SIMON; ROSTAMI, 2008) estudaram a influência de nanofibras de celulose CNF (0,5; 2 e 5 % mássico) na resina epóxi, utilizando dois agentes de cura diferentes. A inspeção por MEV mostrou a presença de duas fases distintas, respectivamente contendo falha de natureza estável e de fortalecimento do material. Além disso, para 0,5 % de celulose na resina EPX, observou-se descolamento da CNF da matriz, prejudicando as propriedades mecânicas do nanocompósito.

Em (AWAD *et al.*, 2019) avaliaram o desempenho da resina EPX com uso de 2% de celulose microcristalina (MCC), e, após seis meses observaram fissuras e vazios na matriz epóxi. A concentração da MCC usada na resina epóxi limitou a propagação de fissuras da superfície da fratura devido ao efeito plastificante da água.

5 CONCLUSÕES

A análise das curvas gravimétricas com uso de solvente acetona (AC) mostraram, que, os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75%MFC, apresentaram uma boa estabilidade gravimétrica com porcentagem de absorção de água (%H₂O_{abs}) menor a 1%. Já para os nanocompósitos manufaturados com álcool isopropílico (IA), apresentaram uma baixa estabilidade gravimétrica com uma tendência de absorção de água maior a 1%.

Conclui-se então, que, o uso de solvente acetona (AC) durante a manufatura dos nanocompósitos EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75%MFC é seguro e recomendado de acordo com a análise gravimétrica.

Os espectros obtidos pela análise da FTIR, para as amostras manufaturas com uso de solvente acetona (AC), indicaram que os nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75% não apresentaram a banda C=O (banda característica da AC). Dessa forma, pode-se garantir a não presença de acetona residual nos nanocompósitos mencionados acima. Isto pode melhorar a boa adesão entre a MFC e a resina EPX resultando em boas propriedades térmica, mecânicas entre outras.

Os espectros obtidos pela análise da FTIR, para as amostras manufaturas com álcool isopropílico, indicaram que todos os nanocompósitos apresentaram à presença da banda OH com alta intensidade. Assim pode se verificar a presença de IA residual em todas as amostras. Isto pode prejudicar a adesão entre a MFC e a resina EPX com a presença de aglomerações.

Conclui-se, então, que o uso de solvente acetona (AC) durante a manufatura dos nanocompósitos EPX/AC/0,50%MFC e resina EPX/AC/0,75%MFC é seguro e recomendado também de acordo com a análise FTIR.

As curvas obtidas por TGA e as suas derivas (DTG), para as amostras manufaturadas com uso de solvente acetona (AC), indicaram que o nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC mostrou uma boa estabilidade térmica após o envelhecimento com aumento na T_{onset} (de 306°C para 313°C), sendo confirmado com a T_{max} (de 339°C para 350°C). Dessa forma, recomenda-se a concentração de 0,75%MFC na resina EPX com uso de solvente acetona (AC).

Os Curvas obtidos por TGA e as suas derivas (DTG), para as amostras manufaturadas com uso de solvente álcool isopropílico (IA), indicaram que o nanocompósito de resina EPX/IA/0,50%MFC mostrou uma boa estabilidade térmica após o envelhecimento com aumento na T_{onset} (de 296°C para 321°C), sendo confirmado com a T_{max} (de 322°C para 348°C). Dessa forma, recomenda-se a concentração de 0,50%MFC na resina EPX com uso de solvente álcool isopropílico (IA).

Após comparar os valores da T_{onset} e T_{max} das melhores concentrações de MFC com uso de solvente acetona (EPX/AC/0,75%MFC) como para álcool isopropílico (EPX/IA/0,50%MFC), conclui-se que o uso de solvente acetona teve um melhor desempenho térmico comparado com álcool isopropílico de acordo com a análise TGA.

As curvas DSC dos nanocompósitos de resina EPX/AC/0,50%MFC não envelhecida e envelhecida foi verificado uma variação na Tg de 80°C para 85°C. Essa mesma análise, para a resina EPX/AC/0,75%MFC, apresentou uma variação da Tg de 86°C para 81°C. Em ambos os casos, a variação após o envelhecimento foi apenas de 5°C. No caso das amostras manufaturas com álcool isopropílico (IA), observaram-se variações na Tg superiores a 5°C.

Conclui-se, então, que os melhores resultados foram com o uso de solvente acetona (AC) por apresentar um comportamento termicamente estável para as concentrações de 0,5% e 0,75% de MFC na resina EPX.

Ao comparar os valores de dureza Vickers HV dos nanocompósitos manufaturados com AC em relação à resina EPX.Pura, foi observado que o nanocompósito de EPX/AC/0,75%MFC manteve-se invariável (aproximadamente) a propriedade mecânica de dureza Vickers. Já, no caso do álcool isopropílico (IA), este mesmo comportamento ocorreu no nanocompósito de resina EPX/IA/0,50%MFC. Para outras concentrações de MFC, os nanocompósitos manufaturados com AC, apresentaram menores variações em comparação com os nanocompósitos manufaturados com IA.

Conclui-se, então, que o uso de solvente AC apresentou um melhor desempenho mecânico na dureza Vickers, especialmente para 0,75% de MFC na resina EPX.

Ao comparar a morfologia da superfície de fratura obtida pela análise do MEV dos nanocompósitos manufaturados com AC, foi observado que o nanocompósito de resina EPX/AC/0,75%MFC apresentou uma dispersão relativamente homogênea da MFC na resina EPX. Além disso, foi observado para este nanocompósito a presença de micro nanofibrilas superficialmente. Isto pode ter ocorrido pela boa estabilidade gravimétrica deste nanocompósito.

No caso dos nanocompósitos manufaturados com IA, foi observado a presença de aglomerações, vazios e uma baixa adesão da MFC com a resina EPX.

Conclui-se, então, pela análise de MEV que 0,75% de MFC, na resina EPX, foi a melhor concentração com uso de solvente acetona.

Finalmente, a partir de todos os resultados das análises realizadas, pode-se concluir que, o uso de solvente acetona na manufatura dos nanocompósitos de resina EPX/MFC teve um melhor

comportamento higrotérmico comparado com os nanocompósitos manufacturados com álcool isopropílico. Isto foi principalmente verificado para a concentração de 0,75% de MFC.

5.1 Perspectivas futuras e continuidade do trabalho

A fim de dar continuidade ao trabalho, recomenda-se as seguintes atividades:

- Realizar a calorimetria exploratória diferencial para temperaturas abaixo de zero (na dissertação foi realizada desde 23°C até 350°C).
- Realizar estudos de degradação das amostras em outras condições como exposição a raios ultravioleta UV.
- Confirmar os valores de Tg obtidos deste trabalho com a realização de análise dinâmica mecânica (DMA).

REFERÊNCIAS

- ALI, A. S. Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. **Nanotechnology and the Environment**, v. i, p. 13, 2016.
- ANSARI, F.; GALLAND, S.; JOHANSSON, M.; PLUMMER, C. J. G.; BERGLUND, L. A. Cellulose nanofiber network for moisture stable, strong and ductile biocomposites and increased epoxy curing rate. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 63, p. 35–44, 2014.
- ASTM, D. Standard test method for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. **Annual book of ASTM standards**, v. 92, n. March, 20AD.
- AWAD, S. A.; MAHINI, S. S.; TUCKER, S. J.; FELLOWS, C. M. Evaluation of the performance of microcrystalline cellulose in retarding degradation of two epoxy resin systems. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 24, n. 2, p. 150–168, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1562597>>.
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. [s.l: s.n.]280 p.
- CHINGA-CARRASCO, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 1–7, 2011.
- CHOI, S.; DOUGLAS, E. P. Complex hygrothermal effects on the glass transition of an epoxy-amine thermoset. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 3, p. 934–941, 2010.
- DE'NÈVE, B.; SHANAHAN, M. E. R. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. **Polymer**, v. 34, n. 24, p. 5099–5105, 1993.
- DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. [s.l.] Artliber Editora Ltda., 2009. 286 p.
- INKSON, B. J. **Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016. 17–43 p.
- JI, Y.; CHEN, Y.; HAN, X.; HU, X.; YUAN, B.; QIAO, Y. Effect of acetone on mechanical properties of epoxy used for surface treatment before adhesive bonding. **Polymer Testing**, v. 86, n. March, p. 16–19, 2020.

KAMON, T.; FURUKAWA, H. Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins. p. 173–202, 1986.

KANGAS, H.; LAHTINEN, P.; SNECK, A.; SAARIAHO, A.-M.; LAITINEN, O.; HELLEN, E. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 129–143, 2014.

KHELIFA, F.; HABIBI, Y.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Epoxy Monomers Cured by High Cellulosic Nanocrystal Loading. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 16, p. 10535–10544, 2016.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>>.

LEELACHAI, K.; RUKSANAK, S.; HONGKEAB, T.; KAMBUTONG, S.; PEARSON, R. A.; DITTANET, P. Effect of cellulose functionalization on thermal and mechanical properties of epoxy resin. **Key Engineering Materials**, v. 757 KEM, p. 62–67, 2017.

LOOS, M. R.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C. The effect of acetone addition on the properties of epoxy. **Polimeros**, v. 18, n. 1, p. 76–80, 2008.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285–1296, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.028>>.

NAIR, S. S.; DARTIAILH, C.; LEVIN, D. B.; YAN, N. Highly toughened and transparent biobased epoxy composites reinforced with cellulose nanofibrils. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019.

NEVES, R. M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, n. November 2020, 2021.

OMRANI, A.; SIMON, L. C.; ROSTAMI, A. A. Influences of cellulose nanofiber on the epoxy network formation. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, n. 1–2, p. 131–137, 2008.

OWOLABI, A. F.; SAURABH, C. K.; DUNGANI, R.; ABDUL KHALIL, H. P. S. **Spectroscopy and microscopy of microfibrillar and nanofibrillar composites**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2017. 279–299 p.

RATNA, D. **Epoxy Resins**. [s.l.: s.n.]410 p.

RUBO DE REZENDE, G. **CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DO NANOCOMPOSITO EPOXI- MICROFIBRILA DE CELULOSE**. [s.l.: s.n.].

- SABA, N.; JAWAID, M. Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites. *In: Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 89–112.
- SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M.; HASSAN, A. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications: **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 35, n. 6, p. 447–470, 24 nov. 2015. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0731684415618459?casa_token=5HXTiYxHk8YAAAAA%3Amw69u13Sn_15CvMNC0Guwh7E_EjAybKeve3YgV4XGG2GPV8e6Y59hTyQBwix6XtaY6F19nHLPscLNmc>. Acesso em: 7 jul. 2021.
- SABA, N.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; SAIN, M. Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 190–200, 2017a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.029>>.
- SABA, N.; SAFWAN, A.; SANYANG, M. L.; MOHAMMAD, F.; PERVAIZ, M.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; SAIN, M. Thermal and dynamic mechanical properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 822–828, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.074>>.
- SEN, M. Nanocomposite Materials. *In: Nanotechnology and the Environment*. [s.l.] IntechOpen, 2020.
- SHABEEB, O. A.; MAHJOOB, D. S.; MAHAN, H. M.; HANON, M. M. Mechanical and Thermal Conductive Properties of Natural and Synthetic Cellulose Reinforced Epoxy Composites. **IIUM Engineering Journal**, v. 23, n. 2, p. 193–204, 2022.
- SILVA ET AL. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
- SILVA, R. F. **Otimização de resina epoxídica com microfibrila de celulose para uso em processo de infusão assistida por vácuo**. 2019. Universidade de São Paulo Escola de engenharia de São Carlos, 2019.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; ROBERT.M. SILVERSTEIN ;G. CLAYTON BASSLER; TERENCE C. MORRILL. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. [s.l: s.n.]387 p.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

THEOPHANIDES, T. **INFRARED SPECTROSCOPY – MATERIALS SCIENCE , ENGINEERING AND** Edited by Theophile Theophanides. [s.l: s.n.]510 p.

URIBE, B. E. B.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route to produce glass fiber-reinforced polymer composites with microfibrillated cellulose interphase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 46, p. 1–9, 2016.

URIBE, B. E. B.; CHIROMITO, E. M. S.; CARVALHO, A. J. F.; ARENAL, R.; TARPANI, J. R. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers as interfacial strengthener in continuous-fiber reinforced polymer composites. **Materials and Design**, v. 133, p. 340–348, 5 nov. 2017a.

URIBE, B. E. B.; CHIROMITO, E. M. S.; CARVALHO, A. J. F.; TARPANI, J. R. Low-cost, environmentally friendly route for producing CFRP laminates with microfibrillated cellulose interphase. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 1, p. 47–59, 2017b.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning Electron Microscopy : an introduction. v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.

VICKI, W. V.; RAJAH, T. S.; SELVAKUMAR, S. Synthesis of cellulose from office waste paper and the effect on mechanical properties of cellulose/kenaf/epoxy composite. **MATEC Web of Conferences**, v. 189, 2018.

WANG, M.; XU, X.; JI, J.; YANG, Y.; SHEN, J.; YE, M. The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. **Composites Part B: Engineering**, v. 107, p. 1–8, 2016.

WU, L.; HOA, S. V.; TON-THAT, M. T. Effects of Water on the Curing and Properties of Epoxy Adhesive Used for Bonding FRP Composite Sheet to Concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 4, p. 2261–2268, 2004.

ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5513–5522, 1999.

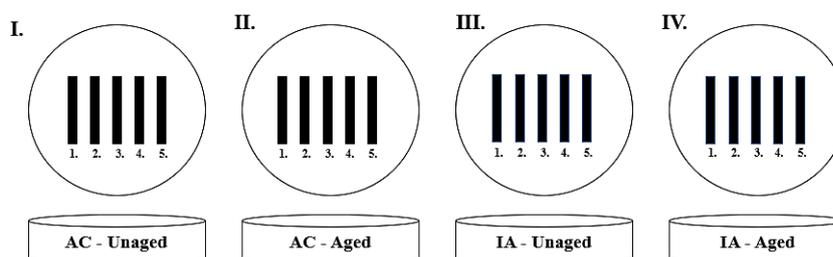
APÊNDICE A – Procedimento de Embutimento e Lixamento das amostras para Microscopia Óptica

A.1 Preparação das amostras:

Para a preparação das amostras, primeiramente, foram ordenadas com uma nomenclatura adequada, de fácil reconhecimento e as suas dimensões foram medidas com o uso do paquímetro. Na Figura A.1 observa-se a ordem e o tipo da nomenclatura usada antes do embutimento. O significado da numeração é descrito da seguinte forma:

- EPX.Pura
- EPX/Solvente (AC ou IA)
- EPX/Solvente (AC ou IA) /0,50%MFC
- EPX/Solvente (AC ou IA) /0,75%MFC
- EPX/Solvente (AC ou IA) /1,00%MFC

Figura A.1 - Nomenclatura para amostras embutidas



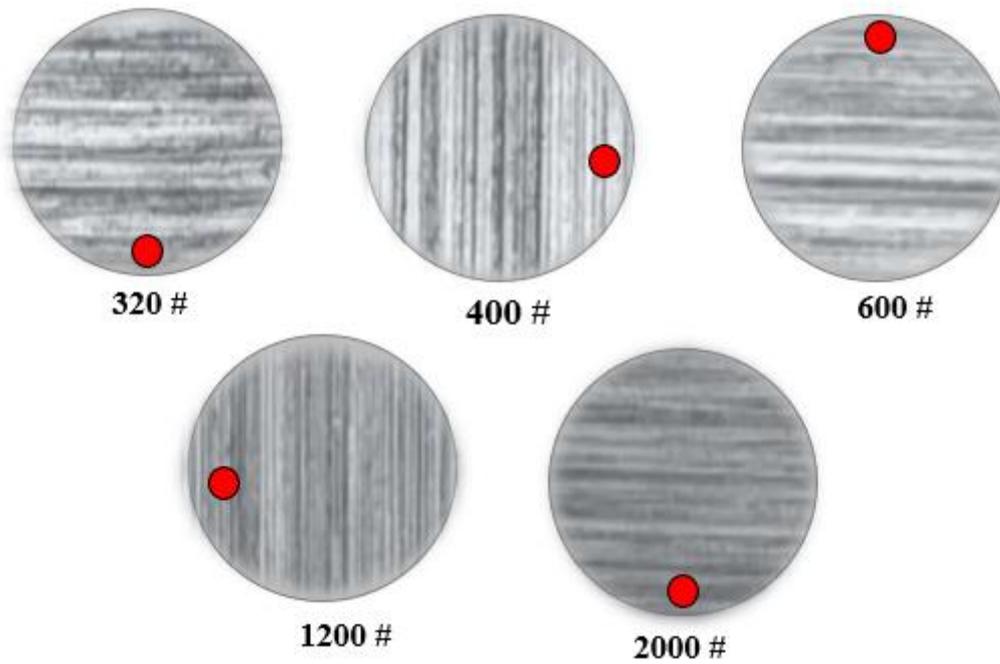
Fonte: Elaborada pela autora.

A.2 Embutimento das amostras:

Para a realização do embutimento foram, primeiramente, realizados testes de proporção entre a resina EPX e o agente de cura. Para ter uma proporção ideal foi importante ter uma adequada cura da resina em um tempo determinado. Seguidamente, a mistura foi imersa em moldes de forma cilíndrica, com diâmetro de 45,81 mm e altura de 30 mm. Após isso, a superfície da preparação foi limpa e o suporte foi fixado, deixando curar por 24h.

A.3 Lixamento das amostras:

Em esta parte do lixamento precisamos de lixas de água com rugosidade específica. Neste caso, foram usadas lixas # 320, 400, 600, 1200 e 2000. Na Figura A.2 é vista as orientações consideradas para este estudo.

A.2 – Orientações da amostra para o lixamento

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a realização de esta parte se recomenda o seguinte procedimento:

- Primeiramente, colocar um ponto de referência nas amostras.
- No momento do lixamento manual, manter pressão no centro da amostra para não ter outras direções.
- A ordem de uso dos números de lixas deve ser respeitada e, quando a lixa é mudada precisa-se observar a superfície da amostra em um microscópio ótico para verificar que a rugosidade esteja em um só sentido.

A.4 Polimento

Em esta parte do polimento foi usado quatro panos com quatro líquidos diferentes com o uso da *Universal polisher* vista na Figura A.3. Cada disco foi usado aproximadamente cinco minutos, observando-se uma superfície corretamente polida.

Figura A.3 - Procedimento para polimento



Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – Dados numéricos do comportamento higrotérmico das amostras manufaturas com acetona e álcool isopropílico

Tabela B.1 - Valores numéricos das curvas gravimétricas para amostras manufaturas com solvente acetona

Mês	Nro. Dias	Tempo ^{1/2} (dias ^{1/2})	Porcentagem de absorção de água (%H ₂ O _{abs})				
			EPX pura	EPX/AC/ 0,00%MFC	EPX/AC/ 0,50%MFC	EPX/AC/ 0,75%MFC	EPX/AC/ 1,00%MFC
	0	0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	7	3	0,77966	1,79910	0,80766	0,91175	0,87087
1	14	4	0,79898	1,89749	0,80899	0,87101	0,87810
	28	5	0,81643	1,95762	0,81696	0,90212	0,90277
	35	6	0,81705	1,87604	0,81829	0,91249	0,91962
	42	6	0,79648	1,91256	0,81298	0,92212	0,93467
	49	7	0,79898	1,87028	0,84754	0,96286	0,98703
2	56	7	0,80396	1,88258	0,86682	0,98804	1,01532
	63	8	0,77218	1,90776	0,82760	0,94434	0,99967
	70	8	0,79275	1,96217	0,87347	0,98730	1,04481
	77	9	0,77654	1,88503	0,84488	0,95397	1,03337
3	84	9	0,77654	1,94485	0,85618	0,98508	1,05564
	91	10	0,81394	1,88445	0,86615	0,99619	1,08754
	98	10	0,79835	1,89362	0,88809	1,01026	1,11763
	105	10	0,79648	1,90884	0,90006	1,03988	1,15013
4	112	11	0,82266	1,96388	0,89075	1,03100	1,14833
	119	11	0,79960	1,93331	0,92332	1,05988	1,17661
	126	11	0,79711	1,90393	0,89873	1,03322	1,17180
	133	12	0,81144	1,98039	0,94393	1,08432	1,21092
5	140	12	0,76782	1,92753	0,90139	1,02581	1,16397
	147	12	0,79648	1,91201	0,93662	1,06210	1,19768
	154	12	0,79835	1,89463	0,95191	1,08432	1,22596
	161	13	0,82079		0,93329	1,05988	1,20129
	168	13	0,80209		0,96985	1,10803	1,24041
6	175	13	0,78527		0,94792	1,07692	1,20851
	182	13	0,78651		0,93063	1,04581	1,23078
	189	14	0,74039		0,91734	1,04211	1,16638

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela B.2 - Valores numéricos das curvas gravimétricas para amostras manufaturadas com solvente acetona

Mês	Nro. Dias	Tempo ^{1/2} (dias ^{1/2})	Porcentagem de absorção de água (%H ₂ O _{abs})				
			EPX. pura	EPX/IA/ 0,00%MFC	EPX/IA/ 0,50%MFC	EPX/IA/ 0,75%MFC	EPX/IA/ 1,00%MFC
	0	0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
1	7	3	0,77966	2,00357	1,25324	1,32122	1,12327
	14	4	0,79898	2,04551	1,13014	1,23197	1,19072
	28	5	0,81643	2,04384	1,13459	1,27819	1,19898
	35	6	0,81705	1,91963	1,13311	1,31006	1,23340
	42	6	0,79648	1,93759	1,11383	1,31325	1,22927
2	49	7	0,79898	1,85727	1,19392	1,42481	1,26919
	56	7	0,80396	1,84214	1,19985	1,43278	1,28708
	63	8	0,77218	1,82901	1,14498	1,38656	1,26643
3	70	8	0,79275	1,85284	1,18799	1,45669	1,31324
	77	9	0,77654	1,77012	1,15239	1,41844	1,31048
	84	9	0,77654	1,80279	1,13756	1,42003	1,34503
	91	10	0,81394	1,70508	1,12273	1,42003	1,36967
4	98	10	0,79835	1,70740	1,13608	1,44394	1,37105
	105	10	0,79648	1,69999	1,18650	1,49972	1,39170
	112	11	0,82266	1,74732	1,11828	1,44872	1,41097
	119	11	0,79960	1,71946	1,18650	1,52522	1,41923
5	126	11	0,79711	1,64376	1,09900	1,43756	1,41372
	133	12	0,81144	1,71187	1,19540	1,54913	1,44814
	140	12	0,76782	1,64393	1,10641	1,45988	1,40546
	147	12	0,79648	1,63272	1,18205	1,53478	1,42887
6	154	12	0,79835	1,61346	1,18799	1,56825	1,45777
	161	13	0,82079		1,16129	1,49016	1,46741
	168	13	0,80209		1,19985	1,59056	1,46741
	175	13	0,78527		1,14053	1,54116	1,44539
	182	13	0,78651		1,17019	1,51885	1,46053
	189	14	0,74039		1,09900	1,50610	1,40684

Fonte: Elaborada pela autora.

APENDICE C – Procedimento de preparação de amostra para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente, as amostras foram ordenadas a partir de uma nomenclatura de fácil reconhecimento. Seguidamente estas foram fraturas manualmente. Após disso, para reconhecimento fácil da área de fratura foi usado o microscópio ótico onde foram colocadas as amostras não envelhecidas e envelhecidas. O material foi fixado na base com pasta de carbono e na superfície foi realizado a metalização com ouro para facilitar o contato com os elétrons. Além disso, foi usado tinta de prata nas laterais de cada amostra para melhorar a condutividade do material. As amostras finalizadas podem ser vistas na Figura C.1.

Figura C.1 - Preparação das amostras para MEV



Fonte: Elaborada pela autora.

APENDICE D – Trabalho publicado por esta pesquisa.

Evento nacional: 23 SICEM – Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais

Título do trabalho: Gravimetric degradation study of epoxy resin nanocomposites reinforced with microfibrillated cellulose.

Autor: Ana Y M Tito; Jose R.Tarpani; Alessandra S.Tarpani.

Data: 13 – 15 de dezembro de 2021