

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA NAVAL

ADILSON WILLIAM XAVIER JARGENBOSKI

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELARES EM RESINA
EPÓXI

Joinville
2016

ADILSON WILLIAM XAVIER JARGENBOSKI

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELARES EM RESINA
EPÓXI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado com requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval, no Curso de Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Orientador: Dr. Gabriel Benedit Dutra.

Joinville
2016

RESUMO

O ramo de embarcações de recreio representa uma grande parcela do mercado naval. Esse tipo de embarcação geralmente utiliza em sua construção materiais compósitos, que variam de acordo com sua finalidade. Por esse motivo é interessante o desenvolvimento de materiais com diferentes propriedades, bem como processos de fabricação que sejam mais eficientes e que possam oferecer diferentes resistências ao compósito. Neste trabalho serão testados, com relação à tração e flamabilidade, os hidróxidos duplo lamelares (HDL) dispersos em resina epóxi com a finalidade de obter um material com melhores resistências, e uma redução das taxas de propagação de chamas, quando comparados com a resina epóxi sem nenhum aditivo. Assim como, será feita uma discussão do tipo de fratura ocorrida nas amostras observando a influência do material disperso. Para a fabricação dos corpos de provas, foi necessário o estudo de uma metodologia específica para dispersão de nanomaterias em resina, que será descrita no decorrer do trabalho. A dispersão foi realizada variando a porcentagem de material nanoestruturado. Após a confecção dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos aos testes de tração e flamabilidade, além da captura de imagens das fraturas das amostras. Com o resultado dos testes foram levantadas curvas que serviram para comparar os diferentes materiais, e concluir qual a interferência das dispersões na resina epóxi.

Palavras-chave: Hidróxido Duplo Lamelar (HDL). Compósito. Propriedades mecânicas. Reforço. Nanocompósito. Propagação de chamas.

ABSTRACT

The vessels build to the recreation finality, represents a large part of the marine industry. The material to build this kind of vessel is usually composites, which can be different if the goal changes. For this reason is important the development of new kind of materials and the process that can improve the behavior of the composite. In this paper, Layered Double Hydroxides (LDH) will be dispersed in epoxy resin, with the purpose of increase the matrix behavior with regard to flammability and yield stress. After the mechanical testing a Fractographic study will be done to identify any possible problem in the samples. To make the samples, a specific methodology will be used to reinforce the matrix with the LDH which will be described throughout this paper. The dispersion of the reinforcements was done with different percentages of particulate material. After the construction of the samples, those will be tested with respect to yield stress and flammability, and some pictures will be taken where the fracture occurs, in the samples. With the result of the tests, graphics will be done to compare the influence of the LDH in the epoxy resin.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDH). Composites. Mechanical behavior. Reinforcement. Nanocomposites. Spread of flames.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da Brucita	17
Figura 2 - Esquema da estruturação dos HDL's.....	18
Figura 3 – Fluxograma das etapas de processamento dos nanocompósitos.....	22
Figura 4 - Sonificação da mistura.....	23
Figura 5 a - Agitação magnética sem temperatura.....	24
Figura 5 b - Agitação magnética com temperatura.....	24
Figura 6 – Molde de silicone.....	25
Figura 7 – Teste de flamabilidade	27
Figura 8 – Resultado do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos.	29
Figura 9 – Porcentagem de alongamento na ruptura para as respectivas porcentagens de HDL dispersas em resina epóxi.....	32
Figura 10 – Módulo de elasticidade para as respectivas porcentagens de HDL dispersas em resina epóxi.....	33
Figura 11 – Fractografia das amostras de referência (0,0% de HDL) numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras.....	34
Figura 12 - Fractografia das amostras com 0,2% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras.....	36
Figura 13 - Fractografia das amostras com 0,5% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 4 conforme a ordem das figuras.....	37
Figura 14 - Fractografia das amostras com 0,8% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras.....	39
Figura 15 - Comparação dos resultados do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos.	40
Figura 16 – Resultado dos ensaios de flamabilidade, apresentando volume queimado/tempo (mm ³ /s)	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos, com um intervalo de confiança de 95%.....	29
Tabela 2 – Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo de referência (0,0% de HDL).....	35
Tabela 3 – Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,2% de HDL.....	36
Tabela 4 - Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,5% de HDL.....	38
Tabela 5 - Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,8% de HDL.....	39

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	8
1.1.	Objetivos.....	9
1.1.1.	Objetivo geral	9
1.1.2.	Objetivos Específicos	10
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1.	Compósitos.....	11
2.2.	Resina epóxi	13
2.3.	Compósitos formados por dispersão e nanocompósitos.	14
2.4.	Hidróxidos duplo lamelares.....	16
2.5.	Questões normativas da indústria náutica	18
3.	METODOLOGIA	21
3.1.	Materiais e métodos.....	21
3.2.	Ensaio mecânico	26
3.3.	Ensaio de flamabilidade	26
3.4.	Análise de fractografia	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1.	Ensaio mecânico de tração.....	28
4.1.1.	Análise de fractografia	33
4.2.	Análise de flamabilidade	40
4.3.	Impacto dos HDL's na resina epóxi	42
5.	CONCLUSÕES.....	44
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47
	APÊNDICE A – GRÁFICO DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA TODAS AS AMOSTRAS DE TODOS OS GRUPOS.....	51

1.INTRODUÇÃO

Cada vez mais a utilização de compósitos vem sendo incorporado à indústria naval. Isso se deve a vasta empregabilidade desse tipo de material e suas excelentes propriedades, quando comparado com o aço, por exemplo. Contudo, materiais compósitos, podem ser muito mais leves e resistentes a intempéries e corrosão (NASSEH, 2011).

Os tipos de compósitos mais utilizados na indústria naval são os formados basicamente por resina, como matriz polimérica e fibra de vidro, como reforço estrutural. Além disso, podem ser adicionados aos compósitos, materiais de núcleo sanduíche, que tem função de aumentar o momento de inércia da seção e assim diminuir os esforços sofridos pelo compósito (NASSEH, 2011).

Uma das formas de avaliar o comportamento dos materiais reforçados com fibras é utilizar a regra das misturas, que consiste em calcular as propriedades do compósito baseado nas propriedades individuais dos constituintes e suas respectivas frações volumétricas. A partir de relações obtidas com a regra das misturas, é possível observar que a matriz, por ter módulo de elasticidade muito menor do que o reforço da fibra, é também a parcela com menor contribuição na resistência mecânica total do laminado (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Várias pesquisas apontam para o uso de nanomateriais dispersos em matriz polimérica, com o propósito de melhorar algumas de suas propriedades. Silva (2010) relata um aumento no módulo de elasticidade do poliestireno de até 25% ao dispersar 3% em peso de Hidróxido Duplo Lamelar (HDL), enquanto Botan (2014), relata um aumento da tensão de flexão do poliestireno de até 38%, ao dispersar 2% em massa de HDL. Suave (2008) menciona que ao dispersar 0,25% em peso de nanotubos de carbono em matriz epóxi, obteve um módulo de elasticidade de até 38% maior, quando comparado com a resina epóxi sem aditivos.

Quando comparados os HDL's, com outros materiais nanoestruturados, como os nanotubos de carbono NTC, verifica-se como diferença o custo financeiro. Os NTC's tem um custo muito mais elevado que os HDL's. Com isso, decidiu-se testar a tensão de ruptura de diferentes porcentagens de HDL disperso em matriz epóxi, visando um aumento nesses valores quando comparados com as amostras de referência (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Além da modificação das propriedades mecânicas, os HDL's também são conhecidos por provocar uma melhora com relação as propriedades térmicas em polímeros. Nshuti et al.(2009) comentam em seu trabalho que os nanocompósitos formados com HDL's dispersos em diferentes matrizes poliméricas, são mais estáveis termicamente do que os polímeros sem adição de carga, quando submetidos a uma análise termogravimétrica. A estabilidade encontrada pelos autores é referente as temperaturas de perda de 10 e 50% em massa, que serviram de comparação.

A melhora da estabilidade térmica dos polímeros é muito importante para embarcações construídas em plástico reforçado com fibras de vidro (PFRV), pois em caso de incêndio a matriz será totalmente consumida pelas chamas, restando somente o reforço, que não possui nenhuma função estrutural sem a matriz. Sendo assim, uma redução no tempo de propagação das chamas, ou até mesmo a extinção das chamas, garante aos passageiros uma maior segurança. (GREENE, 1999). Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas da resina epóxi, nesse trabalho foram realizadas dispersões de HDL's em diferentes porcentagens de peso na matriz epóxi.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o comportamento mecânico e de flamabilidade da resina epóxi reforçada com hidróxidos duplo lamelares.

1.1.2. Objetivos Específicos

Realizar a dispersão de hidróxidos duplo lamelares em matriz epóxi, variando a porcentagem de HDL em 0,2%, 0,5% e 0,8%;

Efetuar ensaios de tração com as amostras obtidas;

Realizar a avaliação da superfície de fratura;

Caracterização das amostras com relação à flamabilidade;

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como base teórica para este trabalho serão apresentadas algumas características dos compósitos, da resina epóxi, nanocompósitos, dos hidróxidos duplo lamelares, usados como material de dispersão, assim como, uma breve discussão das questões normativas para a utilização de compósitos na indústria naval.

2.1. Compósitos

Qualquer material multifásico, apresentando ambas as fases em proporções significativas e que apresente melhoria das suas propriedades quando juntas, podem ser denominados materiais compósitos, desde que, as fases que constituem o compósito sejam quimicamente diferentes e sejam separados por uma interface distinta. Também é necessário que seja feito de forma artificial, não podendo ser fruto de um processo natural. De forma bem simplificada, os compósitos podem ser constituídos de duas fases, onde uma delas é a matriz e a outra é a parte dispersa, conhecida como reforço (CALISTER 2008).

Dentre os mais variados tipos de compósitos, os mais conhecidos são os formados por um polímero e um reforço, os quais podem ser formados por fibras longas, fibras curtas, partículas ou cristais. Segundo Ahmad (2009), os compósitos podem ser classificados de acordo com sua matriz, podendo ser elas constituídas por metal, cerâmica ou polímero. Outra classificação é dada em função do tipo de reforço, assim como sua orientação, que pode ser estruturado na forma de partículas, distribuídas de forma aleatória ou seguindo uma direção, ou em forma de fibras, contínuas, descontínuas, alinhadas ou randômicas. Também existem os compósitos híbridos, que podem ser formados por diferentes camadas com diversos tipos de materiais de fibra ou variando a disposição das mesmas, podendo ainda

serem adicionados materiais de núcleo que tem como função principal, o aumento do momento de inércia do laminado. Dessa forma o compósito ganha em resistência à flexão.

Considerando um compósito laminado simples, formado por matriz e reforço, a tensão de escoamento do mesmo, bem como seu módulo de elasticidade, podem ser encontrados de acordo com a regra das misturas, ou seja, enquanto outros tipos de materiais tem sua tensão de escoamento determinada pela relação entre uma força aplicada e a área da seção transversal, até o momento em que o material passa para o regime plástico, os compósitos dependem da fração volumétrica e do módulo de elasticidade de cada um dos componentes envolvidos, como é mostrado nas equações I e II a seguir (CALLISTER, 2008).

$$E_c = V_m * E_m + V_f * E_f \quad (I)$$

Onde:

E_c = módulo de elasticidade do compósito

V_m = fração volumétrica da matriz

V_f = fração volumétrica de reforço

E_f = módulo de elasticidade do reforço

E_m = módulo de elasticidade da matriz.

$$\sigma_c = \sigma_m * V_m + \sigma_f * V_f \quad (II)$$

Onde:

σ_c = tensão de escoamento do compósito

σ_m = tensão de escoamento da matriz

V_m = fração volumétrica de matriz

σ_f = tensão de escoamento do reforço

V_f = fração volumétrica de reforço

Para compósitos formados com tecidos que possuam mais de uma orientação definida, a tensão depende ainda da fração do reforço em cada uma das direções.

Os compósitos utilizados na indústria naval, na maioria dos casos, não são laminados simples, e possuem um material de núcleo. Os materiais de núcleo mais utilizados são as espumas de PVC, PU, honeycomb, madeira, entre outros. Ainda

segundo Nasseh (2011), as camadas de laminado são geralmente formadas por fibras de vidro, como material de reforço, e resina, como matriz polimérica, essa podendo ser de poliéster, éster vinílica ou epóxi, cada uma delas com características específicas e passíveis de aplicações em diversas situações. Muitas vezes podem ainda ser utilizados outros materiais de reforço, como fibra de aramida ou carbono, como por exemplo, para embarcações de competição ou com fins militares.

2.2.Resina epóxi

As embarcações de recreio representam uma grande parte do mercado náutico. Esse tipo de embarcação, em sua maioria, utiliza como material de construção os compósitos, podendo ser construídas também em alumínio, madeira ou aço. Os compósitos para essa classe de barcos podem utilizar como matriz resinas epóxi, de poliéster ou éster vinílicas, cada uma delas com características peculiares e muitas vezes aplicações específicas, como no caso de embarcações de madeira, onde a resina epóxi é indicada como adesivo e impermeabilizante da madeira (NASSEH, 2011).

As resinas epóxi, são conhecidas por apresentarem um alto desempenho, quando comparadas com as mais conhecidas para utilização náutica. Segundo Huntley (2014) as resinas epóxi, podem ser até 3 vezes mais fortes do que as resinas éster vinílicas sendo também termoestáveis, e capazes de absorver impactos muito maiores do que as resinas éster vinílicas ou poliéster, sem sofrer danos. Essa melhora das características é devido aos grupos aromáticos contidos na resina epóxi. Além disso, as resinas epóxi tem uma alta resistência à degradação ambiental, e não empolam quando expostas à água.

Caracterizadas pela presença de pelo menos dois grupos funcional epóxi, essas resinas são convertidas em um polímero termorrígido pela adição de um agente endurecedor, que será responsável pela formação das ligações cruzadas no polímero, que provoca a cura do material. Segundo Almeida (2005), cerca de 90% da resina epóxi comercial, é formada a partir da reação da epícloridrina com o bisfenol – A, sendo que essa reação resultará na resina diglicidil éter do bisfenol - A (DGEBA) (FERNANDES, 2007).

Além da utilização do bisfenol – A juntamente com a epícloridrina, existem outros difenóis que podem ser utilizados, como é o caso do bisfenol – F. Essa troca

do difenol resulta em um maior número de ligações cruzadas. Esse tipo de resina, (DGEBF), apresenta uma alta viscosidade em temperatura ambiente, e quando curadas, tem um melhor desempenho mecânico, químico e térmico. Outra variação com relação ao difenol utilizado é o tetrabromobisfenol – A, que possui quatro moléculas de bromo e garantem a resina características auto extingüíveis, que não propaga fogo. Esse tipo de resina epóxi é conhecida como resina epóxi bromada (FERNANDES, 2007; LEITE, 2007).

Outro fator que influencia nas características finais da resina e no tempo de trabalho com a mesma (*pot life*), é o tipo de agente de cura utilizado. Sem a utilização do endurecedor, as moléculas do epóxi em temperatura ambiente, no estado puro, não reagem umas com as outras, podendo ficar até anos armazenadas em um ambiente inerte. As aminas são os agentes de cura mais utilizados, porém, podem ser utilizados outras famílias de compostos como os anidridos. As aminas alifáticas, por exemplo, são responsáveis por uma cura rápida, em temperatura ambiente, e uma boa resistência química, enquanto os anidridos dificilmente reagem em temperatura ambiente necessitando de temperatura para cura, e garantem uma melhor resistência térmica à resina. Por serem consideradas de alta qualidade e por terem um alto valor agregado, as resinas epóxi são amplamente utilizadas em nanocompósitos e laminados de alta performance (FERNANDES, 2007; LEITE, 2007; HUNTSMAN, 2011).

2.3. Compósitos formados por dispersão e nanocompósitos.

Os nanocompósitos se comportam de tal maneira, que o material disperso evita o movimento das cadeias do polímero, a deformação plástica é restringida de modo que os limites de escoamento e de resistência à tração, assim como a dureza, são aumentados. Sendo assim, a regra das misturas não é aplicada aos nanocompósitos, dessa forma, o limite de solubilidade para a adição de nanopartículas depende da disposição das cadeias do polímero (CAMARGO, et al., 2009). Segundo Callister (2008) o diâmetro das partículas é geralmente entre 10 e 100 nanômetros, por esse motivo é muito difícil realizar a dispersão das mesmas na matriz. Para Jeon e Baek (2010) a completa dispersão das partículas na matriz é necessária para que as propriedades das mesmas possam ser observadas no compósito final. Caso haja aglomeração das partículas, as propriedades do

compósito podem mudar drasticamente, e a adição das partículas não ser eficiente, ou até piorar as propriedades finais.

Existem diferentes formas de dispersar o reforço nanométrico na matriz. Segundo Jeon e Baek (2010), as rotas tradicionais para preparação dos nanocompósitos podem consistir na polimerização intercalada *in situ*, fundição do polímero com o reforço, utilização de uma matriz hospedeira, mistura direta das partículas com o polímero, entre outros. Entretanto, Suave (2008) classifica os métodos em químicos e físicos, e faz um maior detalhamento sobre os métodos físicos. Esses métodos podem ser realizados sob alta taxa de cisalhamento, sonificação, utilizando sonda de alta energia, ou moagem. Suave (2008) ainda cita que os métodos químicos de dispersão, podem trazer resultados indesejáveis aos compósitos, como no caso do uso de surfactantes, que apesar de muitas vezes ajudarem na dispersão, podem causar problemas de cristalinidade do polímero ou na condutividade térmica do mesmo.

Uma das classes de reforço mais conhecidos, são os NTC. Esses vem sendo estudados como reforço de matrizes, devido a sua capacidade única. Nanotubos individuais, por exemplo, tem a capacidade de resistir 100 vezes mais a tensão de escoamento do que o aço, com menos de um sexto do peso e podem ser classificados como materiais de uma única dimensão. O maior problema dos NTC é com relação ao seu elevado custo (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2005).

Além de os NTC poderem ser utilizados como carga de compósitos, com a função de modificar suas propriedades mecânicas, podem ainda ser utilizados para miniaturizar circuitos elétricos, fabricação de telas planas, fabricação de lâmpadas e tubos luminescentes, que são mais de dez vezes mais eficientes que as lâmpadas normais e tem uma vida útil maior, em torno de 8000 horas. Além disso surgem como alternativa as lâmpadas fluorescentes que utilizam vapor de mercúrio, que é altamente poluente (MARTÍNEZ; GANZER; HUERTAS, 2007).

Outro tipo de material que vem sendo pesquisado como reforço para compósitos, são os HDL's. Os HDL's já possuem várias aplicações em diversas áreas como farmacêutica, adsorventes, usados principalmente no tratamento de efluentes industriais, catalizadores, retardantes de chamas, entre outros (VACCARI et al., 1991).

Wang (2011) em seu trabalho dispersou diferentes proporções do HDL tarakanite, formado a partir de óxido de alumínio, em diferentes matrizes,

polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polivinil álcool (PVA), com a finalidade de verificar o retardamento de chamas. Segundo o mesmo, em todas as proporções utilizadas, 3, 5 e 10% em massa, foi possível observar que os materiais foram eficazes com relação a degradação, quando comparado aos polímeros sem adição de carga. Para o polietileno (PE) e polimetil metacrilato (PMMA), Nshuti et al. (2009), utilizando como reforço HDL de ZnAl e MgAl, com 1, 3, 5 e 10% em massa, relatam uma redução na taxa média de perda de massa, quase que proporcional ao aumento da porcentagem de reforço, ao fazer uma calorimetria de cone.

Além dos HDL's que são materiais dispostos em camadas, existe uma outra classe de material que se encontra sob a mesma configuração, que são os nanosilicatos. Assim como os demais tipos de carga, os nanosilicatos também são responsáveis por melhorar as propriedades do compósito em vários aspectos, porém, em muitos casos pode ocorrer uma redução de algumas outras propriedades. Para o PP e para o PS, foram relatados que a resistência ao impacto e a transparência dos mesmos foram reduzidas. Com relação às propriedades que foram agregadas de forma benéfica aos polímeros, podem ser citados o módulo de elasticidade, aumentado entre 1,6 e 2%, temperatura de distorção, aumentada entre 10 e 20°C para polímeros amorfos e 80 à 90°C para polímeros cristalinos, resistência contra a água, entre outros (KE; STROEVE, 2005).

2.4.Hidróxidos duplo lamelares

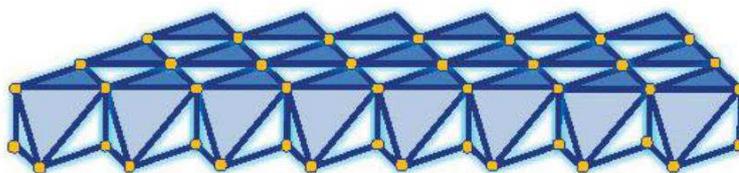
Os compostos lamelares tem esse nome devido à disposição com que são encontrados. Enquanto as lamelas se agrupam nas direções cristalográficas a b, as mesmas sofrem um empilhamento na direção c. Sendo assim, os hidróxidos duplo lamelares são camadas de hidróxidos metálicos em formato de lamelas, empilhados uns sobre os outros (CREPALDI; VALIM, 1997, CURSINO, 2010).

Os HDL's são materiais compostos por dois hidróxidos metálicos que formam compostos com uma estrutura octaédrica. O composto utilizado para descrever a estrutura dos HDL's é a brucita, essa é um mineral constituído de hidróxido de magnésio, cuja fórmula química é $Mg(OH)_2$. Os HDL's são considerados como derivados do hidróxido de magnésio. A estrutura da brucita é constituída por octaedros, levemente distorcidos, em que o centro desses octaedros são ocupados por cátions Mg^{2+} . Em cada um dos vértices dos octaedros, são encontrados ânions

hidroxilas. A estrutura está representada na Figura 1 (CURSINO, 2010, BOTAN, 2014).

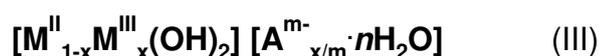
Os HDL's também são conhecidos por argilas aniônicas, pelo fato de poderem hospedar no domínio interlamelar espécies aniônicas, o que ocorre porque as lamelas são carregadas positivamente. A carga positiva das lamelas é resultado da transferência de um cátion divalente por um trivalente. Além dos ânions que formam o domínio interlamelar, esse também é constituído por água, portanto, o domínio interlamelar é formado por uma mistura de ânions e água. Esse domínio, através de forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, irá promover o empilhamento das camadas do HDL. A Figura 2 apresenta um esquema da estruturação dos HDL's (CREPALDI; VALIM, 1997, SILVA, 2010, BOTAN, 2014).

Figura 1 - Estrutura da Brucita



Fonte: Botan (2014).

Atualmente os HDL's apresentam uma composição química que é representada pela fórmula geral, encontrada na equação III.



Onde:

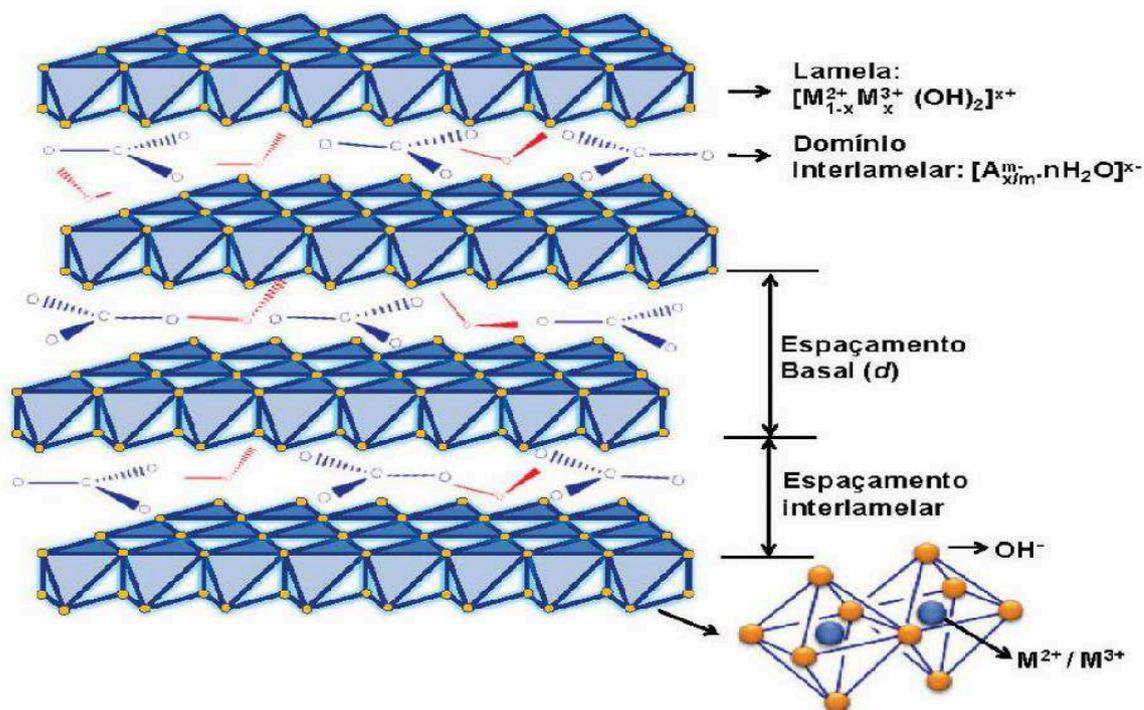
M^{II} = representa um cátion divalente

M^{III} = representa um cátion trivalente

A^{m-} = representa um ânion de valência m

n = número de moléculas de água.

Figura 2 - Esquema da estruturação dos HDL's



Fonte: Botan (2014).

Segundo Botan (2014) na análise termogravimétrica dos HDL's, foi possível identificar uma pequena perda de massa na faixa de $\sim 25^\circ\text{C}$ até 160°C , decorrente da desidratação dos HDL's. A partir de $\sim 160^\circ\text{C}$ até 330°C ocorre a segunda perda de massa devido à desidroxilação do material. De $\sim 330^\circ\text{C}$ até valores em torno de 450°C , ocorre a última perda da massa dos HDL's, chegando então a $\sim 20\%$ da massa inicial. A última perda é devido à completa desidroxilação dos HDL's havendo a estabilização dos materiais pela formação de óxidos metálicos, mantida até o fim da análise, apontando para uma boa utilização como materiais que auxiliam na não propagação de chamas.

2.5. Questões normativas da indústria náutica

Apesar de materiais compósitos serem muito utilizados em embarcações de recreio, em navios elas não podem ser utilizadas em partes estruturais, anteparas, portas, ou em convés, devido ao risco de incêndio. Sendo assim, seu uso é restrito ao mobiliário ou pequenas partes específicas (SOLAS, 2002). Em muitos países,

como os EUA, Austrália ou o Reino Unido, existem normas específicas para a utilização de materiais compósitos em embarcações.

Greene (1999), faz um apanhado sobre as normas americanas de utilização de materiais compósitos. Essas normas têm como base as normas da ABS (American Bureau of Shipping) e SOLAS (Safety of Life at Sea).

Segundo SOLAS para embarcações com mais de 150 passageiros ou com acomodações entre 50 e 150 pessoas para pernoite, essas devem ter o casco estrutural feito em alumínio ou aço. O mesmo é válido para embarcações com arqueação bruta maior que 500. O motivo para a não utilização de compósitos em áreas estruturais dessas classes de embarcações é pelo simples fato de que a matriz será inteiramente queimada, enquanto somente o reforço resistirá e sendo assim, não terá nenhuma função estrutural (GREENE, 1999).

Embarcações que devem ser feitas com aço ou alumínio devem também ter sistemas de detecção de incêndio e áreas isoladas para a não propagação do fogo, ou que dificulte o mesmo havendo tempo assim, para a completa evacuação da embarcação, de forma a preservar a vida humana (SOLAS, 2002).

Dentre os diferentes testes que podem ser realizados, os mais utilizados na indústria naval, segundo Greene (1999), são os de calorimetria de cone, para pequena escala, o teste de canto e o teste de sala, para grande escala. O teste de calorimetria de cone consiste em mensurar o calor que é liberado ao queimar uma amostra, determinando a quantidade de oxigênio consumida durante a queima, posteriormente calculando a energia envolvida no processo. O dispositivo é utilizado para determinar o tempo de ignição, a perda de massa da amostra, a dissipação de calor pela amostra, fumaça e toxicidade dos gases gerados, para um determinado fluxo de aquecimento. O tamanho das amostras envolvidas são relativamente pequenas 4" x 4".

Os testes em grande escala são divididos em dois, o teste de canto e o teste de sala. O teste de canto, utilizado pela marinha do EUA, é usado para observar a propagação e extinção de chamas e resposta estrutural. Painéis de 7 pés de altura por 4 pés são unidos. Em uma panela quadrada, de dimensões aproximadas de 1 pé por 1 pé, aproximadamente dois galões de hexano são incinerados e colocados no canto do painel. O teste de sala, mais demorado e mais caro, consiste em construir uma sala com paredes de 8 pés por 6 pés. Os parâmetros mensurados nesse teste são a temperatura de evolução, emissão de fumaça, resposta estrutural, propagação

de chamas e condução de calor através das paredes. Segundo a norma ISO 9705, a fonte de calor deve ser de 100 kW nos primeiros 10 minutos, sendo em seguida trocada por uma fonte de 300 kW por mais 10 minutos (GREENE, 1999).

3.METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a caracterização das amostras.

3.1. Materiais e métodos

O processo de fabricação de nanocompósitos é mais complexo do que a obtenção de compósitos simples. Desta forma, é necessário utilizar uma metodologia específica, que seja capaz de garantir uma boa dispersão do material particulado, com um bom resultado final.

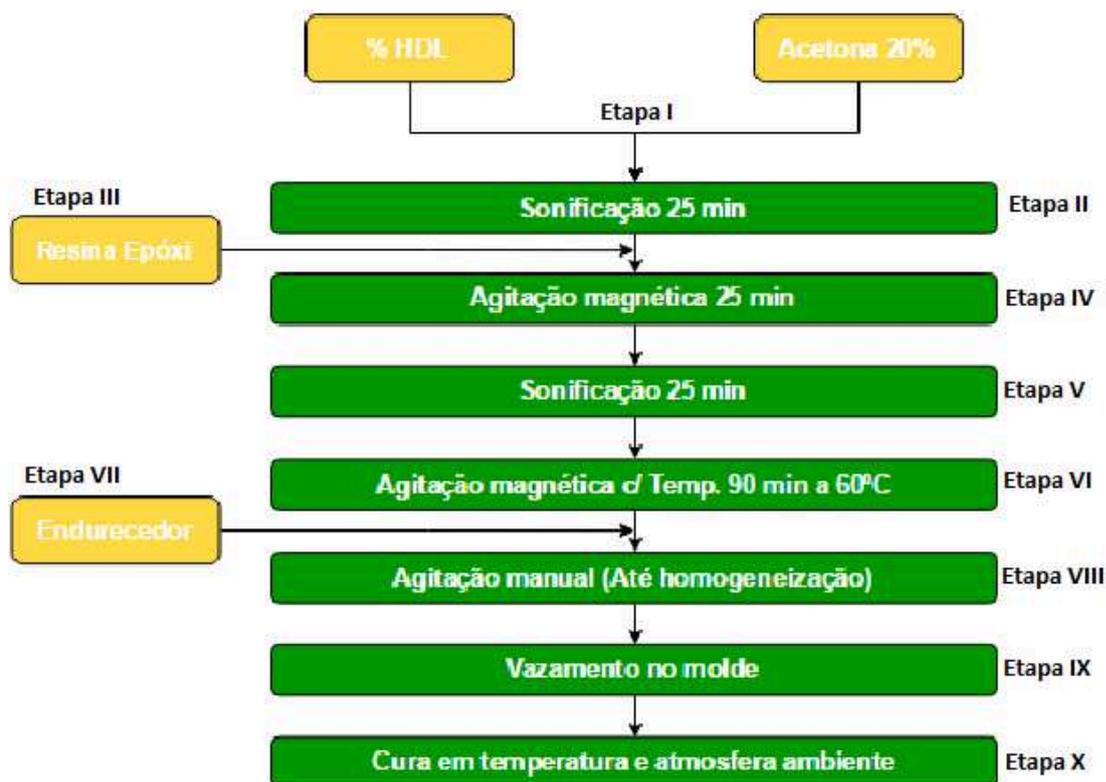
A metodologia utilizada neste trabalho para a confecção dos compósitos, foi proposta por Suave (2008), e modificada para que pudesse ser realizada nos laboratórios de química e polímeros da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Centro Tecnológico de Joinville (CTJ). De forma simplificada, a metodologia proposta por Suave (2008), consiste em dispersar o material particulado na matriz polimérica através de métodos físicos.

Antes de ser feita a apresentação das etapas de processamento dos nanocompósitos, é necessário ter o conhecimento dos materiais utilizados, sendo estes: Resina epóxi AR 260 da marca Barracuda, Acetona da marca Química Fina, Endurecedor AH – 150 da marca Barracuda e Hidróxidos Duplo Lamelares de Zinco e Cromo, sintetizado por Botan (2014) (detalhes sobre sintetização de HDL's, vide referência) e cedidos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

O procedimento para a confecção das amostras foi feito de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3, onde cada uma das etapas do fluxograma será descrita a seguir. Os equipamentos utilizados para realizar o procedimento foram um sonificador marca Unique, modelo USC – 2500, um agitador magnético com

temperatura marca Chang Bioscience modelo HJ-4, e uma balança de resolução de 10^{-4} gramas da marca Bioscale modelo FA2204.

Figura 3 – Fluxograma das etapas de processamento dos nanocompósitos.



Fonte: O Autor (2016).

A primeira etapa do processo, consiste em misturar manualmente a porcentagem de HDL, proporcional a massa final do compósito desejado, em 20% de acetona, com relação a porcentagem de resina utilizada. Para um compósito que tenha 60 gramas ao fim do processo, por exemplo, deve-se adicionar 0,12 gramas de HDL, se desejar um compósito com 0,2% de reforço.

Em uma segunda etapa, a mistura foi levada para um sonificador, onde permaneceu por 25 minutos. Para que a ação do sonificador fosse eficiente, o nível do conteúdo no interior do Becker deveria ficar abaixo do nível de água no interior do sonificador, fora do Becker, assim como é mostrado na Figura 4.

Para a realização da terceira etapa do processo, foi feita adição de resina epóxi, à mistura das etapas anteriores, seguindo a proporção apresentada na

equação IV. Sendo as porcentagens de resina e endurecedor, utilizadas nos procedimentos, as indicadas pelo fabricante da resina e do endurecedor.

$$M_{\text{resina}} = (M_{\text{compósito}} - (M_{\text{compósito}} * \% \text{ de HDL desejada})) * 79,35\% \quad (\text{IV})$$

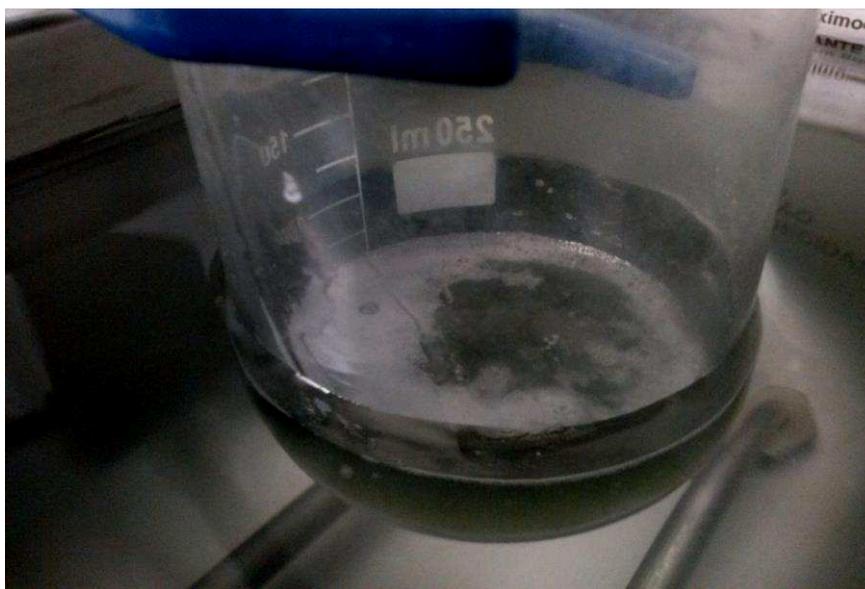
Onde:

M_{resina} = Massa de resina

$M_{\text{compósito}}$ = Massa final do compósito

Esta nova mistura foi submetida à 25 minutos de agitação magnética, como demonstrado na Figura 5 - a. Ao término da agitação magnética, a mistura foi levada novamente para a sofinicação, onde permaneceu por mais 25 minutos. Após sair da sonificação, a mistura foi submetida novamente à uma agitação magnética, porém desta vez com uma temperatura de 60°C, onde permaneceu por mais 90 minutos, assim como mostra a Figura 5 - b. A temperatura adicionada na agitação magnética, teve como função evaporar a acetona adicionada na primeira etapa. As etapas descritas anteriormente, correspondem, respectivamente, as etapas 4, 5 e 6, do fluxograma apresentado na Figura 3.

Figura 4 - Sonificação da mistura



Fonte: O Autor (2016).

Na sétima etapa, após a agitação magnética com temperatura, foi adicionado à mistura endurecedor, na proporção apresentada na equação V.

$$M_{\text{endurecedor}} = (M_{\text{fcompósito}} - (M_{\text{fcompósito}} * \% \text{ de HDL desejada})) * 79,35\% \quad (\text{V})$$

Onde:

$M_{\text{endurecedor}}$ = Massa de endurecedor

$M_{\text{fcompósito}}$ = Massa final do compósito

Após a adição do endurecedor, a mistura foi agitada manualmente, até a completa homogeneização, sendo essa a oitava etapa do processo.

Figura 5 a - Agitação magnética sem temperatura.



Figura 5 b – Agitação magnética com temperatura.



Fonte: O Autor (2016).

Depois de finalizada a oitava etapa, a mistura foi vazada em molde de silicone, sendo posteriormente deixada em repouso, em temperatura e atmosfera ambiente, até o momento em que as amostras estivessem curadas, cerca de 80 horas depois. Os dois últimos procedimentos descritos são as etapas 9 e 10.

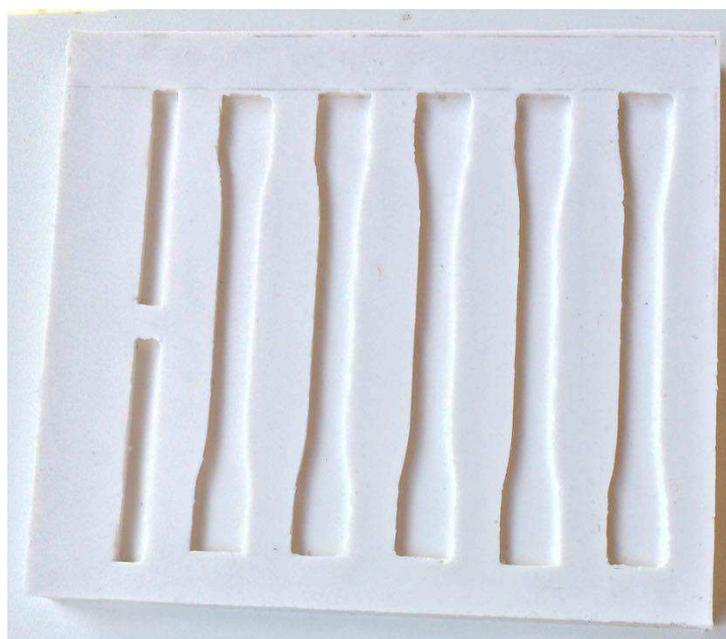
O molde foi construído em silicone, com as amostras de tração medindo 16 cm de comprimento, 2 cm de largura nas extremidades e 1 cm de largura na parte central, pode ser conferido na Figura 6, o molde foi construído segundo a norma ASTM D638-14.

As etapas descritas nos parágrafos anteriores foram feitas variando a porcentagem de reforço em 0,2, 0,5 e 0,8% em porcentagem mássica de HDL.

Em seu método, Suave (2008), utilizou 0,25%, em massa, de limite de material particulado. Dessa forma optou-se por utilizar um limite de 0,8% de HDL para avaliar a eficiência do método para porcentagens mais elevadas de reforço.

Para o controle das informações obtidas, foi confeccionado um grupo de referência, sem a adição de HDL's. Cada um dos grupos foi constituído por 5 amostras, para ensaios de tração, e 4 amostras para realização de ensaios de flamabilidade.

Figura 6 – Molde de silicone



Fonte: O Autor (2016).

Os processos de sonificação citados anteriormente tiveram como objetivo principal a delaminação dos HDL's, separação das lamelas, na matriz. A não separação das lamelas formará um microcompósito que apresenta pouco ganho de propriedades, quando comparado com os compósitos intercalados, ou esfoliados. Os compósitos intercalados são dispostos de tal forma, que o monômero está

disposto entre as lamelas do HDL, enquanto que os esfoliados têm lamelas dispostas aleatoriamente pela matriz polimérica, nesse último caso, se tem o maior ganho de propriedades (BOTAN, 2014).

A síntese dos nanocompósitos feitos neste trabalho foram utilizando a metodologia da mistura a partir do fundido. Essa metodologia consiste na mistura dos materiais, polímero e reforço, onde o polímero deve estar em seu estado fundido (BOTAN, 2014).

3.2. Ensaio mecânico

Para caracterizar as amostras com relação à tensão de ruptura foi utilizado um equipamento universal de ensaio de tração da marca EMIC, modelo DL 10000, com uma velocidade de 15 mm/min, utilizando uma célula de carga de 10 toneladas. Os ensaios foram realizados utilizando a norma ASTM D638-14.

Os ensaios foram realizados no laboratório de materiais da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE).

3.3. Ensaio de flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados segundo a norma ASTM D635, com algumas modificações posteriormente descritas. Os ensaios realizados consistiram em expor as amostras sobre a chama de um gás por 30 segundos, medindo o tamanho das amostras após a queima, para ser comparada com o tamanho inicial.

Se a extinção da chama na amostra não ocorrer após a retirada da chama do bico de Bunsen, o tempo até a sua extinção deve ser mensurado, assim, será possível calcular a relação do volume de material queimado pelo tempo. A amostra deverá queimar até adquirir um tamanho mínimo de 25 mm, tamanho especificado pela norma.

Neste trabalho, o tamanho mínimo das amostras foi modificado para 15 mm, devido ao tamanho das amostras já serem pequenos, cerca de 36 mm cada amostra.

A chama utilizada nesse teste deve ser advinda de um bico de Bunsen, que segundo a norma, deve ficar inclinado, cerca de 45° com a horizontal, de tal forma

que a chama fique em contato direto com a ponta da amostra. Outra forma de se realizar o teste é mantendo o bico de Bunsen na posição vertical e manter a amostra inclinada em 45°. Devido à estrutura encontrada no laboratório para a realização dos ensaios, optou-se pela segunda alternativa, assim como é demonstrado na Figura 7.

Os testes de flamabilidade foram realizados no laboratório de materiais da Universidade Sociedade Educacional de Santa Catarina (UNISOCIESC).

Figura 7 – Teste de flamabilidade



Fonte: O Autor (2016).

3.4. Análise de fractografia

Para a realização da fractografia das amostras, foi utilizado uma câmera fotográfica da marca Sony, modelo hdr PJ10. A fractografia teve como objetivo capturar imagens das amostras na região da fratura, causada pelo ensaio de tração. As imagens foram obtidas com uma distância média de 40 cm, entre a câmera e as amostras, e utilização de zoom para melhor detalhamento da fratura. As imagens não sofreram nenhum tratamento para melhor observação dos defeitos.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados, na primeira seção, os resultados obtidos para os ensaios realizados nos materiais sintetizados com relação às propriedades mecânicas, sendo também discutido sobre os seus modos de falha. Na seção seguinte, serão apresentados os resultados obtidos para os ensaios de propagação de chamas.

4.1. Ensaio mecânico de tração

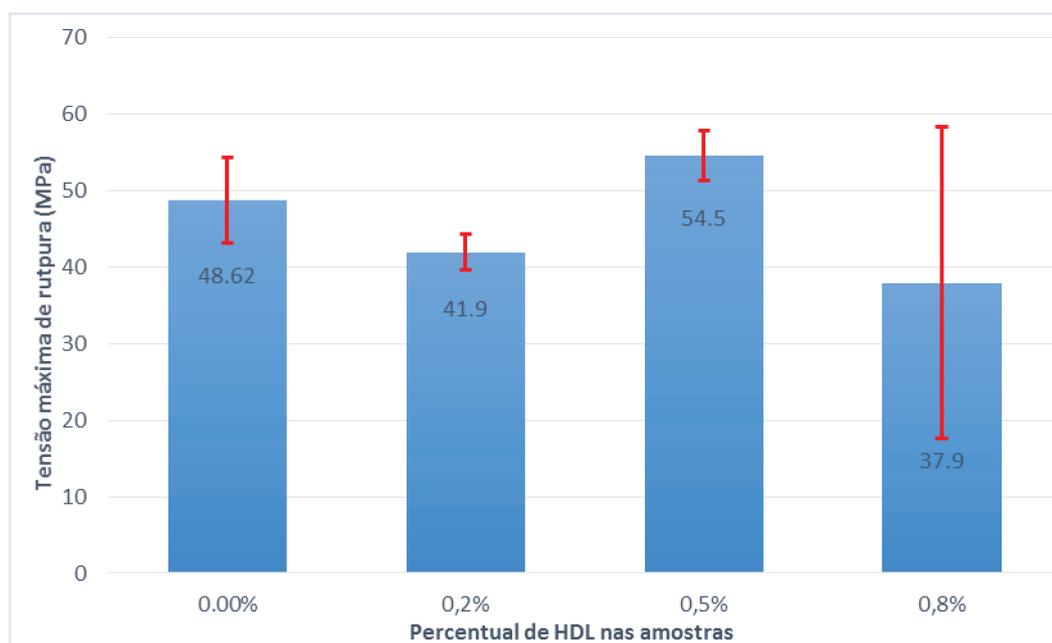
Para avaliar a influência da dispersão dos HDL's na resina epóxi, foram realizados ensaios de tração com o objetivo de verificar o comportamento das tensões máximas, conforme a porcentagem de HDL aumentava nas amostras. Apesar de se esperar um aumento das tensões máximas ao adicionar cada vez mais material particulado, isso não é possível devido ao limite de solubilidade das partículas no polímero. Uma porcentagem muito alta de partículas, pode causar uma redução nas tensões de ruptura do material (CAMARGO et. Al., 2009).

Em seu método, Suave (2008), utilizou 0,25%, em massa, de limite de material particulado em suas dispersões. Dessa forma optou-se por utilizar 0,8% de HDL para avaliar a eficiência do método para porcentagens mais elevadas de reforço particulado.

A Figura 8 apresenta um gráfico com os resultados obtidos para os ensaios de tração realizados na resina epóxi pura e nos nanocompósitos.

Pode-se verificar que o compósito formado com 0,8 % em massa de HDL, obteve o menor valor de tensão de ruptura e também os maiores valores de erro. Os resultados exatos dos ensaios e os respectivos erros padrão, para um intervalo de confiança de 95%, podem ser conferidos na Tabela 1.

Figura 8 – Resultado do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos.



Fonte: O Autor (2016).

Tabela 1 – Resultado do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos, com um intervalo de confiança de 95%.

	0,00%	0,20%	0,50%	0,80%
Média MPa	48,62	41,90	54,50	37,90
Erro Padrão MPa	±5,58	±2,34	±3,26	±20,39

Fonte: O Autor (2016).

Como pode ser observado na Figura 8, a adição de HDL na proporção de 0,2% mostrou-se ineficiente, pois diminuiu a tensão máxima de ruptura do nanocompósito, quando comparado com a resina epóxi pura. Song e Youn (2005), observaram que para NTC dispersos em matriz epóxi, obteve-se um aumento na resistência à tração quando os NTC foram bem dispersos, e uma redução quando os NTC foram pobremente dispersos, para porcentagens variando entre 0,1% até 1,5%. Acredita-se que a redução da resistência à tração, é devido à aglomeração dos NTC na matriz, que ocasiona um ponto de propagação de trincas (SONG, YOUN, 2005). Para o caso dos HDL's dispersos na proporção de 0,2%, a possível causa da

redução da tensão máxima de ruptura, pode ter sido ocasionada por uma dispersão ineficiente. O erro padrão para esse grupo de amostras, $\pm 2,34$ MPa, considerado baixo, demonstra que as amostras do grupo tiveram um comportamento muito semelhante, ao serem testadas, o que reforça a hipótese de uma dispersão ineficiente.

O grupo de amostras com 0,5% de HDL dispersos na matriz, obteve uma melhora nos resultados de tensão máxima de ruptura, quando comparado com as amostras sem a adição de material particulado, cerca de 12% de aumento da tensão de ruptura. Esse aumento pode ser ocasionado por uma melhor dispersão dos HDL's na matriz, assim como sugerem Song e Youn (2005). Apesar do aumento das propriedades observadas, pode-se considerar que foi um ganho modesto, quando comparado com os ganhos observados por Suave (2008), que obteve melhoras na resistência à tração de 38% ao adicionar 0,25% de NTC à matriz epóxi.

O aumento da resistência à tração para as amostras com 0,5% de HDL pode ser devido a diferentes fatores. O primeiro deles pode ser resultado de uma esfoliação não completa dos HDL's, o que gerou um microcompósito onde o comportamento do mesmo é diferente dos nanocompósitos por não ter lamelas distribuídas aleatoriamente na matriz (BOTAN, 2014). As cadeias poliméricas têm sua movimentação dificultada ao adicionar um material particulado (SONG, YOUN, 2005), isso explica porque mesmo, caso não tenha ocorrido a delaminação completa dos HDL's, houve um aumento na resistência a tração. Acredita-se que não houve a delaminação completa dos HDL's, pois se tivesse ocorrido, esperava-se um ganho ainda maior na resistência à tração, pois haveria mais material particulado por área de compósito, o que restringiria a movimentação de um número maior de cadeias poliméricas.

A adesão incompleta entre reforço e matriz, também é citada por Song e Youn (2005), como um motivo para não obter resultados tão expressivos na melhora das propriedades de nanocompósitos.

Um fato importante e que não pode ser deixado de mencionar, é que a principal comparação dos resultados, foi feita com relação à NTC's dispersos em matriz epóxi. Os NTC's possuem tamanhos e áreas superficiais diferentes dos HDL's, o que pode impossibilita uma comparação direta dos resultados. Apesar do mecanismo de melhora das propriedades mecânicas para os polímeros ser o mesmo.

As amostras confeccionadas com 0,8% de HDL tiveram uma redução expressiva no valor da tensão média de ruptura, cerca de 22%, quando comparado com as amostras confeccionadas apenas com resina epóxi.

Os motivos para a redução da tensão de ruptura das amostras com 0,8% de HDL são os mesmos apresentados para as amostras com 0,2% de material disperso. Entretanto, os valores de erro padrão foram bem altos. Uma possível causa para a dispersão do reforço na matriz não ter sido eficiente, é devido a utilização do método de fabricação, que pode ser ineficiente para porcentagens mais elevadas de HDL. Suave (2008), ao apresentar seu método, utilizou o mesmo apenas para 0,25% de reforço, dessa forma a utilização de 0,8% de reforço pode fazer com que as partículas fiquem aglomeradas havendo assim concentração de tensão nas amostras, o que causa uma redução da tensão máxima de ruptura.

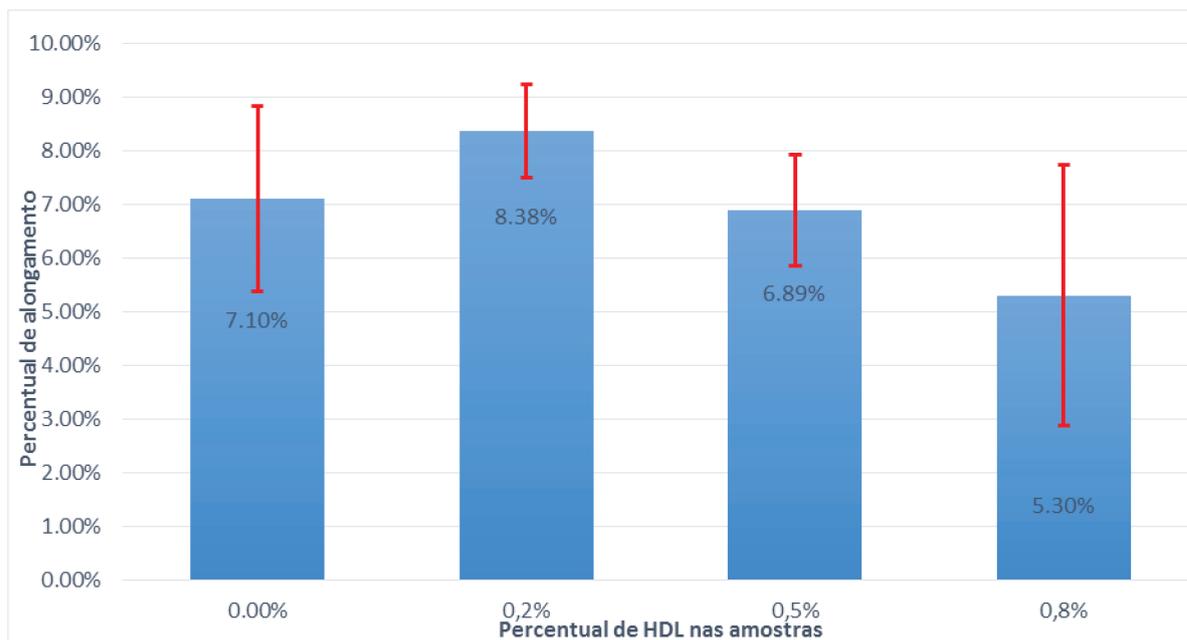
Ao observar os valores dos erros padrão para as amostras com 0,8% de HDL, pode-se observar que estes são muito elevados, isso indica que houve uma variação muito grande, em torno da média, dos resultados obtidos. Dessa forma, é interessante fazer uma análise detalhada de cada uma das amostras para verificar possíveis defeitos nas amostras, o que poderia, de certa forma, indicar uma ineficiência do método de fabricação para 0,8% de reforço.

A Figura 9 apresenta o alongamento na ruptura das amostras com as respectivas porcentagens de HDL dispersas em resina epóxi. A porcentagem de alongamento na ruptura é outro resultado que pode ser obtido com os ensaios de tração. O alongamento calculado se deve a movimentação da garra do equipamento, e nenhum sistema de extensômetro foi utilizado para recolher dados mais precisos.

A deformação específica é uma informação muito importante para a obtenção do módulo de elasticidade de um material, que é um dado muito utilizado em projetos de engenharia. A tensão aplicada em determinado momento, relacionada com a deformação neste mesmo momento resulta no módulo de elasticidade do material, desde que este se encontre no regime elástico, segundo a lei de Hooke (CALLISTER, 2008).

No Apêndice A, pode ser verificado os gráficos de tensão X deformação, de todas as amostras ensaiadas, sendo possível desta forma encontrar o módulo de elasticidade para cada uma das amostras.

Figura 9 – Percentagem de alongamento na ruptura para as respectivas percentagens de HDL dispersas em resina epóxi



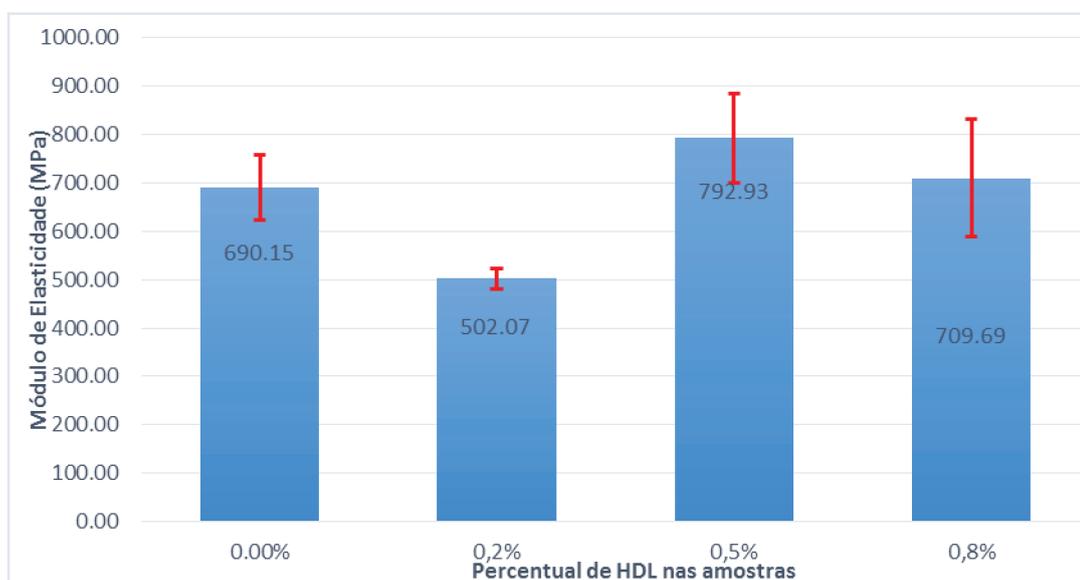
Fonte: O Autor (2016).

O módulo de elasticidade de um material representa a capacidade do mesmo de retornar a sua condição inicial ao sofrer determinado esforço. A Figura 10 apresenta o módulo de elasticidade médio das amostras, onde foi relacionado a tensão de ruptura das amostras, com a deformação das mesmas na ruptura.

Como comentando anteriormente, para os resultados dos ensaios de tração, esperava-se um aumento do módulo de elasticidade ao passo que fossem dispersos uma maior quantidade de HDL, o que ficou evidenciado que não ocorreu.

Os erros padrão, encontrados principalmente no grupo de amostras com 0,8% de HDL dispersos na matriz, mostra indícios de que algo pode ter ocorrido em algumas amostras em específico, já que as mesmas não seguiram o mesmo padrão, durante a realização dos testes, como pode ser observado na Figura 8 e Figura 9.

Figura 10 – Módulo de elasticidade para as respectivas porcentagens de HDL dispersas em resina epóxi



Fonte: O Autor (2016).

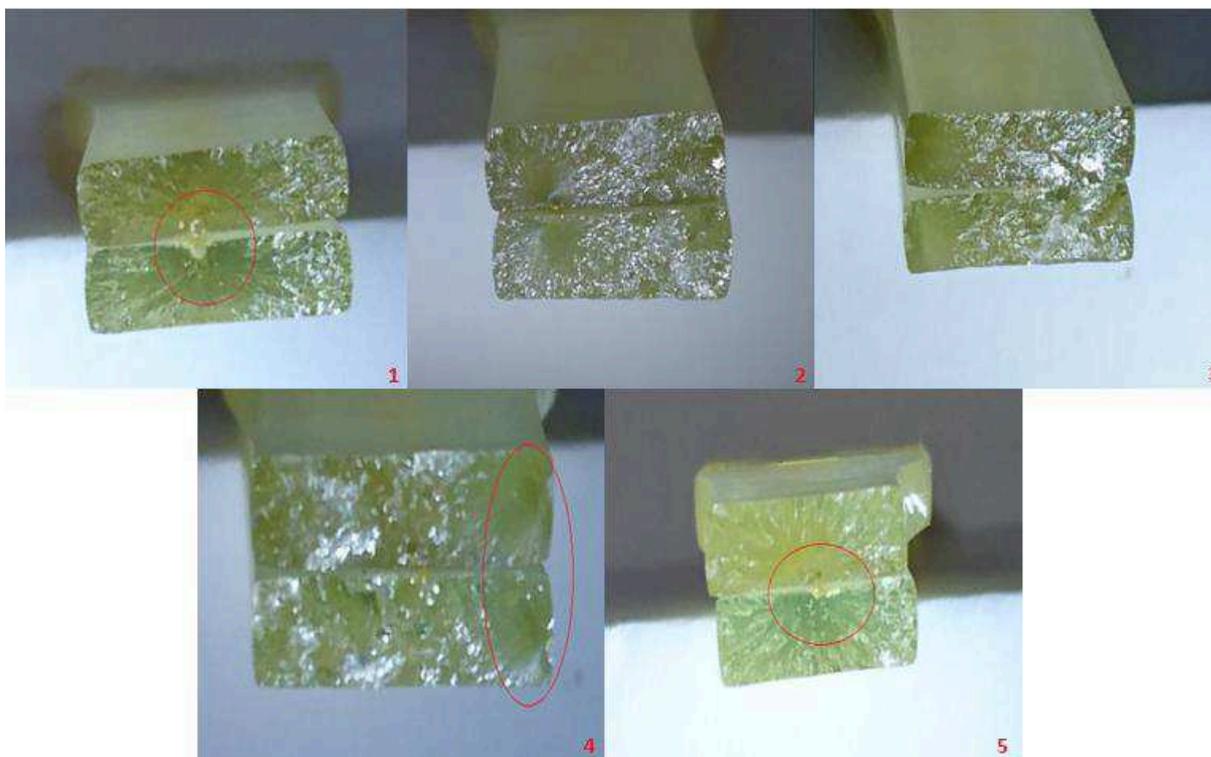
Com o objetivo de investigar alguns motivos da ruptura das amostras foi realizado a fractografia de todas as amostras dos grupos, com a finalidade de observar padrões que indiquem possíveis falhas nas mesmas.

4.1.1. Análise de fractografia

A análise de fractografia das amostras, teve como objetivo identificar pontos de propagação de trincas.

Na Figura 11 são apresentadas as fractografias do grupo de referência, com a identificação de bolhas que possam ter causado interferências no resultado do ensaios de tração.

Figura 11 – Fractografia das amostras de referência (0,0% de HDL) numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras



Fonte: O Autor (2016).

A amostra 1 apresenta claramente uma bolha na região onde foi iniciada a fratura, o que indica uma provável redução no valor da tensão de ruptura da mesma.

As amostras 2 e 3 não apresentam nenhum indício de bolhas ou defeitos na região onde houve o início da fratura.

Para a amostra 4, pode ser observado defeitos na lateral das amostras, exatamente onde houve o início da fratura. As falhas encontradas nesta amostra podem ter sido ocasionadas por defeito no molde. Os defeitos encontrados no molde tiveram origem devido a natureza do seu material, o silicone. Ao utilizar várias vezes o mesmo molde, ocorre um desgaste natural do mesmo. Esse desgaste é responsável por arrancar pedaços do molde, o que pode resultar em diferentes problemas como, a inclusão do material do molde nas amostras, a falta de preenchimento da resina ou a ocorrência de bolhas.

Na amostra 5 pode também ser observado uma bolha na região do início da fratura, provável causa da fratura da amostra.

Comparando os resultados dos ensaios de tração com as fractografias, pode-se observar que as amostras que apresentam bolhas, são as amostras que obtiveram menor resultado nos ensaios de tração, assim como pode ser observado na Tabela 2, com exceção da amostra 5, o que indica que realmente houve uma redução do resultado em virtude da presença de bolhas. O defeito encontrado na amostra 5, provavelmente não foi tão relevante quanto nas outras amostras para causar uma redução na tensão de ruptura.

Tabela 2 – Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo de referência (0,0% de HDL)

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Tensão de ruptura (MPa)	44,6	53,3	51,7	42,3	51,2

Fonte: O Autor (2016).

Fazendo uma nova análise, somente com as amostras 2 e 3 que não apresentaram bolhas ou defeitos evidentes, foi encontrado uma tensão média de 52,5 MPa, com um erro de $\pm 2,43$ MPa. Pode-se observar que caso não houvessem bolhas ou defeitos nas amostras, o valor médio da tensão de ruptura para esse grupo de amostras poderia ter sido elevado. O valor médio encontrado quando todas as amostras entraram nas estatísticas foi de 48,62 MPa, com um erro $\pm 5,57$ MPa.

Outro fato constatado, que é muito importante de ser observado, é a redução do valor do erro padrão, o que indica que as amostras sem bolhas seguem um mesmo padrão.

A Figura 12 apresenta as fractografias do grupo com 0,2% de HDL dispersos. As amostras que apresentaram indícios de formação de bolhas ou defeitos foram identificadas, com o objetivo de identificar possíveis interferências nos resultados dos ensaios de tração.

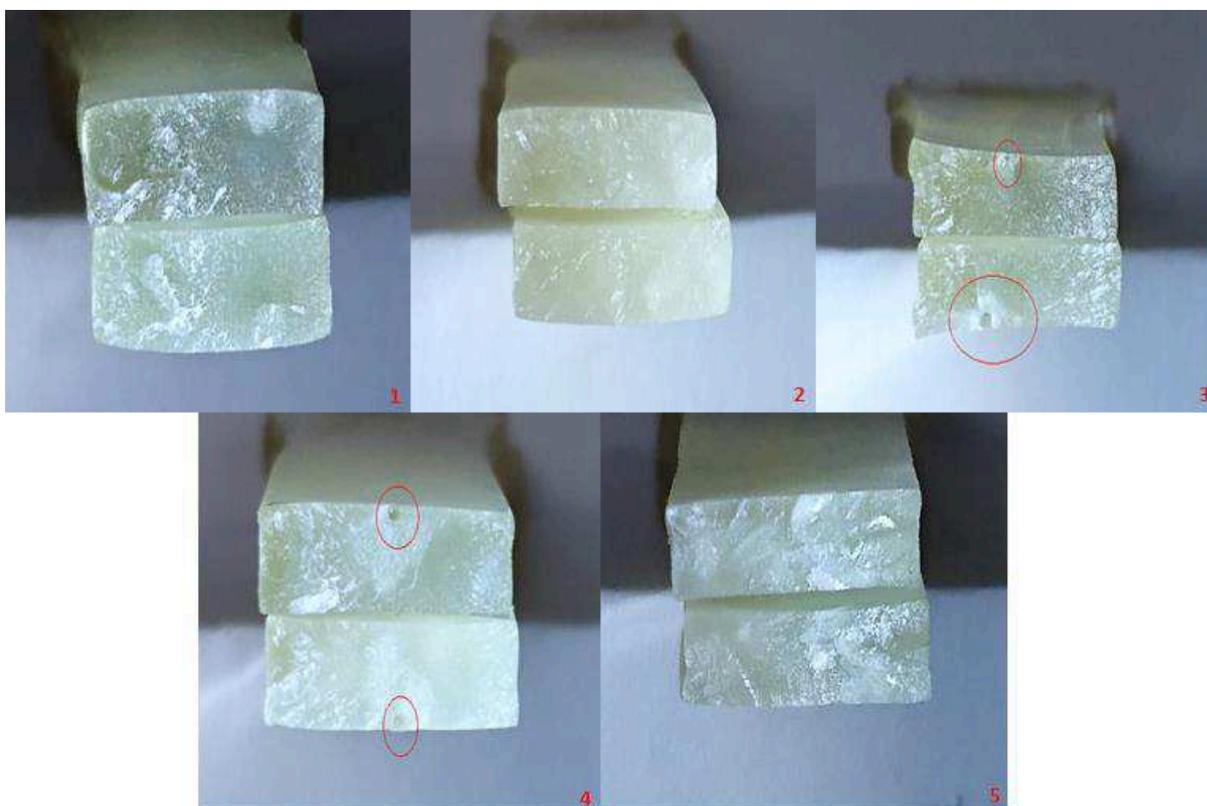
As amostras 1, 2 e 5 não apresentaram nenhuma característica indicando um propagador de trincas, nas regiões onde houve o início da fratura.

Para as amostras 3 e 4 é possível observar claramente que existem bolhas na região onde houve o início da fratura das amostras. Os defeitos encontrados para

essas amostras, é um possível indício de que o início das fraturas ocorreu nessas regiões, fazendo com que o resultado dos ensaios de tração tivessem um valor reduzido, quando comparado com as amostras que não tiveram o mesmo problema.

Ao comparar os resultados dos ensaios de tração para cada uma das amostras do grupo, com os resultados das fractografias, foi realmente possível identificar que essas amostras foram as que tiveram os menores resultados, como pode ser observado na Tabela 3.

Figura 12 - Fractografia das amostras com 0,2% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras



Fonte: O Autor (2016).

Tabela 3 – Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,2% de HDL

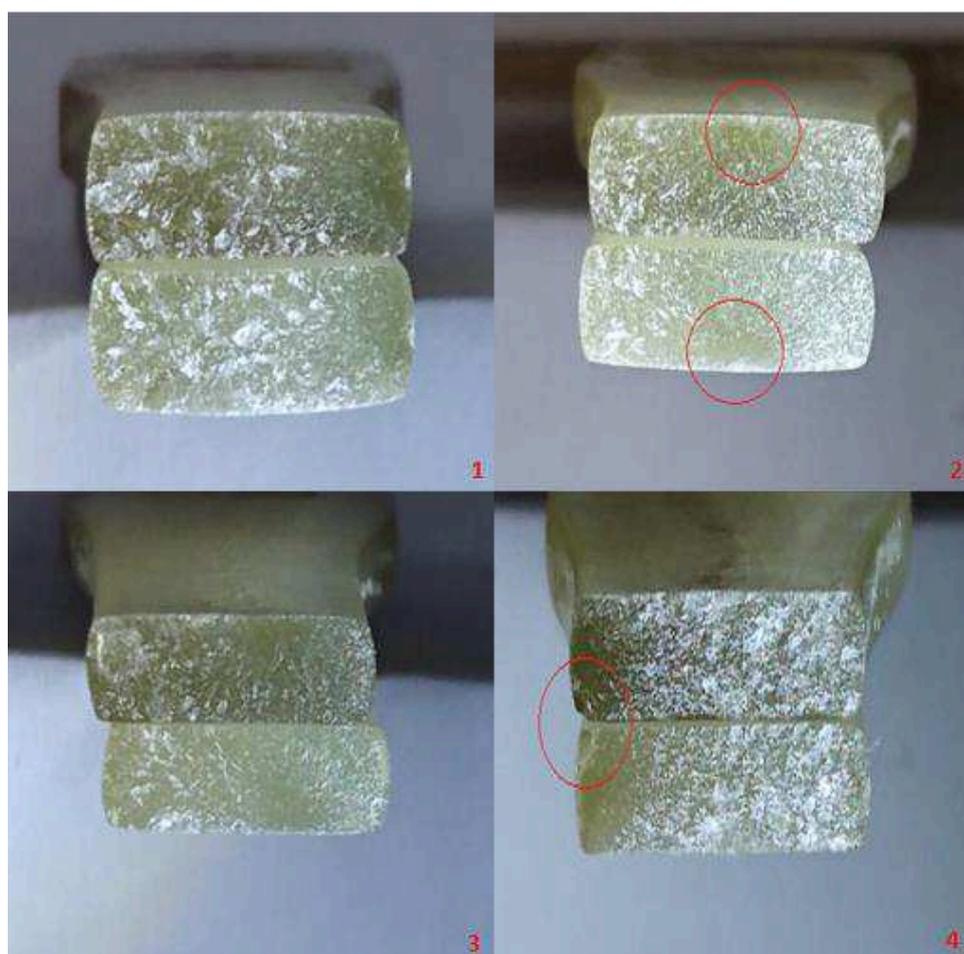
	HDL				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Tensão de ruptura (MPa)	45.2	41.4	40.9	39.8	42.2

Fonte: O Autor (2016).

Ao fazer uma nova análise, contemplando apenas as amostras que não tiveram a ocorrência de bolhas, encontrou-se um valor de 42,93 MPa para a tensão média de ruptura, com um erro padrão de ± 3 MPa, com um intervalo de confiança de 95%. Pode-se considerar que houve um aumento simplório, da tensão média de ruptura, com relação ao resultado obtido para todas as amostras, que foi de 41,9 MPa, com um erro padrão de $\pm 2,34$ MPa.

Na Figura 13 é apresentado a fractografia para o grupo de amostras confeccionados com 0,5% de HDL. Nestas imagens é possível identificar as amostras que tiveram algum problema com relação a bolhas ou defeitos causados pelo molde.

Figura 13 - Fractografia das amostras com 0,5% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 4 conforme a ordem das figuras



Fonte: O Autor (2016).

Pode-se observar que as amostras 2 e 4 tiveram defeitos, que estão sinalizados pela circunferência vermelha. A amostra 2 apresenta uma bolha na região onde houve o início da fratura e a amostra 4, apresenta um defeito provavelmente gerado pelo molde. Os defeitos oriundos do molde, foram dados devido à alguns pedaços do molde que foram retirados na desmoldagem das amostras preparadas anteriormente. A retirada desses pedaços, fez com que houvesse propagador de trincas em algumas amostras. As amostras 1 e 3, não apresentaram nenhum defeito que pudesse ser identificado pela análise das fractografias.

Fazendo a análise dos resultados dos ensaios de tração, pode-se observar que novamente as amostras que apresentaram defeitos, claramente identificados pelas fractografias, foram as que tiveram os menores resultados para a tensão máxima de ruptura, assim como demonstrado na Tabela 4. Esses resultados indicam que os defeitos encontrados nas amostras, foram prováveis causadores da redução da tensão de ruptura.

Tabela 4 - Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,5% de HDL

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Tensão de ruptura (MPa)	62,2	51,4	55,8	48,6

Fonte: O Autor (2016).

Ao realizar uma nova análise estatística, utilizando somente as amostras que não apresentaram defeitos, foi observado uma tensão média de ruptura de 59 MPa, com um erro padrão de $\pm 9,73$ MPa, para um intervalo de confiança de 95%. Enquanto que o resultado, utilizando todas as amostras do grupo foi de 54,5 MPa, com um erro padrão de $\pm 3,26$ MPa.

A Figura 14 apresenta a fractografia das amostras com 0,8% de HDL com a identificação de bolhas ou defeitos oriundos do molde, que ocasionaram possíveis discrepâncias nos resultados dos testes de tração.

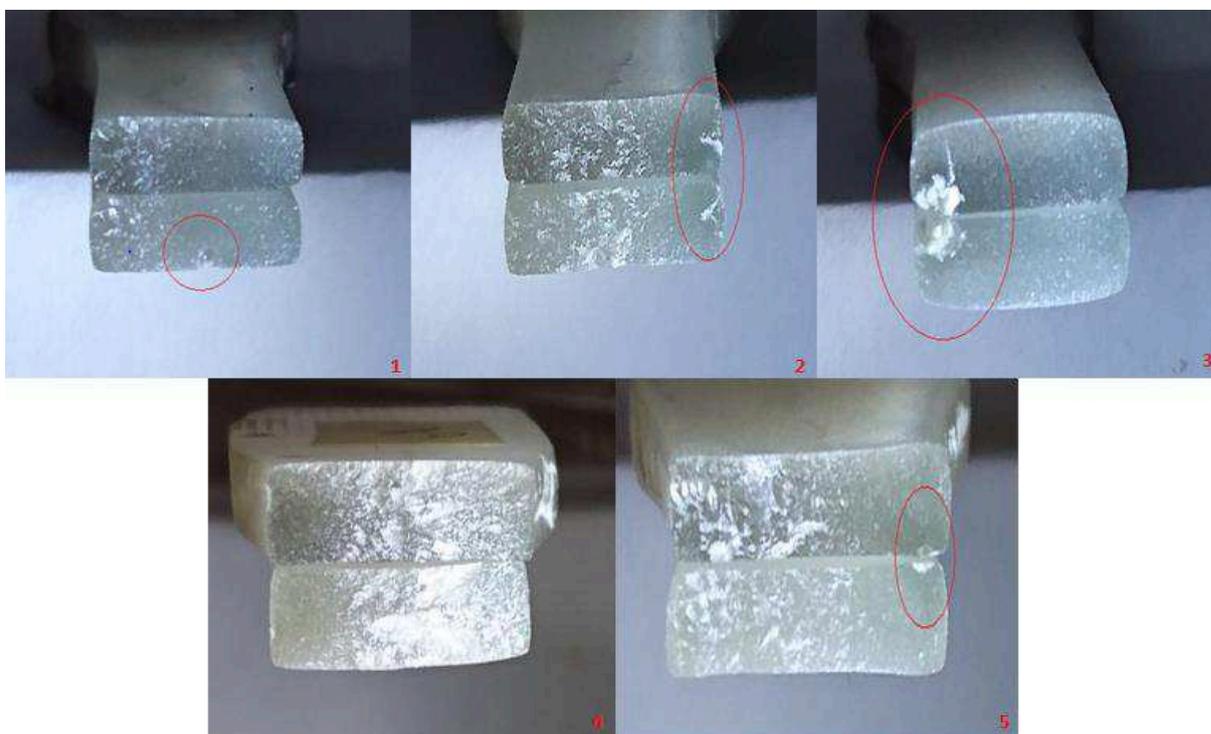
Pela análise da Figura 14, pode-se observar que todas as amostras apresentaram defeito com exceção da amostra 4. As amostras 1 e 5 apresentaram bolhas na região onde ocorreu o início da fratura, enquanto as amostras 2 e 3

apresentaram a presença de pedaços do molde em seu interior, o que ocasionou claramente o rompimento das amostras.

Fazendo a mesma comparação realizada nas amostras anteriores, foi possível identificar que a amostra 4 teve uma resistência à tração muito mais elevada que as demais, como pode ser observado na Tabela 5.

A inclusão de pedaços de molde no interior das amostras fez com que as mesmas, tivessem uma redução da tensão máxima de ruptura, devido ao efeito de concentração de tensão causado pelos pedaços de moldes.

Figura 14 - Fractografia das amostras com 0,8% de HDL dispersos, numeradas de 1 à 5 conforme a ordem das figuras



Fonte: O Autor (2016).

Tabela 5 - Tensão de ruptura para cada uma das amostras do grupo com 0,8% de HDL

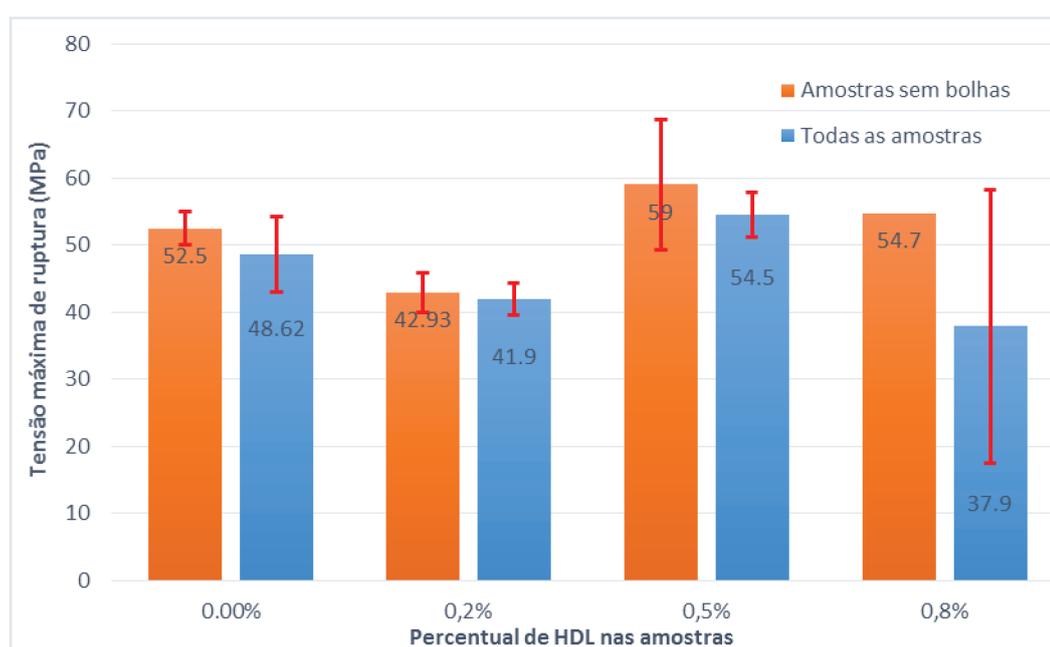
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Tensão de ruptura (MPa)	45,9	34,6	22,6	54,7	31,7

Fonte: O Autor (2016).

A análise estatística, que foi realizada para os grupos anteriores, tratando apenas das amostras sem defeito, não é cabível para esse grupo, pois houve somente uma amostra que não apresentou defeitos.

Na Figura 15 é comparado o resultado dos ensaios de tração das amostras que não apresentaram defeitos, com o resultado dos ensaios aplicados em todas as amostras.

Figura 15 - Comparação dos resultados do ensaio de tração, apresentando a tensão máxima de ruptura, para a resina epóxi pura e nanocompósitos.



Fonte: O Autor (2016).

Pode-se observar através da Figura 15 que todos os resultados médios dos ensaios de tração tiveram melhoras, quando se compara o resultado das amostras que não apresentaram bolhas, com o resultado de todas as amostras. O que demonstra a interferência dos defeitos das amostras na obtenção dos resultados.

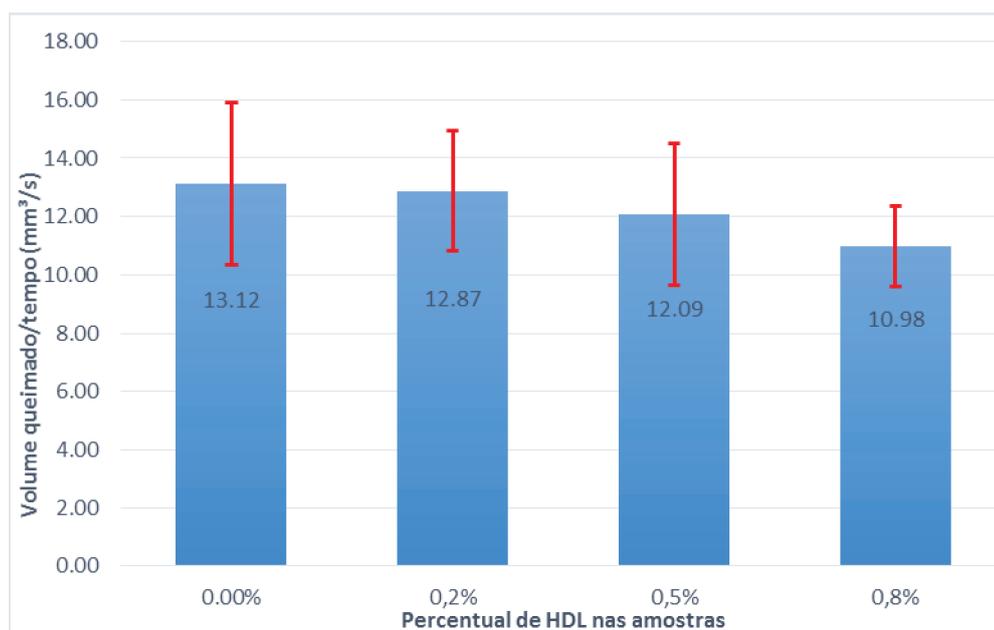
4.2. Análise de flamabilidade

Outro ensaio que foi realizado com as amostras, foi o ensaio de flamabilidade. Este ensaio teve como objetivo avaliar o comportamento dos HDL's como retardantes de chamas, visto que essa é uma das principais características dos mesmos (BOTAN, 2014).

Na Figura 16 são apresentados os resultados dos ensaios de flamabilidade para todos os grupos de amostras, com um intervalo de confiança de 95%, incluindo também as amostras de referência. Os resultados foram padronizados por volume queimado da amostra/ tempo (mm^3/s).

Apesar de os resultados de melhora terem sido modestos, é possível observar que o grupo de amostras com 0,8% de HDL disperso, obteve os melhores resultados quando comparado com as demais amostras. Em seguida pode-se observar que a redução da porcentagem de HDL's nas amostras tornou as mesmas menos eficientes, no quesito propagação de chamas.

Figura 16 – Resultado dos ensaios de flamabilidade, apresentando volume queimado/tempo (mm^3/s)



Fonte: O Autor (2016).

O fato de o grupo de amostras com 0,8% de HDL dispersos, ter sido o grupo que obteve os melhores resultados, pode ser explicado por dois fatores diferentes. O primeiro deles diz respeito ao mecanismo de movimentação das cadeias poliméricas. As partículas evitam o movimento das cadeias poliméricas o que faz com que o polímero necessite de um tempo maior sendo aquecido para que propague uma mesma quantidade de chamas (CAMARGO, 2009).

O segundo fator que explica a melhora do comportamento das amostras, contra a propagação de chamas é com respeito aos HDL's que tem uma ótima

estabilidade térmica. Segundo Botan (2014), os HDL's podem resistir à temperatura de até 600°C, ou até que sua estrutura entre em colapso.

A estabilidade térmica dos HDL's auxilia na estabilidade térmica do polímero. A estabilidade térmica de um polímero é um dos fatores mais relevantes no processo de decomposição, o que influencia no tempo com que o polímero irá se degradar (RABELLO, 2000). Conforme ocorre a dispersão de uma maior quantidade de material particulado, maior será a estabilidade térmica do polímero, dessa forma, é possível compreender porque as amostras tiveram a menor taxa de propagação de chamas foram as que tiveram a maior quantidade de HDL.

4.3. Impacto dos HDL's na resina epóxi

Os benefícios da adição dos HDL's na matriz epóxi, foram notados tanto nas propriedades mecânicas, quanto na questão do retardo de chamas. Entretanto, com a mesma porcentagem de HDL disperso na matriz, não foi possível obter melhoras no retardo de chamas e nas propriedades mecânicas, ao mesmo tempo.

As amostras com 0,2% de HDL, tiveram uma redução de cerca de 13% na tensão máxima de ruptura. Como citado anteriormente, a queda da tensão de ruptura foi devido a dispersão dos HDL's não terem ocorrido de forma homogênea. Porém para a mesma porcentagem de HDL, esse grupo de amostras teve uma melhora como retardante de chamas, cerca de 2%, com relação ao grupo de referência. Os resultados dos testes de tração apontam para uma influencia negativa nas propriedades mecânicas do compósito, o que não ocorreu para as propriedades térmicas do mesmo.

Para o grupo de amostras com 0,5% de HDL, foi observado um aumento de 10% na tensão máxima de ruptura do material. Para o ensaio de flamabilidade, foi possível observar uma redução na taxa de propagação de chamas na faixa de 7%. Os resultados indicam que apesar de as propriedades mecânicas e de retardo de chamas melhorarem, com relação as amostras de referência, as amostras com 0,5% de HDL, não apresentaram uma melhora influente, para ambas as propriedades. Botan (2014), conseguiu uma melhora para as propriedades mecânicas do PS na faixa de 44%. Para a mesma porcentagem de HDL, nos testes de flamabilidade, Botan (2014), relata uma redução nas propriedades térmicas do PS.

Para o grupo de amostras com 0,8% de HDL, foi obtido uma melhora das propriedades mecânicas na faixa de 4% quando comparado com o grupo de referência. Para os ensaios de flamabilidade obteve-se uma melhora de cerca de 16%. Os resultados apontam para uma melhora das propriedades térmicas, quando comparado com os outros grupos de amostra. Por outro lado, as propriedades mecânicas do material final foram reduzidas. O mesmo efeito foi observado por Botan (2014), ao dispersar HDL's em PS. Para porcentagens acima de 1% de HDL, o mesmo, relatou que as propriedades dos HDL's não aumentavam, e com 2% de HDL, as propriedades mecânicas do PS ficaram inferiores do que o grupo de amostras que teve apenas 0,5% de HDL disperso. Ao observar as propriedades térmicas do PS, Botan (2014), relata uma melhora crescente nessas propriedades, conforme se aumenta a porcentagem de HDL.

Ao comparar os resultados obtidos, percebe-se que o comportamento, da melhora das propriedades mecânicas, não está relacionado com a melhora das propriedades térmicas. Dessa forma a redução de cerca de 16% na taxa de queima das amostras, para 0,8% de HDL, indica que a melhora foi devida as propriedades dos HDL's.

Apesar de os HDL's serem benéficos, tanto a melhora das propriedades mecânicas, quanto para a melhora das propriedades térmicas, deve-se avaliar qual é a propriedade que se deseja melhorar ao fazer a adição de HDL. Pois tentar aumentar muito a resistência contra a flamabilidade, por exemplo, pode fazer com que as propriedades mecânicas do material final sejam reduzidas.

5.CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos com a realização deste trabalho pode-se concluir que:

A dispersão de HDL em resina epóxi foi benéfica, quando se trata da propagação de chamas na resina. A taxa de queima observada indica uma redução da flamabilidade do polímero, quando se compara a média dos resultados. A melhora desta propriedade indica que, o grau de dispersão dos HDL's na matriz não é um fator muito relevante, o que não ocorre nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Para as propriedades mecânicas, pode-se observar que o grau de dispersão dos HDL's na matriz é um dos fatores determinantes quando se espera uma melhora das mesmas, o que pode ser observado ao fazer a análise estatística das amostras que não demonstraram defeitos aparentes.

Os defeitos encontrados em algumas amostras tornaram a análise da influência da dispersão dos HDL's prejudicados, o que impossibilitou a completa certeza de que os mesmos são benéficos no aumento das propriedades mecânicas da resina epóxi.

Apesar da fractografia realizada e dos resultados dos testes de tração, não é possível ter certeza sobre o grau de dispersão dos HDL's, pois a mesma teve o objetivo de visualizar somente defeitos que as amostras apresentavam. Para investigar a dispersão dos HDL's na resina epóxi deveria ser realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura, o que não ocorreu por falta de recursos.

A inclusão de bolhas nas amostras, juntamente com os defeitos oriundos do molde, foram fatores que não foram levados em conta no planejamento dos experimentos. Para que os defeitos oriundos do molde fossem evitados, deveria ser feito um molde com outro tipo de material, diferente do silicone, que não se desgaste

com uso. As bolhas que foram encontradas em algumas amostras poderiam ter sido evitadas se fosse utilizado um mecanismo de vácuo no período de cura das mesmas.

Sendo assim, não existe a possibilidade de afirmar com certeza, que os HDL's foram relevantes na melhora das propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos. O que não ocorreu para os efeitos de evitar a propagação de chamas em resina epóxi.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a realização deste trabalho e a partir dos resultados obtidos, sugere-se como temas a serem abordados em trabalhos futuros:

Investigar métodos de dispersão mais eficazes para os HDL's.

Estudar a funcionalização dos HDL's para que os mesmos possam ter uma melhor aderência na resina epóxi.

Estudar a toxicidade dos gases liberados pela queima dos HDL's.

Investigar outras classes de materiais que funcionem melhor como retardantes de chama.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Cleber Nogueira de. **Propriedades Mecânicas e Térmicas do Sistema Epóxi DGEBA/Etilenodiamina Modificado com Nanoplateformas de Silsesquioxano Substituídas com Grupos Ésteres**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D635**: Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position. West Conshohocken: Astm, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D638M-93**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric). West Conshohocken: Astm, 1993.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P.. Polímeros. In: ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008. p. 478-515.

BEAUVALET, Mariana S. **Desenvolvimento de Processos para Produção de Nanocompósitos de Polietileno de Alta densidade via Polimerização In Situ**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BENNETT-HUNTLEY, Emma. **Epoxy Resin vs Vinylester vs Polyester Use and Application Overview**. Kent: Composite Resin Developments, 2014. 4 p. Disponível em: <[http://www.compresdev.co.uk/CRD The Use and Application of Epoxy Resin vs Vinylester vs Polyester.pdf](http://www.compresdev.co.uk/CRD%20The%20Use%20and%20Application%20of%20Epoxy%20Resin%20vs%20Vinylester%20vs%20Polyester.pdf)>. Acesso em: 11 ago. 2016.

BOTAN, Rodrigo. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poli(estireno) com Materiais Lamelares – Hidróxido Duplo Lamelar e Hidroxissal Lamelar – Via Polimerização In Situ**. 2014. 212 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CALLISTER JUNIOR, William D.. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007. Cap. 6 e 16.

CAMARGO, Pedro Henrique Cury; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa; WYPYCH, Fernando. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**. São Carlos, p. 1-39. mar. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000100002>. Acesso em: 9 out. 2016.

CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today**. Amsterdam, p. 173-301. nov. 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619180068K>>. Acesso em: 9 set. 2016.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**. Ribeirão Preto, p. 300-311. mar. 1998.

CURSINO, Ana Cristina Trindade. **Compostos Lamelares Intercalados com Ânions Possuindo Função de Proteção Solar**. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

EON, In-yup; BAEK, Jong-beom. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. **Materials**. Basel, p. 3654-3674. 14 jun. 2010. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/3/6/3654>>. Acesso em: 3 set. 2016.

FERNANDES, Maiquel Rocha. **Desenvolvimento de uma Argamassa Polimérica Flexível de Alto Desempenho para o Assentamento de Cerâmica Sobre Metal**. 2007. 40 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

GREENE, Eric. **Marine Composites**. 2. ed. Anapolis: Eric Greene Associates, Inc., 1999. p. 223-258.

KE, Y.c.; STROEVE, P.. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites**. Amsterdam: Elsevier, 2005. Cap. 1.

LEITE, Eduardo Antonio. **Avaliação dos Riscos Ocupacionais Provocados pela Resina Epóxi aos Trabalhadores do Setor de Mármore e Granitos de Cachoeiro de Itapemirim-ES.** 2007. 102 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialização em Perícia Médica, Universidade Gama Filho e Fundação Unimed, Vitória, 2007.

MANZI-NSHUTI, Charles et al. Polymer Nanocomposites Using Zinc Aluminum and Magnesium Aluminum Oleate Layered Double Hydroxides: Effects of LDH Divalent Metals on Dispersion, Thermal, Mechanical and Fire Performance in Various Polymers. **Polymer**. New York, p. 3564-63574. jun. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109004923>>. Acesso em: 10 set. 2016.

MARTÍNEZ, María Jesús Rivas; GANZER, José Román; HUERTAS, María Luisa Cosme. **Aplicaciones Actuales y Futuras de los Nanotubos de Carbono.** Madrid: Fundación Madrid Para El Conocimiento, 2007. Cap. 2.

NASSEH, Jorge. **Manual de Construção de Barcos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Barracuda, 2011. p. 93-119.

RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros.** 2. ed. São Paulo: Arliber Editora Ltda., 2007. Cap. 6.

SAFETY OF LIFE AT SEA. **Chapter II-2 Construction - Fire Protection, Fire Detection and Fire Extinction:** Fire Protection, Fire Detection and Fire Extinction. Desconhecido: Solas, 2002

SHEIKH-AHMAD, Jamal Y.. **Machining of Polymer Composites.** New York: Springer, 2009. Cap. 1. Disponível em: <<http://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-68619-6>>. Acesso em: 8 mar. 2016.

SILVA, Susana. **Estudo das Propriedades Mecânicas e de Reacção ao Fogo de Nanocompósitos Poliméricos.** 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2010.

SONG, Young Seok; YOUN, Jae Ryou. Influence of Dispersion States of Carbon Nanotubes on Physical Properties of Epoxy Nanocomposites. **Carbon**. Amsterdam, p. 1378-1385. fev. 2005.

SUAVE, Jaqueline. **Compósitos de Epóxi com Nanotubos de Carbono de Parede Simples Carboxilados: Influência da Adição de Solventes e das Condições de Sonificação do Processamento e nas Propriedades.** 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2008.

WANG, Ning. **Flame Retardancy of Polymer Nanocomposites based on Layered Aluminum Phosphate and Computational Study of Intercalation of Amines into α -Zirconium Phosphate and Adsorption of a Model Organic Pollutant.** 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Master Of Science, Marquette University, Milwaukee, 2011. Disponível em: <http://epublications.marquette.edu/theses_open/120/>. Acesso em: 10 set. 2016.

WYPYCH, Fernando; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa. Functionalization of Single Layers and Nanofibers: a New Strategy to Produce Polymer Nanocomposites with Optimized Properties. **Journal Of Colloid And Interface Science.** New York, fev. 2005. p. 532-543. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704012317>>. Acesso em: 10 out. 2015.

APÊNDICE A – GRÁFICO DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA TODAS AS AMOSTRAS DE TODOS OS GRUPOS

