



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
Núcleo de Materiais Orgânicos

Proc. 0203/11/16174

CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA DE ADESIVOS ESTRUTURAIS USADOS NA ENGENHARIA CIVIL

Estudo "Desempenho de Materiais Compósitos", integrado
no Projecto do Plano de Investigação do LNEC 2005-2008
"Qualidade na Construção"

Lisboa • Junho de 2008

I&D MATERIAIS

RELATÓRIO 228/2008 – NMO

RESUMO

O presente relatório contém o trabalho final do estágio profissionalizante efectuado no Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil pela aluna da Licenciatura em Química Tecnológica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ana Luísa Seara Pires.

O trabalho, intitulado “Caracterização por análise térmica de adesivos estruturais usados na Engenharia Civil”, teve como objectivo principal contribuir para o conhecimento dos efeitos das condições de cura na temperatura de transição vítrea em três adesivos epoxídicos utilizados na colagem de materiais compósitos reforçados com fibras a estruturas de betão, no âmbito da sua reabilitação.

ABSTRACT

The present report include the final work regarding the practical training of Ms. Ana Luísa Seara Pires, student of the degree in Technological Chemistry of Faculty of Sciences - Classical University of Lisbon. The work was conducted in National Laboratory of Civil Engineering in Materials Department.

The work is title “Characterization by thermal analysis of structural adhesives used in Civil Engineering”. The main purpose of this study was to assess, using thermal analysis techniques, the influence of the cure conditions on glass temperature transitions of three epoxy adhesives used for bonding fiber composite materials on the behalf of concrete structures rehabilitation.

ÍNDICE

1. VISÃO GERAL SOBRE O TRABALHO E SEUS OBJECTIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJECTIVO	3
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
2.1. CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS	3
2.2. POLÍMEROS	7
2.2.1. Resinas epoxídicas	13
2.3. ANÁLISE TÉRMICA	18
2.3.1. Transição vítrea	19
2.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	21
2.3.3. Análise mecânica dinâmica (DMA)	24
2.3.4. Comparação entre DSC e DMA	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.1. COMPOSIÇÃO DAS RESINAS	27
3.1.1. Adesivo A	28
3.1.2. Adesivo B	28
3.1.3. Adesivo C	28
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.3. ENSAIOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	31
3.4. ENSAIOS DE ANÁLISE MECÂNICA-DINÂMICA	33
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	34
4.1. RESULTADOS DE ANÁLISE TÉRMICA	35
4.1.1. Adesivo A	35
4.1.1.1. Água destilada	35
4.1.1.2. Água salgada	37
4.1.2. Adesivo B	42
4.1.2.1. Resultados do pico endotérmico	42
4.1.2.2. Água destilada	43
4.1.2.3. Água salgada	45
4.1.2.4. Discussão dos resultados de análise térmica	46
4.1.3. Adesivo C	48
4.1.3.1. Água destilada	48
4.1.3.2. Água salgada	51
4.1.3.3. Discussão dos resultados de análise térmica	53
4.2. Resultados dos ensaios da cura	56
4.3. Influência das velocidades de aquecimento	59
4.4. Resultados dos ensaios da degradação térmica	62
4.5. Espectros de Infravermelhos	63
5. CONCLUSÕES FINAIS	65
6. BIBLIOGRAFIA	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Datas históricas da descoberta de alguns polímeros e processos de fabrico ^[6, 7, 8]	5
Tabela 2: Principais acontecimentos a nível dos polímeros da segunda metade do século XX ^[6]	7
Tabela 3: Condições de cura para cada adesivo	29
Tabela 4: Quantidades dos componentes I e II das resinas e percentagens de água.....	30
Tabela 5: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 23 °C.....	35
Tabela 6: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 40 °C.....	36
Tabela 7: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 60°C.....	37
Tabela 8: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 23 °C.....	38
Tabela 9: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 40 °C.....	38
Tabela 10: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 60 °C.....	39
Tabela 11: Valores do pico endotérmico, das curvas de DSC, do adesivo B.....	43
Tabela 12: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 23 °C.....	44
Tabela 13: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 40 °C.....	44
Tabela 14: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 60 °C.....	44
Tabela 15: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 23 °C.....	45
Tabela 16: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 40 °C.....	46
Tabela 17: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 60 °C.....	46
Tabela 18: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 23 °C.....	49
Tabela 19: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 40°C.....	49
Tabela 20: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 60 °C.....	50
Tabela 21: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 23 °C.....	51
Tabela 22: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 40 °C.....	52
Tabela 23: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 60 °C.....	52
Tabela 24: Resultados de DSC e DMA do adesivo C, com 8 % de água salgada a 23 °C.....	56
Tabela 25: Resultados da cura do adesivo B.....	57
Tabela 26: Resultados da cura do adesivo C.....	58
Tabela 27: Resultados de DSC dos ensaios às diferentes velocidades de aquecimento*.....	60
Tabela 28: Valores do pico endotérmico do adesivo B, para as diferentes velocidades de aquecimento.....	61
Tabela 29: Resultados de DSC relativos à degradação.....	62
Tabela 30: Picos de IV do adesivo A.....	64
Tabela 31: Picos de IV do adesivo B.....	64
Tabela 32: Picos de IV do adesivo C.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Utilização dos adesivos na colagem de PRF: (a) aplicação do adesivo epoxídico; (b) colagem de laminados de PRF; (c) colagem de mantas de PRF ^[4]	2
Figura 2: Âmbar ^[9]	4
Figura 3: Primeira fórmula de um polímero.....	4
Figura 4: Reacção de condensação para formação da baquelite ^[12]	5
Figura 5: Representação esquemática da molécula do PVC ^[10]	6
Figura 6: Representação esquemática da história de alguns polímeros ^[11]	6
Figura 7: Representação esquemáticas da disposição dos monómeros na cadeia polimérica: (a) isotáctico; (b) sindiotáctico; (c) atáctico	10
Figura 8: Classificação dos polímeros	10
Figura 9: Grupo epóxi	13
Figura 10: Molécula de diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA).....	13
Figura 11: Molécula de uma resina epoxídica à base de Bisfenol F	14
Figura 12: Molécula de uma resina epoxídica bromada.....	14
Figura 13: Molécula de uma resina flexível.....	14
Figura 14: (a) Curva de DSC; (b) Ampliação do pico da transição vítrea	20
Figura 15: Curva típica de DSC	21
Figura 16: Diagrama de um equipamento de DSC por compensação de energia calorífica	22
Figura 17: Diagrama de um equipamento de DSC de fluxo de energia calorífica.....	23
Figura 18: Ilustração do princípio do DMA, quanto ao comportamento: (a) elástico; (b) viscoso; (c) viscoelástico	25
Figura 19: Representação gráfica de uma curva de DMA	25
Figura 20: Diagrama de um equipamento de DMA.....	26
Figura 21: Pesagem dos componentes das resinas: (a) resina A; (b) resina B; (c) resina C; (d) resina C com 1% de água.....	30
Figura 22: Mistura dos dois componentes das resinas: (a) resina A; (b) resina B; (c) resina C.....	30
Figura 23: Molde (a) partes do molde; (b) molde montado; (c) molde preenchido com resina.....	30
Figura 24: Provetes (a) após desmoldagem e bisturi; (b) aparados; (c) com numeração	31
Figura 25: Representação esquemática de um provete	31
Figura 26: Preparação dos provetes: (a) marcação; (b) corte; (c) moagem; (d) condicionamento	32
Figura 27: Pesagem dos cadinhos e da amostra	32
Figura 28: Aparelho de DSC.....	33
Figura 29: Sistema de flexão em três pontos de carga com provete encastrado no aparelho de DMA.....	34
Figura 30: Equipamento de DMA: (a) aberto; (b) pormenor do dispositivo de fixação do provetes; (c) fechado com um ensaio a decorrer.....	34
Figura 31: Curvas de DSC do adesivo A, com água destilada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	35
Figura 32: Curvas de DSC do adesivo A, com água destilada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	36
Figura 33: Curvas de DMA dos provetes do adesivo A – V: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	37
Figura 34: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses	38
Figura 35: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses	39
Figura 36: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 60 °C, após 5 meses de cura.....	39

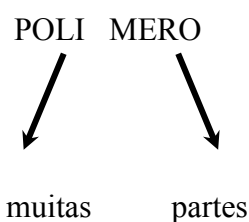
Figura 37: Representação gráfica de T_g , ($\tan \delta$) do adesivo A, em função da percentagem de (a) água ; (b) água salgada.....	40
Figura 38: Representação gráfica de E' do adesivo A, em função da percentagem de: (a) água; (b) água salgada	42
Figura 39: Curvas de DSC do adesivo B: (a) 1 mês; (b) 5 meses	43
Figura 40: Curvas de DMA dos provetes do adesivo B – IX : (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	45
Figura 41: Representação gráfica de T_g , (pelo $\tan \delta$) do adesivo B, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada.....	47
Figura 42: Representação gráfica de E' do adesivo B, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada.....	48
Figura 43: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses	49
Figura 44: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses	50
Figura 45: Curvas de DMA dos provetes do adesivo C – VIII: (a) 1 mês; (b) 5 meses	50
Figura 46: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 60 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses	51
Figura 47: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	52
Figura 48: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	52
Figura 49: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 60°C: (a) 1 mês; (b) 5 meses.....	53
Figura 50: Representação gráfica de T_g , (por DSC) do adesivo C, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada.....	53
Figura 51: Representação gráfica de E' do adesivo C, em função da percentagem de: (a) água; (b) água salgada	54
Figura 52: Curvas de DSC da cura do adesivo A: (a) provete 1, (b) provete 2	56
Figura 53: Curvas de DSC dos dois varrimentos da cura do adesivo B	57
Figura 54: Curvas de DSC dos dois varrimentos da cura do adesivo C	58
Figura 55: Curvas de DSC às diferentes velocidades de aquecimento: (a) adesivo A; (b) adesivo B; (c) adesivo C	60
Figura 56: Representação gráfica de T_g em função da velocidade de aquecimento para as três resinas	61
Figura 57: Curvas de DSC da degradação: (a) adesivo A; (b) adesivo B; (c) adesivo C	62
Figura 58: Espectro de IV do adesivo A sem água.....	64
Figura 59: Espectro de IV do adesivo B sem água.....	64
Figura 60: Espectro de IV do adesivo C sem água.....	64
Figura 61: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo A, na: (a) T_g ; (b) E'	66
Figura 62: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo B, na: (a) T_g ; (b) E'	67
Figura 63: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo C, na: (a) T_g ; (b) E'	68

1. VISÃO GERAL SOBRE O TRABALHO E SEUS OBJECTIVOS

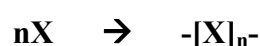
1.1. INTRODUÇÃO

O interesse pelos plásticos resulta da diversidade de formas e das propriedades que podem exhibir. Estes materiais têm, de um modo geral, boa resistência à corrosão, baixa densidade, propriedades mecânicas, ópticas e isolantes. As propriedades dos materiais plásticos dependem de factores intrínsecos ao próprio material, tais como a natureza química e estrutura, e de factores externos, tais como a temperatura, o tempo, a pressão, e do meio ambiente. Quanto à natureza química, os materiais plásticos são incluídos no grupo dos polímeros ^[1].

“Polímero” é uma palavra de origem grega que significa - muitas partes. Os polímeros são constituídos por moléculas de grandes dimensões, as macromoléculas, resultantes da associação química de pequenas entidades designadas de monómeros, que são matérias-primas obtidas a partir do petróleo.



A reacção química de formação dos polímeros, moléculas de peso molecular muito elevado, é denominada de reacção de polimerização e pode ser representada esquematicamente da seguinte maneira:



Os polímeros podem ter origem natural ou sintética. Os polímeros sintéticos podem dividir-se em duas categorias: os polímeros termoplásticos e os polímeros termoendurecíveis. Os primeiros têm a forma de longas cadeias lineares e são fundíveis enquanto que os termoendurecíveis formam cadeias tridimensionais e não podem ser fundidos ^[2, 3].

Os adesivos estruturais, estudados neste trabalho, são resinas epoxídicas que pertencem à categoria dos polímeros termoendurecíveis. Estas resinas contêm na sua cadeia molecular pelo menos um grupo epóxi, composto por um átomo de oxigénio ligado a dois átomos de carbono, que já se encontram ligados entre si. Os grupos epóxi, que são muito reactivos, encontram-se nas extremidades da cadeia molecular podendo, assim, reagir, em condições apropriadas, com componentes que contenham átomos de hidrogénio reactivos, como os ácidos, as aminas e os álcoois.

Algumas resinas epoxídicas formam reticulações na presença de um agente de cura, enquanto que outras podem auto-reagir se estiverem em presença de um endurecedor adequado.

Uma das características mais importantes destas resinas é a sua excelente adesão a diversos substratos, constituindo igualmente a base de inúmeras colas e adesivos usados na indústria da construção. Por este motivo, estas resinas são bastante utilizadas como matriz polimérica nos materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras, também denominados por plásticos reforçados com fibras (PRF). Os PRF são usados tanto na construção de novas estruturas como na reabilitação de estruturas já existentes.

O envelhecimento das estruturas construídas há muitos anos tem motivado a procura de diferentes soluções de reabilitação com técnicas e materiais também diferentes. É neste sentido que nos últimos anos têm surgido inúmeras técnicas de reabilitação de estruturas com materiais PRF. A reabilitação de estruturas entende-se em três áreas distintas: (i) a reparação, (ii) o reforço, e (iii) o “*retrofitting* sísmico”. A reparação e o reforço pode ser aplicado a estruturas de betão, a estruturas de metal, a estruturas de madeira e a paredes de alvenaria [3].

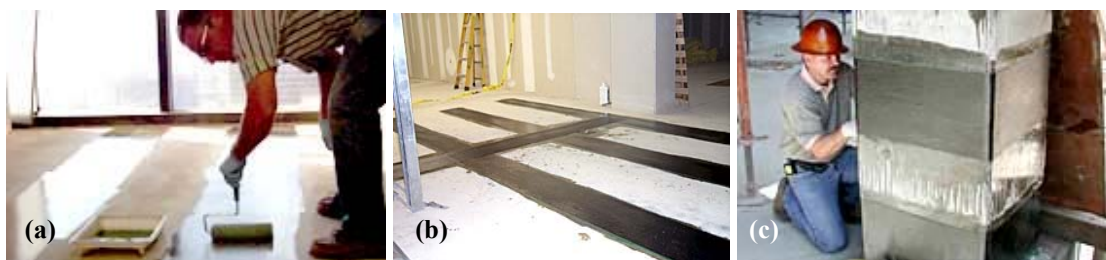


Figura 1: Utilização dos adesivos na colagem de PRF: (a) aplicação do adesivo epoxídico; (b) colagem de laminados de PRF; (c) colagem de mantas de PRF [4]

As Figuras 1(a) e 1(b) mostram a aplicação de PRF no reforço de uma laje com colagem de lâminas de PRF, após a preparação da superfície e a aplicação de um primário de baixa viscosidade que vai promover a adesão. Na Figura 1(c) apresenta-se a aplicação de uma manta de PRF num pilar de betão, onde, também, inicialmente se aplica um primário e depois é aplicado o PRF impregnado em resina. Em ambos os casos, a cura da resina ocorre à temperatura ambiente.

Em aplicações de engenharia civil, as superfícies de betão são frequentemente contaminadas por outros materiais como a chuva, a água do mar, a água proveniente da terra e por tratamentos com água. Quando os adesivos epoxídicos são usados para reparar uma superfície de betão, a água, as soluções alcalinas e outros contaminantes do betão podem interagir com o adesivo epoxídico, e portanto influenciar a reacção de cura, tanto na velocidade de cura como no grau de cura. Devido às restrições do processamento *in situ*, os adesivos epoxídicos usados em aplicações da engenharia civil são normalmente curados à temperatura ambiente. Como resultado, apenas se pode obter uma temperatura de transição vítrea baixa, o que limita a

temperatura de serviço e aumenta a sensibilidade da ligação a factores ambientais, como a humidade e a temperatura. Adicionalmente, as propriedades mecânicas dos adesivos epoxídicos são grandemente afectadas pelo grau de cura. Como a transferência de carga entre os PRF e o betão é realizado pelo adesivo, as propriedades mecânicas e a durabilidade desta ligação é essencial para a integridade e segurança da estrutura reparada [3, 4, 5].

1.2. OBJECTIVO

Este estágio profissionalizante tem como objectivo contribuir para o conhecimento dos efeitos das condições de cura na temperatura de transição vítrea (T_g), em três resinas epoxídicas, usadas na colagem de materiais compósitos ao betão, no âmbito de soluções de reabilitação. Para tal foram usadas duas técnicas de análise térmica: a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e a Análise Mecânica Dinâmica (DMA), procurando-se assim apresentar resultados comparativos e enfatizar as vantagens e inconvenientes de cada uma das técnicas.

A temperatura e a presença de água foram escolhidas como principais factores ambientais a estudar. Acrescentou-se ao estudo a presença de uma solução salgada para simular situações em que a aplicação seja efectuada em ambiente marítimo. As condições consideradas para estudo foram analisadas em dois períodos distintos, nomeadamente após um mês e após cinco meses de cura, para avaliar se as alterações observadas se mantêm ou se acentuam com o tempo.

O trabalho experimental foi realizado nos laboratórios do Núcleo de Materiais Orgânicos - NMO do Departamento de Materiais (antigo Núcleo de Plásticos e Compósitos) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), em Lisboa.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1. CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS

Os materiais poliméricos são usados desde a antiguidade. Contudo, nessa época, apenas se usavam materiais poliméricos naturais. Substâncias elásticas extraídas de resinas naturais, como a da seringueira, eram já conhecidas em certas regiões da América, Oceânia e Ásia em épocas primitivas. Das crónicas de descobridores europeus, constam relatos sobre a existência dessas substâncias, que foram introduzidas na Europa durante o Renascimento. Até ao século XIX o aproveitamento desses materiais foi muito reduzido, mas o desenvolvimento da química permitiu o seu aperfeiçoamento e o melhor aproveitamento das suas propriedades. A partir da segunda metade do século XIX, começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente, no início do século XX, é que os processos de polimerização

começaram a ser viabilizados, permitindo, assim, a síntese de polímeros a partir dos seus monómeros. Desde então, têm-se vindo a desenvolver e a aperfeiçoar processos para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e com custos mais acessíveis [6, 7].

A antiga civilização Maia, da América Central terá sido uma das primeira a descobrir uma aplicação para polímeros, uma vez que as crianças brincavam com bolas feitas de árvores de borracha, sendo este material igualmente usado como impermeável. No entanto, a primeira menção à borracha natural só terá sido feita em 1550, depois de uma expedição de exploradores britânicos a esta região [6, 8]

Os chineses, no ano de 1000 A.C., descobrem o verniz extraído de uma árvore (*Rhus verniciflua*), aplicado na forma de revestimentos impermeáveis e duráveis. Foi usado em móveis domésticos até à década de 1950. Em 79 A.C. é descoberto o âmbar (Figura 2), uma resina termoplástica que tem origem em árvores fossilizadas. Plínio, o Velho (23-79 A.C.) cita este material na sua obra *História Natural*. Em 0 A.C., há a descoberta do chifre, que é um material que se comporta como uma chapa de material termoplástico, podendo ser cortado e moldado após ser aquecido em água quente [6].



Figura 2: Âmbar [9]

Nos cerca de 1800 anos seguintes há poucos marcos históricos sobre este tipo de materiais, mas a partir do século XIX começaram a ser descobertos e processados uma imensidade de materiais de natureza polimérica novos.

Foi também, durante o século XIX, que a primeira fórmula de um polímero (Figura 3) foi descoberta, por Agostinho Lourenço (regente de química orgânica e também director na Escola Politécnica de Lisboa) [11].

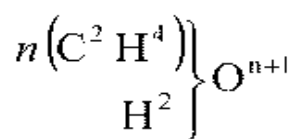


Figura 3: Primeira fórmula de um polímero

O silicone foi descoberto em 1900 por Frederic Stanley Kipping. Em 1909, o americano de origem belga Leo Hendrik Baekeland produziu a primeira substância plástica sintética, a baquelite (Figura 4), a primeira resina termoendurecível que vai substituir materiais tradicionais como a madeira, o marfim e a ebonite. Foi o início da indústria dos plásticos, que revolucionou a vida quotidiana e, criou um dos maiores problemas ambientais do fim do século XX: a eliminação do lixo plástico, que não pode ser reciclado e produz gases tóxicos ao ser incinerado [6, 7].

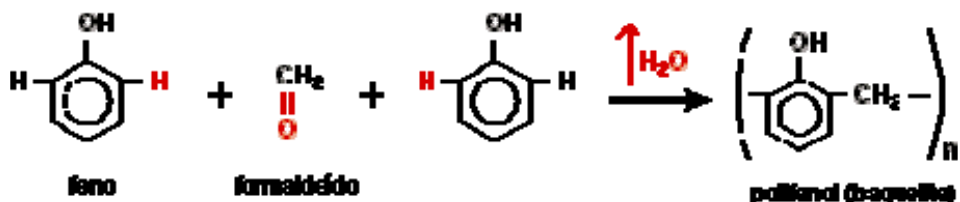


Figura 4: Reacção de condensação para formação da baquelite [12]

Na Tabela 1 apresentam-se as principais datas históricas relacionadas com a descoberta de alguns polímeros e processos de fabrico e na Figura 6 uma representação esquemática dos acontecimentos mais significativos neste domínio.

Tabela 1: Datas históricas da descoberta de alguns polímeros e processos de fabrico [6, 7, 8]

Ano	Descoberta
1835	Regnault, relata a produção, até então inédita, de cloreto de vinilo, monómero do PVC, embora como uma curiosidade laboratorial
1838	Regnault, descobre o PVC (Figura 5)
1839	Charles Goodyear, descobre a vulcanização, processo que consiste na adição de enxofre à borracha natural e aquecimento a 132°C, tornando-a, assim, mais resistente
	Descoberta, em laboratório, do poliestireno, contudo na época não havia condições plenas para o seu fabrico
1851	Nelson Goodyear, patenteia e comercializa a ebonite, material produzido através do processo de vulcanização da borracha usando excesso de enxofre. É uma resina dura, escura e brilhante usada, por exemplo, na fabricação de placas para uso dentário. O surgimento deste material é um marco fundamental na história dos polímeros, pois foi o primeiro material termoendurecível a ser usado comercialmente envolvendo a modificação de um polímero natural.
1869	John Wesley Hyatt, descobre um elemento da máxima importância para o desenvolvimento da indústria dos plásticos: a celulóide. Tratava-se de um material fabricado a partir da celulose natural tratada com ácido nítrico e cânfora, substância cujos efeitos de plastificação foram muito usados em épocas posteriores
1884	Bernigaud, produz fibras a partir da celulose, que posteriormente receberiam o nome de rayon

A década de 1920 marca o início de uma "era de ouro" na síntese de polímeros. O progresso da indústria acompanhou a evolução da química orgânica que, principalmente na Alemanha, permitiu a descoberta de muitas substâncias novas. Hermann Staudinger comprovou em 1922, que a borracha era composta de unidades moleculares repetidas, de grande tamanho, que passaram a ser chamadas de macromoléculas. Essa demonstração abriu caminho, antes da 1ª metade do século XX, para a descoberta dos poliestirenos, do vinil, das borrachas sintéticas, dos poliuretanos e dos silicones, todos de amplo uso e obtidos a partir de matérias-primas vegetais e minerais. Em 1938, Roy Plunkett (Du Pont) descobre acidentalmente o teflon ou PTFE - poli(tetrafluoretileno). As resinas epoxídicas surgem no ano de 1947 [6, 7].

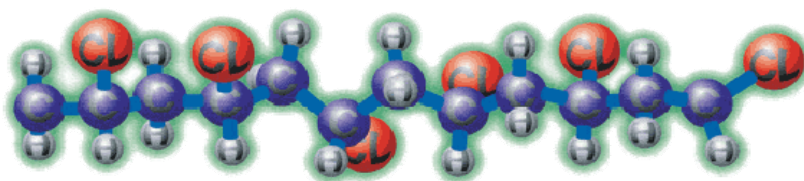


Figura 5: Representação esquemática da molécula do PVC [10]

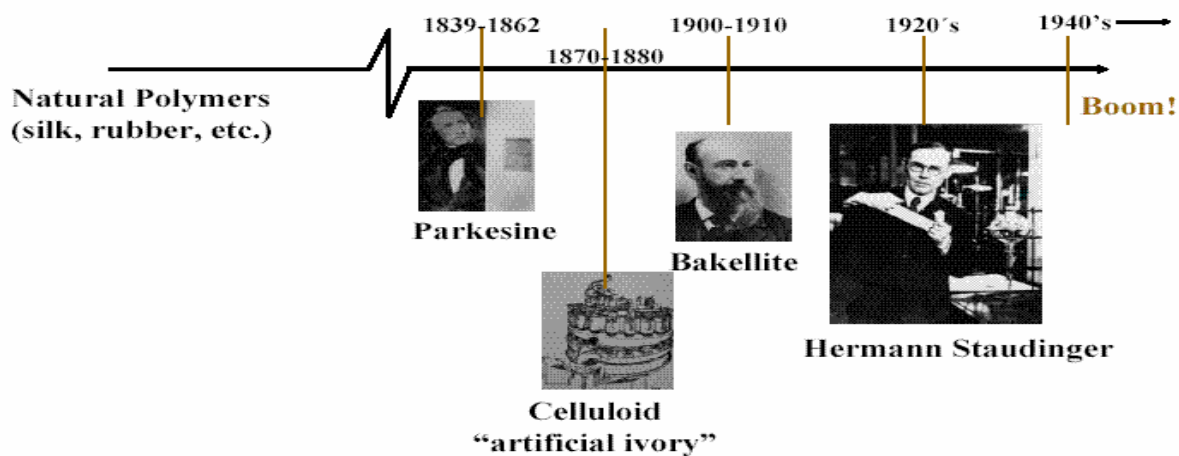


Figura 6: Representação esquemática da história de alguns polímeros [11]

Na Tabela 2 apresenta-se uma compilação dos acontecimentos mais significativos que ocorreram nos últimos 50 anos de evolução na ciência dos polímeros.

O século XXI surge com novas tendências no desenvolvimento de polímeros. A síntese de resinas a partir do zero torna-se muito mais rara dando-se ênfase à otimização das propriedades dos polímeros já existentes. A reciclagem dos polímeros torna-se um assunto da relevância, iniciando-se a reciclagem em larga escala de garrafas de PET: poliéster teraftalato

e PEAD. Apesar dos polímeros naturais estarem no fulcro de todos os processos dos seres vivos, a sociedade tecnológica depende em grande parte dos polímeros sintéticos [6, 13].

Tabela 2: Principais acontecimentos a nível dos polímeros da segunda metade do século XX [6]

Ano	Descoberta
1953	Karl Ziegler, na Alemanha, desenvolve catalisadores de iões metálicos para promover a polimerização regular do polietileno
	Na Itália, em simultâneo com Karl Ziegler, Giulio Natta, desenvolve catalisadores de iões metálicos para a produção de polímeros isotáticos
	Herman Staudinger, recebe o prémio Nobel pelo seu estudo sobre polímeros.
1956	Início da aplicação, em larga escala, de resinas epoxídicas reforçadas com fibra de vidro para o fabrico de circuitos impressos
1963	Karl Ziegler e Giulio Natta recebem o prémio Nobel
1974	Após conflitos no Médio Oriente, ocorre o primeiro grande choque do petróleo afectando profundamente a indústria dos plásticos. O valor do crude aumenta 300%, obrigando a um aumento de 200% no preço do etileno, principal matéria-prima da indústria petroquímica e, uma elevação de 50 a 100% no preço de polímeros sintetizados por via petroquímica. Cresce, assim, o interesse pela reciclagem de plásticos que até então, era paga pelos proprietários da sucata plástica.
1990	Começa a era dos plásticos biodegradáveis, tendo como exemplo o Novon, uma resina à base de amido que foi desenvolvido por Warner Lambert e, a I.C.I. lança o Biopol
	A Eastman Chemical Co. e a Goodyear conseguem, com sucesso, reciclar garrafas de PET pós-consumo, transformando o polímero em monómero puro

2.2. POLÍMEROS

Um polímero é uma molécula grande construída por muitas unidades estruturais pequenas designadas de monómeros, unidas entre si por ligações covalentes.

O requisito essencial para que uma molécula pequena possa ser classificada como um monómero é possuir dois ou mais locais de ligação, através dos quais cada um possa ser ligada a outro monómero para formar a cadeia polimérica. Ao número de locais de ligação chama-se funcionalidade. Havendo monómeros polifuncionais, ou seja, que têm três ou mais locais de ligação, podem desenvolver-se redes tridimensionais [14].

O processo usado para converter moléculas monoméricas num polímero é designado de polimerização, sendo que os dois tipos mais importantes são a polimerização por adição e a policondensação.

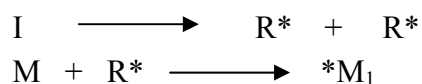
Na polimerização por adição, um monómero activado, -M- ataca outro monómero e liga-se a ele. Esta unidade formada ataca outro monómero repetindo-se sucessivamente esta ligação. O monómero é consumido lentamente na reacção pela ligação às cadeias em crescimento,

frequentemente por um processo em que intervêm radicais. Estas reacções dão-se com compostos insaturados.

A reacção caracteriza-se essencialmente pela existência de três fases, (i) a fase de iniciação, (ii) a fase de propagação e (iii) a fase de terminação.

A iniciação consiste na quebra de uma ligação química na molécula de monómero, e a formação de um grupo molecular reactivo. Para que esta fase ocorra é necessário a junção de certas substâncias às moléculas de monómero, que funcionam como iniciadores da reacção. A iniciação pode ser radicalar ou iónica (catiónica ou aniónica).

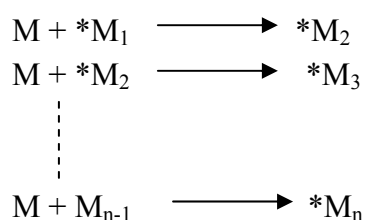
Considera-se iniciação radicalar quando a polimerização é iniciada pela acção de produtos que geram radicais livres, como se mostra no mecanismo seguinte:



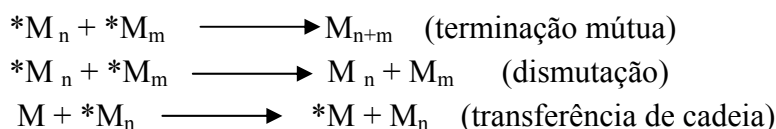
Em que I é o iniciador, R* são os radicais que I forma e M₁ é um radical do monómero.

Tem-se iniciação iónica quando os iniciadores actuam fixando os seus iões sobre a molécula do monómero, originando espécies carregadas positivamente - iniciação catiónica, ou carregadas negativamente - iniciação aniónica.

A segunda fase é a propagação, que consiste na reacção das cadeias moleculares em crescimento com novas moléculas de monómero, como se mostra a seguir:



Por último, tem-se a fase de terminação que pode dar-se de três formas distintas: (i) a terminação mútua, em que há a combinação de duas cadeias de radicais; (ii) a terminação por dismutação, onde há transferência de um átomo de H de uma cadeia para outra; (iii) a terminação de transferência de cadeia, em que uma cadeia inicia nova cadeia às custas de uma outra que estava em crescimento.



na cadeia, que são a forma isotática, sindiotática ou atática (Figura 7). Nos polímeros isotáticos, os grupos R distribuem-se ao longo da cadeia sempre do mesmo lado dos átomos de carbono assimétricos. Nos polímeros sindiotáticos os grupos R orientam-se de forma alternada. E, se as adições se dão ao acaso, obtêm-se polímeros atáticos, que não apresentam um bom empacotamento entre as suas moléculas [13, 16].

A constituição química dos diversos tipos de polímeros tem um papel fundamental nas propriedades que os caracterizam e no seu comportamento. A diversidade de natureza e geometria molecular destes materiais torna necessário a sistematização dos mesmos em subgrupos, como é mostrado no diagrama da Figura 8 [3, 14].

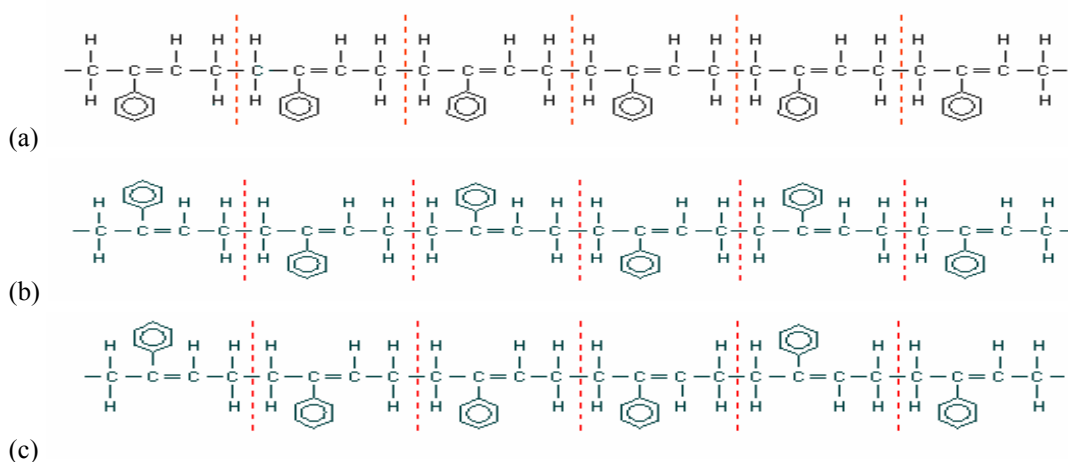


Figura 7: Representação esquemáticas da disposição dos monómeros na cadeia polimérica: (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático

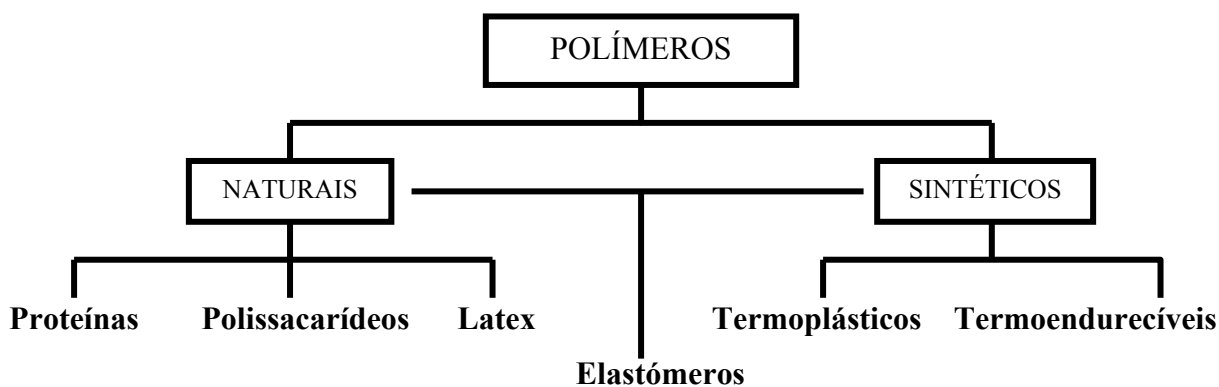


Figura 8: Classificação dos polímeros

Os polímeros naturais têm, de uma forma geral, estruturas mais complexas do que os sintéticos. Os elastómeros tanto podem ser naturais como sintéticos e são integrados num sub-grupo. O termo mais geral dos elastómeros é usado para descrever materiais tipo borracha, porque não existe uma grande variedade de produtos sintéticos, cuja estrutura difira

notoriamente da borracha natural, mas as suas propriedades elásticas são comparáveis e, por vezes, melhores do que a das originais ^[14].

Os polímeros termoplásticos formam longas cadeias lineares, construídas a partir de monómeros com funcionalidade igual a 2, ou seja, cada monómero pode estabelecer duas ligações covalentes. Além destas ligações, que são as responsáveis pela formação das macromoléculas, há também, forças intermoleculares. Os polímeros termoplásticos quando aquecidos formam um fluxo viscoso, podendo, assim, ser moldadas plasticamente, voltando ao estado sólido quando arrefecidos. Podem, teoricamente, ser reprocessados indefinidamente. Contudo, na prática, há que definir um limite para tal, uma vez que o reprocessamento provoca degradação.

Os polímeros termoendurecíveis são constituídos por longas cadeias tridimensionais fortemente interligadas, obtidas a partir de monómeros de funcionalidade superior a 2. Os polímeros termoendurecíveis são, devido à estrutura tridimensional, pouco afectados pelo calor. O fornecimento de energia a estes materiais provoca uma mobilidade fraca nas suas cadeias poliméricas, devido à coesão e rigidez conferida pelas ligações covalentes presentes na rede tridimensional ^[1, 2].

Os polímeros termoendurecíveis têm grande resistência térmica, propriedades isoladoras, grande rigidez, resistência à deformação e são leves. Geralmente, os plásticos termoendurecíveis têm características de abrasão e estabilidade dimensional superior ao dos termoplásticos, os quais têm melhores propriedades de flexibilidade e de resistência ao impacto. Ao contrário dos termoplásticos, os polímeros termoendurecíveis, em consequência da sua estrutura reticulada, não fundem. Os exemplos típicos de polímeros termoendurecíveis, são ^[14]:

- Resinas fenólicas: formadas a partir de fenóis reactivos e aldeídos;
- Resinas amino: que são polímeros formados a partir de formaldeído e ureia ou melanina;
- Resinas de poliéster;
- Resinas epoxídicas: formadas a partir de glicóis e dihalidos.

Uma das características mais importantes que distingue um polímero sintético de uma molécula simples é que não se pode calcular a massa molar exacta do polímero. Isto é uma consequência do facto de na reacção de polimerização o comprimento da cadeia formada ser determinado inteiramente pelos acontecimentos. Numa reacção de condensação depende da disponibilidade de um bom grupo reactivo; por outro lado, numa reacção de adição é dependente do tempo de vida de formação da cadeia. Inevitavelmente, devido à natureza diversa dos processos de crescimento, o produto é uma mistura de cadeias de comprimento

diferente – uma distribuição de comprimentos de cadeia – a qual em muitos casos pode ser calculada estatisticamente. Assim sendo, o polímero é melhor caracterizado pela distribuição de massa molar e pela massa molar aparente associada, do que pela massa molar singular. Mas, a massa molecular é função do número e da massa molecular das moléculas de monómero presentes nas macromoléculas ^[1, 14].

Os polímeros apresentam como características gerais massa volúmica reduzida o que lhes confere uma leveza apreciável, o comportamento mecânico varia com a temperatura, podendo apresentar-se rígido e quebradiço ou por outro lado evidenciar flexibilidade e elasticidade, consequência do seu comportamento viscoelástico. A resistência e a rigidez são duas propriedades que também podem variar numa gama larga de valores. Alguns plásticos apresentam valores de tenacidade elevada, isto é, conseguem absorver energia e deformar plasticamente sem fracturar, sendo por isso, resistentes ao impacto. Outros porém, são bastante quebradiços e, portanto, apresentam baixa resistência ao impacto.

Em termos de propriedades térmicas, tanto os termoplásticos como os polímeros termoendurecíveis, embora em menor escala, são afectados pela variação da temperatura. À medida que a temperatura aumenta o material adquire alguma elasticidade que resulta do movimento das ramificações de cadeia e das próprias cadeias moleculares. Com o contínuo aumento da temperatura, as ligações intermoleculares quebram-se e as cadeias moleculares movem-se livremente até atingir o estado fundido. Para temperaturas suficientemente elevadas as ligações covalentes das cadeias moleculares quebram-se e ocorre a decomposição do plástico. O coeficiente de dilatação térmica é, de um modo geral, elevado, evidenciando dilatação ou contracção, respectivamente com o aumento ou com a diminuição da temperatura. As boas propriedades de isolamento térmico advêm da relativamente baixa condutividade térmica que apresentam. Nenhum material plástico é incombustível, ou seja, nenhum permanece inalterado quando em contacto com uma chama, embora haja comportamentos diferentes, dependentes quer da natureza química do plástico, quer dos aditivos que fazem parte da composição. Assim, há plásticos combustíveis que ardem lentamente e quando a chama é retirada continuam a arder. Por outro lado há plásticos inflamáveis que ardem rapidamente e que libertam gases tóxicos de combustão. Existem ainda materiais auto-extinguíveis, que se incendeiam em contacto com uma chama, mas quando esta é retirada a combustão extingue-se.

A resistência química dos materiais plásticos aos produtos químicos depende da natureza do plástico e do produto químico em causa. Mas, em geral, os termoendurecíveis são menos sensíveis aos solventes que os termoplásticos e, um termoplástico é tanto mais resistente quanto maior for o grau de cristalinidade.

Embora a maioria dos materiais plásticos seja insolúvel em água, podem absorvê-la, o que pode afectar algumas propriedades, como por exemplo, a sua resistência eléctrica.

A durabilidade dos materiais plásticos que estejam sujeitos a acções climáticas depende da natureza do plástico e também dos factores atmosféricos, tais como a radiação solar, a temperatura, o oxigénio ou a água.

Tanto os materiais termoplásticos, como os termoendurecíveis podem apresentar-se transparentes, translúcidos ou opacos ^[1, 2].

2.2.1. Resinas epoxídicas

A palavra epóxi vem do grego, “EP” que significa sobre ou entre e, do inglês, “OXI” de oxigénio, literalmente o termo significa oxigénio entre carbonos. O grupo epóxi mais simples é o formado pelo anel de três elementos (Figura 9):

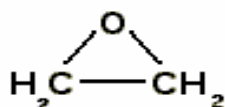


Figura 9: Grupo epóxi

As resinas epoxídicas integram-se no grupo das resinas termoendurecíveis e são usadas em diversas áreas como na indústria electrónica, na indústria química e em aplicações de engenharia.

A característica comum das resinas epoxídicas é que contêm dois ou mais grupos epóxi. A primeira resina comercial foi o produto da reacção da epiclorigrina com o Bisfenol A, originando, assim, uma das resinas mais produzidas, conhecida como diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) (Figura 10).

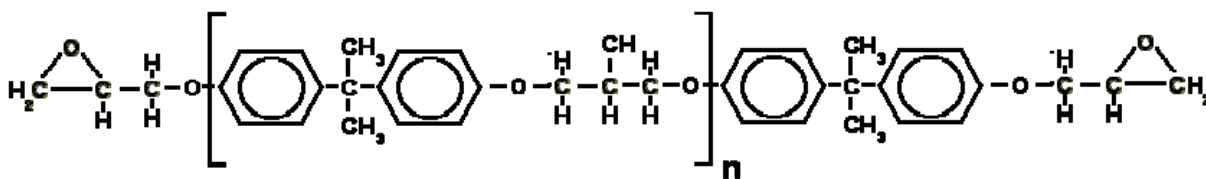


Figura 10: Molécula de diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA)

Esta molécula representa a componente da resina epoxídica antes de ser catalisada e, pode ser líquida ou sólida, consoante o valor de n, visto que a viscosidade aumenta com o aumento de n. As resinas líquidas são preparadas usando um excesso de 6 a 8 moles de epiclorigrina por mol de Bisfenol A. As resinas sólidas e de peso molecular elevado são obtidas por decréscimo da quantidade de epiclorigrina.

Há, ainda, mais três tipos de resinas comerciais, as resinas epoxídicas à base de Bisfenol F (novolac), as resinas epoxídicas bromadas e as resinas epoxídicas flexíveis.

Nas resinas novolac há a troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F (Figura 11), proporcionando às resinas epoxídicas maior reticulação. Nestas usa-se um catalisador de condensação ácido. O mecanismo de reacção é o mesmo que o observado com Bisfenol A. Estas resinas apresentam melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curadas com aminas aromáticas ou anidridos.

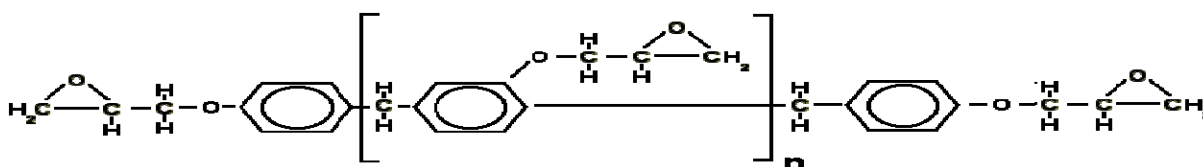


Figura 11: Molécula de uma resina epoxídica à base de Bisfenol F

As resinas epoxídicas bromadas são resinas à base de epiclorigdrina, Bisfenol A e tetrabromobisfenol A (Figura 12), as quatro moléculas adicionais de bromo conferem à resina a característica de auto-extinção.

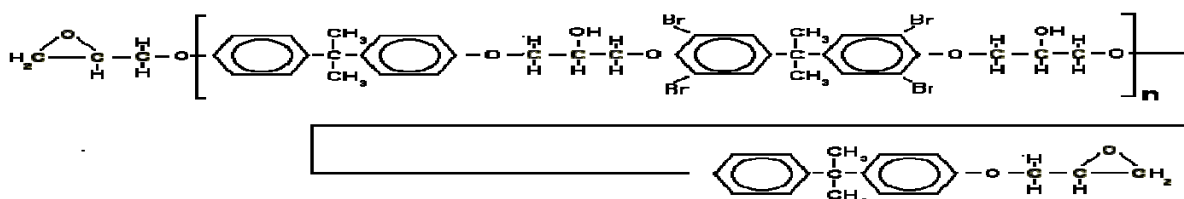


Figura 12: Molécula de uma resina epoxídica bromada

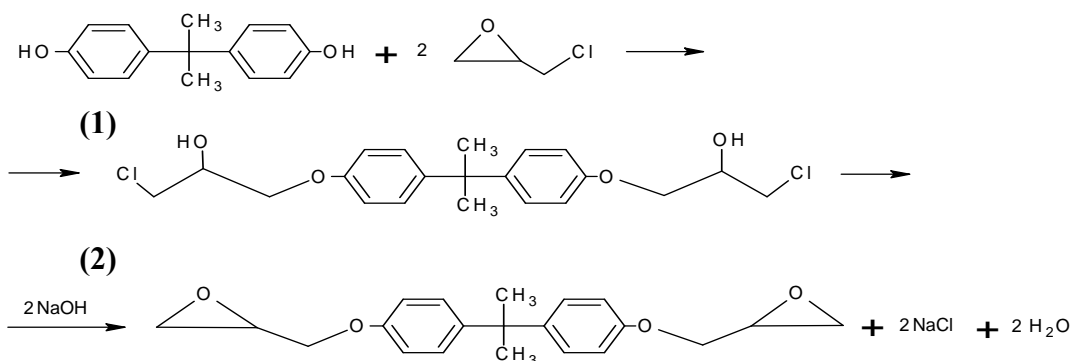
Existem ainda, as resinas flexíveis que são resinas que possuem longas cadeias lineares, mas em que há a substituição dos bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados (Figura 13). Estas resinas têm baixa reactividade e, portanto, são normalmente utilizadas como flexibilizantes reactivos noutras resinas, melhorando a resistência ao impacto devido ao aumento da flexibilidade^[17,18].



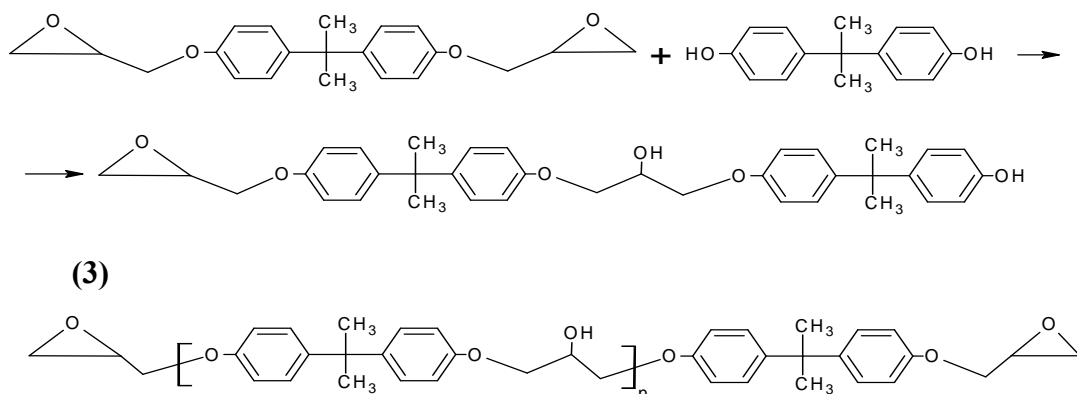
Figura 13: Molécula de uma resina flexível

A produção de redes poliméricas altamente reticuladas é comercialmente importante, mas como a reticulação origina um material reticulado o processo de fabrico é normalmente feito em dois passos. A reacção que leva à formação das resinas epoxídicas com DGEBA ocorre abaixo dos 50°C, na presença de um catalisador alcalino. A reacção primária envolve a

abertura do anel do grupo epóxi pelo grupo hidroxil fenólico (1). A reacção ocorre por ataque nucleofílico, com o oxigénio do éter a funcionar como um grupo abandonante intramolecular. Esta reacção é seguida pela dehidrocloração para regenerar grupos epóxi terminais (2), formando-se assim o pré-polímero [14, 17].



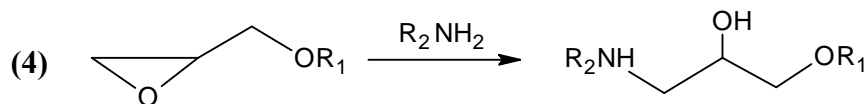
Cada anel aberto deixa livre outro alquóxido e, assim, a condensação pode prosseguir com outra molécula da resina, concluindo num material de elevado peso molecular (3).



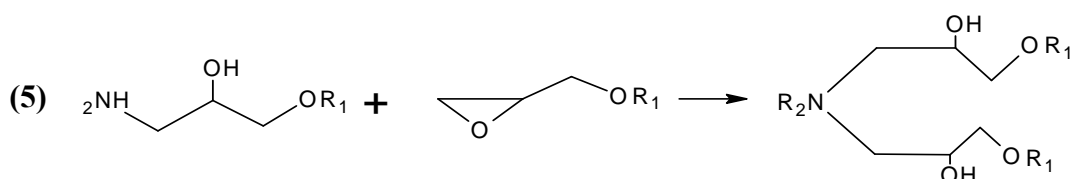
A reacção com epícloridrina origina grupos epóxi terminais como mostra a última estrutura. Também podem estar presentes pequenas percentagens de outros grupos funcionais, tais como grupos glicerol monoéter $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$ derivados da hidratação do grupos glicidil éter e, grupos glicerol cloridrinos éter $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$ obtidos como resultado de uma dehidrocloração incompleta.

As resinas epoxídicas sofrem depois, uma transformação chamada de cura por meio de aquecimento ou exposição a uma variedade de reagentes, normalmente ácidos ou bases, os agentes de cura. O resultado é a formação de uma rede tridimensional extremamente rígida. A maioria das poliaminas primárias curam as resinas epoxídicas, e as amins alifáticas são normalmente os agentes de cura usados à temperatura ambiente também por serem de baixo custo. A cura destas, consiste na estabilização das reticulações entre as moléculas da resina para originar a dita estrutura em rede. Visto que este polímero reticulado é infusível e insolúvel é difícil estudar o mecanismo reaccional.

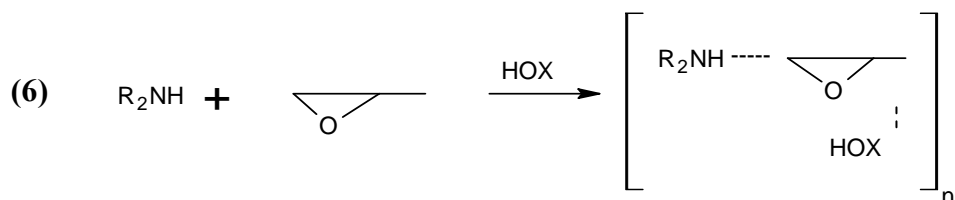
Tem-se, assim, estabelecido que a reacção principal ocorre entre o hidrogénio da amina e os grupos epóxi (4).



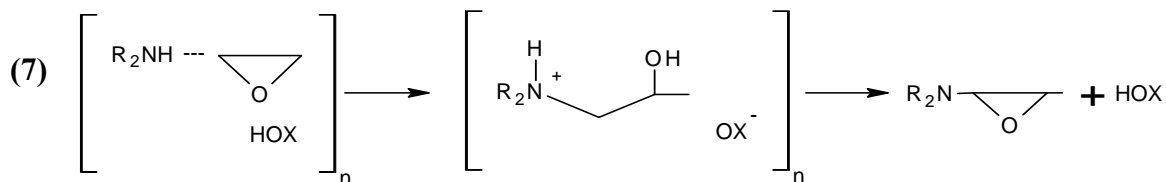
O grupo amino secundário formado reage com o grupo epóxi sensivelmente à mesma velocidade que o grupo amino primário, a menos que haja impedimento estereoquímico. O produto final contém azotos terciários e grupos hidroxilo (5).



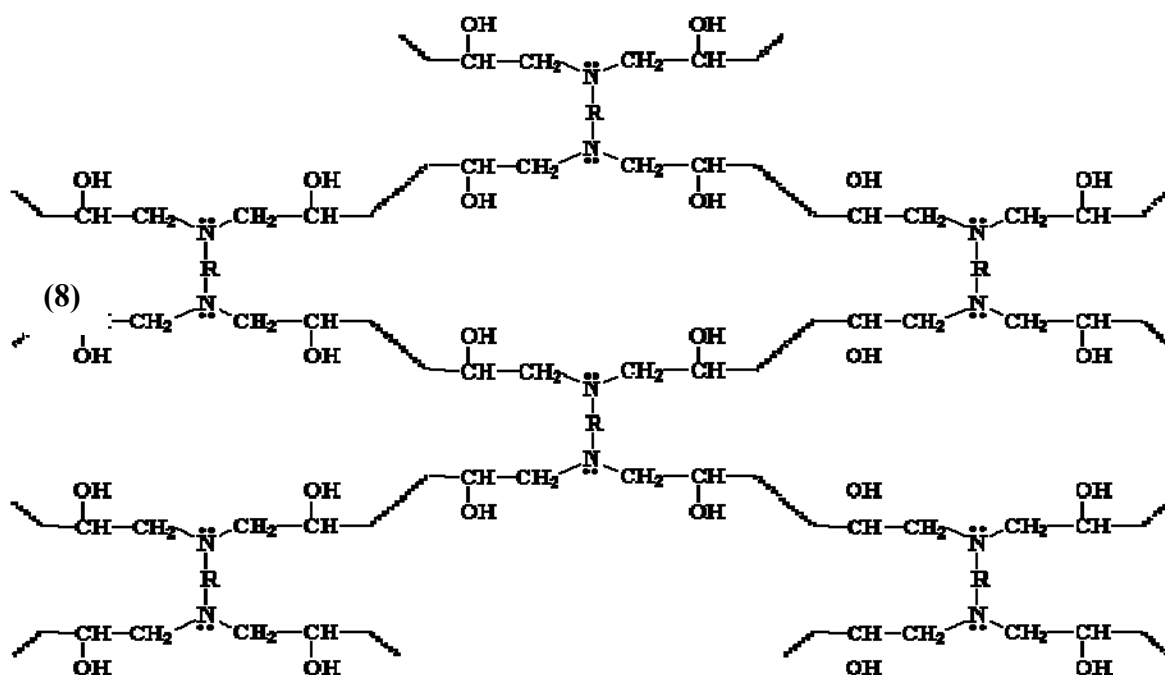
A amina terciária formada nesta reacção não tem efeito catalítico apreciável na polimerização do grupo epóxi. Isto é provavelmente devido ao impedimento estereoquímico neste tipo de aminas terciárias. O grupo hidroxilo não participa na reacção mas actua igualmente na capacidade catalítica. A reacção de adição de aminas a grupos epóxidos pode ser grandemente acelerada pela adição de água, álcool ou fenóis (6).



Isto pode ser explicado pelo mecanismo termolecular proposto por Shechter, no qual a ligação de hidrogénio no estado de transição assiste a abertura do anel epoxídico (7).



Portanto, os pré-polímeros ligam-se às moléculas da diamina, formando assim, um polímero reticulado (8), que normalmente tem o seguinte aspecto ^[19]:



Os anidridos também são usados como agentes de cura. Normalmente a reacção prossegue melhor na presença de um catalisador como uma base (ou ácido) de Lewis ^[14, 17, 20].

A extensão da reacção da poliamina com a resina epoxídica varia com as condições de cura. Nem todos os grupos epóxi reagem, podendo haver 20% dos grupos epóxi que permanecem sem reagir.

As propriedades físicas finais como a rigidez, resistência mecânica e química são normalmente obtidas se forem usadas quantidades estequiométricas de poliaminas e resinas epoxídicas.

As propriedades de uma resina epoxídica curada diferem com o tipo de poliamina usada. Em geral, poliaminas alifáticas reagem mais rapidamente que as poliaminas aromáticas e, as poliaminas aromáticas requerem temperaturas de cura mais elevadas. A resistência a solventes, distorção do calor e propriedades mecânicas são geralmente maiores para as resinas epoxídicas curadas com aminas aromáticas do que com aminas alifáticas.

As aminas alifáticas são muito irritantes para a pele, podendo provocar alergias. Contudo, têm vindo a ser feitos esforços para modificar as aminas alifáticas e minimizar esta característica indesejável. Uma aproximação, consiste na reacção das aminas alifáticas com óxidos de alquilenos, óxido de propileno e óxido de etileno ^[17].

A reduzida massa molecular, apresentada por este tipo de resinas enquanto não se encontram curadas, confere-lhes uma boa mobilidade que facilita a sua aplicação sobre reforços fibrosos na concepção de materiais compósitos. A elevada reactividade dos grupos epoxídicos dá origem a uma estrutura muito reticulada. As características associadas são dependentes do grau de reticulação das cadeias moleculares do polímero, da sua estrutura química e quantidade de endurecedor. De um modo geral, pode assumir-se que apresentam boa resistência química (excepto para cetonas, ésteres, éteres de glicol, bases fortes e ácidos fortes), boas propriedades eléctricas, grande poder de aderência, têm boa resistência à humidade e aos agentes atmosféricos, boas propriedades mecânicas, elevada dureza e flexibilidade e boa resistência à temperatura.

As resinas epoxídicas apresentam, normalmente viscosidade elevada, pelo que, ou são moldadas a temperaturas na ordem dos 50 – 100 °C, ou são dissolvidas em solventes inertes para reduzir a viscosidade e permitir a cura à temperatura ambiente.

Uma das características mais particulares desta família de resinas é a sua excelente adesão a diversos substratos, constituindo igualmente a base de inúmeras colas e adesivos usados na indústria da construção.

Apresentam como limitações um tempo de cura longo e as melhores propriedades só se obtêm com a cura a elevadas temperaturas, exigem medidas de higiene e segurança no trabalho relacionadas com a eliminação de vapores e contacto com a pele, má resistência química aos ácidos fortes concentrados e solventes clorados.

Na engenharia civil constituem a base de um grupo de tintas e revestimentos orgânicos; são ainda usados como adesivos para a reparação de betão estruturas metálicas e cerâmicas, assim como estruturas em madeira. O seu poder de aderência é, ainda, aproveitado na utilização como matriz de materiais plásticos reforçados com fibras ^[2, 3].

2.3. ANÁLISE TÉRMICA

Segundo a ICTA (*Internacional Confederation of Thermal Analysis*), análise térmica é um conjunto de técnicas utilizadas para determinar a dependência com a temperatura de certos parâmetros representativos das propriedades físicas de uma substância. Assim, a análise térmica engloba todas as técnicas que, de forma estática ou dinâmica, são usadas na determinação da variação das propriedades de uma substância com a temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permitem determinar a quantidade de calor que é emitido ou absorvido pelo material em estudo, quando este é submetido à acção da temperatura. Assim, com estas técnicas pode

avaliar-se a capacidade calorífica, a entalpia, as temperaturas de transição vítrea e de fusão, o grau de cristalinidade (no caso dos termoplásticos semi-cristalinos) e a resistência à oxidação. Por outro lado, da termogravimetria (TG) é possível retirar informações acerca de variações de massa em função da temperatura, obtendo-se o conhecimento sobre diversos aspectos como a resistência à degradação, a presença de impurezas e aditivos e a determinação do teor em cargas (por exemplo, minerais). As técnicas de análise termomecânica (TMA e DMA) estudam o comportamento mecânico dos materiais em função da temperatura, podendo obter-se daqui o coeficiente de dilatação térmica, pontos de amolecimento Vicat, o comportamento à acção de cargas constantes (tracção, compressão, flexão) ou oscilatórias, entre outras.

Podem-se também acoplar-se outras técnicas, como a cromatografia, a espectrofotometria de infra-vermelhos (FTIR) ou a espectrometria de massa (MS) com a vantagem de obter informação mais completa sobre os materiais em estudo.

As técnicas de análise térmica têm a vantagem de apenas necessitarem de uma pequena quantidade de material, o que assegura distribuições de temperatura uniformes e alta resolução. A amostra pode ser encapsulada numa atmosfera inerte para prevenir a oxidação e, aplicar-se velocidades de aquecimento baixas que levam a uma boa exactidão. A aplicação destas técnicas ao estudo dos polímeros é também vantajoso, visto poder usar-se a análise térmica tanto no acompanhamento das reacções, como na síntese dos polímeros^[21, 22].

2.3.1. Transição vítrea

Segundo a normalização internacional, a transição vítrea é uma alteração reversível num polímero amorfo ou numa região amorfa de um polímero parcialmente cristalino onde há a passagem de um estado viscoso ou elastomérico para um estado duro e relativamente quebradiço^[23].

A temperatura de transição vítrea, T_g , é um parâmetro crítico na caracterização do comportamento dos materiais poliméricos amorfos ou semi-cristalinos, por ser a esta temperatura que se verificam variações drásticas nas propriedades mecânicas e físicas dum polímero. Abaixo de T_g os segmentos moleculares amorfos do polímero semi-cristalino são rígidos e imóveis, sendo o movimento térmico limitado à energia vibracional existente. Depois de ser atingido T_g , estes segmentos tornam-se móveis e a componente amorfa do polímero amolece. Abaixo de T_g o polímero está num estado vítreo e é, com efeito, um líquido gelado com uma estrutura completamente aleatória^[14, 24].

A curva térmica de DSC (Figura 14) é uma das formas pelas quais se pode determinar a temperatura de transição vítrea, T_g , pelo que tem sido largamente aplicada em polímeros.

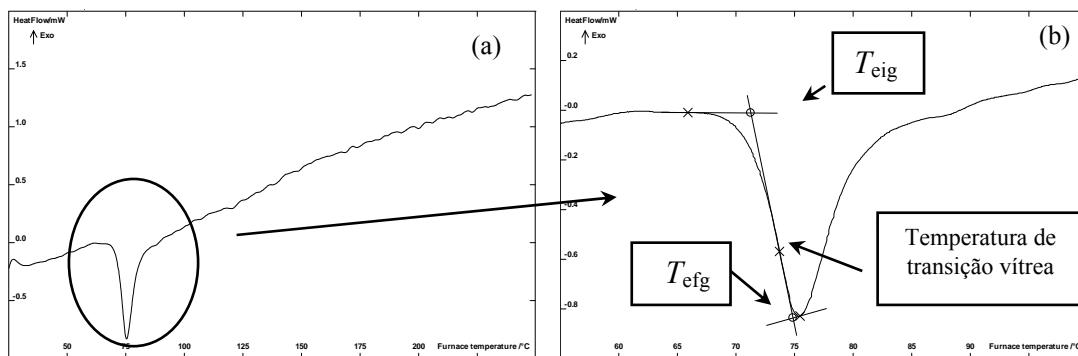


Figura 14: (a) Curva de DSC; (b) Ampliação do pico da transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, quando determinada por DSC, é aproximadamente o ponto médio da gama de temperatura sobre a qual a transição vítrea ocorreu. Os valores que caracterizam a região de transição vítrea, determinados por esta técnica, são: a temperatura inicial extrapolada (T_{eig}), a temperatura final extrapolada (T_{efg}) e a temperatura do ponto médio (T_{mg}). A temperatura inicial extrapolada (T_{eig}) é o ponto no qual a linha de base inicial extrapolada no lado das baixas temperaturas da curva é intersectada pela tangente da curva no ponto de inflexão. A temperatura final extrapolada (T_{efg}) é o ponto no qual a linha de base inicial extrapolada no lado das temperaturas altas da curva é intersectada pela tangente da curva no ponto de inflexão. E, a temperatura do ponto médio (T_{mg}) é o ponto no qual a curva é intersectada por uma linha que é equidistante entre as duas linhas de base extrapoladas ^[23].

Normalmente, considera-se como T_g de um polímero, o ponto em que a variação da sua capacidade calorífica a pressão constante atinge 50 % do valor da variação total. Assim, a temperatura de transição vítrea é arbitrariamente tomada no ponto da curva térmica DSC que fica a meio da distância que separa o prolongamento da linha de base antes e após a transição.

A T_g não é uma temperatura de transição específica, a magnitude de T_g varia numa grande gama de temperaturas para diferentes polímeros, ao longo da qual a mobilidade dos segmentos moleculares varia. A T_g é formalmente semelhante a uma transição termodinâmica de 2ª ordem, verificando-se nesse ponto uma descontinuidade de algumas propriedades. A T_g é influenciada por diversos factores sendo que a flexibilidade da cadeia é o que mais influência tem, devido à capacidade de uma cadeia rodar sobre as ligações das cadeias constituintes, uma cadeia flexível tem um T_g baixo enquanto que uma cadeia rígida tem um T_g elevado. A estrutura molecular, a massa molar, a orientação, a cristalinidade, a regularidade estereoquímica, a polaridade, a presença de grupos laterais, o grau de tacticidade, as ramificações e reticulações são outros factores que influenciam T_g .

Quando se introduz reticulações num polímero, a densidade e a massa molar da amostra aumentam. Por outro lado, os segmentos das cadeias situados entre dois pontos de reticulação consecutivos vão ser mais curtos e, portanto, o movimento molecular na amostra é

restringido. Como a transição vítrea está associada ao movimento daqueles segmentos, a redução de mobilidade só poderá compensar-se através do aumento de energia térmica necessária à ocorrência da transição vítrea. Assim, o aumento do grau de reticulação corresponde ao aumento da temperatura de transição vítrea. Para uma densidade de reticulações elevada a transição é larga e mal definida, mas para valores baixos, verifica-se que T_g aumenta linearmente com a quantidade de reticulações.

A temperatura de transição vítrea de um polímero é, também, influenciada pela história térmica do polímero. Estudos de determinação da temperatura vítrea permitiram concluir que o tratamento térmico produz alterações no valor daquela temperatura bem como na forma das curvas experimentais de DSC. De facto, quando se submete um material a diferentes tratamentos térmicos, produzem-se diferentes estruturas do material no estado vítreo, donde resultam alterações no valor das temperatura de transição vítrea [14, 24].

2.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A técnica de DSC permite medir a diferença entre o fluxo de calor (fonte) de um provete de teste e o de um provete de referência como função da temperatura e/ou do tempo enquanto os dois provetes são sujeitos a um programa de temperatura controlado [23, 25, 26, 27].

Esta técnica pode ser usado para a medição de várias propriedades características de uma amostra, designadamente monitorizar os fenómenos de fusão e de cristalização, bem como determinar a temperatura de transição vítrea; pode-se também obter a entalpia (ΔH) e a capacidade calorífica (C_p). O DSC pode ainda ser usado para estudar a oxidação, tal como outras reacções químicas. A Figura 15 representa uma curva típica de DSC.

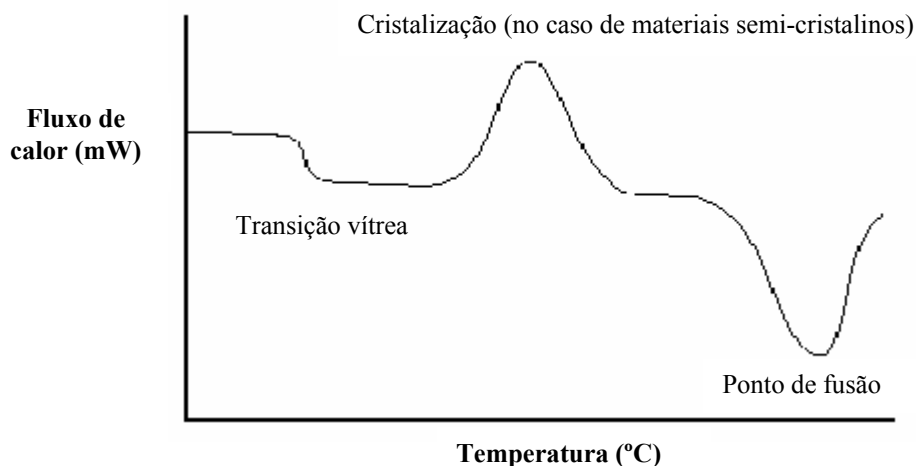


Figura 15: Curva típica de DSC

Utiliza-se uma gama de temperatura variada, mas que nunca excede o intervalo [-150 °C, 1000 °C], em atmosfera controlada e normalmente inerte, eventualmente, sob pressão. O princípio básico do DSC é que quando a amostra sofre uma transformação física, tal como uma transição de fase, será necessário mais ou menos calor para fluir até à amostra, do que a referência necessita para manter ambos à mesma temperatura. Esta quantidade de calor que deve fluir até à amostra depende do processo ser exotérmico ou endotérmico. Pela observação da diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência, os calorímetros têm a capacidade de medir a quantidade de energia absorvida ou libertada durante as transições [21, 24, 28].

O termo DSC foi introduzido em 1963 pela Perkin-Elmer para descrever um novo analisador térmico que tinham desenvolvido, o qual operava pelo princípio do balanço nulo de compensação de calor, no qual a energia absorvida ou libertada pelo provete era exactamente compensada pela adição ou subtracção de uma quantidade equivalente de energia eléctrica num aquecedor localizado no suporte da amostra [29].

Um calorímetro diferencial de varrimento típico tem dois cadinhos fechados: um cadinho para a amostra e um cadinho de referência (que normalmente é um cadinho vazio), estes cadinhos podem ser de diversos materiais, sendo os mais usuais os de alumínio. Os cadinhos são colocados em duas células de medição distintas inseridas num bloco calorimétrico, aquecido por uma fonte de calor e, mantidos a uma temperatura constante (isotermicamente); e no entanto é mais comum fazer variar a temperatura a uma velocidade constante. A introdução de gases nas células faz-se por intermédio dum orifício central. A diferença de temperatura entre os materiais de referência e da amostra, representativa da diferença de fluxos térmicos ao longo do ensaio, é medida directamente por um sistema de termopares diferenciais, exterior às cápsulas. Quando não há processos químicos termodinâmicos a ocorrer, a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência varia pouco com a temperatura e a curva aparece como uma linha de base. Contudo, um processo exotérmico ou endotérmico da amostra resulta num desvio significativo na diferença entre os dois fluxos de calor. O resultado é um pico na curva de DSC.

Existem dois tipos de aparelho de calorimetria diferencial de varrimento: DSC por fluxo de energia calorífica e, DSC por compensação de energia calorífica (Figura 16).

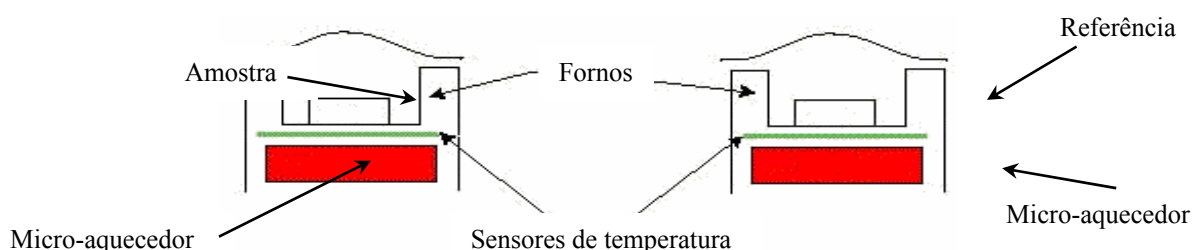


Figura 16: Diagrama de um equipamento de DSC por compensação de energia calorífica

No DSC por compensação de energia calorífica, as temperaturas da amostra e da referência são controladas independentemente, usando fornos separados mas, idênticos. Para isso, usam-se dois micro-aquecedores na parte inferior dos termopares, para fornecer energia calorífica individualmente à amostra e à referência, fixando-se a velocidade de variação de temperatura e, controlando-se o fornecimento de potência eléctrica dos micro-aquecedores, de modo que a diferença de temperatura entre aqueles materiais seja sempre nula. Quando ocorre uma reacção endotérmica na amostra aplica-se energia ao micro-aquecedor da amostra e, se ocorre uma reacção exotérmica aplica-se energia ao micro-aquecedor da referência. Esta energia necessária é a medida de alteração de entalpia ou da capacidade calorífica na amostra relativamente à referência e, é esta que é registada.

No DSC de fluxo de energia calorífica (Figura 17), a amostra e a referência estão ligadas por um patamar de fluxo de energia calorífica de baixa resistência (um disco metálico) e, o conjunto é fechado num único forno. As amostras são aquecidas por este forno e, a entalpia ou a capacidade calorífica vão ser alteradas na amostra devido a uma diferença na temperatura desta em relação à referência e, o que se mede é a diferença de energia calorífica que flui do forno para aqueles materiais, sendo esta diferença de energia calorífica proporcional à diferença da temperatura entre os materiais, obtém-se indirectamente o fluxo de energia calorífica entre eles (em J/s ou mJ/s).

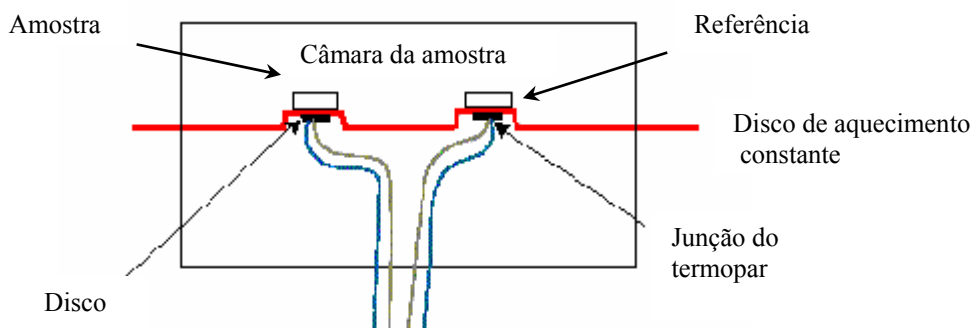


Figura 17: Diagrama de um equipamento de DSC de fluxo de energia calorífica

Visto que as amostras (de referência e em estudo) são colocadas num forno e, como neste a distribuição da temperatura é uniforme, os ruídos devido às flutuações de temperatura e às variações de convecção são muito pequenas, o que contribui para a estabilidade da linha de base e elevada sensibilidade de medição.

A amostra e a referência estão ligadas por um patamar de fluxo de energia calorífica e, a diferença na energia requerida para mantê-las numa temperatura idêntica é providenciado pelas variações de energia calorífica na amostra. Qualquer excesso de energia é conduzida entre a amostra e a referência pelo disco metálico de ligação que é controlado enquanto o instrumento monitoriza a diferença de temperatura entre os dois ^[21, 22, 28].

A resistência térmica do sistema varia com a temperatura, mas o instrumento pode ser usado no modo calibrado, onde a amplificação varia automaticamente com a temperatura para dar uma sensibilidade calorimétrica mais ou menos constante.

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento é influenciada pela natureza da atmosfera, pela velocidade de aquecimento, pelo tipo de cadinhos, pelo tipo bloco das amostras, pela dimensão das partículas, pela dimensão da amostra, pela natureza do material em estudo, pelo material de referência e, ainda, por factores instrumentais [21, 24].

2.3.3. Análise mecânica dinâmica (DMA)

A técnica de DMA permite a medição das propriedades mecânicas dos materiais há medida que são deformados sobre tensões ou deformações periódicas. Para isso, um provete com geometria conhecida é sujeito a uma oscilação mecânica sinusoidal, descrita por duas características: o modo de vibração e o modo de deformação, e o resultado da deformação é medido durante um programa de temperatura controlada.

Os materiais poliméricos, que são viscoelásticos por natureza, são sujeitos ao efeito do tempo, frequência e temperatura nas propriedades mecânicas que podem ser analisados por DMA. Este método é muito utilizado para a caracterização viscoelástica porque os resultados obtidos são duas funções complementares que representam tanto a resposta elástica como a viscosa do material. Assim, a resposta do provete será diferente consoante for um material completamente elástico ou completamente viscoso, como se mostra na Figura 18 (a) e 18 (b), respectivamente. Os materiais viscoelásticos exibem uma diferença de fase intermédia - Figura 18 (c). Da resposta do provete pode-se obter o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') [29, 30, 31, 32, 33].

Há quatro modos de oscilação possíveis, dependendo se o modo de vibração é não ressonante, natural ou perto de ressonante. De acordo com o dispositivo de ensaio usado, que pode ser de flexão, de torção, de compressão ou de tracção é possível determinar o respectivo módulo.

Esta técnica permite determinar propriedades dos materiais, tais como: módulo de amortecimento ou de perda, transição vítrea, temperatura de amolecimento, velocidade de cura, grau de cura, viscosidade, atenuação de som, resistência ao impacto, relaxação de tensão.

A transição vítrea é, normalmente, facilmente identificada pelos resultados do DMA devido ao decaimento acentuado no módulo de armazenamento ou por uma variação súbita do módulo de perda ou da $\tan \delta$ (Figura 19).

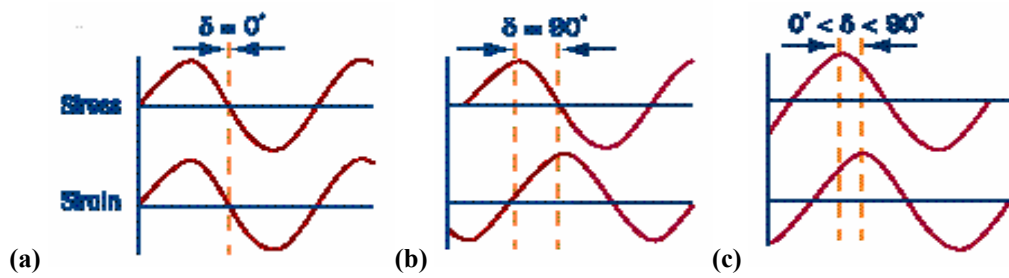


Figura 18: Ilustração do princípio do DMA, quanto ao comportamento: (a) elástico; (b) viscoso; (c) viscoelástico

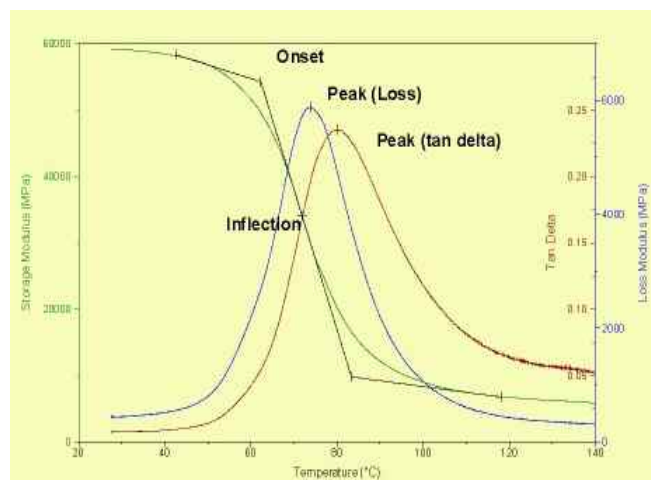


Figura 19: Representação gráfica de uma curva de DMA

O critério para a selecção de T_g , a partir de uma curva de DMA, é retirado, normalmente, do pico do módulo de perda ou do pico $\tan \delta$. O valor da temperatura do pico $\tan \delta$ é geralmente superior ao valor da temperatura a que ocorre o pico do módulo de perda. Este valor é, para além disso, mais representativo da transição (no seu ponto médio) enquanto que o pico do módulo de perda denota mais o início do decaimento do estado vítreo para a transição [29, 31].

Na Figura 20 encontra-se ilustrado o equipamento de DMA utilizado, onde se pode observar o motor, que providencia a força oscilatória ou estática pretendida e que é transmitida às válvulas que são responsáveis pelo movimento. A pressurização do ar nesta câmara em que o atrito é mínimo, permitindo efectuar deslocamentos com grande precisão. É assim possível gerar um deslocamento sinusoidal, que é transmitido ao material em ensaio. Os movimentos são registados através de uma régua óptica linear de alta resolução (1 nm). A amplitude e a frequência do deslocamento são variáveis. O sistema de fixação dos provetes deve ser capazes de os prender com força suficiente para evitar que estes deslizem durante o ensaio. A temperatura de teste, o gás e a humidade relativa devem ser escolhidas de acordo com o tipo específico do teste e a sua finalidade [29, 30, 33, 34].

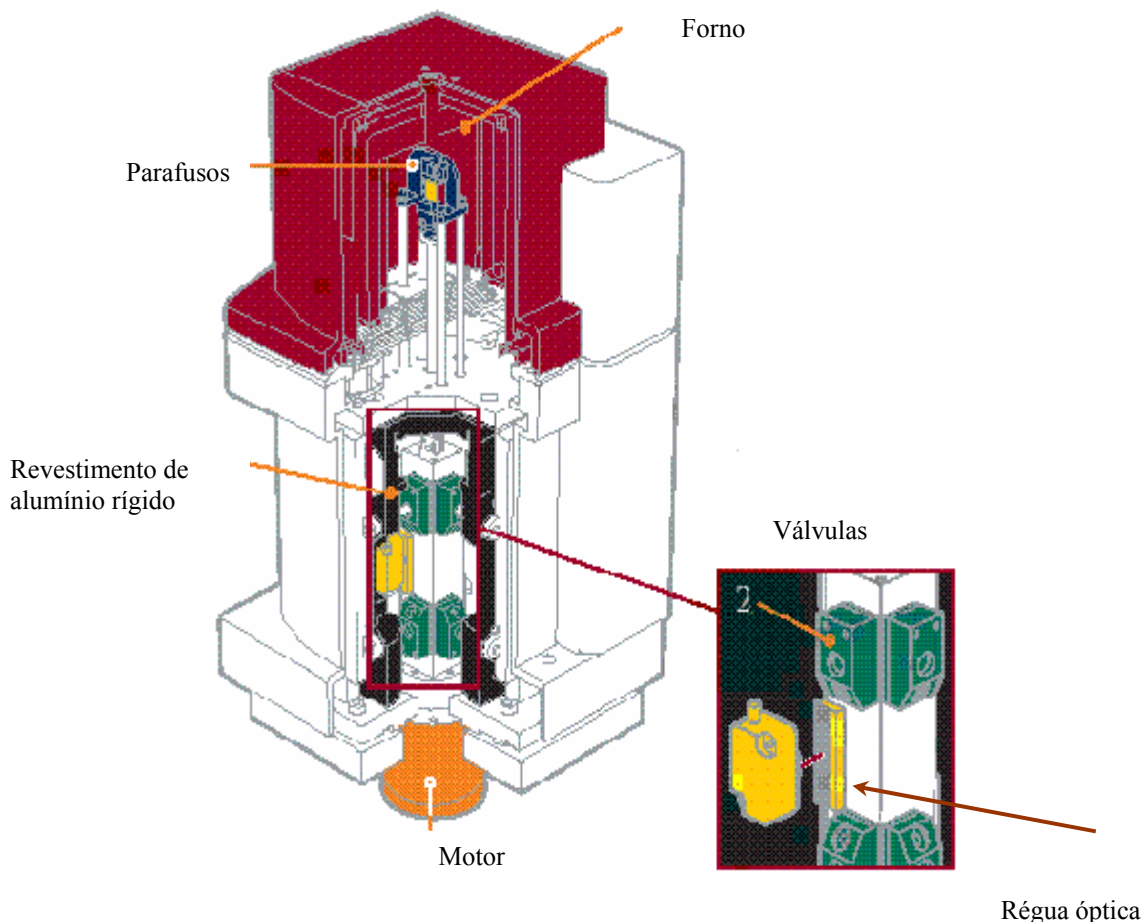


Figura 20: Diagrama de um equipamento de DMA

O DMA pode ser usado para analisar uma grande variedade de materiais em diferentes formas. É aplicável na caracterização e no desenvolvimento de novos materiais, na selecção para usos finais específicos, avaliações comparativas e na previsão do desempenho a longo prazo. Também pode ser usado no controlo de qualidade para processos de simulação e optimização, em processos de certificação do material e em pesquisa de defeitos.

Há vários factores instrumentais que afectam a atribuição da temperatura de transição vítrea a partir dos resultados de DMA: erros no termopar devido à calibração ou ao posicionamento, gradientes de temperatura dentro da câmara da amostra, gradientes de temperatura dentro da amostra e o exceder dos limites do aparelho. Estes factores são específicos para cada tipo de instrumento. Instrumentos diferentes têm diferentes tamanhos e formas, e têm mecanismos de aquecimento e arrefecimento diferentes, assim como velocidades de fluxo de gás distintas. configurações do aparafusamento das amostras.

Outro factor que também afecta significativamente a obtenção da temperatura de transição

vítrea é a velocidade de aquecimento, a qual na bibliografia é aconselhado o uso de uma velocidade de aquecimento de 2, 3 ou 5 °C/min ^[29, 32].

2.3.4. Comparação entre DSC e DMA

Das técnicas de análise térmica existentes, as mais utilizadas na determinação da transição vítrea de polímeros são DSC e DMA. Ambas as técnicas têm vantagens e limitações.

O método de DSC usa amostras muito pequenas (5 a 10 mg) e dá resultados termodinâmicos quantitativos para o ΔC_p na temperatura de transição vítrea mas, em contrapartida, tem uma sensibilidade relativamente baixa. Para melhorar a resolução da medição do T_g aumenta-se, normalmente, o tamanho da amostra e a velocidade de aquecimento, para que o valor de T_g se desloque para temperaturas mais elevadas.

O método de DMA é mais sensível na detecção de T_g apresentando ainda a possibilidade de revelar aspectos do comportamento mecânico do material, em simultâneo. Contudo, esta técnica é limitada a amostras grandes e, normalmente, sólidas, que exigem um trabalho suplementar de preparação. Devido aos problemas dos gradientes térmicos, a velocidade de aquecimento deve ser limitada aos 2 °C/min.

O valor da temperatura de transição vítrea é dependente da frequência, portanto os resultados vão variar entre as duas técnicas e, em geral, os valores de T_g no DSC são mais baixos do que os valores do DMA.

Em DSC, pode não ser possível a observação do pico exotérmico devido à cura e assumir-se que a resina em estudo está completamente curada. Na realidade, a resina pode ainda ter alguma cura residual em progresso, mas o DSC já não é sensível o suficiente para a detectar. O DMA que é muito mais sensível, pode ainda detectar alterações subtis na densidade de reticulações da resina. Contudo, para a maioria das resinas epoxídicas, o DSC executa um trabalho excelente para a recolha de informações sobre a percentagem de cura e na distinção de resinas que não estejam totalmente curadas ^[29, 32, 35].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. COMPOSIÇÃO DAS RESINAS

As resinas epoxídicas estudadas são constituídas por dois componentes diferentes, o componente I que contém o pré-polímero e o componente II que é a amina que funciona como endurecedor. De uma maneira geral, o componente I é branco e o componente II é cinzento escuro e quando se misturam originam uma pasta homogénea de cor cinzenta clara.

3.1.1. Adesivo A

Componente I: 1,4 – bis (2,3 – epoxipropoxi)butano, nafta de petróleo, aromática pesada, produto de reacção: bisfenol – A – epicloridrina

- Irritante para os olhos e pele. Pode causar sensibilização em contacto com a pele. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Evitar o contacto com a pele. Usar luvas adequadas.
- R20/21 R36/38 R43 R51/53 R52/53 R65 R66 R67 S24 S37

Componente II: trimetilhexano – 1,6 – diamina

- Provoca queimaduras. Pode causar sensibilização em contacto com a pele. Evitar o contacto com a pele. Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista. Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista/face adequados. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico.
- R22 R34 R43 R52/53 S24 S26 S36/37/39 S45

3.1.2. Adesivo B

O fabricante não fornece quaisquer dados sobre a resina em estudo.

3.1.3. Adesivo C

Componente I: alfa hidroxitolueno, resina epóxi-Bisfenol A, 2,3-Epoxipropil neodecanoato

- Irritante aos olhos e à pele. Tóxico e nocivo para os organismos aquáticos, pode provocar a longo prazo efeitos negativos no meio ambiente aquático. Nocivo para os organismos aquáticos. Manter fora do alcance das crianças. Evitar o contacto com a pele. Em contacto com os olhos lavar imediatamente com água e ir ao médico. Usar vestuário adequado e protecção para os olhos e cara. Em caso de contacto com a pele, lavar imediatamente com água e sabão.
- R36/38 R43 R51/53 R52 S2 S24 S26 S28 S36/39 S46

Componente II: poliamina alifática, dimetilaminometil fenol, trimetil hexametileno diamina

- Provoca queimaduras. Não comer nem beber durante a sua utilização. Possibilidade de sensibilização em contacto com a pele. Manter fora do alcance das crianças. Usar vestuário adequado e protecção para os olhos e cara. Em caso de acidente, ir

imediatamente ao médico. Não usar sobre grandes superfícies em locais habitados. A eliminação do produto realiza-se com a legislação vigente e com responsabilidade do consumidor final do produto. Corrosivo.

- R34 R43 S2 S20 S26 S36/37/39 S45 S52 ER

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma vez que se pretende determinar a influência das condições de cura em três resinas epoxídicas, prepararam-se amostras dos três tipos (A, B, C) que curaram a 23 °C, 40 °C (usou-se uma estufa “ABALAB”) e 60 °C (usou-se uma estufa “MEMMERT” Modelo ULE 800), com diferentes percentagens de água destilada ou água salgada (0 %, 1 %, 3 % e 5 %), como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de cura para cada adesivo

Temperatura de cura	Teor em água
23°C	Sem água
	1 % de água destilada
	3 % de água destilada
	5 % de água destilada
	1 % de água salgada
	3 % de água salgada
	5 % de água salgada
40°C	Sem água
	3 % de água destilada
	3 % de água salgada
60°C	Sem água
	3 % de água destilada
	3 % de água salgada

Estas amostras foram analisadas em dois períodos distintos (1 e 5 meses), tendo sido preparadas 39 amostras diferentes, cada uma com 10 provetes. A designação para cada moldagem encontra-se no Anexo I - Tabela I.1. Como já referido, as resinas epoxídicas são constituídas por dois componentes I e II, variando a quantidade de cada componente com o tipo de resina. Na Tabela 4 apresentam-se, as massas dos componentes e a quantidade de água usada para cada adesivo.

A preparação dos provetes foi efectuada manualmente, utilizando moldes apropriados. Antes de misturar os componentes das resinas, estes devem ser cuidadosamente pesados nas razões mássicas definidas pelos fabricante, como é ilustrado na Figura 21 (usou-se uma balança “METTLER TOLEDO” com sensibilidade até 0,01 g).

Tabela 4: Quantidades dos componentes I e II das resinas e percentagens de água

	Componente I	Componente II	1% de água	3 % de água	5 % de água
Adesivo A	90 g	30 g	1,2 g	3,6 g	6 g
Adesivo B	80 g	40 g	1,2 g	3,6 g	6 g
Adesivo C	76 g	24 g	1 g	3 g	5 g

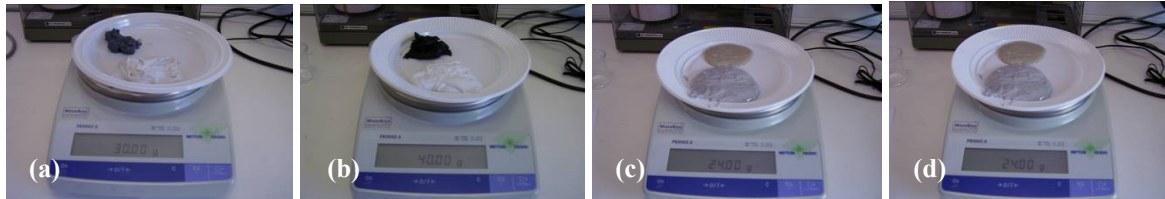


Figura 21: Pesagem dos componentes das resinas: (a) resina A; (b) resina B; (c) resina C; (d) resina C com 1% de água

A mistura foi realizada igualmente de uma forma manual, com auxílio de uma espátula, misturando-se os dois componentes e a água ou água salgada, nas formulações que o exigiam, até ser obtido uma pasta homogênea de cor cinzenta (Figura 22).

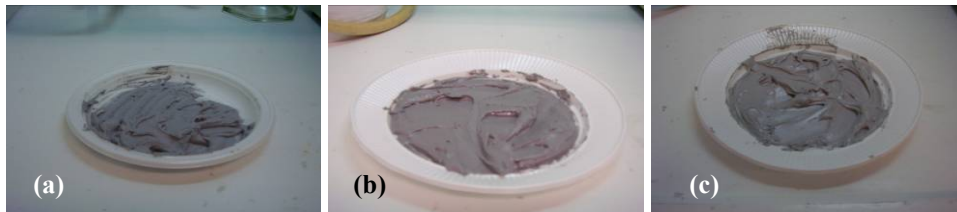


Figura 22: Mistura dos dois componentes das resinas: (a) resina A; (b) resina B; (c) resina C

Esta mistura foi então colocada nas cavidades do molde com o auxílio de uma espátula (Figura 23). Em cada moldagem produziram-se 10 provetes. Passadas, aproximadamente 24 horas, os provetes são desmoldados e retira-se o eventual excesso presente nas arestas dos provetes com um bisturi - Figura 24(a) e (b), procedendo-se igualmente à sua marcação - Figura 24(c). Enquanto os provetes estão no molde, estão à temperatura ambiente da sala, quando retirados do molde, a cura continua à temperatura indicada na respectiva condição. Entre cada produção dos provetes, o molde é limpo com uma solução de xileno.

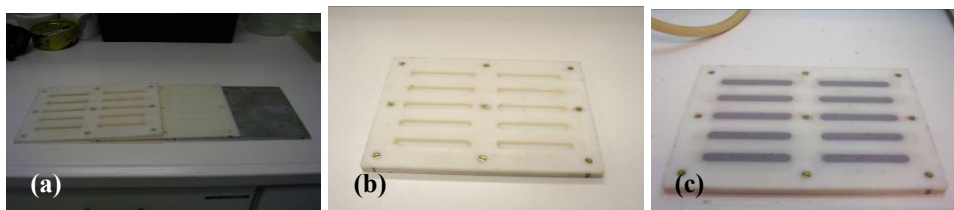


Figura 23: Molde (a) partes do molde; (b) molde montado; (c) molde preenchido com resina

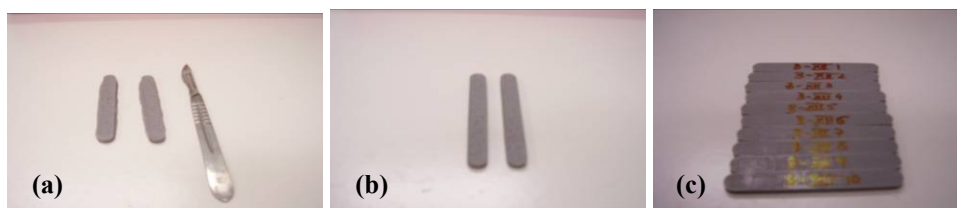


Figura 24: Provetes (a) após desmoldagem e bisturi; (b) aparados; (c) com numeração

A solução salgada utilizada para simular a contaminação por água do mar, e que foi adicionada a algumas das formulações, apresenta uma concentração de NaCl de $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$, que é a concentração aproximada do sal na água do mar.

3.3. ENSAIOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) foram realizados num aparelho “DSC 92” da “SETARAM”, sendo o procedimento experimental baseado nas normas internacionais ISO 11357-1, ISO 11357-2, ASTM D 3418-03 e ASTM E 1356-03.

Como se mede uma diferença entre o fluxo de calor de um provete de teste e de um provete de referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto o provete de teste e o provete de referência são sujeitos a um programa de temperatura controlado sob uma atmosfera especificada, é necessário a utilização de dois cadinhos feitos do mesmo material, de massa idêntica e que devem ter uma forma estrutural apropriada. O cadinho deve ser física e quimicamente inerte sob as condições de medição tanto do provete de teste como da atmosfera. São usados, neste procedimento, cadinhos de alumínio abertos, em que o cadinho de referência está vazio.

Os ensaios de DSC das amostras preparadas foram realizados em dois períodos distintos: (i) cinco provetes foram retirados para análise após um mês de cura e (ii) outros cinco provetes quando perfizerem cinco meses de cura (só se utilizam três, dos cinco provetes moldados, para o caso de ter necessário repetir ensaios ou efectuar estudos complementares). Dos provetes produzidos, usaram-se para os ensaios de DSC as suas extremidades; o centro do provete com cerca de 6 cm foi analisado em DMA, como se apresenta esquematicamente na Figura 25.

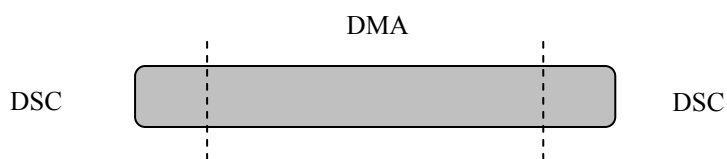


Figura 25: Representação esquemática de um provete

Após a desmoldagem dos provetes e a respectiva cura, procedeu-se ao corte, com uma serra, das extremidades previamente marcadas - Figura 26(a) e (b). As extremidades do material foram de seguida esmagados com auxílio de um martelo de forma a obter os grânulos que seriam usados no ensaio de DSC – Figura 26(c). As diversas partes dos provetes foram condicionados em pequenos sacos de plástico, onde permaneceram até os ensaios terem sido efectuados - Figura 26(d).



Figura 26: Preparação dos provetes: (a) marcação; (b) corte; (c) moagem; (d) condicionamento

Após a pesagem e registo da massa dos cadinhos de alumínio vazios, introduziram-se 20 mg de grânulos (usou-se uma balança “METTLER AE240” com sensibilidade até 0,0001 g - Figura 27). Os provetes assim preparados foram analisados no equipamento de DSC ilustrado na Figura 28. É importante que seja estabelecido um bom contacto entre o cadinho e o provete, para se obter um bom resultado. Para a inserção dos cadinhos no aparelho foi utilizada uma pinça, tendo-se assegurado que há um bom contacto entre o provete e o cadinho e entre o cadinho e o suporte. Durante o ensaio o forno permaneceu fechado.



Figura 27: Pesagem dos cadinhos e da amostra

Quando se está a programar o aparelho deve-se ter em atenção que, a velocidade de fluxo do gás de arraste deve ser a mesma que a utilizada durante a calibração do instrumento. Qualquer alteração na velocidade de fluxo ou do gás requer nova calibração. Neste procedimento, usou-se azoto como gás inerte; o varrimento foi feito num intervalo de temperatura dos 25 °C até aos 250 °C, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min. As curvas de DSC obtidas são registadas pelo programa de aquisição e tratamento de dados do equipamento.



Figura 28: Aparelho de DSC

Depois de cada ensaio, deixou-se o equipamento arrefecer até à temperatura ambiente e retirou-se o cadinho que contém o provete. Nesta altura é necessário examinar o cadinho para determinar se houve alguma deformação e pesar o cadinho com o provete para verificar se houve alguma perda de massa. Se se observar alguma perda de massa, isto pode criar uma alteração na entalpia [23, 25, 26, 27].

3.4. ENSAIOS DE ANÁLISE MECÂNICA-DINÂMICA

Os ensaios de análise mecânica dinâmica foram realizados num aparelho “DMA Q800” da “TA Instruments” (Figura 30). Os ensaios de DMA foram realizados em paralelo com os ensaios do DSC e, como tal, também para esta técnica se analisaram os diferentes provetes nos dois períodos distintos mencionados anteriormente, tendo sido efectuados ensaios a três provetes por amostra. O procedimento experimental seguido durante os ensaios de DMA baseia-se no descrito nas normas ISO 6721-1 e ISO 6721-5.

Para estes ensaios, é usado um provete de dimensões específicas, utilizando-se toda a parte central do provete, como se mostra na Figura 25.

Os provetes rectangulares são os recomendados devendo as suas dimensões serem medidas à temperatura ambiente. O equipamento usado para a medição do comprimento, largura e espessura do provete permite efectuarla com uma exactidão de $\pm 0,5 \%$, tendo sido realizados cinco medições ao longo do comprimento. Todos os provetes com irregularidades visíveis foram rejeitados. A largura e a espessura não podem variar ao longo do comprimento do provete mais do que 2% do respectivo valor médio.

Depois das medições feitas, o provete é colocado no dispositivo de fixação, usando uma força de aparafusar que seja suficiente para prevenir o seu desprendimento. Utilizou-se a geometria de ensaio de flexão de três pontos de carga com encastramento do provete (Figura 29). Na Figura 30 mostra-se o equipamento de DMA utilizado nos ensaios.

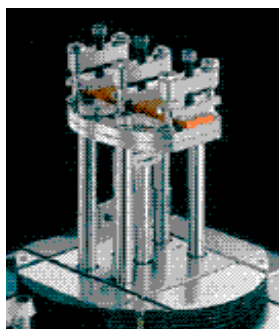


Figura 29: Sistema de flexão em três pontos de carga com provete encastrado no aparelho de DMA

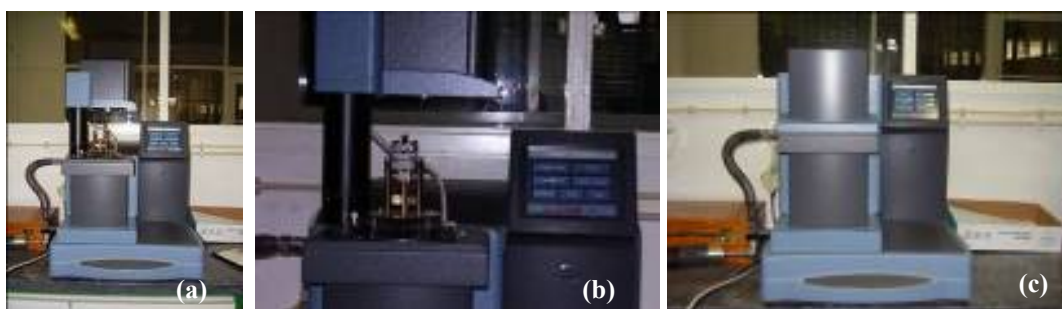


Figura 30: Equipamento de DMA: (a) aberto; (b) pormenor do dispositivo de fixação do provete; (c) fechado com um ensaio a decorrer

Para os ensaios de DMA realizados aplicou-se uma vibração de flexão não ressonante, ou seja, de frequência com amplitude constante, com uma rampa de temperatura de 25 °C até 150 °C, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, com uma frequência de 1 Hz, uma amplitude de 15 μm , numa atmosfera de ar. A distância livre entre os pontos de fixação foi de 35 mm ^[30, 33, 34].

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para cada moldagem (apresentadas na Tabela I.1 do Anexo I), determinou-se a temperatura de transição vítrea por duas técnicas: calorimetria diferencial de varrimento e análise mecânica dinâmica.

Por DMA apresentam-se os valores de temperatura de transição vítrea obtidos através da análise das curvas experimentais do módulo de armazenamento e da $\tan \delta$. Relata-se ainda o valor do módulo de armazenamento à temperatura de 30 °C. Por DSC apresentam-se os valores de T_g unicamente. Para cada amostra ensaiaram-se três provetes, apresentando-se nas tabelas seguintes, os valores médios e os desvios padrões associados. Os valores individuais de cada provete encontram-se nas Tabelas I.2, I.3, I.4, I.5, I.6, I.7 e I.8 no Anexo I.

Para além destes ensaios, realizaram-se ainda, em DSC, ensaios dinâmicos para analisar o mecanismo de cura das resinas, ensaios a diferentes velocidades de aquecimento e ensaios a temperaturas elevadas para analisar a gama a que se inicia a decomposição dos materiais.

4.1. RESULTADOS DE ANÁLISE TÉRMICA

4.1.1. Adesivo A

4.1.1.1. Água destilada

Na Tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos na análise efectuada sobre o adesivo A, curados à temperatura de 23 °C. Algumas curvas calorimétricas obtidas por DSC não permitiram retirar valores de T_g , como é ilustrado na Figura 31. Por DMA foi possível determinar os valores de T_g em todas as amostras.

Tabela 5: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A – I	1	56,0 ± 1,1	70,4 ± 1,0	64,0 ± 0,5	6464 ± 237
	5	57,5 ± 0,8	73,5 ± 1,4	66,4 ± 1,0	6259 ± 453
A – II	1	56,4**	70,4 ± 0,8	63,7 ± 0,8	5484 ± 546
	5	56,9 ± 0,5	71,9 ± 1,7	65,5 ± 1,1	6085 ± 301
A – III	1	/	68,6 ± 2,2	61,2 ± 1,7	6083 ± 249
	5	/	71,1 ± 0,8	64,7 ± 0,6	6257 ± 571
A – IV	1	/	73,6 ± 0,2	65,8 ± 1,0	3101 ± 1614
	5	/	74,4 ± 1,0	66,0 ± 0,8	4000 ± 340

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

** Valor retirado apenas de um provete

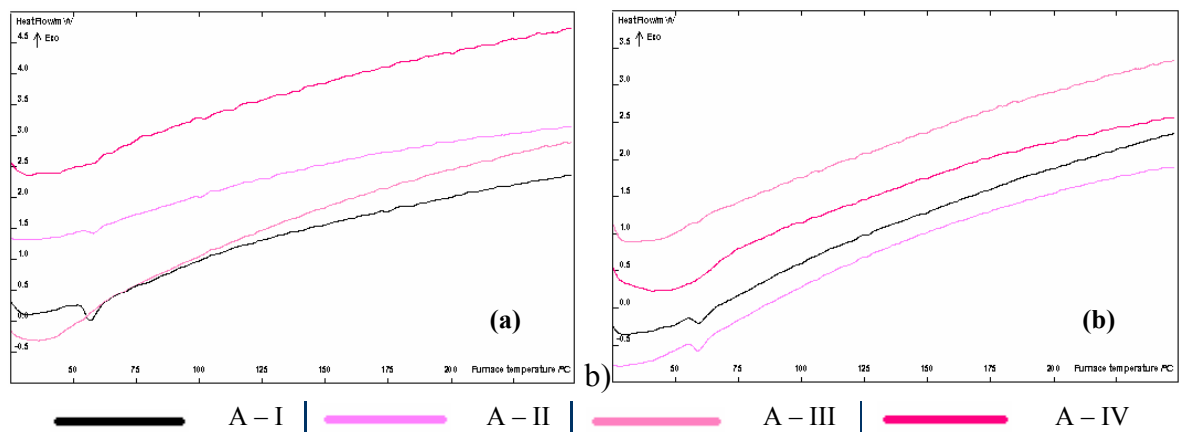


Figura 31: Curvas de DSC do adesivo A, com água destilada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Dos ensaios de DSC, para os provetes que curaram a 40 °C durante 1 mês, apenas se obtiveram resultados para os provetes que não continham nenhum teor em água; nos provetes com 5 meses de cura já se obtiveram valores de T_g em ambas as moldagens (Tabela 6 e Figura 32). Nos ensaios de DMA, para os mesmos provetes obtiveram-se todos os resultados.

Tabela 6: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 40 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A – VII	1	68,0 ± 0,9	84,4 ± 1,2	78,7 ± 1,3	6682 ± 442
	5	68,7 ± 1,3	83,6 ± 0,4	78,8 ± 0,3	6209 ± 285
A – VIII	1	/	81,5 ± 0,4	72,2 ± 2,5	6167 ± 485
	5	69,7 ± 0,4	85,1 ± 1,3	79,9 ± 1,3	6476 ± 275

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

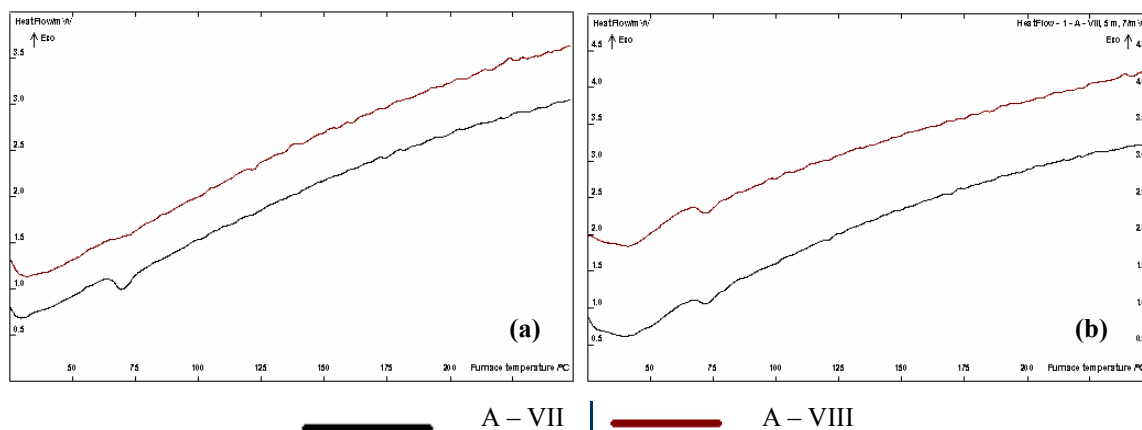


Figura 32: Curvas de DSC do adesivo A, com água destilada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Dos provetes que curaram a 60 °C, em ambos os períodos de cura, em DSC não se obteve nenhuma transição visível nem nos provetes sem água, nem nos provetes com 3 % de água destilada; já na técnica de DMA obtiveram-se todos os valores em estudo, que estão apresentados na Tabela 7. Nas curvas do $\tan \delta$, dos provetes sem água, surge uma deformação após o pico principal, e que se acentua com o tempo, como se pode observar na Figura 33.

Como já mencionado, e se pode verificar na Figura 33, a curva do $\tan \delta$ apresenta um pico relativo à transição vítrea bem definido, contudo quando retorna à linha de base observa-se uma nova inclinação, parecendo que se tem um duplo T_g . Este segundo pico a uma temperatura mais elevada é um artefacto que aparece devido ao gradiente térmico ao longo da amostra. A amostra é aparafusada nas extremidades, região esta que se encontra a uma temperatura inferior à da porção central da amostra e, portanto não atinge T_g enquanto a amostra no seu todo não estiver a uma temperatura superior à T_g do polímero.

O artefacto do duplo T_g é também depende da velocidade de aquecimento, de tal forma que apenas é observado quando são utilizadas velocidades de aquecimento superiores a 2 °C/min, que é o que acontece no caso em questão, onde foi aplicado uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min [29].

Tabela 7: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água destilada a 60°C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A – V	1	/	87,8 ± 1,3	81,4 ± 1,2	5785 ± 522
	5	/	89,9 ± 0,5	83,7 ± 0,3	5852 ± 364
A – VI	1	/	89,0 ± 0,4	82,8 ± 0,4	6118 ± 363
	5	/	89,4 ± 0,4	83,4 ± 0,4	5387 ± 299

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

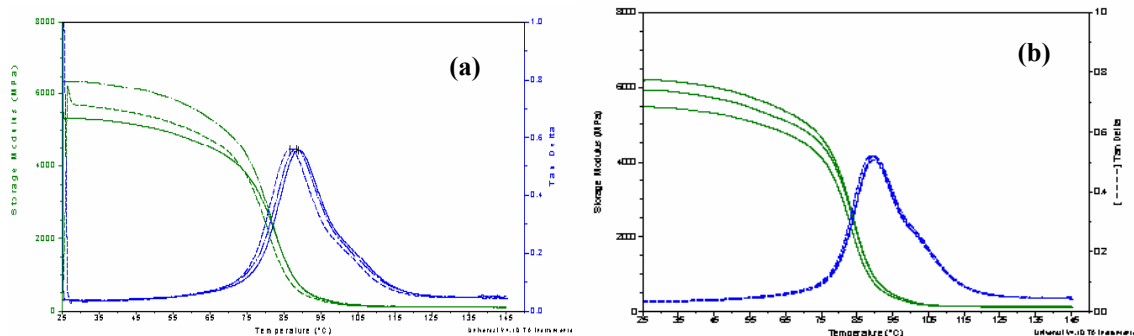


Figura 33: Curvas de DMA dos provetes do adesivo A – V: (a) 1 mês; (b) 5 meses

4.1.1.2. Água salgada

Em DSC, nos provetes com água salgada que curaram a 23 °C, tal como nos provetes com água destilada, apenas se obteve resultados nos provetes de 1 % de água salgada, como se mostra na Figura 34. Em DMA, obtiveram-se todos os resultados. Os valores estão apresentados na Tabela 8.

Dos provetes com água salgada, que curaram a 40 °C durante 1 mês, apresentam-se na Tabela 9 os resultados de DSC e de DMA, e a representação das respectivas curvas de DSC, na Figura 35.

Nos provetes com água salgada, a 60 °C, após 1 mês de cura em DSC apenas se obtiveram linhas de base. Com 5 meses de cura, em DSC, obteve-se um valor de T_g num dos provetes com 3 % de água salgada, como se pode ver na Figura 36. Em DMA, obtiveram-se todos os valores em ambos os períodos de cura, apresentados na Tabela 10.

Tabela 8: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A - I	1	56,0 ± 1,1	70,4 ± 1,0	64,0 ± 0,5	6464 ± 237
	5	57,5 ± 0,8	73,5 ± 1,4	66,4 ± 1,0	6259 ± 453
A - IX	1	56,3 **	69,6 ± 0,8	63,2 ± 1,0	6182 ± 57
	5	56,7 **	70,4 ± 0,6	64,9 ± 0,6	6275 ± 381
A - X	1	/	71,7 ± 0,5	64,5 ± 0,5	4940 ± 45
	5	/	72,5 ± 0,5	65,6 ± 0,7	4819 ± 288
A - XI	1	/	73,0 ± 0,4	64,9 ± 0,9	3866 ± 484
	5	/	77,6 ± 1,1	66,9 ± 1,2	3953 ± 212

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

** Valor retirado de um único provete

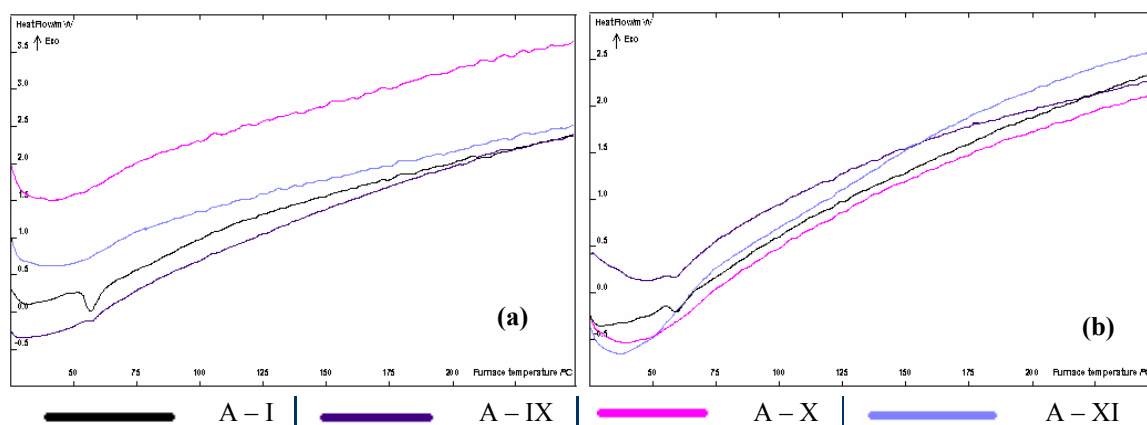


Figura 34: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 9: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 40 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A - VII	1	68,0 ± 0,9	84,4 ± 1,2	78,7 ± 1,3	6682 ± 442
	5	68,7 ± 1,3	83,6 ± 0,4	78,8 ± 0,3	6209 ± 285
A - XII	1	69,2 ± 1,1	83,4 ± 2,3	77,6 ± 2,4	6475 ± 512
	5	70,7 ± 1,1	85,5 ± 2,0	80,3 ± 1,9	6333 ± 329

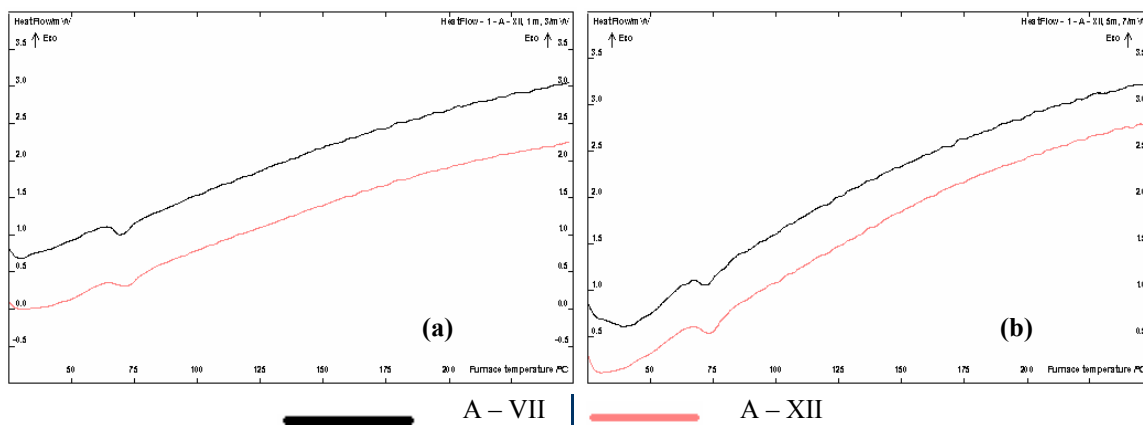


Figura 35: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 10: Resultados de DSC e DMA, do adesivo A, com água salgada a 60 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
A – V	1	/	$87,8 \pm 1,3$	$81,4 \pm 1,2$	5785 ± 522
	5	/	$89,6 \pm 0,5$	$83,7 \pm 0,3$	5852 ± 364
A – XIII	1	/	$91,2 \pm 1,4$	$83,9 \pm 0,7$	5964 ± 429
	5	$83,7^{**}$	$94,8 \pm 2,3$	$87,7 \pm 2,1$	6443 ± 330

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

** Valor retirado de um único provete

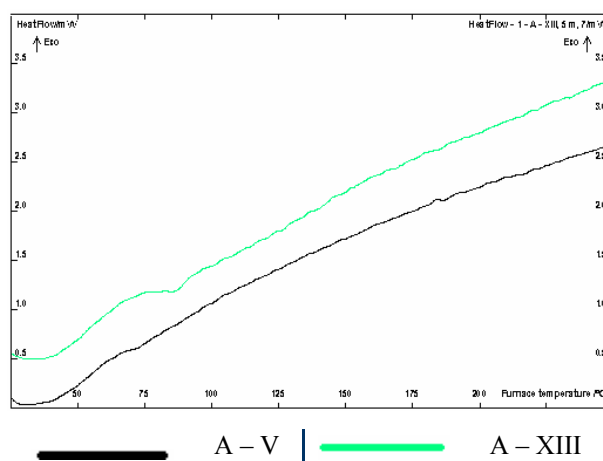


Figura 36: Curvas de DSC do adesivo A, com água salgada a 60 °C, após 5 meses de cura

4.1.1.3. Discussão dos resultados de análise térmica

A análise dos resultados dos ensaios, efectuados por DSC ao adesivo A, não permitiu a obtenção de valores da temperatura de transição vítrea para todas as amostras. Contudo, em DMA foi possível a determinação de todos os valores de T_g e do módulo de armazenamento. Por esta razão, optou-se por representar graficamente a variação de T_g a partir dos valores obtidos por DMA e retirados do pico de $\tan \delta$ (Figura 37). Verifica-se ainda que, os valores obtidos por DSC são sempre inferiores aos obtidos por DMA.

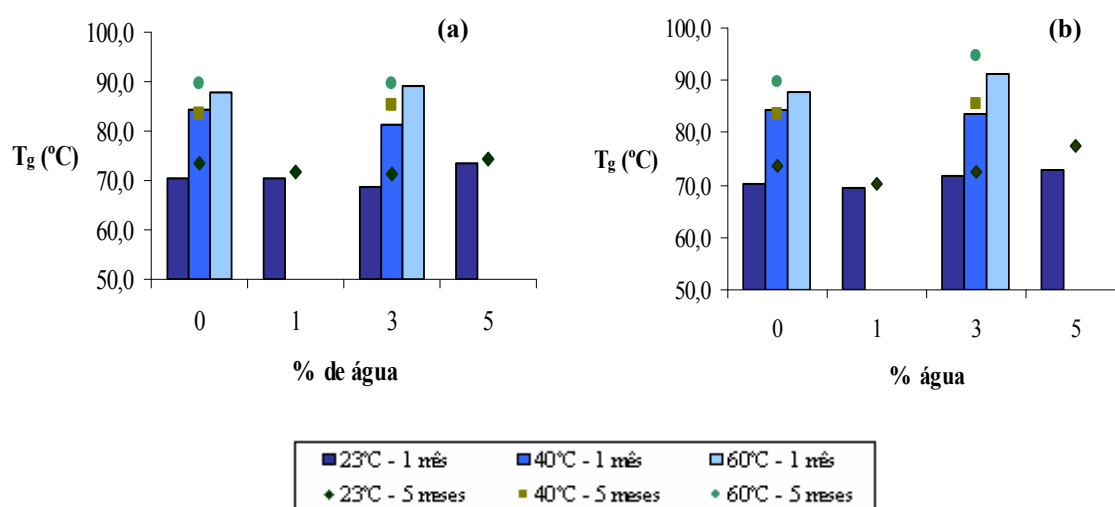


Figura 37: Representação gráfica de T_g ($\tan \delta$) do adesivo A, em função da percentagem de (a) água ; (b) água salgada

A análise dos resultados obtidos em ambas as técnicas utilizadas, permite concluir que à medida que a temperatura de cura aumenta, o valor de T_g também aumenta, tanto nos ensaios com 1 mês como nos ensaios após 5 meses de cura, e tanto nas amostras que continham teores de água destilada como nas amostras com percentagens de água salgada. Verifica-se, ainda, que de um modo geral, após 5 meses de cura os valores de T_g são superiores aos obtidos nos provetes que apenas curaram durante 1 mês, tal como era esperado, visto que os adesivos apresentam nesta altura um maior grau de cura.

A adição de percentagens de água destilada e de água salgada também afecta a temperatura de transição vítrea e o módulo de armazenamento, mas não se obtêm resultados tão lineares. Verifica-se por DMA que os resultados de T_g após 1 mês de cura, nas amostras curadas a 23 °C, apresentam um valor igual tanto nas amostras sem água como nas amostras com 1 % de água destilada. Nas mesmas condições de cura, as amostras com adição de 3 % e de 5 % de água apresentam valores de T_g menores e maiores, respectivamente. Com 5 meses de cura, e a adição de 1 % e 3 % de água destilada apresentam valores inferiores aos obtidos nas amostras sem água, mas a adição de 5 % de água destilada faz com que T_g aumente relativamente a todos os anteriores. Em DSC, apenas se obtiveram resultados nas amostras sem água e com

1 % de água, mas a sua apreciação é similar. Com percentagens de água salgada, à mesma temperatura, observa-se um decaimento de T_g nas amostras com 1 % de sal relativamente às amostras sem água, mas a contínua adição de teores de sal, faz com que T_g aumente, em ambos os períodos de cura.

Aos 40 °C, com 1 mês de cura, tanto a adição de 3 % de água destilada como a de água salgada provoca um decréscimo no valor da temperatura à qual a transição vítrea ocorre e, ao fim de 5 meses, ao contrário do que era esperado, o valor de T_g das amostras sem água é inferior ao dos homólogos com 1 mês. No entanto, com água destilada e com água salgada o valor de T_g é maior. Por DSC, não se obtêm resultados nas amostras com 3 % de água destilada, como já referido anteriormente no ponto 4.1.1.1. Ao contrário do que se verifica em DMA, a água salgada faz com T_g aumente, nos dois períodos de cura, e ao fim de 5 meses já se consegue ter todos os resultados, sendo que por esta técnica os valores obtidos são superiores às das amostras com 1 mês. A presença de água destilada faz igualmente aumentar o valor de T_g .

A 60 °C, por DSC apenas se consegue obter um resultado num dos provetes com 3 % de água salgada com 5 meses de cura. Em DMA, a T_g aumenta tanto com a adição de água destilada como com água salgada nos dois períodos de cura, embora após 5 meses o aumento da T_g com 3 % de água destilada seja apenas ligeiro.

Quando se observam os resultados do módulo de armazenamento, verifica-se que a 23 °C, diminui com a adição de 1 % água destilada, volta a aumentar com 3 % embora não seja superior ao dos provetes sem água e cai bruscamente com 5 %. Após 5 meses de cura, o valor das amostras sem água é inferior às das com 1 mês; nas amostras com água observam-se valores superiores. A presença de água nas amostras provoca uma diminuição do módulo de armazenamento, sendo este facto mais evidente com 5 %. O teor de água de 3 % induz a menor alteração nesta propriedade. Nas amostras com teores de água salgada, observa-se uma diminuição do módulo de armazenamento com a adição de sal, para ambos os períodos de cura, embora após 5 meses, nas amostras sem água e com 3 % de sal se obtenham valores inferiores aos dos homólogos com 1 mês de cura.

Para as amostras que curaram a 40 °C, E' diminui com a adição de 3 % de água destilada e com a adição de água salgada, após 5 meses de cura há a inversão deste comportamento. Contudo, o valor do módulo de armazenamento das amostras sem água e com água salgada diminui com o tempo de cura.

A 60 °C, o módulo de armazenamento das amostras sem água é inferior ao obtido às temperaturas de cura de 23 °C e de 40 °C, em ambos os períodos de cura, nos provetes com 3 % de água destilada e salgada o módulo de armazenamento é superior às das amostras curadas a 23 °C mas inferior às curadas a 40 °C após 1 mês. Após 5 meses, E' nos provetes

com 3 % de água destilada é inferior ao das outras duas temperaturas de cura, no entanto com água salgada o valor de E' é superior. Observa-se ainda que com 1 mês de cura, a presença de água destilada e de água salgada fazem com que E' aumente relativamente às amostras sem água. Porém, ao fim de 5 meses de cura, a presença de água destilada faz diminuir E' , enquanto que a presença de sal provoca um acréscimo nesta propriedade.

A Figura 38 concretiza esquematicamente as observações feitas quanto ao módulo de armazenamento, para o adesivo A.

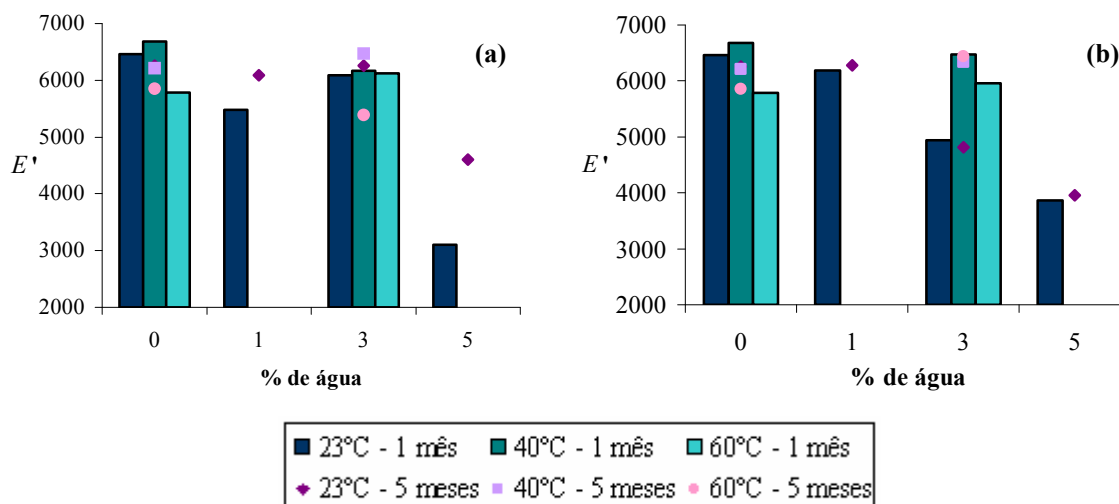


Figura 38: Representação gráfica de E' do adesivo A, em função da percentagem de: (a) água; (b) água salgada

4.1.2. Adesivo B

No adesivo B, por DSC a transição vítrea nem sempre é visível, e quando se observa aparece como o acentuar do declive no início das curvas. Por esta razão, em alguns ensaios não é possível apresentar resultados referentes à transição vítrea e, noutros ensaios como só se obtêm alguns valores, não é possível apresentar os desvios padrão associados. Contudo, todas as curvas evidenciam um pico endotérmico por volta dos 130 °C, que não tem qualquer correspondência nos ensaios realizados por DMA, como se poderá verificar na curva de DMA representada na Figura 40.

4.1.2.1. Resultados do pico endotérmico

As curvas de DSC destes provetes após 1 mês de cura, são todas semelhantes; a zona relativa à transição vítrea aparece no início da curva quase imperceptível e, um outro pico endotérmico, sempre bem definido aparece por volta dos 130 °C – Figura 39 (a). Após 5

meses de cura, as curvas de DSC são idênticas às dos provetes com 1 mês de cura, como se pode ver na Figura 39 (b).

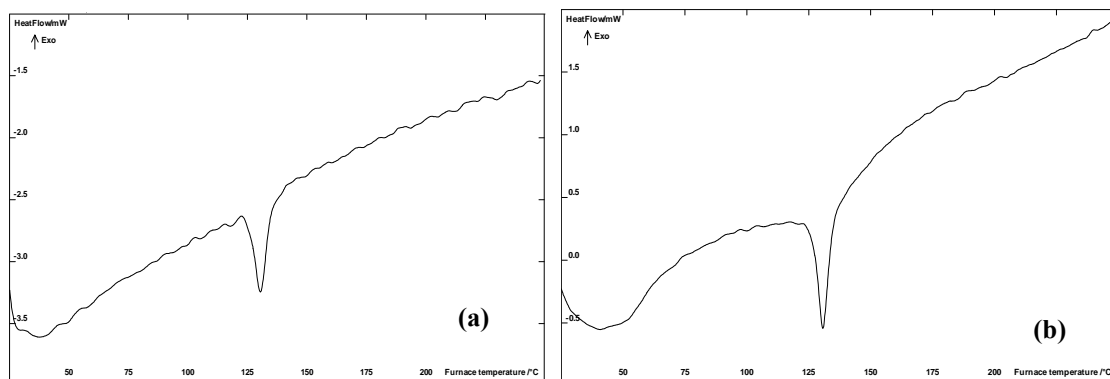


Figura 39: Curvas de DSC do adesivo B: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Como já referido, em todos os provetes do adesivo B, há um pico endotérmico à temperatura de 130°C, tal como se vê na Figura 39. Os valores médios e os desvios padrão associados ao pico (T_p) estão apresentados na Tabela 11 tanto para os provetes com água destilada como para os provetes com água salgada (os valores individuais para cada provete encontram-se no Anexo I – Tabela I.6). A análise destes resultados permite verificar que a variação do valor da temperatura a que se observa este pico entre os diferentes provetes, às diferentes condições de cura, é mínima. O valor médio de temperatura a que este pico ocorre, para todos os provetes ensaiados é de 130,6 °C, com um desvio padrão de 0,2.

Tabela 11: Valores do pico endotérmico, das curvas de DSC, do adesivo B

Água destilada					Água salgada				
Provete	Tempo de cura	T_p (°C)	Tempo de cura	T_p (°C)	Provete	Tempo de cura	T_p (°C)	Tempo de cura	T_p (°C)
B – I	1 mês	130,6±0,1	5 meses	131,0±0,2	B – I	1 mês	130,6±0,1	5 meses	131,0±0,2
B – II		130,3±0,2		130,5±0,4	B – IX		130,7±0,4		130,6±0,1
B – III		131,0±0,4		130,8±0,2	B – X		130,9±0,1		130,9±0,1
B – IV		130,4±0,2		130,7±0,2	B – XI		130,8±0,2		130,9±0,2
B – V		130,7±0,6		130,4±0,3	B – VII		130,7±0,4		130,4±0,2
B – VI		130,6±0,5		130,7±0,5	B – XII		130,6±0,5		130,8±0,2
B – VII		130,7±0,4		130,4±0,2	B – V		130,7±0,6		130,4±0,3
B – VIII		130,2±0,5		130,1±0,1	B – XIII		130,8±0,2		130,5±0,4

4.1.2.2. Água destilada

Dos provetes com água destilada que curaram a 23 °C, em DSC, só se obtiveram alguns valores. Em DMA obtiveram-se todos os valores, nos dois os períodos de cura. Os resultados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – I	1	/	47,8 ± 2,9	38,0 ± 3,1	1808 ± 37
	5	/	51,8 ± 0,6	42,0 ± 0,7	2157 ± 85
B – II	1	/	47,8 ± 1,4	40,0 ± 0,7	1749 ± 104
	5	30,3 ± 4,8	52,0 ± 0,2	42,7 ± 0,8	2314 ± 156
B – III	1	27,5**	47,2 ± 0,6	43,0 ± 0,9	1475 ± 95
	5	27,3 ± 10,3	54,0 ± 1,2	43,2 ± 0,7	2304 ± 200
B – IV	1	27,4**	47,1 ± 0,2	44,0 ± 0,4	1564 ± 48
	5	/	57,6 ± 0,4	44,9 ± 0,8	2936 ± 151

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

** Valor retirado de um único provete

Para a cura que ocorreu a 40 °C, por DMA obtiveram-se todos os valores e, em DSC apenas se obtiveram alguns, em ambos os períodos, como se mostra na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 40 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – VII	1	28,3*	58,4 ± 0,2	45,5 ± 0,4	3188 ± 236
	5	27,7*	56,2 ± 1,0	45,3 ± 0,7	3041 ± 358
B – VIII	1	28,7 ± 1,8	59,6 ± 0,8	46,3 ± 0,7	3339 ± 97
	5	27,4*	59,1 ± 0,4	46,2 ± 0,5	3375 ± 96

* Valor retirado de um único provete

Para os provetes com água destilada que curaram a 60 °C, conseguiram-se obter todos os valores em DMA e, em DSC, só se obtiveram alguns valores de T_g , como se mostra na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água destilada a 60 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – V	1	36,3*	70,3 ± 1,0	55,5 ± 0,7	3970 ± 134
	5	28,1*	69,9 ± 0,5	55,8 ± 0,8	4557 ± 98
B – VI	1	29,4*	71,2 ± 0,8	55,3 ± 0,4	4023 ± 160
	5	33,6 ± 7,4	70,4 ± 0,4	56,0 ± 0,3	4818 ± 375

* Valor retirado de um único provete

4.1.2.3. Água salgada

Tal como aconteceu com a água destilada na caracterização por DSC, com água salgada e cura a 23 °C só se obtiveram alguns resultados; para além disso, o pico aos 130 °C continua a aparecer. Os resultados das duas técnicas estão sumariados na Tabela 15. A Figura 40 mostra as curvas de DMA dos provetes com 1 % de água salgada.

Tabela 15: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – I	1	/	47,8 ± 2,9	38,0 ± 3,1	1808 ± 37
	5	/	51,8 ± 0,6	42,0 ± 0,7	2157 ± 85
B – IX	1	36,1**	50,0 ± 1,0	42,4 ± 0,2	1859 ± 157
	5	26,6 ± 2,0	50,4 ± 0,6	42,4 ± 0,8	2248 ± 31
B – X	1	28,8**	49,9 ± 1,7	43,5 ± 1,1	1631 ± 124
	5	28,1 ± 0,4	51,9 ± 0,5	42,9 ± 0,5	2190 ± 153
B – XI	1	/	50,3 ± 0,3	45,5 ± 3,9	1331 ± 70
	5	29,5**	53,7 ± 1,3	42,9 ± 0,3	1921 ± 126

* Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

** Valor retirado de um único provete

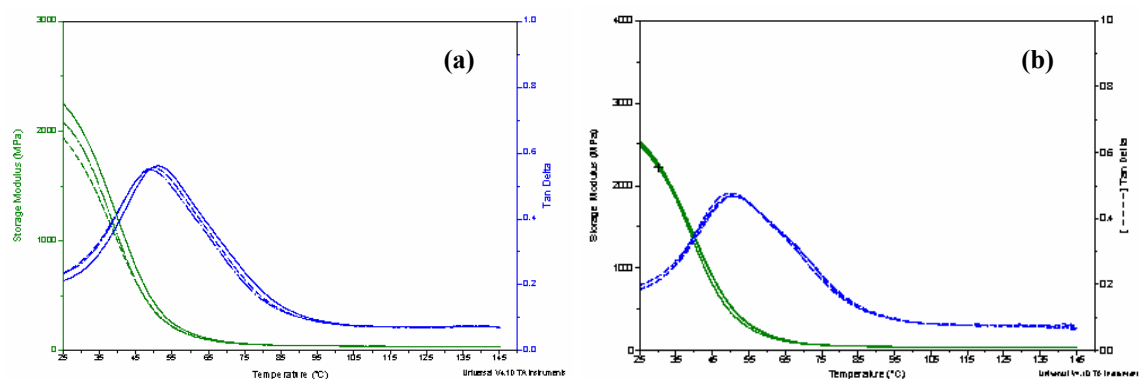


Figura 40: Curvas de DMA dos provetes do adesivo B – IX : (a) 1 mês; (b) 5 meses

Os provetes com teores de água salgada, curados a 40 °C, foram analisados com sucesso por DMA. Por DSC nem sempre foi possível determinar T_g . Os resultados obtidos com ambas as técnicas encontram-se na Tabela 16.

Tal como aconteceu a 40 °C, também nos provetes com sal que curaram a 60 °C, foi possível determinar T_g por DMA; por DSC obtiveram-se apenas resultados em algumas amostras. Os resultados obtidos com ambas as técnicas encontram-se na Tabela 17.

Tabela 16: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 40 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – VII	1	28,3*	58,4 ± 0,2	45,5 ± 0,4	3188 ± 236
	5	27,7*	56,2 ± 1,0	45,3 ± 0,7	3041 ± 358
B – XII	1	39,8*	61,6 ± 0,4	47,6 ± 0,6	3159 ± 81
	5	26,8 ± 2,4	60,1 ± 0,5	47,3 ± 1,0	3093 ± 194

* Valor retirado de um único provete

Tabela 17: Resultados de DSC e DMA, do adesivo B, com água salgada a 60 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
B – V	1	36,3*	70,3 ± 1,0	55,5 ± 0,7	3970 ± 134
	5	28,1*	69,9 ± 0,8	55,8 ± 0,8	4557 ± 98
B – XIII	1	30,9*	71,6 ± 0,6	55,6 ± 0,1	3872 ± 274
	5	24,6 ± 1,2	72,5 ± 1,1	56,7 ± 1,2	4184 ± 65

* Valor retirado de um único provete

4.1.2.4. Discussão dos resultados de análise térmica

No adesivo B, a análise dos resultados da temperatura de transição vítrea, é efectuada a partir dos valores obtidos através do pico de $\tan \delta$, por DMA (Figura 41), visto que em DSC apenas se obtiveram alguns valores de T_g , e que apresentam variações incertas, o que leva a supor que a depressão no início das curvas, de onde se retiraram os valores, não correspondem a T_g , mas deverão ser interferências da linha de base. Até porque se se compararem com as curvas dos adesivos A e C, verifica-se que algumas também apresentam essa depressão.

Quando se analisam os resultados de DMA, verifica-se que à medida que se aumenta a temperatura à qual as amostras curaram, tanto a temperatura de transição vítrea como o módulo de armazenamento, aumentam.

Verifica-se, também, que nos ensaios realizados às amostras que curaram durante 1 mês, os valores de T_g são sempre superiores nas amostras com percentagens de água salgada, em relação aos mesmos teores de água destilada.

Numa análise mais pormenorizada, observa-se que a 23 °C, após 1 mês de cura, a adição das percentagens de água destilada, induzem uma ligeira diminuição no valor de T_g . Contudo, a adição de água salgada tem um efeito contrário, embora o valor de T_g , entre as amostras com

teores de sal, seja quase igual. Nos ensaios, após 5 meses de cura, e porque as amostras estão mais curadas, obtêm-se valores de T_g superiores aos obtidos nas amostras com 1 mês. Nas amostras com teores de água destilada, verifica-se uma inversão de comportamento, observando-se que T_g apresenta valores superiores para as amostras com mais quantidade de água destilada. Com a água salgada, T_g diminui ligeiramente na amostra de 1 %, voltando a aumentar a partir de 3 % de sal.

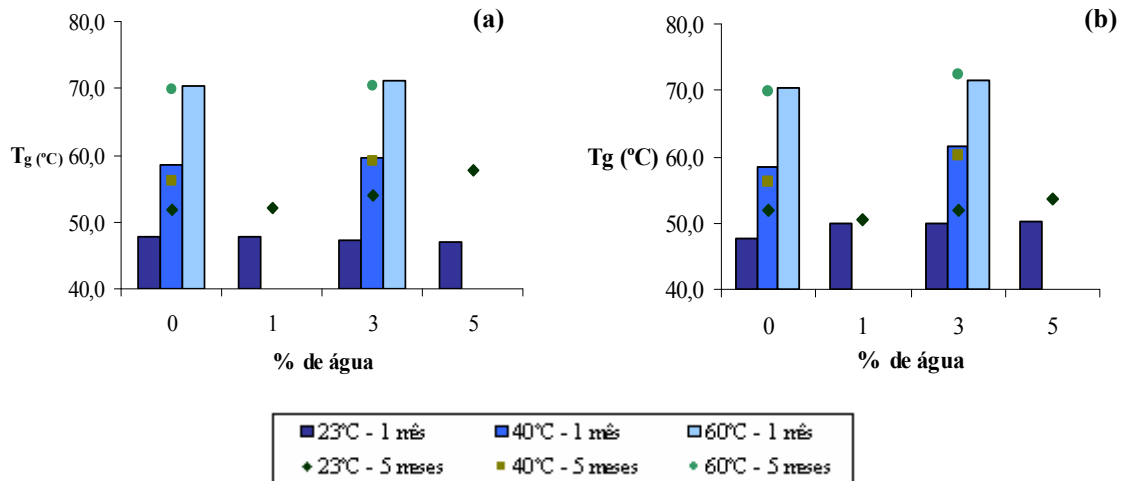


Figura 41: Representação gráfica de T_g (pelo $\tan \delta$) do adesivo B, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada

Nas amostras que curaram a 40 °C e nas que curaram a 60 °C, verifica-se que tanto a presença de água destilada como a presença de água salgada favorecem a temperatura de transição vítrea, em ambos os períodos de cura. Contudo, os valores obtidos aos 5 meses de cura são inferiores aos das amostras homólogas, com 1 mês de cura, com a exceção das amostras com teores de 3 % de água salgada e que curaram a 60 °C.

Na Figura 42, apresenta-se a representação gráfica do módulo de armazenamento em função da percentagem de água destilada e da água salgada, para as diferentes temperaturas, em ambos os períodos de cura.

No módulo de armazenamento, na cura que decorreu a 23 °C, verifica-se que a introdução de teores de água destilada fazem com que esta propriedade diminua de intensidade, sendo mais notória aos 3 % de água. Nas amostras com teores de água salgada, E' aumenta para 1 % de sal, mas diminui com a contínua adição de água salgada. Nos ensaios realizados após 5 meses de cura, obtêm-se em todas as amostras valores de E' superiores aos obtidos nas amostras com 1 mês de cura. Verifica-se, também, que a adição de água destilada provoca um acréscimo no valor do módulo, e que com a adição de água salgada o adesivo apresenta um comportamento semelhante ao observado com 1 mês de cura.

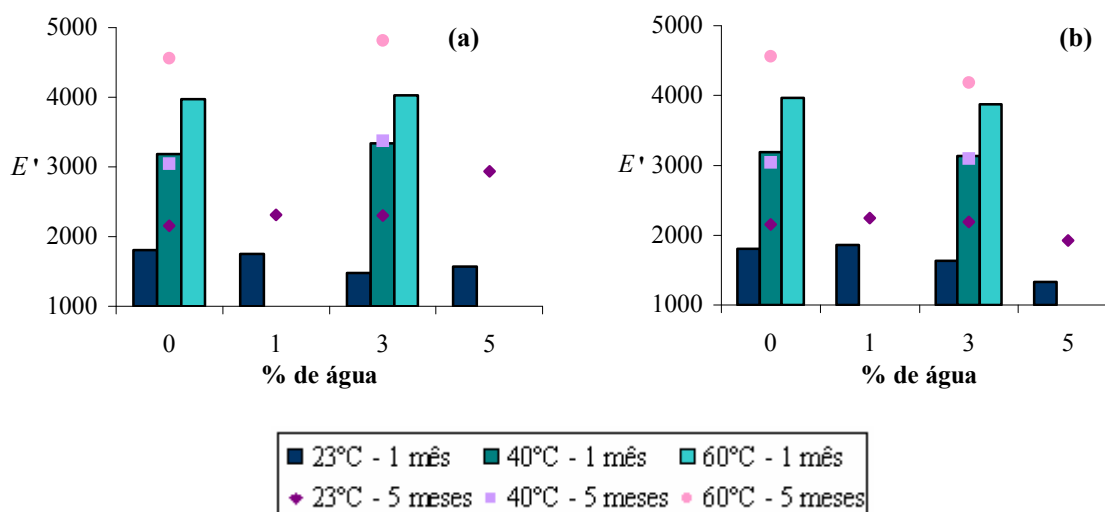


Figura 42: Representação gráfica de E' do adesivo B, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada

Para as amostras que curaram a 40 °C, o módulo de armazenamento aumenta com a adição de água destilada, contudo diminui com a adição de água salgada. Porém, ao fim de 5 meses de cura, a presença de água destilada ou de água salgada provocam um aumento no módulo de armazenamento, embora apenas a amostra com 3 % de água destilada apresente um valor superior relativamente à mesma amostra com 1 mês de cura.

A 60 °C, observa-se que nas amostras com água destilada se obtêm valores superiores de E' , em ambos os períodos de cura, e nas amostras com água salgada verifica-se o contrário, o sal provoca um decréscimo no valor de E' . Contudo, aos 5 meses de cura, todos os valores de E' são superiores aos valores homólogos obtidos ao fim de 1 mês de cura.

4.1.3. Adesivo C

4.1.3.1. Água destilada

No adesivo C, conseguiram-se obter todos os valores correspondentes à transição vítrea. Assim, para os provetes com água destilada que curaram a 23 °C, durante 1 mês e durante 5 meses, os resultados de DSC e de DMA encontram-se na Tabela 18. A Figura 43 mostra as curvas de DSC dos respectivos provetes.

Para os provetes com água destilada que curaram a 40 °C, obtiveram-se, também, todos os resultados. A Tabela 19 mostra os resultados de DSC e de DMA. Na Figura 44 estão representadas as curvas de DSC e, na Figura 45, as curvas de DMA referentes aos provetes com 3 % de água destilada.

Tabela 18: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
C – I	1	55,1 ± 0,2	67,7 ± 0,7	60,1 ± 0,7	4552 ± 34
	5	60,4 ± 0,4	75,2 ± 0,5	67,7 ± 0,4	4619 ± 86
C – II	1	55,5 ± 0,1	68,2 ± 0,6	60,3 ± 0,8	3910 ± 120
	5	61,3 ± 0,9	70,6 ± 0,4	63,3 ± 0,8	4007 ± 138
C – III	1	54,3 ± 0,4	66,5 ± 0,3	58,7 ± 0,1	3239 ± 120
	5	61,0 ± 0,6	71,1 ± 0,2	63,5 ± 0,0	3274 ± 171
C – IV	1	53,5 ± 1,1	68,3 ± 1,6	60,5 ± 1,7	2334 ± 59
	5	62,9 ± 1,1	71,2 ± 0,9	64,2 ± 0,9	2456 ± 85

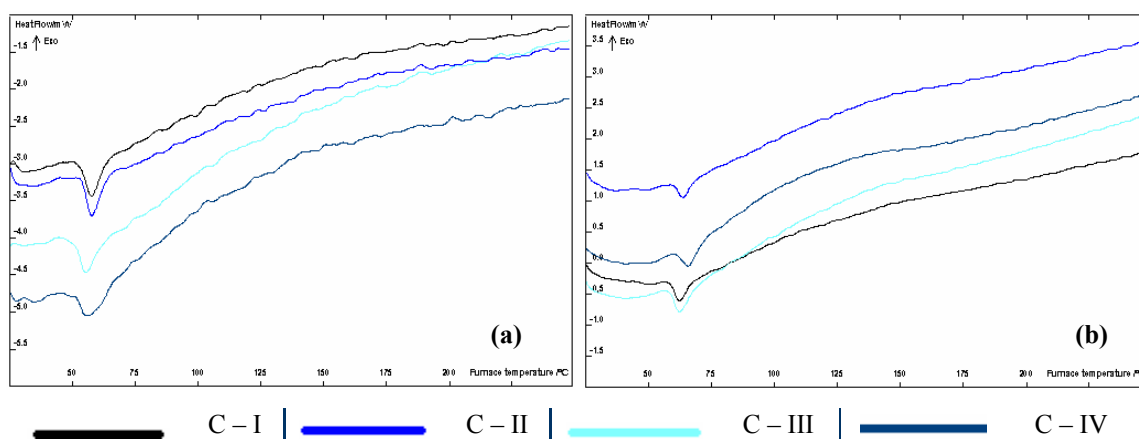


Figura 43: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 19: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 40°C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
C – VII	1	73,7 ± 0,2	87,2 ± 0,4	80,7 ± 0,4	4816 ± 147
	5	78,0 ± 0,3	86,7 ± 0,6	80,2 ± 0,6	4707 ± 276
C – VIII	1	74,7 ± 0,2	89,6 ± 1,0	82,3 ± 1,0	3564 ± 147
	5	80,4 ± 1,5	93,4 ± 0,2	86,4 ± 0,5	3748 ± 80

Nos provetes que curaram à temperatura de 60 °C, também se obtiveram todos os resultados em DSC e em DMA (Tabela 20), em ambos os períodos de cura. A Figura 46 mostra as curvas respectivas de DSC.

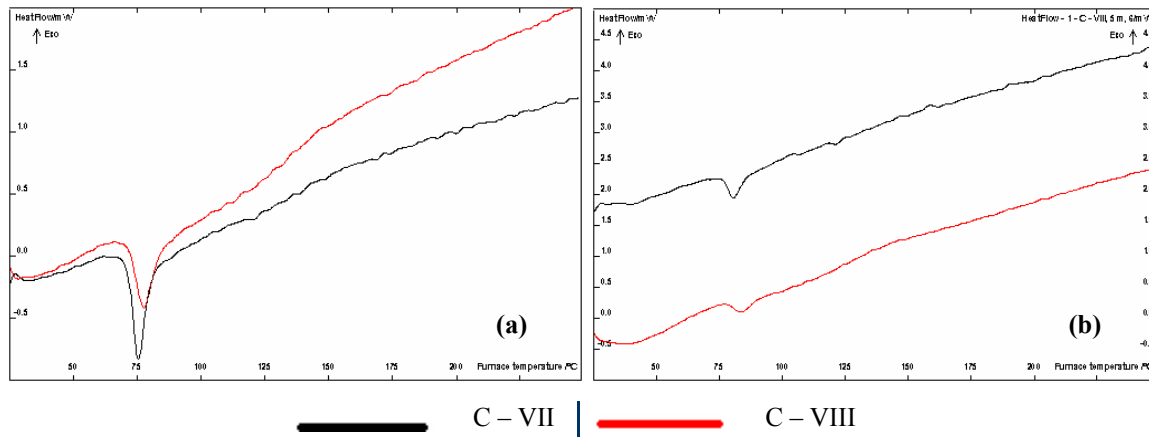


Figura 44: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

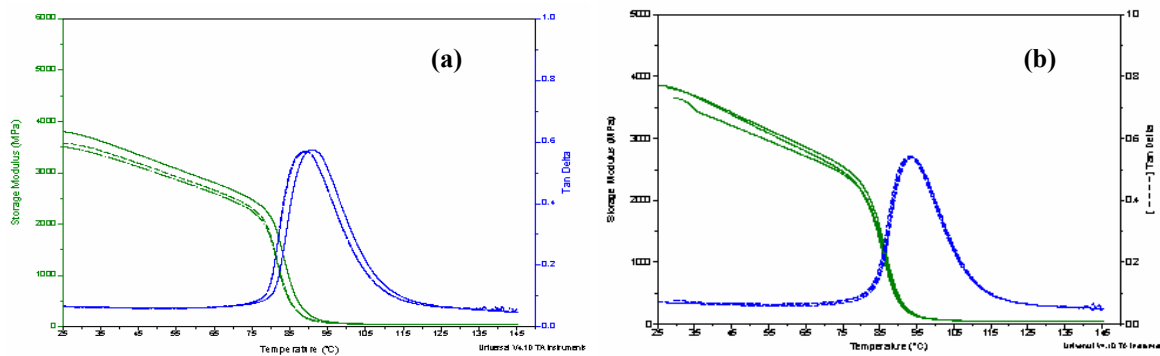


Figura 45: Curvas de DMA dos provetes do adesivo C – VIII: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 20: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água destilada a 60 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*		DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)	
			$\tan \delta$	E'		
C – V	1	$90,5 \pm 1,4$	$106,7 \pm 0,2$	$100,4 \pm 0,2$	4630 ± 235	
	5	$92,2 \pm 0,7$	$104,2 \pm 0,9$	$97,6 \pm 1,3$	4861 ± 102	
C – VI	1	$93,2 \pm 0,3$	$110,6 \pm 0,4$	$103,5 \pm 0,2$	4638 ± 96	
	5	$96,0 \pm 0,5$	$108,2 \pm 0,3$	$100,7 \pm 0,4$	4309 ± 371	

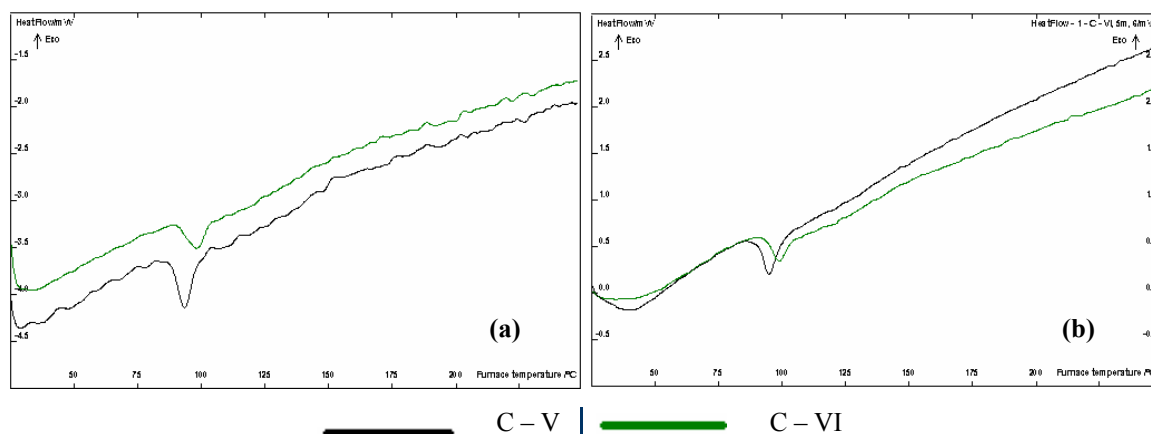


Figura 46: Curvas de DSC do adesivo C, com água destilada a 60 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

4.1.3.2. Água salgada

Nos provetes com os vários teores de água salgada, também se obtiveram todos os valores da transição vítrea, em todas as condições a que foram submetidos. Os resultados para os provetes que curaram a 23 °C, encontram-se na Tabela 21 e, as respectivas curvas de DSC na Figura 47.

Tabela 21: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC*	DMA		
		T_g (°C)	T_g (°C)		$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
			$\tan \delta$	E'	
C – I	1	55,1 ± 0,2	67,7 ± 0,7	60,1 ± 0,7	4552 ± 34
	5	60,4 ± 0,4	75,2 ± 0,5	67,7 ± 0,4	4619 ± 86
C – IX	1	55,9 ± 0,5	70,3 ± 1,0	62,3 ± 0,7	4081 ± 155
	5	61,0 ± 0,8	71,8 ± 1,0	64,4 ± 1,3	3706 ± 227
C – X	1	54,8 ± 1,3	69,2 ± 1,2	61,6 ± 1,2	3385 ± 57
	5	61,1 ± 0,6	74,3 ± 1,0	66,9 ± 0,7	3609 ± 50
C – XI	1	57,8 ± 1,1	71,5 ± 1,5	63,8 ± 1,5	2243 ± 52
	5	62,3 ± 0,8	73,6 ± 0,5	66,8 ± 0,3	2254 ± 135

Para os provetes que curaram durante 1 mês e durante 5 meses, à temperatura de 40 °C, as curvas de DSC estão representadas na Figura 48 e, os valores da temperatura de transição vítrea retirados por DSC e por DMA, encontram-se na Tabela 22.

E, para os provetes após 1 mês e 5 meses de cura a 60 °C com água salgada apresentam-se os resultados de DSC e de DMA na Tabela 23, com as respectivas curvas de DSC na Figura 49.

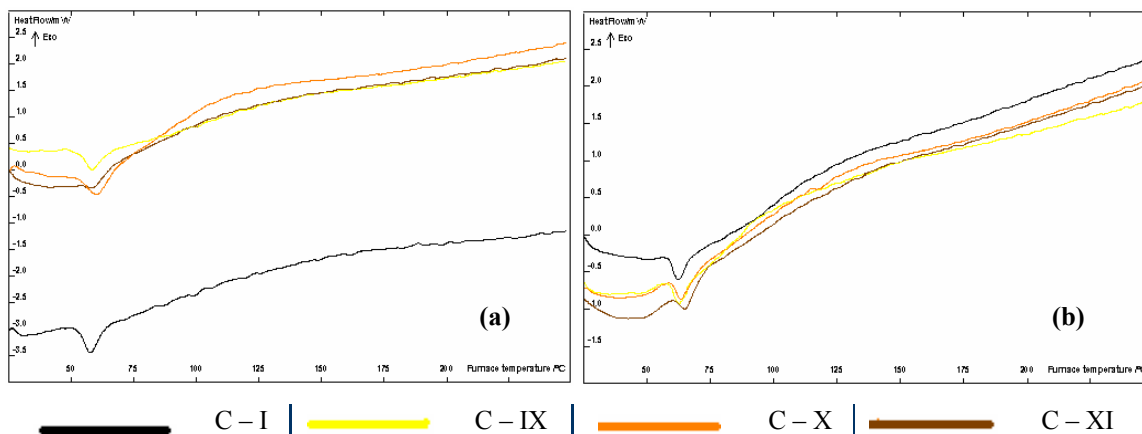


Figura 47: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 23 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 22: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 40 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC		DMA	
		T_g (°C)	T_g (°C) ($\tan \delta$)	T_g (°C) (E')	E' (MPa)
C – VII	1	73,7 ± 0,2	87,2 ± 0,4	80,7 ± 0,4	4816 ± 147
	5	78,0 ± 0,3	86,7 ± 0,6	80,2 ± 0,6	4707 ± 276
C – XII	1	74,7 ± 1,4	91,5 ± 1,5	84,2 ± 1,5	3785 ± 40
	5	79,5 ± 0,9	94,0 ± 0,4	87,0 ± 0,7	4082 ± 176

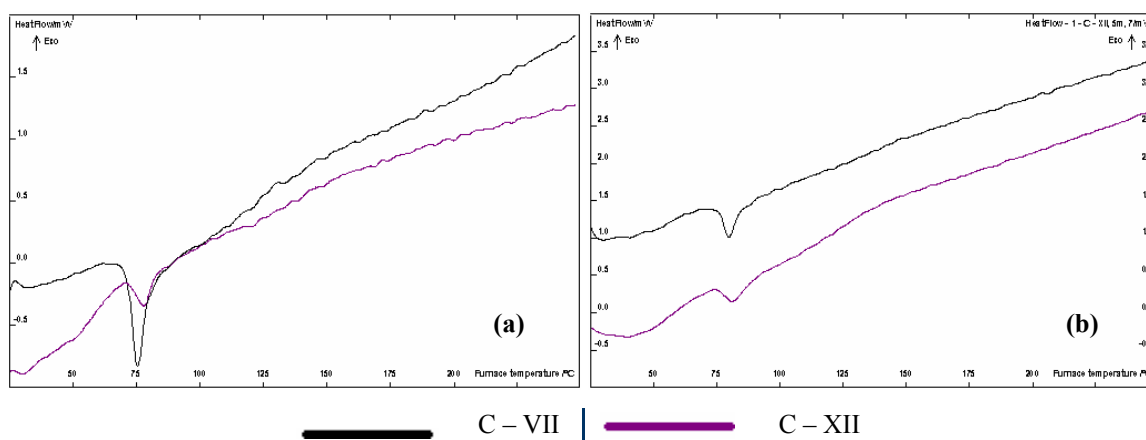


Figura 48: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 40 °C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

Tabela 23: Resultados de DSC e DMA, do adesivo C, com água salgada a 60 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC		DMA	
		T_g (°C)	T_g (°C) ($\tan \delta$)	T_g (°C) (E')	E' (MPa)
C – V	1	90,5 ± 1,4	106,7 ± 0,2	100,4 ± 0,2	4630 ± 235
	5	92,2 ± 0,7	104,2 ± 0,9	97,6 ± 1,3	4861 ± 102
C – XIII	1	95,2 ± 1,9	113,4 ± 1,0	105,9 ± 0,9	4498 ± 195
	5	97,4 ± 1,4	114,3 ± 1,3	106,7 ± 1,1	4633 ± 1

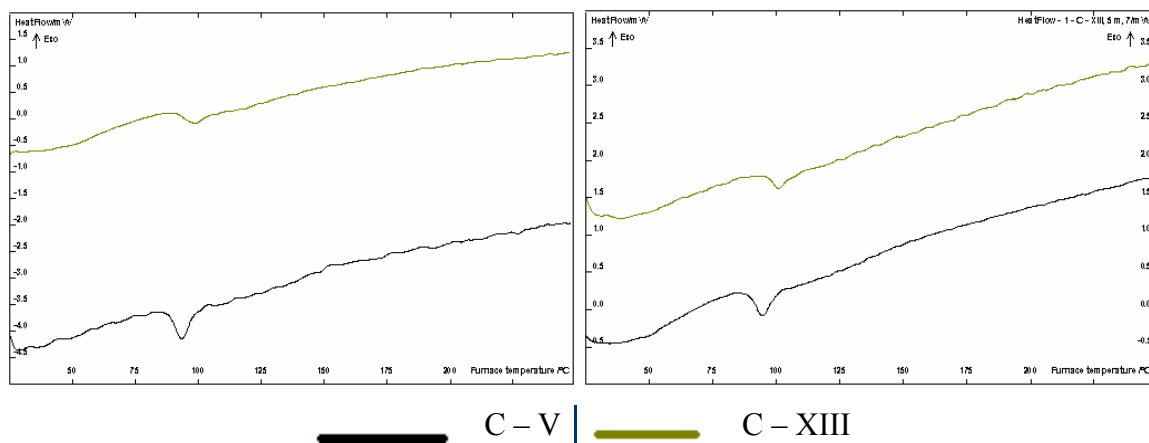


Figura 49: Curvas de DSC do adesivo C, com água salgada a 60°C: (a) 1 mês; (b) 5 meses

4.1.3.3. Discussão dos resultados de análise térmica

No adesivo C, foi possível a determinação dos valores da temperatura de transição vítrea pelas duas técnicas utilizadas. Constatando-se que os valores obtidos para T_g por DSC são cerca de 15 °C abaixo dos retirados pelo pico de $\tan \delta$, por DMA. Contudo, as apreciações dos resultados são, de um modo geral, análogas e, portanto, a representação gráfica de T_g em função das percentagens de água apresentada, para este adesivo, é feita através dos resultados de DSC (Figura 50).

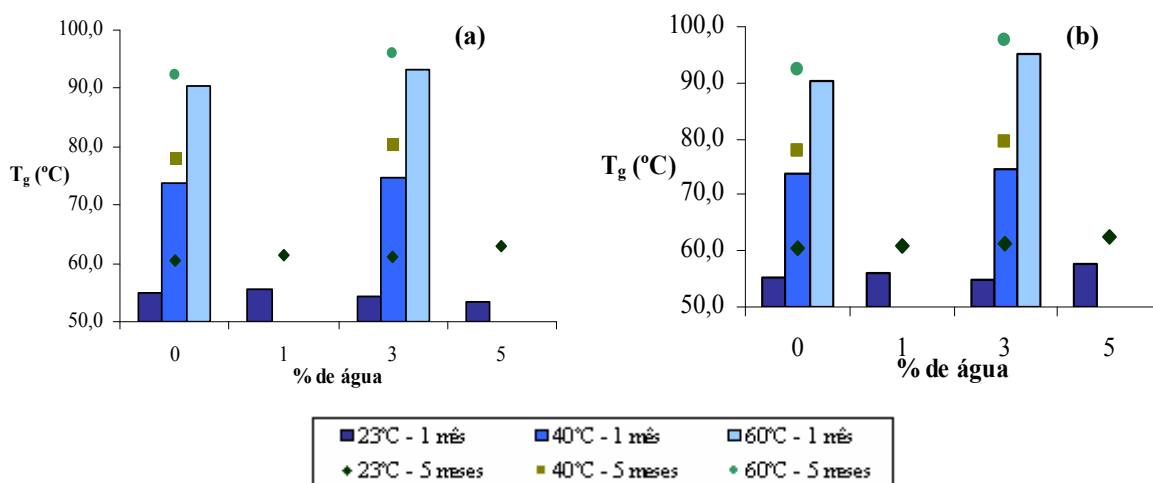


Figura 50: Representação gráfica de T_g , (por DSC) do adesivo C, em função da percentagem de água: (a) água; (b) água salgada

A Figura 51 é a representação gráfica do módulo de armazenamento em função das percentagens de água introduzidas nas amostras.

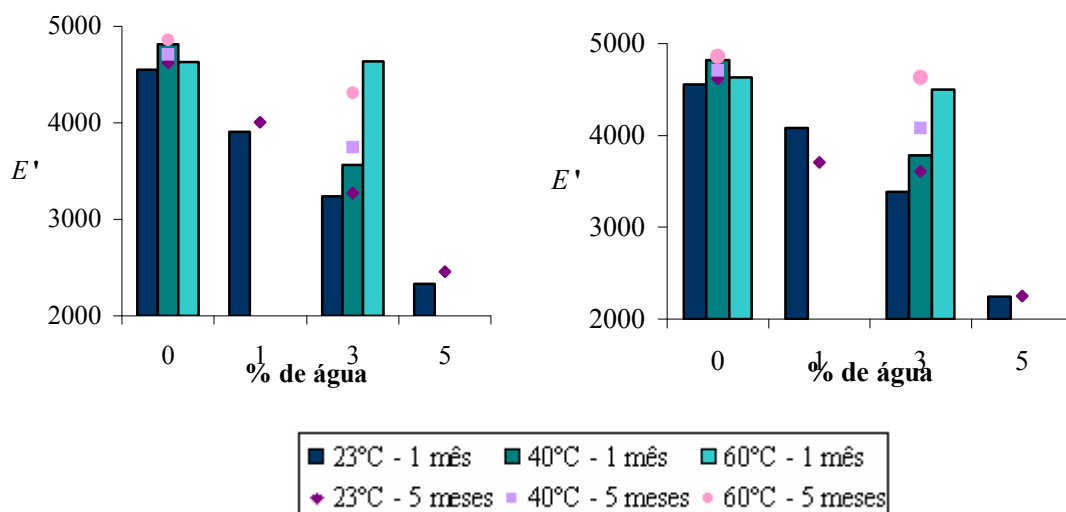


Figura 51: Representação gráfica de E' do adesivo C, em função da percentagem de: (a) água; (b) água salgada

Verifica-se, em ambas as técnicas, tal como acontecera também nos adesivos A e B, que sempre que a temperatura de cura aumenta, o valor de T_g obtido é maior. Em DSC, observa-se ainda, que ao fim de 5 meses de cura, os valores de T_g são sempre superiores aos obtidos nas amostras homólogas com 1 mês de cura. Tal facto, não é verificável em DMA.

Na análise dos resultados verifica-se que quando a cura ocorre a 23 °C, a T_g aumenta ligeiramente com a adição de 1 % de água destilada e diminui com a adição de 3 % de água. Contudo, aos 5 % de água destilada, observam-se comportamentos diferentes, em DSC, T_g continua a diminuir, enquanto que em DMA, pelo contrário, aumenta. Com 5 meses de cura, as técnicas mostram comportamentos inversos. Assim, enquanto que com 1 % de água destilada, em DSC se verifica um aumento da T_g em DMA há um decréscimo; com a adição de 3 % de água T_g diminui por DSC, mas aumenta nos ensaios de DMA; e nas amostras com 5 %, em DSC o valor de T_g aumenta, porém o valor obtido por DMA é mantido relativamente ao valor da amostra de 3 % de água.

Nas amostras em que se introduziram teores de água salgada, há já uniformidade dos valores das duas técnicas. Verifica-se, então, que T_g aumenta com 1 % de sal, diminui com 3 % de sal e volta a aumentar com 5 %. Nos ensaios efectuados após 5 meses de cura, constata-se que há novamente discrepâncias entre as duas técnicas, em DSC observa-se que T_g aumenta, embora muito ligeiramente, com a contínua adição de água salgada, enquanto que em DMA varia de forma inversa à observada com 1 mês de cura.

Para as amostras que curaram a 40 °C, verifica-se pelas duas técnicas, que T_g aumenta com a adição de água destilada e de água salgada, em ambos os períodos de cura. A única diferença é que nas amostras sem água, por DMA, o valor de T_g diminui ligeiramente com o tempo,

enquanto que por DSC se verifica o aumento, como seria espectável pelo facto do adesivo se apresentar mais curado.

Tal como nas amostras de 40 °C, a T_g das amostras com teores de água destilada e com água salgada, a 60 °C, são maiores relativamente à T_g das amostras sem água em ambas as técnicas e, nos dois períodos de cura. Também, a esta temperatura, verifica-se que em DMA, os valores de T_g diminuem ao longo do tempo para as amostras sem água e com 3 % de água destilada.

No módulo de armazenamento, a adição de quantidades de água destilada e de água salgada provocam efeitos similares nesta propriedade.

Assim, na cura realizada a 23 °C, à medida que se adiciona água ou sal, o valor de E' diminui em ambos os períodos de cura, sendo que esta diminuição atinge cerca de 50 % na amostra com 5 % de água na sua composição. Verifica-se ainda, que o valor do módulo aumenta com o tempo, com excepção para a amostra com 1 % de água salgada.

Para as amostras que curaram a 40 °C, verifica-se, mais uma vez que E' diminui com a adição de água destilada e de água salgada, nos dois períodos de cura. No entanto, enquanto que o módulo das amostras sem água diminui com o tempo, este aumenta ao longo do tempo de cura nas amostras com quantidades de água ou de sal.

Aos 60 °C, ao contrário do que era esperado, o valor do módulo, após 1 mês de cura, nas amostras sem água, diminui relativamente às mesmas amostras de 40 °C, e aumenta com a adição de 3 % de água destilada. No entanto, como espectável, o módulo diminui com a introdução de 3 % de água salgada. Após 5 meses de cura, o módulo volta a ter o comportamento esperado, assim é superior aos obtidos às temperaturas de 23 °C e de 40 °C, aumenta com o tempo e diminui com a adição de quantidades de água destilada e de água salgada.

A análise destes resultados permite concluir que a presença tanto de água destilada como de água salgada, não favorecem as propriedades mecânicas deste adesivo.

Para o adesivo C, efectuou-se ainda um ensaio a 23 °C, em que se adicionou 8 % de água salgada, contudo apenas se analisou esta amostra após curar durante 1 mês, na qual se verificou que por DSC o valor de T_g volta a diminuir, mas por DMA aumenta. O valor do módulo de armazenamento diminui bastante, como se pode verificar pelas Tabela 24. Comprova-se, mais uma vez que a quantidade de água afecta negativamente nas propriedades mecânicas.

Tabela 24: Resultados de DSC e DMA do adesivo C, com 8 % de água salgada a 23 °C

Moldagem	Tempo de cura (meses)	DSC		DMA	
		T_g (°C)	T_g (°C) ($\tan \delta$)	T_g (°C) (E')	E' (MPa)
C - XIV	1	57,1 ± 0,3	72,9 ± 0,6	62,9 ± 1,0	1972 ± 190

4.2. Resultados dos ensaios da cura

O estudo dinâmico da cura dos adesivos consistiu em realizar-se dois varrimentos por DSC, que foram efectuados dos 20 °C aos 250 °C a uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera inerte de azoto e, ensaiaram-se dois provetes para cada resina. Imediatamente após se misturarem os componentes I e II, pesaram-se 30 mg da mistura, já no cadinho e, fizeram-se os varrimentos. Entre a mistura, a pesagem e o início do primeiro varrimento tentou-se demorar o menor tempo possível para que o adesivo não começasse a curar.

Assim, para o adesivo A pesaram-se 9 g do componente I e 3 g do componente II, para o adesivo B pesaram-se 8 g do componente I e 4 g do componente II e, para o adesivo C do componente I pesou-se 7,6 g e do componente II 2,4 g.

No provete 1, do adesivo A não aparece nenhuma alteração endotérmica na linha de base relativa à transição vítrea em nenhum dos varrimentos, mas em ambos há o aparecimento de um pico exotérmico relativo à cura, embora no segundo seja mais ligeiro como se pode ver na Figura 52(a). Por esta razão, no provete 2, fizeram-se quatro varrimentos e, também, em nenhum deles apareceu a alteração endotérmica da curva relativa à transição vítrea, mas todos eles apresentam o pico exotérmico relativo à cura, embora a partir do 2º varrimento seja um pico muito mais pequeno - Figura 52(b).

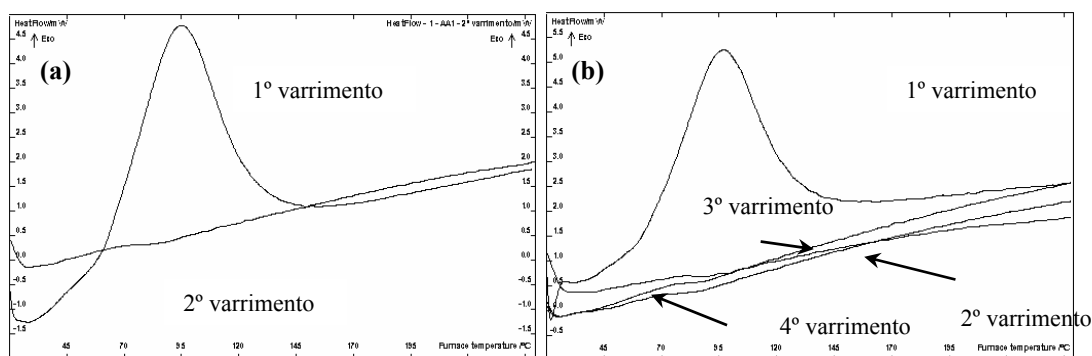


Figura 52: Curvas de DSC da cura do adesivo A: (a) provete 1, (b) provete 2

O facto de não se observarem alterações endotérmicas na linha de base que se possam relacionar com a temperatura de transição vítrea, nem mesmo quando se efectuam quatro varrimentos na mesma amostra, evidencia que esta resina tem um tempo de cura muito longo.

Os picos exotérmicos obtidos correspondem à energia libertada pelo adesivo para que a cura da amostra ocorra. Através dos varrimentos pôde-se estimar a energia gasta durante a cura, tendo-se obtido valores de entalpia de 65,1 /g para o provete 1 e, de 59,6 /g no provete 2.

A perda de massa foi de 0,5 em ambos os provetes, o que é um valor baixo.

Dos varrimentos efectuados ao adesivo B, em ambos os provetes, não foi possível obter nenhuma variação da curva correspondente à temperatura de transição vítrea, contudo, obteve-se, tal como aconteceu em todos os ensaios das diferentes condições de moldagem, um pico endotérmico, sendo que aparece em ambos os varrimentos dos dois provetes, como se pode observar na Figura 53 e pelos valores que se encontram expressos na Tabela 25.

Tabela 25: Resultados da cura do adesivo B

		Provete	T_{IP} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)
Adesivo B	1	1º Varrimento	124,8	128,8	132,6
		2º Varrimento	128,5	132,7	136,4
	Média		126,7	130,8	134,5
	Desvio Padrão		2,6	2,8	2,7
	2	1º Varrimento	125,2	129,4	133,4
		2º Varrimento	128,7	132,8	137,0
	Média		127,0	131,1	135,2
	Desvio Padrão		2,5	2,4	2,5
	Média Total		126,8	130,9	134,9
	Desvio Padrão		0,2	0,2	0,5

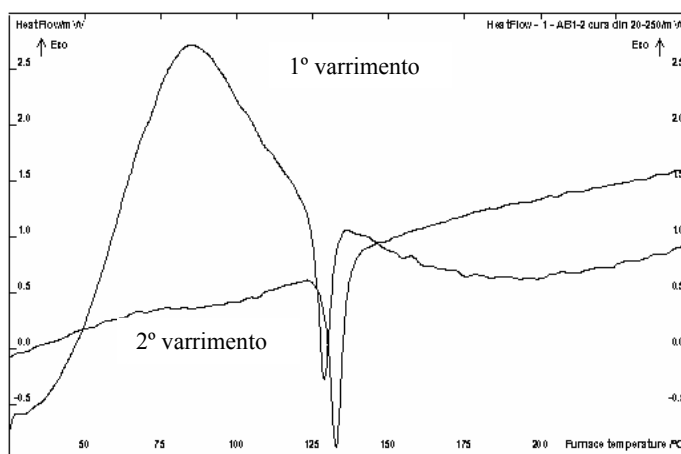


Figura 53: Curvas de DSC dos dois varrimentos da cura do adesivo B

Assim, no primeiro varrimento obtêm-se dois picos, um pico exotérmico e um pico endotérmico. Visto que este varrimento da resina foi efectuado logo após a junção dos componentes, o pico exotérmico corresponde à cura da resina. No segundo varrimento, como

o adesivo já está curado, apenas se obtém o pico endotérmico. Isto acontece em ambos os provetes ensaiados. Os valores de entalpia obtidos foram de 42,6 J/g e de 42,3 J/g nos dois provetes, respectivamente.

Em ambos os ensaios observou-se uma elevada perda de massa, respectivamente de 1,8 mg e de 0,9 g.

No adesivo C, nos ensaios de cura realizados aos dois provetes, como se pode ver na Figura 54 e na Tabela 26, obteve-se no primeiro varrimento apenas um pico exotérmico, que representa a energia libertada durante a cura do adesivo. O facto de não aparecer nenhuma variação endotérmica, correspondente à transição vítrea, pode ser devida a esta transição ocorrer a uma temperatura dentro do intervalo de temperatura à qual a cura ocorre, ficando, portanto, sobreposta.

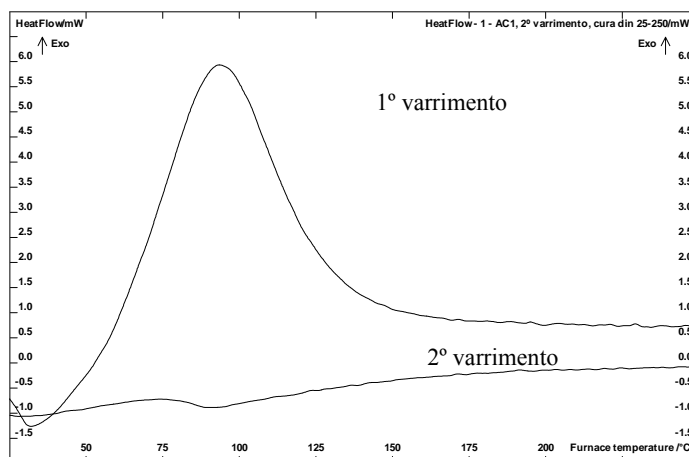


Figura 54: Curvas de DSC dos dois varrimentos da cura do adesivo C

Tabela 26: Resultados da cura do adesivo C

		Proвете	T_{ig} (°C)	T_g (°C)	T_{fg} (°C)	
Adesivo C	1	1º Varrimento	/	/	/	
		2º Varrimento	80,2	85,4	88,1	
	Média		80,2	85,4	88,1	
	Desvio Padrão		/	/	/	
	2	1º Varrimento	/	/	/	
		2º Varrimento	84,2	85,2	86,2	
		Média		84,2	85,2	86,2
		Desvio Padrão		/	/	/
	Média Total		82,2	85,3	87,1	
	Desvio Padrão		2,8	0,1	1,3	

No segundo varrimento, obtém-se uma variação endotérmica, mas ainda é observável um pequeno pico exotérmico, o que pode significar que no primeiro varrimento o adesivo não ficou curado na totalidade. A depressão endotérmica observada na curva experimental deverá corresponder à temperatura de transição vítrea, o facto de apresentar um valor superior ao esperado, e aos obtidos nos ensaios dos provetes que não continham água e que curaram a 23 °C, pode estar relacionado com o aparecimento do pico exotérmico, fazendo com que a transição vítrea seja desviada para temperaturas mais elevadas.

Os valores da entalpia obtidos foram de cerca de 78,1 J/g, superiores aos obtidos tanto no adesivo A como no adesivo B. Este adesivo liberta mais energia para curar que os outros dois e, mais rapidamente, portanto, é o que tem o menor tempo de cura, e isto é confirmado pelo segundo varrimento onde se consegue desde logo determinar a temperatura de transição vítrea, facto que não acontece nas outras resinas estudadas.

A perda de massa nos ensaios do adesivo C foi de cerca de 0,5 mg por ensaio.

Um dado importante que se verifica, quando se analisa as curvas de DSC das três resinas é que o pico exotérmico dos adesivos A e C são simétricos e, que o pico exotérmico do adesivo B é assimétrico e tem menor intensidade. Isto pode estar relacionado com as proporções entre epóxi-amina existentes na resina e, portanto, a assimetria observada no adesivo B pode ser devida a diferentes reacções que ocorrem. A reacção que ocorre entre os grupos epoxídicos e as aminas é a mais importante, e é catalisada por ácidos e pelos grupos hidroxil formados. Assim, a reacção de cura é normalmente acelerada nesta fase. Quando há grupos epoxídicos em excesso, podem ocorrer reacções de eterificação, entre grupos hidroxil secundários e grupos epoxídicos, que se tornam significantes. O calor libertado pelo adesivo B é também inferior que o libertado pelos outros dois adesivos.

Presume-se assim, que a razão entre a amina e os grupos epoxídicos, no adesivo B, não é estequiométrica, havendo maior quantidade de grupos epoxídicos e, portanto apenas parte deles irá reagir com a amina, fazendo com que ocorram duas reacções separadas, em que a segunda poderá ser uma reacção de eterificação.^[36]

4.3. Influência das velocidades de aquecimento

Como é referido na introdução, a temperatura à qual a transição vítrea ocorre depende de vários factores como a temperatura e tempo de cura e, também, pela velocidade de aquecimento que é imposta no programa de temperatura do DSC. Por este factor, incluiu-se o estudo desta variável para todas as resinas (A, B e C). Para este estudo não se teve em conta o tempo de cura, ou seja, quando se efectuou este estudo as resinas estavam com diferentes

tempos de cura. O adesivo A tinha curado durante 2 meses e 1 semana, o adesivo B tinha um tempo de cura de 3 meses e 3 semanas e o adesivo C curava à 3 meses e 2 semanas.

Os resultados de DSC obtidos encontram-se expressos na Tabela 27. As Figuras 55(a), (b) e (c) são referentes às curvas de DSC dos adesivos A, B e C, respectivamente. Neste estudo não há desvios padrão associados porque apenas se ensaiou um provete, de cada adesivo, para cada velocidade de aquecimento em estudo

Tabela 27: Resultados de DSC dos ensaios às diferentes velocidades de aquecimento*

Velocidade de aquecimento (°C/min)	Adesivo A			Adesivo B			Adesivo C		
	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)
1	/	/	/	/	/	/	49,9	50,8	51,1
5	52,1	53,9	55,0	22,2	24,3	28,7	56,2	57,8	58,9
10	57,7	59,8	61,7	20,0	23,1	35,6	60,9	62,9	64,6
20	67,8	70,3	73,8	28,8	33,0	46,1	68,0	70,7	74,0
30	71,0	73,7	77,4	27,8	33,0	55,3	75,4	77,8	82,1

*Os ensaios onde não se obteve resultados são representados por (/)

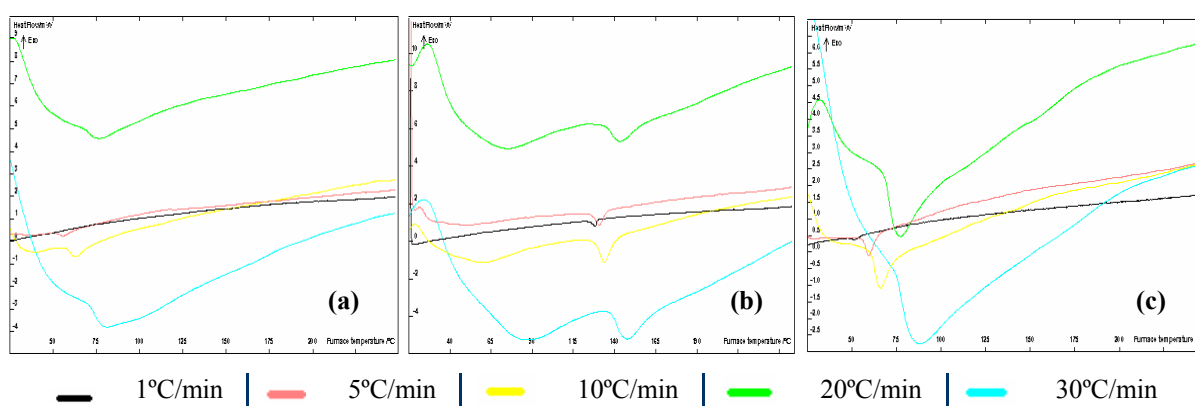


Figura 55: Curvas de DSC às diferentes velocidades de aquecimento: (a) adesivo A; (b) adesivo B; (c) adesivo C

Como se pode verificar pela Tabela 27 e pela Figura 56, onde se traça o gráfico de T_g em função da velocidade de aquecimento, há medida que a velocidade de aquecimento aumenta, de 1 °C/min para 30 °C/min, a temperatura de transição vítrea também aumenta para valores mais elevados e, observa-se que a forma da curva também se modifica, passando de um pico bem definido, nas velocidades mais baixas, para um declive dito como comportamento “normal” da transição vítrea quando se aplica velocidades mais altas, como se vê na Figura 55. Outro facto importante, é que a velocidades muito baixas (1 °C/min), a técnica de DSC não tem sensibilidade suficiente, em algumas resinas, nomeadamente na A e na B, para que se possa determinar T_g , obtendo-se nestes casos apenas uma linha de base.

Este comportamento da curva de DSC é normal neste tipo de materiais e, é denominado de comportamento de histereses, que é caracterizado pelo aparecimento de um máximo, isto acontece porque o material assim que atinge a temperatura de transição vítrea tende a voltar rapidamente ao estado de equilíbrio e, portanto a curva rapidamente volta à linha de base obtendo-se assim um pico.

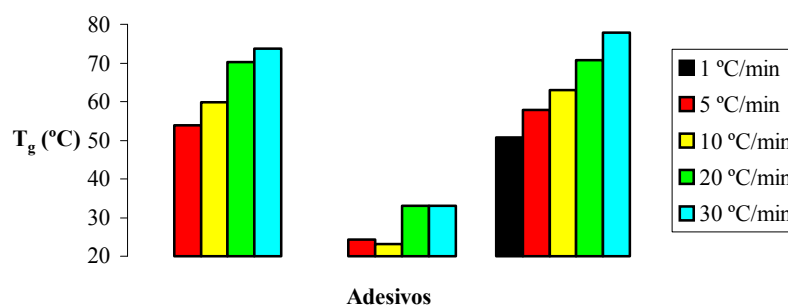


Figura 56: Representação gráfica de T_g em função da velocidade de aquecimento para as três resinas

Em relação ao adesivo B, parece que a velocidade de aquecimento afecta a temperatura de transição vítrea de forma distinta, obtendo-se valores diferentes dos esperados, tal facto pode dever-se a se começar os ensaios a 20°C, que é uma temperatura perto da transição vítrea, e as normas de ensaio internacionais recomendarem que se inicie os ensaios pelo menos a 20 °C abaixo da temperatura à qual a transição ocorre.

E, tal como aconteceu nos ensaios das moldagens do adesivo B, também neste estudo há o aparecimento do pico endotérmico bastante bem definido, sendo que aqui o pico varia com a alteração da velocidade de aquecimento. Há medida que a velocidade de aquecimento aumenta, o pico desloca-se para temperaturas mais elevadas, como se pode ver na Tabela 28 e, como se pode ver na Figura 55(b).

Tabela 28: Valores do pico endotérmico do adesivo B, para as diferentes velocidades de aquecimento

Velocidade de aquecimento (°C/min)	Adesivo B		
	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{ip} (°C)
1	125,6	128,4	129,8
5	126,0	130,8	135,1
10	128,4	133,9	140,7
20	134,6	143,6	157,5
30	137,7	148,2	166,3

Com este estudo, provou-se então, que a técnica de DSC não é suficientemente sensível e, que a endotérmica relativa à transição vítrea para este tipo de materiais termoendurecíveis aparece com o comportamento de histeresis associado [23, 26, 29].

4.4. Resultados dos ensaios da degradação térmica

Visto estar-se a trabalhar com adesivos estruturais, que como dito na introdução, são usadas na reabilitação de estruturas de betão, de metal, de madeira e de paredes de alvenaria em diversos edifícios e pontes que estão sujeitos a ambientes distintos e fenómenos naturais, pensou-se ser interessante acrescentar-se ao estudo um ensaio em DSC, onde se pudesse determinar a temperatura à qual estas resinas se degradam e, portanto perdem as propriedades de adesão. Para este efeito, utilizaram-se provetes sem água e que curaram à temperatura ambiente de 23 °C, sem se ter em conta o tempo de cura e foram submetidos a temperaturas elevadas. Assim, usou-se uma rampa de temperatura dos 20 °C aos 400 °C, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min, numa atmosfera inerte de azoto.

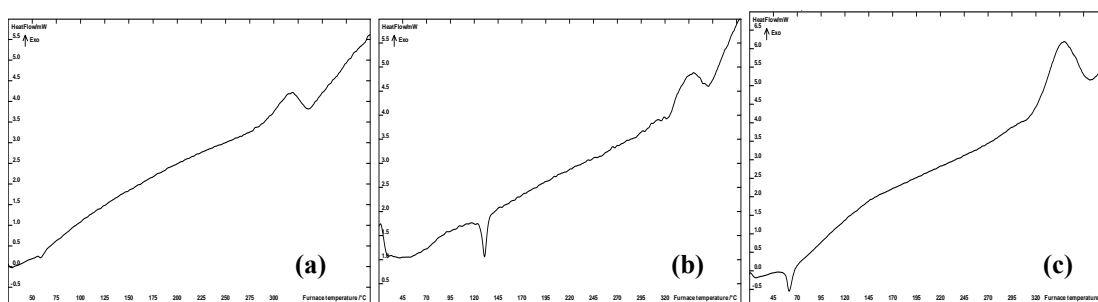


Figura 57: Curvas de DSC da degradação: (a) adesivo A; (b) adesivo B; (c) adesivo C

Como pode ser visualizado na Figura 57(a), (b) e (c), correspondentes ao adesivo A, B e C, respectivamente, verifica-se que as resinas começam a degradar-se por volta dos 300 °C, com o aparecimento de um pico exotérmico bem acentuado, ou seja, há libertação de energia. Na Tabela 29 apresenta-se para cada resina, os valores inicial, final e o máximo do pico de degradação, e o valor da entalpia correspondente ao pico.

Tabela 29: Resultados de DSC relativos à degradação

	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)	Entalpia J/g
Adesivo A	293,1	314,9	333,1	9,2
Adesivo B	326.1	343.3	361.4	7,9
Adesivo C	321.4	346.9	371.7	28,1

Outro aspecto observável, foi relativamente à perda de massa que se verificou ser muito elevada, sendo que o adesivo A perdeu 3,5 g, o adesivo B perdeu 5,9 g e a perda do adesivo C foi de 5,4 g. E, todas as amostras ficaram carbonizadas.

Através destes resultados pode-se dizer que este tipo de resinas epoxídicas funcionam bem, como adesivos, à temperatura ambiente, mas se forem atingidas por algum fenómeno que produza calor até estas temperaturas, com é o caso de um incêndio, as resinas perdem as suas propriedades de adesão, deixando assim de proteger a estrutura em questão. Outros factores como a fotodegradação, a degradação mecânica e química que não foram considerados neste estudo podem também afectar o desempenho destes adesivos ^[37].

4.5. Espectros de Infravermelhos

Pelo facto de não se ter a composição química dos componentes I e II do adesivo B, fizeram-se os espectros de infravermelho de ambos os componentes e da resina. Fizeram-se, também do adesivo A e C para se poderem comparar. Para tal, utilizou-se um espectrofotómetro “Magma – IR 550, series II” da “NICOLET”, os ensaios foram apenas qualitativos.

Os espectros de infravermelho dos adesivos A, B e C estão na Figuras 58, 59 e 60, e as bandas mais importantes são apresentadas nas Tabelas 30, 31 e 32, respectivamente. Os espectros de IV dos componentes I e II, e das resinas com teores de água destilada e água salgada encontram-se no Anexo II.

Pode-se, então, verificar que os espectros das três resinas não são muito diferentes, apresentando basicamente os mesmos picos, significando isto que a composição delas é semelhante. O mesmo acontece quando se faz a comparação entre os componentes I e II, nas diferentes resinas. Todos eles apresentam bandas muito parecidas, evidenciando assim, que todos têm praticamente a mesma composição. O componente II de todos os adesivos, é composto por amina alifática, embora possam ser diferentes. Outro aspecto importante, é que quando se faz a sobreposição dos espectros sem água, com água destilada e com água salgada, estes ficam quase sobreponíveis, como se pode verificar nos espectros nas Figuras IV, VIII e XII do anexo II, respectivamente para o adesivo A, B e C, portanto, a presença de água embora afecte as propriedades da resina, não altera a estrutura química. Verifica-se também por estes espectros que a resina está curada, visto que a banda característica do grupo epóxi terminal, aos 917 cm^{-1} , não aparece e, que é a principal diferença entre os espectros de resinas epoxídicas curadas e as não curadas^[38].

Para o adesivo A, realizaram-se dois espectros à componente I, visto que o fabricante menciona que esta componente é também composta por areia, assim efectuou-se um espectro

da componente I com areia e outro espectro após se ter extraído o máximo de areia possível. Para esta separação, a componente I foi colocada em THF. Os respectivos espectros encontram-se na Figura I, do Anexo II, onde se pode verificar que a areia mascara alguns picos da componente. As componentes I das resinas B e C, foram também colocadas em THF para verificar se também continham algum teor em areia, onde se verificou que não tinham nenhuma areia.

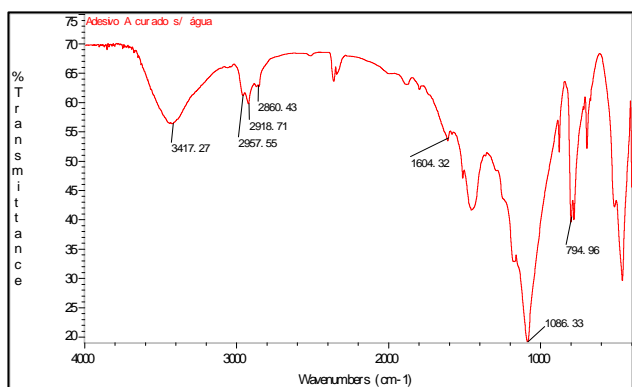


Figura 58: Espectro de IV do adesivo A sem água

Tabela 30: Picos de IV do adesivo A

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3417,27	O-H, alongação
2957,55	C-H, alongação, alquilo
2918,71	
2860,47	
1604,32	C-C no anel aromático
1086,33	C-O, alongação
794,96	C-H “oop” no anel aromático

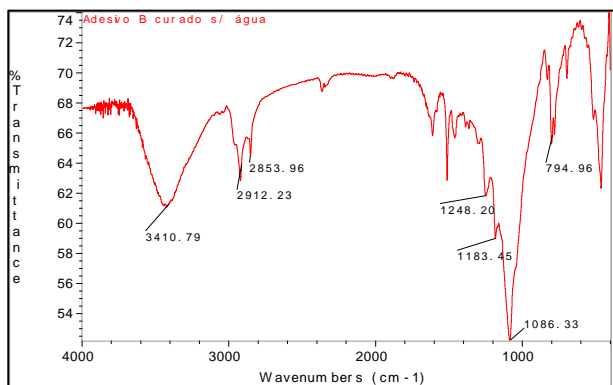


Figura 59: Espectro de IV do adesivo B sem água

Tabela 31: Picos de IV do adesivo B

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3410,79	O-H, alongação
2912,23	C-H, alongação, alquilo
2853,96	
1248,20	C-N, alongação, amina alifática
1183,45	C-O alongação
1086,33	
794,96	C-H “oop” no anel aromático

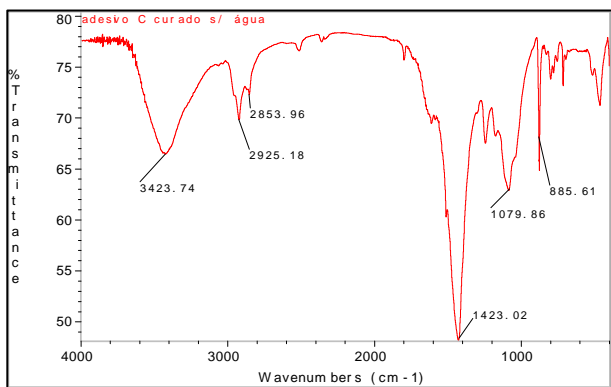


Figura 60: Espectro de IV do adesivo C sem água

Tabela 32: Picos de IV do adesivo C

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3423,74	O-H, alongação
2925,18	C-H, alongação, alquilo
2853,96	
1423,02	C-C no anel aromático
1079,86	C-O, alongação
885,61	C-H “oop” no anel aromático

5. Conclusões finais

A realização deste trabalho experimental teve como propósito estudar, por meio de análise térmica, o comportamento de três adesivos estruturais comerciais, usados na colagem de reforços externos de plásticos reforçados com fibra de carbono no âmbito da reabilitação de estruturas de betão. Foram estudadas diferentes condições de cura, nomeadamente, diferentes temperaturas, introdução de percentagens de água destilada e de água salgada e o tempo de cura. As condições de cura foram escolhidas com base nas aplicações práticas destas resinas, com o intuito de perceber como reagem face às condições ambientais a que são sujeitas *in situ*.

Para a concretização do trabalho experimental foram fabricados cerca de 390 provetes de cada adesivo, de acordo com o programa pré-estabelecido de composições. As amostras foram depois divididas em três grandes grupos, de acordo com a temperatura de cura (23 °C, 40 °C e 60 °C). Para cada temperatura de cura, foram ainda definidos dois sub-grupos, um primeiro que viria a ser ensaiado ao fim de 1 mês de cura e um segundo ao fim de 5 meses.

Decorrido o período de cura de cada amostra, estas foram caracterizadas por duas técnicas de análise térmica. Na calorimetria diferencial de varrimento (DSC), determinou-se a temperatura de transição vítrea através da monitorização das variações de energia calorífica que ocorrem entre a amostra e a referência, durante o aquecimento em atmosfera inerte. Na análise mecânica dinâmica (DMA), a temperatura de transição vítrea e o módulo de armazenamento foram obtidos através da análise do comportamento em flexão das amostras, durante o aquecimento, a uma frequência de imposição de carga constante. Foi assim possível fazer-se uma comparação entre os resultados obtidos com as duas técnicas que apesar de diferentes são complementares.

Os três adesivos (A, B e C) utilizados neste estudo estão disponíveis comercialmente e são para uso no mesmo tipo de aplicação. Contudo, quando submetidos às mesmas condições de envelhecimento, verifica-se que apresentam comportamentos distintos no que respeita à presença de água destilada e de água salgada na sua composição.

Por DMA obtiveram-se e foram apresentados valores de T_g retirados pela curva de $\tan \delta$ e pela curva do módulo de armazenamento. Na análise feita aos três adesivos apenas se mencionam os valores da curva de $\tan \delta$ visto ser mais reprodutível, por ser o valor máximo de um pico. Enquanto, que o valor de T_g pelo pico do módulo de armazenamento é descrito por ser importante uma vez que se encontra directamente relacionado com a perda das propriedades mecânicas do provete.

No adesivo A, com 5 meses de cura, constata-se que tanto a água destilada como a água salgada contribuem quer na aceleração da reacção de cura quer na obtenção de graus de cura

superiores, excepto quando a cura ocorre à temperatura ambiente. A presença de água na composição da resina A não promove o aumento do módulo de armazenamento a não ser na amostra curada a 40 °C. Porém, a presença de sal, apesar de fazer diminuir esta característica mecânica na amostra curada a 23 °C, fá-la aumentar a 40 °C e a 60 °C, como se pode verificar pela Figura 61.

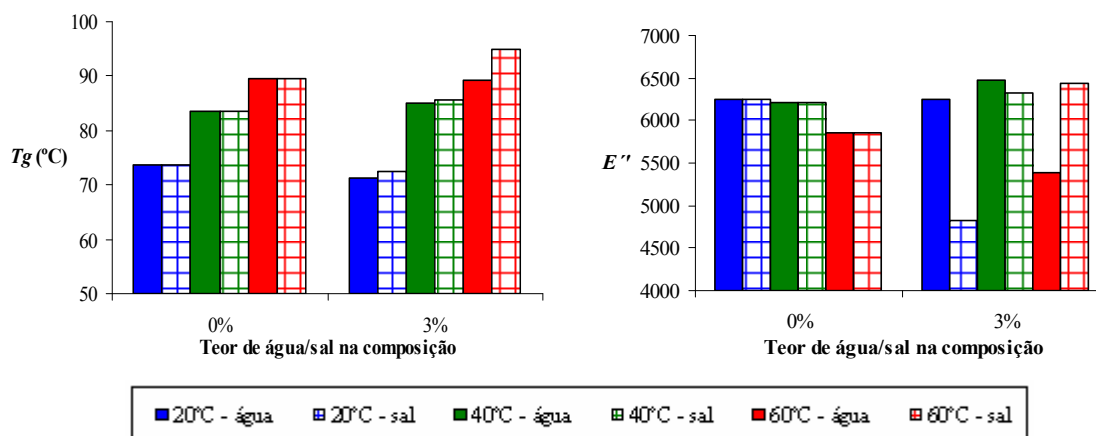


Figura 61: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo A, na: (a) T_g ; (b) E'

No que respeita à temperatura do ambiente em que se fez a cura, verifica-se que há medida que as amostras curam a temperaturas mais elevadas, a T_g também aumenta. Contudo, e ao contrário do que seria de esperar, esta variável faz diminuir o módulo de armazenamento, o que indicia a presença de água na estrutura polimérica.

Outra observação que se pode retirar é que as amostras, em que se introduziu teores de água salgada, apresentam valores superiores de T_g do que as amostras com água destilada na composição. Relativamente às propriedades mecânicas, só se registam valores melhorados, na presença de sal, na cura ocorrida a 60 °C.

Dos resultados do adesivo B, e por comparação com os valores obtidos nas outras duas resinas, observa-se que este adesivo apresenta uma reacção de cura muito lenta com ou sem água na sua composição, visto se terem registado valores da temperatura de transição vítrea e do módulo de armazenamento bastante inferiores aos obtidos nos adesivo A e C, nas três temperaturas de cura a que as amostras foram sujeitas.

Na Figura 62 pode-se ver graficamente as principais influências da temperatura e da presença de água destilada e da água salgada nas propriedades em estudo, ou seja, na T_g e no E' .

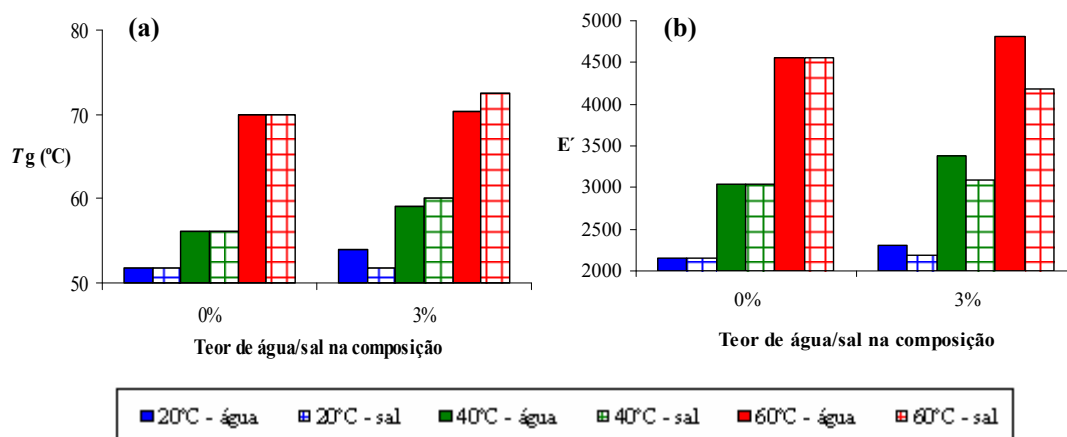


Figura 62: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo B, na: (a) T_g ; (b) E'

A presença de água destilada e de água salgada na composição desta resina parece promover o aumento da temperatura de transição vítrea. Contudo, a amplitude dos aumentos sugere que estes se devam à contínua reticulação, de uma reacção que se processa de uma forma muito lenta. É portanto mais seguro afirmar que a presença de água e de sal não parecem prejudicar a continuação da cura da resina ao longo do tempo, independentemente da temperatura a que está a cura a prosseguir. Excepto, para a cura ocorrida a 23 °C, a presença de sal provoca um maior aumento de T_g nas amostras ensaiadas quando comparado com as amostras que contêm água destilada.

Da mesma forma, o módulo de armazenamento é favorecido na presença de água destilada na composição da resina. Quanto à presença de água salgada, apenas na cura das amostras a 60 °C é que esta propriedade mecânica é desfavorecida. Sendo que os maiores acréscimos nos valores do módulo de armazenamento são observados para as amostras com água destilada.

As temperaturas de cura mais elevadas provocam, em todas as condições, aumentos nos valores das propriedades estudadas, revelando a importância da temperatura como factor determinante para a obtenção de valores de T_g e de E' superiores.

Para o adesivo C e, como pode ser visualizado na Figura 63, a temperatura de transição vítrea é maior para as amostras que contêm teores de água destilada e, ainda apresenta valores superiores quando a água salgada está presente. Com o módulo tal não acontece, que diminui, em todas as temperaturas, quer com a adição de água destilada quer salgada. Portanto, apesar da água favorecer a velocidade de reacção de cura e serem atingidos graus de cura mais elevados revelados pelo aumento de T_g , a permanência de água ou humidade no interior da resina provoca a descida do módulo de armazenamento por um mecanismo de plasticização.

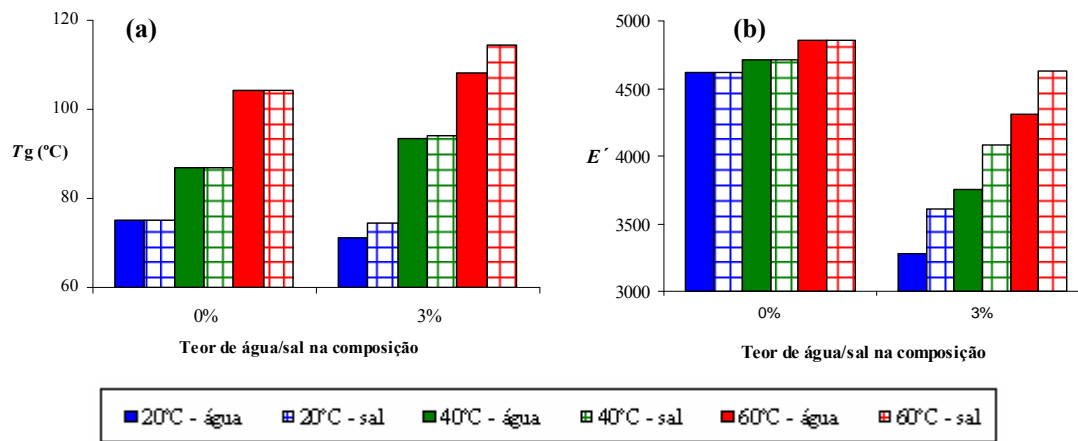


Figura 63: Representação gráfica da influência da água ou do sal, após 5 meses de cura, para o adesivo C, na: (a) T_g ; (b) E'

A temperatura de cura é a variável que favorece a resina, em todas as condições de moldagem, como era de esperar. O grau de cura da resina, no mesmo período de tempo, é maior para as amostras cuja cura tenha ocorrido a temperatura superior, obtendo-se para estas, valores de T_g maiores.

Os resultados do estudo efectuado mostram que as propriedades dos adesivos epoxídicos podem ser muito afectadas pela presença de água na sua composição levando, nalguns casos, à redução das suas propriedades mecânicas. Com efeito o facto de se formar uma estrutura menos reticulada e com um grau de cura abaixo do esperado, confere aos materiais um desempenho mecânico inferior, bem como uma maior susceptibilidade à degradação pelas agentes exteriores.

A acomodação das moléculas de água na estrutura das resinas epoxídicas está relacionada com o espaço disponível entre as suas cadeias poliméricas bem como com a afinidade química entre o polímero e a água. O espaço disponível depende do grau de reticulação da resina enquanto a afinidade química é proporcional à presença de locais na cadeia polimérica onde se possam estabelecer ligações, designadamente por pontes de hidrogénio.

Apicella et al ^[39] propõem três modos distintos para o mecanismo de absorção de água pelas resinas epoxídicas:

- dissolução da água na rede polimérica
- absorção da humidade na superfície dos vazios existentes na estrutura do polímero que definem o seu volume livre
- ligações de hidrogénio entre grupos hidrofílicos do polímero e as moléculas de água.

Outros autores, nomeadamente Moy e Karasz, Mikols et al^[39], e Pethrick et al^[39], formulam a hipótese de a água existir em duas formas distintas nas resinas epoxídicas:

- “água livre” que preenche as microcavidades e os vazios da estrutura da resina
- “água presa” ligada por interacções fortes com segmentos polares da cadeia polimérica.

Nogueira et al^[39] propõem ainda um comportamento difusional das moléculas de água, cuja explicação é feita pela combinação de dois factores:

- volume molecular não ocupado na resina epoxídica
- afinidade polímero-água devido a outros grupos hidrofílicos existentes na rede.

Em qualquer das teorias propostas, a estrutura polimérica das resinas curadas na presença de água influencia o seu comportamento. Nalguns casos, a presença de água na estrutura polimérica da resina acelera a velocidade da reacção de cura. As moléculas de água funcionam, neste caso, como catalisador da reacção de cura, aumentando assim a mobilidade das cadeias poliméricas, o que favorece o aumento da densidade de reticulações e consequentemente um maior grau de cura.

Contudo, quando as propriedades mecânicas são analisadas constata-se que em alguns casos, (como acontece na resina C), a presença de água enfraquece o desempenho mecânico dos adesivos, como é demonstrado pelos valores de módulo de armazenamento inferiores encontrados.

Está-se, então perante dois efeitos opostos, por um lado a água acelera a reacção de cura enquanto que por outro actua como plasticizante. Verificou-se ainda que a presença de água pode conduzir a graus de cura mais baixos, em resinas com mecanismos de cura mais lentos como acontece no adesivo B quando curado à temperatura ambiente.

Pode-se assim concluir, que a presença de água na composição das resinas epoxídicas pode acelerar a velocidade de reacção e aumentar o grau de cura, mas quando presente em quantidades mais elevadas pode funcionar como plasticizante desfavorecendo as suas propriedades mecânicas. Sendo a “solubilidade” da água na resina epoxídica limitada, quando a concentração de água excede o limite de saturação, o seu excesso já não consegue misturar-se de uma forma eficaz com a resina, permanecendo numa fase separada. Neste estado, a água excedentária que já não pode participar na reacção de cura, pode ser responsável pela solubilização de alguns componentes da amina, que é o endurecedor, provocando um abrandamento na reacção pela remoção destes componentes alterando a reacção epoxi/amina, do sistema polimérico.

Chen et al^[5], mencionam que o mecanismo de reacção de 2ª ordem, das resinas epoxídicas, é também válido para as reacções em presença de água, contudo, este mecanismo reaccional de 2ª ordem não é rigorosamente válido com o aumento da quantidade de água.

A presença de sal na composição dos adesivos epoxídicos mostrou não influenciar as propriedades destes de uma forma distinta quando comparado com a presença de água. Este facto sugere que os efeitos opostos de catalização da reacção e de plasticização descritos se aplicam igualmente à presença de uma solução aquosa de sal na composição dos adesivos. Apesar de T_g ser favorecido de um modo geral, quando comparadas amostras com o mesmo conteúdo de água destilada e de sal às distintas temperaturas, o módulo nos adesivos B e C é inferior.

Em relação às técnicas experimentais utilizadas, o trabalho laboratorial efectuado permitiu concluir que a técnica de calorimetria diferencial de varrimento não é muito sensível para algumas resinas, como acontece para o adesivo B, cujos resultados que foram retirados poderão não corresponder ao pretendido, e no adesivo A em que apenas se conseguem obter valores de T_g nas amostras que apresentam graus de cura mais elevados. A técnica de análise mecânica dinâmica, por outro lado, permitiu a determinação de T_g para todas as amostras em estudo. Logo, pode-se afirmar que o DMA é muito mais sensível que o DSC para a determinação de T_g . Este facto foi igualmente constatado por Wu et al^[5]. No que respeita à amostragem, a técnica de DMA revela ser mais exigente do que a técnica de DSC, pelo facto de em DMA ser necessária uma técnica para a preparação de provetes.

Verificou-se ainda que em DSC se obtém valores de T_g sempre inferiores aos obtidos por DMA. Este aspecto foi igualmente descrito por López et al^[40], e é facilmente explicado pelas quantidades de amostras necessárias em cada técnica. Enquanto que em DSC, apenas é necessário pequenas quantidades de amostras e portanto atingem mais rapidamente a temperatura de cura, em DMA as amostras são grandes, logo o tempo para atingir a temperatura de cura é maior. Isto significa que a velocidade de reacção em cada técnica é diferente^[41].

Como perspectivas futuras, para uma continuação do trabalho laboratorial realizado durante este estágio, pode-se sugerir:

- - Averiguar a influência de ambientes de cura com temperaturas baixas (inferiores à temperatura ambiente) e mesmo na ordem dos 0°C, para avaliar efeitos do ciclo de gelo/degelo na estrutura das resinas;
- - Tendo em consideração o tipo de aplicação destes adesivos estruturais, seria muito interessante validar os resultados obtidos em laboratório com resultados de amostras aplicadas em estruturas de betão, onde fossem sujeitos às condições de envelhecimento reais. Não podendo ser realizado no âmbito de um trabalho de fim

de curso por restrições de tempo, deixa-se a proposta de avaliação de comportamento *in situ*, visando diferentes tipos de ambientes, como por exemplo, marítimos, urbanos, climas temperados ou climas frios/quentes. Os resultados de um trabalho como esse, conjugados com o estudo laboratorial aqui apresentados, contribuirão para uma melhor compreensão dos factores que influenciam o comportamento destes adesivos estruturais e conseqüentemente a eficácia dos sistemas de reparação em que são utilizados.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Rocha, A. C. P. F.; *Materiais plásticos para a construção civil*, LNEC, 1990, Lisboa;
- [2] Esgalhado, H.; Rocha, A.; *Materiais plásticos para a construção civil, características e tipos de aplicação*, LNEC, 2002, Lisboa
- [3] Cabral-Fonseca, S. B.; *Materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras usadas na engenharia civil, características e aplicações*; LNEC, 2005, Lisboa
- [4] <http://www.edgest.com>, em 05-09-2006
- [5] 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, vol. 92, 2261-2268, 2004
- [6] www.gorni.eng.br/hist_pol.html, em 09-05-2006
- [7] www.cafebandeira.com.br/histplast.htm, em 12-04-2006
- [8] <http://matse1.mse.uiuc.edu/polymers/time.html>, em 31-05-2006
- [9] <http://www.escalobellarte.com.br/pedras/%C3%82mbar.htm>, em 27-06-2006
- [10] <http://www.institutodopvc.org/caract.htm>, em 27-06-2006
- [11] <http://www.dqb.fc.ul.pt/cadeiras/materiais/polymers>, em 27-06-2006
- [12] <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/quimica/paginahtml/polimeros7.htm>, em 27-06-2006
- [13] Chang, R.; *Química*, McGraw-Hill, 5ª edição, Lisboa, 1994
- [14] Cowie, J. M. G.; *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*; 2ª edição, Blackie Academic and Professional, 1991, Londres
- [15] Atkins, P.; Paula, J.; *Físico-Química*, Volume 3, 7ª edição, LTC editora, Rio Janeiro, 2004
- [16] www.geocities.com/vienna/choir/9201/polimeros.htm, em 12-04-2006
- [17] *Chemical reactions of polymers; High polymers*, volume XIX, Interscience Publishers, New York, 1964
- [18] <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm>, em 01-06-2006
- [19] <http://pslc.ws/mactest/level4.htm>, em 14-07-2006

- [20] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; *Organic Chemistry, Structure and Function*, 3^o edição, W. H. Freeman and Company, New York, 2000
- [21] Rocha, A. C. P. F.; Real, L. E. P.; *Introdução à análise térmica – sua aplicação ao estudo dos polímeros*; LNEC, 1991, Lisboa
- [22] <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/thermal.analysis.html>, em 04-07-2006
- [23] *Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature*; International Standard ISSO 11357-2, 1^a edição, 1999-03-15
- [24] Real, L. E. P.; *Estudo de materiais plásticos por análise térmica*; LNEC, 1995, Lisboa
- [25] *Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry*, D3418-03
- [26] *Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry*, E1356-03
- [27] *Plastics – Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Part 1: General principles*; International Standard ISO 11357-1, 1^a edição, 1997-04-15
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry, em 03-07-2006
- [29] *Assignment of the glass transition*, Rickey j. Seyler editor, STP 1249, ASTM, USA, 1994
- [30] International Standard ISO 6721-5, 1^a edição, 1996-05-15, *Plastics – Determination of dynamic mechanical properties – part 5: Flexural vibration-non-resonance method*
- [31] <http://www.npl.co.uk/materials/cog/thermal.html>, em 14-7-2006
- [32] Mullingan, D.; Gnaniah, S.; Sims, G.; *Thermal analysis techniques for composites and adhesives – Measurement good practice guide*”, n^o 62, 2^o edição, National Physical Laboratory, Março de 2003, United Kingdom
- [33] www.tainstruments.com, em 20-09-06
- [34] International Standard ISO 6721-1, 1^a edição; 1994-11-01, *Plastics – Determination of dynamic mechanical properties – part 1: General principles*
- [35] Sichina, W. J.; *Characterization of epoxy resins using DSC*, Thermal analysis – application note, PerkinElmer instruments, USA, 2000
- [36] Macan, J.; Brnardic, I.; Ivankovic, M.; Mencer, H. J.; *DSC study of cure kinetics of DGEBA-based epoxy resin with poly(oxypropylene) diamine*
- [37] Barral, L.; Cano, J.; López, J.; López-Bueno; I.; Nogueira, P.; Abad, M. J.; Ramírez, C.; *Decomposition behaviour of epoxy-resin systems cured by diamines*; European Polymer Journal, vol. 36, pag. 1231-1240, 2000
- [38] Romão, B. M. V.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Lourenço, V. L.; Pardini, L. C.; Dutra, C. L.; Burel, F.; *Caracterização por FT-IR de agentes de cura utilizados em resinas epoxídicas – II – polimercaptana, poliaminomida e amina modificada*, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, n.º 3, pag. 173-180, 2003
- [39] Nogueira, P.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; Cano, J.; López, J.; López-Burno, I.; Barral, L.; *Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of na apoxy resin system*; Journal of Applied Polymer Science, Volume 80, pag. 71-80, 2001

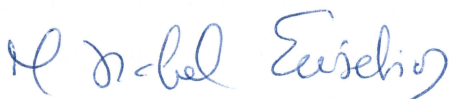
- [40] López, J.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; Barral, L.; Cano, J.; Diez, F. J.; *Isothermal curing by Dynamic Mechanical Analysis of three epoxy resin systems: Gelation and Vitrification*; Journal of Applied Polymers Science, volume 83, pag. 78-85, 2002
- [41] Chen, J.; Nakamura, T.; Aoki, K.; Aoki, Y.; Utsunomiya, T.; *Curing of epoxy resin contaminated with water*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 79, 214-220, 2001

Lisboa e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Junho de 2008

VISTOS

AUTORIA

A Chefe do Núcleo de Materiais Orgânicos



Maria Isabel Eusébio
Investigadora Coordenadora



Ana Luísa Seara Pires
Licenciada em Química Tecnológica

A Directora do Departamento de Materiais



Adélia Rocha
Investigadora Coordenadora



Susana Bravo Cabral da Fonseca
Assistente de Investigação

ANEXO I

RESULTADOS INDIVIDUAIS DOS ENSAIOS DE DSC E DE DMA

Tabela I.1: Designação das moldagens para cada condição de cura

Moldagem	Condição de cura
A – I	Adesivo A, sem água, cura a 23°C
A – II	Adesivo A, 1% de água destilada, cura a 23°C
A – III	Adesivo A, 3% de água destilada, cura a 23°C
A – IV	Adesivo A, 5% de água destilada, cura a 23°C
A – V	Adesivo A, sem água, cura a 60°C
A – VI	Adesivo A, 3% de água destilada, cura a 60°C
A – VII	Adesivo A, sem água, cura a 40°C
A – VIII	Adesivo A, 3% de água destilada, cura a 40°C
A – IX	Adesivo A, 1% de água salgada, cura a 23°C
A – X	Adesivo A, 3% de água salgada, cura a 23°C
A – XI	Adesivo A, 5% de água salgada, cura a 23°C
A – XII	Adesivo A, 3% de água salgada, cura a 40°C
A – XIII	Adesivo A, 3% de água salgada, cura a 60°C
B – I	Adesivo B, sem água, cura a 23°C
B – II	Adesivo B, 1% de água destilada, cura a 23°C
B – III	Adesivo B, 3% de água destilada, cura a 23°C
B – IV	Adesivo B, 5% de água destilada, cura a 23°C
B – V	Adesivo B, sem água, cura a 60°C
B – VI	Adesivo B, 3% de água destilada, cura a 60°C
B – VII	Adesivo B, sem água, cura a 40°C
B – VIII	Adesivo B, 3% de água destilada, cura a 40°C
B – IX	Adesivo B, 1% de água salgada, cura a 23°C
B – X	Adesivo B, 3% de água salgada, cura a 23°C
B – XI	Adesivo B, 5% de água salgada, cura a 23°C
B – XII	Adesivo B, 3% de água salgada, cura a 40°C
B – XIII	Adesivo B, 3% de água salgada, cura a 60°C
C – I	Adesivo C, sem água, cura a 23°C
C – II	Adesivo C, 1% de água destilada, cura a 23°C
C – III	Adesivo C, 3% de água destilada, cura a 23°C
C – IV	Adesivo C, 5% de água destilada, cura a 23°C
C – V	Adesivo C, sem água, cura a 60°C
C – VI	Adesivo C, 3% de água destilada, cura a 60°C
C – VII	Adesivo C, sem água, cura a 40°C
C – VIII	Adesivo C, 3% de água destilada, cura a 40°C
C – IX	Adesivo C, 1% de água salgada, cura a 23°C
C – X	Adesivo C, 3% de água salgada, cura a 23°C
C – XI	Adesivo C, 5% de água salgada, cura a 23°C
C – XII	Adesivo C, 3% de água salgada, cura a 40°C
C – XIII	Adesivo C, 3% de água salgada, cura a 60°C

Tabela I.2: Resultados de DSC e DMA, após 1 mês de cura - adesivo A

Molde	Provete	DSC			DMA				
					$\tan \delta$	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30°C}$ (MPa)
A - I	1	53,3	54,7	55,9	70,9	60,7	64,4	67,9	6731
	2	55,2	56,4	57,3	69,2	59,8	63,5	66,6	6279
	3	55,5	56,8	57,7	71,1	60,8	64,2	67,9	6381
Média		54,7	56,0	57,0	70,4	60,4	64,0	67,5	6464
Desvio padrão		1,2	1,1	0,9	1,0	0,6	0,5	0,8	237
A - II	1	/	/	/	71,1	59,6	64,0	68,4	5895
	2	55,5	56,4	57,3	70,5	60,0	64,2	68,1	5692
	3	/	/	/	69,5	58,0	62,8	66,7	4865
Média		55,5	56,4	57,3	70,4	59,2	63,7	67,7	5484
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,8	1,1	0,8	0,9	546
A - III	1	/	/	/	70,0	57,2	61,8	66,6	6360
	2	/	/	/	69,8	58,2	62,6	67,2	5878
	3	/	/	/	66,1	55,3	59,3	63,6	6011
Média		#####	#####	#####	68,6	56,9	61,2	65,8	6083
Desvio padrão		#####	#####	#####	2,2	1,5	1,7	1,9	249
A - IV	1	/	/	/	73,4	61,4	66,4	70,8	3851
	2	/	/	/	73,8	59,6	66,3	71,3	4204
	3	/	/	/	73,6	59,4	64,7	71,3	1248
Média		#####	#####	#####	73,6	60,1	65,8	71,1	3101
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,2	1,1	1,0	0,3	1614
A - V	1	/	/	/	88,7	72,8	82,5	89,6	5319
	2	/	/	/	86,4	71,2	80,1	87,4	5688
	3	/	/	/	88,4	71,5	81,7	88,7	6349
Média		#####	#####	#####	87,8	71,8	81,4	88,6	5785
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,3	0,9	1,2	1,1	522
A - VI	1	/	/	/	88,6	72,1	82,4	89,8	6512
	2	/	/	/	89,2	72,3	83,1	91,1	6045
	3	/	/	/	89,3	74,2	83,0	90,3	5797
Média		#####	#####	#####	89,0	72,9	82,8	90,4	6118
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	1,2	0,4	0,7	363

Tabela I.2 (continuação): Resultados de DSC e DMA, após 1 mês de cura - adesivo A

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$\tan \delta$	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
A - VII	1	67,2	69,0	70,2	83,1	73,2	77,2	81,2	7150
	2	65,9	67,2	68,5	84,8	74,8	79,4	83,3	6273
	3	66,7	67,8	69,9	85,4	75,6	79,5	83,8	6622
Média		66,6	68,0	69,5	84,4	74,5	78,7	82,8	6682
Desvio padrão		0,6	0,9	0,9	1,2	1,2	1,3	1,4	442
A - VIII	1	/	/	/	81,3	59,4	70,8	80,9	5942
	2	/	/	/	81,2	58,9	70,7	80,9	6724
	3	/	/	/	81,9	62,2	75,1	81,8	5835
Média		#####	#####	#####	81,5	60,2	72,2	81,2	6167
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	1,8	2,5	0,5	485
A - IX	1	/	/	/	69,1	58,2	62,4	66,6	6127
	2	55,4	56,3	57,0	70,6	59,4	64,3	68,3	6240
	3	/	/	/	69,2	58,5	62,9	66,9	6179
Média		55,4	56,3	57,0	69,6	58,7	63,2	67,3	6182
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,8	0,6	1,0	0,9	57
A - X	1	/	/	/	71,5	59,8	64,4	68,8	4979
	2	/	/	/	72,2	60,7	65,0	69,4	4891
	3	/	/	/	71,3	59,7	64,1	68,7	4949
Média		#####	#####	#####	71,7	60,1	64,5	69,0	4940
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,5	0,6	0,5	0,4	45
A - XI	1	/	/	/	72,5	59,0	64,4	69,7	4328
	2	/	/	/	73,3	60,6	65,9	70,8	3909
	3	/	/	/	73,2	57,7	64,3	70,1	3362
Média		#####	#####	#####	73,0	59,1	64,9	70,2	3866
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	1,5	0,9	0,6	484
A - XII	1	69,2	70,5	72,2	85,9	75,0	80,3	84,6	5921
	2	68,0	68,8	70,0	81,5	69,3	75,7	80,5	6573
	3	66,2	68,4	70,1	82,8	71,5	76,7	81,7	6931
Média		67,8	69,2	70,7	83,4	71,9	77,6	82,3	6475
Desvio padrão		1,5	1,1	1,3	2,3	2,9	2,4	2,1	512
A - XIII	1	/	/	/	90,2	71,0	83,1	91,7	6409
	2	/	/	/	90,7	73,3	84,2	92,0	5929
	3	/	/	/	92,8	73,1	84,5	93,6	5554
Média		#####	#####	#####	91,2	72,5	83,9	92,4	5964
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,4	1,3	0,7	1,0	429

Tabela I.3: Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo A

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ\text{C}}$ (MPa)
A - I	6	56,0	56,8	57,9	75,0	63,9	67,5	72,0	6771
	7	55,7	57,4	58,5	72,3	61,5	65,6	69,7	5908
	8	56,5	58,3	59,0	73,3	62,5	66,1	70,4	6099
Média		56,1	57,5	58,5	73,5	62,6	66,4	70,7	6259
Desvio padrão		0,4	0,8	0,5	1,4	1,2	1,0	1,2	453
A - II	6	55,4	56,3	57,5	69,9	60,9	64,3	68,2	6190
	7	56,2	57,2	58,1	72,8	62,5	66,1	70,2	5746
	8	57,3	57,1	56,2	73,0	62,7	66,2	70,5	6320
Média		56,3	56,9	57,3	71,9	62,0	65,5	69,6	6085
Desvio padrão		1,0	0,5	1,0	1,7	1,0	1,1	1,3	301
A - III	6	/	/	/	70,5	59,6	64,4	68,9	5668
	7	/	/	/	72,0	60,5	65,4	69,9	6295
	8	/	/	/	70,9	59,4	64,4	68,9	6809
Média		#####	#####	#####	71,1	59,8	64,7	69,2	6257
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,8	0,6	0,6	0,6	571
A - IV	6	/	/	/	73,3	57,4	65,2	71,1	4634
	7	/	/	/	75,2	58,4	66,7	73,2	4244
	8	/	/	/	74,7	58,1	66,1	72,4	4922
Média		#####	#####	#####	74,4	58,0	66,0	72,2	4600
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,0	0,5	0,8	1,1	340
A - V	6	/	/	/	89,9	74,9	84	90,8	5911
	7	/	/	/	89,1	74,8	83,4	90,8	5462
	8	/	/	/	89,9	75,1	83,8	90,7	6182
Média		#####	#####	#####	89,6	74,9	83,7	90,8	5852
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,5	0,2	0,3	0,1	364
A - VI	6	/	/	/	88,9	73,4	83	89,9	5497
	7	/	/	/	89,7	73,1	83,6	91,2	5049
	8	/	/	/	89,5	74	83,7	91	5615
Média		#####	#####	#####	89,4	73,5	83,4	90,7	5387
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	0,5	0,4	0,7	299

Tabela I.3 (continuação): Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo A

Molde	Provete	DSC			DMA				
					$\tan \delta$	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ\text{C}}$ (MPa)
A - VII	6	67,9	69,3	70,7	83,9	75,4	79,1	82,6	6338
	7	68,3	69,6	70,7	83,8	75,2	78,9	82,5	5882
	8	65,5	67,2	68,7	83,1	74,7	78,5	82,1	6407
Média		67,2	68,7	70,0	83,6	75,1	78,8	82,4	6209
Desvio padrão		1,5	1,3	1,2	0,4	0,4	0,3	0,3	285
A - VIII	6	68,2	69,6	71,0	84,1	74,4	79,1	82,8	6361
	7	67,6	69,3	70,8	84,5	74,8	79,1	82,8	6277
	8	68,0	70,1	71,6	86,6	75,8	81,4	86,1	6790
Média		67,9	69,7	71,1	85,1	75,0	79,9	83,9	6476
Desvio padrão		0,3	0,4	0,4	1,3	0,7	1,3	1,9	275
A - IX	6	/	/	/	69,9	60,5	64,4	68,3	5908
	7	56,3	56,7	58,0	71,0	61,7	65,6	69,6	6248
	8	/	/	/	70,2	61,1	64,7	68,6	6668
Média		56,3	56,7	58,0	70,4	61,1	64,9	68,8	6275
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,6	0,6	0,6	0,7	381
A - X	6	/	/	/	72,5	61,5	65,8	70,5	5029
	7	/	/	/	73,0	61,5	66,1	71,3	4937
	8	/	/	/	72,1	60,7	64,8	70,3	4491
Média		#####	#####	#####	72,5	61,2	65,6	70,7	4819
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,5	0,5	0,7	0,5	288
A - XI	6	/	/	/	77,9	60,6	67,3	73,8	4067
	7	/	/	/	76,4	60,3	65,5	71,9	3708
	8	/	/	/	78,5	61,3	67,9	74,5	4084
Média		#####	#####	#####	77,6	60,7	66,9	73,4	3953
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,1	0,5	1,2	1,3	212
A - XII	6	67,8	69,7	71,5	87,0	77,3	82,0	85,9	6599
	7	68,3	70,6	72,2	83,3	73,6	78,3	82,3	6435
	8	69,4	71,9	73,1	86,3	75,3	80,6	85,1	5966
Média		68,5	70,7	72,3	85,5	75,4	80,3	84,4	6333
Desvio padrão		0,8	1,1	0,8	2,0	1,9	1,9	1,9	329
A - XIII	6	/	/	/	96,0	78,0	87,9	96,2	6088
	7	83,3	83,7	84,7	96,3	78,8	89,7	96,8	6741
	8	/	/	/	92,1	75,7	85,5	92,7	6500
Média		83,3	83,7	84,7	94,8	77,5	87,7	95,2	6443
Desvio padrão		#####	#####	#####	2,3	1,6	2,1	2,2	330

Tabela I.4: Resultados de DSC e DMA após 1 mês de cura - adesivo B

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
B - I	1	/	/	/	44,5	32,2	34,5	44,0	1768
	2	/	/	/	50,0	35,7	38,9	50,5	1842
	3	/	/	/	48,9	36,5	40,6	50,3	1814
Média		#####	#####	#####	47,8	34,8	38,0	48,3	1808
Desvio padrão		#####	#####	#####	2,9	2,3	3,1	3,7	37
B - II	1	/	/	/	49,3	37,1	40,8	52,7	1640
	2	/	/	/	47,5	35,1	39,4	50,0	1847
	3	/	/	/	46,5	29,8	39,8	49,4	1760
Média		#####	#####	#####	47,8	34,0	40,0	50,7	1749
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,4	3,8	0,7	1,8	104
B - III	1	/	/	/	46,5	30,3	42,4	52,9	1366
	2	/	/	/	47,6	42,0	44,0	54,7	1522
	3	26,3	27,5	30,0	47,5	42,3	42,7	52,6	1537
Média		26,3	27,5	30,0	47,2	38,2	43,0	53,4	1475
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,6	6,8	0,9	1,1	95
B - IV	1	/	/	/	47,3	42,5	44,3	54,7	1543
	2	/	/	/	46,9	42,8	44,1	53,4	1531
	3	26,0	27,4	29,8	47,1	42,9	43,6	53,5	1619
Média		26,0	27,4	29,8	47,1	42,7	44,0	53,9	1564
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,2	0,2	0,4	0,7	48
B - V	1	/	/	/	69,3	44,8	54,8	68,9	4119
	2	/	/	/	70,4	45,8	55,5	71,0	3858
	3	31,3	36,3	37,7	71,2	45,9	56,2	70,9	3933
Média		31,3	36,3	37,7	70,3	45,5	55,5	70,3	3970
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,0	0,6	0,7	1,2	134
B - VI	1	/	/	/	72,1	44,5	55,6	72,6	4011
	2	/	/	/	70,5	45,0	55,3	71,6	3870
	3	28,3	29,4	30,6	70,9	46,4	54,9	72,3	4189
Média		28,3	29,4	30,6	71,2	45,3	55,3	72,2	4023
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,8	1,0	0,4	0,5	160

Tabela I.4 (continuação): Resultados de DSC e DMA após 1 mês de cura - adesivo B

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
B - VII	1	/	/	/	58,2	38,8	45,3	58,1	3103
	2	/	/	/	58,6	39,1	45,2	57,3	3006
	3	27,3	28,3	30,8	58,4	39,0	46,0	58,0	3454
Média		27,3	28,3	30,8	58,4	39,0	45,5	57,8	3188
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,2	0,2	0,4	0,4	236
B - VIII	1	/	/	/	58,8	38,6	45,7	58,9	3354
	2	27,9	30,0	31,6	60,4	39,6	47,1	59,8	3427
	3	26,4	27,4	29,4	59,6	39,6	46,0	59,1	3235
Média		27,2	28,7	30,5	59,6	39,3	46,3	59,3	3339
Desvio padrão		1,1	1,8	1,5	0,8	0,6	0,7	0,5	97
B - IX	1	/	/	/	51,2	36,6	42,4	52,8	2016
	2	/	/	/	49,6	35,1	42,2	52,5	1702
	3	32,3	36,1	37,0	49,3	32,8	42,5	51,8	1860
Média		32,3	36,1	37,0	50,0	34,8	42,4	52,4	1859
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,0	1,9	0,2	0,5	157
B - X	1	/	/	/	51,3	35,8	42,6	54,4	1700
	2	/	/	/	48,0	43,1	44,7	53,2	1488
	3	27,6	28,8	31,3	50,4	34,8	43,3	54,0	1705
Média		27,6	28,8	31,3	49,9	37,9	43,5	53,9	1631
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,7	4,5	1,1	0,6	124
B - XI	1	/	/	/	50,0	34,8	42,7	55,0	1331
	2	/	/	/	50,4	/	/	/	1261
	3	/	/	/	50,6	45,3	48,2	56,3	1401
Média		#####	#####	#####	50,3	40,1	45,5	55,7	1331
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,3	7,4	3,9	0,9	70
B - XII	1	/	/	/	61,1	40,5	47,0	60,9	3221
	2	/	/	/	61,8	41,2	48,1	62,2	3096
	3	38,0	39,8	41,6	61,9	41,0	47,8	61,9	3069
Média		38,0	39,8	41,6	61,6	40,9	47,6	61,7	3129
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	0,4	0,6	0,7	81
B - XIII	1	/	/	/	72,2	44,7	55,7	73,0	3556
	2	/	/	/	71,0	45,5	55,6	70,5	4021
	3	29,6	30,9	34,8	71,6	45,1	55,6	71,5	4040
Média		29,6	30,9	34,8	71,6	45,1	55,6	71,7	3872
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,6	0,4	0,1	1,3	274

Tabela I.5: Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo B

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
B - I	6	/	/	/	52,1	37,2	41,8	54,2	2059
	7	/	/	/	51,1	37,1	41,4	53,4	2213
	8	/	/	/	52,2	37,6	42,8	54,5	2198
Média		#####	#####	#####	51,8	37,3	42,0	54,0	2157
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,6	0,3	0,7	0,6	85
B - II	6	30,8	33,7	35,5	51,9	37,3	41,8	53,8	2284
	7	/	/	/	51,9	37,8	43,0	54,7	2176
	8	25,5	26,9	29,5	52,3	38,3	43,2	54,5	2483
Média		28,1	30,3	32,5	52,0	37,8	42,7	54,3	2314
Desvio padrão		3,7	4,8	4,2	0,2	0,5	0,8	0,5	156
B - III	6	25,3	34,6	36,5	52,6	37,7	42,4	55,0	2075
	7	18,0	20,0	25,6	54,7	38,8	43,5	57,2	2390
	8	/	/	/	54,6	38,9	43,6	56,6	2447
Média		21,6	27,3	31,0	54,0	38,5	43,2	56,3	2304
Desvio padrão		5,2	10,3	7,7	1,2	0,7	0,7	1,1	200
B - IV	6	/	/	/	57,3	38,3	44,1	58,4	2862
	7	/	/	/	58,0	39,1	45,6	59,4	3110
	8	/	/	/	57,5	39,3	45,0	58,8	2836
Média		#####	#####	#####	57,6	38,9	44,9	58,9	2936
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	0,5	0,8	0,5	151
B - V	6	/	/	/	69,7	47	55,1	67,6	4650
	7	/	/	/	70,5	47,7	56,6	69,1	4454
	8	27,2	28,1	34,3	69,5	47,3	55,6	68,2	4567
Média		27,2	28,1	34,3	69,9	47,3	55,8	68,3	4557
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,5	0,4	0,8	0,8	98
B - VI	6	/	/	/	70,7	47,2	55,9	69,3	4426
	7	31,3	38,8	40,4	70,5	47,3	56,3	69,5	4854
	8	26,0	28,3	33,5	70	46,8	55,7	68,7	5174
Média		28,7	33,6	37,0	70,4	47,1	56,0	69,2	4818
Desvio padrão		3,7	7,4	4,9	0,4	0,3	0,3	0,4	375

Tabela I.5 (continuação): Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo B

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
B - VII	6	/	/	/	56,1	40,0	45,4	56,7	3204
	7	/	/	/	57,2	40,2	45,9	56,8	2631
	8	26,4	27,7	32,0	55,3	39,4	44,6	55,4	3289
Média		26,4	27,7	32,0	56,2	39,9	45,3	56,3	3041
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,0	0,4	0,7	0,8	358
B - VIII	6	/	/	/	59,1	40,3	45,8	60,1	3344
	7	/	/	/	58,7	39,3	46,2	59,6	3483
	8	26,3	27,4	30,6	59,4	41,0	46,7	60,8	3298
Média		26,3	27,4	30,6	59,1	40,2	46,2	60,2	3375
Desvio padrão		#####	#####	#####	0,4	0,9	0,5	0,6	96
B - IX	6	23,1	25,2	29,4	49,9	35,8	42,0	52,1	2249
	7	/	/	/	51,0	37,0	42,0	53,7	2217
	8	26,2	28,0	33,2	50,4	35,8	43,3	53,9	2278
Média		24,7	26,6	31,3	50,4	36,2	42,4	53,2	2248
Desvio padrão		2,2	2,0	2,7	0,6	0,7	0,8	1,0	31
B - X	6	26,0	27,8	32,9	51,3	36,9	42,4	54,5	2027
	7	/	/	/	52,2	36,8	43,4	55,0	2212
	8	26,9	28,4	32,1	52,1	37,0	42,8	54,6	2330
Média		26,4	28,1	32,5	51,9	36,9	42,9	54,7	2190
Desvio padrão		0,7	0,4	0,6	0,5	0,1	0,5	0,3	153
B - XI	6	/	/	/	52,4	36,6	42,7	55,2	2036
	7	/	/	/	54,9	38,2	43,2	57,5	1787
	8	28,4	29,5	33,8	53,7	37,7	42,7	56,1	1941
Média		28,4	29,5	33,8	53,7	37,5	42,9	56,3	1921
Desvio padrão		#####	#####	#####	1,3	0,8	0,3	1,2	126
B - XII	6	/	/	/	60,4	41,0	48,1	60,7	3256
	7	23,0	25,2	28,9	60,4	41,0	47,7	61,2	2878
	8	27,4	28,5	34,4	59,5	43,8	46,2	60,5	3144
Média		25,2	26,8	31,6	60,1	41,9	47,3	60,8	3093
Desvio padrão		3,1	2,4	3,9	0,5	1,6	1,0	0,4	194
B - XIII	6	21,6	23,7	27,5	71,2	45,8	55,4	71,2	4258
	7	/	/	/	73,4	47,1	57,7	74,0	4138
	8	23,9	25,4	28,2	72,8	46,9	56,9	72,2	4155
Média		22,8	24,6	27,8	72,5	46,6	56,7	72,5	4184
Desvio padrão		1,6	1,2	0,5	1,1	0,7	1,2	1,4	65

Tabela I.6: Resultados dos picos endotérmicos obtidos, por DSC, no adesivo B

Molde	1 mês				5 meses			
	Provete	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)	Provete	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)
B - I	1	126,2	130,7	134,8	6	127,7	131,0	134,7
	2	126,3	130,7	134,5	7	126,2	130,9	134,6
	3	125,8	130,5	134,5	8	126,8	131,2	135,1
	Média	126,1	130,6	134,6	Média	126,9	131,0	134,8
	D. P.	0,3	0,1	0,2	D. P.	0,8	0,2	0,3
B - II	1	126,0	130,2	134,1	6	125,9	130,4	134,1
	2	126,1	130,2	134,2	7	126,4	130,9	134,9
	3	126,0	130,5	134,3	8	125,9	130,2	133,8
	Média	126,0	130,3	134,2	Média	126,1	130,5	134,3
	D. P.	0,1	0,2	0,1	D. P.	0,3	0,4	0,6
B - III	1	126,0	130,6	134,3	6	126,5	131,0	134,9
	2	126,8	131,4	135,5	7	126	130,6	134,4
	3	126,3	131,0	135,1	8	126,1	130,7	134,4
	Média	126,4	131,0	135,0	Média	126,2	130,8	134,6
	D. P.	0,4	0,4	0,6	D. P.	0,3	0,2	0,3
B - IV	1	125,7	130,2	134,4	6	126,1	130,5	134,3
	2	125,8	130,6	135,1	7	126,3	130,6	134,4
	3	126,1	130,4	134,5	8	126,4	131,0	135,2
	Média	125,9	130,4	134,7	Média	126,3	130,7	134,6
	D. P.	0,2	0,2	0,4	D. P.	0,2	0,2	0,5
B - V	1	125,9	130,2	134,0	6	125,9	130,2	134,2
	2	126,3	130,6	134,3	7	126,2	130,7	134,8
	3	126,8	131,3	135,4	8	126,0	130,3	134,1
	Média	126,3	130,7	134,6	Média	126,0	130,4	134,4
	D. P.	0,5	0,6	0,7	D. P.	0,2	0,3	0,4
B - VI	1	126,8	131,0	135,2	6	126,2	130,7	134,9
	2	126,0	130,7	134,9	7	126,7	131,2	135,5
	3	125,6	130	133,9	8	125,9	130,2	134,1
	Média	126,1	130,6	134,7	Média	126,3	130,7	134,8
	D. P.	0,6	0,5	0,7	D. P.	0,4	0,5	0,7
B - VII	1	126,4	130,8	134,9	6	126,0	130,6	134,7
	2	125,9	130,2	134,1	7	125,9	130,2	134,1
	3	126,2	131,0	135,5	8	125,7	130,3	134,1
	Média	126,2	130,7	134,8	Média	125,9	130,4	134,3
	D. P.	0,2	0,4	0,7	D. P.	0,2	0,2	0,3

Tabela I.6 (continuação): Resultados dos picos endotérmicos obtidos, por DSC, no adesivo B

Molde	1 mês				5 meses			
	Provete	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)	Provete	T_{ip} (°C)	T_p (°C)	T_{fp} (°C)
B - VIII	1	125,9	130,7	135,2	6	125,6	130,0	134,0
	2	125,9	130,2	134,4	7	125,7	130,2	134,1
	3	125,3	129,8	134,1	8	125,7	130,2	134,1
	Média	125,7	130,2	134,6	Média	125,7	130,1	134,1
	D. P.	0,3	0,5	0,6	D. P.	0,1	0,1	0,1
B - IX	1	126,2	130,7	134,9	6	126,2	130,5	134,0
	2	126,1	130,4	134,4	7	126,4	130,7	134,7
	3	126,8	131,1	135,3	8	126,2	130,6	134,5
	Média	126,4	130,7	134,9	Média	126,3	130,6	134,4
	D. P.	0,4	0,4	0,5	D. P.	0,1	0,1	0,4
B - X	1	126,5	130,9	134,7	6	126,4	130,9	134,7
	2	126,6	131,0	134,9	7	126,3	130,8	134,6
	3	126,6	130,9	134,5	8	126,8	130,9	134,8
	Média	126,6	130,9	134,7	Média	126,5	130,9	134,7
	D. P.	0,1	0,1	0,2	D. P.	0,3	0,1	0,1
B - XI	1	126,5	130,9	134,5	6	126,4	130,9	134,7
	2	126,7	130,8	134,5	7	126,5	130,7	135,0
	3	126,1	130,6	134,2	8	126,5	131,0	135,1
	Média	126,4	130,8	134,4	Média	126,5	130,9	134,9
	D. P.	0,3	0,2	0,2	D. P.	0,1	0,2	0,2
B - XII	1	126,1	130,5	134,4	6	126,1	130,5	134,3
	2	125,9	130,2	134,0	7	126,6	131,0	135,1
	3	126,5	131,2	135,2	8	126,2	130,8	134,8
	Média	126,2	130,6	134,5	Média	126,3	130,8	134,7
	D. P.	0,3	0,5	0,6	D. P.	0,3	0,2	0,4
B - XIII	1	126,1	130,6	134,6	6	126,3	130,9	135,0
	2	126,4	130,9	135,1	7	125,8	130,1	133,8
	3	126,6	131,0	134,9	8	126,4	130,6	134,7
	Média	126,4	130,8	134,9	Média	126,2	130,5	134,5
	D. P.	0,3	0,2	0,3	D. P.	0,3	0,4	0,6

Tabela I.7: Resultados de DSC e DMA após 1 mês de cura - adesivo C

Molde	Provete	DSC			DMA				
					tan δ	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)		T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)
C - I	1	53,3	54,9	56,1	67,6	55,1	60,1	63,9	4520
	2	52,9	54,9	56,2	67,1	54,8	59,5	63,4	4588
	3	52,9	55,3	56,7	68,5	56,0	60,8	65,1	4548
Média		53,1	55,1	56,3	67,7	55,3	60,1	64,1	4552
Desvio padrão		0,2	0,2	0,3	0,7	0,6	0,7	0,9	34
C - II	1	53,8	55,5	56,7	67,6	55,3	59,4	63,9	4018
	2	53,9	55,5	56,8	68,7	56,7	60,7	64,9	3931
	3	54,1	55,6	56,9	68,3	56,8	60,7	64,9	3780
Média		53,9	55,5	56,8	68,2	56,3	60,3	64,6	3910
Desvio padrão		0,1	0,1	0,1	0,6	0,8	0,8	0,6	120
C - III	1	53,2	54,7	56,5	66,2	54,5	58,6	62,6	3160
	2	52,0	53,9	55,3	66,4	54,8	58,8	62,8	3179
	3	52,4	54,5	56,0	66,8	55,2	58,8	63,0	3377
Média		52,6	54,3	55,9	66,5	54,8	58,7	62,8	3239
Desvio padrão		0,6	0,4	0,6	0,3	0,4	0,1	0,2	120
C - IV	1	50,5	52,7	54,1	66,8	54,6	59,0	63,4	2279
	2	51,6	53,0	54,6	70,0	57,4	62,3	66,8	2326
	3	52,7	54,8	56,9	68,1	55,9	60,3	64,9	2396
Média		51,6	53,5	55,2	68,3	56,0	60,5	65,0	2334
Desvio padrão		1,1	1,1	1,4	1,6	1,4	1,7	1,7	59
C - V	1	89,2	91,5	92,8	106,9	92,7	100,4	105,3	/
	2	88,3	90,9	92,6	106,8	89,6	100,5	105,4	4464
	3	86,4	88,9	91,1	106,5	90,4	100,2	105,0	4796
Média		88,0	90,5	92,2	106,7	90,9	100,4	105,2	4630
Desvio padrão		1,4	1,4	0,9	0,2	1,6	0,2	0,2	235
C - VI	1	91,3	93,5	95,2	110,2	93,8	103,3	108,8	4706
	2	90,7	92,9	95,3	110,7	97,4	103,6	109,0	/
	3	90,6	93,3	96,9	111,0	94,4	103,7	109,3	4570
Média		90,8	93,2	95,8	110,6	95,2	103,5	109,0	4638
Desvio padrão		0,4	0,3	0,9	0,4	1,9	0,2	0,3	96

Tabela I.7 (continuação): Resultados de DSC e DMA após 1 mês de cura - adesivo C

Molde	Provete	DSC			DMA				
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	tan δ	Módulo de armazenamento			
					T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ\text{C}}$ (MPa)
C - VII	1	71,2	73,6	75,0	87,6	75,7	81,1	85,2	4834
	2	70,8	73,9	75,2	87,0	75,0	80,5	84,1	4953
	3	71,4	73,7	74,8	86,9	74,7	80,4	84,3	4661
Média		71,1	73,7	75,0	87,2	75,1	80,7	84,5	4816
Desvio padrão		0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	0,4	0,6	147
C - VIII	1	71,3	74,9	76,8	90,8	79,3	83,5	87,9	3727
	2	71,8	74,4	76,7	89,1	77,4	81,8	86,0	3525
	3	72,7	74,9	77,3	89,0	77,3	81,7	85,8	3440
Média		72,0	74,7	76,9	89,6	78,0	82,3	86,6	3564
Desvio padrão		0,7	0,2	0,3	1,0	1,1	1,0	1,2	147
C - IX	1	53,1	55,4	56,7	71,5	58,0	62,9	67,6	3944
	2	53,1	56,0	57,4	69,5	58,0	61,6	66,0	4249
	3	53,9	56,3	57,6	70,0	58,4	62,4	66,7	4050
Média		53,4	55,9	57,3	70,3	58,1	62,3	66,8	4081
Desvio padrão		0,5	0,5	0,5	1,0	0,2	0,7	0,8	155
C - X	1	51,5	53,5	55,1	68,3	56,4	60,7	64,7	3450
	2	52,4	54,8	57,2	70,5	58,6	63,0	67,0	3343
	3	53,2	56,0	57,5	68,7	56,9	61,1	65,1	3363
Média		52,4	54,8	56,6	69,2	57,3	61,6	65,6	3385
Desvio padrão		0,8	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	57
C - XI	1	56,1	57,0	58,6	69,8	57,4	62,1	66,5	2250
	2	55,1	57,4	59,2	71,8	59,4	64,2	68,7	2292
	3	57,8	59,1	60,9	72,8	60,5	65,0	69,5	2188
Média		56,3	57,8	59,6	71,5	59,1	63,8	68,2	2243
Desvio padrão		1,4	1,1	1,2	1,5	1,6	1,5	1,6	52
C - XII	1	74,5	75,7	77,5	93,1	81,2	85,8	90,0	3826
	2	71,2	73,1	77,0	90,1	78,1	82,8	87,0	3782
	3	72,2	75,3	77,1	91,2	79,7	83,9	88,4	3746
Média		72,6	74,7	77,2	91,5	79,7	84,2	88,5	3785
Desvio padrão		1,7	1,4	0,3	1,5	1,6	1,5	1,5	40

Tabela I.7 (continuação): Resultados de DSC e DMA após 1 mês de cura - adesivo C

Molde	Provete	DSC			DMA				
					tan δ	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ\text{C}}$ (MPa)
C - XIII	1	92,4	93,6	96,0	113,4	93,3	105,9	111,6	4274
	2	95,3	97,3	98,8	112,5	92,0	105,0	111,0	4589
	3	92,1	94,8	96,8	114,4	93,4	106,8	112,6	4631
Média		93,3	95,2	97,2	113,4	92,9	105,9	111,7	4498
Desvio padrão		1,8	1,9	1,5	1,0	0,8	0,9	0,8	195
C - XIV	1	56,0	57,2	58,7	72,3	55,4	61,8	68,0	1789
	2	56,0	56,8	58,2	73,5	57,6	63,8	69,8	2169
	3	56,1	57,3	58,5	72,8	56,7	63,1	69,3	1959
Média		56,0	57,1	58,5	72,9	56,6	62,9	69,0	1972
Desvio padrão		0,1	0,3	0,3	0,6	1,1	1,0	0,9	190

Tabela I.8: Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo C

Molde	Provete	DSC			DMA				
					tan δ	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)		T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)
C - I	6	59,0	60,1	61,3	75,3	62,1	67,5	71,5	4591
	7	58,9	60,3	61,5	75,7	63,0	68,2	72,0	4551
	8	59,4	60,8	62,1	74,7	63,2	67,5	71,6	4716
Média		59,1	60,4	61,6	75,2	62,8	67,7	71,7	4619
Desvio padrão		0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,4	0,3	86
C - II	6	58,6	60,3	61,6	70,7	58,9	62,8	66,8	4006
	7	60,3	61,7	62,9	70,1	59,0	63,0	66,7	3869
	8	60,6	61,9	63,1	70,9	60,3	64,2	67,7	4145
Média		59,8	61,3	62,5	70,6	59,4	63,3	67,1	4007
Desvio padrão		1,1	0,9	0,8	0,4	0,8	0,8	0,6	138
C - III	6	58,6	60,4	61,6	71,0	60,0	63,5	67,7	3469
	7	59,5	61,5	63,4	71,3	60,4	63,5	67,1	3200
	8	59,6	61,2	62,8	71,0	60,2	63,5	67,3	3152
Média		59,2	61,0	62,6	71,1	60,2	63,5	67,4	3274
Desvio padrão		0,6	0,6	0,9	0,2	0,2	0,0	0,3	171
C - IV	6	61,2	63,1	64,5	71,9	61,0	65,3	68,9	2365
	7	61,5	63,9	65,2	71,6	59,3	63,8	68,2	2469
	8	60,3	61,7	63,4	70,2	59,8	63,6	67,4	2534
Média		61,0	62,9	64,4	71,2	60,0	64,2	68,2	2456
Desvio padrão		0,6	1,1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	85
C - V	6	90,5	92,8	94,3	104,5	86,3	98,2	102,9	4843
	7	89,7	92,4	93,9	104,8	86,8	98,6	103,2	4970
	8	88,8	91,5	93,4	103,2	84,3	96,1	101,3	4769
Média		89,7	92,2	93,9	104,2	85,8	97,6	102,5	4861
Desvio padrão		0,9	0,7	0,5	0,9	1,3	1,3	1,0	102
C - VI	6	93,7	96,5	98,1	107,9	89,2	100,3	106,2	3882
	7	93,0	96,1	97,9	108,3	91,4	101,0	106,4	4498
	8	92,1	95,5	97,6	108,4	89,9	100,9	106,6	4547
Média		92,9	96,0	97,9	108,2	90,2	100,7	106,4	4309
Desvio padrão		0,8	0,5	0,3	0,3	1,1	0,4	0,2	371

Tabela I.8 (continuação): Resultados de DSC e DMA, após 5 meses de cura - adesivo C

Molde	Provete	DSC			DMA				
					tan δ	Módulo de armazenamento			
		T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	T_g (°C)	T_{gi} (°C)	T_g (°C)	T_{gf} (°C)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)
C - VII	6	76,6	78,3	79,7	87,3	75,2	80,8	84,8	4674
	7	76,2	77,8	79,1	86,1	73,7	79,6	83,4	4450
	8	75,7	77,8	79,2	86,8	73,9	80,3	84,3	4998
Média		76,2	78,0	79,3	86,7	74,3	80,2	84,2	4707
Desvio padrão		0,4	0,3	0,3	0,6	0,8	0,6	0,7	276
C - VIII	6	78,7	80,5	82,5	93,5	81,0	86,8	91,2	3789
	7	78,7	81,9	83,2	93,5	80,1	85,9	90,3	3799
	8	77,3	79,0	80,5	93,2	81,4	86,5	90,9	3655
Média		78,2	80,4	82,1	93,4	80,8	86,4	90,8	3748
Desvio padrão		0,8	1,5	1,4	0,2	0,7	0,5	0,5	80
C - IX	6	59,3	60,5	61,6	70,7	59,9	63,2	66,8	3960
	7	59,0	60,6	61,8	72,2	61,6	64,2	68,1	3523
	8	60,7	62,0	63,2	72,5	62,2	65,8	69,3	3635
Média		59,7	61,0	62,2	71,8	61,2	64,4	68,1	3706
Desvio padrão		0,9	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,3	227
C - X	6	58,7	60,5	62,0	74,4	63,2	66,9	70,5	3552
	7	59,5	61,5	62,7	73,2	63,0	66,3	69,6	3646
	8	60,0	61,4	62,5	75,2	64,1	67,6	71,1	3628
Média		59,4	61,1	62,4	74,3	63,4	66,9	70,4	3609
Desvio padrão		0,7	0,6	0,4	1,0	0,6	0,7	0,8	50
C - XI	6	59,9	61,4	62,9	73,5	62,9	66,8	70,7	2272
	7	61,2	62,9	64,2	73,2	62,9	66,5	70,2	2379
	8	61,7	62,6	63,7	74,2	63,2	67,0	71,1	2110
Média		60,9	62,3	63,6	73,6	63,0	66,8	70,7	2254
Desvio padrão		0,9	0,8	0,7	0,5	0,2	0,3	0,5	135
C - XII	6	78,4	80,2	82,4	93,7	82,2	86,6	91,2	4220
	7	75,7	78,5	80,2	94,5	83,7	87,8	92,1	3884
	8	77,4	79,9	81,8	93,8	82,4	86,7	91,2	4142
Média		77,2	79,5	81,5	94,0	82,8	87,0	91,5	4082
Desvio padrão		1,4	0,9	1,1	0,4	0,8	0,7	0,5	176
C - XIII	6	94,8	97,5	99,4	114,5	94,9	106,7	112,4	4632
	7	96,5	98,8	100,3	112,9	94,6	105,6	111,3	4634
	8	93,5	96,0	98,0	115,4	99,8	107,7	113,5	/
Média		94,9	97,4	99,2	114,3	96,4	106,7	112,4	4633
Desvio padrão		1,5	1,4	1,2	1,3	2,9	1,1	1,1	1

ANEXO II

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Adesivo A

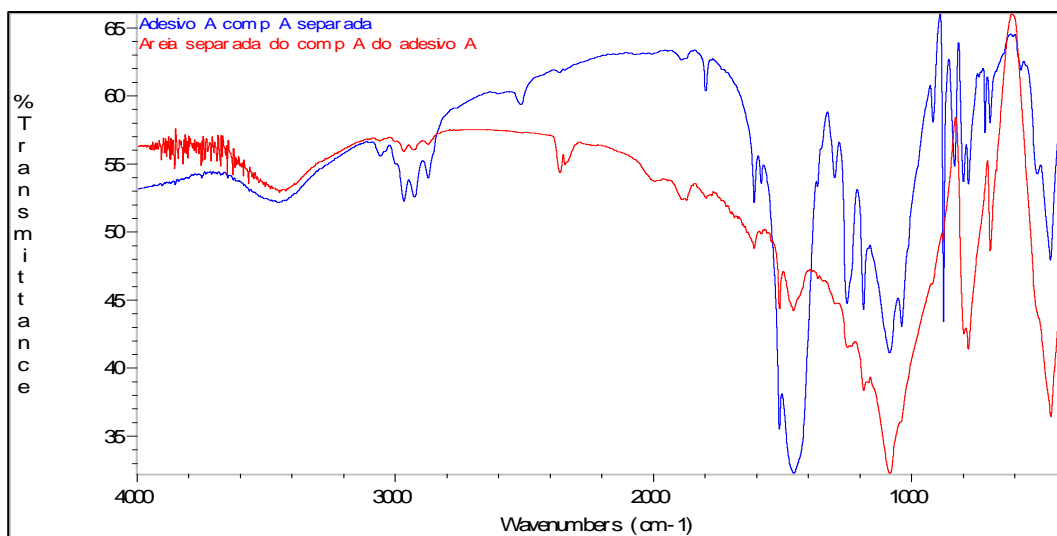


Figura II.1: Espectro de IV do componente I do adesivo A: a vermelho com areia; a azul sem areia

Tabela II.1: Bandas de IV do componente I do adesivo A

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3482,01	O-H, alongação
3054,68	C-H, alongação no anel aromático
2964,03	C-H, alongação, alquilo
2925,18	
2866,91	
1604,32	C-C no anel aromático
1507,19	
1079,86	C-O, alongação
1028,06	

Tabela II.2: Bandas de IV da componente I do adesivo A, depois de separada da areia

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3449,64	O-H, alongação
3054,68	C-H, alongação no anel aromático
2964,03	C-H, alongação, alquilo
2925,15	
2866,91	
1507,19	C-C no anel aromático
1079,86	C-O, alongação
1034,53	
872,66	C-H "oop" no anel aromático

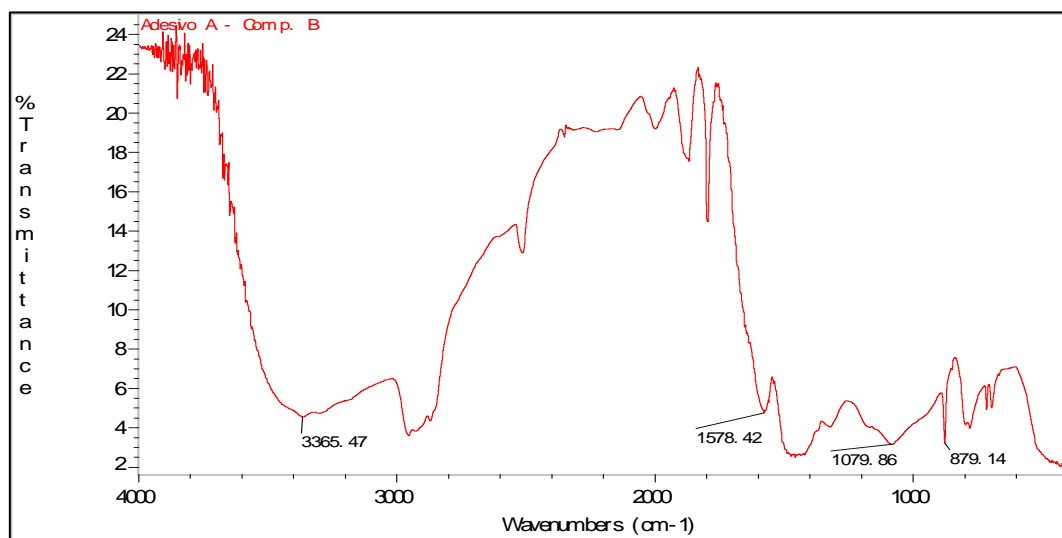


Figura II.2: Espectro de IV do componente II do adesivo A

Tabela II.3: Bandas de IV da componente II do adesivo A

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3365,47	N-H, alongação, amina 1 ^a
1578,48	N-H flexão, amina 1 ^a
1079,86	C-N, alongação, amina alifática
879,14	N-H wag, amina 1 ^a

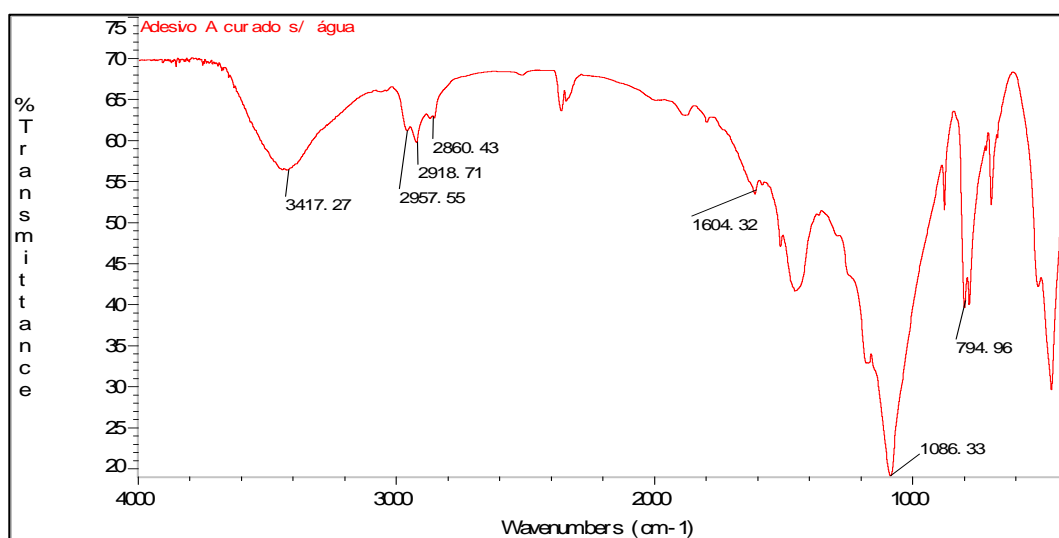


Figura II.3: Espectro de IV do adesivo A

Tabela II.4: Bandas de IV do adesivo A

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3417,27	O-H, alongação
2957,55	C-H, alongação, alquilo
2918,71	
2860,47	
1604,32	C-C no anel aromático
1086,33	C-O, alongação
794,96	C-H "oop" no anel aromático

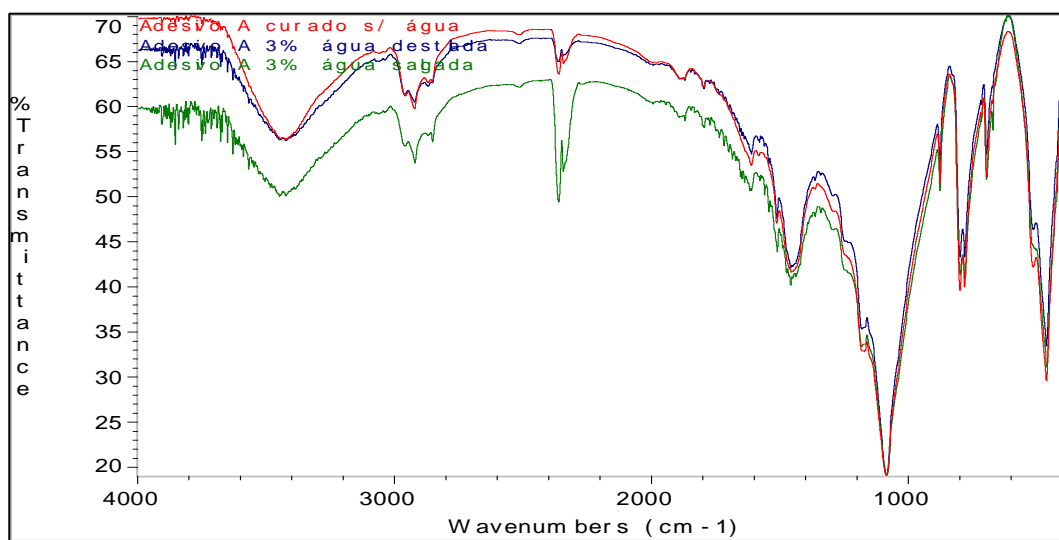


Figura II.4: Espectro de IV do adesivo A curado: a vermelho sem água; a azul com 3% de água destilada; a verde com 3% de água salgada

Adesivo B

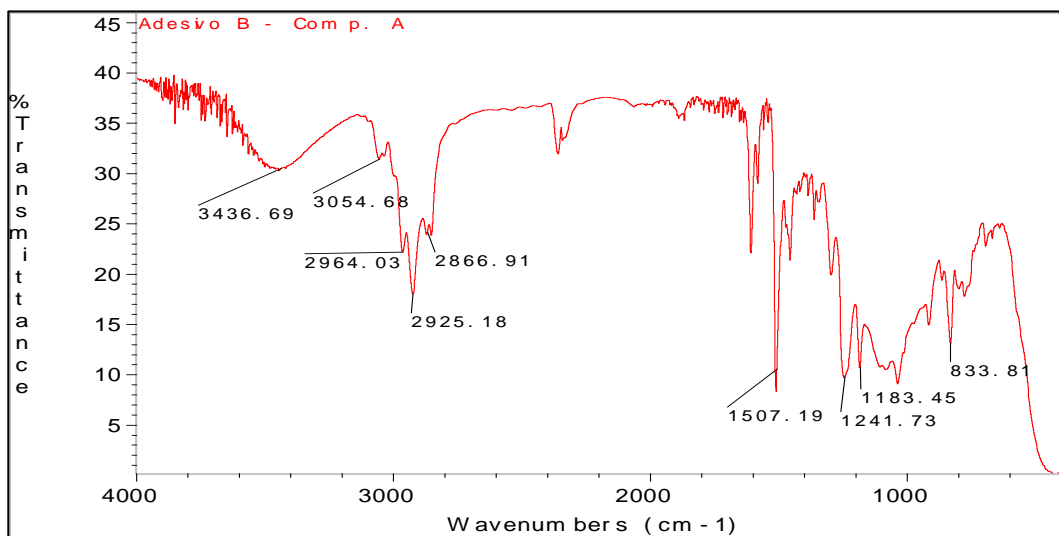


Figura II.5: Espectro de IV do componente I do adesivo B

Tabela II.5: Bandas de IV do componente I do adesivo B

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3436,69	O-H, alongação
3054,68	C-H, alongação no anel aromático
2964,03 2925,18 2866,91	C-H, alongação, alquilo
1507,19	C-C no anel aromático
1241,73 1183,45	C-O, alongação
833,81	C-H "oop" no anel aromático

Tabela II.6: Bandas de IV do componente II do adesivo B

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3346,04 3281,29	N-H, alongação, amina 1 ^a
1578,42	N-H flexão, amina 1 ^a
1073,38	C-N, alongação, amina alifática
691,37	N-H wag, amina 1 ^a

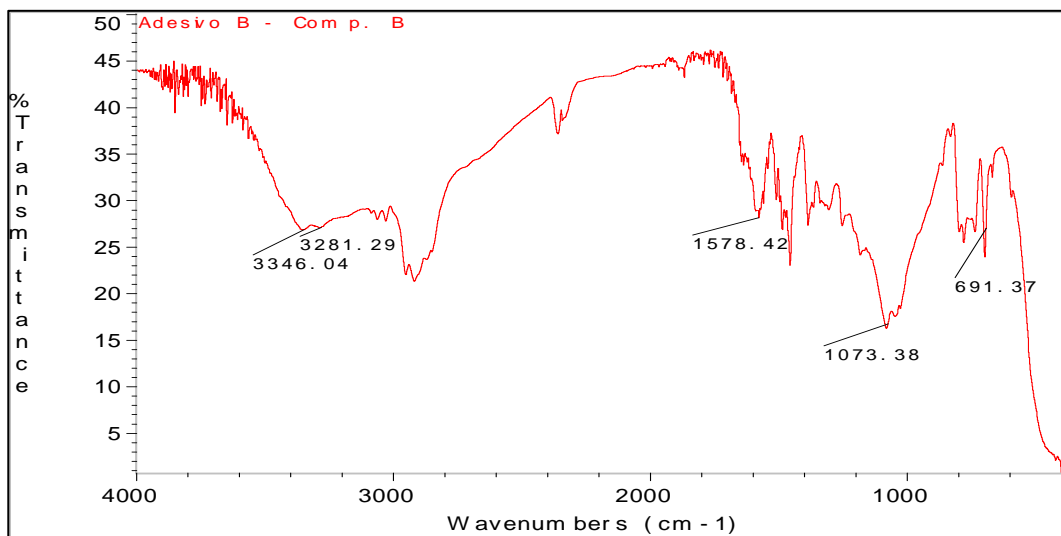


Figura II.6: Espectro de IV do componente II do adesivo B

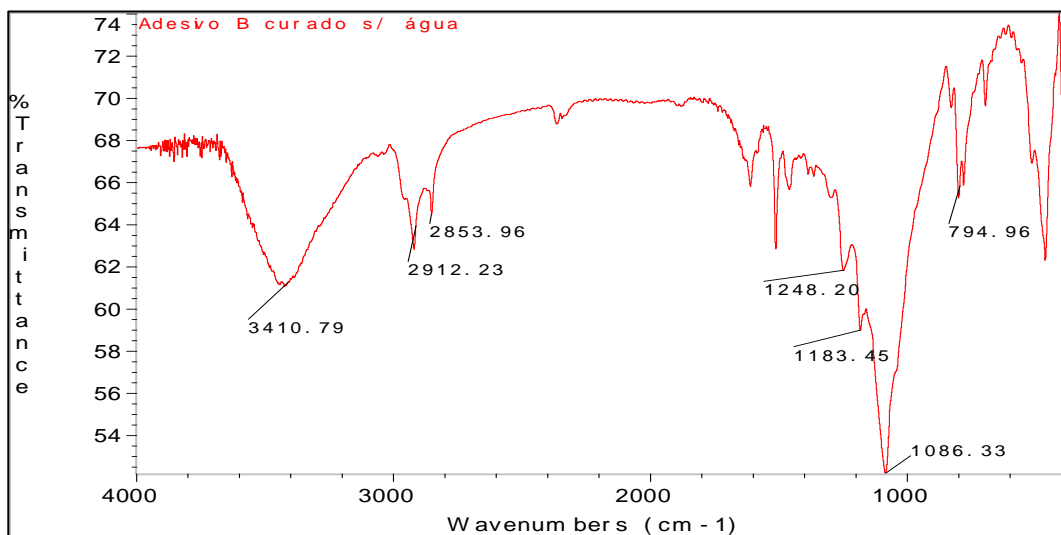


Figura II.7: Espectro de IV do adesivo B curado

Tabela II.7: Bandas de IV do adesivo B

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3410,79	O-H, alongação
2912,23 2853,96	C-H, alongação, alquilo
1248,20	C-N, alongação, amina alifática
1183,45 1086,33	C-O, alongação
794,96	C-H "oop" no anel aromático

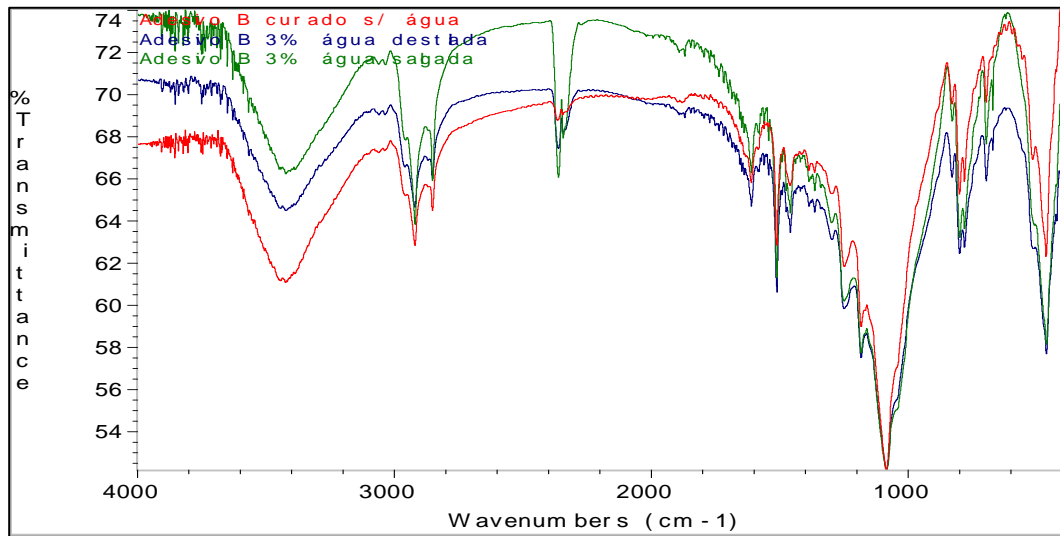


Figura II.8: Espectro de IV do adesivo B curado: a vermelho sem água; a azul com 3% de água destilada; a verde com 3% de água salgada

Adesivo C

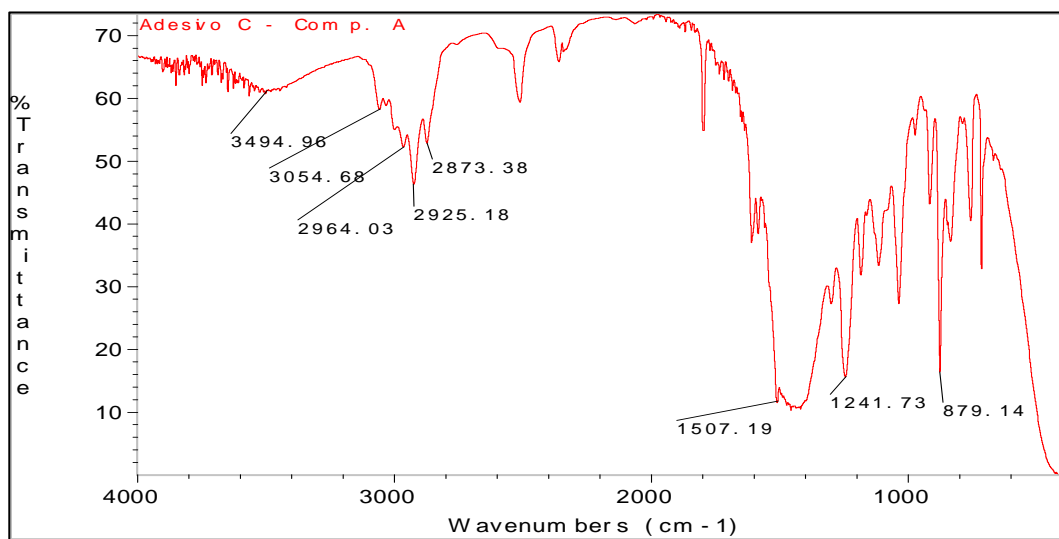


Figura II.9: Espectro de IV do componente I do adesivo C

Tabela II.8: Bandas de IV do componente I do adesivo C

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3494,96	O-H, alongação
3054,68	C-H, alongação no anel aromático
2964,03 2925,18 2873,38	C-H, alongação, alquilo
1507,19	C-C no anel aromático
1241,73	C-O, alongação
879,14	C-H "oop" no anel aromático

Tabela II.9: Bandas de IV do componente II do adesivo C

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3365,45	N-H, alongação, amina 1 ^a
1636,69	N-H flexão, amina 1 ^a
1079,86	C-N, alongação, amina alifática
801,44	N-H wag, amina 1 ^a

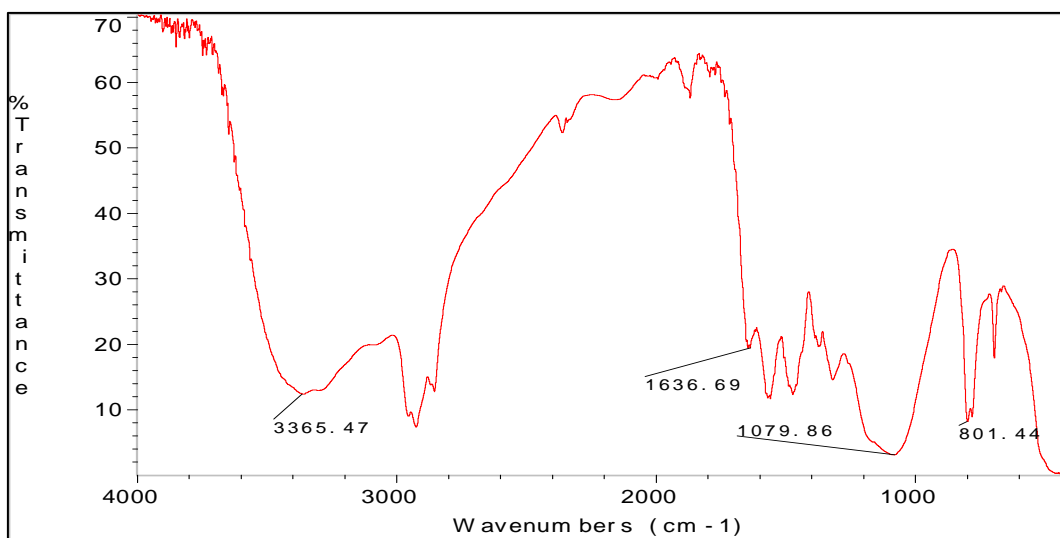


Figura II.10: Espectro de IV do componente II do adesivo C

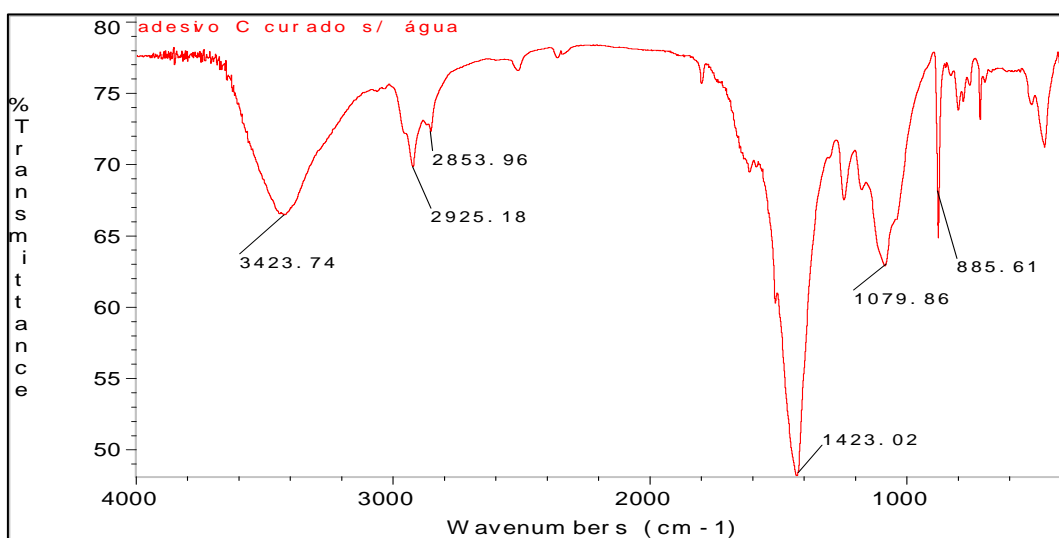


Figura II.11: Espectro de IV do adesivo C curado sem água

Tabela II.10: Bandas de IV do adesivo C curado

Pico (cm ⁻¹)	Ligação
3423,74	O-H, alongação
2925,18 2853,96	C-H, alongação, alquilo
1423,02	C-C no anel aromático
1079,86	C-O, alongação
885,61	C-H "oop" no anel aromático

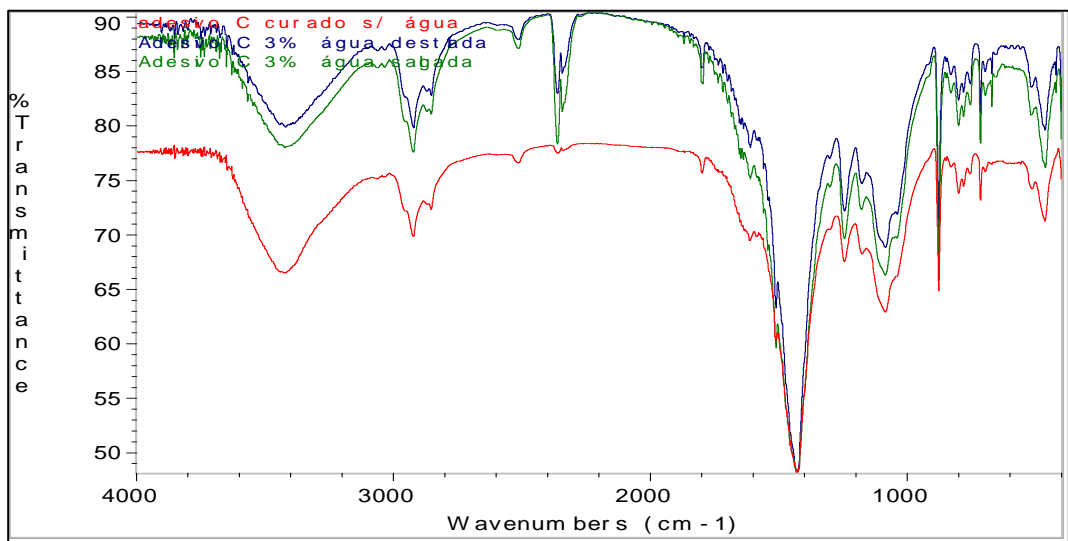


Figura II.12: Espectro de IV do adesivo C curado: a vermelho sem água; a azul com 3% de água destilada; a verde com 3% de água salgada

