



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO  
TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR TERMOCRÔMICO  
BASEADO EM MATRIZ POLIMÉRICA: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

**ALINE VIEIRA DE SOUZA**

**FLORIANÓPOLIS - SC  
2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO  
TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**ALINE VIEIRA DE SOUZA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR TERMOCRÔMICO  
BASEADO EM MATRIZ POLIMÉRICA: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor (a) em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientadora: Prof. Dr. Alexandra Valério

**FLORIANÓPOLIS - SC  
2018**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do  
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Souza, Aline Vieira

Desenvolvimento de um Sensor Termocrômico Baseado em Matriz Polimérica: Síntese, Caracterização e Aplicações / Aline Vieira de Souza ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; coorientadora, Alexandra Valério. 2018.

91 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Resina Epóxi. 3. POSS. 4. dispositivos termocrômicos. 5. polímeros híbridos. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Valério, Alexandra. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Aline Vieira de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR TERMOCRÔMICO  
BASEADO EM MATRIZ POLIMÉRICA: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Tese julgada para obtenção do Título de **Doutora em Engenharia Química**, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 31 de outubro de 2018

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Orientador

---

Prof. Dr. Alexandra Valério  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Rodolfo César Costa Flesch

---

Prof. Dr. Priscila Missio da Silva

---

Prof. Dr. Patrícia Francisco de Oliveira



*Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais e estimados colegas de trabalho.*



Esta tese foi desenvolvida na Universidade Federal de Santa Catarina, no laboratório de Controle e Processos de Polimerização do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. O projeto obteve apoio financeiro do programa: **PRH-ANP/MCT Nº 34: Formação de Engenheiros nas Áreas de Automação, Controle e Instrumentação para a Indústria do Petróleo e Gás.**





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar sempre ao meu lado orientando e abençoando minha caminhada.

Aos meus pais por todo amor, carinho e incentivo durante esta caminhada.

Ao Maiko, por todo apoio e compreensão.

Ao meu orientador, Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado pela confiança, oportunidade, apoio e dedicação durante o decorrer de todo o trabalho e ao incentivo de prosseguir com os estudos.

A minha coorientadora, Dr. Alessandra Valério, pelo apoio, incentivo e conhecimento repassado.

Agradeço a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio fornecido na forma do Programa de Recursos Humanos PRH 34 ANP/MCT.

Aos amigos de mestrado e laboratório, que tornaram cada dia desta etapa uma experiência gratificante e enriquecedora.

A todos, muito obrigada!



## RESUMO

A presente tese visa abordar o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos incorporados em matriz polimérica a fim de fornecer componentes de alto desempenho para aplicações em diversas áreas. Para tanto, no desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se o inorgânico oligomérico poliédrico silsesquioxanos (POSS) e epóxi como matriz polimérica orgânica. Ainda, realizou-se a incorporação da molécula termocrômica para desenvolvimento de um sensor termocrômico a base de epóxi modificado com um composto orgânico-inorgânico. Com isso, foi proposto um sensor termocrômico híbrido, com o intuito de utilizá-lo em situações específicas, de forma monitorada, atuando em locais de difícil acesso, como por exemplo equipamentos com dificuldade de monitoramento de temperatura de forma direta, sendo possível deste modo verificar visualmente essa alteração por intermédio da cor. A elaboração dos nanocompósitos de epóxi-POSS foi desenvolvida a fim de aumentar a estabilidade térmica da resina epóxi para aplicação como sensor termocrômico, sendo que foi caracterizado por análise Termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) a fim de determinar quais concentrações e melhores interações entre POSS e a resina epóxi. Para caracterização do sensor, influência da temperatura, análise de ciclo, intemperismo, *salt spray*, aderência e envelhecimento em câmara de intemperismo foram avaliadas. Os primeiros resultados obtidos pela caracterização dos nanocompósitos trisilanoisobutil-POSS por FTIR, DSC e RMN sugeriram que o POSS pode estar covalentemente ligado ao anel epóxi. Nas análises de TGA foi observada perda na massa da matriz polimérica de 5% com a adição de POSS em até 180°C. Visualmente foi possível observar a redução do amarelamento da tinta na presença de POSS após o aquecimento, e através das análises de reflectância foi demonstrado maior amarelamento da resina na ausência de aditivos estabilizantes.

**Palavra-chaves:** Resina Epóxi, POSS, dispositivos termocrômicos, polímeros híbridos.



## ABSTRACT

The present thesis aims to address the development of hybrid organic-inorganic materials incorporated into the polymer matrix to improve material performance. In this work, a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and epoxy as the polymeric matrix were used. The incorporation of the thermochromic molecule was carried out to develop an epoxy-based thermochromic sensor modified with an organic-inorganic compound to be used as a temperature sensor in equipment with tricky monitoring. The epoxy-POSS nanocomposites were developed in order to increase the thermal stability of the epoxy resin for thermochromic application was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to determine the best reaction conditions and POSS-epoxy resin interactions. The sensor characterization was carried out by thermal resistance, weathering, salt spray, adhesion, and aging in weathering chamber. The results obtained by the characterization of the trisilanoisobutyl-POSS nanocomposites by FTIR, DSC, and NMR suggested that the POSS can be covalently attached to the epoxy ring. From the TGA analyzes 5% of polymer matrix mass loss was observed with the addition of POSS up to 180 °C. Visually it was possible to observe the paint yellowing reduction in the presence of POSS after heating, and through the reflectance analysis, it was observed a higher resin yellowing in the absence of stabilizing additives.

**Keyword:** Epoxy resin, POSS, thermochromic devices, hybrid polymer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos silsesquioxano oligômeros poliédricos em combinação com materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos).....	31
Figura 2 - Monômeros de POSS utilizados no desenvolvimento do trabalho de Ni, Zheng e Nia (2004). (A) Octanitrofenil POSS e (B) Octaaminofenil POSS.....	33
Figura 3 - Estrutura química Spiropyran (1) (SP) e sua forma aberta Merocianina (2) (MC) .....	35
Figura 4 – Estrutura química dos materiais utilizados na preparação do material híbrido no desenvolvimento deste trabalho. ....	39
Figura 5 – Metodologia para preparação da resina epóxi com adição de trisilanoisobutil-POSS (a) e preparação da resina epóxi com aminopropilisobutil-POSS (b). ....	43
Figura 6 - Espectro de FTIR da resina epóxi (Hidrogenada Bisfenol A). ....	50
Figura 7 - FTIR do inicializador a base de poliamina. ....	51
Figura 8 - Espectro de FTIR dos POSS.....	52
Figura 9 - Espectro de FTIR da resina epóxi com aminopropilisobutil-POSS nas regiões entre 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	53
Figura 10- Espectro de FTIR da resina epóxi com trisilanoisobutil-POSS nas regiões entre 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	54
Figura 11 - Mecanismo de reação do aminopropilisobutil-POSS com a resina epóxi (BHA).....	55
Figura 12 - Mecanismo de reação do trisilanoisobutil-POSS com a resina epóxi (BHA). ....	55
Figura 13 - Espectrometria de RMN de <sup>1</sup> H do nanocompósito de epóxi/aminopropilisobutil-POSS.....	57
Figura 14 - Espectrometria de RMN de <sup>1</sup> H do nanocompósito de epóxi/trisilanoisobutil-POSS. ....	58
Figura 15 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi.....	59
Figura 16 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/ trisilanoisobutil-POSS.....	60
Figura 17 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/ Trisilanoisobutil-POSS.....	61
Figura 18 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/ aminopropilisobutil-POSS (a) e resina epóxi/ aminopropilisobutil-POSS (b).....	62

Figura 19 - Tinta branca com e sem adição de POSS na resina a base de epóxi aquecida a 180 °C. ....	63
Figura 20 - Termogramas dos nanocompósitos epóxi/trisilanoisobutil-POSS .....	65
Figura 21- Termogramas dos nanocompósitos epóxi/aminopropilisobutil-POSS. ....	66
Figura 22 - Estrutura do spiropyran 1 (incolor) sem efeito de calor ou luz UV e do spiropyran em sua forma de merocianina sob o efeito de luz ou calor 2 (violeta). ....	67
Figura 23 - Análise de reflectância de aquecimento contínuo para as amostras avaliadas em função do tempo. ....	68
Figura 24 - Análise de aquecimento contínuo das amostras expostas ao aquecimento a 120°C em: 12, 24, 48, 72 horas.....	69
Figura 25 - Análise de ciclo das amostras 1, 2, 3 e 5 sendo (a) amostra padrão aquecida pela primeira vez a 120 °C e (b) amostra aquecida e resfriada após 200 ciclos.....	71
Figura 26 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em alumínio. ....	72
Figura 27 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em ferro. ....	73
Figura 28 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em aço galvanizado. ....	73
Figura 29 - Análise de intemperismo amostra 1.....	74
Figura 30 - Análise de intemperismo amostra 2.....	75
Figura 31 - Análise de intemperismo amostra 3.....	75
Figura 32 - Análise de intemperismo amostra 4.....	76
Figura 33 - Análise de intemperismo amostra 5.....	76
Figura 34 - Análise de reflectância para as amostras avaliadas na câmara de intemperismo em função do tempo.....	77
Figura 35 - Análise de intemperismo das amostra 1, 2 e 3 em 240 horas de exposição. ....	77
Figura 36 - Teste de aderência em aço galvanizado(a), ferro(b), alumínio(c) .....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de materiais utilizados nesse trabalho. ....	40
Tabela 2 - Formulações utilizadas na síntese das amostras de resina epóxi com aminopropilisobutil (API) e trisilanoisobutil (TI), mantendo fixo concentração de inicializador 33% (m/m) e solvente clorofórmio 2% (m/m). ....	42
Tabela 3 - Formulações estudadas para o sensor com aditivos, mantendo fixo concentração de ionol (1%), MIBK (15%) e inicializador (2:1). ....	45
Tabela 4 - Resultados de reflectância no comprimento de onda de 470 nm após 72 horas.....	67



## LISTA DE ABREVIATURA / SIGLAS e SÍMBOLOS

API	Aminopropilisobutil-POSS
DGEBA	4,4- Diglicidil Éter Bisfenol- A
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
MC	Merocianina
POSS	Oligoméricos Poliédricos Silsesquioxanos
RGB	Cores aditivas (vermelho, verde, azul)
SP	Spiropyran
Tg	Temperatura de Transição Vítreia
TGA	Termogravimetria
TI	Trisilanoisobutil-POSS
UV	Radiação Ultravioleta
$\Delta H$	Variação de entalpia de fusão da amostra
$\lambda$	Comprimento de onda (lambda)



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1. Objetivo Geral.....	27
2.2. Objetivos Específicos.....	27
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
3.1 RESINA EPÓXI.....	29
3.2 OLIGOMÉRICOS POLIÉDRICOS SILSESQUIOXANOs (POSS).....	30
3.3 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS FOTOCROMÁTICOS E TERMOCRÔMICOS.....	33
3.3.1 Foto e termocromismo em materiais híbridos .....	34
3.3.2 Sensores fotossensíveis .....	36
3.4 Aplicações de sensores sem fio na Indústria de Petróleo e Gás. 38	
<b>4. MATERIAI E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
4.1 MATERIAL .....	39
4.1.1 Materiais para a preparação de nanocompósito de epóxi/POSS. ....	39
4.2 MÉTODOS .....	42
4.2.1 Preparação do nanocompósito epóxi/POSS .....	42
4.2.2 Desenvolvimento do sensor Termocrômico híbrido com e sem aditivos. ....	44
4.2.3 Calorimetria Exploratória diferencial (DSC) .....	45
4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	46
4.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	46
4.2.6 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H.....	46
4.2.7 Caracterizações do sensor termocrômico híbrido.....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
5.1 Caracterização dos materiais por FTIR.....	49
5.2 Caracterização por espectrometria de RMN <sup>1</sup> H.....	56
5.3 Propriedade térmica dos materiais híbridos .....	58
5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	64
5.5 Análise de resistência térmica.....	66
5.5.1 Análise de aquecimento contínuo .....	67
5.5.2 Análise de ciclo .....	70
5.5.3 Análise de salt spray.....	72
5.5.4 Análise de intemperismo .....	73
5.5.5 Teste de aderência .....	78

<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os avanços nas pesquisas sobre o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é crescente. Esses materiais, quando incorporado a uma matriz polimérica, pode fornecer componentes de alto desempenho para aplicações em diversas áreas tecnológicas. Um dos principais materiais híbridos são os oligoméricos poliédricos silsesquioxanos (POSS), formados por nanoestruturas com núcleos inorgânicos de silício, oxigênio e uma camada exterior de compostos orgânicos. Podem ainda ser polares ou apolares com diâmetros que variam entre 1 a 3 nm, sendo considerados as menores partículas de sílica existentes (KUO e CHANG, 2011). Estudos apresentados por Tomczak et al. (2004) demonstraram que o POSS é a mais nova geração de materiais híbridos estudados.

As nanopartículas são empregadas para reduzir a viscosidade em resinas, obtendo uma melhor dispersão do POSS na matriz inserida, cujos resultados são a elevação da resistência, rigidez e diminuição da inflamabilidade, mantendo suas características (FLOREA et al., 2015).

A resina epóxi, por sua vez, é umas das resinas mais conhecidas na classe de polímeros termoendurecíveis, possuindo aplicações variadas desde adesivos à compostos eletrônicos encapsulados, devido sua elevada resistência mecânica e corrosão (CHEN e ELLIS, 1993). As propriedades e a estrutura da resina epóxi são afetadas diretamente pelo agente de cura utilizado.

Deste modo, satisfazer os requisitos da tecnologia da engenharia moderna e suas aplicações se tornaram mais complexos (YANG et al., 2007). Para melhorar a tenacidade e a resistência dos materiais a base de epóxi, são utilizados a co-mistura e a co-polimerização (BAKAR e KOSTRZEWA, 2009). Todos os agentes de cura comercializados das resinas epóxi podem ser da espécie amina (aromática ou alifática) ou tipo poliamida (BAKAR e KOSTRZEWA, 2009). O incorporamento do POSS na resina epóxi, resulta em maior estabilidade térmica e química do composto (WANG et al., 2010).

A área de pesquisa de resina epóxi modificada é recorrentemente estudada e o POSS tem grande potencial na síntese de compostos orgânicos-inorgânicos e vem atraindo interesse nos últimos anos. A diversidade dos grupos orgânicos pode proporcionar enormes espaços de manobra para controlar a microestrutura do POSS (JEON; TANAKA; CHUJO, 2014). Esses grupos orgânicos possuem uma boa compatibilidade quando incorporados a nanoestrutura de polímeros ou monômeros. No entanto, ao serem comparados com outros modificadores, produzem efeitos maximizadores em suas propriedades.

Dentro deste contexto, neste trabalho foi abordado a utilização da resina epóxi, com a finalidade de melhorar as propriedades da resina, incorporadas em diferentes POSS, objetivando melhorar o desempenho das redes resultantes, assim como as propriedades anticorrosivas e aumentando a resistência térmica do produto final.

Os sensores termocrômicos sem fio são empregados para auferir de forma imediata uma medida de temperatura, aplicados de forma mais ágil pois a visualização não necessita de equipamentos especiais, como os termovisores, termopares e termoresistores. Alguns exemplos de sensores visuais existem para monitorar a temperatura que poderiam ser empregados, em especial na indústria petroquímica e em equipamentos sinalizadores de aquecimento voltados para segurança.

Os materiais fotossensíveis mais utilizados são da família *spiropyrans* que quando incorporados a uma matriz polimérica ele é acionado pela luz, temperatura ou tensão. Neste trabalho, será exposto a reversibilidade deste sensor termocrômico híbrido a fim de reduzir seu grau de fotodegradação do *spiropyran*, incorporando um híbrido em uma matriz de epóxi.

Por fim, na presente tese foi elaborado um sensor termocrômico híbrido para ser aplicado em materiais com dificuldade de monitoramento de temperatura em locais de difícil acesso de forma direta, pois o sensor desenvolvido poderá ser capaz de identificar de forma visual a diferença de coloração quando exposto ao calor.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é elaborar um sensor termocrômico híbrido com real possibilidade de monitorar temperaturas visualmente para aplicação na indústria petroquímica.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral proposto fosse alcançado os seguintes objetivos específicos foram propostos:

Modificar a resina epóxi com o oligômero poliédrico silsesquioxanos (POSS);

Caracterizar o material híbrido por análises de TGA, DSC, FTIR, RMN;

Elaboração de um sensor termocrômico baseado em matriz polimérica;

Analisar propriedades e evolução no desenvolvimento do sensor em laboratório submetido em locais controlados por temperatura e radiação UV;

Caracterizar o sensor termocrômico com as análises de *Salt Spray*, envelhecimento na câmara de intemperismo, resistência térmica e teste de aderência;

Sugerir possíveis equipamentos para aplicação do sensor termocrômico híbrido.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo possui como tema central a contextualização dos principais interesses e a qual sua importância no presente trabalho. Será explanado abaixo os seguintes itens sobre: materiais híbridos (POSS), resina epóxi e materiais termocrômicos.

#### 3.1 RESINA EPÓXI

As resinas epóxi possuem diversas aplicações no ramo de revestimentos, adesivos, fundição, materiais de impregnação, compósitos de alta performance, materiais de isolamento e encapsulamento de materiais de embalagem para dispositivos eletrônicos (MYA et al., 2004).

Uma das desvantagens da resina epóxi é ser inflamável, limitando assim algumas aplicações. Inclusive vários elementos de meios de transporte público são feitos a partir deste produto, para o qual existe uma rigorosa fiscalização para prevenção de incêndio. Na redução dessa inflamabilidade são utilizados átomos de halogênios, que retardam o fogo (MURIAS; MACIEJEWSKI; GALINA, 2012).

A sua importância industrial está ligada a reações de cura e propriedades estruturais. Os agentes de cura utilizados são à base de amina, especialmente aminas aromáticas e alifáticas. Os agentes de aminas aromáticas podem favorecer as resinas pós cura permitindo uma melhor propriedade termomecânica e de resistência ao fogo. Deste modo, a cura a alta temperatura deve ser aplicada para melhorar a compatibilidade de agentes que promovem a cura e aceleraram estas reações. Já as aminas alifáticas utilizadas, curam a uma temperatura mais baixa mesmo sem aquecimento, devido possuírem baixa reatividade e baixo ponto de fusão e podem ser aplicados a temperatura ambiente e adesivos de cura (EHLERS et al., 2007)

As resinas epóxi contêm pelo menos dois grupos epóxis nos seus terminais e são geralmente à base de 4,4- diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) (BRAUN et al., 2005). Uma das metodologias mais comuns em sintetizar resinas epóxi é a base biológica, que se dá pela epoxidação de diferentes óleos vegetais, normalmente ácido graxos de glicerol (LIU et al., 2012).

Conforme Ni, Zhenga e Nie (2004) relataram, as resinas epóxis pertencem em uma classe de materiais termoendurecíveis, que estão sendo utilizadas como adesivos em compostos eletrônicos encapsulados, devido a seu elevado módulo de elasticidade, resistência química e pela simplicidade no processamento. Existem diversos estudos com a resina epóxi e oligômeros

poliédricos silsesquioxanos (POSS) (LEE e LICHTENHAN, 1998; LI et al., 2001), pois possuem excelentes propriedades mecânicas e químicas (WANG et al., 2010). As últimas pesquisas feitas nesta área visam trabalhar o aumento da estabilidade térmica da resina epóxi, aumentando a temperatura de transição vítrea e melhorando as propriedades anti-chamas (WANG et al., 2010). No entanto, são utilizados compostos halogenados nas resinas epóxi para obter um material mais resistente a chama. Entretanto, estes contêm bromo (Br) ou cloro (Cl) e podem produzir substâncias tóxicas e corrosivas, sendo que no Brasil são proibidos produtos com esta composição. Liu e Whang (2009) relataram em seus estudos que incorporando POSS contendo fósforo na composição é possível observar o retardamento de chamas na fase gasosa. Segundo Abarca (2010), a técnica mais utilizada para adicionar retardantes à chama consiste na mistura física dos compostos, formando blendas de polímero e retardantes à chama.

### 3.2 OLIGOMÉRICOS POLIÉDRICOS SILSESQUIOXANOS (POSS)

Um dos principais fabricantes de POSS é a Companhia de Híbridos Plásticos, havendo um grande número de estudos nesta área. A estrutura básica desses oligômeros POSS são monômeros híbridos formados por uma gaiola molecular composta por oito átomos de silício (Si) ligados em conjunto com átomos de oxigênio (O), podendo ser cíclica ou parcialmente aberta. Cada uma das oito quinas pode fazer parte de um grupo R (ésteres, anidridos, ácidos, amidas, epóxios, entre outros) (SÁNCHEZ-SOTO et al., 2010). Os POSS podem apresentar grande compatibilidade com muitos polímeros que estão sendo dispersos em uma matriz polimérica. Dessa maneira, podem ser utilizados como nanocompósitos poliméricos, com propriedades termomecânicas melhores que a matriz polimérica pura (BIANCHI, 2011). A vantagem desta tecnologia é melhorar as propriedades dos termoplásticos, elastômeros, termofixos e revestimentos. São aplicados principalmente na indústria aeroespacial, produtos biológicos, farmacêuticos e construção.

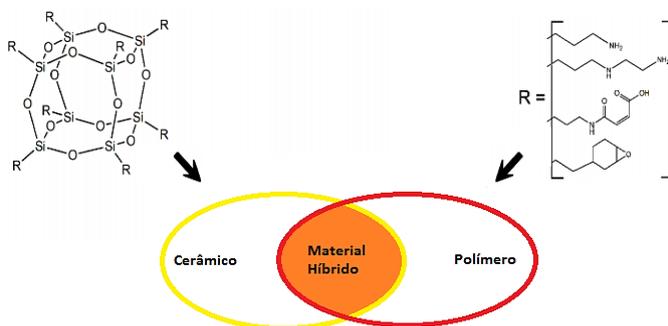
Segundo Sánchez-soto et al. (2010), esses materiais aumentam a resistência a temperatura do produto final e são utilizados em aplicações eletrônicas e sensores (baseados em fluorescência). É importante ressaltar que os materiais híbridos orgânicos com composição química inorgânica possui propriedades para modificação das propriedades termoendurecíveis (resina epóxi) e matrizes termoplásticas (PISTOR; SOARES; MAULER, 2012). De forma semelhante, permitem obter nanocompósitos na aplicação

em engenharia, devido ao seu excelente desempenho e facilidades de processamento antes da cura das matrizes poliméricas (FU; NAMANI e LEE, 2003). Estudos de Fu, Namani e Lee (2003), demonstraram que a ligação química do POSS em uma resina a base de epóxi, promove uma variação das propriedades mecânicas e físicas, tais como a resistência térmica, química e elétrica.

Zhang e seus colaboradores no campo epóxi/nanocompósitos de POSS relataram que a incorporação deste produto ocasionou um aumento da temperatura de transição ( $T_g$ ), estabilidade térmica e resistência a oxidação. Isso ocorre devido às aglomerações dos grupos epóxis provocar um impedimento das gaiolas poliédricas e a redução da mobilidade do grupo epoxidico (ZHANG et al., 2007).

Uma das características mais importante dos materiais poliméricos a ser citada é a estabilidade térmica, conseguida através das estruturas formadas por ligações covalentes, apresentando uma gama de temperaturas de trabalho inferiores aqueles dos materiais tradicionais, que são formados por ligações metálicas ou iônicas (PISTOR; SOARES; MAULER, 2012). Os materiais híbridos incorporados na matriz de epóxi estão em evidência por possuírem propriedades intermediárias de estruturas iônica e covalente (SCHWAB e LICHTENHAN, 1998). Esta combinação de monômeros híbridos (grupos orgânicos representados por R) interagem com material polimérico, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química dos silsesquioxano oligômeros poliédricos em combinação com materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos).



Fonte: Adaptado PISTOR (2012).

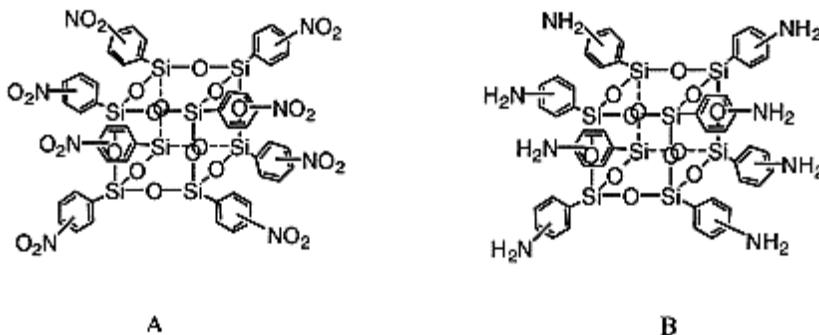
Estas moléculas possuem formas e tamanhos que variam entre 1 nm e 3 nm (ZHANG et al., 2007). Como já discutido anteriormente, o POSS pode ser incorporado em uma série de polímeros, entre eles, o epóxi, um dos mais estudados por suas aplicações (YANG et al., 2007). Muitos POSS são funcionalizados com grupos epóxido, grupos amina ou grupos hidroxilas.

ZHANG et al. (2007) constataram que a adição de POSS promoveu aumento nas propriedades mecânicas de impacto e resistência à flexão da resina epóxi.

De acordo com Ni, Zheng e Nia (2004), a diversidade de grupos orgânicos nas gaiolas de silsesquioxano fornecem espaços para controlar a microestrutura dos híbridos POSS. Estas gaiolas de POSS podem ser introduzidas em matrizes poliméricas através de copolimerização ou mistura física. A copolimerização é um processo eficiente pois ocorre a formação de ligações químicas do POSS com o polímero. Já os nanocompósitos preparados por mistura física, a formação das ligações ocorre de forma menos eficiente devido à pouca miscibilidade de silsesquioxano com polímero.

Ni, Zheng e Nia (2004), em seus trabalhos, concluíram que nem todos os POSS conseguem aumentar a estabilidade térmica do material, em razão de existirem algumas incompatibilidades, isto depende muito da reatividade do POSS ou tipo de grupos R nas gaiolas de POSS. A Figura 2 apresenta os POSS utilizados por Ni, Zheng e Nia (2004), os autores obtiveram valores de temperatura de transição vítrea inferiores nos casos em que utilizaram somente o POSS. A gaiola de POSS atua em um polímero como carga de reforço ou agente plastificante, aumentando ou reduzindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (NI; ZHENG e NIE, 2004).

Figura 2 - Monômeros de POSS utilizados no desenvolvimento do trabalho de Ni, Zheng e Nie (2004). (A) octanitrofenil POSS e (B) octaaminofenil POSS.



Fonte: Adaptado de NI; ZHENG e NIE (2004).

A modificação das nanopartículas de POSS nas matrizes poliméricas são eficientes quando a dispersão é alta dentro da matriz. (RAFTOPOULOS e PIELICHOWSKI, 2015). Várias são as aplicações industriais e tecnológicas para os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos tais como: retardantes de chama, óptica eletrônica e materiais biocompatíveis (WU e MATHER, 2009). Os POSS têm sido usado como uma nova classe de nanopartículas com propriedades exclusivas por conferirem uma estabilidade térmica e química na resina (WANG et al, 2010). Os nanocompósitos obtidos por mistura física possuem a vantagem de serem menos oneroso e simples a nível industrial, no entanto, existe o problema de má miscibilidade dependendo da matriz polimérica (MISRA et al., 2009).

### 3.3 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS FOTOCROMÁTICOS E TERMOCRÔMICOS.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos com uma larga faixa de aplicações, e compõe uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais (SANCHEZ et al., 2005). Estes materiais podem estar incorporados em uma matriz polimérica, juntamente com moléculas fotossensíveis ou termocrômicas.

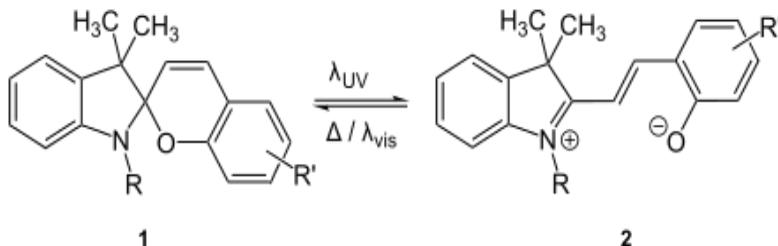
### 3.3.1 Foto e termocromismo em materiais híbridos

Materiais híbridos orgânico e/ou inorgânicos com estruturas ordenadas têm atraído a atenção em virtude das propriedades combinatórias de ambos componentes (SANCHEZ et al., 2005). Fotocromismo ou efeito fotocromático é aquele que resulta na modificação da cor do material quando recebe radiação artificial (UV e iluminação IR). O processo reversível ocorre por meio da exposição a luz, aquecimento no escuro ou por oxidação química (BERKOVIC et al., 2000). Raditoiu et al. (2013) incorporaram materiais termocrômicos em silício com o objetivo de estabilizar durante o ciclo térmico e proteger contra raios solares e/ou aquecimento, evitando assim a fotodegradação.

Existem várias moléculas que possuem propriedades fotossensíveis e termocrômicas, e nesse trabalho será abordado especificamente o *Spiropyran* (*1,3,3-Trimethylindolino- $\beta$ -naphthopyrylospiran*) (Figura 3), uma estrutura fotossensível. Tal estrutura pode retornar a sua origem, depois de ser aquecida e/ou exposta à radiação UV (BERKOVIC et al., 2000; ZHANG et al., 2013; SOUZA, 2014). Os *spiropyrans* adaptam-se em dois modos estáveis, quais são: (1) estado de anel aberto, chamado de merocianina (MC), e (2) estado de anel fechado, denominado de SP (*Spiropyran*). Exposto à luz ultravioleta as estruturas de *spiropyran* rompem suas ligações de carbono e oxigênio denominadas de merocianina (coloração). Após retornarem à sua estrutura primária sem exposição, adotam a forma fechada de SP (descoloração) (SUZUKI et al., 2004; SOUZA, 2014).

Essa molécula é denominada de fotoisômero de *spiropyran*, denominado de merocianina (MC) com a absorção da região do visível ( $\lambda = 500\text{nm}$  e  $700\text{nm}$ ) (Figura 3). Esse processo envolve uma reação reversível, dependendo da matriz polimérica na qual o SP é inserido. Essa etapa de reversão ocorre devido mudanças em geometrias e distribuição de carga as quais podem ser utilizadas para distintas aplicações (ZHANG et al., 2014; SOUZA, 2014).

Figura 3 - Estrutura química spiropyran (1) (SP) e sua forma aberta merocianina (2) (MC)



Fonte: SOUZA, 2014.

Esses materiais possuem boa reversibilidade fotocromica e aplicações em várias áreas, como interruptor químico para computador, janela inteligente, sinais ópticos, entre outros. Na busca por materiais multifuncionais, o desejo é garantir uma propriedade ou uma combinação de propriedades que não estão disponíveis em qualquer componente individual e sim em componentes híbridos, melhorando assim algumas propriedades como a estabilidade térmica (JUDEINSTEIN e SANCHEZ, 1996).

As moléculas foto e termocromicas da família *spiropyrans* foram investigadas em relação a sua utilização em gravação óptica, sensores eletrônicos ópticos, entre outros. Porém a melhoria das características dos materiais monofuncionais já foram atingidos dando atenção para o desenvolvimento de materiais híbridos polifuncionais que combinam estruturas de diferentes propriedades físico-químicas, tais como o fotocromismo e condutividade, propriedades magnéticas e ópticas (VOLOSHIN et al., 2008).

As propriedades não dependem apenas da natureza química de cada um dos componentes, mas também da interface e sinergia entre os componentes. Uma vez que a transferência de carga exerce um papel no fotocromismo destes materiais, sendo importante para aumentar a carga (elétrons e prótons) e as interações entre os dois componentes, quer em compósitos ou híbridos (LEE e LICHTENHAN, 1998).

Conforme Li et al. (2015), a incorporação de nanopartículas de POSS em grupos cromóforos orgânicos aumentam significativamente sua estabilidade térmica e química. O POSS possui vários grupos funcionais que podem reagir com diferentes moléculas com propriedades fluorescentes.

Há uma gama variada desses compostos termocromicos. Eles possuem uma resposta de mudança de coloração a temperatura podendo ser lenta ou rápida, aguda ou progressiva, dependendo o mecanismo que rege os fenômenos termocromicos. Os nanocompósitos termocromicos reversíveis

consistem em polímeros partículas nanoscópicas incorporados (CAROTENUTO e NICOLAIS, 2009). Estes compostos com estas características possuem aplicação em materiais úteis especialmente para aplicações ópticas como filtro de cor, absorvedores de UV, plásticos transparente fluorescente como moduladores fotônicos ou materiais ópticos por obturador como controlar absorbância solar ou a remessa térmica, quando uma determinada temperatura é atingida (RADITOIU et al., 2013).

Os materiais híbridos têm sido testado em várias aplicações relacionadas com o desenvolvimento de sensores através encapsulamento. Assim, a resposta óptica para os sistemas de detecção de temperatura aprisionados em redes organosilica também pode ser influenciada usando modificadores da rede (BURT; DAVE, 2005).

Compostos inorgânicos termossensíveis, também podem ser incorporado em matrizes de sol-gel proporcionando um ambiente adequado para o moléculas de sensores e os materiais obtidos possuem propriedades mecânicas de um cerâmico vítreo (CARMONA et al., 2010). Deste modo, os revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos ganharam um lugar importante na aplicação de sílica materiais sol-gel, devido à sua transparência, boa adesão e resistência à abrasão (YANG et al., 2007). Dependendo do tipo dos compostos incorporados nos filmes de sílica, uma gama de revestimentos anti-reflexo ópticos é obtida, tais como: adsorvente de filtros; dispositivos eletrônicos; pontos quânticos de iluminação de dispositivos no estado sólido (YANG et al., 2007).

Outra aplicação importante é quando utilizados em conjunto com um vasto campo de investigação representado por sensores e inicializador. Nos últimos anos, provavelmente a aplicação mais importante de sol-gel de encapsulação é relativa a sistemas de distribuição de medicamentos que são muito importantes na medicina moderna (ASEFA; DUNCAN; SHARMA, 2009). As análises são importantes para descobrir se compostos termocrômicos deste tipo irão interagir com os híbridos (POSS) e qual será a influência sobre a molécula termocrômica, bem como sobre as suas propriedades. Além das aplicações como sensores de temperatura, podendo ser utilizados ainda para a obtenção de condutores iônicos e eletrolíticos sólidos.

### **3.3.2 Sensores fotossensíveis**

Uma área de estudo, na qual há extrema relevância recentemente, é os sensores sem fio. Milhões de sensores podem alimentar dados em uma infraestrutura de comunicações onipresentes, fornecendo informações sobre indicações de saúde, qualidade da comida, ameaça ou perigo. Ainda assim,

algumas atividades requerem sensores, tradicionais, limitada o uso dos sem fio, uma vez que há necessidade de executar calibração regular, devido às mudanças que ocorrem na superfície de detecção ativa do dispositivo (DIAMOND et al., 2008).

Há um vasto campo de pesquisa na área de sensores sem fio sendo muito utilizada em hardware, equipamentos de comunicação e gerenciamento de energia (QI; IYENGAR; CHAKRABARTY, 2001). Dentro da indústria química o sensor é comumente utilizado para efetuar a medição da umidade e concentração de gases, tais como o dióxido de carbono (CHUNG; OH, 2006). Outros exemplos comuns são mudança de coloração na detecção eletroquímica do cádmio e pH, porém, existem algumas dificuldades na implementação de sensores sem fio (YUN et al., 2004) e pH (YANG et al., 2002). O processo como incrustações, decomposição ou lixiviação podem influenciar em sensores químicos, haja vista que a sensibilidade e a seletividade podem interferir no resultado. Assim, devem ser feitos uma calibração e um monitoramento para avaliar os possíveis problemas.

Os materiais fotossensíveis que são utilizados na indústria em larga escala na aplicação de sensores e os materiais híbridos podem interagir melhorando sua estabilidade. Estes sensores são muito utilizados em equipamentos ou produtos que estão presentes no dia a dia (HEILEMANN et al., 2009; FERINGA, 2011). A rede de sensores termocrômicos ou fotossensíveis podem ser aplicados em inúmeras áreas como qualidade de produtos alimentícios, indicadores de saúde, aquecimento de equipamentos em indústria sinalizando perigo (DIAMOND, 2008).

Um grande dificuldade deste sensor se ocasiona após a instalação do mesmo, devido a necessidade de calibração constante, haja vista que as alterações ocorrem na superfície de detecção do dispositivo e podem interferir na medida (DIAMOND et al., 2008). Esse processo costuma ser complexo e caro e umas das soluções para tal problema seria a utilização de sensores termocrômicos (BYRNE et al., 2006). Como dito anteriormente os materiais fotossensíveis mais utilizados são da família *spiropyran* (BAKKER et al., 1997). Esse tipo de estruturas não é somente acionado pela luz e temperatura, podendo obter característica diversa dependendo da matriz polimérica que é incorporado, como obter propriedades mecanocrômicas.

Neste trabalho, será exposto a reversibilidade deste sensor termocrômico e a possibilidade de reduzi-lo de forma significativa o grau de fotodegradação de *spiropyran*, incorporando um híbrido em uma matriz de epóxi.

### 3.4 APLICAÇÕES DE SENSORES SEM FIO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS

A tecnologia da rede de sensores sem fio é uma das soluções mais viáveis para indústria de petróleo e gás, como por exemplo: em locais de difícil acesso, perigoso, com dificuldade e custo elevado na introdução de novos fios. Dentro das aplicações, a que possui maior destaque é o monitoramento de sensores sem fio para uma manutenção preventiva, diminuindo os custos e podendo obter uma comunicação mais confiável (AKHONDI et al., 2010).

Essa tecnologia possui alto potencial em vários aspectos, tais como, eliminar os cabos de instalações, as quais podem diminuir os custos e operações reduzidas e, também permite instalações em áreas remotas.

As redes de sensores podem ser compostas por diferentes sensores, tais como, térmicos, visuais, acústicos, radares, magnéticos, infravermelhos e muitos outros que são capazes de monitorar uma grande variedade de lugares e ambientes com condições de pressão, temperatura, gás, incêndio, umidades, som, entre outros (AKYILDIZ et al., 2002).

A medida que as tecnologias de rede de sensores sem fio desenvolvem-se pode-se perceber cada vez mais que eles estão sendo instalados em plataformas de petróleo, a fim de ganharem novas aplicações e otimizar a produção (CARLSEN et al., 2008). Contudo, estes dispositivos possuem vários desafios, pois eles necessitam de tamanho, forma e certificação para que possam ser utilizados.

A produção de gás natural a partir de um determinado reservatório possui uma longa distância na qual será transportado o gás natural, sendo que geralmente é bem expressiva essa distância até chegar ao local de utilização. Este sistema de transporte consiste em redes de tubulações projetadas de forma rápida e eficiente para que o gás natural chegue até o destino de forma célere (ROMER; MATTERN, 2004). Portanto, são utilizados equipamentos de detecção para verificação de vazamento de gás, já que a tubulação é subterrânea e o gás não é odorizado.

Com isso, os sensores sem fio são capazes de monitorar temperatura, pressão, vazamentos, entre outros, promovendo assim, produção mais otimizada e uma segurança operacional mais efetiva.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será abordado os materiais e metodologias utilizadas na preparação de nanocompósito de epóxi/POSS e desenvolvimento do sensor termocrômico híbrido.

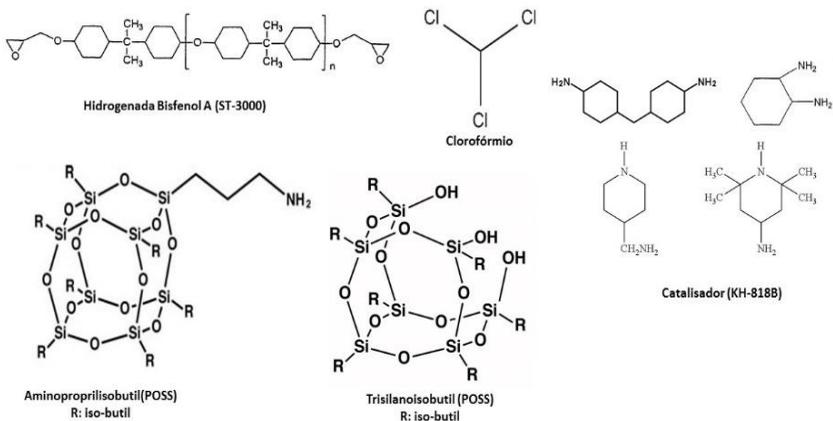
### 4.1 MATERIAL

Neste capítulo são elencados os reagentes utilizados na obtenção dos nanocompósitos de epóxi/POSS e o sensor termocrômico híbrido, além das técnicas utilizadas na caracterização. Serão também abordados os estudos preliminares realizados para caracterizar a metodologia utilizada na obtenção do sensor termocrômico híbrido.

#### 4.1.1 Materiais para a preparação de nanocompósito de epóxi/POSS.

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram: resina epóxi cicloalifática hidrogenada bisfenol A (ST-3000- KUKDO), inicializador a base de amina (KH-818B - KUKDO), POSS e clorofórmio (99%, Sigma-Aldrich). Os reagentes foram gentilmente fornecidos pela empresa Farben Tintas. Ainda, foram utilizados dois oligômeros poliédricos silsesquioxanos, aminopropilisobutil (AM0265- POSS) e trisilanoisobutil (SO1450 - POSS) da Hybrid Plastics<sup>TM</sup> a fim de comparação de resultados. Na figura 4 estão esquematizados os reagentes empregados.

Figura 4 – Estrutura química dos materiais utilizados na preparação do material híbrido no desenvolvimento deste trabalho.



Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem purificação prévia. A estrutura química dos reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são apresentadas na Figura 4 e identificados na Tabela 1 com o intuito de elucidar a origem de cada componente em relação ao nome comercial e fornecedor.

Tabela 1 - Lista de materiais utilizados nesse trabalho.

Classe	Material	Nome comercial	Fornecedor
Termocrômico	Molécula Termocrômica	1,3,3-Trimetilindolino- $\beta$ -naftapirilospiran CAS: 1592-43-4 Pureza: >98.0%	TCI America
Resina	Epóxi Cicloalifática (HBA)	ST-3000 CAS: 30583-72-3 Pureza: >99.0%	KUKDO
Pigmento Branco	Dióxido de Titânio	UC281 CAS: 13463-67-7 Pureza: >93.0%	Farben Tintas

<b>Classe</b>	<b>Material</b>	<b>Nome comercial</b>	<b>Fornecedor</b>
	Foto estabilizantes	Tinuvim 328 CAS: 25973-55-1 e Tinuvim 292 CAS: 41556-26-7 Pureza: >99.0%	BASF
Aditivos	Inicializador Cicloalifático Amina	KH-818B CAS: 68911-35-3/68910-05-4/10563-29-8 Pureza: >98.0%	KUKDO
	Antioxidante	Ionol CAS: 128-37-0 Pureza: >96.0%	BASF
Solventes	Solvente	Metil Isobutil Cetona CAS:108-10-1 Pureza: <=100%	Farben Tintas
	Solvente	Acetato de Etila CAS: 141-78-6 Pureza: ≥ 99.8 %	Farben Tintas

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparação do nanocompósito epóxi/POSS

Os nanocompósitos epóxi-POSS foram preparadas de acordo com as formulações mostradas na Tabela 2. Para a síntese dos compósitos, foi utilizado na proporção de 65,36 ml da resina epóxi cicloalifática (HBA), 32,68ml de poliamina, adicionado à mistura, e 1,96mL de clorofórmio. Primeiramente, os reagentes POSS, inicializador e clorofórmio foram homogeneizados por 20 minutos com agitação de 1000 rpm. Em seguida, a resina HBA foi homogeneizada com o clorofórmio por 15 minutos a 1000 rpm. Na sequência, as fases foram unidas e mantidas sob agitação por 24 horas conforme esquematicamente demonstrado nas Figuras 5 e 6.

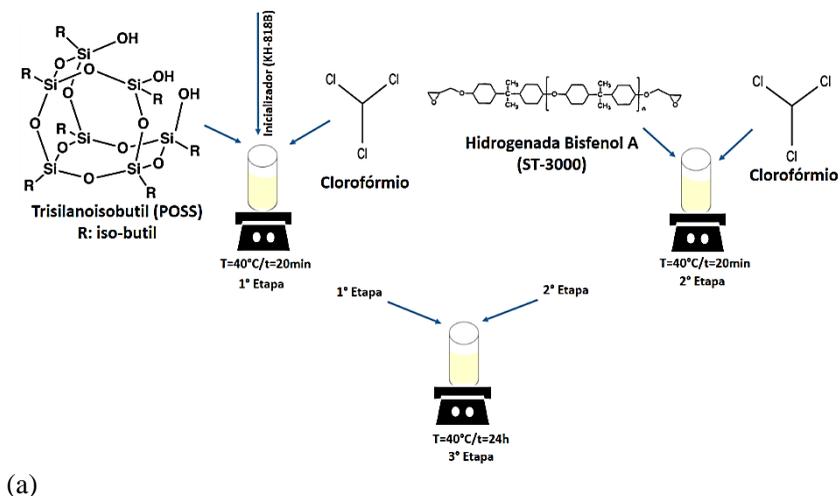
Tabela 2 - Formulações utilizadas na síntese das amostras de resina epóxi cicloalifática (HBA) com aminopropilisobutil (API) e trisilanoisobutil (TI), mantendo fixo concentração de inicializador 33% (m/m) e solvente clorofórmio 2% (m/m).

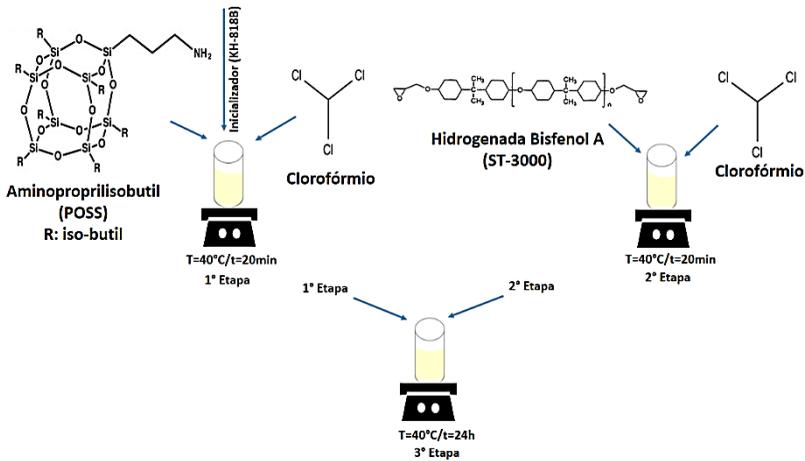
Amostra	HBA m/m(%)	API (m/m)%	TI (m/m)%
<b>Epóxi cicloalifática</b>	100	-	-
<b>1</b>	95	5	-
<b>2</b>	95	-	5
<b>3</b>	90	10	-
<b>4</b>	90	-	10
<b>5</b>	85	15	-
<b>6</b>	85	-	15
<b>7</b>	80	20	-
<b>8</b>	80	-	20
<b>9</b>	75	25	-
<b>10</b>	75	-	25

Posteriormente os ensaios foram moldadas com auxílio de um molde de silicone em estufa a 60 °C para a evaporação do solvente e cura completa da resina epóxi. O tempo e temperatura de secagem foram predeterminadas pela Farben Tintas para os produtos com matrizes poliméricas a base de

epóxi. Cabe mencionar que os parâmetros operacionais apresentados neste trabalho estão embasados em estudos anteriores não apresentados neste trabalho e estão disponíveis na literatura (LIU; ZHENG, NIE, 2005; PISTOR; SOARES, MAULER 2013). Ainda, em relação ao tempo de homogeneização foi inicialmente empregados em um período de 20 minutos, todavia, verificou-se que a mistura não apresentou filmes homogêneos. Com isso, optou-se pelo tempo de 24 horas para agitação, seguindo metodologia descrita por Liu, Zheng e Nie, (2005) e Pistor, Soares e Mauler (2013).

Figura 5 – Metodologia para preparação da resina epóxi com adição de trisilanoisobutil-POSS (a) e preparação da resina epóxi com aminopropilisobutil-POSS (b).





(b)

#### 4.2.2 Desenvolvimento do sensor termocrômico híbrido com e sem aditivos.

O desenvolvimento da primeira camada, utilizou-se um pigmento branco, que objetivou realçar a coloração do verniz aplicado, para isso a tinta branca foi desenvolvida seguindo completa homogeneização da mistura de 41,75 mL de epóxi cicloalifático-POSS, seguindo metodologia descrita anteriormente (Figura 5), 31 mL de inicializador poliamina, 6,25 mL de metil isobutil cetona (MIBK) e 21 mL de concentrado branco (UC281). As proporções de inicializador e MIBK foram definidas de acordo com informações disponibilizadas pela empresa Farben Tintas. Para a produção do sensor termocrômico híbrido sem aditivos, utilizou-se Epóxi/POSS (99 mL) e SP 1% (m/m), seguindo metodologia descrita anteriormente (Figura 5). Essa formulação foi homogeneizada em agitador magnético por cinco minutos. Após esse período, adicionou-se 50 mL de inicializador e 15 mL de MIBK até total solubilização da amostra (Amostra 1).

Para aplicação dos materiais obtidos foram usadas placas de ferro, alumínio e aço galvanizado no tamanho de (70 x 130) mm (SOUZA, 2014). A metodologia de aplicação das amostras nas placas seguiu requisitos e metodologias de tempo de secagem utilizadas pela empresa Farben Tintas para os produtos com matrizes poliméricas de epóxi, sendo que a cobertura das placas se deu através da aplicação de duas camadas com a ajuda de uma pistola pneumática de sucção (25-30 psi), marca *kroutzberger*, modelo

mignon 3 HV3, sendo a primeira aplicação de tinta branca, onde após aplicação as placas seguiram para processo de secagem por 30 minutos à temperatura ambiente, seguidos de mais 30 minutos em estufa à 60 °C (FAZENDA, 2009).

Na confecção do sensor termocrômico híbrido com aditivo, utilizou-se epóxi/POSS (metodologia descrita na Figura 5), ionol e fotoestabilizantes sob agitação magnética por 5 minutos (tempo suficiente para solubilização) e em seguida foi acrescentado o inicializador. Posteriormente, o MIBK foi introduzido na mistura com o objetivo de reduzir a viscosidade e permitir uma melhoria na aplicação dos materiais obtidos nas placas metálicas. No mesmo sentido, no preparo das placas de aço galvanizado, alumínio e ferro, aplicou-se a tinta à base de epóxi/POSS branca com aditivos (Tabela 3), para conferir um maior destaque na camada superior das placas metálicas quando houvesse alguma alteração de cor, seguido pelo processo de secagem já descrito anteriormente. Nesta camada, as amostras 2 e 3 foram aplicadas uma solução de acetato de etila (99 mL) e SP 1%(m/m). Posteriormente foi aplicado o sensor com aditivos conforme a formulação descrita na Tabela 3. Já as amostra 4 e 5 o SP foi dissolvido no próprio sensor com aditivos conforme a formulação descrita na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulações estudadas para o sensor com aditivos, mantendo fixo concentração de Ionol (1%), MIBK (15%) e inicializador (2:1).

Amostra	Epóxi/POSS (mL)	Tinuvim 328 <sup>a</sup> (%)	Tinuvim 292 <sup>b</sup> (%)	Spiropyran (%)
2	96,5	0,5	1,0	-
3	94,0	2,0	2,0	-
4	96,5	0,5	1,0	1,0
5	94,0	2,0	2,0	1,0

a= Sebacato de bis (1, 2, 2, 6, 6-pentametila-4-piperidila); b= 2,2 benzotriazol-2,4,6-dietilpentafenol

#### 4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em equipamento Perkin Elmer / Jade DSC (Intracooler SP)

e software Pyris Series da Perkin Elmer. Os parâmetros utilizados foram a temperatura entre 0 e 180 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min com isoterma de 5 minutos e resfriadas até 0°C/min em taxa de aquecimento de 50 °C/min<sup>-1</sup> e mantidas em isoterma por 5 minutos. As amostras foram preparadas em atmosfera de nitrogênio com vazão de gás de 20 ml/min e efetuou-se as leituras dos termogramas.

#### **4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas realizaram-se no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química da UFSC, no equipamento STA modelo 443 F3 Jupiter, marca Netzsch.

Os parâmetros utilizados na análise foram taxas de aquecimento de 5 a 10 °C.min<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado com amostras de massa entre 5 e 10 mg sob aquecimento de 10 °C/min, com intervalo de temperatura entre 50 a 800 °C e posteriormente colocadas em atmosfera inerte, com um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

#### **4.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O emprego desta técnica objetivou os grupos funcionais existentes na formulação da resina epóxi comparando com as amostras contendo POSS. Identificou-se mudanças dos picos e a interação com o epóxi e o POSS. Assim como as demais técnicas espectroscópicas, esse técnica identifica grupos funcionais.

O princípio da espectroscopia do infravermelho baseia-se nas ligações químicas das substâncias que possuem frequências de vibração específicas, correspondendo a níveis de energia da molécula, chamados de níveis vibracionais. O equipamento utilizado para leitura das amostras foi o Shimadzu IR-Prestige 21, utilizando acessório de reflectância atenuada total (ATR – *Attenuated Total Reflectance*), com cristal de seleneto de zinco (SeZn) e realizados no LCP. Os espectros das amostras foram obtidos na região de 700 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.6 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H**

As caracterizações dos nanocompósitos epóxi/POSS híbridos foram realizadas utilizando o espectrômetro de RMN 400 MHz, modelo NMR AS

400, Varian da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. O software utilizado para visualizar os espectros RMN de  $^1\text{H}$  foi o ACD Labs, versão 6.0.

#### 4.2.7 Caracterizações do sensor termocrômico híbrido

Serão apresentadas cinco análises objetivando caracterizar o sensor termocrômico híbrido desenvolvido na metodologia apresentada, que são: *salt spray*, envelhecimento de câmara de intemperismo, análise de resistência térmica, teste de aderência e análise de ciclo.

##### a) Análise de Salt Spray

Essa análise visa averiguar as amostras previamente revestidas pelo método de aceleração para exposição dos materiais em atmosferas ambientes. Posteriormente, foram avaliadas as amostras em relação à corrosão, por intermédio da perda do revestimento e surgimento de bolhas. Estes corpos de provas serão estudados de acordo com a norma ASTM B117 - *Standard Practice for Operating Salt Spray*, preparado com solução salina de 95% de água e 5% de cloreto de sódio a uma temperatura de  $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$  (SOUZA, 2014).

Os resultados de avaliação das amostras do *Salt Spray* foram verificadas conforme a norma prevista ASTM D1654 – *Standard Test Method for Evaluation of Paints or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*.

##### b) Câmara de Intemperismo

Esta metodologia objetiva averiguar o envelhecimento dos sensores termocrômicos híbridos. Para tanto, a câmara da marca WEST e modelo Bass-UUV/2007 utiliza luz ultravioleta fluorescente e água para simular os efeitos de intempere quando os materiais são expostos à luz solar e umidade de chuva ou orvalho em modo real, simulando assim o intemperismo em ambientes extremos (SOUZA, 2014).

Esta análise foi realizada de acordo com a norma ASTM G154 com lâmpada de xenônio de 4500 W e 6500 W resfriada com água. A temperatura do painel da câmara foi de  $(63 \pm 2)^\circ\text{C}$ , em umidade relativa de  $(50 \pm 10)\%$ , intensidade de radiação de  $(0,35 \pm 0,05) \text{ W/m}^2$  a 340 nm, com sistemas de filtros interno e externo de borossilicato. As amostras foram avaliadas a cada 24 horas e retiradas as informações do espectrofotômetro para averiguar a diferença de tonalidade, sendo que esses procedimentos foram realizados na empresa Farben Tintas.

*c) Análise de resistência térmica*

Esta análise visa determinar o tempo de vida útil do sensor desenvolvido através das análises de ciclo e aquecimento contínuo (SOUZA, 2014).

*Análise de Ciclo*

Nesta análise foi utilizada uma chapa de aquecimento a qual foram submetidas as amostras a uma temperatura de 120 °C. Elas foram aquecidas a essa temperatura com ciclos de aquecimento e resfriamento de 40°C/min e 75 °C/min, respectivamente. Observou-se em cada ciclo alterações de coloração por meio de imagens obtidas em uma câmera fotográfica modelo Nikon P510 e posteriormente foram realizadas leituras ao final do ciclo em espectrofotômetro.

*Análise de Aquecimento Contínuo*

Esta análise visa determinar o tempo de vida útil do sensor quando aquecido constantemente, portanto, realizou-se ensaios em uma estufa de aquecimento a 120 °C, em que as amostras foram monitoradas durante 72 horas. A cada intervalo de 24 horas por um período de 72 horas amostras eram retiradas da estufa e analisadas suas colorações no espectrofotômetro a 470 nm.

*f) Avaliação de aderência*

A avaliação de aderência do sensor foi analisado nos materiais de aço galvanizado, alumínio e ferro, de acordo com a norma ABNT NBR 11003, pelo método B (corte em grade) e o ensaio foi confeccionado após o tempo mínimo da secagem do verniz. O equipamento utilizado é da marca Medtec e modelo MED529-1.

*g) Análise de Reflectância - Espectrofotômetro*

A análise de reflectância foi realizada em um espectrofotômetro de bancada Color i5™ foi utilizado para as avaliar a variação de reflectância das amostras, a fim de averiguar a coloração para elaboração do sensor termocrômico híbrido realizado no laboratório de controle de qualidade da indústria Farben Tintas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

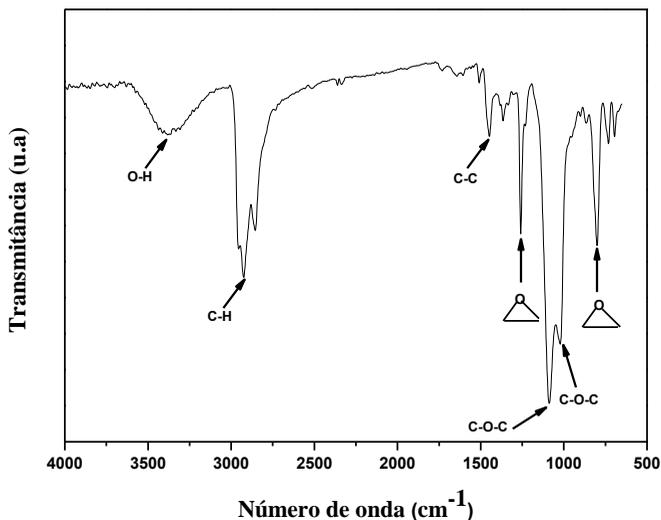
Nesta tese foi avaliada a incorporação dos diferentes POSS (aminopropilisobutil e trisilanoisobutil) na resina epóxi afim de desenvolver um sensor termocrômico híbrido para monitoramento de temperatura. Nos trabalhos anteriores, como o apresentado por Souza (2014), utilizou-se resina de poliuretano reagida com o SP, por possuir um grupo reativo em sua cadeia, já resina epóxi não possui esta característica. No entanto, sua estabilidade térmica é bastante inferior em relação ao poliuretano e por tal motivo, optou-se pela introdução de monômeros POSS para aumentar a estabilidade térmica do epóxi.

Assim, inicialmente realizou-se o estudo da resina para posterior verificação da incorporação do POSS. A fim de comprovar a incorporação do POSS na resina epóxi foi realizada análise de FTIR, TGA, DSC e RMN. Após foi avaliada a estabilidade deste material na preparação do sensor. Nos seguintes subitens serão relatados os resultados obtidos nesta pesquisa.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR FTIR

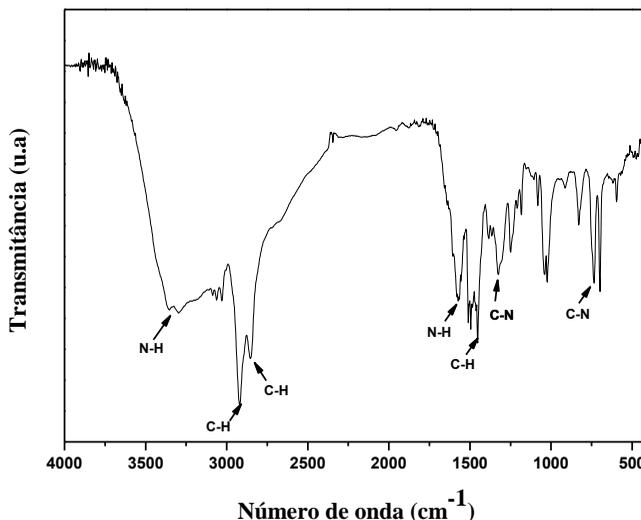
A caracterização da resina epóxi cicloalifática (HBA) (Figura 6), se deu pela localização do anel oxirano e outros grupos característicos como a presença de bandas entre  $(1000 \text{ a } 1100) \text{ cm}^{-1}$  indicativos da ligação éter (SKET et al., 2012) e bandas em  $1250 \text{ cm}^{-1}$  do anel oxirano (RAMÍREZ et al., 2008). As bandas entre  $3050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3300 \text{ cm}^{-1}$  e  $820 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente associadas as ligações de: C-H do estiramento do anel oxirano, estiramento do grupo O-H, C-O-C alongamento do anel oxirano (SKET et al., 2012). As bandas em  $(2937 \text{ a } 2862) \text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e em  $1448 \text{ cm}^{-1}$  ocorre alongamento do grupo C-H e  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (GONZÁLEZ; CABANELAS; BASELGA, 2012). As bandas em  $910 \text{ cm}^{-1}$  e  $1604 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibração do anel epóxi e o grupo  $\text{NH}_2$  do inicializador utilizado (YOON et al., 2011).

Figura 6 - Espectro de FTIR da Resina Epóxi (Hidrogenada Bisfenol A).



O inicializador utilizado durante a realização da pesquisa foi determinado pela empresa Farben Tintas, a qual utiliza a resina epóxi na proporção de 50% em massa de inicializador, formada por uma amina cicloalifática. A Figura 7 é mostrado o resultado de análise de FTIR do inicializador utilizado. Este inicializador com amina cicloalifática foi o qual obteve melhor resultado em relação a resistência contra os raios ultravioletas, pois existem inicializadores a base de amina aromática, os quais refletem os raios ultravioletas.

Figura 7 - FTIR do inicializador a base de poliamina.



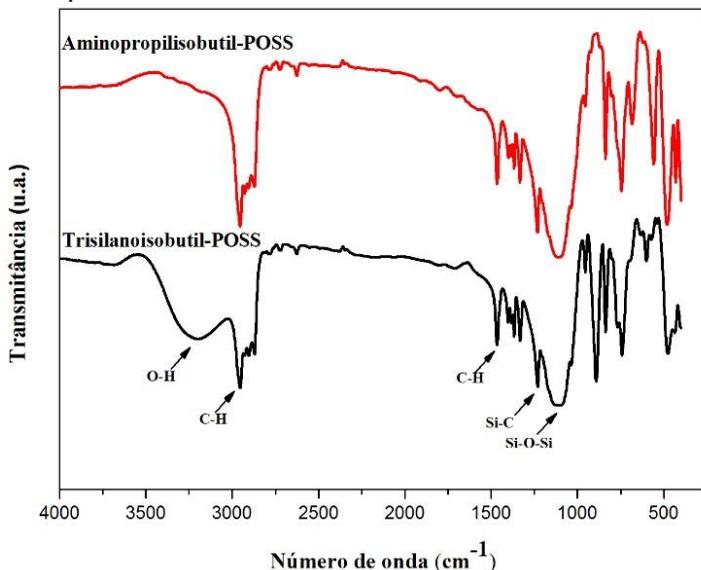
De acordo com a literatura, o espectro vibracional do fenol com suas bandas características de NH indicam vibrações de alongamento de amina primária na região de (3500 e 3300)  $\text{cm}^{-1}$  (GREEN; HARRISON; KYNASTON, 1971), assim como observado neste trabalho, como observado na Figura 7, a banda foi observada em 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Assim como, presença de uma estrutura cicloalifática devido a presença da banda C-H onde seu alongamento localiza-se entre (3100 e 3000)  $\text{cm}^{-1}$ . A banda C-H simétrica a assimétricas são observadas no gráfico entre (3060 e 3020)  $\text{cm}^{-1}$  (KARTHICK et al., 2013). As bandas características das vibrações C-H são observadas nas regiões de 2830 e 3000, 1400 e 1450 e 1375  $\text{cm}^{-1}$  para alongamento alifático C-H, curvatura C-H alifática e balanço C-H, respectivamente (KOCAMAN; AHMETLI, 2016).

Sathyanarayanmoorthi, Karunathan e kannappan (2013) atribuiu o alongamento de absorção da banda C-N na região 1382-1266  $\text{cm}^{-1}$  aos compostos heterocíclicos. No presente estudo, os números de onda identificados para os modos de alongamento das bandas C-N foram observados em duas regiões diferentes, (1358 e 1240)  $\text{cm}^{-1}$  e (840 e 738)  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 8, são apresentados dois diferentes POSS utilizados no desenvolvimento desta tese. Observa-se nessa figura uma forte vibração com

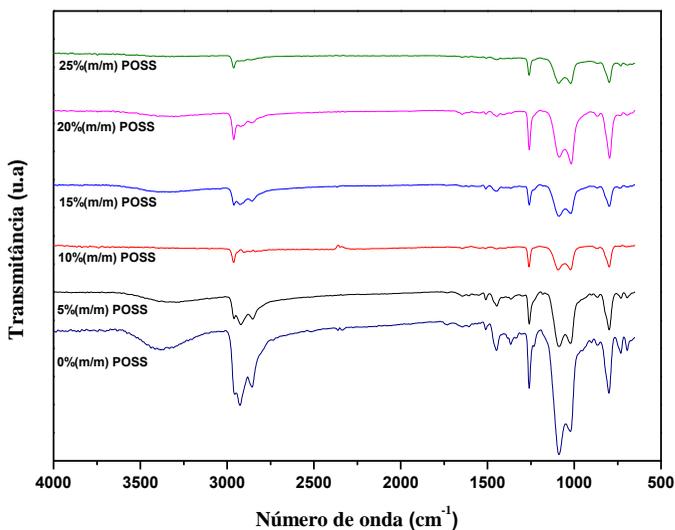
alongamento simétrico de Si-O-Si em comprimento de onda próximo a  $1100\text{cm}^{-1}$  característico do silsesquioxano. A presença deste pico confirma a gaiola POSS (JUDEINSTEIN e SANCHEZ, 1996) e a grande diferença entre eles é o pico de O-H em  $3300\text{cm}^{-1}$  existente no trisilanoisobutil.

Figura 8 - Espectro de FTIR dos POSS.



Os espectros de FTIR mostrado na Figura 9 e 10, indicam quais ligações químicas são formadas e quais sofreram modificação durante a reação. As bandas de absorção em  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1448\text{ cm}^{-1}$  e  $1065\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a grupos hidroxilas, C-H;  $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_3$  e ligação de éter do anel epóxi, respectivamente (LIU; HUANG; LIU, 2006).

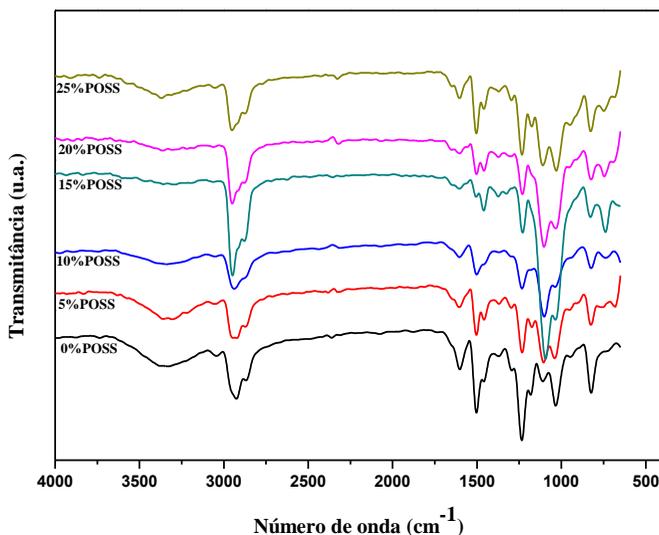
Figura 9 - Espectro de FTIR da resina epóxi com aminopropilisobutil-POSS nas regiões entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



No espectro da figura 9 pode-se observar que o pico em 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a ligação de Si-O-Si não houve diferença com o aumento da concentração de POSS. Todavia, na figura 10 observa-se que com o aumento da concentração de POSS a intensidade da banda de absorção de Si-O-Si aumenta, indicativo de possibilidade de ligação química da resina com o POSS(LIU; HUANG; LIU, 2006). Com a análise de RMN pode-se definir melhor os grupos funcionais que sofreram modificações.

Os picos mais importantes presentes no composto de POSS com epóxi correspondem a Si-O-Si da estrutura de POSS. Lee et al. (2005), reportou a presença de três picos principais C-O-C, Si-O-Si e grupo oxirano com comprimento de onda em 1000  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 820  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Os autores observaram a redução gradual dos picos com o aumento do teor de POSS, ocorrendo devido à formação de ligações cruzadas, como resultado da reação de cura.

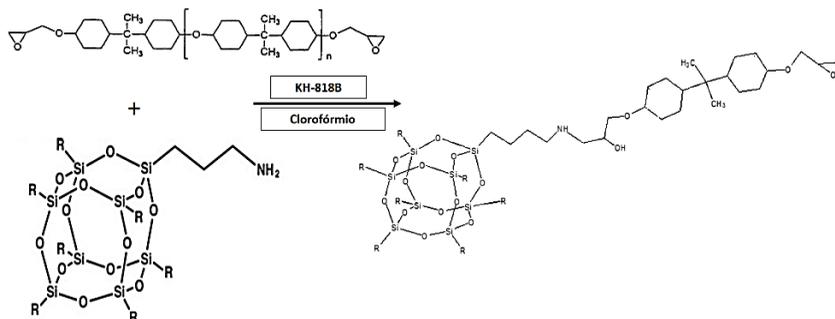
Figura 10- Espectro de FTIR da resina epóxi com trisilanoisobutil-POSS nas regiões entre (4000 a 400)  $\text{cm}^{-1}$ .



Em estudos anteriores, Liu, Zheng e Nie (2005), também observaram que a banda do grupo epóxi (820 e 1500)  $\text{cm}^{-1}$  desaparece com o aumento da concentração de POSS, sendo um indicativo de cura do material híbrido.

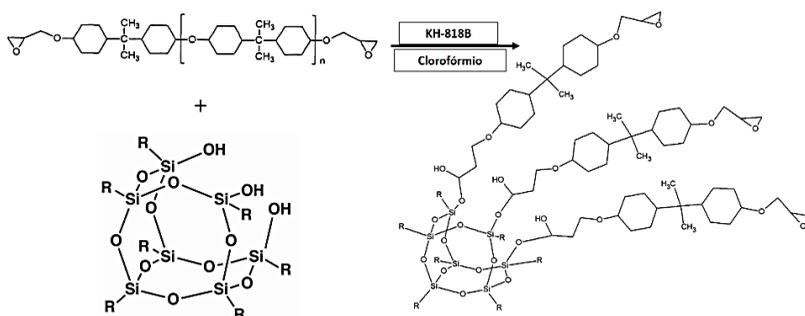
Sugere-se então um mecanismo de reação conforme a Figura 11 e 12. A Figura 11 contém o espectro de FTIR da estrutura do aminopropilisobutil-POSS possui uma amina primária que contém um par eletrônico disponível (base), sendo que tal par eletrônico da amina ataca o carbono positivamente carregado do epóxi. Neste caso, ocorrerá apenas uma ligação do epóxi com o silano.

Figura 11 - Mecanismo de reação do aminopropilisobutil-POSS com a resina epóxi (BHA).



Já no mecanismo de reação do trisilanoisobutil (Figura 12) as hidroxilas do silano são ativadas com a remoção do próton pelo iniciador (base). Sendo assim, o O<sup>-</sup> gerado é um ótimo nucleófilo, o qual ataca o carbono primário da ligação epóxi que está positivamente carregado. Com a ligação completa, o anel epóxi se rompe, gerando um O<sup>-</sup> no carbono secundário que logo é protonado, formando um álcool. A ligação do epóxi com o trisilanoisobutil pode ocorrer nas 3 hidroxilas, bem como em apenas duas ou uma, dependendo da cadeia de epóxi que se ligará.

Figura 12 - Mecanismo de reação do trisilanoisobutil-POSS com a resina epóxi (BHA).

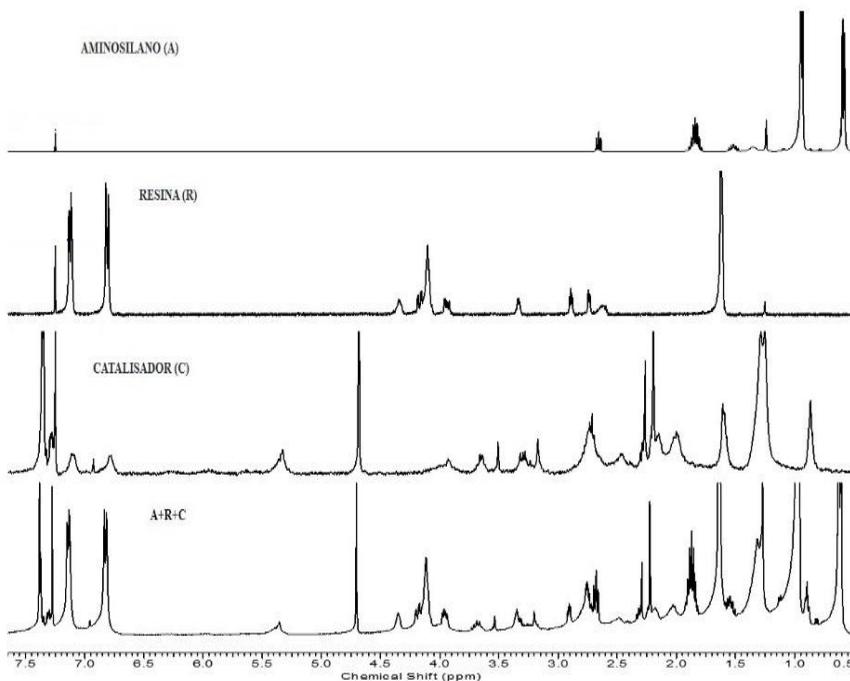


## 5.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE RMN $^1\text{H}$

Na Figura 13 observa-se a comparação dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apresentados abaixo. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , apresenta os valores de  $\delta_{\text{H}}$ , ppm (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  -7,27ppm) para resina epóxi, aminopropilisobutil, inicializador e a mistura do aminopropilisobutil, inicializador e resina epóxi (A+R+C). Para a resina epóxi cicloalifática (HBA): 1,66 (6H  $(\text{CH}_3)_2$  da resina), 2,76 e 2,92 (2H,  $\text{CH}_2$  do anel oxirano), 3,35 ( $^1\text{H}$ , CH do anel oxirano), 3,97 (2H,  $\text{CH}_2$  ao lado do anel oxirano). Aminopropilisobutil-POSS (13b): 0,60 (Si- $\text{CH}_2$ ) radical propil; 0,62 (Si- $\text{CH}_2$ ) radical isobutil; 1,54 (Si $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) radical propil; 2,68 ( $\text{NH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) radical propil; 1,86 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$ ) radical isobutil; (0,96 e 0,98) ppm  $(\text{CH}_3)_2$  radical isobutil. Outros picos não especificados no espectro de RMN são atribuídos a hidrogênios dos subprodutos de reação.

Comparando os resultados obtidos e mostrados na Figura 13 observa-se que todos os sinais mostrados no espectro (A+R+ C) são uma mistura dos espectros A, R e C. Dos resultados, não são observadas mudanças no deslocamento químico dos sinais no espectros, especialmente o sinal do pico localizado em 3,35 ppm atribuído ao hidrogênio metínico da ligação epóxi-resina. A formação do grupo hidroxil era esperada na reação entre os reagentes (Figura 11), mas não foi encontrado no espectro de RMN. O último espectro (A+R+C) é apenas a soma dos sinais dos compostos individuais, ou seja, não houve nenhum tipo de reação química entre o inicializador, a resina e o aminopropilisobutil/POSS, indicando assim que ocorreu apenas uma mistura física dos três compostos.

Figura 13 - Espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  do nanocompósito de epóxi/aminopropilisobutil-POSS.

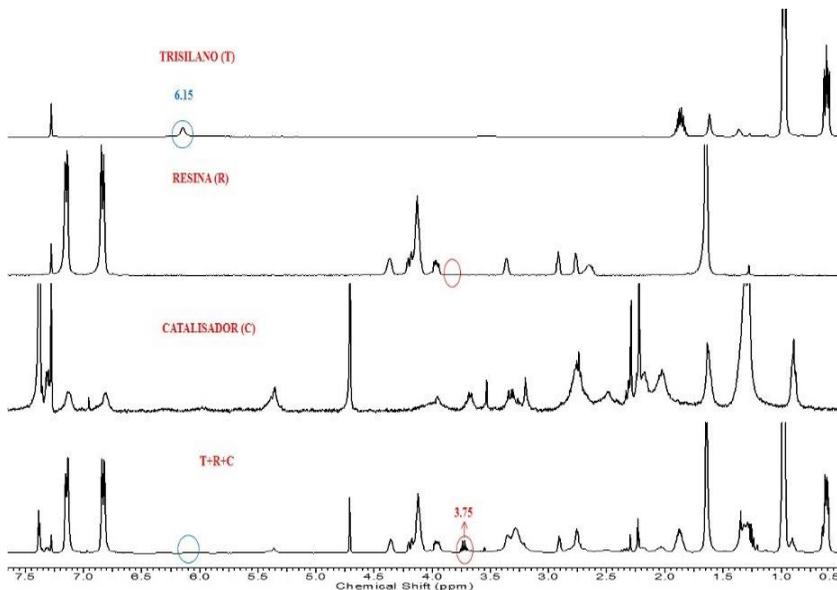


O trisilanolisobutil/POSS: 0,61 ( $\text{Si-CH}_2$ ) radical isobutil; 0,97 ( $\text{SiCH}_2\text{-(CH}_3\text{)}_2$ ) hidrogênios metílicos do radical isobutil; 1,87 ( $\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_3\text{)}_2$ ) hidrogênio metínico do radical isobutil; 6,15 ( $\text{Si-OH}$ ). Outros picos no espectro de RMN são atribuídos a hidrogênios do inicializador. Pode-se observar que o sinal em 6,15 ppm (azul) presente no espectro do trisilanolisobutil, referente ao hidrogênio das hidroxilas, desaparece no quarto espectro juntamente com o surgimento do sinal em 3,75 ppm (vermelho), referente aos hidrogênios do carbono primário da ligação epóxi, do espectro da resina. A partir dessas informações sugere-se que o epóxi da resina reagiu com a hidroxila do trisilanolisobutil formando uma ligação éter, como proposto no mecanismo (Figura 12).

Diferentemente da comparação feita com os espectros de nanocompósito de epóxi/aminopropilisobutil-POSS (Figura 13), neste caso

houve alterações no espectro final (T+R+C) do espectro epóxi/trisilanoisobutil-POSS.

Figura 14 - Espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  do nanocompósito de epóxi/trisilanoisobutil-POSS.



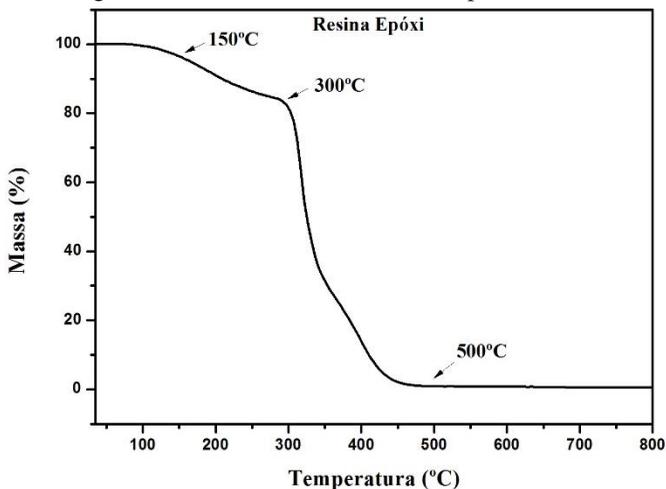
### 5.3 PROPRIEDADE TÉRMICA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

A fim de caracterizar as propriedades térmicas do material durante o desenvolvimento do sensor termocrômico híbrido, cuja finalidade é aumentar sua resistência ao calor, uma vez que o *spyropiran* possui temperatura de degradação em torno de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , análises de TGA foram realizadas. A resina epóxi (Figura 15) apresentou duas etapas de degradação, sendo a primeira entre  $(150\text{ a }300)\text{ }^\circ\text{C}$  (17% de perda de massa) relacionada a presença de frações de baixa massa molecular que não participam do processo de cura (PISTOR; SOARES; MAULER, 2013).

A segunda etapa de degradação ocorreu entre  $(300\text{ a }500)\text{ }^\circ\text{C}$  (75% de perda de massa) e está relacionada com a presença de éteres alílicos, formados pelas aminas ou ligação de éster, a partir da desidratação do álcool secundário presente na estrutura da resina epóxi (LEVCHIK E WEIL, 2004).

Este fenômeno de degradação acontece de forma heterogênea e simultânea, portanto, a cisão da cadeia dá origem a vários produtos, como gases combustíveis, álcool alílico, acetona e vários hidrocarbonetos.

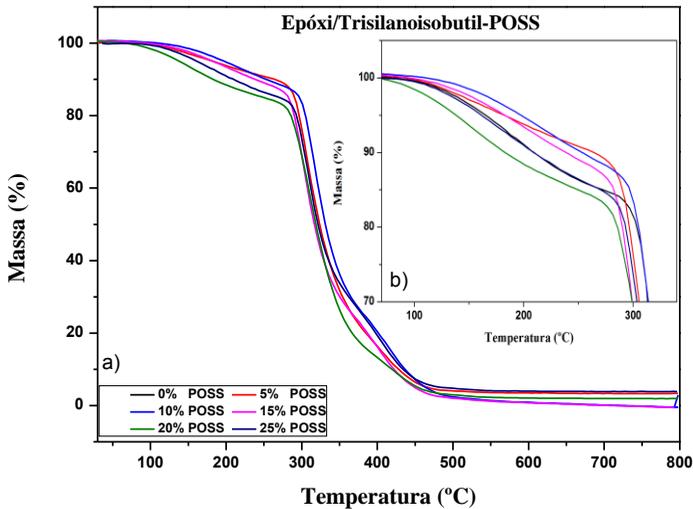
Figura 15 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi



As concentrações utilizadas neste processo foram avaliadas a partir de trabalhos anteriores (dados não apresentados) (PISTOR, 2012). Objetivando aumentar a temperatura de degradação da resina epóxi introduziu-se os monômeros de POSS, a fim de comparar os resultados e determinar qual dos monômeros de POSS (trisilanoisobutil ou aminopropilisobutil) seria mais apropriado (PISTOR, 2012).

Analisando a Figura 16, referente à resina híbrida de epóxi/trisilanoisobutil, com o aumento da concentração de monômero POSS em 5, 10, 15, 20, 25 % (m/m), verificou-se que a incorporação do POSS acima de 15% (m/m) não ocasionou mudanças em relação à primeira etapa da perda de massa como pode ser visualizado no gráfico.

Figura 16 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/ trisilanoisobutil-POSS.

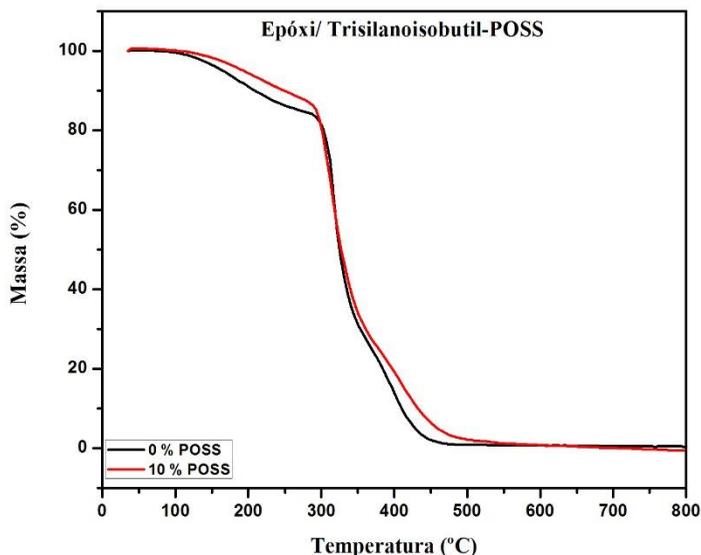


As amostras contendo (5, 10 e 15) % (m/m) de POSS apresentaram perda de massa de (5, 4 e 5) %, respectivamente nas temperatura entre 150 e 180 °C. Por outro lado, Na resina epóxi sem adição de POSS se verificou uma perda de massa de (5 e 10) % para as respectivas temperaturas de (150 e 180)°C.

Constatou-se ainda, que a adição de (20 e 25)% de POSS reduziu a estabilidade térmica da resina epóxi, a qual é relativamente importante, haja vista que essa perda de massa está associada ao amarelamento da resina, quando exposta a altas temperaturas. Portanto, 10% de perda de massa da resina epóxi a uma temperatura de 180 °C pode ser pouco representativo, todavia, com a adição de POSS entre (5 e 10)% a estabilidade térmica da resina aumenta em 50%, pois reduz a perda de massa quando exposta ao aquecimento.

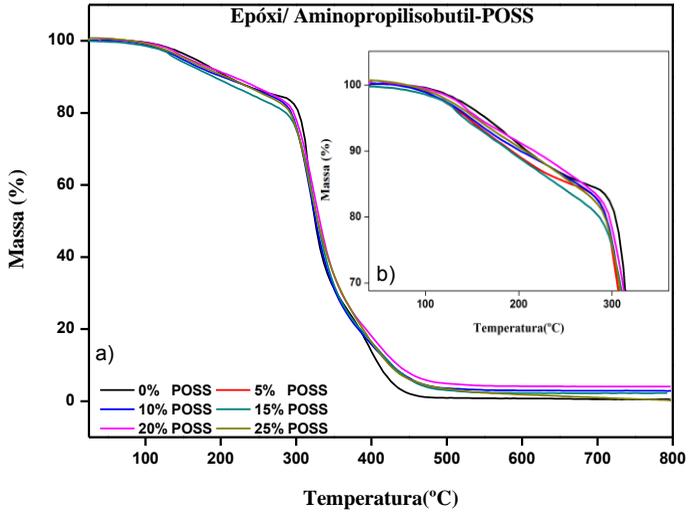
Na Figura 17 é apresentado o comparativo entre as concentrações do Trisilanoisobutil-POSS, nas concentrações de (0 e 10)% (m/m), onde foi possível observar mudanças em relação à primeira etapa de perda de massa, obtendo uma perda de massa de (1 e 4)% para as temperaturas de (150 e 180) °C, respectivamente. Esta mudança está associada à inclusão inorgânica de POSS que impede a degradação da resina epóxi exposta a temperaturas elevadas.

Figura 17 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/ trisilanoisobutil-POSS.

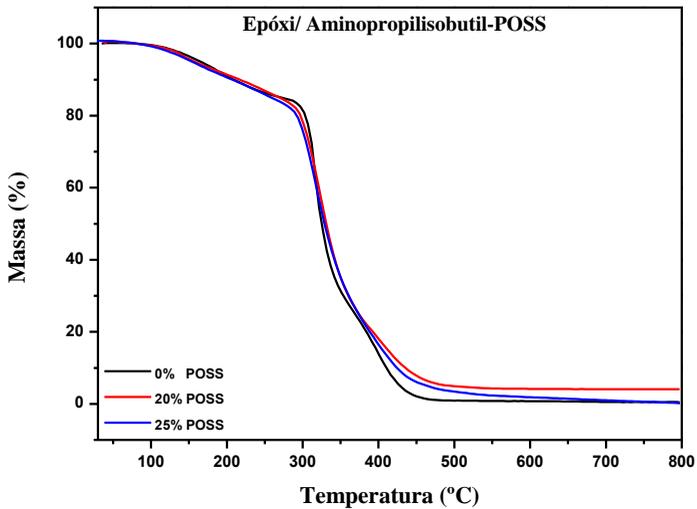


Na Figura 18 são apresentados os resultados das análises de TGA da resina epóxi/aminopropilisobutil-POSS. Observou-se que as diferentes concentrações de POSS obtiveram estabilidade térmica semelhante quando comparado com a resina epóxi sem adição de POSS. As concentrações de (20 e 25%)(m/m) apresentaram perda de massa de 9% á temperatura de 180 °C, sendo esse percentual mínimo, pois a resina epóxi obteve a essa temperatura uma perda de massa de 10% .

Figura 18 - Termograma da análise de TGA da resina epóxi/aminopropilisobutil-POSS (a) e resina epóxi/aminopropilisobutil-POSS (0, 20 e 25)% (b).



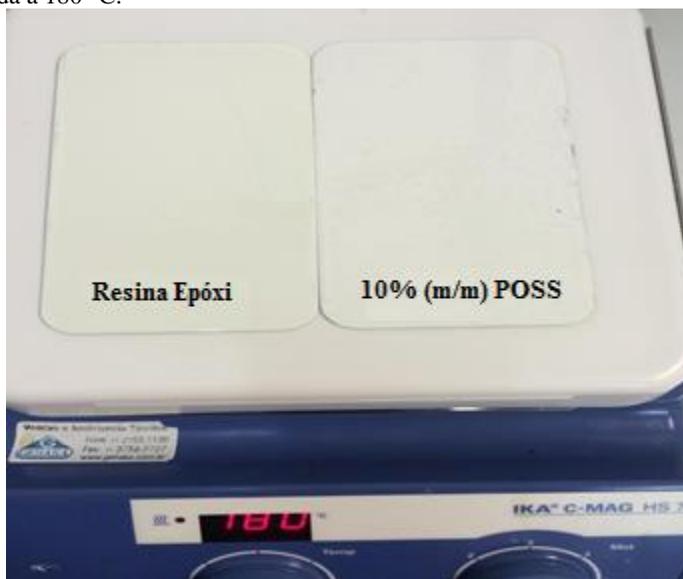
(a)



(b)

Portanto, a resina epóxi com adição do trisilanoisobutil-POSS obteve os melhores resultados de estabilidade térmica. A mesma foi aplicada na forma de tinta sob uma placa de metal seguida de posterior aquecimento (Figura 19). Assim, constatou-se que a resina apresentou um leve amarelamento após o aquecimento, indicativo de degradação, já a resina epóxi contendo o POSS (10% (m/m)) em sua formulação manteve a coloração inicial (branca).

Figura 19 - Tinta branca com e sem adição de POSS na resina a base de epóxi aquecida a 180 °C.



A decomposição térmica das resinas epóxi iniciam a partir da desidratação do derivado álcool, levando à formação de éter fenileno. O resultante desse processo é o éter alílico (C-O), termicamente menos estável do que o original C-O, e, portanto, a cisão de cadeia ocorre principalmente na posição alílica. Em resinas epóxi copolimerizados com aminas, o alílico amina (C-N) é menos estável do que o éter alílico C-O e, por conseguinte, a amina curada em resinas epóxi são menos estáveis do que os curados com éter alílico (LEVCHIK e WEIL, 2004).

Dyakonov et al. (1996) demonstraram que a estabilidade térmica aumenta com o aumento da densidade de reticulação das resinas. De modo geral, a estabilidade térmica das resinas epóxi aromáticas são superiores

aquelas alifáticas, embora a reticulação das densidades das redes de aromáticos podem ser inferiores. Wang et al. (2010) estudaram a degradação térmica dos materiais híbridos de POSS. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que mais de 50% da degradação ocorre nas camadas de sílica. Liu et al. (2012), sugeriram que as interconexões do monômero POSS com a matriz de epóxi promovem a formação de uma estrutura mais estável dimensionalmente, levando a um aumento da estabilidade térmica.

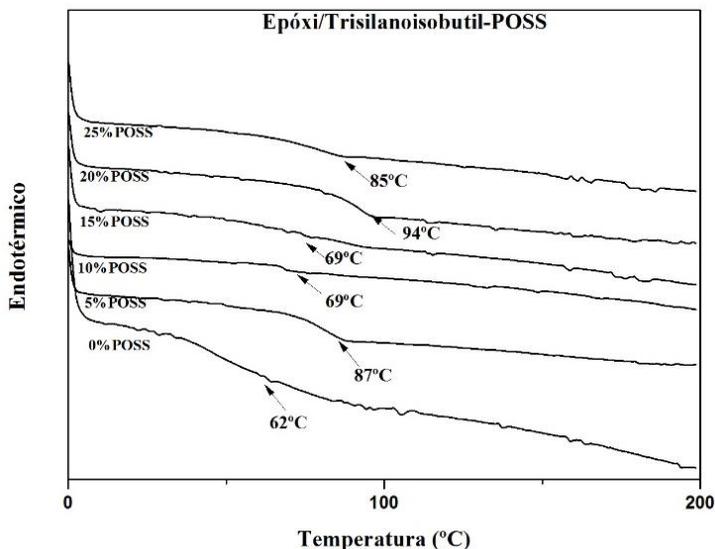
Ainda, é possível destacar outros fatores que podem auxiliar na estabilidade térmica, como a dispersão em escala nanométrica e o aumento na densidade de reticulação da resina curada. Deste modo, a estabilidade térmica da resina epóxi depende da estrutura do monômero, da estrutura do agente de cura e da densidade de reticulação.

#### 5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica utilizada em diversos materiais, incluindo polímeros, produtos farmacêuticos e alimentos. No entanto, essa técnica possui algumas limitações, devido à sua dificuldade interpretativa dos resultados, haja vista que vários processos são envolvidos em idênticos intervalos de temperatura. Com isso, em um único material diferente, vários tipos de transições podem se sobrepor, como por exemplo, fusão e recristalização (VERDONCK; SCHAAP; THOMAS, 1999).

Nas Figuras 20 e 21 é possível observar os termogramas de fluxo de calor, nos quais a faixa de transição vítrea da resina epóxi está entre 62°C. Todas as amostras foram analisadas após cura completa da resina garantindo a reação total (48 horas), verificando-se assim que a adição de POSS altera a Tg.

Figura 20 - Termogramas dos nanocompósitos epóxi/trisilanoisobutil-POSS

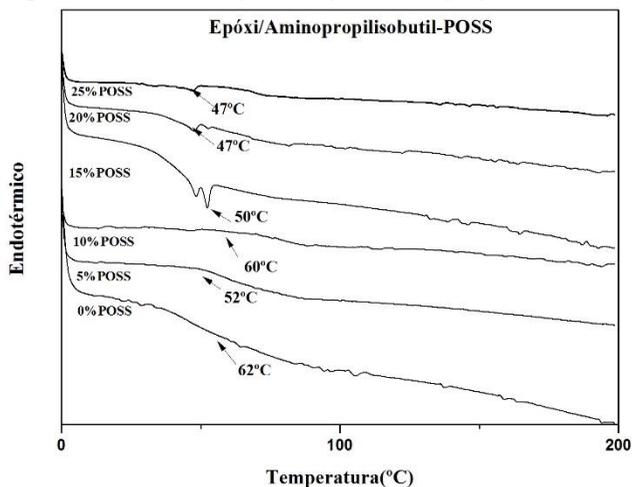


A partir da Figura 20, observou-se que as temperaturas de transição vítrea aumentaram com o aumento da concentração de trisilanoisobutil-POSS na resina epóxi (62°C) para (87, 69, 69, 94 e 85) °C, conforme foi adicionado (5, 10, 15, 20 e 25)% (m/m) de POSS, respectivamente. O aumento dos valores da T<sub>g</sub> podem estar relacionados com o aumento na densidade de ligação cruzada da resina (PISTOR, 2012). A resina epóxi na presença de trisilanoisobutil apresentou uma solubilidade excelente, devido ao aumento de temperatura a qual ocasionou melhor dispersão das nanopartículas de POSS, que formaram na estrutura do epóxi, favorecendo a composição de uma estrutura mais estável dimensionalmente (NI; ZHENG; NIE, 2004).

Por outro lado, na Figura 21 observou-se que a adição de aminopropilisobutil-POSS levou a redução dos valores de T<sub>g</sub>. Conforme relatado por Li et al. (2001) este fato poderia estar relacionado a cura incompleta da resina, porém a cura das amostras foi realizada e para confirmar esse processo foram analisadas as amostras por FTIR, e foi observado o desaparecimento do pico do grupo epóxi em 915 cm<sup>-1</sup>. Portanto a redução da T<sub>g</sub> neste caso pode estar relacionada com o aumento livre da resina epóxi devido à inclusão de uma pequena parte da gaiola de POSS estar em nível de nanoescala. Isso pode ser estar associado pelo efeito de

plastificação dos compostos de baixa massa molecular na matriz polimérica. Este fato foi percebido pelo fato do aminopropilisobutil possui propriedades que reduzem sua dispersão na resina durante a polimerização devido ao tamanho das moléculas de POSS, portanto as nanopartículas não estão estruturadas o suficiente na matriz polimérica (LI et al., 2001).

Figura 21 - Termogramas dos nanocompósitos epóxi/aminopropilisobutil-POSS.



Assim, a comparação dos resultados (Figuras 20 e 21) para os diferentes tipos de POSS a fim de reduzir a faixa de perda de massa na temperatura desejada de até 180 °C, faixa para aplicação do sensor, o trisilanoisobutil-POSS apresentou uma melhor homogeneização com a matriz epóxi e melhores estabilidades térmicas, observadas a partir das análises de TGA, DSC, FTIR e RMN.

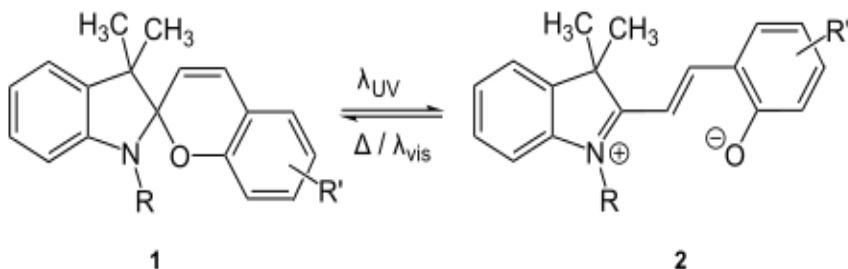
## 5.5 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA TÉRMICA

Nesta etapa do trabalho, foi averigado o sensor à base de nanocompósitos de epóxi/trisilanoisobutil-POSS, o qual tem propriedades reversíveis. No momento de seu aquecimento, a coloração varia do branco para violeta e quando exposto à temperatura ambiente retorna à sua coloração inicial, conforme Figura 22 tornando-se reversível. De acordo com Souza

(2014), a temperatura de transição da cor ocorre a  $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com mudança de coloração do branco para o violeta.

Os ensaios realizados abaixo, utilizou-se um aquecimento de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa temperatura foi determinada, porque quanto menor a temperatura, menor a degradação do sensor, porém pode ser aplicado até  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 22 – Estrutura do spiropyran 1 (incolor) sem efeito de calor ou luz UV e do spiropyran em sua forma de merocianina sob o efeito de luz ou calor 2 (violeta).



Fonte: Souza, 2014.

### 5.5.1 Análise de aquecimento contínuo

Na tabela 4 são apresentados os resultados para a variação percentual de reflectância obtidas para as amostras submetidas ao aquecimento contínuo a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 72 horas, com o propósito de verificar a estabilidade térmica do sensor termocrômico híbrido. Ainda, a fim de verificar o efeito de degradação causado pelo aquecimento, analisou-se em espectrofotômetro a alteração de coloração pela porcentagem de reflectância ou transmitância em  $470\text{ nm}$ . Este comprimento de onda foi o ponto mais alto de variação de reflectância (degradação) no espectrofotômetro, dessa forma a visualização de tonalidade pela variação de coloração foi determinada nesse comprimento.

Tabela 4 - Resultados de Reflectância no comprimento de onda de  $470\text{ nm}$  após 72 horas.

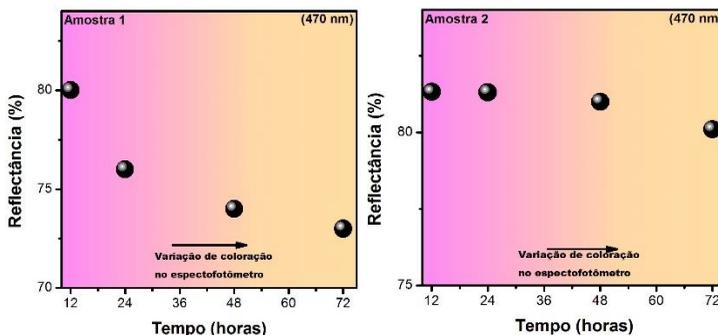
Amostras	Varição de reflectância (%)
<b>1</b>	7,0
<b>2</b>	1,22
<b>3</b>	1,59
<b>4</b>	3,40
<b>5</b>	3,60

Analisando os resultados da tabela 4, a menor taxa de degradação a 120 °C foi verificada para as amostras 2 e 3, com taxas de 1,22% e 1,59%, respectivamente, sendo que as amostras possuem aditivos que auxiliam na proteção contra radiação UV e antioxidante (SOUZA, 2014). Ainda, a menor taxa de degradação (amostra 2 e 3) pode estar associada ao SP dissolvido em solução com acetato de etila, ao contrário das amostras 4 e 5, no qual o SP, embora em maior concentração de aditivos, apresentou maiores índices de degradação, associado a forma de incorporação dos mesmos, dissolvido no próprio verniz com aditivos, com isso a maior degradação pode estar relacionada a menor mobilidade da molécula SP na resina.

A Figura 23 é possível os valores de reflectância das amostras a cada 24 horas expostas ao aquecimento e sua variação de coloração com acréscimo do tempo de exposição. Ao final desta etapa de 72 horas, as amostras foram submetidas mais uma vez ao aquecimento para identificar a degradação total. No que tange as análises 2 e 3 (Figura 24) as mesmas continuaram apresentando mudança na coloração por 72 horas, ao passo que as amostras 4 e 5 (Figura 24) cessaram sua mudança de coloração em 72 horas, enquanto a amostra 1, sem aditivos, cessou sua mudança de coloração com 12 horas. Então para exposição de curta duração a formulação 1 também é eficiente.

Com isso, constatou-se que o uso de antioxidante e foto estabilizante na formulação contribui para o desempenho do material a fim de minimizar a degradação com temperatura. Para tanto, o SP deve estar solubilizado com o acetato de etila em solução, devido a uma maior visualização na mudança de coloração, quando é aquecida as amostras. Mister informar que a amostra 2 foi a que obteve um melhor resultado.

Figura 23 - Análise de reflectância de aquecimento contínuo para as amostras avaliadas em função do tempo.



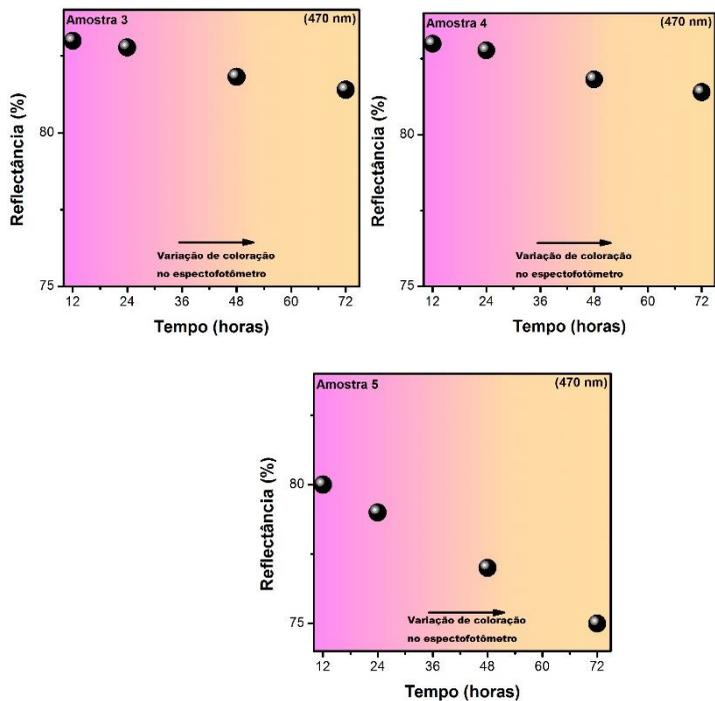


Figura 24 - Análise de aquecimento contínuo das amostras expostas ao aquecimento a 120°C em: (12, 24, 48, 72) horas.



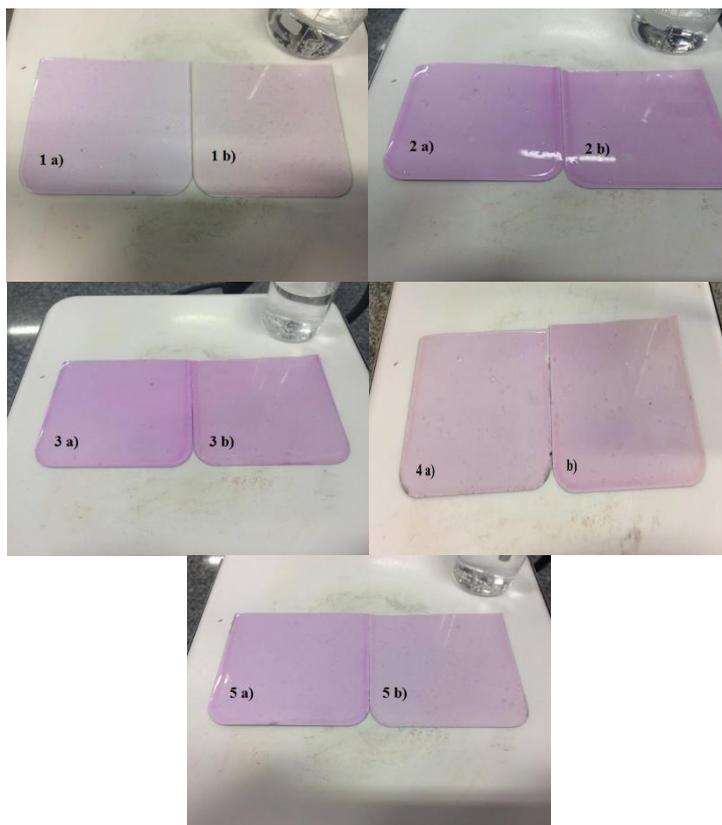
### 5.5.2 Análise de ciclo

Nesta etapa foi realizado ensaios de 200 ciclos para as amostras 1, 2, 3, 4 e 5. Comparou-se as amostras e observou-se que as amostra 2 e 3 apresentaram uma variação menor no aspecto visual de sua coloração, quando submetidas à temperatura de 120 °C. Assim, conservaram melhor suas propriedades termocrômicas conforme apresentado na Figura 25.

As amostras 1, 4 e 5, apresentaram modificação na coloração pouco intensa após a análise de 200 ciclos, quais foram novamente submetidas à taxas de aquecimento e resfriamento elevadas e pode-se perceber na Figura 25 a coloração menos intensa. Por outro lado, as amostras 2 e 3 apresentaram propriedades termocrômicas mais duradouras quando aplicadas como sensores em relação às demais, podendo ser utilizada em sinalização de segurança em indústrias ou outras aplicações, observando-se as faixas de limite de aplicação.

Esta análise de ciclo não possui uma norma específica que regulamenta a quantidade de ciclos e a nem taxa de aquecimento e esfriamento que uma amostra deve ser submetida ou como o ensaio deve ser realizado. No desenvolvimento dessa tese, determinamos que 200 ciclos foi o suficiente para analisar a degradação dos materiais.

Figura 25 - Análise de ciclo das amostras 1,2,3 e 5 sendo (a) amostra padrão aquecida pela primeira vez a 120 °C e (b) amostra aquecida e resfriada após 200 ciclos.



Segundo SOUZA (2014), o sensor termocrômico pode ser aplicado de forma qualitativa (visual) ou quantitativa por meio de uma imagem ou foto medindo o RGB (Cores aditivas (vermelho, verde, azul)), em seu trabalho foi elaborado um software no ambiente LabVIEW para análise das cores, relacionando a mudança de temperatura do sensor através da alteração de coloração.

### 5.5.3 Análise de salt spray

As análises de *salt spray* foram realizadas para as amostras 3 e 4 com e sem SP na sua formulação, respectivamente, para avaliar se há ou não interferência nos resultados, com espessura da tinta de 83  $\mu\text{m}$  e do verniz com 147  $\mu\text{m}$ . Aplicada em alumínio (Figura 26), ferro (Figura 27) e aço galvanizado (Figura 28) e constatou-se que após 1000 horas de exposição a névoa salina o único sensor que obteve corrosão foi em ferro. Portanto, a aplicação em matérias à base de alumínio e aço galvanizado não foram detectados corrosão, já em placas de ferro não seria recomendável utilizar este material, quando for exposto a condições salinas por não promover uma boa proteção da peça.

Figura 26 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em alumínio.



Figura 27 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em ferro.

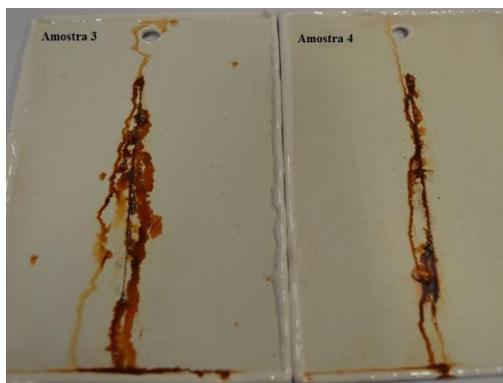


Figura 28 - Análise de salt spray para amostra 3 e 4 em aço galvanizado.



#### 5.5.4 Análise de intemperismo

As amostras 2 e 3 que obtiveram os melhores resultados foram acompanhadas na câmara de intemperismo por 240 horas, com o propósito de comparar entre elas o efeito de degradação. Elas foram comparadas com o padrão, o qual não foi exposto à câmara de intemperismo. Com o passar do tempo de exposição ocorre a degradação do composto SP, em virtude da interação dos raios UVA e UVB, devido ao rompimento da ligação de Spiro-C e O ocasionando o amarelamento da amostra (CELANI et al.,1997; SOUZA, 2014).

Em relação aos resultados, a amostra 1, a qual não possui aditivo que auxiliaram no aumento do tempo de vida útil do sensor, diminuiu em 20% sua propriedade termocrômica quando comparada com o padrão conforme Figura 29 e 34. Ainda, após 12 horas na câmara de intemperismo esta amostra não apresentou mais alteração de coloração e iniciou o processo de amarelamento. Com isso, para reduzir a degradação do SP

Com isso, para reduzir a degradação do SP foi solubilizado em acetato de etila, pois o mesmo possui um grupo funcional éter não tem interação com a molécula SP. Além disso, o acetato de etila volatiliza à temperatura ambiente e por isso a amostra 2 e 3 que possuem aditivos apresentam estabilidade melhor do sensor termocrômico. As amostras 2 e 3 obtiveram uma variação de reflectância em relação ao padrão em (7 e 12,5)%, respectivamente, de degradação com 240 horas de exposição. Todavia, a amostra 2 obteve um tempo de vida maior em relação a amostra 3. Após este tempo exposto a câmara, as amostras 2 e 3 não continuaram alterando sua coloração, como se observa na Figura 34.

Somente as amostras 1, 2 e 3 foram expostas até 240 horas por apresentarem resultados superiores e a amostra 1 para comparar com elas devido ao fato de não possuir aditivos. Na Figura 35 pode-se perceber visualmente que a amostra 3 obteve um melhor resultado em relação ao não amarelamento, haja vista que constatou-se visualmente a menor diferença de degradação, comprovado pelo gráfico da Figura 34, no qual se obteve a menor taxa de degradação.

Figura 29 - Análise de intemperismo amostra 1

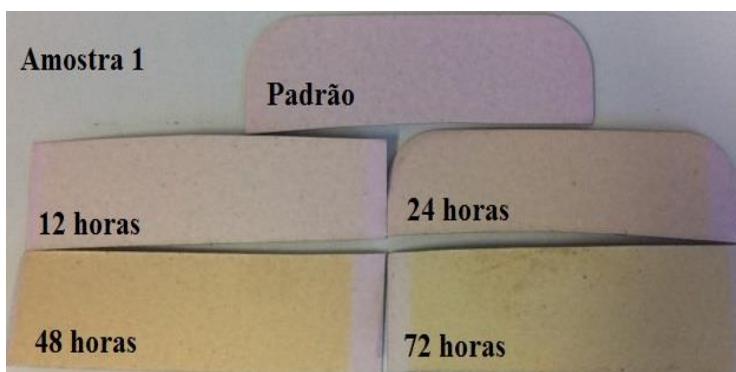


Figura 30 -Análise de intemperismo amostra 2.

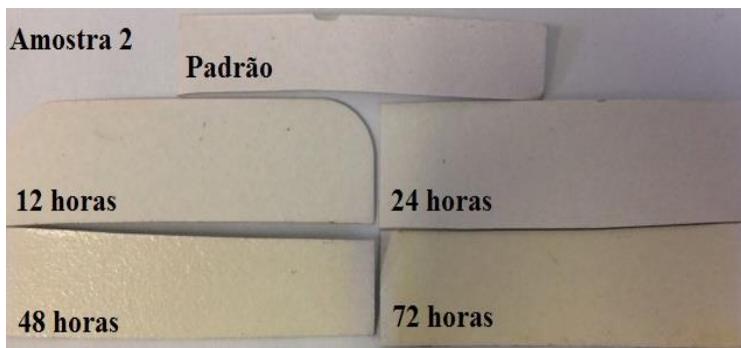


Figura 31 - Análise de intemperismo amostra 3.

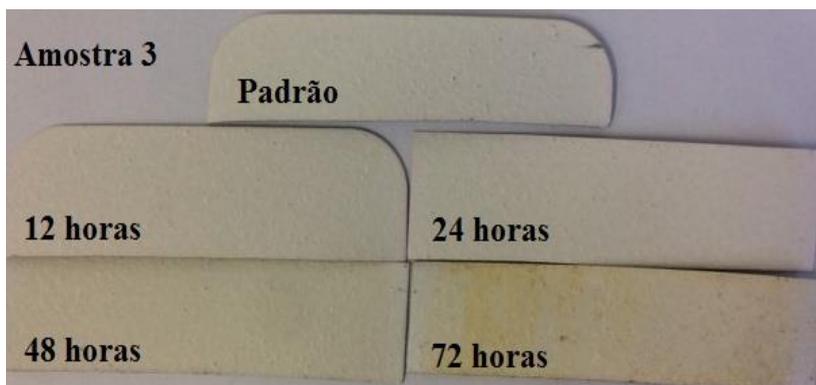


Figura 32 - Análise de intemperismo amostra 4.

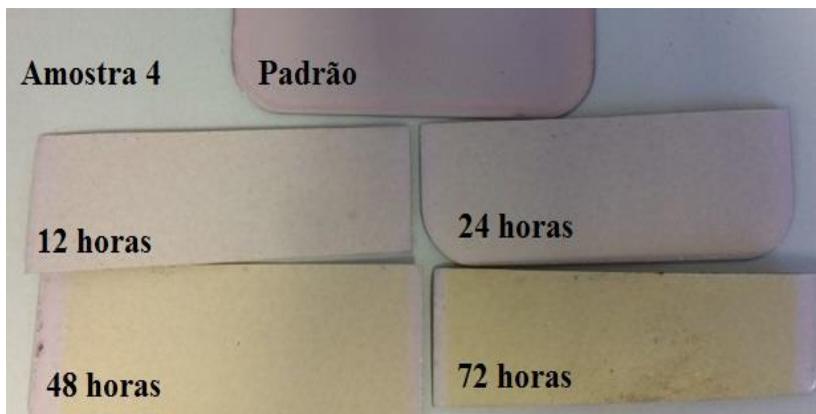


Figura 33 - Análise de intemperismo amostra 5.

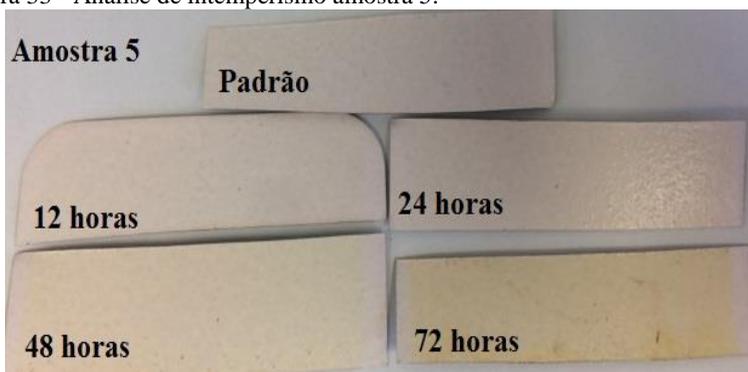


Figura 34 - Análise de reflectância para as amostras avaliadas na câmara de intemperismo em função do tempo.

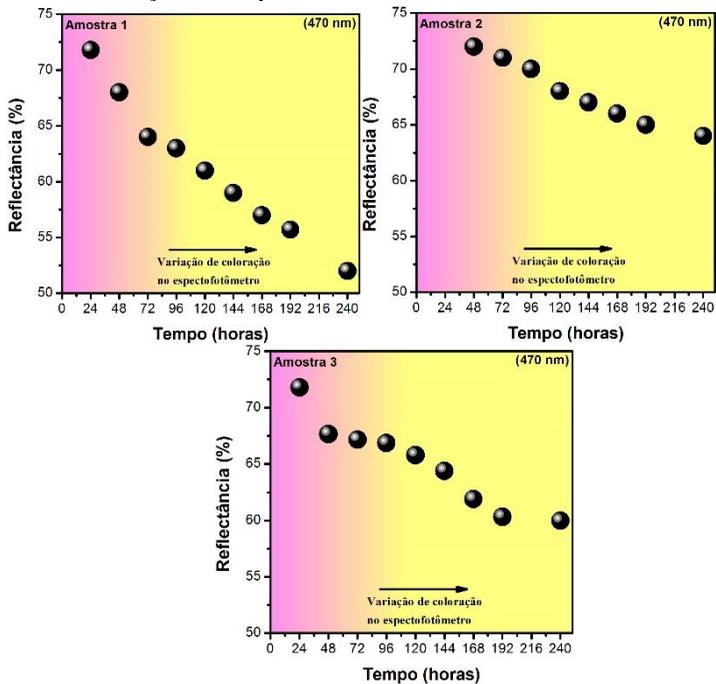


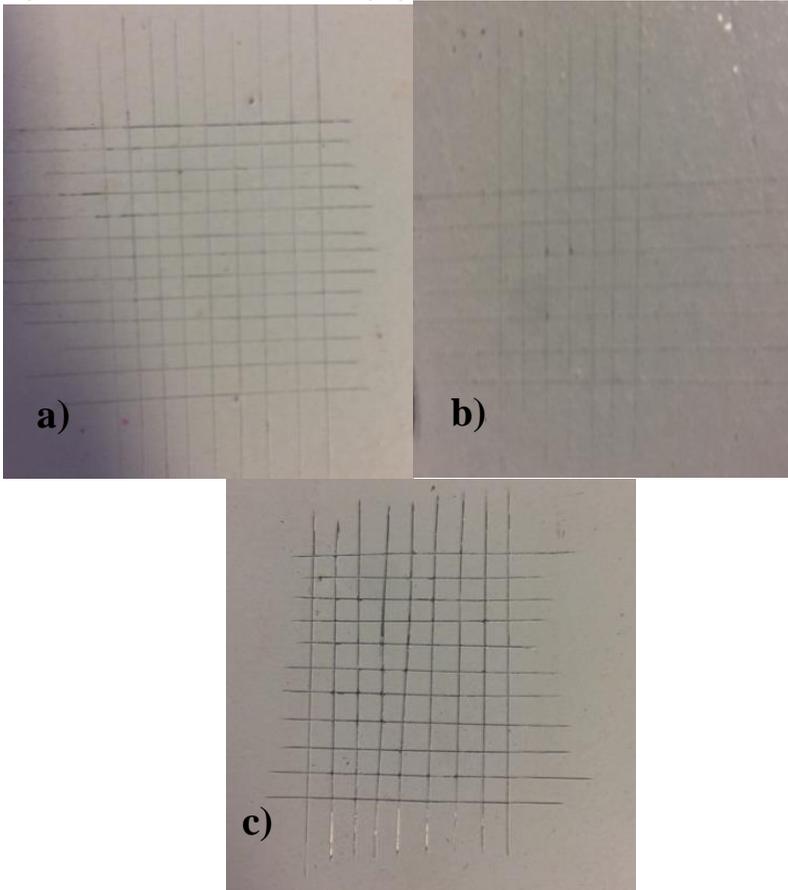
Figura 35 - Análise de intemperismo das amostra 1, 2 e 3 em 240 horas de exposição.



### 5.5.5 Teste de aderência

De acordo com a norma ABNT NBR 11003, pelo método B - Corte em grade foram analisados na amostra 3 em ferro, aço galvanizado e alumínio. Na Figura 36 foi verificado que a classificação obtida foi GR0, sendo que nenhuma área de película foi removida após a realização dos ensaios. Este teste comprova a total aderência do sensor termocrômico híbrido nesses materiais metálicos.

Figura 36 - Teste de aderência em aço galvanizado(a), ferro(b), alumínio(c).



## 6. CONCLUSÃO

Desenvolveu-se nesta tese uma resina híbrida a base de epóxi com adição de trisilanoisobutil-POSS, para que posteriormente se elaborasse um sensor com resposta termocrômica baseado em estruturas funcionais, podendo ser utilizado para monitorar temperaturas aplicada a um substrato sujeito a variações térmicas.

Nas análises de TGA, observou-se que a adição de POSS para o aminopropilisobutil não houve nenhuma melhoria na estabilidade térmica da resina epóxi. Já o nanocompósito de epóxi trisilanoisobutil - POSS com concentrações de (5 e 10) % (m/m) possuem estabilidade térmica eficaz na faixa inicial de degradação em relação ao epóxi.

Com esses resultados o trisilanoisobutil possuiu uma melhor estabilidade térmica e através das análises de RMN, pode-se confirmar a reação química com a resina. Portanto, para aplicação do sensor termocrômico híbrido pretende-se trabalhar com uma faixa de operação entre (100 a 180) °C, pelo fato que o início de mudança de coloração é a 100°C e a temperatura de degradação é a partir de 180°C.

As análises de FTIR sugerem que os trisilanoisobutil-POSS estão ligados covalentemente com o anel epóxi, alterando as características da resina e também por questão de praticidade, sugere-se utilizar o trisilanoisobutil devido a sua praticidade e solubilidade na resina.

A partir destes resultados obtidos é possível determinar que o melhor monômero POSS a ser utilizado é trisilanoisobutil e posteriormente introduziu-se o SP para obtenção do sensor híbrido termocrômico.

As formulações desenvolvidas com aditivos estabilizantes apresentaram uma resposta termocrômica satisfatória e contribuíram para um bom resultado da análise de intemperismo e resistência térmica de ciclo. Contudo, a amostra sem aditivos, empregados em ambiente externo, não apresentou resistência à radiação UV, perdendo sua coloração característica e, conseqüentemente, sua funcionalidade. Com isso, nesses parâmetros o sensor sem aditivos não é apropriado para o uso em aparelhos em ambientes externos.

A aplicação do sensor em placas de aço galvanizado e alumínio obtiveram resultados aceitáveis na análise de *Salt Spray* e os materiais aplicados em ferro apresentaram corrosão.

As análises de reflectância constataram que o sensor na ausência de aditivos estabilizantes e antioxidantes sofrem mais amarelamento, pois o SP tem influência direta quando exposto a radiação UV e ao aquecimento, portanto, estes aditivos contribuem para minimizar a instabilidade do SP.

Portanto, o sensor será melhor aplicado em áreas que se trabalha com temperatura até 180 °C, podendo ser utilizados como sinalização de temperatura em equipamentos industriais, disjuntores e transformadores e entre outros.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Propõem-se como sugestões para trabalhos futuros aplicar este sensor em equipamentos dentro da indústria e monitorar a temperatura através do RGB. Aplicar o sensor em outras matrizes poliméricas para melhorar o tempo de vida útil avaliando a degradação e outras faixas de temperaturas de aplicação.



## REFERÊNCIAS

ABARCA, S.A.C. **Obtenção de poliestireno expansível com retardância à chama via produção in situ**. 2010. 124p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

AKHONDI, M. R.; TALEVSKI, A.; CARLSEN, S.; PETERSEN, S. Applications of Wireless Sensor Networks in the Oil, Gas and Resources Industries. **2010 24th International Conference On Advanced Information Networking And Applications**, p.941-948, 2010. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/aina.2010.18>.

AKYILDIZ, I.F.; SU, W.; SANKARASUBRAMANIAM, Y.; CAYIRCI, E.; A survey on sensor networks. **IEEE Communications Magazine**, v. 40, n. 8, p.102-114, ago. 2002. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/mcom.2002.1024422>.

ASEFA, T.; DUNCAN, C.T.; SHARMA, K. K. Recent advances in nanostructured chemosensors and biosensors. **Royal Society of Chemistry**, v. 134, p.1980-1990. 2009.

BAKAR, M.; KOSTRZEWA, M. Effect of Glass Beads and Polyurethane on the Fracture Properties of Epoxy Resin. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, p.749-764. 2009.

BAKKER, E.; BUEHLMANN, P.; PRETSCH, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 3083-3132. 1997.

BERKOVIC, G.; KRONGAUZ, V.; WEISS, V. Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches. **Chemical Reviews**, v. 100, n.5, p. 1741-1754, 2000.

BIANCHI, O. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e poliedros oligoméricos silsesquioxanos**. 184p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B. **Polymer Synthesis: Theory and Practice**. Fundamentals, Methods, Experiments, 2005.

BURT, M. C.; DAVE, B. C. An optical temperature sensing system based on encapsulation of a dye molecule in organosilica soles. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 107, p.552-556. 2005.

BYRNE, R.; DIAMOND, D. Chemo/bio-sensor networks. **Nature Material**, v.5, p. 421-424. 2006.

CARMONA, N.; BOUZAS, V.; JIMÉNEZ, F.; PLAZA, M.; PÉREZ, L.; GARCÍA, M.A.; VILLEGAS, M.A.; LIPIS, J. Cobalt (II) environment characterization in sol-gel thermochromic sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 145, p.139-145. 2010.

CARLSEN, S.; SKAVHAUG, A.; PETERSEN, S.; DOYLE, P. Using wireless sensor networks to enable increased oil recovery. **IEEE International Conference On Emerging Technologies And Factory Automation**, p.1039-1048, set. 2008. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/etfa.2008.4638521>.

CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, F. Reversible Thermochromic Nanocomposites Based on Thiolate-Capped Silver Nanoparticles Embedded in Amorphous Polystyrene. **Materials**, v. 2, n. 3, p.1323-1340, 2009.

CHEN, X. M.; ELLIS, B. Coatings and other applications of epoxy resins. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**, p.303-325, 1993.

CHUNG, Wan-young; OH, Sung-ju. Remote monitoring system with wireless sensors module for room environment. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 113, n. 1, p.64-70, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.023>.

DIAMOND, D.; LAU, K.T.; BRADY, S.; CLEARY, J. Integration of analytical measurements and wireless communications current issues and future strategies. **The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry** -Talanta, v. 75, p. 606-612, 2008.

DYAKONOV, T.; MANN, P.J.; CHEN, Y.; STEVENSON, W.T.K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems

-II: Residues of degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 54, p.67-83, 1996.

EHLERS, J-E.; RONDAN, N.G.; HUYNH, L.K.; PHAM, H.; MARKS, M.; TRUONG, T.N. Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction. **Macromolecules**, v. 40, p.4370-4377, 2007.

FAZENDA, Jorge M. R.. **Tintas e Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2005. 1044 p.

FERINGA, B. L.; BROWNE, W. R. **Molecular Switches**. 3. ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011. 792 p.

FLOREA, N. M.; LUNGU, A.; BADICA, P.; CRACIUN, L.; ENCULESCU, M.; GHITA, D.G.; IONESCU, C.; ZGIRIAN, R.G.; LOVU, H. Novel nanocomposites based on epoxy resin/epoxy-functionalized polydimethylsiloxane reinforced with POSS. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p.226-234, 2015.

FU, B.X.; NAMANI, M.; LEE, A. Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. **Polymer**, v. 44, p.7739-7747, 2003.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering And Technology**, University Carlos Iii Of Madrid Spain, p.262-284, 2012.

GREEN, J.H.S.; HARRISON, D.J.; KYNASTON, W. Vibrational spectra of benzene derivatives—XIV. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 27, p.2199-2217, 1971.

HE, T; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress In Materials Science**, v. 51, p.810-879, 2006.

HEILEMANN, M.; DEDECKER, P.; HOFKENS, J.; SAUER, M. Photoswitches: key molecules for subdiffraction-resolution fluorescence imaging and molecular quantification. **Laser Photonics Reviews**, v.3, p. 180-202, 2009.

IJI, M.; KIUCHI, Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds. **Polymer Advanced Technology**, v. 12, p.393-406, 2001.

JEON, J. H.; TANAKA, K.; CHUJO, Y. Synthesis of sulfonic acid-containing POSS and its filler effects for enhancing thermal stabilities and lowering melting temperatures of ionic liquids. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.624-630, 2014.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p.511-525, 1996.

KARTHICK A, T. V; BALACHANDRAN, B. PERUMAL C, A; LAKSHMI D. Rotational isomers, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) studies and quantum chemical calculations on 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 113, p.52-66, 2013.

KOCAMAN, Suheyla; AHMETLI, Gulnare. A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners. **Progress In Organic Coatings**, v. 97, p.53-64, ago. 2016. Elsevier BV.

KUO, S.; CHANG, F. POSS related polymer nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p.1649-1696. 2011.

LEE, A.; LICHTENHAN, J.D. Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxane Reinforced Epoxy Systems. **Macromolecules**, v. 31, p.4970-4974. 1998.

LEVCHIK, S.V.; CARMINO, G.; LUDA, M.P.; COSTA, L.; COSTES, B.; HENRY, Y.; MULLER, G.; MOREL, E. Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of epoxy resins—II: TGDDM/DDS system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, p.359-370, 1995.

LEVCHIK, S.V; WEIL, E.D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins. **Polymer International**, v. 53, p.1901-1929, 2004.

LI, D.; NIU, Y.; YANG, Y.; WHANG, X.; YANG, F.; HONG, S.; WU, D. Synthesis and self-assembly behavior of POSS-embedded hyperbranched polymers. **Chemical Communications**, v. 51, n. 39, p.8296-8299, 2015.

LI, G. Z.; WHANG, L.; TOGHIANI, H.; TYRONE, L. D.; KOYAMA, K.; PITTMAN, J. C. Viscoelastic and Mechanical Properties of Epoxy/Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites and Epoxy/Ladderlike Polyphenylsilsesquioxane Blends. **Macromolecules**, v. 34, p.8686-8693, 2001

LIU, R.; WANG, X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.617-624, 2009.

LIU, X. Q.; HUANG, W.; JIANG, J.H.; ZHU, J.; ZHANG, C.Z. Preparation of a bio-based epoxy with comparable properties to those of petroleum-based counterparts. **Express polymer letters**, v. 6, p.293-298, 2012.

LIU, Y.; ZHENG, S.; NIE, K. Epoxy nanocomposites with octa (propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Polymer**, v. 46, p.12016-12025, 2005.

LIU, Y.R.; HUANG, Y.D.; LIU, L. Effects of TriSilanolIsobutyl-POSS on thermal stability of methylsilicone resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.2731-2738, 2006.

MISRA, R.; ALIDEDEOGLU, A.H.; JARRETT, W.L.; MORGAN, S.E. Molecular miscibility and chain dynamics in POSS/polystyrene blends: Control of POSS preferential dispersion states. **Polymer**, v. 50, p.2906-2918, 2009.

MURIAS, P.; MACIEJEWSKI, H.; GALINA, H. Epoxy resins modified with reactive low molecular weight siloxanes. **European Polymer Journal**, v. 48, p.769-773, 2012.

MYA, K. Y.; HE, C.; HUANG, J.; XIAO, Y.; DAI, J.; SIOW, Y-P. Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by

octafunctional cubic silsesquioxane epoxides. **Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry**, v. 42, p.3490-3503, 2004.

NI, Y.; ZHENG, S.; NIE, K. Morphology and thermal properties of inorganic–organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer**, v. 45, p.5557-5568, 2004.

OLEKSY, M.; RZEPKA-SZWARC, K.; HENECZKOWSKI, M.; OLIWA, R.; JESIONOWSKI, T. Epoxy Resin Composite Based on Functional Hybrid Fillers. **Materials**, v. 7, p.6064-6091, 2014.

PISTOR, V. **Influência da adição do oligômero poliédrico de silsesquioxano-POSS N-fenilaminopropil nas propriedades físicas da resina epoxídica**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI JR, H. L.; ZATTERA, A. J. Degradation kinetic of epoxy nanocomposites containing different percentage of epoxy cyclohexyl-POSS. **Polymer Composites**, v. 33, p.1224-1232, 2012.

PISTOR, V.; SOARES, B. G.; MAULER, R. S. Influence of different percentages of N-phenylaminopropyl-poss on the degradation kinetic of epoxy resin. **Polymer Composites**, v. 33, p.1437-1444, 2012.

PISTOR, V.; SOARES, B.G.; MAULER, R.S. Influence of the Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane n-Phenylaminopropyl - POSS in the Thermal Stability and the Glass Transition Temperature of Epoxy Resin. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, p.331-338, 2013.

QI, H.; IYENGAR, S.; CHAKRABARTY, K. Distributed sensor networks—a review of recent research. **Journal Of The Franklin Institute**, v. 338, n. 6, p.655-668, set. 2001. Elsevier BV.

RADITOIU, V.; CONSTANTIN, R.; ALINA, R.; ANDI, N.C.; CRISTINA, C.D.; CLAUDIU, F.R.; VIORICA, A.; EUGENIA, L.W. Switching behavior of thermochromic copper and silver tetraiodomercurate embedded in silica hybrid materials. **Optical Materials**, v. 35, p.2565-2572, 2013.

RADITOIU, V.; RADITOIU, A.; WAGNER, V.A.; NICOLAE, C.A. Thermochromic Systems based on Complexes of Some Triarylmethane Dyes. **Review chimistry**, v.62, p. 147-161, 2013.

RADU, A.; BYRNE, R.; ALHASHIMY, N.; FUSARO, M.; SCARMAGNANI, S.; DIAMOND, D. Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 206, p.109-115, 2009.

RADU, A.; SCARMAGNANI, S.; BYRNE, R.; SLATER, C.; LAU, K.T.; DIAMOND, D. Photonic modulation of surface properties: a novel concept in chemical sensing. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 7238-7244, 2007.

RAFTOPOULOS, K.N.; PIELICHOWSKI, K. Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 41, p.0-52, 2015.

RAMÍREZ, C.; RICO, M.; TORRES, A.; BARRAL, L.; LÓPEZ, J., MONTERO, B. Epoxy/POSS organic–inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. **European Polymer Journal**, v. 44, p.3035-3045, 2008.

ROMER, K.; MATTERN, F. The design space of wireless sensor networks. **IEEE Wireless Communications**, v. 11, n. 6, p.54-61, dez. 2004. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/mwc.2004.1368897>

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p.3559-3592, 2005.

SÁNCHEZ-SOTO, M.; IIESCAS, S.; MILLIMAN, H.; SCHIRALDI, D.A.; AROSTEEGUI, A. Morphology and Thermomechanical Properties of Melt-Mixed Polyoxymethylene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, p.846-858, 2010.

SATHYANARAYANMOORTHY, V.; KARUNATHAN, R.; KANNAPPAN, V. Molecular Modeling and Spectroscopic Studies of Benzothiazole. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p.1-14, 2013.

SCHWAB, J.J.; LICHTENHAN, J. D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 12, p.707-713, 1998.

SKET, F.; SELTZER, R.; MOLINA-ALDAREGUÍA, J.M.; GONZALEZ, C.; LLORCA, J. Determination of damage micromechanisms and fracture resistance of glass fiber/epoxy cross-ply laminate by means of X-ray computed microtomography. **Composites Science and Technology**, v. 72, p.350-359, 2012.

SOUZA, A.V. **Desenvolvimento de um sensor crômico para monitoramento indireto de temperatura**. 2014. 84p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SUZUKI, T.; KATO, T.; SHINOZAKI, H. Photo-reversible  $\text{pb}^{2+}$  complexation of thermosensitive poly (n-isopropyl acrylamide-co-spiropyran acrylate) in water. **Chemical Communications**, v. 18, p. 2036-2037, 2004.

TANAKA, K.; CHUJO, Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1733-1746, 2012.

TOMCZAK, K.K.; MARINESCU, V.D.; RAMONI, M.F.; SANOUDOU, D.; MONTANARO, F.; HAN, M.; KUNKEL, L.M.; KOHANE, I.S.; BEGGS, A.H. Expression profiling and identification of novel genes involved in myogenic differentiation. **The faseb Journal**, V.18, P. 403-405. 2004.

VOLOSHIN, N.A.; BEZUGLIY, E.V.; SOLOVEVA, E.V.; METELITSA, A.V.; MINKIN, A.I. Photo- and thermochromic spiranes. 31. Photochromic cationic spiropyran with a pyridinium fragment in the aliphatic side chain. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 44, p.1229-123. 2008.

WANG, X.; HU, Y.; SONG, L.; XING, W.; LU, H. Thermal degradation behaviors of epoxy resin/POSS hybrids and phosphorus-silicon synergism of flame retardancy. **Journal of polymer science-Polymer Physics**, v. 48, p.693-705. 2010.

WANG, X.; HU, Y.; SONG, L.; XING, W.; LU, H.; LV, P.; JIE, G. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. **Polymer**, v. 51, p.2435-2445. 2010.

WU, J.; MATHER, P.T. POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications. **Polymer Reviews**, v. 49, p.25-63, 25 fev. 2009.

YANG, C.C.; CHANG, F.C.; WHANG, Y. Z.; CHAN, C.M.; LIN, C.L.; CHEN, W.Y. Novel nanocomposite of epoxy resin by introduced reactive and nanoporous material. **Journal of Polymer Research**, v. 14, p.431-439. 2007.

YANG, X.; ONG, K.G.; DRESCHER, W.R.; ZENG, K.; MUNGLE, C.S.; GRIMES, C.A. Design of a Wireless Sensor Network for Long-term, In-Situ Monitoring of an Aqueous Environment. **Sensors**, [s.l.], v. 2, n. 11, p.455-472, 30 nov. 2002. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s21100455>.

YOON, I.; LEE, Y.; KANG, D.; MIN, J.; WON, J.; KIM, M.; KANG, Y.S.; KIM, S.; KIM, J. Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [s.l.], v. 31, n. 2, p.119-125, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.11.010>.

YUN, K.; GIL J.; KIM J.; KIM, H.; KIM, K.; PARK, D.; KIM, M.S.; SHIN, H.; LEE, H.; LEE, K.; KWAK, J.; YOON, E. A miniaturized low-power wireless remote environmental monitoring system based on electrochemical analysis. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 102, n. 1, p.27-34, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2003.11.008>.

ZHANG, W.; LI, X.; JIANG, Y.; YANG, R. Investigations of epoxy resins flame-retarded by phenyl silsesquioxanes of cage and ladder structures. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p.246-254. 2013.

ZHANG, Z.; GU, A.; LIANG, G.; REN, P.; XIE, J.; WANG, X. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p.1986-1993. 2007.