

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 E ÓXIDO DE  
GRAFENO E UNIÃO COM ALUMÍNIO 6061 POR SOBREMOLDAGEM POR  
INJEÇÃO

Giuliana De Mitri Luiz

São Carlos-SP  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 E ÓXIDO DE  
GRAFENO E UNIÃO COM ALUMÍNIO 6061 POR SOBREMOLDAGEM POR  
INJEÇÃO

Giuliana De Mitri Luiz

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto

Agência Financiadora: CAPES - Processo 88887.511885/2020-00

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os pesquisadores que lutaram todos os dias durante a pandemia de COVID-19 para manter a ciência viva no Brasil, enfrentando o obscurantismo e negacionismo científico que se refletiram em estrangulamento de recursos e sucateamento. Fazer ciência nesta conjuntura foi, é e sempre será, um ato de resistência.

## VITAE

Bacharela em Química pela Universidade de São Paulo (2017)





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Giuliana De Mitri Luiz, realizada em 28/04/2023.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Prof. Dr. Otávio Bianchi (UFRGS)



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Anna e Adilson, por sempre me apoiarem e incentivarem, por serem meu suporte nos desafios desta caminhada, pelo amor incondicional e pelo exemplo como de seres humanos e profissionais, sem seu apoio este trabalho não existiria. Estendo este agradecimento a toda minha família, meus irmãos Giovana e Lucas, meus avós, primas, tios e tias, especialmente à tia Ofélia que sempre esteve presente quando precisei. Aos gatinhos que sempre me fizeram companhia durante esta jornada.

Agradeço ao meu orientador Leonardo B. Canto, pelos ensinamentos, por compartilhar seu vasto conhecimento, por propor um projeto desafiador e acreditar em minha capacidade de concluí-lo, por estar sempre disponível quando precisei e contribuir com meu crescimento profissional.

Aos técnicos dos laboratórios: Osvaldinho, Fernando, Lourival e Osvaldo pela ajuda na operação dos equipamentos e por estarem sempre disponíveis quando necessário.

Aos professores Sílvia H. P. Bettini (DEMa-UFSCar), Paulo Pizani (DF-UFSCar) e Marco Antonio Barbosa Ferreira (DQ-UFSCar) pelos equipamentos e materiais cedidos, além dos conhecimentos compartilhados. Estendo também o agradecimento a todos os docentes do PPGCEM pelos ensinamentos.

Agradeço imensamente aos amigos que fiz nesta caminhada, pelos momentos juntos, as conversas e risadas que deixaram tudo mais leve, pelo café do Franklin, sem o qual a síntese de GO seria impossível, à Jessica, Marcos, Rean e em especial a Bia e à Lais pela ajuda com as análises de TGA e FTIR. Aos amigos do grupo de pesquisa, Bárbara Guimarães, Gean Oliveira, Rayana Vasconcelos e Renan Adauto por toda ajuda e suporte seja nos experimentos ou compartilhamento de conhecimentos, meu muito obrigada.

Ao Dr. Ricardo Oliveira da 2DM pela doação do grafeno, ao Adair Rangel da BASF pela doação do polímero e à Valeria Marangoni pelo suporte na síntese do GO.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.511885/2020-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Estruturas híbridas polímero-metal se apresentam como alternativa para a indústria de transportes, uma vez que conseguem conciliar elevada resistência mecânica e leveza. O presente trabalho se concentra na obtenção de juntas híbridas de nanocompósito de poliamida 6 (PA6) e óxido de grafeno (GO) sobre liga de alumínio 6061-T6 através de sobremoldagem por injeção. O GO foi sintetizado a partir do grafeno pristino através do método de Hummers modificado e caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O nanocompósito PA6-GO (99,5/0,5%) foi preparado por mistura no estado fundido a partir de um concentrado produzido em misturador termocinético (DRAIS) seguido de diluição em extrusora dupla rosca. O material obtido foi moldado por injeção na forma de corpos de prova para ensaios e análises. Análise por SEM evidenciou a ausência de aglomerados de GO na PA6. Análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a estabilidade térmica da PA6 não é afetada pela incorporação do GO. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) revelou que o GO age como agente nucleante e reduz a taxa de cristalização da PA6. Ensaios mecânicos mostraram que a adição de 0,5% de GO proporcionou ganho de 21% no módulo elástico e 16% na tensão de escoamento com redução da deformação na ruptura de 81% e da resistência ao impacto IZOD de 44%. O substrato metálico AA6061 foi texturizado a laser na forma de cavidades ('grooves') espaçadas de 100  $\mu\text{m}$  com largura de  $56 \pm 6 \mu\text{m}$  e profundidade de  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ , analisadas por microscopia confocal a laser. Análise por microscopia óptica da seção transversal de juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 revelou penetração completa do polímero nas cavidades do metal, o que resultou em boa ancoragem mecânica e resistência ao cisalhamento de, respectivamente,  $8,3 \pm 0,8$  e  $7,1 \pm 1,7$  MPa, com falha por delaminação e fratura do polímero. As superfícies fraturadas foram analisadas por MEV-EDS, onde foi evidenciada presença de alumínio aderido ao polímero, indicando falha coesiva das juntas.

**Palavras-chave:** Juntas híbridas; poliamida 6; óxido de grafeno; alumínio.



**ABSTRACT**

**DEVELOPMENT OF POLYAMIDE 6 AND GRAPHENE OXIDE  
NANOCOMPOSITE AND JOINING WITH ALUMINUM 6061 THROUGH  
INJECTION OVERMOLDING**

Polymer-metal hybrid structures are presented as an alternative to the transportation industry, since they are able to combine high mechanical strength and lightness. The present study focuses on obtaining hybrid joints of polyamide 6 (PA6) and graphene oxide (GO) nanocomposite with aluminum alloy AA6061 through injection overmolding. GO was synthesized from pristine graphene using modified Hummers method and characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The PA6-GO nanocomposite (99.5/0.5 %) was prepared by melt mixing from a concentrate produced in a thermokinetic mixer (DRAIS), followed by dilution in a twin-screw extruder. The obtained material was injection molded into standard specimens for testing and analysis. SEM analysis showed the absence of GO clusters in PA6. Thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated that the thermal stability of PA6 is not affected by the incorporation of GO. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed that GO acts as a nucleating agent and reduces the crystallization rate of PA6. Mechanical tests showed that the addition of 0.5% GO provided a 21% increase in the elastic modulus and a 16% increase in the tensile strain, with an 81% reduction in strain at break and a 44% reduction in the IZOD impact strength. The metallic substrate AA6061 was laser-textured with grooves spaced by 100  $\mu\text{m}$ , with a width of  $56 \pm 6 \mu\text{m}$  and a depth of  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ , analyzed by confocal laser microscopy. Optical microscopy analysis of the cross-section of PA6/AA6061 and PA6-GO/AA6061 hybrid joints revealed complete polymer penetration into the metal cavities, resulting in good mechanical anchoring and shear strength of  $8,3 \pm 0,8$  and  $7,1 \pm 1,7$  MPa, respectively, with failure by delamination and polymer fracture. Fractured surfaces were analyzed by SEM-EDS, where the presence of aluminum adhered to the polymer was observed, indicating cohesive joint failure.

**Keywords:** Hybrid joints; polyamide 6; graphene oxide; aluminum.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Poliamida 6 .....	3
2.2. Grafeno.....	5
2.3. Nanocompósitos poliméricos .....	9
2.4. Nanocompósitos de poliamida com grafeno e óxido de grafeno.....	13
2.5. Moldagem por Injeção de polímero sobre substrato metálico.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1. Materiais .....	21
3.2. Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO) .....	23
3.3. Preparação e caracterização da PA6 e do nanocompósito PA6-GO.....	24
3.4. Usinagem, texturização e caracterização da superfície do substrato metálico AA6061 .....	27
3.5. Preparação e caracterização das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 por sobremoldagem por injeção.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1. Caracterização do óxido de grafeno (GO) .....	31
4.2. Caracterização da superfície do substrato metálico AA6061 .....	34
4.3. Caracterização da PA6 e do nanocompósito PA6-GO.....	36
4.4. Caracterização das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 ....	44
5 CONCLUSÕES.....	51
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	53
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1.: Propriedades de interesse da poliamida 6 nas condições seca ('dry as molded') e úmida (50% RH a 23°C).....	4
Tabela 2.2: Relação entre propriedade conferida pela carga em função do tamanho da partícula [37].....	10
Tabela 3.1: Propriedades da Poliamida Ultramid® C 200 NATURAL fabricada pela empresa BASF [65]. .....	21
Tabela 3.2: Propriedades do grafeno Premium produzido pela empresa 2DM [66] .....	22
Tabela 3.3: Propriedades principais da liga de alumínio AA6061-T6 [60] .....	22
Tabela 4.1: Bandas de FTIR esperadas para classes de compostos em grafeno e óxido de grafeno. Adaptado de [35]. .....	32
Tabela 4.2: Dimensões médias da largura e profundidade dos sulcos formados na superfície do substrato de AA6061 pela texturização a laser.....	36
Tabela 4.3: Dados obtidos a partir de análise termogravimétrica (TG) da PA6 e do PA6-GO.....	38
Tabela 4.4: Dados obtidos a partir do pico de cristalização das amostras PA6 e PA6-GO.....	40
Tabela 4.5: Propriedades mecânicas em ensaios de tração e impacto Izod de corpos de prova moldados por injeção da PA6 e do PA6-GO. ....	44
Tabela 4.6: Resultados obtidos a partir dos ensaios de cisalhamento das juntas híbridas.....	49



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Polimerização por abertura de anel da poliamida 6 a partir do monômero $\epsilon$ -caprolactama.....	3
Figura 2.2: Diagrama esquemático da conformação das cadeias da PA6 nas fases cristalinas $\alpha$ (a) e $\gamma$ (b). Adaptado de [21]. .....	4
Figura 2.3: Estrutura de nanomateriais baseados em carbono: (a) nanotubo de carbono; (b) grafeno; (c) fulereno [27]. .....	6
Figura 2.4: Ilustração esquemática da estrutura do grafeno: (a) padrão de rede hexagonal do grafeno composto por duas sub-redes de carbono; (b) empilhamento do tipo AB ou Bernal de duas camadas de grafeno; (c) empilhamento do tipo ABA ou Bernal de três camadas de grafeno; (d) empilhamento do tipo ABC ou romboédrico de três camadas de grafeno [28]. .	7
Figura 2.5: Relação entre área superficial e volume (S/V) versus razão de aspecto (a) para partículas com seção transversal cilíndrica de dado volume [38]. .....	10
Figura 2.6: Ilustração esquemática da morfologia de fases de compósitos poliméricos com carga lamelar nos estados aglomerado (microcompósito), nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. ....	11
Figura 2.7: Representação esquemática da ação de copolímeros em bloco sobre a dispersão de cargas lamelares em matriz polimérica.....	13
Figura 3.1: Geometria e dimensões do substrato de AA6061.....	27
Figura 3.2: Geometria e dimensões das juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 produzidas por sobremoldagem por injeção.....	29
Figura 4.1: Espectros de FTIR das amostras de grafeno G (-) e óxido de grafeno GO (-). Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.....	32
Figura 4.2: Morfologia dos pós de grafeno (a) e de óxido de grafeno (b) após secagem do etanol.....	33
Figura 4.3 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de amostras de grafeno com aumento de 40 kx (a) e óxido de grafeno (GO) com aumentos de 80 kx (b) e 300 kx (c).....	333

Figura 4.4: Imagens de microscopia confocal a laser das superfícies do rebaixo do substrato de AA6061 antes (a) e após a texturização a laser (b).....	355
Figura 4.5: Micrografias de SEM do nanocompósito PA6-GO em menor (a) e maior (b) ampliação.....	37
Figura 4.6: Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras de PA6 pura (-) e do compósito PA6-GO (-).....	388
Figura 4.7: Curvas de DSC das amostras de PA6 e PA6-GO submetidas a ciclo térmico: (a) primeiro aquecimento; (b) resfriamento; (c) segundo aquecimento. ....	39
Figura 4.8: Curvas de tração da PA6 (a) e do PA6-GO (b). Os números nas legendas dos gráficos referem-se a cada um dos 5 corpos de prova ensaiados. O “pico” em 10% de deformação da amostra de PA6 é um artefato relacionado à troca da velocidade do ensaio de 5 mm/min para 50 mm/min. A imagem (c) é um comparativo dos comportamentos em tração da PA6 e do PA6-GO em baixo nível de deformação (até 10%). ....	433
Figura 4.9: Microscopia óptica da secção transversal das juntas híbridas: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. A área escura superior corresponde ao componente polimérico e a área clara inferior ao componente metálico da junta híbrida.....	45
48	
Figura 4.10: Curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento das juntas híbridas: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. Os números nas legendas dos gráficos referem-se a cada um dos 5 corpos de prova ensaiados.....	47
Figura 4.11: Fotografias das juntas após ensaio de cisalhamento: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. Detalhes dos modos de falha por delaminação (imagens superiores) e por escoamento do polímero (imagens inferiores) de cada uma das juntas.....	48
Figura 4.12: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) de superfícies fraturadas dos componentes polimérico (PA6 e PA6-GO) e metálico (AA6061) das juntas híbridas submetidas ao ensaio de cisalhamento.....	50

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**AFM:** Microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*)

**ASTM:** *American Standard for Testing of Materials*

**CVD:** Deposição química em fase vapor (*chemical vapor deposition*)

**DRX:** Difração de raios x (*X-ray diffraction*)

**DSC:** Calorimetria diferencial de varredura (*Differential scanning calorimetry*)

**FTIR:** Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

**GO:** Óxido de grafeno (*graphene oxide*)

**TEM:** Microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)

**SEM:** Microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*)

**PA6:** Poliamida 6

**PC:** Policarbonato

**PMH:** Híbrido polímero-metal (*polymer metal hybrid*)

**PMMA:** poli(metacrilato de metila)

**PP:** Polipropileno

**PVC:** Policloreto de vinila

**TGA:** Análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

$\alpha$	alfa
$\beta$	beta
$\gamma$	gama
$\Delta$	delta
$\mu$	micro
$\tau$	tau



## 1 INTRODUÇÃO

A consolidação do conhecimento científico em materiais poliméricos e metálicos impulsiona a busca pelo desenvolvimento de novos materiais que unam suas propriedades específicas, permitindo a criação de estruturas com a resistência mecânica conferida pelo componente metálico e a leveza proporcionada pelo componente polimérico. A combinação resulta nos chamados materiais híbridos polímero-metal (PMHs), de grande interesse em diversos setores industriais como construção civil, aeroespacial, aeronáutico, automotivo, ferroviário, entre outros [1]–[3]. No setor de transportes, em específico, a substituição de peças metálicas por PMHs permite redução de consumo de combustível ou/e energia, fator que vem se tornando extremamente relevante na atualidade devido a demanda por tecnologias com maior apelo ambiental [4].

A técnica de moldagem por injeção de polímero sobre substrato metálico, também conhecida como sobremoldagem por injeção (*'injection overmolding'*), escolhida para este estudo, tem sido amplamente empregada para obtenção de PMHs. A técnica permite a fabricação da peça polimérica e sua união com o metal em uma única etapa. É baseada na moldagem por injeção de polímeros que se destaca pela capacidade de automação, rapidez, baixo custo, precisão, formas e tamanhos variados. O processo tem início com a colocação da peça metálica, também conhecida como inserto metálico, na cavidade do molde da injetora e, em seguida, polímero fundido é injetado sobre o inserto e o conjunto é resfriado e extraído da cavidade do molde. Esta técnica foi originalmente patenteada pela empresa Bayer (atualmente Lanxess) [5] na qual furos passantes presentes em uma estrutura metálica são preenchidos pelo polímero no estado fundido que, após solidificação, promove interferência mecânica dos componentes. A técnica de sobremoldagem por injeção com adesão direta (*'direct adhesion'*) consiste na junção polímero-metal por forças adesivas, por exemplo, através do preenchimento do polímero em microcavidades produzidas na superfície metálica, levando à microancoragem mecânica, ou pela aplicação de promotores de adesão (*'primers'*) na superfície do metal [6], [7]. Esta técnica

vem sendo empregada com a combinação de diversas classes de polímeros e metais, com atenção especial a poliamidas e seus compósitos e ligas de alumínio. As ligas de alumínio são amplamente empregadas devido à combinação de propriedades como leveza, elevada resistência mecânica, usinabilidade, facilidade de modificação superficial e resistência à corrosão [8], [9] A poliamida 6 (PA6) é um polímero comumente empregado devido sua facilidade de processamento e elevadas resistências mecânica e química [10]. Compósitos de poliamida 6 reforçados com fibra de vidro são também empregados devido a maior rigidez, resistência e estabilidade dimensional [8], [9], [11]. Estudos que envolvam o uso de compósitos poliméricos com nanocargas, como o grafeno, são ainda escassos, podendo representar importante avanço na compreensão do processo de sobremoldagem por injeção e potencial uso deste tipo de reforço em PMHs. Nanocompósitos de poliamida 6 e óxido de grafeno apresentam alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, e propriedade de barreira, qualidades de interesse para aplicação em diversos setores, em especial o setor de transportes [12]–[14].

O objetivo principal deste estudo consiste no desenvolvimento de um nanocompósito de poliamida 6 com óxido de grafeno (PA6-GO) e posterior hibridização sobre uma liga de alumínio AA6061 por meio de sobremoldagem por injeção, visando aplicação na indústria de transportes. Com relação ao desenvolvimento do nanocompósito, este estudo envolveu as etapas de oxidação do grafeno utilizando o método de Hummers modificado, preparação do nanocompósito PA6-GO por mistura no estado fundido e caracterização quanto à morfologia (SEM e TEM), propriedades térmicas (DSC e TG) e mecânicas (tração e impacto). No tocante ao desenvolvimento da PMH, este estudo contemplou as etapas de texturização a laser da superfície do substrato de AA6061, de fabricação da junta híbrida PA6-GO/AA6061 por sobremoldagem por injeção, seguida da avaliação da resistência mecânica interfacial por ensaio de cisalhamento e dos mecanismos de falha por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6), é um polímero sintético pertencente ao grupo das poliamidas alifáticas, polimerizado por abertura de anel a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama (Figura 2.1). Em meio aquoso (5-10%), na faixa de temperaturas em torno de 200°C, a ligação C-N se rompe dando início a reações de condensação e adição resultando na estrutura molecular da PA6.

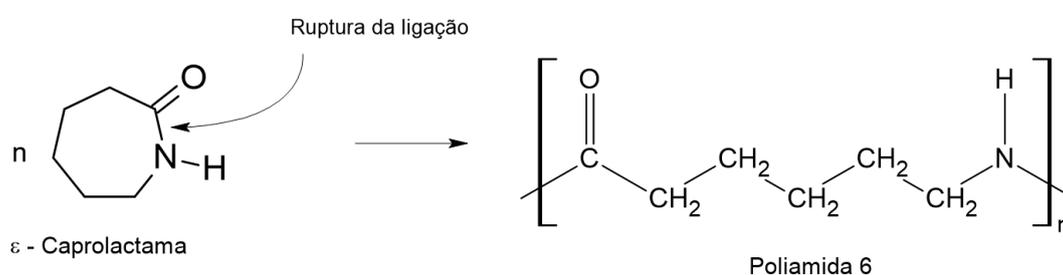


Figura 2.1: Polimerização por abertura de anel da poliamida 6 a partir do monômero  $\epsilon$ -caprolactama.

As principais propriedades da PA6 de interesse para este estudo são mostradas na Tabela 2.1 [15], [16]. Os grupos amida (NHCO) das cadeias da PA6 faz com que este polímero adquira caráter higroscópico, ou seja, absorva umidade atmosférica, o que interfere diretamente em suas propriedades físicas, reduzindo sua  $T_g$ , módulo elástico, resistência à tração e aumentando a resistência ao impacto.

A PA6 pode formar fases cristalinas distintas dependendo da taxa de resfriamento a que é submetida [17]. A fase cristalina mais estável é chamada de  $\alpha$  (Figura 2.2a), e outra, menos estável, é chamada fase  $\gamma$  (Figura 2.2b), ambas lamelares. Na fase  $\alpha$ , as cadeias apresentam ligações hidrogênio entre grupamentos amida e metileno localizados no mesmo plano. As lamelas são formadas por cadeias poliméricas adjacentes em uma conformação antiparalela que se propaga resultando em célula unitária monoclinica. Na fase  $\gamma$ , as cadeias

apresentam ligações hidrogênio em conformação paralela fora do plano em um padrão do tipo zig-zag, com célula unitária semelhante a hexagonal, chamada “pseudo-hexagonal” [18], [19]. As fases  $\alpha$  e  $\gamma$  podem ser identificadas em uma curva de DSC, respectivamente, por um pico centrado em 220-225°C e um ombro em aproximadamente 215°C [20].

Tabela 2.1: Propriedades de interesse da poliamida 6 nas condições seca ('dry as molded') e úmida (50% RH a 23°C).

Propriedade	Seca	Úmida
Densidade a 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,06-1,16	
Densidade no estado fundido [g/cm <sup>3</sup> ]	0,96-1,07	
Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) [°C]	50-75	20-30
Temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ) [°C]	220-225	
Temperatura de decomposição térmica [°C]	> 300	
Módulo de Young [GPa]	2,7	
Resistência à tração [MPa]	74-106	
Resistência ao Impacto Izod [J/m]	-	53

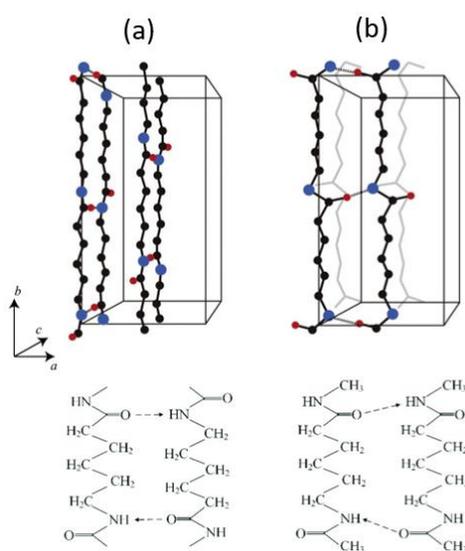


Figura 2.2: Diagrama esquemático da conformação das cadeias da PA6 nas fases cristalinas  $\alpha$  (a) e  $\gamma$  (b). Adaptado de [21].

## 2.2. Grafeno

Nanomateriais cristalinos baseados em carbono como nanotubos de carbono (CNT), grafeno e fulereno (Figura 2.3) têm atraído grande interesse científico e tecnológico devido às suas particularidades como alta área superficial, elevada condutividade elétrica, inércia química, biocompatibilidade e estabilidade termomecânica. Grafeno é o nome dado a uma folha bidimensional de grafite, com espessura atômica, consistindo de anéis hexagonais de carbono em rede. De acordo com normas vigentes, é considerado grafeno material que apresentar espessura de até dez camadas, do contrário o material é considerado grafite [22], [23]. Em contraste, os CNTs exibem estruturas cilíndricas, similares a uma lâmina de grafeno enrolada com diâmetro que varia de 3 a 30 nm. Fulereno é uma gaiola com estrutura esférica contendo 20 hexágonos e 12 pentágonos de carbono. A incorporação destas estruturas em matrizes poliméricas tem produzido nanocompósitos com propriedades interessantes, como maior resistência mecânica, térmica e maior condutividade elétrica [24]. Apesar disso, ainda há obstáculos de implementação de grafeno e seus derivados em produtos, principalmente devido à dificuldade de confiabilidade na produção de amostras de alta qualidade em escala industrial. Em linhas gerais, o desempenho do grafeno depende tanto do número de lamelas empilhadas quanto da qualidade da rede cristalina.

Em termos atômicos, grafeno pode ser definido como uma folha 2D de um átomo de espessura de carbono com hibridização  $sp^2$ . Os orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_y$  formam as ligações carbono-carbono dando origem a ângulos de ligação de  $120^\circ$ . O orbital restante  $p_z$  de cada carbono se sobrepõe aos orbitais de três carbonos vizinhos, formando banda de valência  $\pi$  preenchida e banda de condução, com orbitais  $\pi^*$  vazios, o que confere ao grafeno propriedades elétricas, mecânicas e térmicas excepcionais. O grafeno pode atingir condutividade térmica de até 5300 W/m.K, módulo de Young de 1,1 TPa e resistência à tração de 130 GPa, além de outras propriedades interessantes como elevada condutividade elétrica e transmitância ótica [12], [25], [26].

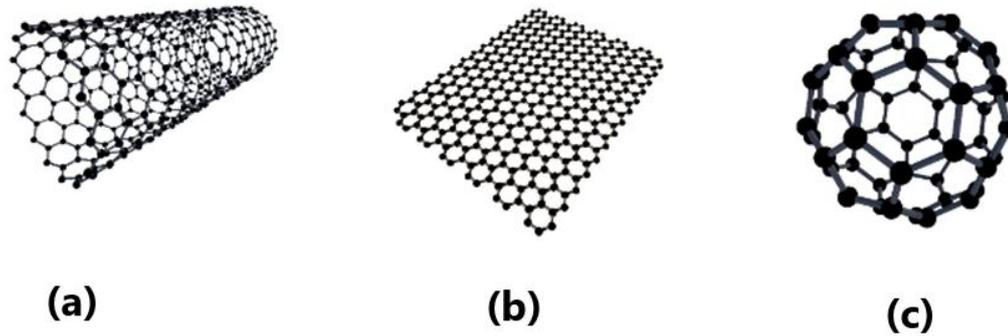


Figura 2.3: Estrutura de nanomateriais baseados em carbono: (a) nanotubo de carbono; (b) grafeno; (c) fulereno [27].

Originalmente, a síntese de grafeno deu-se diretamente a partir do grafite utilizando-se metodologia *top-down* por esfoliação mecânica. Através deste método foram obtidas amostras com alta qualidade, porém, o rendimento era baixo. Isso motivou o desenvolvimento de novos métodos de síntese, os quais podem ser divididos em três categorias: método *top-down* de esfoliação química (em solução) do grafite, método *bottom-up* de crescimento do grafeno sobre precursores orgânicos e método *bottom-up* de crescimento catalisado *in situ* sobre um substrato. O processo de esfoliação química, embora consiga inicialmente produzir grafeno de alta qualidade, esta é reduzida com o tempo de processo pelo aumento do número de defeitos na rede cristalina. Os dois métodos *bottom-up* apresentam como principais vantagens a possibilidade de produção de grafeno em larga escala, alta reprodutibilidade e maior homogeneidade.

O grafeno compartilha muitas das propriedades e estrutura física do grafite. Os átomos de carbono são arranjados em rede de hexágonos (Figura 2.4a) que podem conter sub-redes triangulares interpenetradas formando camadas empilhadas do tipo ABAB (Bernal, Figura 2.4b, c), características que dependem, por exemplo, da via de síntese. Por exemplo, grafenos produzidos pela técnica *bottom-up* de deposição química de vapor (CVD) podem sofrer rotação com relação a configuração apresentada na Figura 2.4c, gerando empilhamento romboédrico (Figura 2.4d) [24], [28].

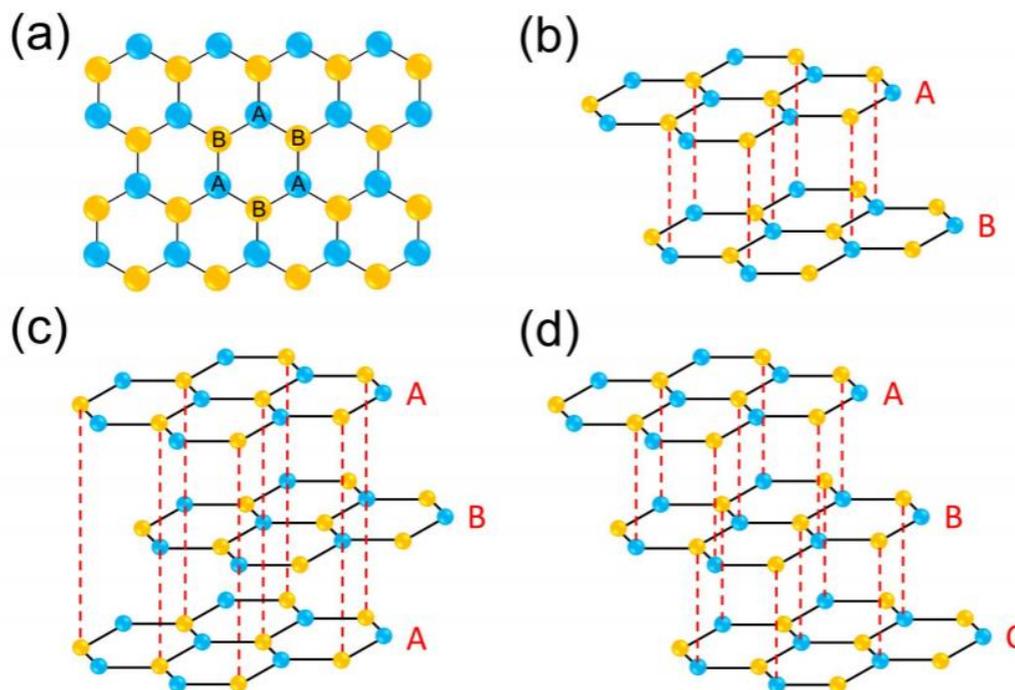


Figura 2.4: Ilustração esquemática da estrutura do grafeno: (a) padrão de rede hexagonal do grafeno composto por duas sub-redes de carbono; (b) empilhamento do tipo AB ou Bernal de duas camadas de grafeno; (c) empilhamento do tipo ABA ou Bernal de três camadas de grafeno; (d) empilhamento do tipo ABC ou romboédrico de três camadas de grafeno [28].

O grafeno se apresenta como material promissor para a fabricação de nanocompósitos poliméricos, porém, o grafeno pristino, ou cristalino, pode apresentar baixa interação com a matriz polimérica e, por isso, recomenda-se o uso de suas formas funcionalizadas, como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) ou óxido de grafeno termicamente reduzido (TRGO).

O GO consiste em estruturas lamelares (grafeno) com quantidade significativa de grupos contendo oxigênio em sua superfície. Parte destes grupos podem ser removidos por processos físico-químicos, formando-se estruturas do tipo RGO, com menor quantidade destes grupos na superfície. O TRGO é considerado um subtipo de RGO, onde a redução da quantidade destes grupos se deu por processo térmico [29].

O uso de formas funcionalizadas do grafeno facilita sua dispersão em algumas matrizes poliméricas e diminui a capacidade de reaglomeração. No GO, grupos oxigenados em sua superfície do tipo ácido carboxílico, hidroxila e epóxi podem alterar significativamente a interação de van der Waals entre as camadas e aumentar sua dispersão no polímero.

O GO pode ser obtido através de variados métodos de síntese modificados à partir do método de Hummers, originalmente aplicado para funcionalizações de grafite [30]. O método de Hummers original consiste na oxidação do grafite utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). Porém, se mostra custoso, pois requer grandes volumes de água, longos tempos de oxidação e resulta em subprodutos de alta toxicidade como dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e tetróxido de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), gerando íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , o que o torna indesejável para produção em escala industrial. Portanto, métodos alternativos de oxidação do grafite vêm sendo investigados, como por adição de outros agentes oxidantes [31], oxidação por via eletroquímica [32] ou ainda, foto-oxidação [33]. Alguns trabalhos vêm demonstrando a possibilidade de obtenção do GO a partir de grafeno pristino, tornando a síntese mais eficaz, simples e com menor impacto ambiental. Chen *et al.* [34] e Costa *et al.* [35] utilizaram  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em temperatura controlada, seguido de lavagem com solução aquosa de HCl a fim de eliminar íons metálicos e, por fim, purificação por filtração, resultando em uma dispersão aquosa de GO. O resíduo obtido ao final continha íons  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , onde  $\text{Mn}^{2+}$  pode ser removido pela adição de KOH e ajuste de pH, que levam a formação de óxido de manganês/ hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) e  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , que precipitam. A sobrenadante continha sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), que pode ser separado por sucessivas etapas de neutralizações e evaporação da água. Assim, a síntese do óxido de grafeno (GO) a partir do grafeno pristino pelo método de Hummers modificado descrito por Chen *et al.* [34] e Costa *et al.* [35] mostra-se mais adequado para o desenvolvimento deste trabalho.

### 2.3. Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos podem ser definidos como materiais compósitos em que pelo menos uma de suas fases apresente dimensões menores que 100 nm [36]. Alguns aspectos são de grande importância para o sucesso no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Por se tratar de um sistema multifásico deve-se levar em consideração características físico-químicas da matriz polimérica, e a geometria, tamanho e classe da fase dispersa, assim como dispersão adequada e compatibilidade entre as fases.

A geometria é uma característica muito importante e a classificação de nanocargas é comumente baseada na razão de aspecto (relação entre as dimensões). Materiais de dimensão zero (0D) tem características/aspectos de tamanho nanométrico em todas as direções ('quantum dots', nanopartículas e fulereno). Materiais unidimensionais (1D) tem tamanho nanométrico em duas dimensões (nanotubos de carbono) e maiores (escala micrométrica) em uma terceira dimensão. Materiais bidimensionais (2D) (grafeno, óxido de grafeno, nitrato de boro) são folhas de um átomo de espessura e largas com dimensões micro ou macro. Materiais tridimensionais (3D) são estruturas porosas nanoestruturadas (metais e cerâmicas nanoporosos, aerogéis e zeólitas).

A análise comparativa feita por Kimigaito [37] estabeleceu uma correlação entre o tamanho da nanocarga com a propriedade que o nanocompósito tende a adquirir. Observa-se na Tabela 2.2 que propriedades mecânicas melhoradas podem ser alcançadas com partículas com nanocargas de tamanho inferior a 100 nm.

O tamanho da nanocarga necessário para alcançar uma determinada propriedade é melhor descrito pelo tamanho crítico, determinado através da razão entre a área superficial e o volume ( $S/V$ ). Ao se plotar a razão  $S/V$  versus a razão de aspecto ( $a$ ) de uma partícula cilíndrica, representada pela razão entre seu comprimento e seu diâmetro, obtém-se a curva ilustrada na Figura 2.5. Quando  $a \ll 1$  obtém-se um formato do tipo placa ou lâmina, como por exemplo, o grafeno, enquanto que para  $a \gg 1$  a carga adquire formato fibrilar, por exemplo nanotubos de carbono, ambos com elevada relação  $S/V$  [38]. Contudo,  $S/V$

maiores aumentam a tendência das nanocargas formarem aglomerados ao mesmo tempo que diminuem a homogeneidade na matriz polimérica, representando um grande desafio para a produção de nanocompósitos com propriedades mecânicas aprimoradas [39].

Tabela 2.2: Relação entre propriedade conferida pela carga em função do tamanho da partícula [37].

Propriedades	Tamanho da nanocarga (nm) no qual mudanças são esperadas
Atividade Catalítica	< 5
Amolecimento de materiais magnéticos duros	< 20
Alterações no índice de refração	< 50
Aumento de rigidez e resistência	< 100
Modificação da dureza e plasticidade	< 100

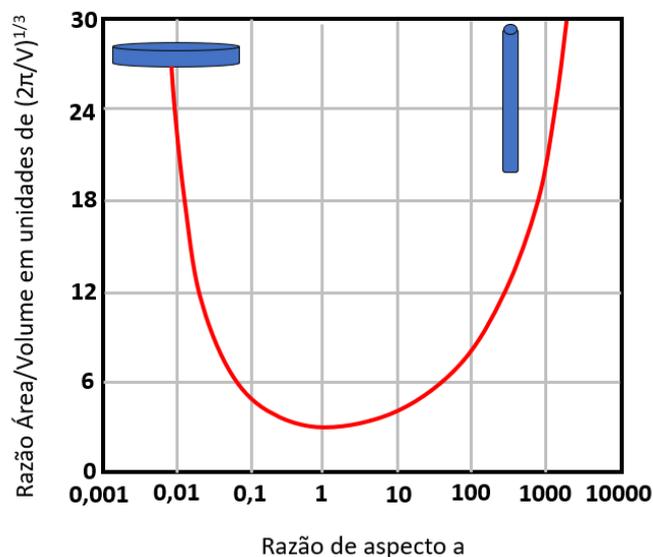


Figura 2.5: Relação entre área superficial e volume (S/V) versus razão de aspecto ( $a$ ) para partículas com seção transversal cilíndrica de dado volume [38].

Quanto ao grau de dispersão de nanocompósitos poliméricos com cargas lamelares, podem ser definidos três estados dependendo do grau de interação do polímero com a carga lamelar, tal como ilustrado na Figura 2.6. Se não houver

interação forte entre o polímero e a carga lamelar, são formados aglomerados da carga de tamanho micrométrico. Polímeros que penetram entre as lamelas produzem nanocompósitos intercalados, que consistem em estruturas multicamada bem ordenadas com lamelas alternadas de polímero-carga à distância de poucos nanômetros. A penetração extensiva do polímero entre as lamelas resulta em delaminação da carga, produzindo nanocompósitos esfoliados consistindo em lamelas de espessura nanométrica dispersas na matriz polimérica. Uma das possíveis soluções para a obtenção de dispersão homogênea em nanocompósitos poliméricos com cargas lamelares é a realização de modificações químicas na superfície da carga, de maneira que promova a interação entre, por exemplo, um grupo funcional inserido nesta superfície e as cadeias poliméricas, resultando na separação das lamelas até que se atinja o estado esfoliado [40]. Características do polímero como presença e tipo de grupos funcionais e/ou massa molar influenciam a interação interfacial polímero-carga, que pode ocorrer através da enxertia ou através de forças secundárias tipo ligações de hidrogênios ou dipolos [41], [42].

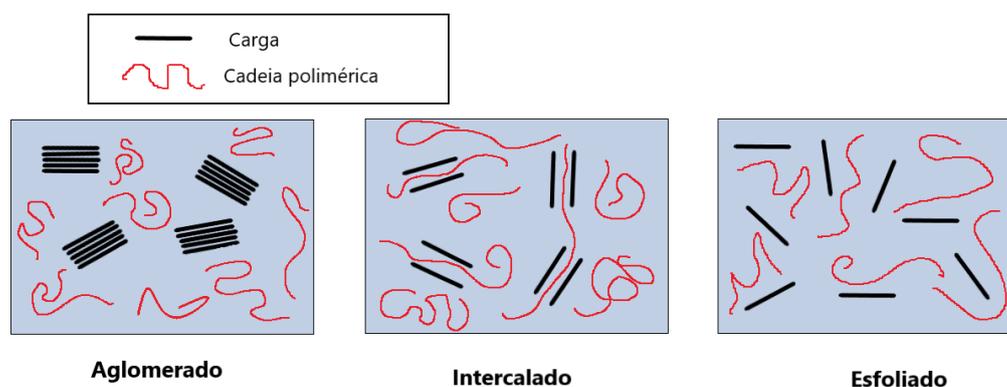


Figura 2.6: Ilustração esquemática da morfologia de fases de compósitos poliméricos com carga lamelar nos estados aglomerado (microcompósito), nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado.

A intercalação de polímeros em solução é um método eficiente para dispersão de cargas lamelares em polímeros com baixa polaridade e facilita a produção de filmes finos, quando desejado. Entretanto, do ponto de vista comercial pode não ser viável, pois é altamente poluente e economicamente

limitada pelo uso excessivo de solvente orgânico. Uma alternativa é intercalação por polimerização *in situ*, que consiste na adição da carga no monômero ou solução do monômero, seguida da polimerização diretamente na superfície da carga, mas que também apresenta limitações de custo e nocividade ambiental. Há ainda a mistura mecânica no estado fundido, que tem se tornado o método mais desejado, pois não faz uso de solventes orgânicos. Neste método, durante a intercalação da carga uma grande quantidade de lamelas são desorvidas de sua estrutura aglomerada para acomodar as cadeias poliméricas. A lamela desorvida ganha um grau de liberdade translacional e o resultado de ganho entrópico compensa a redução da entropia conformacional das cadeias poliméricas confinadas [39]. Estes métodos serão explorados mais detalhadamente na seção 2.4.

A teoria de campo médio baseado em rede (*'mean-field lattice-based model'*) foi desenvolvida por Vaia e Giannelis [40] para entender o impacto de diferentes entalpias de interação na possibilidade de dispersão de cargas lamelares em matrizes poliméricas. Os autores propuseram que há três diferentes interações, polímero-surfactante (surfactante seria, por exemplo, um grupo iônico inserido na superfície de uma carga lamelar), surfactante-superfície das lamelas e polímero-superfície das lamelas. Os cálculos levaram a conclusão de que mesmo quando as cadeias do surfactante são miscíveis com a matriz polimérica, a separação completa das lamelas depende do estabelecimento de interações polímero-superfície muito favoráveis para sobrepor a penalidade do confinamento do polímero. Se este não for o caso, uma boa dispersão das partículas pode ser alcançada pela contribuição de elevado cisalhamento durante a preparação dos compósitos.

Outra possibilidade de criar dispersões homogêneas de cargas lamelares na matriz polimérica é a redução das forças de interação surfactante-superfície e surfactante-polímero pelo uso de surfactantes contendo grupos com elevada eletronegatividade (oxigenados, fluorados etc.), o que resulta no aumento da força de interação polímero-superfície. Pode-se também optar pela utilização de copolímeros em bloco ou enxertados onde um de seus componentes tenham

melhor correspondência termodinâmica com a carga, tal como ilustrado na Figura 2.7 [42], [43].

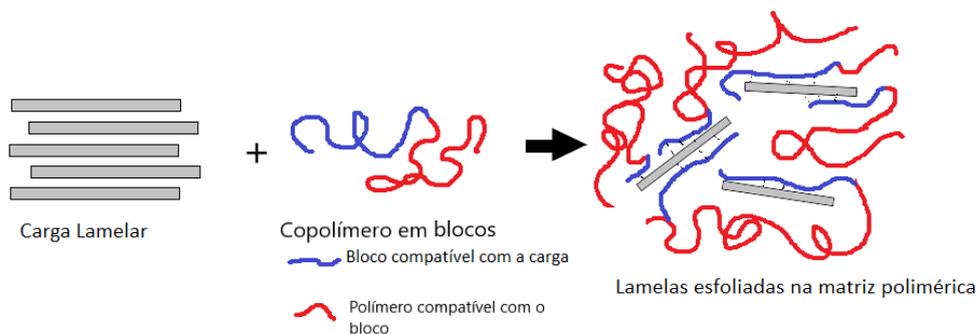


Figura 2.7: Representação esquemática da ação de copolímeros em bloco sobre a dispersão de cargas lamelares em matriz polimérica.

#### 2.4. Nanocompósitos de poliamida com grafeno e óxido de grafeno

Nanocompósitos poliméricos reforçados com grafeno e seus derivados têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido ao elevado desempenho térmico, mecânico, elétrico e óptico que estes materiais tendem a apresentar [44].

A PA6, embora possua propriedades bastante interessantes como resistência mecânica elevada e fácil processabilidade, apresenta também aspectos que limitam sua aplicação como baixa estabilidade dimensional. Portanto, a adição de cargas tal qual o grafeno viria como solução para superar estas limitações. As propriedades de nanocompósitos de polímeros em geral incluindo a PA6 e outras poliamidas com grafeno e seus derivados dependem fortemente do grau de dispersão da carga na matriz polimérica, entre outros fatores mencionados na seção 2.3. O grafeno apresenta alta razão de aspecto, e, portanto,  $S/V$  elevado, além de interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  que promovem atração forte entre as lamelas. Isto dificulta a dispersão e facilita a aglomeração, tornando um grande desafio o alcance das propriedades desejadas nos nanocompósitos.

O grau de dispersão do grafeno e seus derivados na PA6 é também dependente da metodologia de preparação. Há três metodologias comumente

utilizadas: polimerização *in situ*; mistura em solução ('*solvent blending*') e mistura no estado fundido ('*melt blending*'). A polimerização *in situ* consiste em duas etapas: i) o monômero  $\epsilon$ -caprolactama é fundido à 80°C e o grafeno é adicionado diretamente sob agitação magnética; ii) um composto iniciador (ácido  $\epsilon$ -aminocapróico) é adicionado à mistura com gradual elevação da temperatura até 250°C por 5 h resultando na polimerização e obtenção do nanocompósito. A metodologia de mistura em solução possui como principal vantagem em relação à polimerização *in-situ* sua simplicidade, e consiste em três etapas principais: i) dispersão do grafeno em solvente adequado; ii) adição do polímero à solução e agitação; iii) evaporação do solvente. Neste método o grafeno é recoberto pelo polímero em solução. Durante a evaporação do solvente as lamelas de grafeno sofrem redução e, através da ação de solventes como hidrazinas ou ácido ascórbico, parte de sua superfície adquire grupos ácido, o que causa repulsão entre as lamelas, permitindo a introdução de cadeias poliméricas e consequente dispersão do grafeno [44], [45]. A metodologia de mistura no estado fundido, empregada neste estudo, consiste em incorporar a carga no polímero em seu estado fundido ou amolecido. Este método consiste na mistura termomecânica do grafeno com o polímero utilizando-se de extrusoras e/ou misturadores descontínuos através do alto cisalhamento imposto a carga. Esta metodologia mostra-se a mais adequada para produção de nanocompósitos em larga escala por envolver equipamentos e processos convencionais de formulação de materiais poliméricos e não usar solventes danosos ao meio ambiente. Entretanto, pode apresentar como desvantagens grau de dispersão inferior da carga na matriz polimérica se comparada aos outros métodos e pode não ser aplicável a polímeros sensíveis à degradação térmica.

Compósitos de poliamida foram produzidos por combinações de técnicas de polimerização *in situ*, mistura em solução e mistura no estado fundido. Por exemplo, Chatterjee *et al.* [46] investigaram a incorporação de mistura de grafeno pristino, GO, surfactante e nanotubos de carbono à poliamida 12 (PA12) utilizando micro-extrusão, obtendo nanocompósito que foi prensado a quente, produzindo filmes finos com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espessura observando aumento de 80% no módulo de Young em relação à PA12 pura com

adição de 2% da mistura de cargas. Kim *et al.* [47] adicionaram 1% de uma mistura contendo GO e nanotubos de carbono e etanol à pellets de poliamida 66 (PA66), evaporando o solvente em seguida. A mistura foi então adicionada a extrusora dupla-rosca, repetindo-se a extrusão por duas vezes. O nanocompósito resultante apresentou aumento de 26% no módulo de Young e 34% na tensão de ruptura. Cai *et al.* [48] prepararam solução contendo etanol e poliamida 1212 (PA1212) na concentração de 10% em massa, que foi misturada a uma dispersão de GO em água utilizando agitador mecânico, resultando em um concentrado PA1212-GO. O concentrado foi seco em estufa e misturado à pellets de PA1212 utilizando misturador Brabender, produzindo compósito na concentração de 0,3% de GO observando aumento de 9% na tensão de escoamento. Um *masterbatch* de PA6 contendo 3% de GO foi produzido por Nguyen *et al.* [49] utilizando polimerização *in situ* seguida de extrusão em dupla rosca para obtenção de nanocompósito PA6-GO com concentração 0,015%, observando-se ganho de 139% no módulo de Young comparado à PA6 pura. Steurer *et al.* [50] utilizaram extrusora de dupla-rosca para obter um nanocompósito de PA6 com 10% em massa de GO que resultou em aumento de 47% no módulo de Young devido a boa dispersão da carga. Xu e Gao [51] aplicaram extrusão combinada a eletrofiação para produzir fibras de PA6 contendo 0,1%, em massa, de GO com boa dispersão e observaram aumento de 240% no módulo de Young. Zhang *et al.* [52] obtiveram fibras de PA6-GO produzidas por eletrofiação com resistência à tração 88% maior e módulo de Young 67% maior que a PA6 pura. Liu *et al.* [53] utilizaram metodologia de mistura em solução para obter nanocompósitos de PA6-GO e observaram aumento da estabilidade térmica em função da adição de 5% de GO bem como aumentos significativos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) da PA6 pela incorporação de grafeno. Xu e Gao [51] obtiveram compósitos de PA6-GO com aumento do módulo de Young em 240%. Apesar dos resultados promissores para a boa dispersão e forte interação matriz-grafeno, os métodos de polimerização *in situ* e mistura em solução tem se mostrado inviáveis para uso em escala industrial, pois aumentam muito a viscosidade pós polimerização,

prejudicando o processamento, além de demandarem altos volumes de solvente, tornando-se caro e nocivo ao meio ambiente.

Compósitos PA6-grafeno foram produzidos utilizando métodos de mistura no estado fundido aplicando extrusão por dupla-rosca e injeção, com pouco ou nenhum uso de solvente orgânico. Por exemplo, Zhang *et al.* [54] obtiveram nanocompósito com módulo de Young 42% superior a PA6 pura com teor de 13% de grafeno. Utilizando câmara de mistura e extrusão por dupla-rosca, Steurer *et al.* [50] produziram nanocompósito de PA6 contendo 5% de TRGO que resultou em material com módulo de Young 47% maior que a PA6 pura.

Apesar de os estudos reportados na literatura demonstrarem que os métodos de polimerização *in situ* e de mistura em solução levam a dispersões mais homogêneas e, em geral, nanocompósitos de poliamidas, grafeno e seus derivados com propriedades superiores, o método de mistura no estado fundido é ainda o mais desejado, especialmente no tocante a produção em larga escala, justificando o uso desta metodologia neste estudo.

## **2.5. Moldagem por Injeção de polímero sobre substrato metálico**

Estruturas híbridas polímero-metal (PMH) vêm despertando grande interesse da academia e da indústria por apresentarem características como alta resistência termomecânica aliada à redução de massa, sendo esta última bastante desejável e buscada, principalmente, pelos setores automotivo e aeroespacial. Isso se deve à pressão da comunidade internacional pela fabricação de veículos mais leves que tenham menor consumo de combustíveis e, conseqüentemente, menor emissão de carbono.

As técnicas mais comumente empregadas para a fabricação de PMH são a fixação mecânica e colagem por adesivos. No caso da fixação mecânica, os componentes metálico e polimérico são furados e fixados utilizando-se, por exemplo, parafusos, rebites, entre outros fixadores, apresentando como principal vantagem a facilidade de montagem, desmontagem e reciclagem, e como principal desvantagem a concentração de tensões nos pontos onde se localizam

os fixadores [1], [55]. Já a aplicação de adesivos consiste na preparação da superfície com adição de promotores de adesão, seguido da aplicação do adesivo, união das superfícies por aplicação de pressão, e cura do adesivo. Diferentemente da técnica de fixação mecânica, o uso de adesivos resulta em baixa concentração de tensões uma vez que os furos não são necessários, sendo essa uma das grandes vantagens desta técnica. Entretanto, este método apresenta algumas limitações como tempo de envelhecimento menor do adesivo em relação aos componentes da junta, uso de produtos químicos nocivos e perigosos tanto na composição do adesivo quanto no promotor de adesão, além de dificuldade de desmontagem e reciclagem [1], [56], [57].

As técnicas de adesão direta, por sua vez, dispensam o uso de outros materiais que não os próprios componentes das juntas, podendo apresentar, portanto, alternativa mais econômica e sustentável. Dentre estas técnicas citam-se a soldagem a laser, união por fricção, ultrassom e indução, manufatura aditiva, e a sobremoldagem por injeção. Em geral, consistem na modificação prévia da superfície do substrato metálico e adesão direta do polímero nesta superfície pelo processo de união. Dentre estas possibilidades a sobremoldagem por injeção se mostra interessante para aplicação em escala industrial na fabricação de PMH, uma vez que requer o uso de equipamento e processo consolidados e aplicados à diversas classes de polímeros, como termoplásticos, termofixos e elastômeros. Além do mais, a sobremoldagem por injeção é um processo rápido e automatizado e que permite, em uma única etapa, a fabricação de estruturas com geometrias complexas e com elevada precisão dimensional [7][6],[58].

A sobremoldagem por injeção é baseada no processo convencional de moldagem por injeção de polímeros contém as seguintes etapas: dosagem e plastificação, injeção, recalque, resfriamento e extração. Inicialmente, o polímero é dosado e plastificado (fundido ou amolecido) por ação do conjunto rosca giratória/barril. O volume de polímero plastificado é então transportado para dentro da cavidade de um molde em alta velocidade (vazão) e pressão pelo deslocamento axial da rosca. Com o resfriamento do fundido, que leva à redução de seu volume, inicia-se a etapa de recalque em que a pressão axial da rosca é

mantida constante por determinado tempo para compensar o efeito do encolhimento do polímero. Em seguida, a pressão é aliviada e o polímero permanece por um determinado tempo dentro da cavidade do molde até que a solidificação se complete, quando, então, é extraído [7]. Durante a etapa de injeção, quando o fundido, a altas temperaturas, entra em contato com a parede do molde, em temperatura mais baixa, forma-se uma camada congelada que age como isolante térmico. Assim, o volume de polímero fundido na região central da peça acaba resfriando em uma taxa menor que a camada da superfície, podendo gerar tensões residuais na peça, que resultam, por exemplo, em empenamento. Além disto a camada congelada se diferencia do interior da peça em relação à orientação molecular pois, ao entrar em contato com a superfície do molde, esta camada, sob alto cisalhamento, resfria-se rapidamente, o que possibilita formação de uma camada com cadeias poliméricas altamente orientadas, enquanto as camadas interiores resfriam mais lentamente, o que permite maior relaxação das macromoléculas resultando em um sólido com baixa orientação molecular [59], [60].

No caso da sobremoldagem por injeção o substrato metálico é colocado dentro da cavidade do molde em uma etapa prévia, concomitante à dosagem e plastificação do polímero, seguido da injeção do polímero fundido e das demais etapas subseqüentes, ou seja, recalque, resfriamento e extração. A união polímero-metal pode ocorrer por interferência mecânica, por exemplo, através da formação de rebites poliméricos em furos da estrutura metálica, ou por forças adesivas, através do tratamento da superfície do metal por técnicas físicas ou químicas. Um tratamento de superfície comum, e que será empregado neste estudo, consiste em se produzir microcavidades na superfície do metal através da texturização a laser, as quais, quando preenchidas pelo polímero, resultam em microancoragem mecânica e outras forças adesivas. Outros tratamentos físicos incluem o jateamento abrasivo e métodos eletroquímicos. Um tratamento químico comum, e que pode ser aplicado em conjunto com os primeiros, é aplicação de promotores de adesão sobre a superfície do substrato metálico. No caso da sobremoldagem por injeção a formação da camada congelada se dá tanto pelo contato do polímero fundido com a superfície do molde quanto com a

do substrato metálico. Portanto, o substrato metálico deve ser aquecido para evitar que o polímero fundido se solidifique antes de penetrar completamente as cavidades [7], [61]. A obtenção de PMHs pela técnica de sobremoldagem por injeção pode ainda ser otimizada através do controle dos parâmetros de processamento como temperatura, pressão e tempo [62].

Há alguns estudos reportados na literatura científica acerca de juntas híbridas de poliamidas e ligas de alumínio fabricadas pela técnica de sobremoldagem por injeção. Bonpaim e Stommel [63] utilizaram jateamento abrasivo para aumentar a rugosidade de um substrato de alumínio-manganês AW3103 e prover adesão com um compósito de PA66 contendo 30% de fibra de vidro. Os autores compararam esta metodologia com aplicação de adesivo e obtiveram resistência mecânica variando entre 9,6 e 35,6 MPa da junta obtida pelo método de adesão direta. Wang *et al.* [11] produziram juntas sobrepostas de compósito de PA6 reforçado com 30% de fibra de vidro e liga de alumínio A5052 com superfície modificada por jateamento abrasivo e imersão em água quente e obtiveram resistência ao cisalhamento de até 35,6 MPa. Gebauer *et al.* [64] utilizaram texturização a laser para modificar a superfície de um substrato de alumínio AA6082-T6, o que gerou um padrão de sulcos com distâncias de 150  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  e profundidades de  $158 \pm 17 \mu\text{m}$  e  $40 \pm 2 \mu\text{m}$ , respectivamente, e obtiveram juntas sobrepostas com PA66 com resistência ao cisalhamento de até 11,9 MPa. Kleffel e Drummer [9] realizaram tratamento eletroquímico para modificar a superfície de uma liga de alumínio-magnésio AlMg3 e obtiveram juntas perpendiculares (*'single rib'*) com compósito de PA6 com 30% de fibra de vidro com resistência ao cisalhamento de até 21 MPa.

Os trabalhos reportados na literatura em juntas de poliamidas e ligas metálicas produzidas por sobremoldagem por injeção se concentram no uso de polímeros puros e compósitos reforçados com fibra de vidro. Ainda não há investigações a respeito do uso nanocompósitos, o que abre mostra o ineditismo deste trabalho.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Utilizou-se como matriz polimérica a poliamida 6 (PA6), grade Ultramid® C 200 NATURAL, produzida pela empresa BASF e fornecida na forma de pellets sem adição de reforços, aditivos e desmoldante, cujas propriedades estão descritas na Tabela 3.1 [65]. Os pellets de PA6 foram pulverizados em moinho criogênico Micron Powder Systems, modelo CF Bantam, para facilitar a preparação do nanocompósito PA6-GO. Anteriormente a cada etapa de processamento, a PA6 foi seca em estufa a vácuo a 80°C por 4 horas.

Tabela 3.1: Propriedades da Poliamida Ultramid® C 200 NATURAL fabricada pela empresa BASF [65].

Propriedade	Seca	Úmida
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1140	
Módulo de elasticidade (MPa)	2700	730
Tensão de escoamento 50 mm/min (MPa)	75	40
Módulo de Flexão (MPa)	2400	734
Resistência à Flexão (MPa)	90	30
Resistência ao impacto Charpy (23°C) (kJ/m <sup>2</sup> )	5,2	13
Resistência ao impacto Izod (23°C) (kJ/m <sup>2</sup> )	5	38
Temperatura de fusão (DSC 10°C/min) (°C)	221	

O grafeno foi fornecido pela empresa 2D Materials Pte Ltd (2DM), Singapura, produzido através de metodologia *top-down*. As propriedades relevantes do grafeno contratipo Premium encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades do grafeno Premium produzido pela empresa 2DM [66].

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	3652 – 3697 °C
Densidade relativa	1,9 g/cm <sup>3</sup>
Conteúdo de carbono	> 98%
Área específica média	137,3 m <sup>2</sup> /g
Tamanho lateral médio	1 µm

Os reagentes utilizados para a síntese do óxido de grafeno foram: permanganato de potássio P.A., peróxido de hidrogênio 30% P.A. e ácido clorídrico 36,5-38% P.A. fornecidos pela Exodo e Ácido Sulfúrico 97% P.A. fornecido pela Fluka.

Utilizou-se como substrato metálico a liga de alumínio AA6061-T6 com composição de magnésio (0,80 – 1,2%), silício (0,40 – 0,80), cobre (0,15 – 0,40) e ferro (0,70), produzida pela Alcoa e fornecida na forma de chapa laminada com 6 mm de espessura pela Viner Brasil Tecnologia. As propriedades relevantes dessa liga encontram-se na Tabela 3.3 [67].

Tabela 3.3: Propriedades principais da liga de alumínio AA6061-T6 [60].

Propriedade	Valor
Módulo de Young	70 GPa
Resistência à tração	250 MPa
Condutividade térmica	202 W/m.K
Coefficiente de expansão térmica linear	21-23 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>

### 3.2. Síntese e caracterização do óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado a partir do grafeno através do método de Hummers modificado [34,35]. Para cada 1 g de pó de grafeno foram adicionados 34 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, utilizando-se agitador magnético, seguido de resfriamento até  $2^\circ\text{C}$  em banho de gelo, formando-se uma dispersão. Adicionou-se cuidadosamente 4,5 g de  $\text{KMnO}_4$  à dispersão, mantendo-se a temperatura entre 0 e  $4^\circ\text{C}$  sob agitação. Retirou-se a dispersão do banho de gelo ainda sob agitação até que a mesma atingisse temperatura ambiente a partir do qual cronometraram-se 5 minutos. A dispersão foi então novamente levada ao banho de gelo até atingir a temperatura de  $2^\circ\text{C}$ . Adicionou-se 6 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% cuidadosamente, mantendo a temperatura entre 0 e  $4^\circ\text{C}$  sob agitação. Adicionou-se 200 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,08 M mantendo-se a temperatura entre 2 e  $7^\circ\text{C}$  sob agitação. Lavou-se a dispersão com 20 mL de solução de HCl 10% e retirou-a do banho de gelo. Ao atingir a temperatura ambiente a dispersão foi distribuída em tubos Falcon de 50 mL e centrifugada em equipamento da marca ThermoFischer modelo Haraeus Multifuge X1 a 6000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi descartado e repetiu-se o processo de lavagem com HCl 10% mais duas vezes, totalizando-se três lavagens. Após a terceira lavagem, o precipitado foi adicionado a um béquer de 400 mL, ao qual adicionou-se 200 mL de água destilada e agitou-se a dispersão por 2 min utilizando agitador magnético. A dispersão foi então distribuída em tubos Falcon e novamente centrifugada a 10000 rpm por 20 min. Após a centrifugação o sobrenadante foi descartado e repetiu-se o procedimento de adição de água, agitação e centrifugação, de três a quatro vezes, medindo-se o pH do sobrenadante, utilizando papel indicador, até que o mesmo atingisse pH 5. Em seguida, o precipitado foi seco em estufa a  $40^\circ\text{C}$  por 48 h, pesado, macerado em almofariz e pistilo e classificado em peneira com *mesh* 100.

O óxido de grafeno (GO) e o grafeno (G) foram caracterizados através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada e Fourier (FTIR) utilizando-se equipamento Nicolet 6700 da marca ThermoScientific com módulo ATR. Foram realizadas 32 varreduras na faixa de 800 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

As morfologias do grafeno e do óxido de grafeno (GO) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Preparou-se dispersões de 2% (v/v) de grafeno e óxido de grafeno em etanol utilizando uma ponteira de ultrassom por 2 minutos. Uma gota de cada dispersão foi adicionada a uma folha de alumínio e seca em capela a temperatura ambiente. As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas em equipamento SEM-FEG da marca FEI Magellan 400L equipado com detector de elétrons secundários (SE) e operado com voltagem de aceleração de 5 kV.

### **3.3. Preparação e caracterização da PA6 e do nanocompósito PA6-GO**

Preparou-se, inicialmente, um concentrado (*masterbatch*) de PA6 e óxido de grafeno (GO) com composição 90/10 (em massa) utilizando-se um homogeneizador (misturador cinético) tipo Drais modelo MH-100. Uma massa de 135 g de PA6 micronizada e 15 g de GO em pó foi misturada manualmente e introduzida na câmara do homogeneizador e a mistura foi realizada sob rotação de 3000 rpm por 1 min. O concentrado preparado foi retirado da câmara de mistura e resfriado até temperatura ambiente, triturado em moinho de facas, pulverizado em moinho criogênico Micron Powder Systems modelo CF Bantam e seco em capela a temperatura ambiente por 24 horas.

O nanocompósito PA6/GO, com composição 99,5/0,5 (em massa), foi preparado por extrusão a partir do concentrado de PA6/GO e da PA6, previamente micronizados e secos em estufa a 70 °C por 4 h. Inicialmente, os materiais foram misturados manualmente na proporção citada e introduzidos no alimentador da extrusora. A mistura foi produzida em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional inter-penetrante APV Baker & Perkins modelo MP-19TC, com diâmetro de roscas de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro das roscas (L/D) igual a 25, operada nas seguintes condições: temperatura do barril de 240°C, velocidade de rotação das roscas de 100 rpm, e vazão de alimentação de 1,9 kg/h.

A PA6 (controle) e o PA6/GO foram moldados por injeção para obtenção de corpos de prova para análises mecânica, térmica e morfológica. Foi utilizada uma injetora ARBURG Allrounder 270V 300-120, operada nas seguintes condições: perfil de temperatura do barril: 200, 220, 230, 240, 245 °C [65]; temperatura do molde: 70 °C [65]; vazão de injeção: 25 cm<sup>3</sup>/s; pressão de recalque: 420 bar; tempo de recalque: 15 s; tempo de resfriamento: 45 s.

As propriedades mecânicas da PA6 (controle) e do PA6-GO foram avaliadas por ensaios de tração e impacto. O ensaio de tração foi realizado em equipamento INSTRON modelo 5569 com célula de carga de 50 kN baseado na norma ASTM D638 [68], utilizando-se corpos de prova tipo I, distância entre garras de 115 mm, e velocidade de travessa inicial de 5 mm/min (até deformação de 10%) e então de 50 mm/min até a ruptura. O módulo foi medido com auxílio de extensômetro com abertura de 50 mm. O ensaio de resistência ao impacto Izod em corpos de prova entalhados foi realizado em pêndulo CEAST Resil baseado a norma ASTM D256 [69], utilizando martelo de 2 J com energia residual de 0,016 J.

As estabilidades térmicas da PA6 e do PA6-GO foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) em amostras extraídas da região central de corpos de prova moldados por injeção. As análises de TGA foram realizadas segundo procedimento definido na ASTM E2550 [70] utilizando-se equipamento TA Instruments modelo Q50. Uma massa de aproximadamente 15 mg de amostra foi aquecida entre 25 e 700°C à uma taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min

A cristalização da PA6 nos materiais foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em amostras extraídas da região central de corpos de prova moldados por injeção. As análises de DSC foram realizadas em equipamento TA Instruments modelo Q2000 seguindo procedimento estabelecido pela norma ASTM D3418 [71]. Uma massa de aproximadamente 10 mg de cada amostra foi submetida a um ciclo térmico aquecimento-resfriamento-aquecimento na faixa de temperatura de 25 a 250°C (com isotermas de 5 min entre cada intervalo) e taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min em atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL/min). A análise foi reproduzida em

triplicata. Determinou-se, a partir do pico de cristalização, as temperaturas de início ( $T_c^{\text{onset}}$ ), de pico ( $T_c^{\text{pico}}$ ) e final ( $T_c^{\text{onset}}$ ) e a entalpia ( $\Delta H_c$ ) de cristalização. Os parâmetros de fusão como temperatura de pico ( $T_m^{\text{pico}}$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) foram determinados de maneira análoga.

O grau de cristalinidade da PA6 nas amostras foi calculado segundo a equação 3.1 [67], em que  $\Delta H_m^{\text{amostra}}$  corresponde à entalpia de fusão da amostra obtida experimentalmente no DSC,  $\Delta H_m^{100\%}$  corresponde à entalpia de fusão da amostra 100% cristalina, de 190 J/g considerando-se as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA6 [67], [72], [73] e  $\phi$  é a fração em massa de GO na amostra.

$$X_c = \frac{\Delta H_m^{\text{amostra}}}{\Delta H_m^{100\%} \cdot (1 - \phi)} \quad (3.1)$$

A taxa de cristalização foi determinada através da equação 3.2, onde  $\phi$  é a taxa de resfriamento [67]:

$$\text{Taxa} = \frac{\phi}{T_c^{\text{onset}} - T_c^{\text{pico}}} \quad (3.2)$$

O superresfriamento foi calculado utilizando-se a equação 3.3 [67]:

$$\Delta T = T_m^{\text{pico}} - T_c^{\text{pico}} \quad (3.3)$$

A caracterização morfológica do nanocompósito PA6-GO foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise foi realizada em equipamento XL30-FEG com voltagem de aceleração de 5 kV. As amostras, extraídas dos copos de prova moldados por injeção, foram criofraturadas, coladas em suporte de alumínio, recobertas com fina camada de ouro e aterradas com suspensão coloidal de prata.

### 3.4. Usinagem, texturização e caracterização da superfície do substrato metálico AA6061

O inserto de alumínio foi usinado (corte da chapa seguido de fresagem) na forma de uma placa retangular com dimensões totais de 56,5 mm x 24,8 mm x 3,2 mm (comprimento x largura x espessura), contendo um rebaixo em um dos lados com dimensões de 12,7 mm x 24,8 mm x 1,6 mm (comprimento x largura x espessura), responsável pela união com o polímero. A geometria e as dimensões do inserto metálico são ilustradas na Figura 3.1.

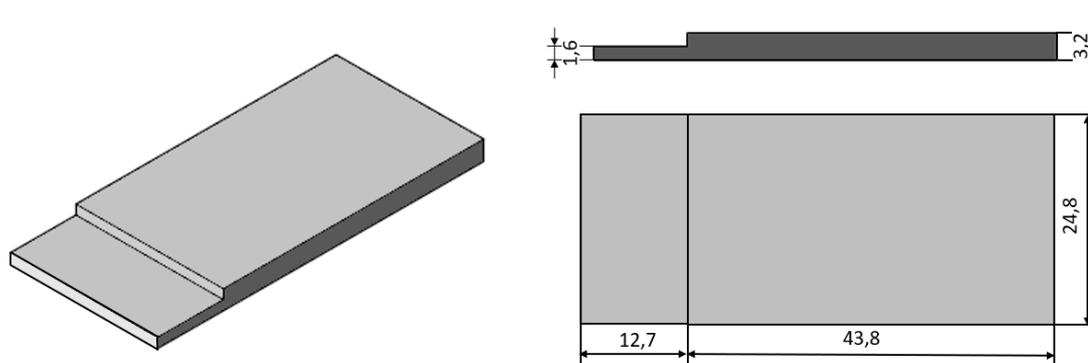


Figura 3.1: Geometria e dimensões do substrato de AA6061.

Antes e após as etapas subsequentes, o substrato foi limpo em banho de ultrassom com isopropanol por 5 minutos a temperatura ambiente e seco completamente com ar comprimido a fim de remover impurezas da superfície.

O rebaixo do substrato de AA6061 foi texturizado a laser para promover adesão com o polímero (PA6 e PA6-GO). Foi empregado um laser pulsado Nd-YAG (Trotec SpeedMarker 50) com 20 W de potência média, comprimento de onda de 1064 nm e diâmetro do feixe de 45  $\mu\text{m}$ . A texturização foi realizada nas seguintes condições operacionais: frequência do laser de 20 kHz, velocidade de varredura de 500 mm/s e número de passes igual a 4. Foram produzidos sulcos ('grooves') orientados na direção ortogonal ao eixo do inserto metálico (direção do fluxo de injeção e do carregamento mecânico das juntas), espaçados (centro a centro) 100  $\mu\text{m}$  cada. Para evitar variações acentuadas de temperatura durante

a texturização que pudessem acarretar deformação dos sulcos e empenhamento do substrato metálico, o laser foi varrido linha a linha, no sentido vai e vem, por toda a área do rebaixo, repetido por 4 vezes.

As dimensões (largura, profundidade e espaçamento) dos sulcos produzidos no substrato de AA6061 foram avaliadas por microscopia confocal a laser, utilizando-se um equipamento Olympus modelo LEXTOLS 4100.

### **3.5. Preparação e caracterização das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 por sobremoldagem por injeção**

Estruturas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 foram preparadas na forma de juntas de encaixe de sobreposição simples ('half-lap splice joint'), segundo a geometria e dimensões ilustradas na Figura 3.2.

A sobremoldagem por injeção foi realizada em injetora automática ARBURG Allrounder 270V 300-120, contendo um molde com uma cavidade com dimensões de 100,3 mm x 24,8 mm x 3,2 mm (comprimento x largura x espessura) e ponto de injeção do tipo leque ('fan gate').

O substrato de AA6061 foi pré-aquecido em estufa a 80°C por 15 minutos. Em seguida, foi posicionado de forma manual dentro da cavidade do molde e o processo teve início após o equilíbrio de temperatura por 60 s. Em seguida, foram injetados tanto a PA6 pura quanto o nanocompósito PA6-GO sobre o substrato metálico e se seguiram as etapas de compactação e resfriamento para consolidação da junta. Foram empregados os seguintes parâmetros de moldagem por injeção: perfil de temperatura do barril: 230, 230, 240, 240, 250°C; temperatura do molde: 80 °C; vazão de injeção: 40 cm<sup>3</sup>/s; pressão de recalque: 600 bar; tempo de recalque: 15 s; tempo de resfriamento: 45 s. Os parâmetros de injeção utilizados para a preparação das juntas foram ajustados a partir dos parâmetros aplicados na preparação dos corpos de prova da PA6 e do PA6-GO. As temperaturas do barril e do molde, a vazão de injeção e a pressão de recalque foram alterados para valores maiores que garantissem a ancoragem do polímero no metal.

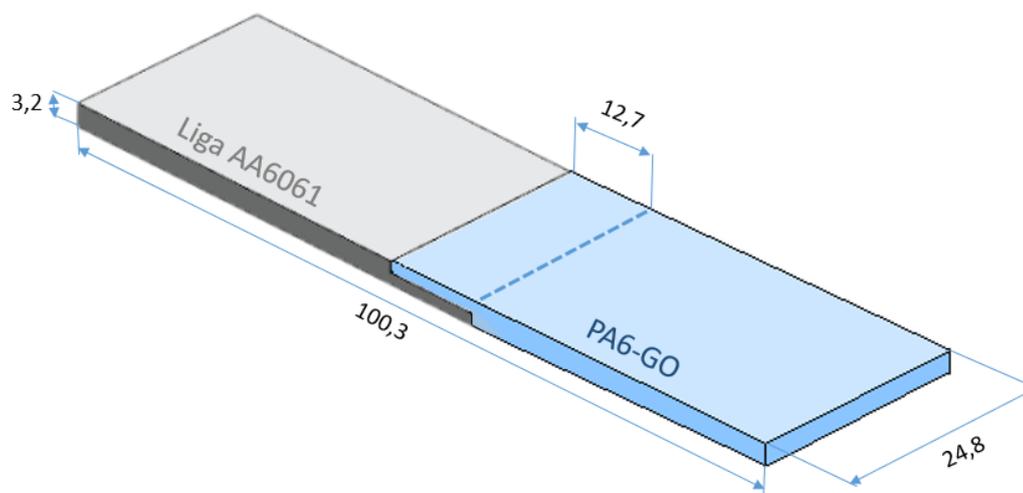


Figura 3.2: Geometria e dimensões das juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 produzidas por sobremoldagem por injeção.

O grau de preenchimento dos polímeros (PA6 e PA6-GO) nos sulcos/ranhas formados na superfície do rebaixo do AA6061 nas juntas sobremoldadas por injeção foi avaliado por microscopia óptica. As juntas foram cortadas na região da interface polímero-metal na direção transversal utilizando uma serra com disco de diamante, embutidas em resina de poliéster, polidas utilizando lixas com gramatura de 150 a 600, e analisadas em microscópio óptico Olympus, modelo BX41M-LED.

A resistência mecânica das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 foi avaliada por ensaio de cisalhamento ('single lap-shear testing') baseando-se na norma ASTM D1002 [74] em máquina de ensaios INSTRON modelo 5569 com distância entre garras de 60 mm e velocidade de travessa de 1,3 mm/min. Após o ensaio de cisalhamento as superfícies de união do inserto metálico e do componente polimérico das juntas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS) utilizando-se o equipamento FEI Inspect S50 com voltagem de 15 kV, distância de trabalho de 10 mm em atmosfera a vácuo. As amostras analisadas foram fixadas em porta amostra com fitas de carbono e recobertas com ouro e paládio.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do óxido de grafeno (GO)

A oxidação do grafeno realizada através do método de Hummers modificado [35] foi avaliada utilizando-se FTIR com módulo ATR. Esta técnica foi selecionada pela possibilidade de determinação de grupos funcionais na superfície do produto sintetizado na forma de pó, não necessitando preparação prévia da amostra ou grandes quantidades de material para análise.

Os espectros de FTIR do grafeno (G) e do óxido de grafeno (GO) são mostrados na Figura 4.1. As bandas esperadas para grupos funcionais em grafeno e óxido de grafeno são mostradas na Tabela 4.1. O espectro do grafeno apresenta apenas uma banda dupla em 2330 e 2358  $\text{cm}^{-1}$ , característica de grupamento C=C. O espectro do GO apresenta uma banda intensa em 1085  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento do grupo C-OH (alcoxila), uma banda em 1240  $\text{cm}^{-1}$  relativa ao estiramento do grupo C-O (epóxi) e outra em 1388  $\text{cm}^{-1}$  relativa à deformação do grupo O-H (hidroxila). A banda observada em 1630  $\text{cm}^{-1}$  geralmente é atribuída a presença de água [75], [76], o que é corroborado pela banda larga típica do grupo O-H em 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda dupla em 2330 e 2358  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupo C=C, presente também no espectro do grafeno (G). A partir destes resultados é possível afirmar a presença de grupos oxigenados na superfície do óxido grafeno, sobretudo C-OH, C-O e O-H, indicam que a síntese do óxido de grafeno a partir da rota empregada foi bem-sucedida.

As morfologias do grafeno (G) e do óxido de grafeno (GO) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Amostras destes materiais foram previamente dispersas em etanol com auxílio de ultrassom e, depois, depositadas em porta-amostra e secas, cujas imagens fotográficas são mostradas na Figura 4.2. Nota-se que o grafeno puro (G) apresenta aglomerados enquanto a amostra de óxido de grafeno (GO) está bem mais fina. Esse comportamento distinto pode ser verificado durante a sonicação, em que o grafeno puro formou aglomerados visíveis a olho nu e rapidamente precipitou após retirada do ultrassom, enquanto o óxido de grafeno apresentou boa dispersão e não houve precipitação após retirada do ultrassom. Esta diferença

pode ser considerada um indício do grau significativo de oxidação do grafeno na forma GO, uma vez que o mesmo teve aparente melhor interação com o etanol (polar).

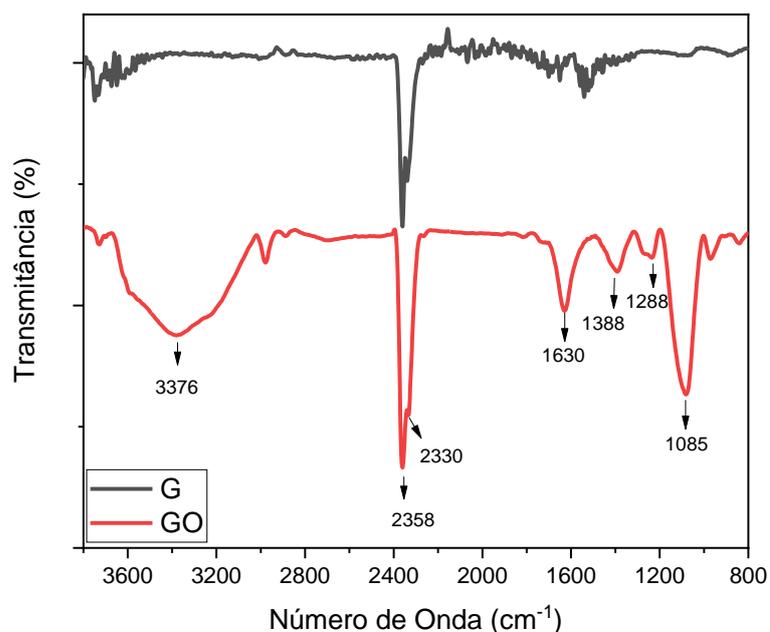


Figura 4.1.: Espectros de FTIR das amostras de grafeno G (-) e óxido de grafeno GO (-). Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

Tabela 4.1: Bandas de FTIR esperadas para classes de compostos em grafeno e óxido de grafeno. Adaptado de [35].

Ligação	Classe do composto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
C-OH	Alcoxila	1089-1095
C-O	Epóxi	1288
O-H	Hidroxila	1615 e 3200
C=C	Ligação dupla Carbono-Carbono	2330 e 2358

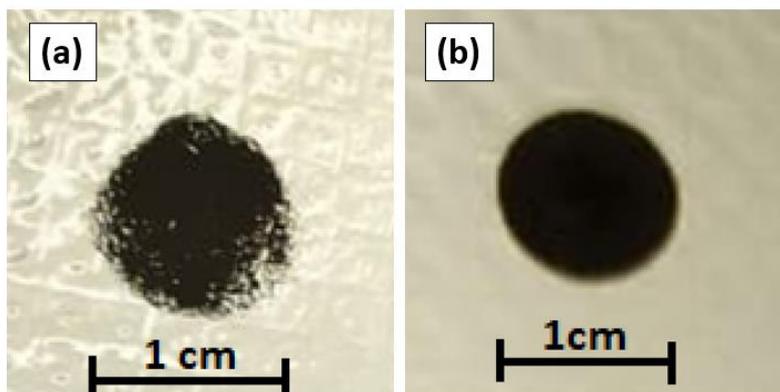


Figura 4.2: Morfologia dos pós de grafeno (a) e de óxido de grafeno (b) após secagem do etanol.

Nota-se nas micrografias de SEM que o grafeno pristino (Figura 4.3a) de fato formou estruturas com tamanho significativamente maior que o grafeno oxidado (Figura 4.3b, c). O grafeno pristino apresenta aglomerados de plaquetas (*'stacked platelets'*) enquanto que o GO apresenta plaquetas mais finas e com aspecto "amassado". As micrografias do grafeno pristino e do GO se assemelham às dos trabalhos de Li *et al.* [77] e Fryczkowski *et al.* [78]. A formação de estruturas mais finas na amostra de óxido de grafeno (GO) é um indicativo de que possíveis agentes oxidantes presentes nas superfícies das lamelas causaram maior esfoliação destas, o que sugere boa propensão para sua dispersão no nanocompósito PA6-GO.

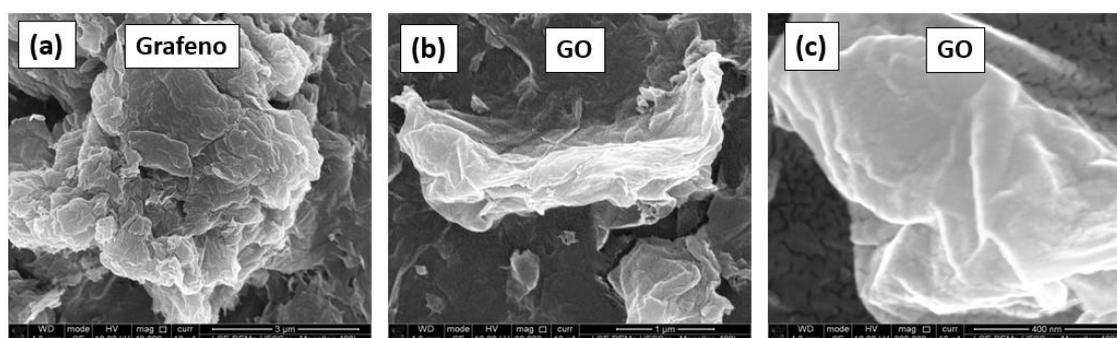


Figura 4.3: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de amostras de grafeno com aumento de 40 kx (a) e óxido de grafeno (GO) com aumentos de 80 kx (b) e 300 kx (c).

## 4.2. Caracterização da superfície do substrato metálico AA6061

As topografias da superfície do rebaixo do substrato de AA6061 antes (usinada) e após o processo de texturização a laser foram avaliadas por microscopia confocal a laser, e as imagens são mostradas na Figura 4.4. A superfície usinada do substrato metálico possui rugosidade média ( $R_a$ ) relativamente baixa, de  $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . A texturização a laser, tal como programado, produziu sulcos orientados perpendicularmente à direção do eixo do substrato metálico e espaçados entre si (centro a centro) de  $100 \mu\text{m}$ . As dimensões médias da largura e profundidade dos sulcos, medidas em seis pontos distintos, são apresentadas na Tabela 4.2. Nota-se que a largura dos sulcos ( $56 \pm 6 \mu\text{m}$ ) é cerca de  $10 \mu\text{m}$  superior ao diâmetro do feixe do laser, de  $45 \mu\text{m}$ . Esta diferença pode ser atribuída a processos de erosão dos grãos produzidos durante a texturização a laser, tal como observado em outros trabalhos com o alumínio 6061 quanto em outras ligas metálicas [79], [80]. Na condição programada de texturização a laser, obtiveram-se sulcos com profundidade de  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Nota-se, também, a presença de metal re-solidificado depositado no espaço entre os sulcos. É sabido que o volume de metal extraído é dependente da energia fornecida pelo laser ao metal que, por sua vez, depende da potência, frequência, velocidade e número de varreduras do laser, e do coeficiente de absorção térmica do metal. A energia do laser é diretamente proporcional à sua potência e inversamente proporcional à frequência [81]. O laser pulsado, quando aplicado em velocidades de varredura mais baixas, produz sobreposição maior dos pulsos, o que eleva consideravelmente a temperatura local, removendo quantidade maior do metal [82]. Além disso, o volume de metal extraído aumenta com o número de passes do laser [83]. Cabe ressaltar que metais, especialmente as ligas de alumínio, são excelentes condutores térmicos e apresentam alta refletividade ao laser, requerendo altos aportes térmicos para a texturização [84]. Baseado nisso, os parâmetros de texturização a laser da superfície do AA6061 foram otimizados (seção 3.4) para produzir uma textura na forma de uma “onda” com as dimensões mostradas da Tabela 4.2. A literatura mostra que esse tipo de textura em metais resulta em

boa ancoragem mecânica com o polímero em juntas híbridas produzidas por sobremoldagem por injeção [80], [85], [86].

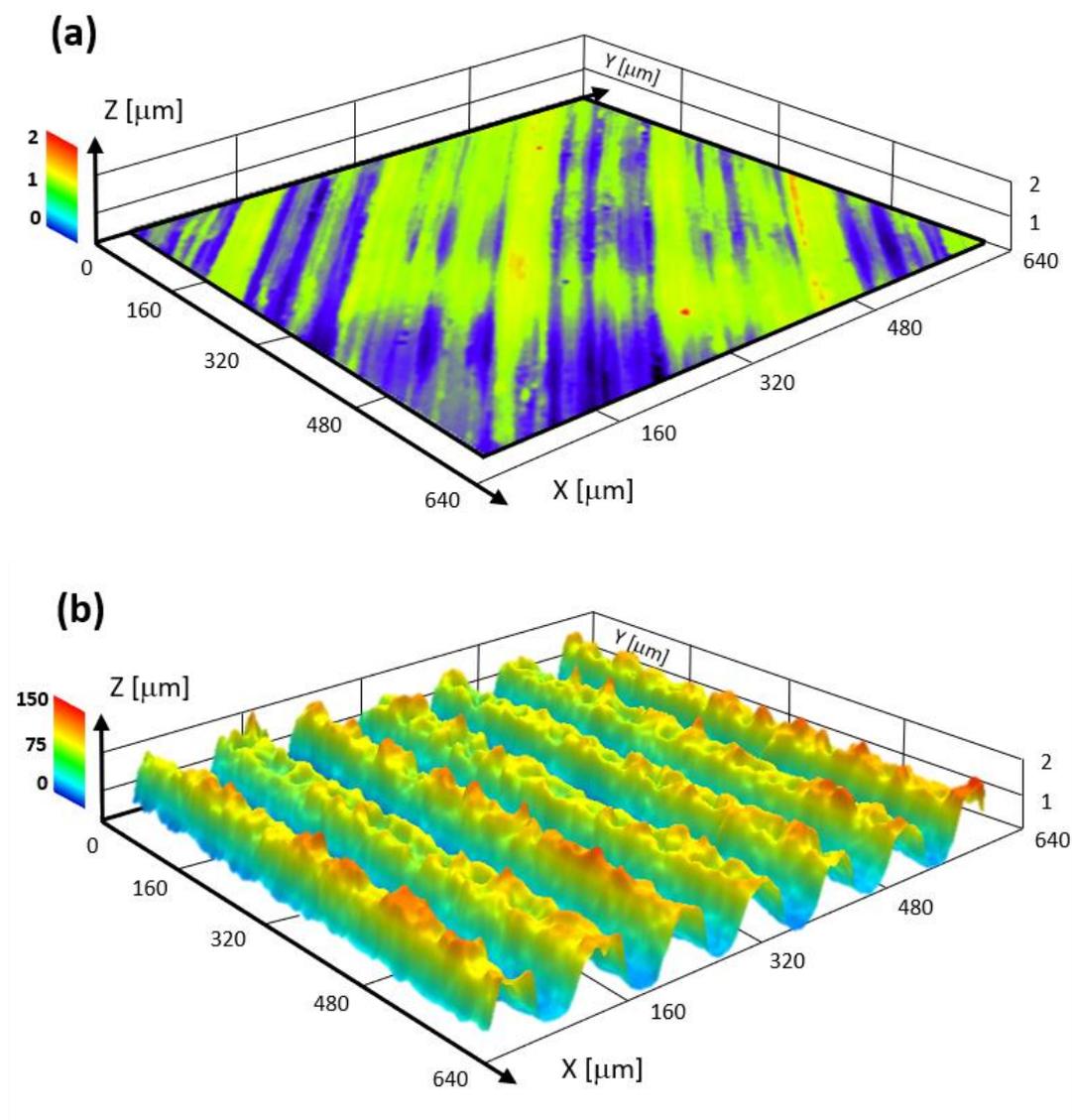


Figura 4.4: Imagens de microscopia confocal a laser das superfícies do rebaixo do substrato de AA6061 antes (a) e após a texturização a laser (b).

Tabela 4.2: Dimensões médias da largura e profundidade dos sulcos formados na superfície do substrato de AA6061 pela texturização a laser.

Superfície	Largura ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade ( $\mu\text{m}$ )
Texturizada	$56 \pm 6$	$50 \pm 5$

### 4.3. Caracterização da PA6 e do nanocompósito PA6-GO

A dispersão do GO na matriz de PA6 do nanocompósito PA6-GO foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), cujas imagens são apresentadas na Figura 4.5. É possível notar a presença de estruturas alongadas com comprimento de aproximadamente 1-2  $\mu\text{m}$  e espessura de 100-200 nm, semelhantes às plaquetas observadas nas imagens de SEM do GO (Figura 4.3b). Não foram detectados aglomerados do GO na matriz de PA6. Isto é um indício de que o processo de mistura empregado, ou seja, preparação do *masterbatch* em misturador termocinético seguido de diluição em extrusora, produziu boa dispersão do GO na matriz de PA6. As imagens observadas se assemelham as obtidas por Zhang *et al.* [87], que produziu nanocompósito de PA6 contendo 1% de grafeno, e Papadopoulou *et al.* [88], para compósitos de PA66 contendo 0,1% de grafeno.

A estabilidade térmica da PA6 no nanocompósito foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). As curvas de TG e suas derivadas (DTG) da PA6 e do PA6-GO são apresentadas na Figura 4.6 e os dados relativos às temperaturas de decomposição e massa residual são mostrados na Tabela 4.3. O comportamento das duas amostras é bastante similar, com um único evento de decomposição na faixa de 423 a 498-502  $^{\circ}\text{C}$  relacionado à volatilização de fragmentos de cadeia e monômero da PA6, tal como reportado na literatura [89]. A PA6 e o PA6-GO apresentam temperaturas de início de decomposição ( $T_d^{\text{onset}}$ ), de taxa máxima de decomposição ( $T_d^{\text{pico}}$ ) e de final da decomposição ( $T_d^{\text{endset}}$ ) muito próximas. As massas residuais das amostras de PA6 e de PA6-GO foram de 3% e 4%, respectivamente. Estas massas consistem de resíduo carbonizado da PA6 e, no caso do PA6-GO, do GO não decomposto, uma vez

que este é estável na faixa de temperaturas analisada [89]–[92]. A diferença de 1% de resíduo no PA6-GO (4% contra 3% da PA6) pode ser um indicativo da ocorrência de interações interfaciais PA6-GO que reduzam a decomposição da PA6 [93], [94], uma vez que o GO está presente no PA-GO em concentração de apenas 0,5%.

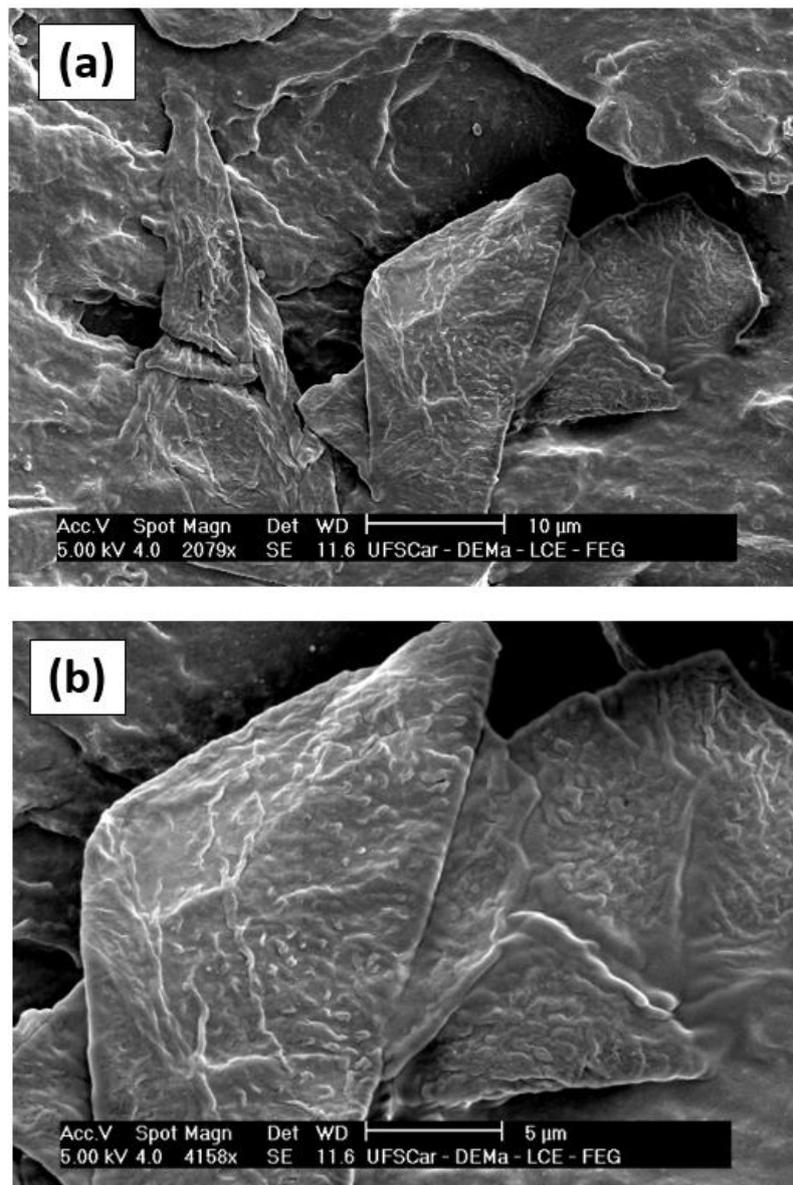


Figura 4.5: Micrografias de SEM do nanocompósito PA6-GO em menor (a) e maior (b) ampliação.

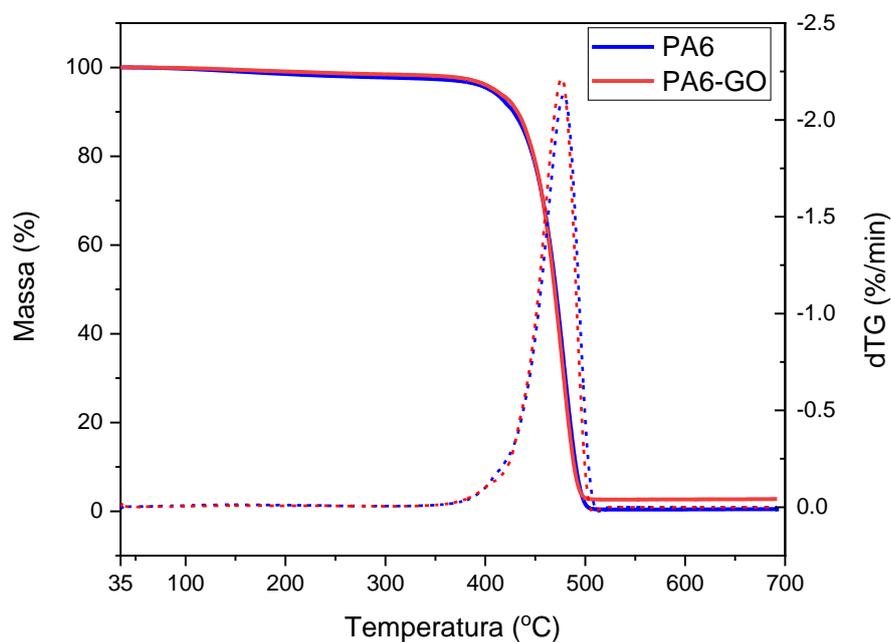


Figura 4.6: Curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para as amostras de PA6 pura (-) e do compósito PA6-GO (-).

Tabela 4.3: Dados obtidos a partir de análise termogravimétrica (TG) da PA6 e do PA6-GO.

	$T_d^{\text{onset}}$ (°C)	$T_d^{\text{pico}}$ (°C)	$T_d^{\text{enset}}$ (°C)	Massa residual (%)
PA6	423	477	502	3
PA6-GO	423	476	498	4

A cristalização da PA6 no nancompósito foi avaliada por análise de DSC. Amostras de PA6 e do PA6-GO foram submetidas a um ciclo aquecimento-resfriamento-aquecimento e as curvas são mostradas na Figura 4.7.

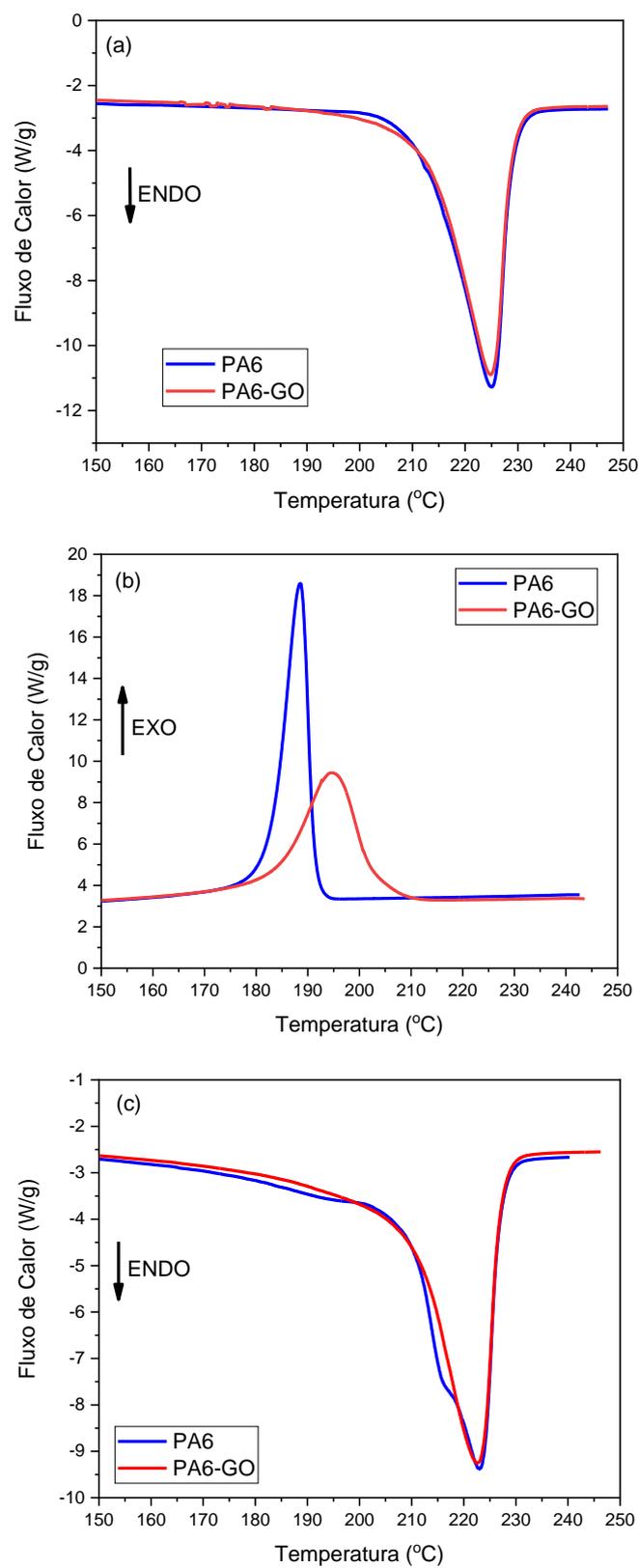


Figura 4.7: Curvas de DSC das amostras de PA6 e PA6-GO submetidas a ciclo térmico: (a) primeiro aquecimento; (b) resfriamento; (c) segundo aquecimento.

No primeiro aquecimento, as amostras de PA6 e PA6-GO apresentaram comportamentos similares com picos endotérmicos de fusão com  $T_m$  de  $224,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$  e grau de cristalinidade próximos, de  $33,4 \pm 0,8$  e  $33,1 \pm 0,5\%$ , respectivamente.

No resfriamento, as amostras de PA6 e PA6-GO apresentaram picos exotérmicos de cristalização ( $T_c$ ) com comportamentos distintos. Nota-se que a adição do GO a PA6 provocou três efeitos no pico de cristalização da PA6: diminuição da intensidade, alargamento e deslocamento do pico para temperatura mais alta. A Tabela 4.4 apresenta os valores temperaturas de início de cristalização ( $T_c^{\text{onset}}$ ), de taxa máxima de cristalização ( $T_c^{\text{pico}}$ ) e final da cristalização ( $T_c^{\text{endset}}$ ) o super-resfriamento ( $\Delta T$ ) e a taxa de cristalização. A incorporação do GO reduziu o super-resfriamento da PA6 em  $7^\circ\text{C}$ , o que indica efeito nucleante do GO na cristalização da PA6 e corrobora estudos reportados na literatura [20], [95]. A taxa de cristalização da PA6 foi reduzida em cerca de três vezes pela incorporação do GO. Segundo Melo *et al.* [20], a redução da taxa de cristalização da PA6 pela incorporação do GO se deve à diminuição da mobilidade das cadeias adsorvidas na superfície das lamelas de GO. A redução significativa (três vezes) da taxa de cristalização da PA6 no nanocompósito é um indicativo da boa dispersão do GO na matriz polimérica, tal qual observado por SEM (Figura 4.5), uma vez que a redução da mobilidade das cadeias é mais expressiva em sistemas mais dispersos, ou seja, com maior área interfacial [20], [95].

Tabela 4.4: Dados obtidos a partir do pico de cristalização das amostras PA6 e PA6-GO.

	$T_c^{\text{onset}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c^{\text{pico}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c^{\text{endset}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Taxa ( $\text{min}^{-1}$ )
PA6	$192,9 \pm 0,1$	$188,7 \pm 0,2$	$181,1 \pm 0,1$	$34,4 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,1$
PA6-GO	$205,7 \pm 0,2$	$195,1 \pm 0,5$	$182,6 \pm 0,3$	$27 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,02$

No segundo aquecimento, as amostras de PA6 e PA6-GO apresentaram picos endotérmicos de fusão com temperatura de início e final muito próximas,

$T_m$  de  $3 \pm 0,3$  °C e grau de cristalinidade de  $33,2 \pm 0,7$  e  $33,4 \pm 0,4\%$ , respectivamente. O evento de fusão da PA6 apresenta, adicionalmente, um ombro em  $216,3 \pm 0,2$  °C, o que é um indicativo da formação de uma fase  $\alpha$  (Figura 2.2a), além da  $\gamma$  (Figura 2.2b) correspondente ao pico em aproximadamente  $222,9 \pm 0,2$  °C [20], [96], [97],[98]. A supressão da fase  $\alpha$  na amostra do nanocompósito pode estar relacionada ao efeito de nucleação heterogênea e de redução da taxa de cristalização.

O desempenho mecânico do nanocompósito foi avaliado por ensaios de tração e impacto. As curvas de tração da PA6 e do PA6-GO são mostradas na Figura 4.8. Uma compilação dos dados das propriedades mecânicas de tração e impacto é mostrada na Tabela 4.5.

No ensaio de tração, as amostras de PA6 e PA6-GO apresentam comportamento dúctil, com ponto de escoamento nítido. A amostra de PA6 apresentou estricção do corpo de prova durante o ensaio, enquanto a amostra de PA6-GO fraturou logo após o escoamento, no início da formação da estricção. O módulo elástico e a tensão de escoamento do PA6-GO apresentam aumentos relevantes, de 21% e 16%, respectivamente, em comparação à PA6 pura, indicando que a adição de 0,5% de GO à PA6 produziu reforço mecânico. Considerando-se que a estabilidade térmica (Figura 4.7) e o grau de cristalinidade da PA6 não foram alterados de forma significativa pela incorporação do GO, o aumento do módulo e da tensão de escoamento está associado à boa dispersão do GO na matriz de PA6 (Figura 4.5), que proporciona pontos de ancoragem que restringem a mobilidade das cadeias do polímero. O incremento da tensão de escoamento observado neste trabalho é superior ao de trabalhos correlatos com concentrações similares de GO. Por exemplo, Dixon *et al.* [99] observaram aumento de 7% na tensão de escoamento de nanocompósitos de PA6 com 0,65% de GO esfoliado. Fu *et al.* [100] produziram nanocompósito de PA6 contendo 0,1 e 0,5% de grafeno (*'few-layer graphene'*) e observaram aumentos na tensão de escoamento de 10% e 12%, respectivamente, e atribuíram este resultado a boa dispersão da carga na matriz polimérica. Gomez *et al.* [101] notaram aumento de 20% no módulo de Young de nanocompósito de PA6 contendo 1% de GO. A deformação na ruptura

apresentou diminuição de 81% no PA6-GO em relação à PA6, o que está de acordo com o observado na literatura. Por exemplo, Fu *et al.* [100] notaram queda de 41%, 56% e 58% na deformação na ruptura para PA6 contendo 0,1%, 0,5% e 1% de grafeno, respectivamente. Gomez *et al.* [101] observaram queda na deformação na ruptura de 82% para PA6 contendo 5% de GO. Sabet e Hosseini [92] produziram nanocompósito de PA6 contendo 1% de GO e observaram queda de 83% na tensão de ruptura.

Em relação ao ensaio de impacto, ambas as amostras, PA6 e PA6-GO, apresentaram comportamento frágil por fratura completa dos corpos de prova. A amostra PA6-GO apresentou valor inferior (44%) da resistência ao impacto Izod comparada à PA6 pura.

Nota-se, portanto, efeito de reforçamento mecânico efetivo pela incorporação de 0,5% de GO na matriz de PA6 por meio da estratégia de processamento no estado fundido adotada. É importante ressaltar que para a preparação do PA6-GO nenhum aditivo foi utilizado, seja no polímero seja no GO, exceto pela própria oxidação do grafeno, o que é de grande interesse para a redução de custo, complexidade de processo e sustentabilidade para fabricação em escala industrial. Em diversos trabalhos, os ganhos de propriedades são atingidos com modificações complexas na superfície da carga ou uso de PA6 com aditivos e compostos grafitizados [12]. Por exemplo, Nguyen *et al.* [49] produziram nanocompósito PA6-GO que apresentou 139% de aumento no módulo de Young em relação à PA6 pura com adição de apenas 0,015% de GO, entretanto, utilizando-se grandes quantidades de solvente e polimerização *in situ* combinada ao processamento por mistura no estado fundido. Huang *et al.* [13] produziram nanocompósito de PA6-GO e obtiveram aumento de 30,2% na resistência a tração com adição de até 1% de GO, porém, foi utilizado agente dispersante KH560 e o GO foi funcionalizado com nanopartículas de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). Por sua vez, Steurer *et al.* [50] obtiveram, por mistura no estado fundido, um compósito de PA6 contendo 10% de TRGO e observaram incremento em 47% no módulo de Young, todavia, uma etapa de preparação por mistura em solução de acetona foi utilizada.

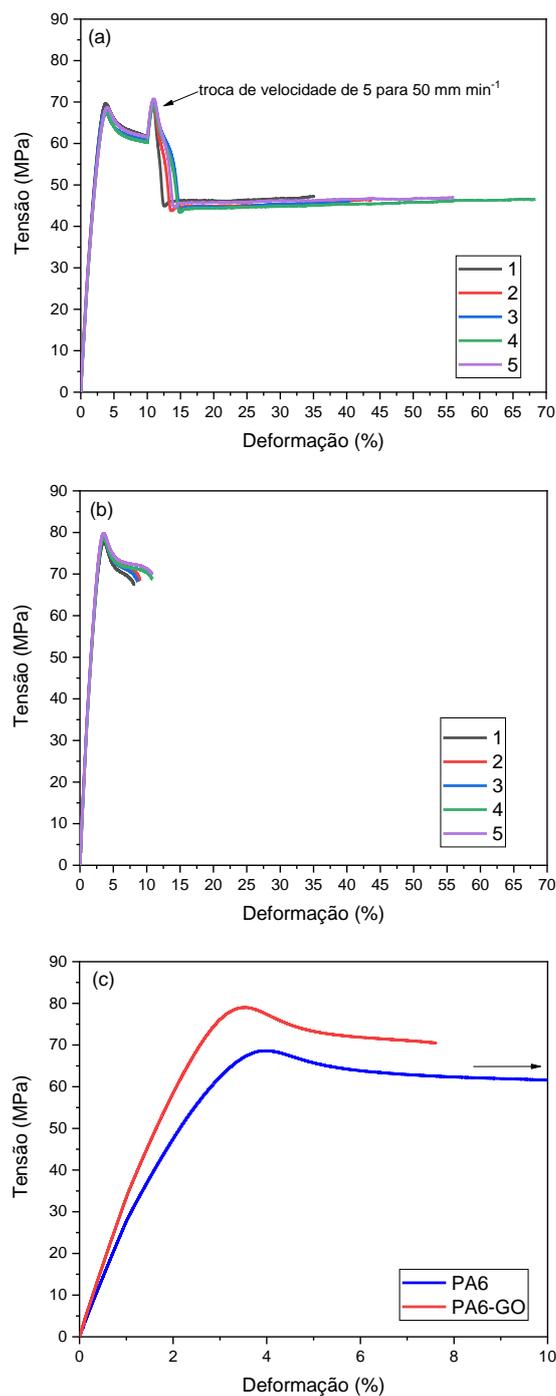


Figura 4.8: Curvas de tração da PA6 (a) e do PA6-GO (b). Os números nas legendas dos gráficos referem-se a cada um dos 5 corpos de prova ensaiados. O “pico” em 10% de deformação da amostra de PA6 é um artefato relacionado à troca da velocidade do ensaio de 5 mm/min para 50 mm/min. A imagem (c) é um comparativo dos comportamentos em tração da PA6 e do PA6-GO em baixo nível de deformação (até 10%).

Tabela 4.5: Propriedades mecânicas em ensaios de tração e impacto Izod de corpos de prova moldados por injeção da PA6 e do PA6-GO.

	PA6	PA6-GO	Variação (%)
Módulo elástico (GPa)	2,8 ± 0,1	3,4 ± 0,2	+21
Tensão de escoamento (MPa)	68,1 ± 0,8	79,0 ± 0,8	+16
Deformação na ruptura (%)	53 ± 16	10 ± 1	-81
Resistência ao impacto IZOD com entalhe (J/m)	79 ± 11	44 ± 8	-44

#### 4.4. Caracterização das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061

O grau de preenchimento do polímero (PA6) e do nanocompósito (PA6-GO) nos sulcos produzidos na superfície metálica (AA6061) pela texturização a laser foi avaliado por meio de análises de microscopia ótica da secção transversal das juntas, cujas imagens são mostradas na Figura 4.9. Nota-se que o processo de sobremoldagem por injeção, tal qual realizado, permitiu o preenchimento completo, tanto da PA6 quanto do PA6-GO, nos sulcos do substrato de AA6061. Trabalhos correlatos publicados na literatura científica têm demonstrado que o grau de preenchimento do polímero nas cavidades do metal é dependente das condições de processamento e de características dos materiais. Oliveira [102] demonstrou em juntas de policarbonato (PC) e alumínio AA6061 texturizado a laser que o grau de preenchimento do polímero nos sulcos da superfície do metal aumenta com a temperatura do barril, velocidade de injeção e pressão de recalque, e associaram esse comportamento com a redução da viscosidade (pelo aumento da temperatura do barril e da velocidade de injeção) e compensação da contração térmica do polímero pelo aumento da pressão de recalque. Lucchetta *et al.* [103] produziram juntas de compósito de PP contendo 30 a 50% de fibra de vidro sobre alumínio 6082 jateado e observaram que o aumento do tempo de empacotamento e da temperatura do inserto resulta em maior grau de preenchimento pela redução da contração do polímero causada encolhimento diferencial. Li *et al.* [104] obtiveram juntas de PP

e alumínio AA6061 jateado e verificaram que o preenchimento do polímero nas cavidades do metal aumenta com a temperatura do inserto metálico.

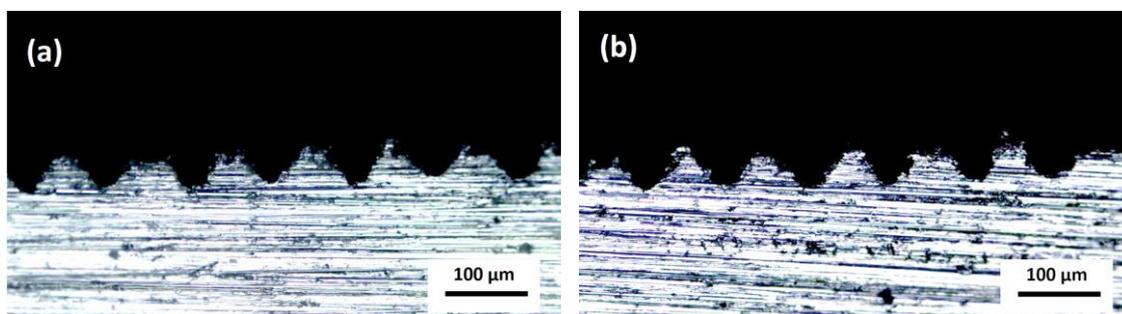


Figura 4.9: Microscopia óptica da seção transversal das juntas híbridas: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. A área escura superior corresponde ao componente polimérico e a área clara inferior ao componente metálico da junta híbrida.

A resistência mecânica das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 foi avaliada por ensaio de cisalhamento, cujas curvas força-deslocamento são apresentadas na Figura 4.10. Nota-se dois comportamentos distintos de falha no ensaio de cisalhamento dessas juntas. No caso da junta PA6/AA6061, dois corpos de prova (# 1 e 4) apresentaram falha por deformação plástica acentuada do polímero próxima à extremidade do componente metálico, análogo ao apresentado pela PA6 no ensaio de tração (Figura 4.10a), e outros três corpos de prova (# 2, 3 e 5) apresentaram falha por delaminação na faixa de 80 a 97% da força necessária para deformação plástica do polímero. No caso da junta PA6-GO/AA6061, um corpo de prova (# 3) apresentou falha por deformação plástica seguida de fratura do polímero, análogo ao apresentado pelo PA6-GO no ensaio de tração (Figura 4.10b), e outros quatro corpos de prova (# 1, 2, 4 e 5) apresentaram falha por delaminação na faixa de 70 a 89% da força necessária para a deformação plástica do polímero.

A Figura 4.10 apresenta imagens fotográficas das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 após ensaio de cisalhamento, as quais ilustram os dois tipos de falha ocorridos, ou seja, delaminação e deformação plástica do polímero. Nota-se, também, a presença de “manchas” na área de união,

caracterizadas por regiões mais claras na PA6 (Figura 4.10a) e regiões mais escuras no PA6-GO (Figura 4.10b). Essas “manchas” foram formadas no intervalo entre o processo de sobremoldagem por injeção e o ensaio de cisalhamento das juntas híbridas. A origem dessas “manchas” é desconhecida, contudo, supõe-se que a formação delas seja resultado do alívio de tensões na interface polímero-metal ocorrido pós-moldagem.

Os valores médios e os respectivos desvios-padrão da força e do deslocamento máximos registrados nos ensaios de cisalhamento juntamente com os valores de resistência ao cisalhamento das juntas híbridas são apresentados na Tabela 4.6. Para o cálculo da resistência ao cisalhamento utilizaram-se as áreas efetivas de união, ou seja, a área nominal do rebaixo do inserto metálico (Figura 3.2). Dessa forma, as juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 apresentaram resistência ao cisalhamento de, respectivamente,  $8,3 \pm 0,8$  MPa e  $7,1 \pm 1,0$  MPa, estatisticamente idênticos, considerados os valores médios e os respectivos desvios padrão. Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos obtidos em estudos correlatos da literatura em juntas sobrepostas de poliamidas e ligas de alumínio produzidas por sobremoldagem por injeção. Por exemplo, Bonpain e Stommel [63] produziram juntas de compósito de PA6 contendo 30% de fibra de vidro (PA6-30GF) e liga de alumínio e manganês (AW3103) jateado e obtiveram resistência ao cisalhamento de 4 MPa. Wang *et al.* [11] estudaram juntas de PA6-30GF e alumínio AA5052 jateado e obtiveram resistência ao cisalhamento de 11,7 MPa. Gebauer *et al.* [64] produziram juntas de alumínio EN AW6082-T6 texturizado a laser, e PA66 que resultaram em resistência ao cisalhamento de 11,9 MPa. O bom desempenho mecânico das juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 se deve ao preenchimento completo do polímero nas cavidades da superfície do metal (Figura 4.9) garantindo boa ancoragem mecânica.

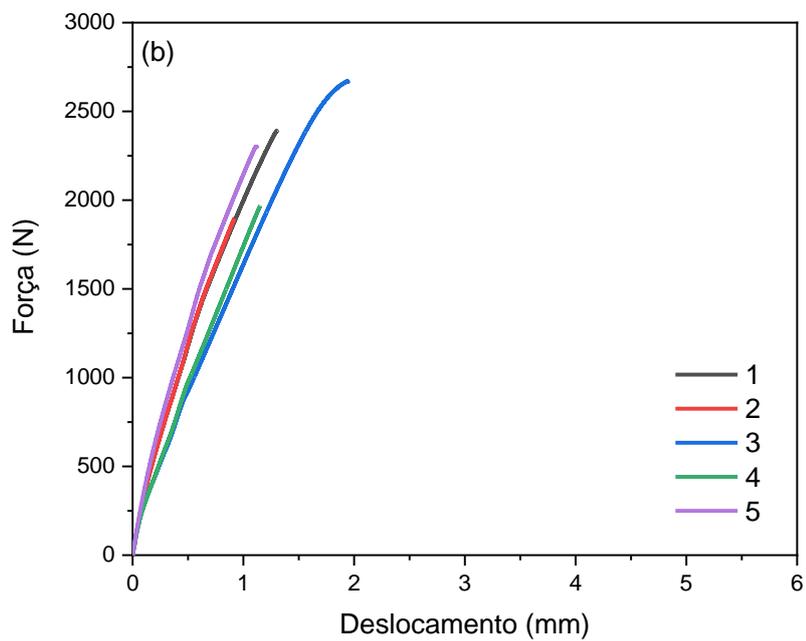
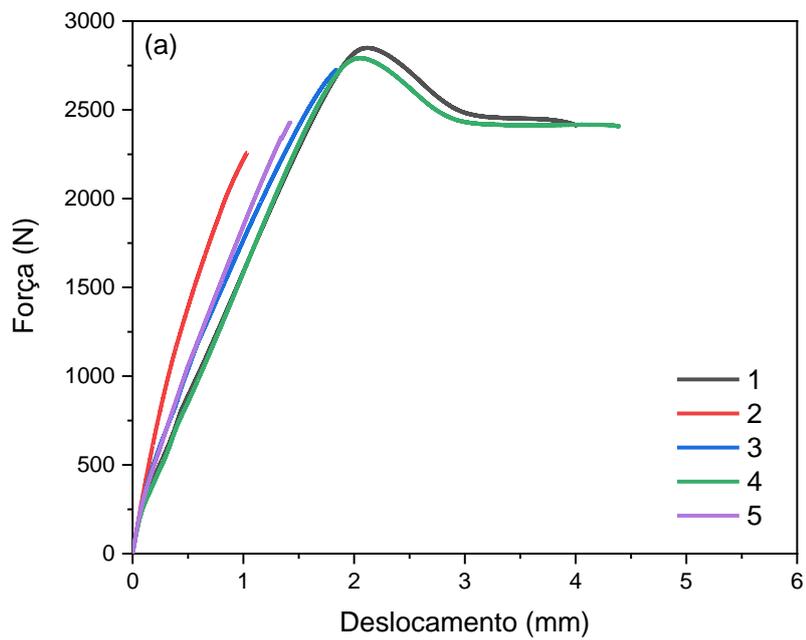


Figura 4.10: Curvas força-deslocamento obtidas no ensaio de cisalhamento das juntas híbridas: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. Os números nas legendas dos gráficos referem-se a cada um dos 5 corpos de prova ensaiados.

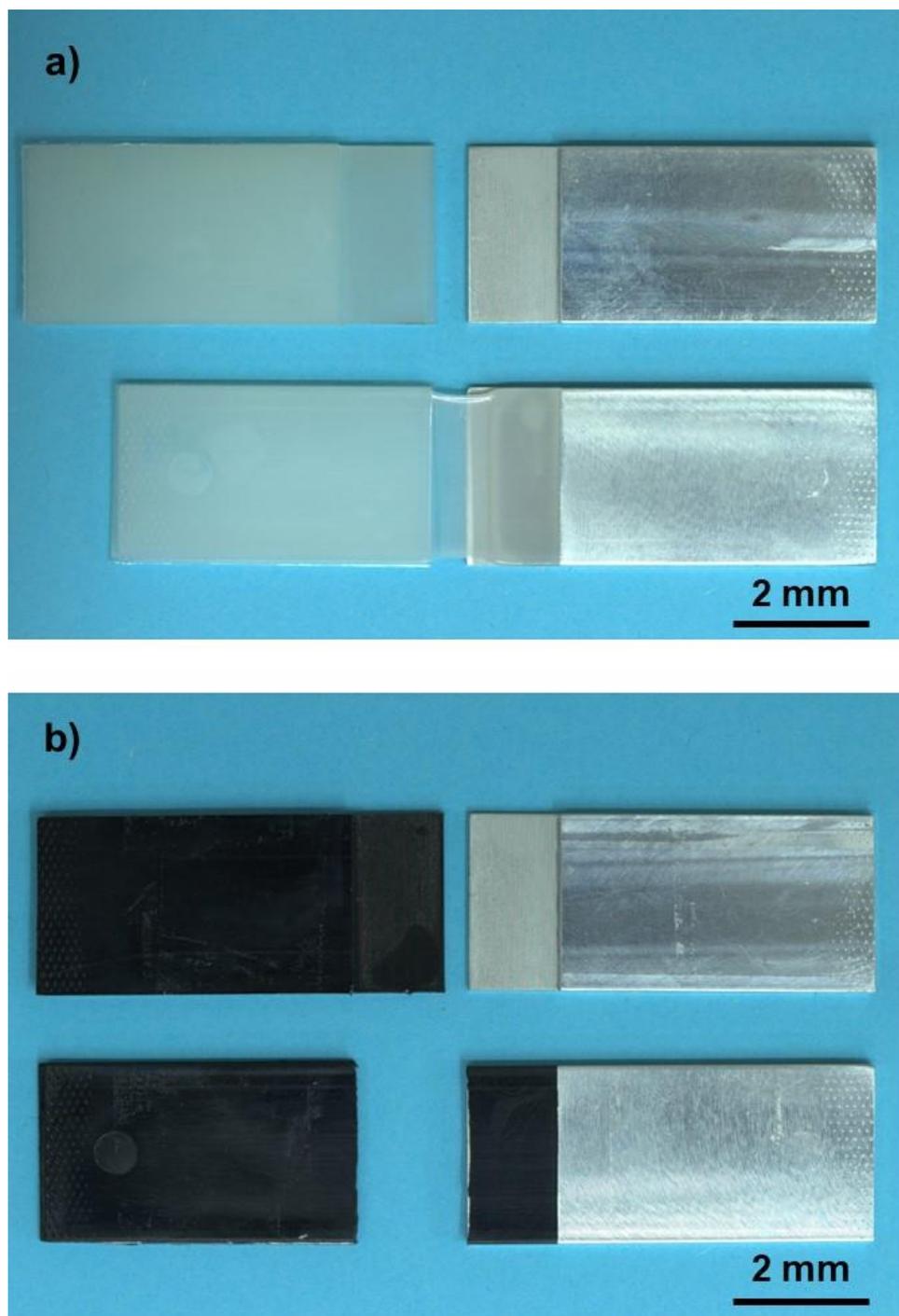


Figura 4.411: Fotografias das juntas após ensaio de cisalhamento: (a) PA6/AA6061 e (b) PA6-GO/AA6061. Detalhes dos modos de falha por delaminação (imagens superiores) e por escoamento do polímero (imagens inferiores) de cada uma das juntas.

Tabela 4.6: Resultados obtidos a partir dos ensaios de cisalhamento das juntas híbridas.

	PA6/AA6061	PA6-GO/AA6061
Força máxima (N)	2608 ± 256	2242 ± 314
Deslocamento na força máxima (mm)	1,7 ± 0,5	1,3 ± 0,4
Resistência ao cisalhamento (MPa)	8,3 ± 0,8	7,1 ± 1,7

As superfícies dos componentes poliméricos (PA6 e PA6-GO) e metálico (AA6061) das juntas híbridas que falharam por delaminação no ensaio de cisalhamento (Figura 4.11) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), e as imagens são mostradas na Figura 4.12. Nota-se a presença de metal, na forma de cordões (regiões mais claras), aderidos entre os relevos das superfícies dos componentes poliméricos, comprovado pela análise do elemento Al nas imagens de EDS. Nota-se, também, fragmentos de metal destacados das regiões entre os vales (Figura 4.12). Isto é um indicativo de falha interfacial coesiva do metal, além de falha adesiva entre os componentes da junta, e corrobora a boa adesão entre os componentes polimérico e metálico nas juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 (Figura 4.10; Tabela 4.6). Esse tipo de fratura coesiva foi observado em toda a área de união, inclusive nas regiões que continham as “manchas”. O comportamento de fratura das juntas é similar ao encontrado na literatura em juntas de poliamidas e metais sobremoldadas por injeção. Por exemplo, Gebauer *et al.* [64] estudaram juntas sobrepostas produzidas por sobremoldagem por injeção de PA66 em liga de alumínio 6082-T6 texturizada a laser e, de maneira similar, verificaram falha coesiva do alumínio, além de falha adesiva entre os componentes da junta. Rodríguez-Vidal *et al.* [105] estudaram juntas sobrepostas de compósito de PA6 com 30% de fibra de vidro sobremoldada em substrato de aço HC420LA texturizado a laser e observaram completo preenchimento das cavidades do metal e falha interfacial em todas as amostras.

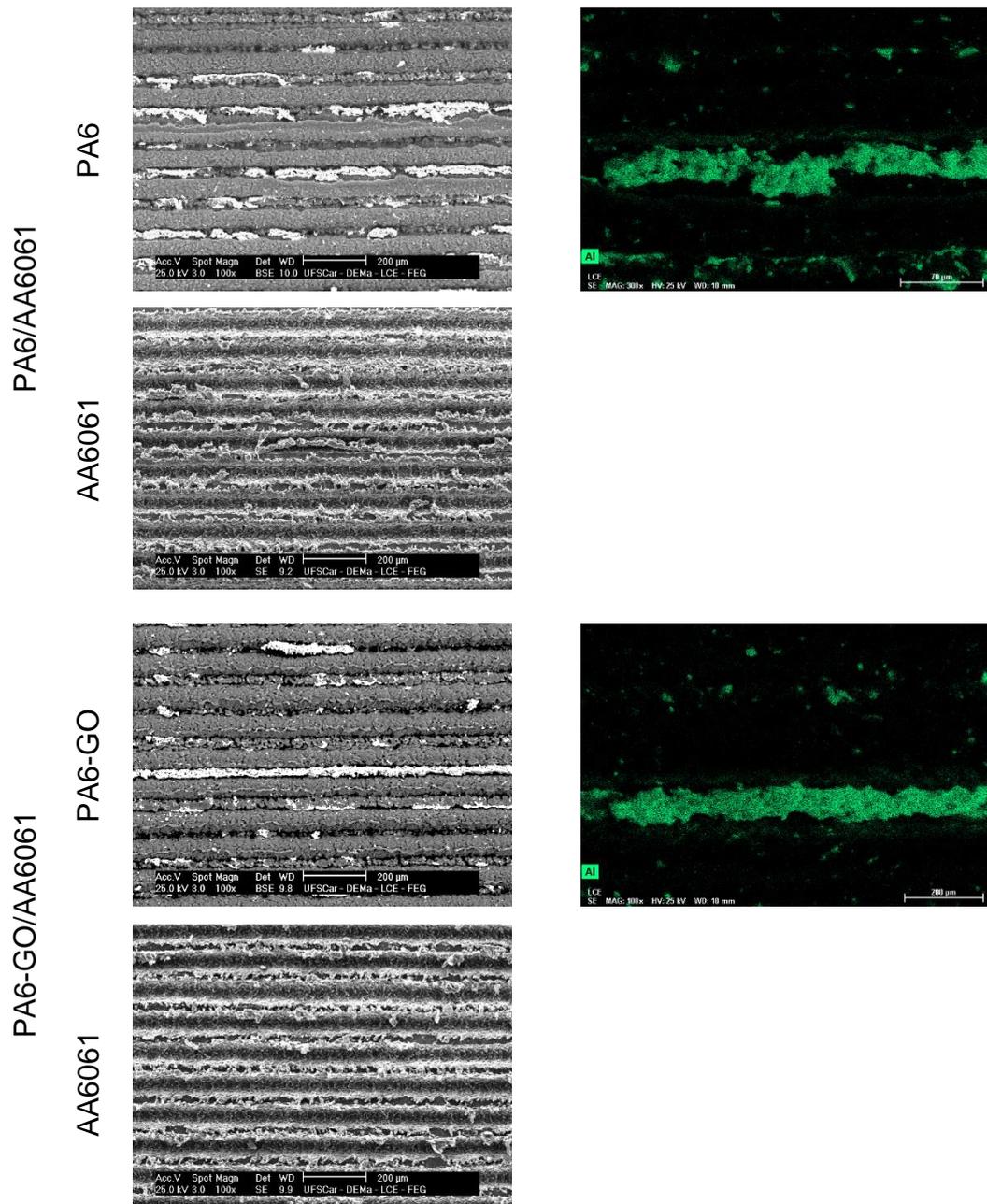


Figura 4.412: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) de superfícies fraturadas dos componentes polimérico (PA6 e PA6-GO) e metálico (AA6061) das juntas híbridas submetidas ao ensaio de cisalhamento.

## 5 CONCLUSÕES

Desenvolveu-se um nanocompósito de PA6 com 0,5% de GO com bom balanço de propriedades mecânicas por meio de processo de mistura no estado fundido em extrusora dupla-rosca a partir de um concentrado (*'masterbatch'*) preparado em misturador termocinético (DRAIS). Análise morfológica via SEM revelou que o GO se apresenta na forma de plaquetas com comprimento de aproximadamente 1-2  $\mu\text{m}$  e espessura de 100-200 nm dispersas na matriz de PA6. Análise termogravimétrica indicou que a estabilidade térmica da PA6 não foi alterada pela incorporação do GO. Análises em DSC indicaram efeito nucleante e redução da taxa de cristalização da PA6 pela incorporação do GO, sem alteração significativa do grau de cristalinidade de corpos de prova moldados por injeção. Nos ensaios de tração, verificou-se aumento de 21% no módulo elástico e 16% na tensão de escoamento pela incorporação do GO na PA6, o que corrobora a boa dispersão da carga na matriz polimérica. Por outro lado, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto do nanocompósito foram reduzidas de forma acentuada.

Juntas sobrepostas de PA6 e de PA-GO com AA6061 texturizado a laser foram obtidas por processo de sobremoldagem por injeção e, em ambos os casos, foi observado preenchimento completo do polímero nas microcavidades da superfície do metal, indicando boa ancoragem mecânica. As juntas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 apresentaram valores de resistência ao cisalhamento similares de, respectivamente,  $8,3 \pm 0,8$  MPa e  $7,1 \pm 1,0$  MPa. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos obtidos em estudos correlatos da literatura em juntas sobrepostas de poliamidas e ligas de alumínio produzidas por sobremoldagem por injeção. Análises fractográficas por SEM-EDS evidenciam ocorrência de falha mista nas juntas, com fratura coesiva do metal.

Os comportamentos mecânicos destacados do nanocompósito PA6-GO e da junta híbrida PA6-GO/AA6061, em conjunto com as metodologias e técnicas de processamento tradicionais utilizadas, indicam que os materiais desenvolvidos são promissores para aplicação em peças e estruturas no setor de transportes.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Caracterizar o óxido de grafeno quanto ao seu tamanho lateral por microscopia de força atômica (AFM) e quanto à distribuição dos grupos oxigenados na superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Avaliar por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a esfoliação da carga GO na matriz polimérica PA6.
- Produzir e avaliar nanocompósitos de poliamida 6 com concentrações variadas de GO, de 0,1%; 0,2%, 0,5% e 1%, buscando-se entender a influência destas nas propriedades térmicas e mecânicas.
- Avaliar outras propriedades do nanocompósito PA6-GO como condutividades elétrica e térmica, fluidez e contração térmica, relevantes para o processamento e as propriedades das juntas híbridas.
- Caracterizar as formas cristalinas da poliamida 6 nas amostras PA6 e PA6-GO por difração de raios-X (DRX).
- Avaliar os efeitos de outros perfis de texturização a laser no AA6061, por exemplo, variando-se a profundidade, largura e espaçamento entre sulcos, orientação longitudinal *versus* transversal, perfil quadriculado, sobre a resistência mecânica interfacial das juntas híbridas.
- Caracterizar a possibilidade de formação de ligação química na interface polímero-metal das juntas híbridas PA6/AA6061 e PA6-GO/AA6061 por XPS.
- Investigar de maneira mais aprofundada a origem das manchas na interface polímero-metal.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMANCIO-FILHO, S. T.; DOS SANTOS, J. F. Joining of polymers and polymer-metal hybrid structures: Recent developments and trends. **Polymer Engineering and Science**, vol. 49, nº 8, p. 1461–1476, ago. 2009, doi: 10.1002/pen.21424.
- [2] HARRIS, B. A perspective view of composite materials development. **Materials & Design**, vol. 12, nº 5, p. 259–272, out. 1991.
- [3] GRUJICIC, M.; SELLAPPAN, V.; OMAR, M.A.; SEYR, N.; OBIEGLO, A.; ERDMANN, M.; HOLZLEITNER, J. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 197, nº 1–3, p. 363–373, fev. 2008.
- [4] Organisation for Economic Co-operation and Development, **Innovation and Business/Market Opportunities associated with Energy Transitions and a Cleaner Global Environment**. fev. 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.oecd.org/g20/summits/osaka/OECD-G20-Paper-Innovation-and-Green-Transition.pdf>
- [5] RINK, M. **Process for producing bonded plastic metal parts**. U.S. Número da patente: 5,842,265. Washington, DC. 1998.
- [6] GRUJICIC, M. **Injection Overmolding of Polymer-Metal Hybrid Structures**. *Joining of Polymer-Metal Hybrid Structures: Principles and Applications*, 277-305. 2018.
- [7] VASCONCELOS, R. L.; OLIVEIRA, G. H. M.; AMANCIO-FILHO, S. T.; CANTO, L. B. Injection overmolding of polymer-metal hybrid structures: A review. **Polymer Engineering & Science**, p. 1–32, 2023.
- [8] WURZBACHER, S.; GACH, S.; REISGEN, U.; HOPMANN, C. Joining of plastic-metal hybrid components by overmoulding of specially designed form-closure elements. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, vol. 52, nº 4, p. 367–378, abr. 2021.

- [9] Kleffel, T.; Drumme, D. Investigating the suitability of roughness parameters to assess the bond strength of polymer-metal hybrid structures with mechanical adhesion. **Composites Part B**, vol. 117, p. 20–25, 2017.
- [10] IZADI, O., MOSADDEGH, P., SILANI, M., & DINARI, M. An experimental study on mechanical properties of a novel hybrid metal–polymer joining technology based on a reaction between isocyanate and hydroxyl groups. **Journal of Manufacturing Processes**, vol. 30, p. 217–225, dez. 2017.
- [11] WANG, S., KIMURA, F., ZHAO, S., YAMAGUCHI, E., ITO, Y., & KAJIHARA, Y. Influence of fluidity improver on metal-polymer direct joining via injection molding. **Precision Engineering**, vol. 72, p. 620–626, 2021.
- [12] FU, X., YAO, C., & YANG, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review. **RSC Advances**, vol. 5, n° 76, p. 61688–61702, 2015.
- [13] HUANG, H., YAN, L., GUO, Y., LIN, H. L., CHEN, L., YANG, L. F.; BIAN, J. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites Co-Incorporated with Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene oxide fillers. **Polymer**, vol. 188, p. 122119, fev. 2020.
- [14] DING, P.; SU, S.; SONG, N.; TANG, S.; LIU, Y.; SHI, L. Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an *in situ* polymerization and thermal reduction process. **Carbon**, vol. 66, p. 576–584, jan. 2014.
- [15] LIN, S.-K. **Handbook of Polymers**. By George Wypych, ChemTec Publishing, 2013.
- [16] MARK, J. E., **Polymer Data Handbook**, 2<sup>o</sup> ed. Oxford University Press, 2009.
- [17] BUNN, C. W., GARNER, E. V., & BRAGG, W. L. The crystal structures of two polyamides ('nylons'). **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, vol. 189, n° 1016, p. 39–68, 1947.
- [18] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, vol. 44, n° 14, p. 3945–3961, jun. 2003.

- [19] PHANG, I. Y.; MA, J.; SHEN, L.; LIU, T.; ZHANG, W.-D. Crystallization and melting behavior of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon-6 composites. **Polymer International**, vol. 55, nº 1, Art. nº 1, jan. 2006.
- [20] DE MELO, C. C. N.; BEATRICE, C. A. G.; PESSAN, L. A.; DE OLIVEIRA, A. D.; MACHADO, F. M. Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide - reinforced polyamide 6 nanocomposites. **Thermochemica Acta**, vol. 667, p. 111–121, set. 2018.
- [21] SUZUKI, H.; ISHII, S.; OTANI, C.; HOSHINA, H. Low-frequency vibrations of polyamide-6 as a function of temperature and thermal history investigated by terahertz absorption spectroscopy. **European Polymer Journal**, vol. 67, p. 284–291, jun. 2015.
- [22] ISO International Organization for Standardization, **ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**. 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-13:ed-1:v1:en>
- [23] KUMAR, V.; KUMAR, A.; LEE, D.-J.; PARK, S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. **Materials**, vol. 14, nº 16, p. 4590, ago. 2021.
- [24] VAJTAI, R. **Org., Springer Handbook of Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [25] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D. E., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., ... & FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **science**, vol. 306, nº 5696, p. 666–669, 2004.
- [26] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., & KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical reviews**, vol. 110, nº 1, p. 132–145, jan. 2010.
- [27] WANG, X., TANG, F., CAO, Q., QI, X., PEARSON, M., LI, M., ... & LIN, Z., Comparative Study of Three Carbon Additives: Carbon Nanotubes, Graphene, and Fullerene-C60, for Synthesizing Enhanced Polymer Nanocomposites. **Nanomaterials**, vol. 10, nº 5, p. 838, abr. 2020.
- [28] GAO, L. Probing Electronic Properties of Graphene on the Atomic Scale by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. **Graphene 2D Materials**, vol. 1, nº 1, jan. 2014.

- [29] ROWLEY-NEALE, S. J., RANDVIIR, E. P., DENA, A. S. A., & BANKS, C. E. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. **Applied Materials Today**, vol. 10, p. 218–226, mar. 2018.
- [30] HUMMERS JR, W. S., & OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the american chemical society**, vol. 80, n° 6, p. 1339–1339, mar. 1958.
- [31] PENG, L., XU, Z., LIU, Z., WEI, Y., SUN, H., LI, Z., ... & GAO, C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. **Nature communications**, vol. 6, n° 1, p. 5716, maio 2015.
- [32] PEI, S., WEI, Q., HUANG, K., CHENG, H. M., & REN, W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. **Nature communications**, vol. 9, n° 1, p. 145, jan. 2018.
- [33] MITOMA, N., NOUCHI, R., & TANIGAKI, K. Photo-oxidation of Graphene in the Presence of Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 117, n° 3, p. 1453–1456, jan. 2013.
- [34] CHEN, J., YAO, B., LI, C., & SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, vol. 64, p. 225–229, nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [35] COSTA, M. C., MARANGONI, V. S., NG, P. R., NGUYEN, H. T., CARVALHO, A., & CASTRO NETO, A. H. Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene. **Nanomaterials**, vol. 11, n° 2, p. 551, fev. 2021.
- [36] ROY, R., ROY, R. A., & ROY, D. M. Alternative perspectives on ‘quasi-crystallinity’: Non-uniformity and nanocomposites. **Materials Letters**, vol. 4, n° 8–9, p. 323–328, ago. 1986.
- [37] KAMIGAITO, O. What Can Be Improved by Nanometer Composites?. **Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy**, vol. 38, n° 3, p. 315-321, 1991.
- [38] MCCRUM, N. G., BUCKLEY, C. P., BUCKLEY, C. P., & BUCKNALL, C. B. **Principles of polymer engineering**, 2nd ed. Oxford ; New York: Oxford University Press, 1997.

- [39] CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G., & WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, vol. 12, p. 1–39, mar. 2009.
- [40] VAIA, R. A.; GIANNELIS, P. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. **Macromolecules**, vol. 30, n° 25, p. 8000–8009, dez. 1997.
- [41] SEN, M. **Nanocomposite Materials**. em Nanotechnology and the Environment, M. Sen, Org., IntechOpen, 2020.
- [42] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering: C**, vol. 23, n° 6–8, p. 763–772, dez. 2003.
- [43] RAY, S. S., & OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, vol. 28, n° 11, p. 1539–1641, nov. 2003.
- [44] VERDEJO, R., BERNAL, M. M., ROMASANTA, L. J., & LOPEZ-MANCHADO, M. A. Graphene filled polymer nanocomposites. **J Journal of Materials Chemistry**, vol. 21, n° 10, p. 3301–3310, 2011.
- [45] PARK, S., & RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, vol. 4, n° 4, p. 217–224, abr. 2009.
- [46] CHATTERJEE, S., NÜESCH, F. A., & CHU, B. T. Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites. **Nanotechnology**, vol. 22, n° 27, p. 275714, jul. 2011.
- [47] J KIM, J., OH, J., LEE, K. Y., JUNG, I., & PARK, M., Dispersion of graphene-based nanocarbon fillers in polyamide 66 by dry processing and its effect on mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, vol. 114, p. 445–456, abr. 2017.
- [48] CAI, Z., MENG, X., HAN, Y., YE, H., CUI, L., & ZHOU, Q., Reinforcing polyamide 1212 with graphene oxide via a two-step melt compounding process. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 69, p. 115–123, fev. 2015.
- [49] NGUYỄN, L., CHOI, S. M., KIM, D. H., KONG, N. K., JUNG, P. J., & PARK, S. Y. Preparation and characterization of nylon 6 compounds using the nylon

- 6-grafted GO. **Macromolecular Research**, vol. 22, n° 3, p. 257–263, mar. 2014.
- [50] STEURER, P.; WISSERT, R.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. **Macromolecules Rapid Communications**, vol. 30, n° 4–5, p. 316–327, fev. 2009.
- [51] XU, Z.; GAO, C. In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites, **Macromolecules**, vol. 43, n° 16, p. 6716–6723, ago. 2010.
- [52] ZHANG, X.; FAN, X.; LI, H.; YAN, C. Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 22, n° 45, p. 24081, 2012.
- [53] LIU, Y., CHEN, Z., & YANG, G. Synthesis and characterization of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites. **Journal of Materials Science**, vol. 46, n° 4, p. 882–888, fev. 2011.
- [54] ZANG, C.-G.; ZHU, X.-D.; JIAO, Q.-J. Enhanced mechanical and electrical properties of nylon-6 composite by using carbon fiber/graphene multiscale structure as additive. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 132, n° 19, maio 2015.
- [55] ROTHEISER, J. **Joining of Plastics - Handbook for Designers and Engineers**, 3° ed. Hanser, 1999.
- [56] BANEJA, M. D.; DA SILVA, L. F. M. Adhesively bonded joints in composite materials: An overview. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, vol. 223, n° 1, p. 1–18, jan. 2009.
- [57] BALDAN, A. Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, **Journal of materials science**, vol. 39, n° 1, p. 1–49, jan. 2004.
- [58] FEISTAUER, E. E.; SANTOS, J. F.; AMANCIO-FILHO, S. T. A review on direct assembly of through-the-thickness reinforced metal–polymer

- composite hybrid structures. **Polymer Engineering & Science**, vol. 59, nº 4, p. 661–674, abr. 2019.
- [59] SHOEMAKER, J. **Moldflow design guide: A Resource for Plastics Engineers**. Hanser, 2006.
- [60] TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [61] BULA, K.; STERZYŃSKI, T.; PIASECKA, M.; RÓŻAŃSKI, L. Deformation Mechanism in Mechanically Coupled Polymer–Metal Hybrid Joints. **Materials**, vol. 13, nº 11, p. 2512, maio 2020.
- [62] RAMANI, K.; MORIARTY, B. Thermoplastic bonding to metals via injection molding for macro-composite manufacture. **Polymer Engineering & Science**, vol. 38, nº 5, p. 870–877, maio 1998.
- [63] BONPAIN B.; STOMMEL, M. Influence of surface roughness on the shear strength of direct injection molded plastic-aluminum hybrid-parts. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, vol. 82, p. 290–298, abr. 2018.
- [64] GEBAUER, J.; FISCHER, M.; LASAGNI, A. F.; KÜHNERT, I.; KLOTZBACH, A. Laser structured surfaces for metal-plastic hybrid joined by injection molding. **Journal of Laser Applications**, vol. 30, nº 3, p. 032021, ago. 2018.
- [65] BASF, **Ultramid C 200 Natural PA6**. outubro de 2020.
- [66] 2DM, **Technical Datasheet Graphene Powder**. 26 de janeiro de 2018.
- [67] Canevarolo Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, Altiber, 2004.
- [68] ASTM International, **ASTM D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Annu. B. ASTM Stand., 2015.
- [69] ASTM International, **ASTM D256 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. Annu. B. ASTM Stand., 2018.
- [70] ASTM International, **ASTM E2550 Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry**. Annu. B. ASTM Stand.
- [71] ASTM International, **ASTM D3418 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of**

- Polymers by Differential Scanning Calorimetry.** Annu. B. ASTM Stand., 2015.
- [72] CAMPOY, I., GOMEZ, M. A., & MARCO, C. Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester. **Polymer**, v.39, n°25, p. 6279-6288, 1998.
- [73] WU, Q.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. An Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 22, n° 17, p. 1438–1440, nov. 2001.
- [74] ASTM International. **ASTM D1002 Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)** . Annu. B. ASTM Stand., 2019.
- [75] SI, Y.; SAMULSKI, E. T.; Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, vol. 8, n° 6, p. 1679–1682, jun. 2008.
- [76] YANG, M.; MORIYAMA, S.; HIGUCHI, E M. Selective Edge Modification in Graphene and Graphite by Chemical Oxidation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 14, n° 4, p. 2974–2978, abr. 2014.
- [77] LI, B.; LIU, T.; HU, L.; WANG, Y.; NIE, S. Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid–graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material. **Chemical engineering journal**, vol. 215–216, p. 819–826, jan. 2013.
- [78] FRYCZKOWSKI, R.; GORCZOWSKA, M.; ŚLUSARCZYK, C.; FRYCZKOWSKA, B.; JANICKI, J. The possibility of obtaining graphene/polymer composites from graphene oxide by a one step process. **Composites science and technology**, vol. 80, p. 87–92, maio 2013.
- [79] KUMAR, P. K.; KUMAR, A. S. Investigation of frictional characteristics of laser textured aluminium 6061 and aluminium 7071 alloys under dry sliding conformal contact in pin on disc tribometer. **Materials Today: Proceedings** vol. 45, p. 670–676, 2021.
- [80] KUMAR, V.; VERMA, R.; KANGO, S.; SHARMA, V. S. Recent progresses and applications in laser-based surface texturing systems. **Materials Today Communications**, vol. 26, p. 101736, mar. 2021.

- [81] CALIGNANO, F.; MANFREDI, D.; AMBROSIO, E. P.; IULIANO, L.; FINO, P. Influence of process parameters on surface roughness of aluminum parts produced by DMLS. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, vol. 67, nº 9–12, p. 2743–2751, ago. 2013.
- [82] SIMÕES, J. G. A. B. **Estruturação a laser em superfícies internas cilíndricas metálicas**. Tese de mestrado. Aeronautic Institute of Technology, São José dos Campos. 2009.
- [83] MOLDOVAN, E. R., CONCHESO DORIA, C., OCAÑA, J. L., BALTES, L. S., STANCIU, E. M., CROITORU, C.; TIEREAN, M. H. Wettability and Surface Roughness Analysis of Laser Surface Texturing of AISI 430 Stainless Steel. **Materials**, vol. 15, nº 8, p. 2955, abr. 2022.
- [84] YUAN, J.; LIANG, L.; LIN, G. Study of laser surface texturing of 6061 aluminium with thermal assistance. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, vol. 30, nº 3, p. 035003, mar. 2020.
- [85] ZINNECKER, V.; STOKES-GRIFFIN, C. M.; KHUDIAKOVA, A.; WOLFAHRT, M.; COMPSTON, P. A comparative study for shear testing of thermoplastic-based composites and metal-composite hybrids, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 137, p. 105953, out. 2020.
- [86] ENAMI, K.; KIMURA, F.; YOKOYAMA, K.; MURAKAMI, T.; KAJIHARA, Y. Experimental and simulative investigation of the effects of laser-structured metal surface on metal-polymer direct joining, **Precision Engineering**, 62, vol. 62, p. 273–281, mar. 2020.
- [87] ZHANG, P. P.; ZHU, K. Y.; SU, L. Q.; XIAO, E R. Preparation and Properties of Graphene/Polyamide 6 Composites by Melt Compounding, **Advanced Materials Research**, vol. 621, p. 31–34, dez. 2012.
- [88] PAPADOPOULOU, E. L., PIGNATELLI, F., MARRAS, S., MARINI, L., DAVIS, A., ATHANASSIOU, A., & BAYER, I. S. Nylon 6,6/graphene nanoplatelet composite films obtained from a new solvent. **RSC Advances**, vol. 6, nº 8, Art. nº 8, 2016.
- [89] COQUELLE, M.; DUQUESNE, S.; CASSETTA, M.; SUN, J.; GU, X.; ZHANG, S.; BOURBIGOT, S. Flame Retardancy of PA6 Using a Guanidine

- Sulfamate/Melamine Polyphosphate Mixture, **Polymers**, vol. 7, n° 2, p. 316–332, fev. 2015.
- [90] WEISE, B. A.; WIRTH, K. G.; VÖLKEL, L.; MORGENSTERN, M.; SEIDE E G., Pilot-scale fabrication and analysis of graphene-nanocomposite fibers, **Carbon**, vol. 144, p. 351–361, abr. 2019.
- [91] PASHAEI, S. ; SIDDARAMAIAH, S.; AVVAL, M.; SYED, A. Thermal degradation kinetics of nylon6/GF/crysnano nanoclay nanocomposites by TGA. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarter**, vol. 17, n° 2, p. 141–151, 2011.
- [92] SABET, M.; HOSSEINI, S. The impact of reduced graphene oxide on the properties of polyamide 6, **Polimery**, vol. 66, n° 4, p. 217–227, abr. 2021, doi: 10.14314/polimery.2021.4.1.
- [93] MALKAPPA, K.; RAY, E S. S. Thermal Stability, Pyrolysis Behavior, and Fire-Retardant Performance of Melamine Cyanurate@Poly(cyclotriphosphazene- co -4,4'-sulfonyl diphenol) Hybrid Nanosheet-Containing Polyamide 6 Composites. **ACS Omega**, vol. 4, n° 6, p. 9615–9628, jun. 2019.
- [94] FARIVAR, F.; LAY YAP, P.; KARUNAGARAN, R. U.; LOSIC, E D. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters, **Journal of Carbon Research**, vol. 7, n° 2, p. 41, abr. 2021.
- [95] LIU, Y.; YANG, G. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites, **Thermochimica Acta**, vol. 500, n° 1–2, p. 13–20, mar. 2010.
- [96] DASGUPTA, S.; HAMMOND, W. B.; GODDARD, W. A. Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory, **Journal of American Chemical Society**, vol. 118, n° 49, p. 12291–12301, jan. 1996.
- [97] LI, Y.; GODDARD, E W. A., Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory, **Macromolecules**, vol. 35, n° 22, p. 8440–8455, out. 2002.
- [98] QIANG, J.-R. X.; REN, C. X-K.; YANG, T.; JIANG, X.; CHANG, W.; YANG, S.; STROEKS, A. Revisiting the Thermal Transition of  $\beta$ -Form Polyamide-6:

- Evolution of Structure and Morphology in Uniaxially Stretched Films, **Macromolecules**, vol. 51, nº 1, p. 137–150, 2018.
- [99] DIXON, D.; LEMONINE, P.; HAMILTON, J.; LUBARSKY, G.; ARCHER, E. Graphene oxide–polyamide 6 nanocomposites produced via in situ polymerization. **Journal of Thermoplastic Composites Materials**, vol. 28, nº 3, Art. nº 3, mar. 2015.
- [100] FU, X.; ZHAO, X.; YAN, D.; ZHAO, D.; LI, J.; YANG, E. G. A facile route to prepare few-layer graphene/polyamide 6 nanocomposites by liquid reactive extrusion. **RSC Advances**, vol. 5, nº 94, p. 77316–77323, 2015.
- [101] GOMEZ, J.; VILLARO, E.; KARAGIANNIDIS, P. G.; ELMARAKBI E A., Effects of chemical structure and morphology of graphene-related materials (GRMs) on melt processing and properties of GRM/polyamide-6 nanocomposites, **Results Mater.**, vol. 7, p. 100105, set. 2020.
- [102] OLIVEIRA, G. H. M. **Injection Overmolding of Polycarbonate-Aluminum Alloys Hybrid Structures**, Tese de doutorado. Federal University of São Carlos, São Carlos SP, 2023.
- [103] LUCCHETTA, G.; MARINELLO, F.; BARIANI, E P. F. Aluminum sheet surface roughness correlation with adhesion in polymer metal hybrid overmolding, **CIRP Annuals**, vol. 60, nº 1, p. 559–562, 2011.
- [104] LI, X.; GONG, N.; YANG, C.; ZENG, S.; FU, S.; ZHANG, K. Aluminum/polypropylene composites produced through injection molding, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 255, p. 635–643, maio 2018.
- [105] RODRÍGUEZ-VIDAL, E.; SANZ, C.; SORIANO, C.; LEUNDA, J.; VERHAEGHE, G. Effect of metal micro-structuring on the mechanical behavior of polymer–metal laser T-joints, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 229, p. 668–677, mar. 2016.