

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

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 11 / DIÓXIDO
DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Caio Vinicius Morisco Balarim

São Carlos
2015

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

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIAMIDA 11 / DIÓXIDO
DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Caio Vinicius Morisco Balarim

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

Orientador: Dr. José Donato Ambrósio

Co-orientador: Dr. Elias Hage Junior

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B171d Balarim, Caio Vinicius Morisco
Desenvolvimento de nanocompósitos poliamida 11 /
dióxido de titânio para aplicação na indústria
petrolífera / Caio Vinicius Morisco Balarim. -- São
Carlos : UFSCar, 2015.
127 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Nanocompósitos. 2. Poliamida 11. 3. Dióxido de
titânio. I. Título.

À minha família
pelo companheirismo, paciência, carinho e amor
nos momentos de dificuldade e alegria.

VITAE DO CANDIDATO

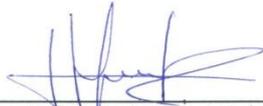
Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2011).



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

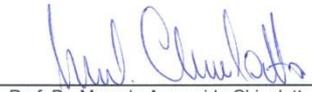
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Caio Vinicius Morisco Balarim, realizada em 31/08/2015:



Prof. Dr. José Donato Ambrósio
UFSCar



Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar



Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
USP

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Silvio Balarim e Susi Aparecida Morisco Balarim, pelo apoio, incentivo e suporte ao meu desenvolvimento. Aos meus irmãos Débora Carolina Morisco Balarim e Gustavo Henrique Morisco Balarim pela amizade e companheirismo.

Ao professor e orientador Dr. José Donato Ambrósio pela orientação, paciência e apoio que foram de fundamental importância para execução deste trabalho.

Ao professor co-orientador Dr. Elias Hage Júnior pelo apoio neste trabalho.

Ao professor Dr. Sinésio Franco, coordenador do Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) da Universidade Federal de Uberlândia e ao seu aluno Msc. Jonas Bertholdi pela ajuda na condução dos ensaios tribológicos, bem como pelo suporte na análise dos resultados.

Aos amigos Gustavo Baldi de Carvalho, Márcio Kobayashi, Henrique Finocchio, Fábio Finocchio, Guilherme Finocchio, Ricardo Miller, Róbson Araújo, Juliene Sátiro e Rubens Eduardo dos Santos por toda ajuda e suporte.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Polímeros do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) pelos momentos compartilhados e por todo apoio necessário à realização deste projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) pelo apoio e pela oportunidade de crescimento.

À empresa Máquinas Agrícolas Jacto S/A pelo apoio e contribuição no meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

A todos os meus amigos, familiares e a todos aqueles que não foram diretamente citados, mas que de alguma forma contribuíram para com este trabalho.

RESUMO

A profundidade na qual se passou a explorar o petróleo no mar cresceu de forma abrupta, forçando o avanço da tecnologia em relação ao conhecimento adquirido até então. Para as condições de operação dos *risers*, tubos utilizados na prospecção de petróleo no fundo do mar, a falha da armadura de tração na conexão devido ao rompimento da camada plástica externa tem sido apontada como o principal modo de falha a ser investigado. A ruptura das camadas protetoras permite a passagem de soluções corrosivas (gases e água do mar) para o interior do duto, acelerando o processo de degradação através da combinação de fatores associados a fadiga e corrosão. A verificação da vida útil desses *risers* vem se tornando cada vez mais importante, justificando o desenvolvimento de metodologias confiáveis de inspeção e altas tecnologias que aumentem a estimativa de vida dos componentes. Neste trabalho foram avaliados os efeitos da modificação química superficial utilizando o 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) e da quantidade de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) incorporada por meio de dois modos de processamentos distintos (extrusão e mistura em Haake) em uma matriz polimérica de poliamida 11 (PA11) objetivando a utilização do nanocompósito na camada plástica externa de tubos flexíveis utilizados em operações *offshore*. Os resultados levaram à conclusão de que a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio em matriz de poliamida 11 possui potencial de aplicação promissor no aumento da vida útil da camada externa, principalmente no que tange ao aumento da resistência ao desgaste e manutenção da flexibilidade. Essa conclusão é válida desde que uma mistura distributiva e dispersiva adequada seja obtida, isso porque as diferenças entre os compósitos modificados e não modificados são mais fortemente influenciadas pela dispersão da carga do que pela compatibilidade química entre o modificador e a matriz de PA11.

DEVELOPMENT OF POLYAMIDE 11 / TITANIUM DIOXIDE NANOCOMPOSITES FOR APPLICATION AT OIL OFFSHORE INDUSTRY

ABSTRACT

The depth at which explores offshore oil grew abruptly, forcing the advancement of technology in relation to the knowledge acquired so far. For the risers operating conditions, subject to internal relatively low pressures, but exposed to high traction levels, the failure of the tensile armor connection due to disruption of the outer plastic layer has been appointed as the main failure mode to be investigated. The breakdown of protective layers allows the passage of corrosive solutions (gas and sea water) into the duct, accelerating the degradation process by the combination of factors associated with fatigue and corrosion. As a result, the verification of useful life of these risers is becoming increasingly important, justifying the development of reliable methods of inspection and high technologies that increase the estimated life of the components. In this study, the effects of the surface chemical modification of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles and their addition into polyamide 11 (PA11) on the mechanical, dynamic-mechanical, and tribological properties of PA11/ TiO_2 nanocomposites were investigated, aiming the use in the outer plastic layer of offshore risers. The nanoparticles were incorporated by means of two different processes: by extrusion and by internal mixer Haake. The results led to the conclusion that the incorporation of titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) in a polyamide 11 (PA11) matrix has promising application potential in increasing the life cycle of the outer layer, especially with regard to increased the wear resistance. However, this conclusion is valid only if an appropriate dispersive and distributive mixing is obtained, since the differences between modified and non-modified composites are more strongly influenced by the dispersion of load than by the chemical compatibility between the PA 11 matrix and the modifier.

PUBLICAÇÕES

- J. D. AMBRÓSIO, J. D., C. V. M. BALARIM e G. B. DE CARVALHO, “Preparation, characterization, and mechanical/tribological properties of polyamide 11 / Titanium dioxide nanocomposites. Polymer Composites”, v. 1, p. n/a-n/a, 2014.

- J. D. AMBRÓSIO, J. D., C. V. M. BALARIM, G. B. DE CARVALHO e L. C. M. MENICONI, “Polyamide 11/Titanium Nanoxide Nanocomposite”. In: 1ST BRAZILIAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS - BCCM1, 2012, Natal - RN - Brasil. BCCM1 - Proceedings, 2012.

- J. D. AMBRÓSIO, J. D., C. V. M. BALARIM, G. B. DE CARVALHO e L. C. M. MENICONI, “Modificação química do nanóxido de titânio e sua morfologia em nanocompósito com matriz de poliamida 11”. In: 20º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2012, Joinville - SC. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. São Paulo: Metallum, 2012.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	5
1.2 Justificativa.....	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1 Poliamida 11 (PA11)	7
2.2 Nanocompósitos poliméricos	12
2.3 Modificação superficial de nanopartículas.....	13
2.4 Processamento de nanocompósitos poliméricos no estado fundido.....	17
2.5 Tribologia de polímeros.....	19
2.6 Tribologia de nanocompósitos poliméricos	28
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1 Tribologia de nanocompósitos poliméricos	33
3.2 Modificação superficial de nanopartículas.....	38
3.3 Poliamida 11 (PA11) e seus nanocompósitos.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Materiais.....	45
4.2 Métodos	46

4.2.1 Modificação superficial do dióxido de titânio (TiO ₂)	46
4.2.2 Caracterização do óxido cerâmico	47
4.2.3 Processamento das formulações	48
4.2.4 Caracterização das formulações preparadas	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 Caracterização do óxido cerâmico e da matriz de PA11	57
5.2 Caracterização das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.....	63
5.2.1 Análises térmicas e dinâmico-mecânica das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.....	65
5.2.2 Ensaios mecânicos e tribológico das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.....	71
5.2.3 Análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das formulações processadas em misturador interno tipo Haake	75
5.3 Caracterização das formulações processadas em extrusora de rosca dupla	78
5.3.1 Análises térmicas e dinâmico-mecânica das formulações processadas em extrusora de rosca dupla	78
5.3.2 Ensaios mecânicos das formulações processadas em extrusora de rosca dupla	92
5.3.3 Análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.....	93
5.3.4 Ensaios tribológicos das formulações processadas em extrusora de rosca dupla	98
6 CONCLUSÕES.....	115
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
8 BIBLIOGRAFIA.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Fórmula estrutural e propriedades de diferentes tipos de poliamidas [11].	8
Tabela 4.1 Identificação das formulações estudadas.	49
Tabela 5.1 Torque de equilíbrio das formulações estudadas em misturador interno tipo Haake.	64
Tabela 5.2 Resultados das análises de teor de cinzas das amostras processadas em misturador interno tipo Haake.	64
Tabela 5.3 Compilação dos resultados das análises termogravimétricas (TG) das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.	65
Tabela 5.4 Resultados dos ensaios de tração, dureza e desgaste abrasivo das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.	72
Tabela 5.5 Resultados das análises de teor de cinzas das amostras processadas em extrusora de rosca dupla.	78
Tabela 5.6 Compilação dos resultados das análises termogravimétricas (TG) das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	80
Tabela 5.7 Atribuição das bandas para PA11 virgem [13].	87
Tabela 5.8 Resultados dos ensaios mecânicos de tração e dureza das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	92
Tabela 5.9 Resultados da análise de variância (ANOVA).	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Visualização estrutural da seção de um riser flexível do tipo unbonded: (a) destaque para as camadas e (b) destaque para a região do <i>bend stiffner</i> [5].	2
Figura 1.2 Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante. Exemplos de configuração com <i>flowlines</i> e <i>risers</i> [6].	4
Figura 1.3 Efeito da corrosão nas armaduras de tração de uma linha flexível devido a fissuras na camada polimérica externa [7].	4
Figura 2.1 Reação de policondensação de ácidos ω –aminos carboxílicos [9].	7
Figura 2.2 Estrutura da poliamida 11 (PA11) [10].	8
Figura 2.3 Reação global envolvendo o equilíbrio policondensação-hidrólise [13].	10
Figura 2.4 Evolução do peso molecular médio de amostras de PA11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo e água (% wt.) à 140°C [8].	11
Figura 2.5 Representação esquemática da enxertia utilizando duplas ligações nas partículas [22].	16
Figura 2.6 Representação esquemática da enxertia utilizando iniciadores nas partículas [22].	16
Figura 2.7 Ilustração do processo compostagem no estado fundido de nanocompósitos poliméricos. Detalhe para importância da porosidade dos aglomerados no processo de dispersão das cargas na matriz [24].	19
Figura 2.8 “ <i>Two-term model</i> ” de fricção e desgaste. A força total de fricção é dada pela soma das forças requeridas para a dissipação de energia interfacial e coesiva. A distinção entre os processos de desgaste interfacial e coesivo está no grau de deformação da matriz polimérica pela ação da contraface [29].	20
Figura 2.9 Sistemas de classificação de desgaste de polímeros [adaptado de [29]].	22
Figura 2.10 Interações tribológicas em polímeros [32].	23
Figura 2.11 Componentes do desgaste abrasivo [adaptado de [34]].	24

Figura 2.12 Desgaste abrasivo em PA com diferentes velocidades de deslizamento e carga normal de 5N. As setas indicam o material removido por sulcamento [35].	25
Figura 2.13 Ruptura da junção: (a) na formação da junção; (b) se o material mais mole for A; (c) se os materiais têm durezas próximas; (d) em ambas as partes iguais [34].	26
Figura 2.14 Micrografia de uma pista de desgaste predominantemente adesivo. As setas pretas destacam a formação do filme de transferência e a seta branca indica a direção de deslizamento [33].	26
Figura 2.15 Micrografia ilustrando o desgaste por fadiga [36].	27
Figura 2.16 Áreas de Influência no desempenho tribológico de materiais compósitos poliméricos [adaptado de [37]].	28
Figura 2.17 Aparência microestrutural de compósitos típicos (a) particulados, (b) particulados finos e (c) nanoparticulados [38].	30
Figura 3.1 Comportamento tribológico de micro e nanocompósitos poliméricos da literatura. Esquerda: taxa de desgaste versus concentração em volume. Direita: coeficiente de fricção versus concentração em volume. Superior: microcompósitos. Inferior: nanocompósitos [30].	34
Figura 3.2 Taxa de desgaste normalizada em função da concentração volumétrica de distintas cargas em diferentes matrizes poliméricas [30].	35
Figura 3.3 Comparação entre a resistência à abrasão (mediante acompanhamento da taxa de desgaste) de compósitos de matriz epóxi com TiO_2 com diferentes tamanhos de partícula: 44 μm e 10 nm [38].	36
Figura 3.4 Resistência ao impacto, módulo complexo (rigidez) e taxa de desgaste de compósitos de matriz epóxi contendo nanopartículas de TiO_2 (à esquerda) e com 4%vol de TiO_2 + micropartículas de CaSiO_3 (à direita) [46].	37
Figura 3.5 Coeficiente de fricção, μ , (a) e taxa de desgaste específica, (\dot{w}_s), (b) de nanocompósitos de matriz epóxi contendo 2,17% de sílica nanométrica [47].	38
Figura 3.6 Esquema idealizado do mecanismo de formação da superfície modificada da sílica com o APTMS [48].	39

Figura 3.7 Possíveis estruturas formadas pelas moléculas de silanos na superfície da nanopartícula: (a) monoestrutura e (b) estrutura no formato de concha em 3D [48].	40
Figura 3.8 Módulo elástico e resistência à tração dos filmes dos nanocompósitos PU/TiO ₂ em função da quantidade de nanopartículas. Ref – filme de PU / UT-1 contém 1%wt de TiO ₂ sem tratamento superficial / TT-1, TT-2 e TT-3 contém 1, 2 e 3% de TiO ₂ modificado, respectivamente [50].	41
Figura 3.9 Dependência da temperatura do (a) módulo de armazenamento e (b) fator de perda dos filmes de PU em função da quantidade de nanopartículas de dióxido de titânio. Ref – filme de PU / UT-1 contém 1%wt de TiO ₂ sem tratamento superficial / TT-1, TT-2 e TT-3 contém 1, 2 e 3% de TiO ₂ modificado, respectivamente [50].	42
Figura 3.10 Efeito do conteúdo de argila (MMT) nas diferentes matrizes de poliamida no (a) módulo e (b) na elongação na ruptura [53].	44
Figura 4.1 Estrutura química do plastificante BBSA.	45
Figura 4.2 Fluxograma experimental do processo de modificação do dióxido de titânio.	47
Figura 4.3 Ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão.	50
Figura 4.4 Equipamento SUGA alocado no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, com detalhe da região de teste.	53
Figura 4.5 Representação do equipamento SUGA utilizado na realização do ensaio abrasivo.	54
Figura 4.6 Geometria das amostras utilizadas nos ensaios de desgaste abrasivo.	55
Figura 4.7 Equipamento SIMMC, configurado para os ensaios de deslizamento.	56
Figura 5.1 Espectro de absorção no infravermelho (FTIR) obtido da subtração dos espectros das nanopartículas de TiO ₂ com e sem modificação com o APTMS.	57
Figura 5.2 Esquema de reação de modificação da nanopartícula de TiO ₂ com o APTMS [adaptado de [48, 50]].	58

Figura 5.3 Deslocamentos químicos das nanopartículas de TiO ₂ modificadas com APTMS apresentados sob análise de RMN ²⁹ Si CP-MAS [adaptado de [48, 58]].	58
Figura 5.4 Espectros de RMN ²⁹ Si CP-MAS das nanopartículas de TiO ₂ (a) sem modificação, (b) modificadas com APTMS e (c) detalhes das estruturas formadas com a modificação superficial da nanopartícula cerâmica.	59
Figura 5.5 Esquema das possíveis estruturas da modificação do TiO ₂ com APTMS: (MS) mono-dentada; (DS) bi-dentada e (TS) tri-dentada.	60
Figura 5.6 Análise termogravimétrica (TG) da poliamida 11 (PA11) e das nanopartículas de TiO ₂ : (a) curva completa e (b) destaque para a região entre 180 e 550°C.	61
Figura 5.7 Curvas DSC da amostra de PA11: (a) grânulos como recebido após secagem – primeiro aquecimento, (b) resfriamento após 5 minutos de isoterma e (c) segundo aquecimento.	62
Figura 5.8 Curvas de torque versus tempo - misturador interno tipo Haake.	63
Figura 5.9 Sobreposição das curvas (a) TG e (b) DTG das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.	66
Figura 5.10 Módulo de perda versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake.	68
Figura 5.11 Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake.	69
Figura 5.12 Fator de amortecimento (tan delta) versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake: (1) PA11, (2) PA11+2 wt% TiO ₂ unmod., (3) PA11+2 wt% TiO ₂ mod., (4) PA11+4 wt% TiO ₂ unmod. e (5) PA11+4 wt% TiO ₂ mod.	70
Figura 5.13 Módulo elástico e dureza da matriz PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO ₂ processados em misturador interno tipo Haake.	72
Figura 5.14 Resultados do ensaio de desgaste abrasivo em procedimento baseado na norma NBR 13818 (carga abrasiva de mistura de coríndon em pó, esferas de aço de diferentes diâmetros e água destilada).	74
Figura 5.15 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO ₂ obtidas em MEV-Magellan: (a) PA11+2%wt TiO ₂	

unmod., (b) PA11+2%TiO ₂ mod., (c) PA11+4%wt TiO ₂ unmod. e (d) PA11+4%wt TiO ₂ mod.	75
Figura 5.16 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO ₂ obtidas em MEV-Magellan: (a), (b) PA11+2%wt TiO ₂ mod. e (c), (d) PA11+2%TiO ₂ unmod.....	76
Figura 5.17 Sobreposição das curvas (a) TG e (b) DTG das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	79
Figura 5.18 Módulo de perda versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	82
Figura 5.19 Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	82
Figura 5.20 Fator de amortecimento tan delta versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.	83
Figura 5.21 Representação esquemática dos grupamentos amidas da cadeia da PA11 em (a) conformação menos compacta com outra cadeia e (b) conformação mais compacta com outra cadeia [56].	84
Figura 5.22 Correlação do número de onda de 1161cm ⁻¹ (□) via FTIR-ATR com os resultados de VIC (■) versus tempo de envelhecimento na temperatura de 140°C [13].	86
Figura 5.23 Espectro de FTIR da PA11 virgem [13].	87
Figura 5.24 Exemplo do padrão adotado para quantificação Ht da banda de absorção em 1161cm ⁻¹	88
Figura 5.25 quantificação da intensidade de absorção da banda em 1161cm ⁻¹ : (a) PA11, (b) 1%wt unmod., (c) 1%wt mod., (d) 2%wt unmod., (e) 2%wt mod., (f) 4%wt unmod. e (g) 4%wt mod.	89
Figura 5.26 Intensidade de absorção da banda em 1161 cm ⁻¹ para a PA11 virgem e as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.....	90
Figura 5.27 Fotografia dos corpos de provas injetados. Da esquerda para direita: PA11, 1%wt unmod., 1%wt mod., 2%wt unmod., 2%wt mod., 4%wt unmod e 4%wt mod.	91
Figura 5.28 Módulo elástico e dureza da matriz PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO ₂ processados em extrusora de rosca dupla.....	93

- Figura 5.29 Micrografias das superfícies de fratura criogênica obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) PA11, (c) e (d) 1%wt TiO₂ unmod., (e) e (f) 1%wt TiO₂ mod. 94
- Figura 5.30 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) 2%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) 2%wt TiO₂ mod. 95
- Figura 5.31 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) 4%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) 4%wt TiO₂ mod. 96
- Figura 5.32 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV-Inspect S50 (aumento de 1.000x): (a) 2%wt TiO₂ unmod., (b) PA11+2%wt TiO₂ mod., (c) PA11+4%wt TiO₂ unmod. e (d) PA11+4%wt TiO₂ mod. 97
- Figura 5.33 Taxa de desgaste [mm³/m] versus distância percorrida [m] para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 16,2N e (b) lixa de #220 e força normal de 16,2N. 99
- Figura 5.34 Taxa de desgaste [mm³/m] versus distância percorrida [m] para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 32,4N e (b) lixa de #220 e força normal de 32,4N. 100
- Figura 5.35 Taxa de desgaste média [mm³/N.m] versus quantidade de carga incorporada para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 16,2N, (b) lixa de #220 e força normal de 16,2N, (c) lixa de #80 e força normal de 32,4N e (d) lixa de #220 e força normal de 32,4N. 101
- Figura 5.36 Micrografias da superfície de desgaste da PA11 pura: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 250x. 103
- Figura 5.37 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+1%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) PA11+1%wt TiO₂ mod. 103

Figura 5.38 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+2%wt TiO ₂ unmod., (c) e (d) PA11+2%wt TiO ₂ mod.....	104
Figura 5.39 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+4%wt TiO ₂ unmod., (c) e (d) PA11+4%wt TiO ₂ mod.....	105
Figura 5.40 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para a matriz de PA11.	106
Figura 5.41 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 1%wt TiO ₂ unmod.	107
Figura 5.42 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 1%wt TiO ₂ mod.	107
Figura 5.43 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	108
Figura 5.44 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	108
Figura 5.45 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	109
Figura 5.46 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	109
Figura 5.47 Coeficiente de atrito médio da matriz de PA11 e seus nanocompósitos com dióxido de titânio (dados referentes aos últimos 500 metros de deslizamento contra corpo de PU).	110
Figura 5.48 Efeito da variação %wt de nanopartículas de TiO ₂ incorporada no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.....	112
Figura 5.49 Efeito da modificação das nanopartículas no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.	113
Figura 5.50 Efeito combinado da modificação e quantidade de carga %wt TiO ₂ incorporada no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.	113

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

% wt – porcentagem em peso

A_H – constante de Hamaker

d_p – diâmetro primário da partícula esférica na equação de Rumpf

σ_f – tensão de cisalhamento crítica (de fratura) do aglomerado de partículas esféricas na equação de Rumpf

\emptyset – porosidade da estrutura de aglomerado de partículas esféricas na equação de Rumpf

APTMS – 3-amino-propil-trimetoxi-silano

BBSA – butil-benzeno-sulfonamida

DMTA – Análise termodinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de dissipação viscosa

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MIBK – metil-isobutil-cetona

PA – poliamida

PA11 – poliamida 11

PA6 – poliamida 6

PA6,6 – poliamida 6,6

RMN – Ressonância magnética nuclear

SIMMC – Simulador de interações marítimo-mecânicas em calhas

tan delta – fator de amortecimento mecânico

T_g – temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

TiO₂ – dióxido de titânio

T_m – temperatura de fusão

\dot{w} – taxa de desgaste expressa em mm³.N⁻¹.m⁻¹

μ – coeficiente de fricção

1 INTRODUÇÃO

A tribologia é área da ciência que estuda a fricção, desgaste e lubrificação de superfícies em movimento relativo. O comportamento tribológico de compósitos poliméricos têm sido cada vez mais estudados e utilizados nessa área nos últimos anos. No entanto, até o momento, muito do conhecimento de seu comportamento tribológico é empírico e de difícil previsão. Apesar disso, nas últimas duas décadas, muitos livros e artigos científicos foram publicados objetivando determinar quais os fenômenos que regem o desempenho de desgaste e fricção de compósitos poliméricos.

Desenvolvimentos de novos compósitos poliméricos incorporando nanopartículas como reforço (nanocompósitos poliméricos) têm demonstrado que essas nanocargas com dimensões nanométricas podem resultar em melhorias notáveis nas propriedades de fricção e desgaste em baixos níveis de incorporação [1]. Assim como as propriedades mecânicas, as características tribológicas dos polímeros são influenciadas pelos efeitos de temperatura, velocidade relativa entre as superfícies em contato, força normal de contato entre as superfícies e as condições do ambiente. Para enfrentar esses efeitos e ter melhor controle das respostas, cargas modificadas são incorporadas visando uma aplicação específica. Elas são invariavelmente utilizadas em compósitos visando aperfeiçoar o desempenho em desgaste e fricção e melhores propriedades mecânicas. Além disso, as cargas podem, em alguns casos, serem mais baratas que a matriz polimérica, o que pode gerar vantagens competitivas [2].

A profundidade na qual se passou a explorar o petróleo no mar cresceu de forma abrupta, o que forçou o avanço da tecnologia em relação ao conhecimento adquirido até então. Este fato proporcionou um elevado desenvolvimento tecnológico no Brasil. Como consequência, a elevação da profundidade na exploração de petróleo no mar trouxe complicações no que se refere ao dimensionamento de estruturas utilizadas em Engenharia *offshore* (produção de petróleo em campos marítimos).

Dentre os elementos constituintes de uma instalação para produção de petróleo no mar, não somente as estruturas de suporte às plataformas (fixas ou flutuantes) devem ser consideradas, mas também outros componentes, tais como os dutos de produção, doravante denominados *risers*. A linha flexível de camadas não-aderentes é uma estrutura tubular que apresenta como principal característica baixa rigidez à flexão. Ela é basicamente composta de camadas de aço enroladas helicoidalmente e de camadas poliméricas homogêneas, deslizando umas em relação às outras [3].

O tubo flexível foi inicialmente proposto pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) em 1960 e foi introduzido pela primeira vez no mercado em 1972. Eles podem ser classificados em não-aderentes (*unbonded*), nos quais as camadas são independentes e não fixas entre si, e aderentes (*bonded*), nos quais as camadas se aderem obtendo uma interação entre elas. Uma estrutura típica de um tubo flexível não-aderente, apresentada na Figura 1.1, é composta por camadas chamadas tecnicamente de: camada plástica externa, armaduras de tração, armadura de pressão, camada plástica interna ou de estanqueidade e carcaça interna ou intertravada [4].



Figura 1.1 Visualização estrutural da seção de um riser flexível do tipo unbonded: (a) destaque para as camadas e (b) destaque para a região do *bend stiffener* [5].

A carcaça tem como objetivo evitar o colapso da camada interna de polímero no caso de uma queda rápida de pressão interna. Ela é feita pelo intertravamento de uma ou duas fitas de aço. A camada plástica interna é

geralmente extrudada sobre a carcaça intertravada e é a camada de vedação que deve resistir à corrosão, abrasão e ataque químico dos fluidos conduzidos. Ela transmite os esforços, como a pressão de contato, entre as camadas metálicas adjacentes e o ambiente interno. Normalmente é feita de poliamida 11, poliamida 12 ou polietileno de alta densidade (PEAD). A armadura de pressão é projetada para prover resistência contra pressão externa e efeitos de esmagamento da armadura de tração. A camada plástica intermediária é aplicada para diminuir a fricção entre as camadas resistentes à pressão e a armadura de tração. Esta última provê a resistência às cargas axiais e à torção. São feitas com número par de camadas, geralmente duas, com arames de seção retangular, enrolados helicoidalmente em sentidos opostos com ângulo de inclinação variando entre 15 e 55°. A camada plástica externa, de maior interesse nesse trabalho, protege as camadas de metal contra corrosão e abrasão e une à armação adjacente. Como geralmente é feita a sua deposição por extrusão sobre a armadura de tração externa, ela ajuda a manter os arames das armaduras na posição correta. Essa camada é usualmente moldada em poliamida 11 (PA11) [4].

Estes dutos, além de transportarem óleo e gás dos poços, fazem transporte de outros produtos indispensáveis no processo de extração e, sendo assim, componentes de fundamental importância dentro da cadeia produtiva do petróleo. No entanto, foi constatado que as linhas flexíveis, ao tocarem o fundo do mar, experimentam um processo de degradação via desgaste. Esse desgaste é mais acentuado nas regiões TDP (*Touch Down Point*) e na região do *bend stiffner*. Isso se deve, basicamente, aos carregamentos dinâmicos externos sofridos pela linha, que leva a uma movimentação relativa do duto e a superfície do fundo do mar, conforme apresentado na Figura 1.2. Com as informações disponíveis até o momento, sabe-se que, para os FPSOs (*Floating Production, Storage and Offloading*) em águas profundas, o tempo de operação para que ocorra desgaste total da capa externa de poliamida 11 é de cerca de 3 anos, ou seja, uma redução de espessura de cerca de 33% ao ano [3]. O efeito da corrosão que se inicia a partir do desgaste na camada polimérica pode ser visto na Figura 1.3.

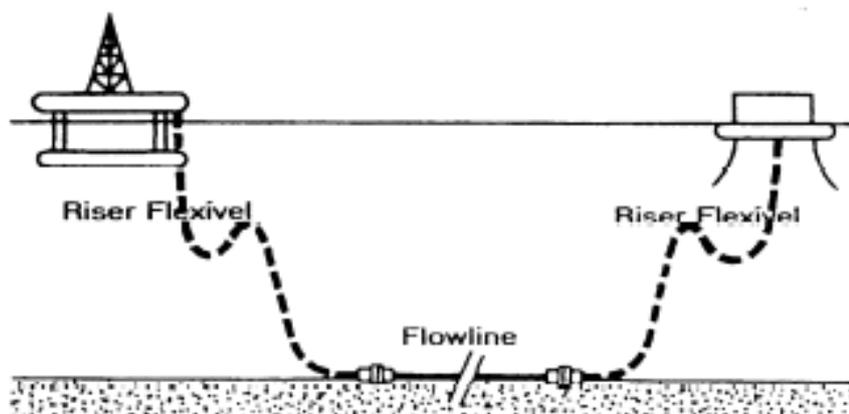


Figura 1.2 Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante. Exemplos de configuração com *flowlines* e *risers* [6].



Figura 1.3 Efeito da corrosão nas armaduras de tração de uma linha flexível devido a fissuras na camada polimérica externa [7].

Assim, visando aplicação na indústria petrolífera, o presente trabalho tem como objetivos avaliar os efeitos da modificação química superficial de nanopartículas de dióxido de titânio, sua incorporação em uma matriz polimérica de poliamida 11 e a caracterização das propriedades tribológicas, mecânicas, térmicas, químicas e morfológicas dos nanocompósitos PA11/TiO₂.

1.1 Objetivos

Tendo em vista todo o contexto apresentado na introdução, o presente trabalho tem como objetivos adquirir um conhecimento na preparação de nanocompósitos poliméricos (matriz polimérica de poliamida 11 com nanopartículas de dióxido de titânio TiO_2), desde a modificação química superficial das nanopartículas de óxidos cerâmicos (designados por nanóxidos), os processos de incorporação e mistura via misturador interno tipo Haake e extrusão em rosca dupla, além da caracterização de suas propriedades, principalmente no aspecto relacionado às suas propriedades mecânicas, térmicas e tribológicas. Cabe aqui ressaltar que o foco desse trabalho está na camada plástica externa e os ensaios e resultados obtidos vislumbram a utilização do nanocompósito proposto nessa camada da estrutura.

1.2 Justificativa

Para as condições de operação dos *risers* no Brasil, sujeitos a pressões internas relativamente baixas, mas expostos a altos níveis de tração, a falha da armadura de tração devido ao rompimento da camada plástica externa na conexão tem sido apontado como o principal modo de falha a ser investigado. É importante considerar que a ruptura das camadas protetoras permite a passagem de soluções corrosivas (gases e água do mar) para o interior do duto, acelerando o processo de degradação através da combinação de fatores associados a fadiga e corrosão. Em vista disto e com a recente tendência de se priorizar a utilização de unidades baseadas em antigos navios convertidos para unidades de produção e estocagem chamadas FPSOs (*“Floating Production Storage and Offloading”*) com *turret* (sistema de ancoragem) situado na proa, a verificação da vida útil desses *risers* vem se tornando cada vez mais importante, justificando o desenvolvimento de metodologias confiáveis de inspeção e altas tecnologias que aumentem a estimativa de vida dos componentes.

Com o decorrer da operação destes FPSO's foi identificada a ocorrência de uma maior interação do *riser* flexível com o *bend stiffener* criando um mecanismo que desgasta a capa polimérica externa do *riser* quando em contato com a parte superior do *bend stiffener* (chamada de trombeta), expondo as camadas metálicas estruturais do *riser* a condições de corrosão e abrasão. O desgaste das capas poliméricas se dá devido ao deslizamento da linha em relação à superfície metálica da trombeta, podendo provocar a completa remoção da capa protetora de nylon 11 (poliamida). Neste caso, a armadura em aço fica completamente exposta, podendo, numa combinação de desgaste por deslizamento e corrosão (tribo-reação), levar a uma completa inutilização da linha, conforme foi ilustrado na Figura 1.3.

Dessa forma, o presente trabalho pretende analisar tecnicamente o impacto da adição de nanopartículas de dióxido de titânio principalmente nas propriedades tribológicas, mecânicas e térmicas de seus nanocompósitos com poliamida 11, vislumbrando a potencialidade de sua aplicação na camada plástica externa de tubos flexíveis para a indústria petrolífera.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Poliamida 11 (PA11)

A poliamida 11 é um polímero termoplástico e semicristalino de alto desempenho que possui 10 grupos metileno separando o seu grupo amida. É comercialmente preparada por uma reação de condensação do monômero ácido ω -aminoundecanóico, conforme ilustrado no esquema geral de policondensação da Figura 2.1. A nomenclatura das poliamidas sintetizadas através da policondensação de ácidos carboxílicos ω -aminos e através da abertura de anel aromático é feita através de um dígito, que se refere ao número de carbono do ácido utilizado como reagente. As principais características das poliamidas são determinadas principalmente pela ligação CONH presente na sua cadeia principal. Na ligação entre o hidrogênio da amida de uma cadeia com o oxigênio da outra ocorrerá à formação de ligação hidrogênio entre esses dois átomos, formando ligações polares. Esse tipo de ligação favorece o alinhamento da cadeia principal aumentando o grau de ordenação das mesmas [6]. Além disso, afeta o ponto de fusão, propriedades térmicas, mecânicas e a degradação. Devido à alta proporção de hidrocarbonetos na unidade repetitiva, a absorção de água da PA11 é consideravelmente menor quando comparada à da PA6 ou PA6,6 (PA11 possui um teor de absorção de água em imersão de aproximadamente 2%, enquanto que PA6 e PA6,6 possuem cerca de 9,5 e 8%, respectivamente) [8]. Na Figura 2.2 pode ser vista a representação esquemática das cadeias da PA11 e a Tabela 2.1 apresenta a comparação de propriedades entre diferentes tipos de poliamidas.

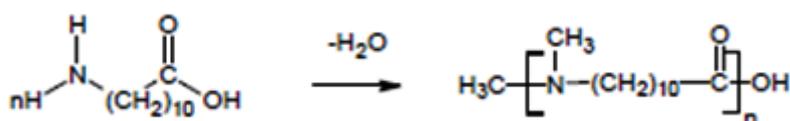


Figura 2.1 Reação de policondensação de ácidos ω -aminos carboxílicos [9].

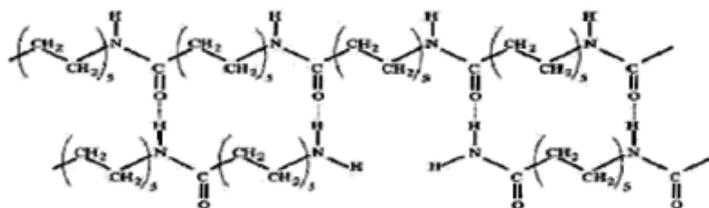


Figura 2.2 Estrutura da poliamida 11 (PA11) [10].

Tabela 2.1 Fórmula estrutural e propriedades de diferentes tipos de poliamidas [11].

Propriedades	PA6,6	PA6	PA11	PA11 plastificado
Temperatura de fusão (°C)	255	215	188	184
Densidade (g/cm ³)	1,14	1,13	1,03	1,05
Módulo de flexão (MPa) 50%RH (23°C)	2800(1200)	2200	1300	300
Absorção de água 50%RH (23°C) em imersão	2,5 8,5	2,7 9,5	1,1 1,9	1,2 1,9
Resistência ao impacto Charpy com entalhe ISO 180/1 ^a (kJ/m ²) 23°C -40°C	5,3 (24) X	8 (30) X	23 13	N.B. 7
ISO 527				
Tensão de esc. (MPa)	87 (77)	85 (70)	36	21
Along. no esc. (%)	5 (25)	-	22	-
Along. na ruptura (%)	60 (300)	15 - 200	360	380

Valores entre parênteses indicam propriedades à condição de elevada umidade;

Propriedades obtidas de cp's retirados de placas extrudadas.

Na década de 70, a poliamida 11 (PA11) também foi o material selecionado para ser utilizado como camada interna (ou barreira de pressão) de dutos flexíveis da indústria do petróleo [12]. A alta proporção de hidrocarbonetos em relação ao grupo amida $[-(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}-]$ faz com que a PA11 apresente excelentes propriedades mecânicas (alta resistência à fadiga,

baixo coeficiente de fricção) e boa resistência química, fazendo com que esse termoplástico semicristalino atue como material de barreira durante o transporte da mistura gás, água e óleo [13]. Em 2001, quase dois terços das tubulações flexíveis em serviço tinham poliamida 11 como camada de estanqueidade (poliamida 12 e polietileno de alta densidade constituem a outra fração dessa aplicação) [6].

Em tubos flexíveis a adição de um plastificante na estrutura polimérica tornou-se necessária devido à modificação de algumas propriedades mecânicas da PA11. O plastificante comercialmente utilizado é o butil-benzeno-sulfonamida, correspondendo geralmente a 12% em peso do material polimérico. O plastificante atua reduzindo o número de ligações de hidrogênio entre as moléculas da PA11, interferindo diretamente em suas forças intermoleculares [13]. A Tabela 2.1 mostra a variação dessas propriedades com e sem plastificante, onde o módulo de flexão e a tensão no ponto de escoamento são as propriedades mecânicas mais afetadas.

Várias considerações sobre a estrutura cristalina são propostas para a poliamida 11 e podem ser brevemente sumarizadas como: (1) a cristalização da PA11 resulta na formação de esferulitos quando resfriada a partir do fundido; (2) pode cristalizar em diferentes formas cristalinas (forma α , forma γ ou forma pseudo-hexagonal δ) dependendo das condições de cristalização; (3) PA11 tem uma alta taxa de cristalização e apresenta dois picos de fusão que correspondem a duas formas cristalinas distintas ou um tipo de cristal com diferentes tamanhos de cristalitos; e (4) sobre diferentes condições de cristalização e temperatura, uma forma cristalina pode se transformar em outra e o material pode apresentar somente um pico de fusão na curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DSC) [14].

Além do desgaste da camada externa, outro problema da utilização desse material na presença de oxigênio no fluido interno é o efeito da degradação causado pela água que é intensificada com elevação de temperatura. Como o petróleo extraído no Brasil é bastante pesado, o aumento da temperatura é uma prática comum para diminuir a viscosidade e aumentar a produção, levando a degradação prematura das tubulações [6].

Em geral, a taxa e o tipo de degradação das poliamidas dependem da temperatura, estrutura do material e da presença ou não de oxigênio durante o processo. Envolvem, ainda, fenômenos complexos como mudanças na estrutura cristalina, presença de plastificantes ou outras moléculas de baixo peso molecular, cisão de cadeias, formação de ligações cruzadas devido à reação com oxigênio quando presente e/ou deteriorações mecânicas como cortes, fissuras, fluência, etc [6]. A sobreposição de vários efeitos tem levado ao envelhecimento da PA11 e a inevitável perda de suas propriedades físico-químicas. Os principais fatores que catalisam o processo de degradação são: água contida nos fluidos, temperatura, acidez (CO_2 , H_2S , ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos), composição do óleo e a presença de outros produtos químicos utilizados no tratamento do óleo. Como consequência, algumas propriedades desse termoplástico podem ser alteradas como, por exemplo: perda de plastificante e, conseqüentemente, de elasticidade, variações em sua morfologia cristalina e principalmente diminuição da massa molar devido à reação hidrolítica que acontece na presença de água [13].

A água presente durante a produção do petróleo é a grande responsável pelo envelhecimento acelerado da PA11 da camada de estanqueidade. Ela provoca a hidrólise das ligações amídicas principalmente na matriz amorfa do polímero, catalisada pela temperatura e acidez, reduzindo diretamente a sua massa molar. Meyer e colaboradores [15] propuseram que a cinética de degradação consiste em uma combinação de dois processos cinéticos de primeira ordem. O processo aproxima-se de um equilíbrio entre hidrólise-quebra de cadeias, representado pela constante de equilíbrio K_h , e polimerização-recombinação, representada pela constante de equilíbrio K_p , quando as duas taxas de igualam. A reação de hidrólise é, portanto, reversível e apresentada na Figura 2.3.

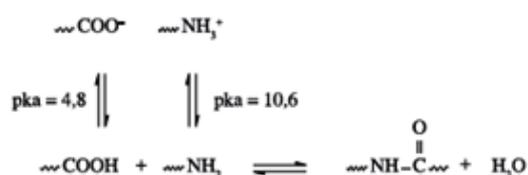


Figura 2.3 Reação global envolvendo o equilíbrio policondensação-hidrólise [13].

Nos estudos de Jacques e colaboradores [8], a PA11 foi envelhecida em misturas de óleo e água à temperatura de 140°C e a evolução de seu peso molecular foi acompanhada por cromatografia por exclusão de tamanho. A Figura 2.4 mostra essa evolução. Observa-se que 1% ou 5% de água leva a uma diminuição do peso molecular e que, na presença de água, o peso molecular tende a um mesmo valor. Este comportamento suporta a hipótese de que exista uma competição entre o mecanismo degradativo e o de recombinação, resultando em uma aproximação aparente para um peso molecular de equilíbrio. Para altos pesos moleculares, a taxa de degradação é rápida, e quando o peso molecular médio se aproxima do valor de equilíbrio essa taxa diminui. Quando a concentração de $[NH_2]$ e $[CO_2H]$ aumenta devido ao resultado da hidrólise, a recombinação começa a ser mais favorável, levando a um pequeno decréscimo na taxa de variação de peso molecular. Isto quer dizer que a hidrólise ainda ocorre, porém seu efeito na variação de peso molecular é contrabalanceado pelo aumento na taxa de recombinação. O estudo mostra, também, que o aumento da temperatura favorece a taxa de hidrólise.

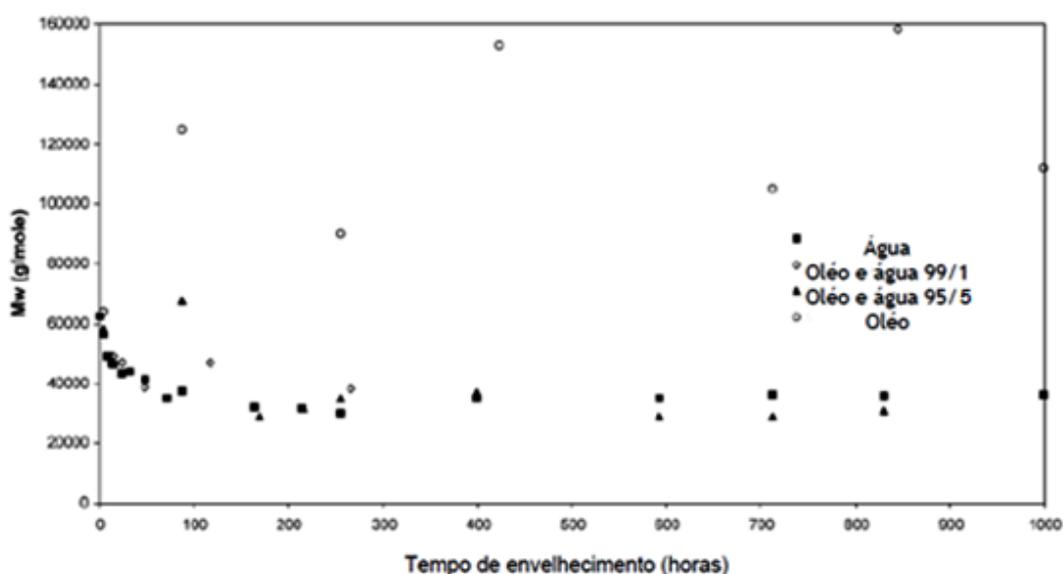


Figura 2.4 Evolução do peso molecular médio de amostras de PA11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo e água (% wt.) à 140°C [8].

Nas poliamidas com um peso molecular inicial menor do que o de equilíbrio observa-se um aumento no peso molecular, pois há um grande número de grupos terminais amino-ácidos que fazem com que a taxa de recombinação se sobreponha à taxa de hidrólise. Este aumento de peso molecular estabiliza com o tempo quando se aproxima do peso molecular de equilíbrio. Esta queda na recombinação se deve a diminuição na concentração de grupos terminais, pois estes são consumidos pela reação [8].

O aumento do peso molecular no envelhecimento em óleo é explicado por dois fatores: (i) a acidez no óleo causada pelo dióxido de carbono, ácido sulfídrico, ácidos orgânicos e inorgânicos presentes na produção de petróleo, que faz com que ocorra abaixamento de pH e (ii) o efeito secundário do número total de ácidos, TAN, que mede a quantidade de ácidos orgânicos, tipicamente ácidos carboxílicos naftênicos, presentes no óleo que promovem o aumento da taxa de recombinação entre as moléculas [8].

2.2 Nanocompósitos poliméricos

Compósitos são definidos como materiais constituídos de duas ou mais fases distintas, com uma interface/interfase entre elas. A matriz é responsável pela transferência da carga aplicada para o reforço, pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra ataques químicos e pelo posicionamento do material de reforço. O papel do reforço é o de suportar a carga aplicada, devido a sua maior rigidez e resistência comparadas às da matriz termoplástica. A interface, por sua vez, tem o papel de transferir a tensão da matriz para o reforço. Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e interface formada) deve apresentar características apropriadas [16, 17]. As propriedades finais dependerão das propriedades características de seus constituintes, da concentração relativa, da eficiência do processo de compostagem e do processo de transformação em assegurar a melhor morfologia no compósito final [18].

Nanocompósitos poliméricos são materiais compostos onde substâncias de dimensões nanométricas (por definição a partícula deve apresentar uma de

suas dimensões inferior a 100 nm) estão dispersas em uma matriz polimérica [1]. À medida que a dimensão das partículas incorporadas na matriz polimérica diminui, a área superficial aumenta juntamente com a área interfacial [2].

As dimensões ultrafinas e a alta energia superficial das nanopartículas dificultam o processamento e sua dispersão na matriz polimérica, formando aglomerados com facilidade. Além disso, partículas metálicas tendem a oxidar. Assim, processos especiais são utilizados no preparo de nanocompósitos. Nanocompósitos polímero/argila têm sido os mais estudados [2]. Entretanto, recentemente, muitos trabalhos têm sido publicados caracterizando nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas de óxidos metálicos ou outros compostos metálicos devido às propriedades únicas que esses podem alcançar [19, 20, 21].

As tecnologias mais difundidas, facilmente realizadas e economicamente viáveis são as preparações baseadas na introdução das nanopartículas diretamente no polímero fundido, a mistura das nanopartículas com polímeros seguida pela fusão e moldagem, a dissolução do polímero e da nanocarga em um mesmo solvente seguido pelo processo de incorporação no estado fundido e a decomposição de sais ou outros compostos metálicos termicamente instáveis no polímero fundido [2]. As tecnologias de extrusão são as preferidas para a produção de nanocompósitos de termoplásticos.

2.3 Modificação superficial de nanopartículas

As dimensões ultrafinas e a alta energia superficial das nanopartículas dificultam a sua dispersão na matriz polimérica formando aglomerados com facilidade. Adicionada a esta característica há o fator químico, uma vez que as nanopartículas apresentam caráter hidrofílico e os polímeros por sua vez possuem caráter hidrofóbico, acarretando com isto uma incompatibilidade e, conseqüentemente, uma pobre interação interfacial. Portanto, normalmente, o nanocompósito ideal é aquele livre de qualquer aglomerado que apresente um ótimo conteúdo de reforço mantendo as características físico-químicas dos conteúdos individuais. Uma maneira de reduzir a baixa interação entre a carga e o polímero é através da modificação da superfície das nanopartículas. Outra

maneira é desenvolver técnicas capazes de melhorar a dispersão e distribuição destas cargas [22].

Os métodos usuais de mistura e obtenção de nanocompósitos, como, por exemplo, a mistura através da fusão do polímero ou por dissolução, dificilmente consegue destruir os aglomerados formados pela carga. No caso dos compósitos formados de micropartículas/polímero, os estudos têm demonstrado que a modificação superficial das micropartículas reduz a interação partícula/partícula e aumenta a interação partícula/polímero. Basicamente o tratamento superficial de cargas inorgânicas consiste na incorporação ou introdução de um componente orgânico no sólido inorgânico, obtidas através das interações físico-químicas entre os dois componentes. A ligação resultante é frequentemente uma mistura de ligações primárias e secundárias. Existem dois tipos de métodos usados para o tratamento superficial: o método físico e o químico. A apropriada modificação superficial das nanopartículas não apenas leva a uma melhor dispersão e compatibilidade com a matriz polimérica, mas também leva à formação de interações físico-químicas com a matriz que podem melhorar o desempenho do compósito visto a interface formada [23].

Método físico: ou tratamento físico, consiste no recobrimento da carga com um surfactante de baixa massa molecular ou um polímero de alta massa molecular. A interação entre a carga e o composto orgânico geralmente ocorre através de ligações secundárias do tipo Van der Waals, pontes de hidrogênio e forças eletrostáticas. O surfactante contém um ou mais grupos polares e uma longa cadeia alifática; a interação do grupo polar na superfície da carga através da interação eletrostática reduz a energia superficial. Um exemplo típico é o tratamento do carbonato de cálcio (CaCO_3) com o ácido esteárico [22].

Outra técnica de tratamento superficial consiste em encapsular a carga inorgânica com um polímero pré-formado ou formado durante a polimerização *in situ*. Assim como o surfactante, o dispersante polimérico possui grupos funcionais, tais como: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^-$ e PO_4^{2-} , os quais auxiliam no ancoramento do dispersante na superfície da carga através da ligação eletrostática. Outro aspecto importante é a solvatação da

partícula pelo polímero como as poliolefinas, poliésteres, poliacrilatos e os poliéteres. A polimerização *in situ* pode gerar um recobrimento mais uniforme [22].

Método químico: semelhante ao método físico, o químico utiliza modificadores contendo grupos reativos. No entanto, as interações químicas são mais efetivas devido ao tipo de ligação formada ser do tipo covalente entre o modificador e a superfície da partícula, o que dificulta a dessorção do modificador. Além disso, um ajuste da interação interfacial em compósitos com nanopartículas pré-tratadas quimicamente pode ser feito mediante a introdução de modificadores contendo grupos reativos que ajudam na formação de ligações químicas entre as cargas e a matriz polimérica [22].

Dentre as técnicas disponíveis, a utilização de agentes de acoplamento, tais como os silanos, os titanatos e os zirconatos, tem sido bastante difundida. Entretanto, uma cobertura uniforme é difícil de ser obtida pelos métodos físico-mecânicos convencionais. Por isso, a enxertia (graftização) de macromoléculas na superfície de partículas inorgânicas tem mostrado algumas vantagens sobre a modificação com surfactantes de baixa massa molecular ou agentes de acoplamento. A enxertia ou graftização pode ser obtida de duas maneiras: (i) no primeiro caso os monômeros são polimerizados a partir de compostos ativos (iniciadores ou comonômeros) covalentemente ligados à superfície inorgânica (“*grafting from*”). Essa técnica possui duas rotas de iniciação: a primeira é a modificação superficial com grupos polimerizáveis, como os silanos, por exemplo (Figura 2.5); a outra é a modificação superficial com grupos iniciadores – a polimerização subsequente pode ser realizada por diferentes mecanismos, tais como, via radicais livres, catiônica, abertura de anel, transferência e aniônica (Figura 2.6); (ii) já no segundo, polímeros previamente formados com grupos finais reativos reagem com grupos funcionais da superfície inorgânica (“*grafting to*”). Esse último processo facilita o controle do peso molecular do polímero graftizado, mas possui mais dificuldade em penetrar nos aglomerados [22].



Figura 2.5 Representação esquemática da enxertia utilizando duplas ligações nas partículas [22].

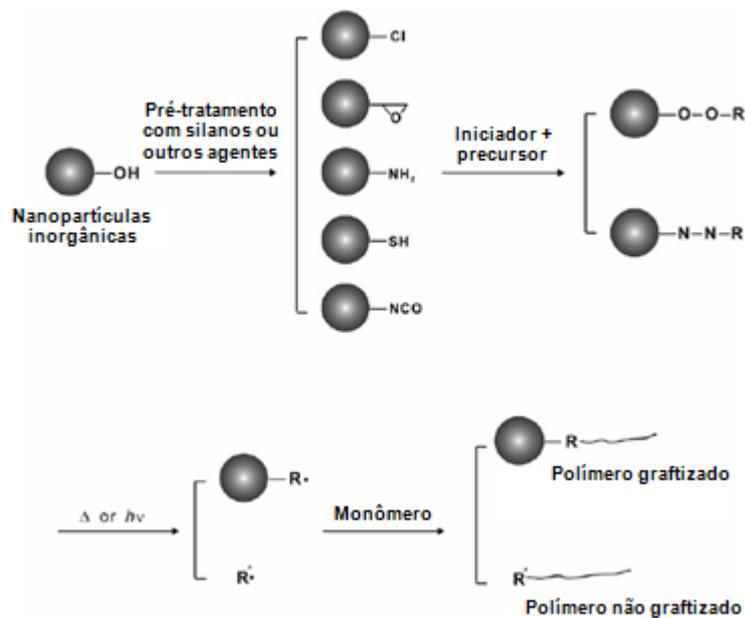


Figura 2.6 Representação esquemática da enxertia utilizando iniciadores nas partículas [22].

Além da grafização química, a polimerização na superfície de nanopartículas também pode ser realizada por radiação gama, a qual tem eficiência superior ao processo químico em homogeneidade, controle e praticidade. Sobre alta radiação de energia, as superfícies internas e externas dos aglomerados são igualmente ativadas. Assim, os surfactantes de baixo peso molecular conseguem reagir mais facilmente [22].

2.4 Processamento de nanocompósitos poliméricos no estado fundido

O método mais tradicional de dispersão de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas é a compostagem a partir do estado fundido. Entretanto, conforme relatado no item anterior, as dimensões ultrafinas e a alta energia superficial das nanopartículas dificultam a sua dispersão na matriz polimérica formando aglomerados com facilidade. De forma geral, os métodos de fabricação de nanocompósitos poliméricos podem ser divididos em quatro. O primeiro é o método de intercalação baseado na esfoliação de silicatos lamelares tais como montmorilonita e mica. O segundo é a polimerização *in situ* na presença das nanocargas. O terceiro processo envolve a formação *in situ* das nanocargas e a polimerização *in situ*. O quarto processo é mistura mecânica direta [24]. O último processo é o mais difundido na dispersão de nanopartículas inorgânicas, pois permite sua ampliação para escala industrial.

A eficiência do processo de mistura direta de polímeros e nanocargas depende da quebra dos aglomerados. Dentro desse processo de mistura direta é possível a divisão em dois diferentes processos de mistura. O primeiro é a mistura do polímero e as cargas, na ausência de solventes, em temperaturas acima da temperatura de fusão do polímero (incorporação no estado fundido). Esse processo será detalhado em seguida. O segundo é a mistura em solução, no qual as nanopartículas são pré-dispersas em uma solução do polímero, seguido pela evaporação do solvente, o que permite que as cargas sejam finamente dispersas na matriz. Devido ao fato de que as forças induzidas na solução carga/polímero são muito menores que as induzidas na mistura mecânica direta no estado fundido, é comum a utilização de uma força externa, tal como ondas de ultrassom e a modificação superficial das partículas nesse processo [10].

No processo de mistura no estado fundido, a tensão de cisalhamento imposta no polímero fundido é a responsável por quebrar os aglomerados. De forma geral, a dispersão de partículas inorgânicas depende fortemente das tensões de cisalhamento internas induzidas pelo arraste viscoso durante o processo de incorporação. Em estudos com negro de fumo [25, 26] foram propostos dois mecanismos para explicar o processo de dispersão dos

aglomerados. O primeiro modelo, chamado de modelo de ruptura [25], diz que a ruptura ocorre ao longo da seção transversal dos aglomerados, seção na qual o número de pontos de contato de cada partícula primária com seus vizinhos é muito pequeno, levando à quebra em duas seções praticamente iguais. No segundo modelo (*“onion peeling” model*) [26] as tensões geradas na superfície dos aglomerados são altas o suficiente para remover as partículas primárias ou um grupo delas (um agregado). Os agregados removidos formam uma nuvem em volta do aglomerado inicial, protegendo-o parcialmente de uma subsequente redução de tamanho. Essa redução pode ocorrer com o deslocamento dessa nuvem. Em ambos os modelos, quando a tensão de cisalhamento se torna maior que algum valor crítico para quebra dos aglomerados, uma ação dispersiva toma parte no interior do polímero fundido.

O valor da tensão de cisalhamento crítica para aglomerados de partículas esféricas pode ser estimado pela seguinte equação de Rumpf [27]:

$$\sigma_f = \frac{9}{8} \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \frac{A_H}{24 \cdot a^2 \cdot d_p} \quad (2.1)$$

onde σ_f é a tensão de cisalhamento crítica (de fratura) do aglomerado de partículas esféricas, ϕ é a porosidade da estrutura, a é a distância entre as superfícies de duas partículas no aglomerado, e d_p e A_H são, respectivamente, o diâmetro primário da partícula e a constante de Hamaker. A equação 2.1 foi derivada com base na força de ligação entre duas partículas formando um aglomerado. De acordo com essa equação, a tensão de fratura de um aglomerado de nanopartículas, σ_f , diminui com o aumento da porosidade da estrutura, ϕ . A relação entre ϕ e σ_f indica que a tensão crítica de um aglomerado pode ser reduzida mediante a alteração do empacotamento das partículas num aglomerado de uma estrutura compacta (densa) para uma estrutura aberta (a Figura 2.7 ilustra esse processo). Por esse motivo, processos de obtenção de nanocompósitos no estado fundido que combinam a mistura direta (cisalhamento mecânico) com a presença de ultrassom têm sido realizados. No trabalho de Suetsugu e Sato [28], concluiu-se que agregados de

nanopartículas de dióxido de titânio poderiam ser fortemente dispersas em polímeros fundidos em curtíssimos tempos (menos de um segundo) utilizando ultrassom. Entretanto, não foram conseguidas dispersões uniformes em larga escala.



Figura 2.7 Ilustração do processo compostagem no estado fundido de nanocompósitos poliméricos. Detalhe para importância da porosidade dos aglomerados no processo de dispersão das cargas na matriz [24].

2.5 Tribologia de polímeros

A tribologia é uma área da engenharia que investiga o desenvolvimento e pesquisa de novos materiais com alto desempenho. Estes materiais são avaliados em relação às interações com superfícies em movimento. Polímeros desempenham um importante papel nessa área da engenharia, não apenas pelo baixo preço e facilidade de processamento, mas também por suas aplicações em diversos componentes, tais como engrenagens, rolamentos, revestimentos para aplicações especiais como tubos, pneus, pastilhas de freios, pisos e muitas outras. Similarmente às propriedades mecânicas, as características tribológicas dos polímeros são fortemente influenciadas pelo efeito da temperatura, da velocidade relativa entre as superfícies em contato, da carga aplicada (força normal) e das condições do ambiente [2]

Os coeficientes de fricção e as taxas de desgastes são dois parâmetros constantemente examinados em tribologia. O desgaste pode levar à geração

de detritos e diminuição da vida útil. Esses parâmetros são quantificados na maioria dos estudos tribológicos. O coeficiente de fricção, μ , é definido como a razão da força que resiste ao deslizamento e a força normal entre as duas superfícies. A forma de medir esta propriedade é através do deslizamento de uma amostra sólida contra uma superfície padrão (chamada de contraface), lisa e plana, de um bloco de material mais rígido e dimensões superiores à amostra, sob pressão constante. Em muitos casos, o acabamento superficial da contraface é um importante fator no desempenho. O chamado filme de transferência pode ser formado através do intertravamento mecânico dos detritos deformados plasticamente, adesão ou ligação química do polímero com a contraface. Estes filmes são críticos no desempenho tribológico e serão descritos posteriormente. Eles reduzem o desgaste protegendo o polímero do contato direto com uma superfície mais dura e áspera e reduzem a fricção promovendo menores taxas de cisalhamento durante o deslizamento relativo entre as superfícies [2].

A força de fricção (atrito) é consequência das interações interfaciais e coesivas na superfície do polímero (*“the two-term model”*) [29]. A Figura 2.8 mostra esquematicamente a dissipação de energia nesse processo.

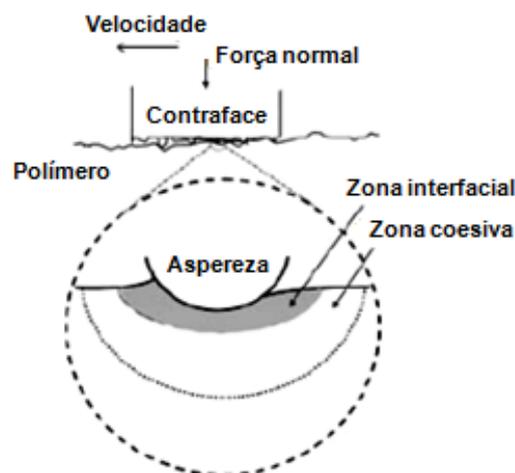


Figura 2.8 *“Two-term model”* de fricção e desgaste. A força total de fricção é dada pela soma das forças requeridas para a dissipação de energia interfacial e coesiva. A distinção entre os processos de desgaste interfacial e coesivo está no grau de deformação da matriz polimérica pela ação da contraface [29].

O atrito interfacial é resultado das interações adesivas (interações químicas) e depende de fatores tais como dureza, estrutura molecular, temperatura de transição vítrea e cristalinidade do polímero, rugosidade da superfície da contraface e das interações químicas/eletrostáticas entre a contraface e o polímero. No desgaste interfacial a energia é dissipada em uma região muito menor da amostra, como se vê também na Figura 2.8, e isto provoca um aumento significativo na região do contato. Neste caso, as propriedades físico-químicas dos materiais devem ser levadas em consideração. No caso de termoplásticos, esse aumento da temperatura além de aumentar a afinidade química pode causar o amolecimento na região do contato mudando assim a condição de contato. O desgaste adesivo e triboquímico, a serem distinguidos na sequência, são classificados como desgaste interfacial [29].

A parte coesiva é resultado das ações das asperezas da contraface na superfície do polímero (interações físicas). A energia requerida para quebra dessa coesão depende principalmente das propriedades em tração do polímero (resistência à tração e deformação na ruptura) e da geometria de contato com a contraface. O desgaste coesivo é caracterizado pela dispersão do trabalho de atrito em um grande volume adjacente a região interfacial. Isso ocorre através da distribuição de tensões decorrentes da carga aplicada ou simplesmente pelo bloqueio geométrico de contatos inter-relacionados. Este tipo de desgaste é regido pelas propriedades mecânicas dos materiais envolvidos. Os mecanismos de desgaste por fadiga e abrasão são classificados como desgaste do tipo coesivo e serão apresentados adiante [29].

Apesar da distinção, não é comum em experimentos normais de deslizamento separar os dois componentes (interfacial e coesivo) e a maioria dos resultados na literatura são apresentados como um efeito combinado desses dois fatores. Tanto a interação interfacial quanto as forças coesivas dependem, ainda, de fatores externos tais como temperatura, velocidade relativa entre as superfícies, entre outros. Acredita-se que para polímeros a adesão (componente molecular) seja preponderante sobre a componente mecânica. Isso é explicado pela geração do filme de transferência na superfície

da contraface. Como resultado, o papel da componente mecânica diminui, mas a contribuição molecular aumenta [2].

A inevitável consequência da fricção é o desgaste. O desgaste de polímeros é um processo complexo e pode seguir vários sistemas de classificação. Dependendo da classificação, o desgaste do polímero contra uma contraface dura pode ser denominado como interfacial, coesivo, abrasivo, adesivo, desgaste químico, etc [29]. A Figura 2.9 apresenta três sistemas.

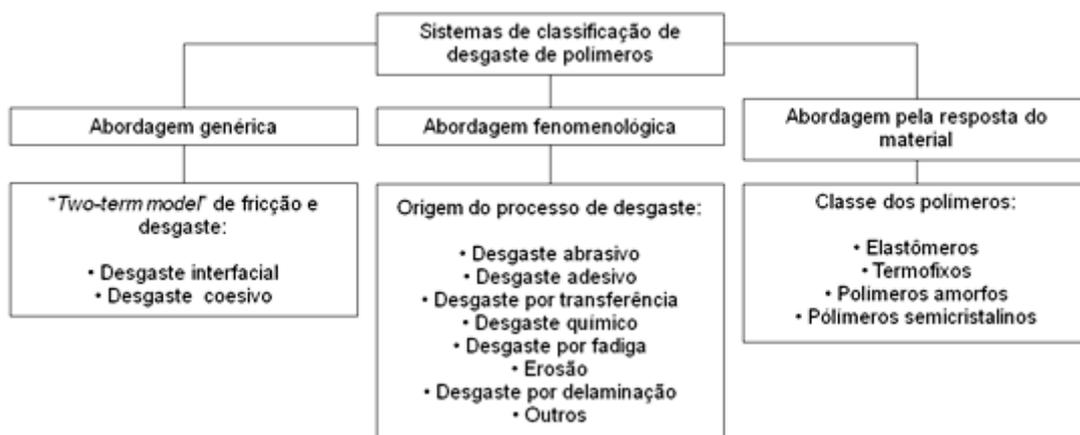


Figura 2.9 Sistemas de classificação de desgaste de polímeros [adaptado de [29]].

A taxa de desgaste, \dot{w} , é definida como o volume de material removido por unidade de carga normal e por unidade de distância de deslizamento, sendo expressa na seguinte unidade: $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. O inverso da taxa de desgaste é normalmente referido como a resistência ao desgaste do material [30].

Assim como na fricção, o desgaste também é fortemente influenciado pelo tipo do polímero. De particular importância, nesse caso, são as propriedades tais como módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação na ruptura, entre outras. Geralmente, alta resistência à tração somada a grande deformação na ruptura promovem boa resistência ao desgaste. Mantidos todos os outros fatores constantes, alguns termoplásticos semicristalinos têm desempenho melhor em resistência ao desgaste que os termofixos e termoplásticos amorfos. Grandes valores de deformação na

ruptura significam que a tensão de cisalhamento imposta no deslizamento pode ter seu efeito reduzido devido à deformação elástica em uma fina camada próxima à interface. Dessa forma, a camada interfacial acomoda quase todo o processo de dissipação de energia e a massa polimérica apresenta mínima deformação ou desgaste. O calor gerado na interface pelo atrito é o principal impedimento à alta vida útil do polímero em desgaste [2].

Os principais mecanismos de desgaste de polímeros e seus compósitos são os de abrasão, adesão, fadiga e desgaste triboquímico [31]. Os mecanismos de desgaste são uma maneira de classificação de como o material é transferido de um corpo para o outro ou para fora do tribossistema. A Figura 2.10 explica esse sistema de classificação.



Figura 2.10 Interações tribológicas em polímeros [32].

O **desgaste por abrasão** (i) é o desgaste coesivo mais importante em se tratando de polímeros. Ele é causado pelas asperezas que agem sobre a superfície da contraface e/ou por partículas duras que se movem sobre a superfície do polímero. A abrasão por deslizamento de partícula ocorre quando a partícula abrasiva é parte constituinte de um dos dois corpos, podendo ser

até uma aspereza superficial. Essas partículas penetram e removem uma camada superficial. No caso da abrasão por rolamento de partícula, o abrasivo pode ser uma partícula de desgaste removida de um dos corpos ou até mesmo um contaminante externo. Este tipo de desgaste ocorre quando a rugosidade é o parâmetro determinante na interação [2].

O desgaste abrasivo é fundamentalmente dependente da dureza dos materiais e da geometria das partículas abrasivas, distância percorrida e a força normal aplicada [33]. As partículas de desgaste neste mecanismo são oriundas do microsulcamento, microcorte e microtrincas. Esses modelos são exemplificados e apresentados na Figura 2.11. No microcorte puro o volume de material removido torna-se fragmentos de desgaste, enquanto que no microsulcamento puro esse material é acomodado fora da trilha de desgaste. No caso de materiais frágeis pode ocorrer a concentração de tensão fazendo com que grandes fragmentos de desgaste sejam produzidos. No entanto, na grande maioria dos casos há uma ação conjunta desses mecanismos [34, 33].

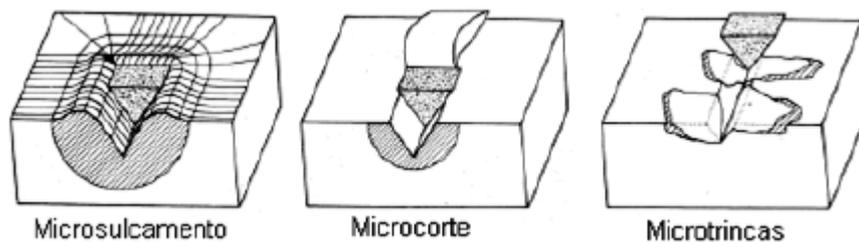


Figura 2.11 Componentes do desgaste abrasivo [adaptado de [34]].

Dasari e colaboradores [35] mostraram diversos modelos para o equacionamento do desgaste abrasivo em materiais poliméricos. No entanto, para os compósitos com matriz polimérica, as relações normalmente utilizadas não apresentaram correlação com os dados experimentais. Na Figura 2.12, podem-se observar algumas micrografias de amostra de PA6 submetidas ao ensaio de pino sobre disco, no qual o desgaste é predominantemente abrasivo.

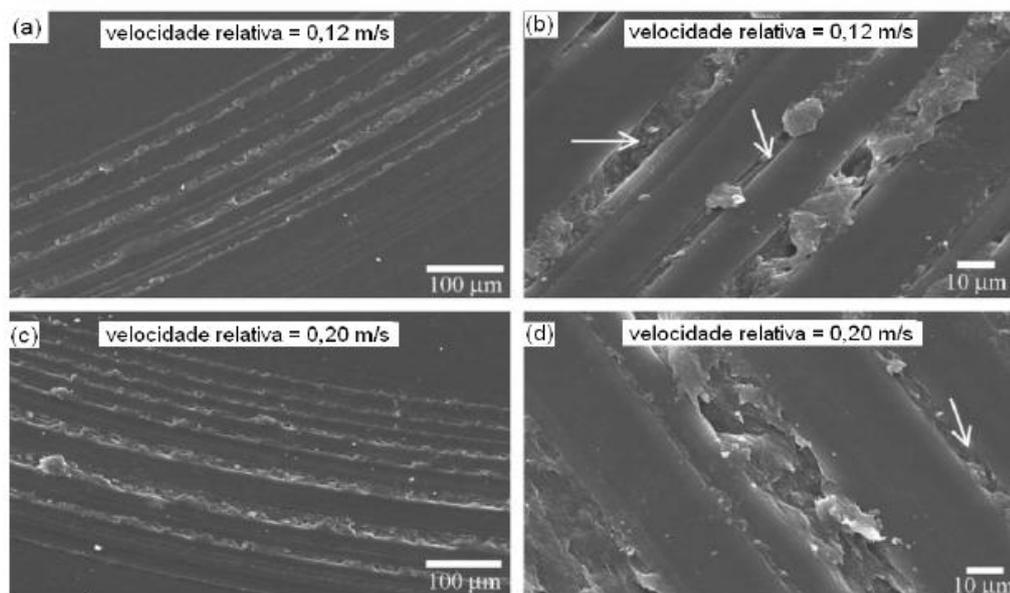


Figura 2.12 Desgaste abrasivo em PA com diferentes velocidades de deslizamento e carga normal de 5N. As setas indicam o material removido por sulcamento [35].

O mecanismo de **desgaste adesivo** (ii) é observado no deslizamento de polímeros sobre uma superfície externa, na qual a resistência das ligações adesivas formadas entre as superfícies excede a resistência do polímero. Como resultado, o polímero falha entre a massa e a camada da superfície. Uma parte do material separado é transferida para a contraface e forma o chamado filme de transferência. Dependendo das características do polímero e as condições de fricção, o fragmento transferido pode ter diferentes formas [2]. Zum Gahr [34] afirma que a adesão é um fenômeno decorrente da atração entre os dois materiais em contato e que a taxa de desgaste é regida pelo desprendimento dos filmes do polímero que aderiram ao contra corpo. No caso de polímeros, quando ocorre, esse fenômeno é gerado pelas forças de Van der Waals e/ou pontes de hidrogênio. A Figura 2.13 ilustra esse mecanismo. O autor também concluiu que fatores como temperatura, velocidade e carga excessiva favorecem a ancoragem mecânica, principal forma de adesão na interface polímero/metal aumentando assim o coeficiente de atrito e o desgaste proveniente deste mecanismo. Na presença de um líquido lubrificante, que previne a interação adesiva, este mecanismo contribui, mas é insignificante

para o desgaste total. A Figura 2.14 apresenta uma micrografia de uma pista de desgaste predominantemente adesivo [33].

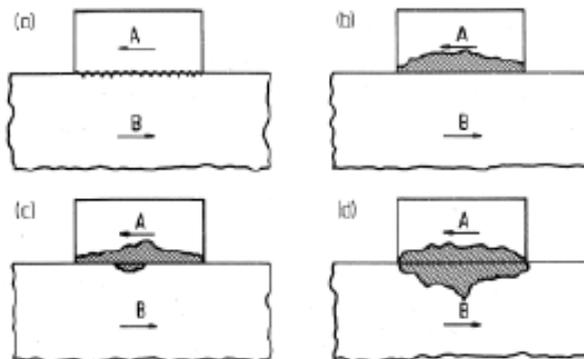


Figura 2.13 Ruptura da junção: (a) na formação da junção; (b) se o material mais mole for A; (c) se os materiais têm durezas próximas; (d) em ambas as partes iguais [34].

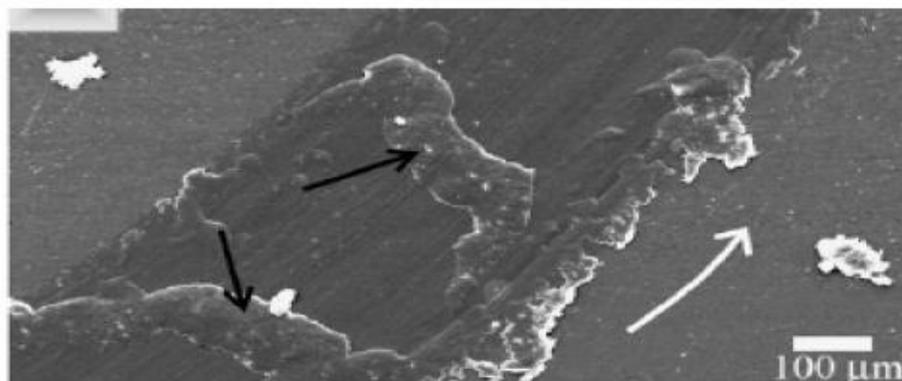


Figura 2.14 Micrografia de uma pista de desgaste predominantemente adesivo. As setas pretas destacam a formação do filme de transferência e a seta branca indica a direção de deslizamento [33].

O **mecanismo de fadiga** (iii) é causado pela propagação de trincas durante a deformação repetida do material. A fadiga resulta em buracos, geração de trincas e delaminação. Os detritos do desgaste são formados como resultado da propagação e inserção de pequenas trincas superficiais que são orientadas perpendicularmente à direção de deslizamento. Na Figura 2.15 observa-se uma micrografia de um desgaste por fadiga em uma amostra de

epóxi ensaiada contra uma esfera de nitreto de silício, com velocidade de 0,1m/s, carga normal de 5N e uma distância percorrida de 500 metros [36]. Deve-se ressaltar que nenhum dos mecanismos acima relatados pode ocorrer sem a participação de outros [2].

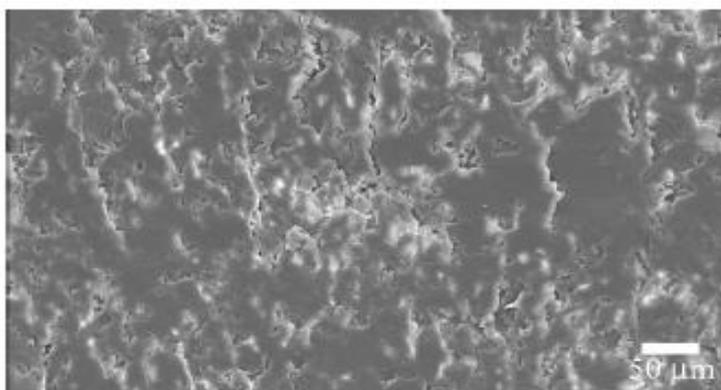


Figura 2.15 Micrografia ilustrando o desgaste por fadiga [36].

Por fim, o **desgaste triboquímico** (iv) pode ser caracterizado pela fricção entre dois corpos cujas superfícies reagem dentro do tribossistema. Esse mecanismo depende da oxidação e interação química entre os pares envolvidos. Em situações onde o atrito ocorre entre polímero e metal, pode haver a geração de radicais devido ao rompimento da cadeia principal. Estes radicais podem gerar peróxidos pela reação com o oxigênio presente e conseqüentemente há o surgimento de compostos organometálicos. Caso os fragmentos de desgaste produzidos neste mecanismo não forem eliminados, eles aumentarão a pressão no contato [34].

Materiais poliméricos apresentam excelente desempenho tribológico nas áreas de engenharia de forma geral, mas, destes, apenas alguns polímeros satisfazem a maioria das exigências tribológicas (em geral o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e alguns tipos de poliamida). No entanto, materiais poliméricos na forma de compósitos e materiais híbridos geralmente apresentam vantagens sobre os demais materiais como, por exemplo, metais e cerâmicas. Portanto, de acordo com esses efeitos e para um melhor controle das respostas, os polímeros são modificados através da adição de cargas adequadas para uma aplicação específica.

2.6 Tribologia de nanocompósitos poliméricos

O uso de nanopartículas em matrizes poliméricas com a finalidade de melhorar o desempenho tribológico teve seu início em meados da década de 90. Em muitos casos os nanocompósitos apresentam melhorias em suas propriedades tribológicas e mecânicas quando uma boa compatibilidade entre matriz polimérica e carga (neste caso referindo-se às nanopartículas ou nanofibras) ocorre, comparadas aos compósitos tradicionais bem como às suas matrizes originais. A explicação para o comportamento destes nanocompósitos está relacionada com a elevada superfície de contato que favorece a interação entre as duas fases melhorando as propriedades de resistência, sendo exemplificados com resultados encontrados na literatura que demonstram melhoria nas propriedades em função do tamanho de partículas incorporado [2, 30, 37]. A Figura 2.16 apresenta um esquema das variáveis que influenciam o desempenho tribológico de materiais compósitos [37].

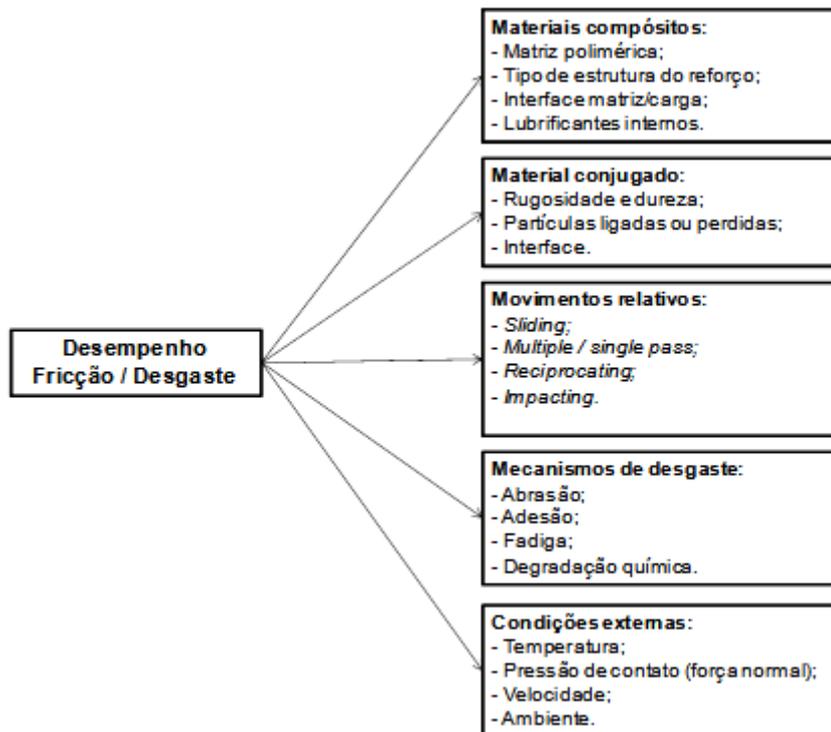


Figura 2.16 Áreas de Influência no desempenho tribológico de materiais compósitos poliméricos [adaptado de [37]].

É preciso ter em mente que um material compósito otimizado para apresentar excelente desempenho em desgaste por deslizamento contra superfícies metálicas, por exemplo, pode não se comportar bem o suficiente contra uma lixa. Portanto, nem sempre um bom desempenho em um determinado tipo de teste indica um bom desempenho no outro. Isto porque a resistência ao desgaste não é simplesmente uma propriedade intrínseca do material, mas depende fortemente da forma em que ocorre o contato entre as superfícies. Assim, o tipo de ensaio ao qual o material é submetido deve simular com certa precisão a solicitação ao qual o material é submetido em situações reais de desgaste.

A incorporação de micropartículas rígidas e de fibras, as quais são geralmente usadas como reforços em polímeros, apresentam como características a diminuição do desgaste entre as fases. Nos dias atuais a disponibilidade de nanopartículas no mercado tem mostrado seu potencial de redução do desgaste em muitos polímeros, característica esta responsável por outros eventos que são problemáticos ao bom desempenho do material. Outra vantagem de se utilizar estas nanopartículas reside na quantidade a ser adicionada no nanocompósito, geralmente inferiores a 5% em volume quando comparada com os compósitos tradicionais. As nanopartículas devido às suas especificidades proporcionam uma maior densidade de partículas e uma área superficial interfacial maior. Como consequência as nanopartículas apresentam um potencial maior de modificar as propriedades da matriz assim como suas propriedades tribológicas com uma menor quantidade de reforço [2]. No esquema apresentado na Figura 2.17 é nítida a diferença no número de partículas e conseqüentemente no aumento da área superficial de contato quando se muda da dimensão micrométrica para a nanométrica.

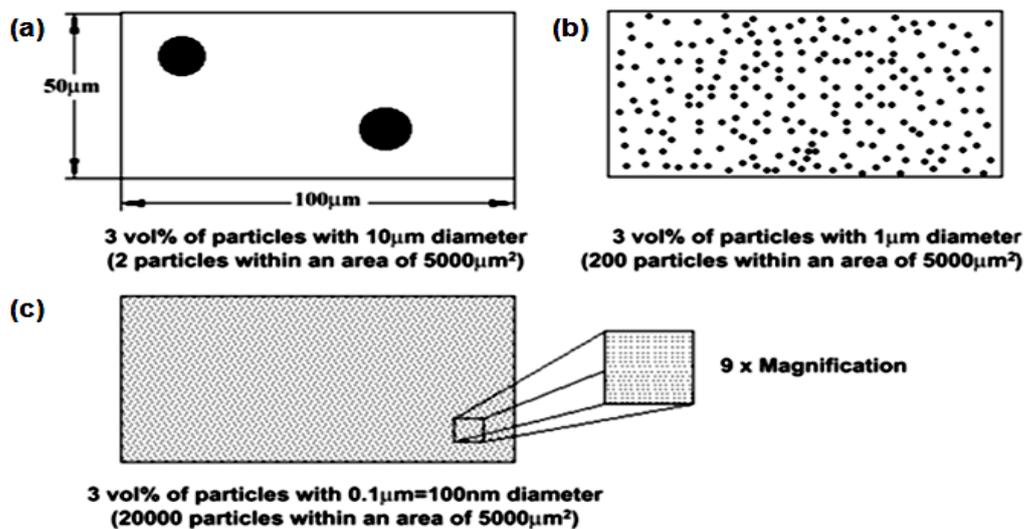


Figura 2.17 Aparência microestrutural de compósitos típicos (a) particulados, (b) particulados finos e (c) nanoparticulados [38].

Existem dois principais tipos de nanocompósitos poliméricos que vêm sendo estudados para melhoria no desempenho tribológico. O primeiro é a incorporação de nanopartículas cerâmicas (principalmente óxidos metálicos) com o intuito de aumentar a capacidade de carga e resistência ao desgaste do material contra outra superfície. Exemplos desse tipo de sistema incluem a incorporação de SiO₂, SiC, TiO₂, Al₂O₃, entre outros, em matrizes como epoxy, PEEK (poli-éter-éter-cetona), PTFE (politetrafluoroetileno) e PPS (poli-sulfeto de p-fenileno). A taxa de desgaste específica desses nanocompósitos tem sido 10 a 100 vezes menor que a da matriz pura quando a quantidade ótima de partícula é incorporada. A quantidade ótima depende da composição do sistema. Para o PTFE essa é alta, pois as partículas são responsáveis pelo aumento da resistência mecânica enquanto que o PTFE promove a redução do coeficiente de fricção. Para outros polímeros, tais como PEEK, epoxy e PPS, o principal papel das nanopartículas é aumentar a capacidade de carga do material e assim aumentar a área de contato real, fazendo com que o nanocompósito seja submetido a uma menor tensão. A presença das partículas na matriz, em alguns casos, também aumenta a tenacidade de forma que o sistema seja menos propenso ao desgaste por fadiga sub-superfície ou abrasão. O segundo tipo de sistema é a incorporação de nanotubos de carbono

(CNTs) [38]. Para ambos os tipos de sistema, o processamento tem significativa importância nas propriedades finais. O tratamento superficial das nanopartículas pode otimizar a ligação e a dispersão/distribuição das mesmas na matriz, melhorando as propriedades do nanocompósito.

A literatura ainda relata que o ganho em resistência ao desgaste de nanocompósitos pode estar relacionado ao aumento na condutividade térmica [2]. A alta condutividade térmica facilita a transferência do calor gerado na interface e conseqüentemente leva a um menor aumento de temperatura. É claro que nem todas as cargas são benéficas ao desempenho tribológico dos compósitos. A resistência ao desgaste aumenta quando na interação ocorre a decomposição e geração de produtos que aumentam a ligação entre o filme de transferência e a contraface. Entretanto, outras cargas podem gerar mais descontinuidades no material, diminuindo sua resistência ao desgaste. Ainda não é muito claro se as nanopartículas podem, também, mudar as propriedades do filme de transferência (no caso de deslizamento contra partes metálicas). Alguns autores relatam que a presença dessas torna o filme fino e tenaz [2]. Essas interações químicas e mecânicas do filme de transferência são muito complicadas e ainda alvos de muitos estudos [38].

Portanto, a tribologia é uma área de ciência inerentemente complexa e sem uma lei que rege o comportamento de desgaste e fricção. Conforme apresentado, o estado da arte da tribologia de nanocompósitos inclui muitas descrições qualitativas de importantes parâmetros, tais como a dispersão das partículas, as propriedades da massa polimérica, as morfologias dos detritos, a adesão do filme de transferência, composição e reações químicas. Isso leva à difícil interpretação dos resultados [2, 30].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tribologia de nanocompósitos poliméricos

Visando aperfeiçoar a resistência ao desgaste, a literatura apresenta muitos estudos de incorporação de nanopartículas cerâmicas, tais como TiO_2 , ZrO_2 , SiC , compostos de cobre (CuO , CuS , CuF_2) em matrizes poliméricas de PEEK [39], poliamida (PA) [40, 41, 42, 43], PTFE [44], entre outros. A melhoria na resistência ao desgaste foi atribuída à melhoria nas propriedades mecânicas (aumento do módulo elástico e dureza) e químicas (melhor adesão entre o filme de transferência e a contraface). Algumas partículas levaram a um aumento na resistência ao desgaste enquanto que outras deterioraram essa propriedade devido à formação de descontinuidades na superfície polimérica. A taxa de desgaste e o coeficiente de fricção em função da concentração de distintas cargas em matrizes poliméricas em micro e nanocompósitos são apresentadas na Figura 3.1 [30].

A incorporação de cargas em matrizes poliméricas tem por finalidade reduzir o desgaste com o mínimo de adição possível. Os microcompósitos requerem cerca de 10% de carga para uma redução de 10 vezes na taxa de desgaste. Já os nanocompósitos tem um amplo espectro de propriedades. As matrizes de PEEK, PPS e PET tem comportamento similar com redução superior a 10 vezes em suas composições ótimas, que ocorrem entre 0,7 e 4%. Em concentrações superiores à ótima, várias composições têm a taxa de desgaste reduzida comparada à matriz pura. Isso é mais facilmente visualizado na Figura 3.2, em que a taxa de desgaste normalizada (razão entre a taxa de desgaste do compósito pela taxa da matriz pura) é apresentada. Estes compósitos exemplificam o objetivo da tribologia de nanocompósitos: altas reduções na taxa de desgaste com pouca quantidade de carga. As melhorias na resistência ao desgaste foram atribuídas à melhoria nas propriedades mecânicas e à qualidade dos filmes de transferência. Esses filmes foram qualitativamente descritos como finos, tenazes e bem aderidos à contraface, provendo a diminuição no coeficiente de fricção. O importante papel desses filmes é consenso entre os autores, mas as medidas quantitativas ainda são

deficientes. A qualidade desse filme depende da natureza dos detritos do desgaste. Geralmente detritos finos acompanham baixas taxas de desgaste. A morfologia desses detritos é geralmente utilizada para inferir os mecanismos de desgastes [30].

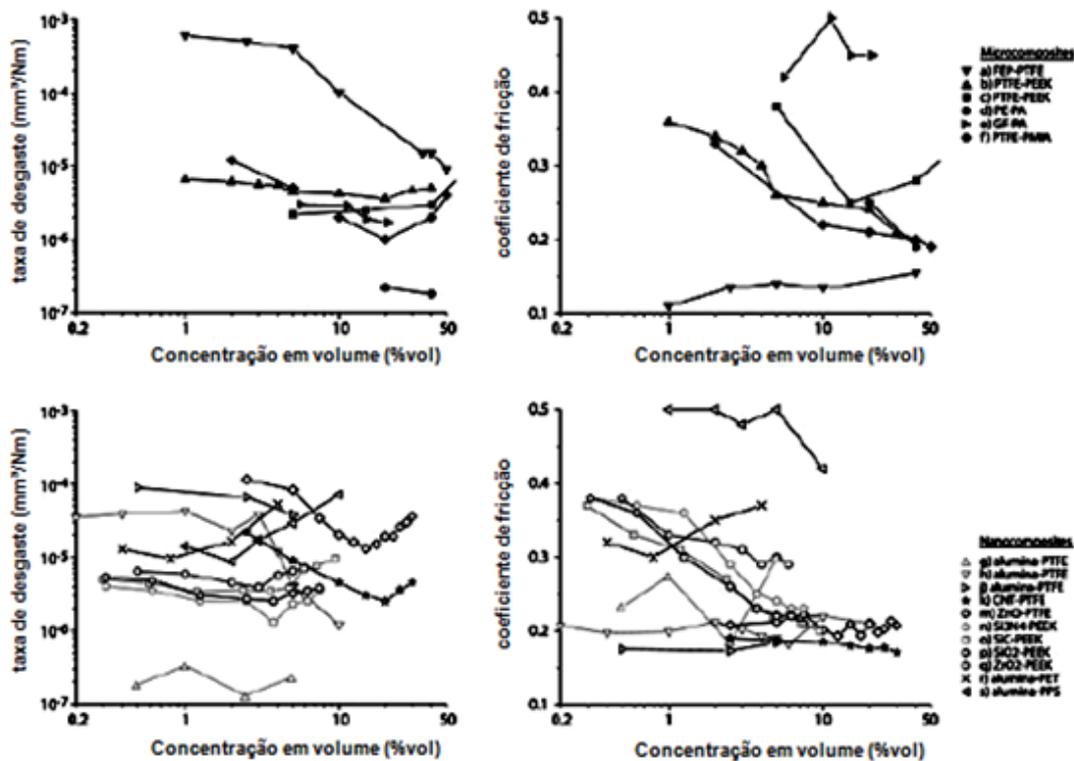


Figura 3.1 Comportamento tribológico de micro e nanocompósitos poliméricos da literatura. Esquerda: taxa de desgaste versus concentração em volume. Direita: coeficiente de fricção versus concentração em volume. Superior: microcompósitos. Inferior: nanocompósitos [30].

Rong e seus colaboradores [38] demonstraram a importância da dispersão de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) nas propriedades de resistência ao desgaste por deslizamento na resina epóxi. O dióxido de titânio é um sólido cristalino incolor encontrado na natureza em três formas cristalinas fundamentais: como rutilo, anatase e brookite (bruquita). Apenas as duas primeiras são comercialmente produzidas e amplamente utilizadas na indústria de tintas, corantes alimentares e protetores solar. A estrutura no formato de rutilo é a termodinamicamente mais estável do composto TiO_2 em condições

normais. A forma anatase é conhecida como metaestável, ou seja, sua conversão para rutilo atinge uma velocidade mensurável somente em temperaturas superiores a 900°C [45].

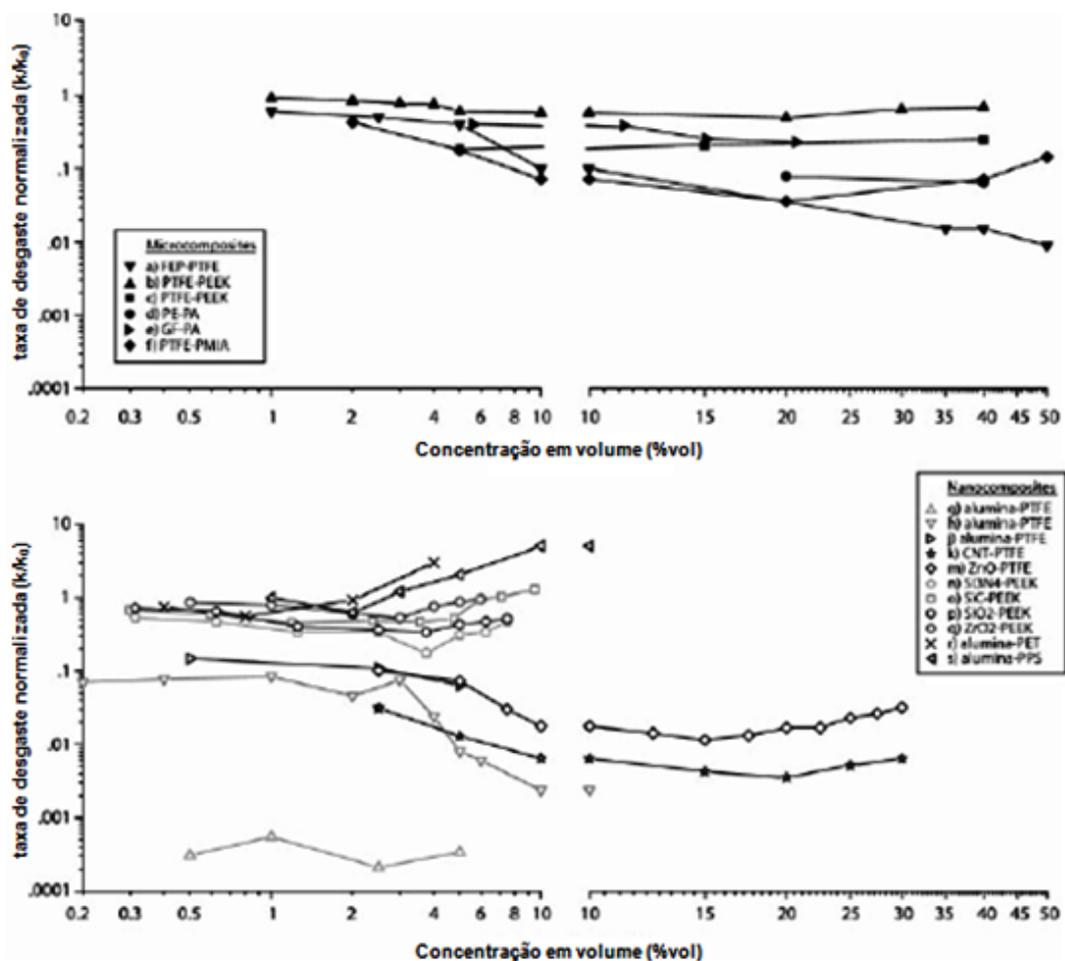


Figura 3.2 Taxa de desgaste normalizada em função da concentração volumétrica de distintas cargas em diferentes matrizes poliméricas [30].

Os resultados do estudo de Rong e seus colaboradores [38] demonstraram que o TiO_2 aumenta significativamente a resistência ao desgaste da matriz e segue tendência oposta à encontrada para compósitos de TiO_2 de dimensões micrométricas, conforme mostra a Figura 3.3, e quanto melhor o estado de dispersão melhor a resistência ao desgaste da matriz

polimérica. Um compósito otimizado é função do estado de dispersão e quantidade de carga utilizada.

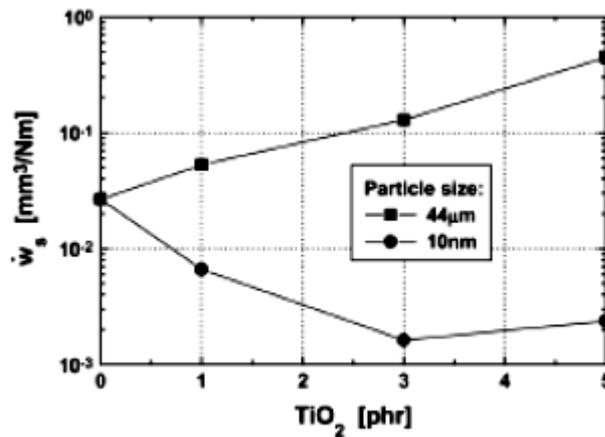


Figura 3.3 Comparação entre a resistência à abrasão (mediante acompanhamento da taxa de desgaste) de compósitos de matriz epóxi com TiO₂ com diferentes tamanhos de partícula: 44 μm e 10 nm [38].

Compósitos híbridos foram desenvolvidos por Wetzel e seus colaboradores [46] e a resistência ao impacto e ao desgaste (teste “*block on ring*”) de matriz epóxi com partículas nanométricas de TiO₂ e micrométricas de CaSiO₃ foram avaliadas. Para os compósitos carregados apenas com as partículas nanométricas, aquele contendo 4%vol. foi o que apresentou o melhor desempenho considerando rigidez, tenacidade e taxa de desgaste. Este compósito foi utilizado então como matriz para as micropartículas de CaSiO₃. Os resultados mostraram um aumento adicional na resistência ao desgaste e na rigidez conforme pode ser verificado na Figura 3.4, enquanto que a resistência ao impacto (tenacidade) diminuiu. A incorporação de nanopartículas como reforço demonstra que o aumento em sua quantidade atua até um determinado ponto, a partir do qual ocorre uma inversão no comportamento da propriedade avaliada. Este ponto de inversão é notório no caso do gráfico da taxa de desgaste em função do volume de TiO₂ adicionado. No caso da carga contendo nanopartículas de TiO₂ mais micropartículas de CaSiO₃, uma maneira

de explicar sua maior taxa de desgaste pode ser pela presença de aglomerados formados, sendo responsável pelo maior volume de material excluído.

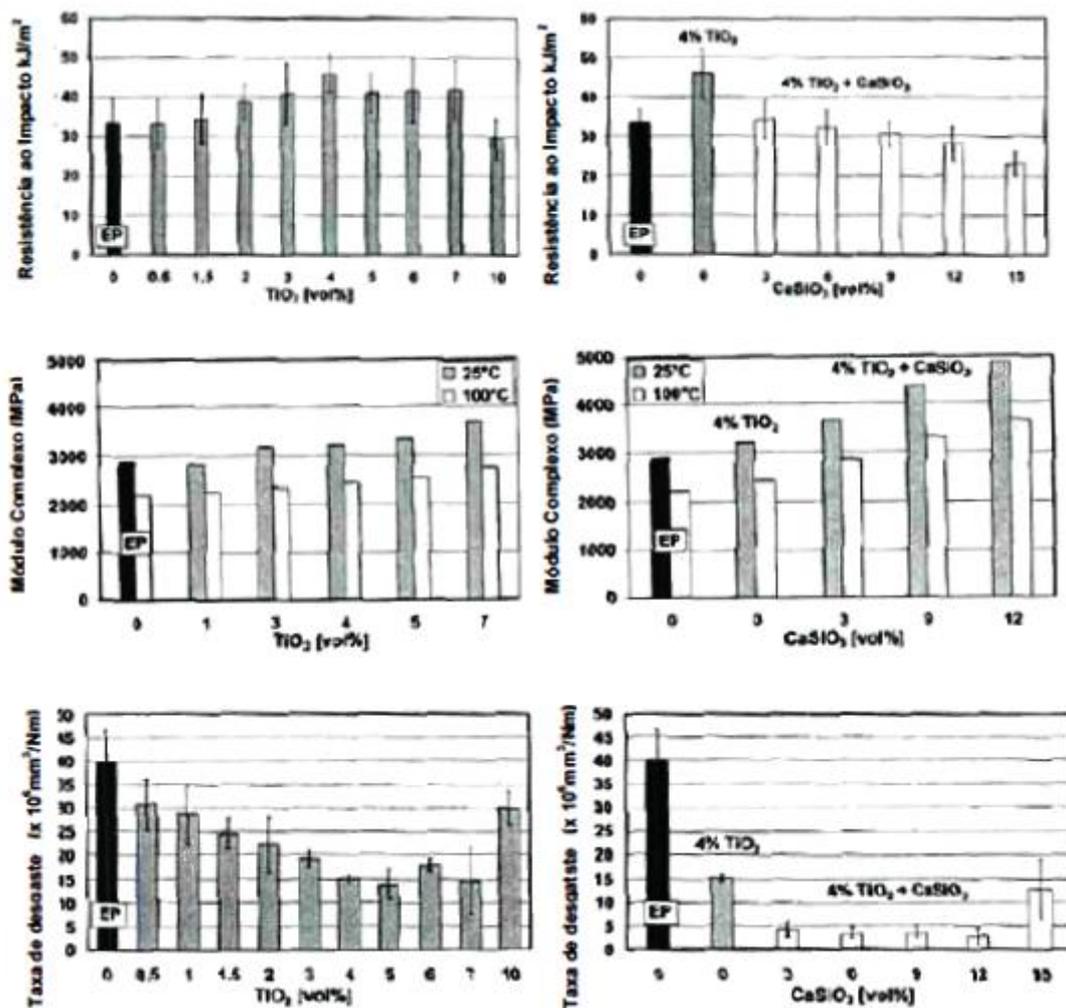


Figura 3.4 Resistência ao impacto, módulo complexo (rigidez) e taxa de desgaste de compósitos de matriz epóxi contendo nanopartículas de TiO_2 (à esquerda) e com 4%vol de TiO_2 + micropartículas de CaSiO_3 (à direita) [46].

3.2 Modificação superficial de nanopartículas

As propriedades tribológicas de nanocompósitos de SiO₂ (sílica) em resina epóxi foram avaliadas por Zhang e seus colaboradores [47] e foi observado um aumento da resistência ao desgaste, resistência ao risco e diminuição do coeficiente de fricção da matriz contendo em torno de 2% de sílica. Os nanocompósitos compatibilizados com SiO₂-g-PAAM (sílica grafitizada com poliacrilamida) apresentaram melhor desempenho. A Figura 3.5 apresenta a diminuição do coeficiente de fricção (μ) e da taxa de desgaste (\dot{w}) com a adição de 2,17% de sílica nanométrica, com e sem compatibilizante, sob cargas diferentes de teste. Observa-se que com o aumento da carga de ensaio, uma diminuição da taxa de desgaste ocorre, indicando uma provável mudança de mecanismo de desgaste.

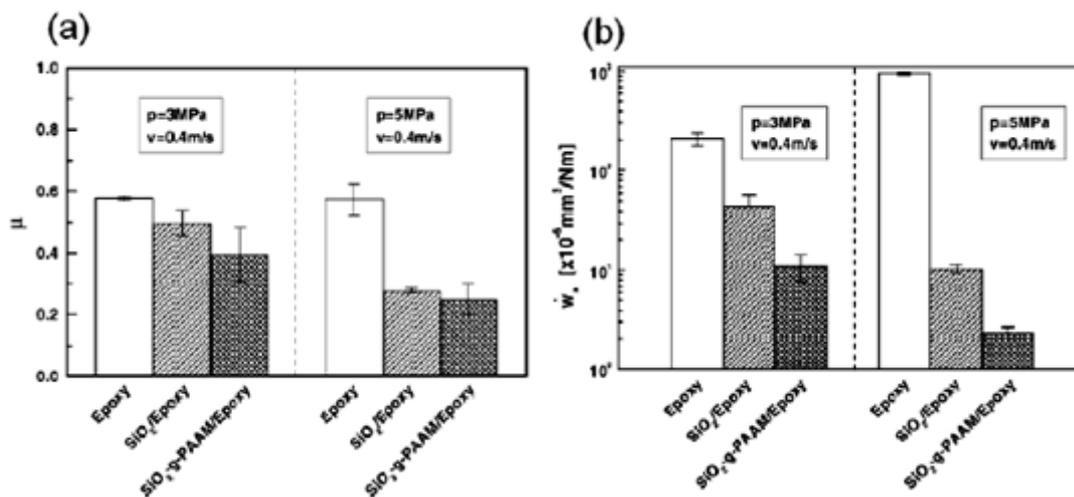


Figura 3.5 Coeficiente de fricção, μ , (a) e taxa de desgaste específica, (\dot{w}_s), (b) de nanocompósitos de matriz epóxi contendo 2,17% de sílica nanométrica [47].

Barna e seus colaboradores [48] sugeriram uma rota utilizando o 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) para a modificação de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂). Quando o silano é adicionado à dispersão de óxido/metil-isobutil-cetona (MIBK), primeiramente, os grupos metóxi (-O-CH₃) são hidrolisados e se ligam aos grupos hidroxilas (-OH) da

superfície das partículas, conforme ilustra a Figura 3.6. Os silanos hidrolisados também podem reagir com outros silanos, formando os siloxanos (SiOSi), que ficam dispersos na solução. Somente os organosilanos ligados covalentemente à superfície da partícula promovem a interação com a matriz polimérica. Essas interações podem ser físicas ou químicas, dependendo da natureza da matriz.

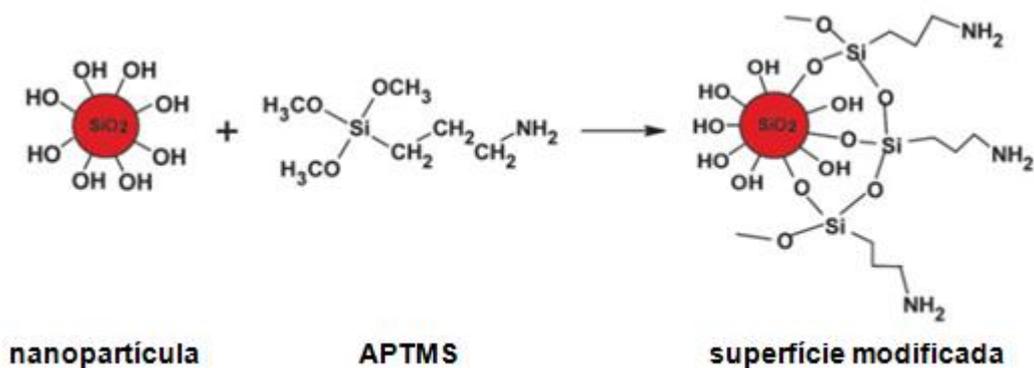


Figura 3.6 Esquema idealizado do mecanismo de formação da superfície modificada da sílica com o APTMS [48].

Os alcoxi-silanos são capazes de formar estruturas mono(T1)-, bi(T2)- e tri(T3)-dentadas com a superfície da partícula. Análise no estado sólido de ^{29}Si CP MAS RMN (ressonância magnética nuclear) é um método adequado para mostrar o tipo das ligações na superfície dos óxidos [49]. No caso da rota proposta por Barna e seus colaboradores [48] foi observada a formação de estruturas mono, bi e tridentadas de silano para os três tipos de óxidos estudados. No entanto, na sílica e na alumina também foi observada uma estrutura com formato de “concha” protetora da nanopartícula constituída pelas moléculas de silano, conforme modelo apresentado na Figura 3.7 (b). Este tipo de estrutura aparece em maior quantidade em comparação a estrutura em monocamada apresentada na Figura 3.7 (a).

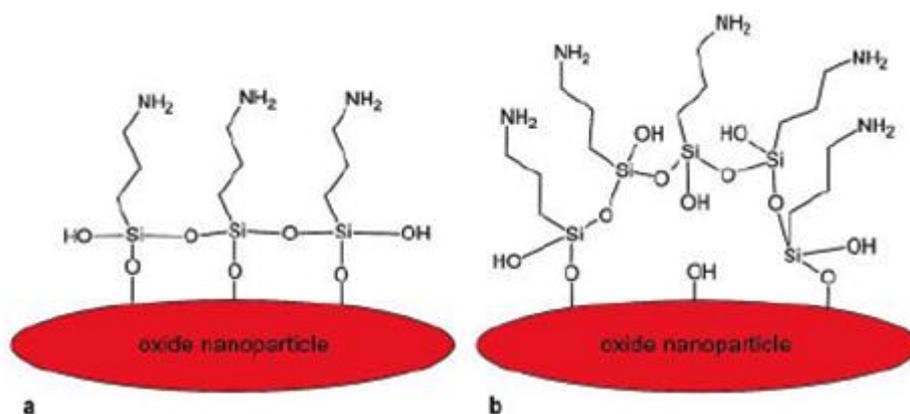


Figura 3.7 Possíveis estruturas formadas pelas moléculas de silanos na superfície da nanopartícula: (a) monoestrutura e (b) estrutura no formato de concha em 3D [48].

Estudos semelhantes foram conduzidos por Sabzi e seus colaboradores [50]. Eles investigaram o efeito modificação superficial de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) com diferentes concentrações de 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) e a caracterização de seus nanocompósitos com matriz de poliuretano. A graftização do APTMS na superfície das nanopartículas foi avaliada via espectroscopia no infra-vermelho (FTIR). A banda de absorção na região de 928cm^{-1} , característica da ligação Ti-O-Si , confirmou a reação de condensação entre os grupos metóxi do APTMS e os grupos hidroxilas da superfície das partículas do TiO_2 , já que os APTMS residual (não reagido) foi removido pela extração com etanol. A quantidade ótima de APTMS para graftização das nanopartículas foi investigada via análise termogravimétrica (TG). Os autores concluíram que, para a faixa de tamanho de partículas estudada, o fator limitante para a concentração ótima é o impedimento estérico.

Ainda nesses estudos [50], as propriedades dos compósitos de poliuretano/dióxido de titânio foram estudadas em quatro diferentes composições: UT-1 (1%wt TiO_2 sem tratamento), TT-1, TT-2 e TT-3 contendo 1, 2 e 3%wt de partículas modificadas superficialmente, respectivamente. O impacto nas propriedades mecânicas em tração está ilustrado na Figura 3.8. Observou-se um contínuo aumento no módulo elástico e na resistência à

tração com a incorporação do dióxido de titânio. Esse aumento foi ainda mais pronunciado com a modificação superficial das nanopartículas, resultado da melhor dispersão quando comparado com as não modificadas.

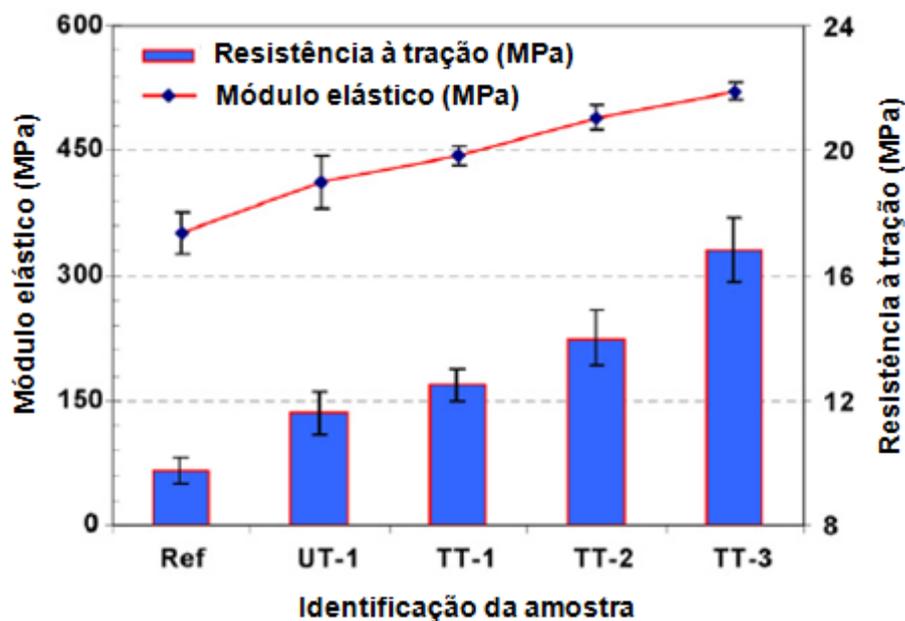


Figura 3.8 Módulo elástico e resistência à tração dos filmes dos nanocompósitos PU/TiO₂ em função da quantidade de nanopartículas. Ref – filme de PU / UT-1 contém 1%wt de TiO₂ sem tratamento superficial / TT-1, TT-2 e TT-3 contém 1, 2 e 3% de TiO₂ modificado, respectivamente [50].

Os autores [50] ainda avaliaram as propriedades termo-mecânicas dos compósitos. Os resultados da análise térmico-dinâmico-mecânica (DMTA) estão ilustrados na Figura 3.9. Foi observado que a adição das nanopartículas de dióxido de titânio na matriz de poliuretano aumenta o módulo de armazenamento (E') em ambas as regiões (vítrea e acima da T_g). Esse aumento é mais pronunciado na região borrachosa (acima de T_g) e para os compósitos cujas nanopartículas foram modificadas superficialmente. Isso confirma a melhor dispersão das partículas nessa condição. Na Figura 3.9 (b), a temperatura de transição vítrea (T_g), determinada pela posição do pico da tangente de delta (tan delta ou tanδ), aumenta com o aumento da quantidade de nanopartículas de dióxido de titânio tratadas superficialmente,

provavelmente devido ao aumento na interação partícula-matriz, melhor dispersão e menor tendência à formação de aglomerados devido ao tratamento superficial. Os autores ainda investigaram o efeito das partículas de dióxido de titânio na proteção ultravioleta (UV) dos filmes. Os resultados desse trabalho mostram que o tratamento superficial das nanopartículas de TiO_2 com APTMS levaram a melhor dispersão, aumento nas propriedades mecânicas e proteção UV de filmes de poliuretano [50].

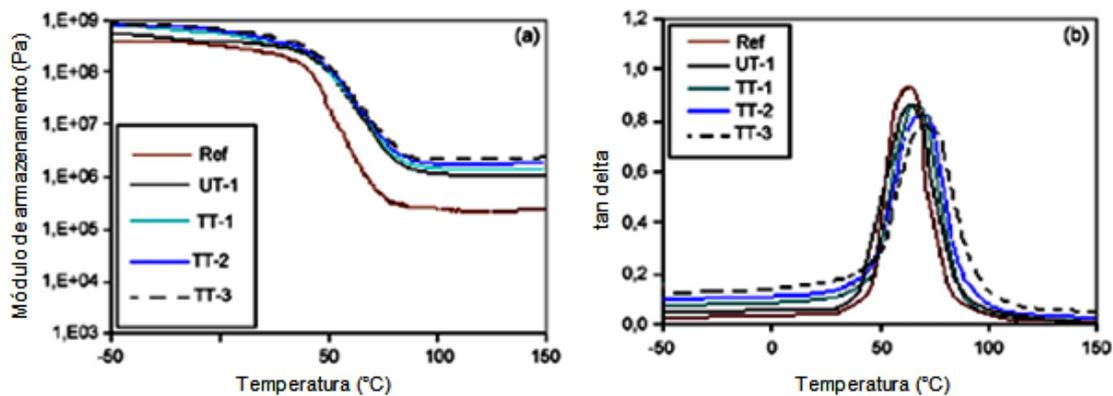


Figura 3.9 Dependência da temperatura do (a) módulo de armazenamento e (b) fator de perda dos filmes de PU em função da quantidade de nanopartículas de dióxido de titânio. Ref – filme de PU / UT-1 contém 1%wt de TiO_2 sem tratamento superficial / TT-1, TT-2 e TT-3 contém 1, 2 e 3% de TiO_2 modificado, respectivamente [50].

3.3 Poliamida 11 (PA11) e seus nanocompósitos

Rajest, Bijwe and Tewari [51] estudaram o desempenho de desgaste por abrasão de várias poliamidas, pelo fato que esse grupo pertence a uma grande classe de polímeros com características tribológicas utilizado em quase todos os tipos de situações de desgaste. É estabelecido para as poliamidas que a razão entre os grupos metilênicos por grupos aminas (CH_2/CONH) controla as propriedades físicas e mecânicas destes polímeros e esta mesma relação foi utilizada para examinar o desempenho tribológico das diferentes poliamidas. Os estudos de desgaste por abrasão foram realizados em uma única passagem da amostra do polímero contra a superfície de carbeto de silício

(SiC) sob diferentes condições como, por exemplo, distintas velocidades e pressões da amostra. Os resultados obtidos de uma forma geral do desempenho das poliamidas por desgaste foram os seguintes: PEA (poli-éter-amida) > PA6,6 > PA6 \cong PA11 > PA12 (grau de média viscosidade) > PA12 (polímero contendo agente nucleante) > PA6,6/6,10 > PA6,12 >> PA4,6 >>> PA aromática (PA amorfa). A partir deste estudo foi concluído que a taxa específica de desgaste apresentou uma boa correlação com as várias propriedades mecânicas, tais como a ductilidade, tensão por início da rachadura, energia da superfície fraturada, módulo sob tensão, entre outras.

Já no trabalho de Lao e colaboradores [52], a alumina com dimensões nanométricas foi adicionada à matriz de PA 11, e suas propriedades térmicas, mecânicas e de flamabilidade foram analisadas e comparadas à resina original com o intuito de buscar novos mercados de aplicação para estas resinas. Com este propósito, foram avaliadas aluminas com diferentes compostos orgânicos usados no tratamento superficial das partículas, e em três concentrações específicas (2,5; 5,0 e 7,4 % em peso). Os dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstraram uma boa dispersão das nanopartículas no interior da matriz de PA11, sendo observada uma melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos para todas as concentrações avaliadas, um incremento da ordem de 45% superior a matriz original, principalmente para a menor concentração de alumina (2,5%). Em termos de flamabilidade os resultados não foram considerados bons para as amostras obtidas, conforme a norma UL-94.

Nanocompósitos utilizando matrizes de poliamida 11 e 12 (PA11 e PA12), e contendo de 0 à 6,6 % em peso da argila montmorilonita modificada com o composto quaternário de cloroalquilamônio, foram comparados com o nanocompósito de poliamida 6 (PA6) em termos de suas propriedades mecânicas, e os resultados foram discutidos tendo como base o efeito da unidade repetitiva da poliamida. Os autores observaram neste trabalho que a PA6 apresentou uma melhor esfoliação, principalmente a baixas concentrações em comparação a PA11 e PA12. O aumento no número de unidades metilênicas na unidade repetitiva seria o responsável por este efeito, sendo

também responsável pelo maior módulo da PA6 em comparação a PA11 e 12, conforme ilustra a Figura 3.10 (a). O aumento no conteúdo de argila levou a redução na ductilidade, sendo menor para a PA11 e 12, conforme ilustra a Figura 3.10 (b) [53].

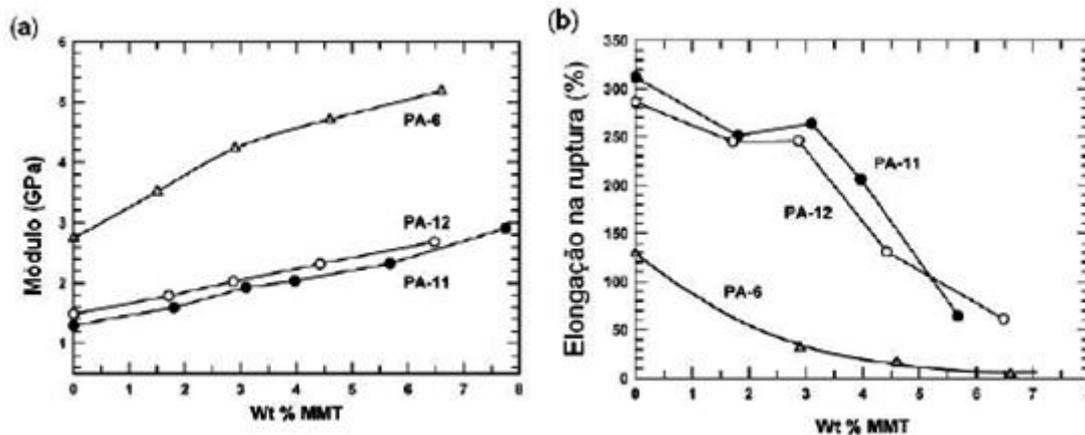


Figura 3.10 Efeito do conteúdo de argila (MMT) nas diferentes matrizes de poliamida no (a) módulo e (b) na elongação na ruptura [53].

Em outro trabalho [54], as estabilidades térmicas da PA11 e PA12 foram avaliadas em função da adição de pequenas quantidades de nanoargilas, nanotubos de carbono e nanosílicas, além de um aditivo intumescente. Os nanocompósitos contendo o aditivo mais as nanopartículas (argila e sílica) apresentaram maior temperatura de degradação em comparação com os compósitos contendo apenas o aditivo anti-chamas. A incorporação dos nanotubos de carbono não mostrou muita eficiência nesta propriedade em comparação a demais nanopartículas.

Outros autores [20, 21] também relataram o papel favorável da incorporação de compostos metálicos, tais como TiO_2 , ZrO , CuO , CuS e CuF_2 em aumentar a resistência ao desgaste de poliamidas alifáticas. Relatos na literatura mostram que nanopartículas de CuO , CuS , CaF_2 , SnS_2 e PbTe parecem reduzir efetivamente a taxa de desgaste da poliamida 11, enquanto que nanopartículas de ZnF_2 , ZnS e PbS tendem a aumentá-la. Isso porque as nanopartículas influenciam de forma distinta a criação dos filmes de transferência e a interação com a contraface e a superfície do polímero.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho:

- A resina de poliamida 11 (PA11) foi adquirida junto à empresa Arkema (grade comercial linha Rilsan Besno P40 TLX linha extrusão aditivada com plastificante Butil-Benzeno-Sulfonamida BBSA - densidade 1.05 g/cm³). O BBSA (T_b 362°C, T_g -56°C e densidade 1.142 g/cm³) apresenta baixa volatilidade e sua fórmula química está apresentada na Figura 4.1.

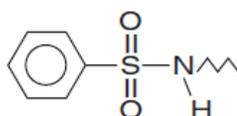


Figura 4.1 Estrutura química do plastificante BBSA.

Sabe-se que as poliamidas podem ser plastificadas por uma quantidade pequena de moléculas polares, ligadas por pontes de hidrogênio, tais como água ou sulfonamidas [55]. Isto é atribuído, principalmente, para o efeito de plastificação que leva ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e à diminuição das forças intermoleculares. A maioria das propriedades físicas (tais como, cristalinidade, cinética de cristalização, absorção de água e relaxação) são fortemente afetada pelas ligações de hidrogênio [56].

- Dióxido de titânio (TiO₂) de nome comercial Aeroxide® TiO₂ P25, fornecido pela empresa Evonik Degussa, com uma área superficial específica de 50 m²/g e de tamanho médio de partícula de 21 nm. O produto Aeroxide® TiO₂ P25 é obtido através do processo conhecido como Aerosil®, processo de hidrólise à chama, ou alta temperatura. É um pó fino com caráter hidrofílico devido aos grupos hidroxilas em sua superfície. Esta categoria de produto apresenta um alto conteúdo da forma anatase com uma pequena porção de rutilo em sua proximidade. Como, por exemplo, para uma área superficial de aproximadamente 50 m²/g a razão entre as quantidades das estruturas

cristalinas anatase/rutilo é da ordem de 80/20. Ambas as formas cristalinas são tetragonais, mas com diferentes dimensões da célula unitária. Em torno de 300°C inicia-se uma conversão lenta da forma anatase para o mais estável rutilo, sendo preponderante às temperaturas superiores a 600 °C com a redução da superfície específica [45].

- Reagente 3-aminopropil-trimetoxi-silano (APTMS) da marca Sigma-Aldrich; Metil-isobutil-cetona (MIBK) da marca Fluka e álcool etílico absoluto (grade PA – 99,5%) da Quemis.

4.2 Métodos

4.2.1 Modificação superficial do dióxido de titânio (TiO₂)

Foram pesados 50g de dióxido de titânio em pó e deixado secar na estufa a 90°C por 24 horas, sob vácuo. Após esse período de secagem, o pó foi introduzido juntamente com 250 ml do solvente metil isobutil cetona (MIBK) em um balão volumétrico de 1 litro. O balão foi então colocado no ultrassom por 30 minutos, com o objetivo de promover uma melhor dispersão do TiO₂ no solvente. Em seguida, foi adicionado o 3-aminopropil-trimetoxi-silano (APTMS) na razão estequiométrica de 2:1 de silano para hidroxila, que corresponde a 20 ml de APTMS [48, 50]. Essa dispersão foi então colocada em agitação em um banho a 40°C por 24 horas. Acoplou-se ao balão volumétrico uma coluna simples de condensação, de forma a promover o refluxo do solvente. Terminado o processo de agitação em refluxo, a dispersão foi retirada do balão e colocada em tubos de ensaio para serem submetidos à centrifugação, com o objetivo de separar o nanóxido modificado do excesso de líquido existente. A centrifugação foi realizada em três etapas de retirada do líquido e lavagem da parte sólida com etanol. A parte sólida foi retirada dos tubos de ensaio, deixada secar em temperatura ambiente por 48 horas e seca por mais 2 horas na estufa sob vácuo, à temperatura de 90°C. Após isso, foi realizada a caracterização. A Figura 4.2 ilustra o fluxograma das etapas envolvidas no processo de modificação do óxido cerâmico.

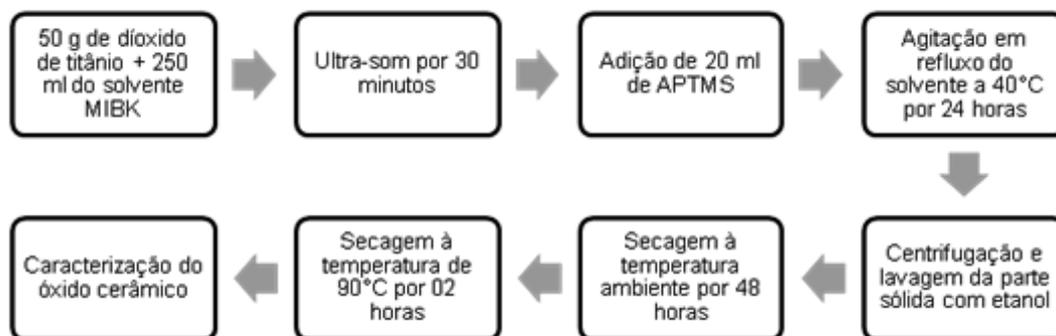


Figura 4.2 Fluxograma experimental do processo de modificação do dióxido de titânio.

4.2.2 Caracterização do óxido cerâmico

As nanopartículas, modificadas e não modificadas, foram submetidas às análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Termogravimetria (TG) para comparação e confirmação da modificação superficial.

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi usada para caracterizar as bandas dos principais grupos funcionais do dióxido de titânio. Foi utilizado um espectrofotômetro Nexus 4700 FTIR da Thermo Nicolet. A amostra foi preparada mediante mistura com brometo de potássio (KBr). O espectro da amostra foi obtido com 32 repetições, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} , e resolução igual a 4 cm^{-1} .

A ressonância magnética consiste em um fenômeno passível de ser observado sempre que um sistema dotado de momento de dipolo magnético é colocado na presença de um campo magnético. A interação do tipo Zeeman entre o dipolo e o campo dá origem a uma sequência de níveis de energia para o sistema em questão, dependentes da orientação espacial do dipolo em relação ao campo externo. A absorção e/ou irradiação de energia causada pelas transições entre esses níveis constituem o efeito físico observado num experimento de ressonância magnética. Esse fenômeno pode ser observado para núcleos que possuem momento angular total (também chamado de spin nuclear) diferente de zero. O que determina o spin nuclear de uma dada

espécie nuclear é a forma pela qual as partículas intra-nucleares (prótons e nêutrons) distribuem-se dentro do potencial atrativo nuclear, acoplando seus momentos angulares individuais orbitais e de spin e dando origem a um momento angular total resultante para o núcleo. Dentre os núcleos mais comumente utilizados em experimentos de RMN pode-se destacar ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si , ^{31}P , etc [57].

Foram realizadas análises no estado sólido de ^{29}Si CP MAS RMN (Ressonância Magnética Nuclear) para os TiO_2 modificado e não-modificado com APTMS, utilizando um equipamento da marca BRUKER, modelo ARX 400 ADVANCE III – 9.4 Tesla, para verificar se a modificação química superficial ocorreu com sucesso.

A termogravimetria é definida como uma técnica termo analítica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Uma pequena quantidade de amostra é colocada em um suporte de amostra de alumina, onde sua massa é constantemente monitorada por uma termo balança. O resultado da análise é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, a massa residual.

A termogravimetria (TG) foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo TGA Q500 utilizando uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 800°C em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio.

4.2.3 Processamento das formulações

Os nanocompósitos foram obtidos mediante mistura no estado fundido em um misturador interno tipo Haake (Polylab QC model) e em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional e interpenetrante, da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19. Foram preparadas 5 formulações no Haake e 7 formulações na extrusora, dentre elas a da matriz pura, para que as histórias térmicas das diferentes formulações estudadas fossem as mesmas. A Tabela 4.1 apresenta as formulações dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 4.1 Identificação das formulações estudadas.

Identificação	Descrição
PA11	PA11 após processo
PA11 + 1%wt TiO ₂ unmod.	PA11 + 1% em massa de TiO ₂ não modificado
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	PA11 + 2% em massa de TiO ₂ não modificado
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	PA11 + 4% em massa de TiO ₂ não modificado
PA11 + 1%wt TiO ₂ mod.	PA11 + 1% em massa de TiO ₂ modificado
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	PA11 + 2% em massa de TiO ₂ modificado
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	PA11 + 4% em massa de TiO ₂ modificado

No misturador interno tipo Haake foram adotadas as seguintes condições: temperatura de 230°C, velocidade de rotação de 50 rpm por um tempo de mistura de sete minutos. Foram preparadas as formulações de 2 e 4%, bem como a da matriz pura. Após a mistura, foram moldadas na forma de placas por meio de moldagem por compressão (230°C/10ton) para posterior retirada e usinagem dos corpos de prova.

Na extrusora, o seguinte perfil de temperaturas foi adota para todas as formulações: 210 / 215 / 220 / 225 / 230°C. A velocidade de rotação da rosca foi mantida constante em 150 rpm e a alimentação foi de 1,5 kg/h. Foi utilizada uma rosca de 19 mm de diâmetro, relação L/D=25 e perfil de rosca de alto cisalhamento. A Figura 4.3 apresenta a ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão. A sequência dos elementos de rosca utilizados foi:

- blocos de condução de 28,5 mm + 1 bloco de condução de 19 mm;
- blocos de malaxagem de 30 graus + 2 discos de malaxagem de 60 graus + 12 discos de malaxagem de 90 graus;
- blocos de condução de 19 mm;
- oito discos de malaxagem de 60 graus;
- blocos de condução de 28,5 mm + 1 bloco de condução de 28,5 mm de passo reduzido.

(a espessura dos blocos de condução e de malaxagem é de 4,75 mm).

Para as caracterizações subsequentes foram utilizados os grânulos do processo de extrusão (quando aplicável) e corpos de prova injetados. Para injeção dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Battenfeld modelo Plus 35, perfil de temperatura 215 / 225 / 235°C, temperatura do molde 55°C, velocidade de injeção máxima de 28 cm³/s, pressão de recalque de 400 bar, tempo de recalque e tempo de resfriamento de 10 segundos.



Figura 4.3 Ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão.

4.2.4 Caracterização das formulações preparadas

Para quantificar as perdas inerentes aos processos de incorporação foram realizadas análises de teor de cinzas (calcinação). As análises foram realizadas em triplicata conforme o método A da norma ISO 3451-1:1997 – “*Plastics - Determination of ash - Part 1: General methods*”. Nesse ensaio o cadinho é pesado depois de limpo e seco (W_1). O material a ser analisado é colocado dentro desse cadinho e, em seguida, pesa-se o conjunto ($W_2 =$ cadinho+amostra). Então o conjunto sofre um processo de queima com chama direta de Bico de Bunsen, de modo lento. A chama é mantida até que todo material tenha sido queimado. A seguir, o sistema é colocado em uma mufla pré-aquecida na temperatura desejada para calcinação, neste caso de $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$. O processo de calcinação teve duração de 30 minutos. Então o conjunto foi resfriado em um dessecador durante 1 hora. Após esse tempo, o conjunto foi novamente pesado (W_3). O cálculo do teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 4.1.

$$\text{teor cinzas (\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (4.1)$$

As propriedades térmicas foram avaliadas, mediante análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Termodinâmico-mecânica (DMTA), com o intuito de avaliar a influência da adição dos dióxidos de titânio modificado e não modificado nas transições, cristalinidade e na estabilidade térmica da matriz polimérica.

As curvas DSC foram obtidas utilizando suporte de amostra de alumínio tampado. As amostras foram submetidas a um ciclo térmico de aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da temperatura ambiente até 250°C a uma razão de 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) com vazão de gás de 50 mL min⁻¹. O equipamento utilizado foi um calorímetro modelo 822^e da Mettler Toledo.

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um equipamento da TA Instruments modelo TGA Q500 utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 800°C em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL.min⁻¹. A análise foi utilizada para quantificar os teores de plastificante e carga, bem como analisar o impacto da adição das nanopartículas na estabilidade térmica dos nanocompósitos.

A análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem sido amplamente usada para caracterização de compósitos poliméricos através da detecção dos processos de relaxação por apresentar sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA, etc). Esta técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando sujeito a uma solitação dinâmica. Os ensaios foram realizados no modo de flexão em três pontos, com frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%, em um equipamento da TA Instruments, na faixa de temperatura de -10 a 100°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Análises de FTIR-ATR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e acessório de refletância total atenuada) foram realizadas para correlação e monitoramento da degradação da matriz de PA11

nas formulações processadas via extrusão. Essa correlação foi baseada na construção de modelos quimiométricos, como o de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) apresentada na literatura e explicada na análise dos resultados. Reitera-se que a técnica recomendada para monitoramento da degradação da PA11 é a viscosimetria, através de medidas da viscosidade inerente corrigida (VIC) e a análise termogravimétrica (TG) [13]. Porém, devido à presença das cargas e a dificuldade do uso de solventes orgânicos tóxicos, as análises se mostraram adequadas para um indicativo. Foi utilizado um espectrofotômetro Nexus 4700 FTIR da Thermo Nicolet usando uma célula de ATR. O espectro foi obtido com 32 repetições, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} , e resolução igual a 4 cm^{-1} . Foram utilizados corpos de prova injetados para padronização da área superficial de trabalho.

As propriedades mecânicas foram avaliadas mediante ensaio de tração segundo norma ASTM D638 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*” em uma máquina universal Instron 5569R1789 acoplada com um extensor ótico. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em corpos de prova tipo V, com célula de carga de 5kN e velocidade de 50,0 mm/min.

A dureza Shore D foi determinada segundo a norma ASTM D2240:10 – “*Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness*” com 1 segundo de aplicação de carga em um equipamento Bareinss, modelo Digitest.

Das placas obtidas via moldagem por compressão da mistura produzida no misturador interno tipo Haake, foi realizado um ensaio de abrasão com procedimento baseado na norma NBR 13818. Neste ensaio, as placas prensadas de 60x60 mm foram inicialmente secas por 24h a temperatura de 60°C. Após secagem, as placas foram submetidas ao desgaste por uma carga abrasiva, que consistia de uma mistura de coríndon em pó, esferas de aço de diferentes diâmetros e água destilada. As placas foram desgastadas por 6000 revoluções (20 minutos). Após o desgaste, as placas foram lavadas com água corrente, secas por 24h a 60°C e novamente pesadas. As placas foram

posteriormente pesadas em uma balança digital modelo XS205DU da Metler Toledo, d:0,001mg/0,1mg.

Nas placas injetadas foram realizados ensaios de abrasão e deslizamento para caracterização das propriedades tribológicas. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, LTAD, coordenado pelo Prof. Dr. Sinésio Franco, na Universidade Federal de Uberlândia, UFU.

Para a realização do ensaio de desgaste abrasivo, utilizou-se um equipamento SUGA (Figura 4.4), que gera um deslizamento de lixas abrasivas sobre a superfície do corpo de prova, numa configuração denominada de cilindro-sobre-plano. Embora o sistema tribológico deste ensaio não represente a situação real, foi possível avaliar de forma rápida se a matriz estava sendo realmente modificada com relação ao seu comportamento sob desgaste abrasivo.

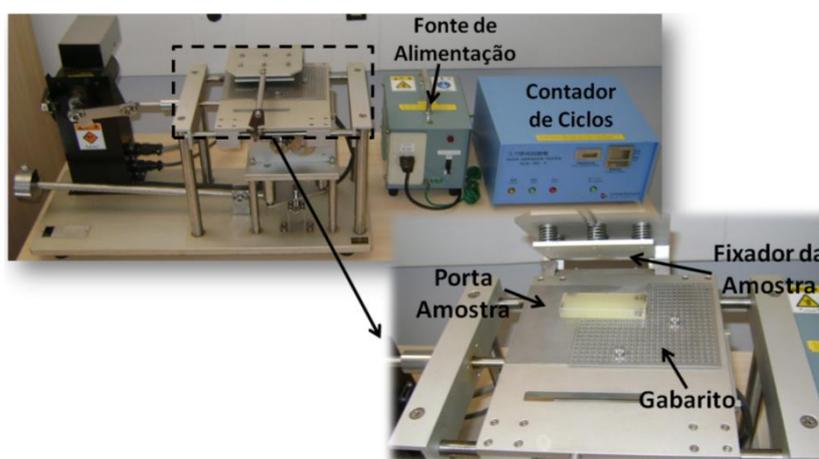


Figura 4.4 Equipamento SUGA alocado no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, com detalhe da região de teste.

O equipamento SUGA é composto por uma fonte de alimentação, um contador de ciclos que interrompe o ensaio ao fim de cada faixa de ciclos programada e um porta-amostra. O porta-amostra foi dotado de um gabarito para o reposicionamento da amostra no mesmo local em que se iniciou o ensaio. Isso se faz necessário nas remoções do corpo de prova para a limpeza e pesagem. A Figura 4.5 apresenta esquematicamente a configuração de

desgaste gerada pelo movimento oscilatório da amostra em relação ao disco abrasivo, que, por sua vez, gira de um grau em relação ao seu próprio eixo a cada ciclo da amostra. O giro é realizado por um motor de passo. A ampliação da carga é realizada através de um contra peso fixado sobre um braço com dimensão de 250 mm, possibilitando diversos níveis de carregamento.

A velocidade média com que a amostra desliza em relação à lixa abrasiva é de 62 mm/s. O cilindro abrasivo completa uma volta em relação ao seu próprio eixo após 400 ciclos, tendo uma velocidade angular de 0,0152 rad/s. A Figura 4.6 apresenta a geometria e dimensão do corpo de prova utilizado no ensaio de desgaste abrasivo. Foram realizados quatro ensaios, totalizados pela combinação de dois carregamentos distintos (16,2 e 32,4 N) e duas lixas abrasivas de SiO₂ de granulometrias diferentes (80 e 200 mesh). A perda de massa foi calculada através da diferença de massa antes e depois do ensaio. A taxa de desgaste abrasiva foi determinada pela perda de massa (em volume) ocorrida por distância de metro percorrida. Para o cálculo da taxa de desgaste média foram considerados os últimos 18 metros. Após a realização dos testes de desgaste abrasivos as amostras foram recobertas com ouro e levadas ao MEV (modelo Quanta LX 400 da FEI), com o objetivo de identificar os mecanismos de desgaste.

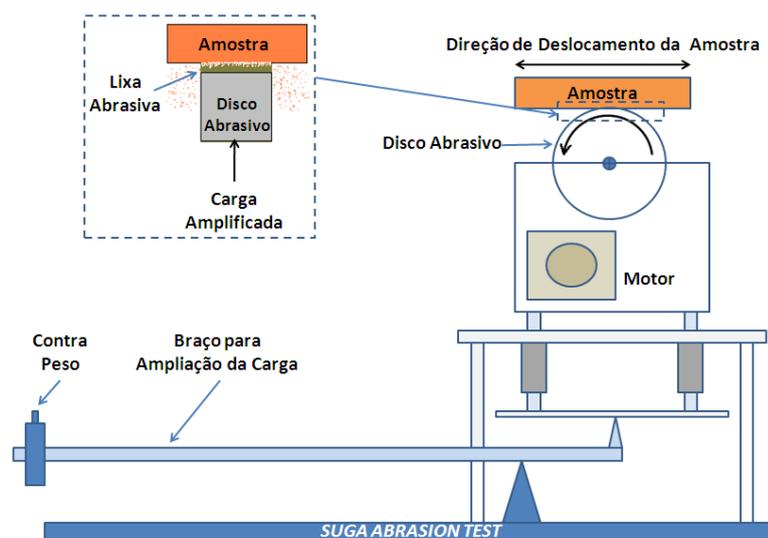


Figura 4.5 Representação do equipamento SUGA utilizado na realização do ensaio abrasivo.

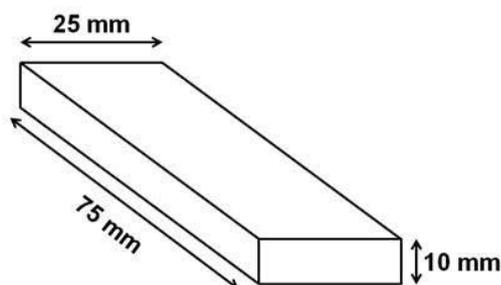


Figura 4.6 Geometria das amostras utilizadas nos ensaios de desgaste abrasivo.

O ensaio de deslizamento em contato polímero-polímero foi realizado para simular a interação do *riser* flexível com o *bend stiffener*, que é moldado em poliuretano (PU). Essa interação cria um mecanismo que desgasta a capa polimérica externa do *riser* quando em contato com a parte superior do *bend stiffener* (chamada de trombeta), expondo as camadas metálicas estruturais do *riser* à condições de corrosão e abrasão. O equipamento utilizado foi o SIMMC – Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas, adaptado para uma configuração de deslizamento (Figura 4.7). As amostras de PA11 foram moldadas por injeção em geometria retangular com dimensões de 100 x 20 x 4 mm. As amostras de PA11 e PU foram previamente limpas com álcool isopropílico. O ensaio foi realizado com força normal de 150N (pressão de 3MPa) e velocidade de 20mm/s. A distância total percorrida foi de 1.500 metros com amplitude de 50 mm. O ensaio foi realizado em triplicata para determinação do coeficiente de atrito médio de cada formulação.

Análises microscópicas de superfícies crio-fraturadas dos compósitos foram feitas por meio de microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Magellan 400L e FEI Inspect S 50 do Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar, de forma a analisar as características morfológicas encontradas, principalmente a dispersão e distribuição das nanopartículas, e associá-las aos resultados obtidos. As amostras foram previamente recobertas com ouro.



Figura 4.7 Equipamento SIMMC, configurado para os ensaios de deslizamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do óxido cerâmico e da matriz de PA11

A Figura 5.1 apresenta a subtração dos espectros no infravermelho (FTIR) das nanopartículas de TiO_2 com e sem modificação química superficial.

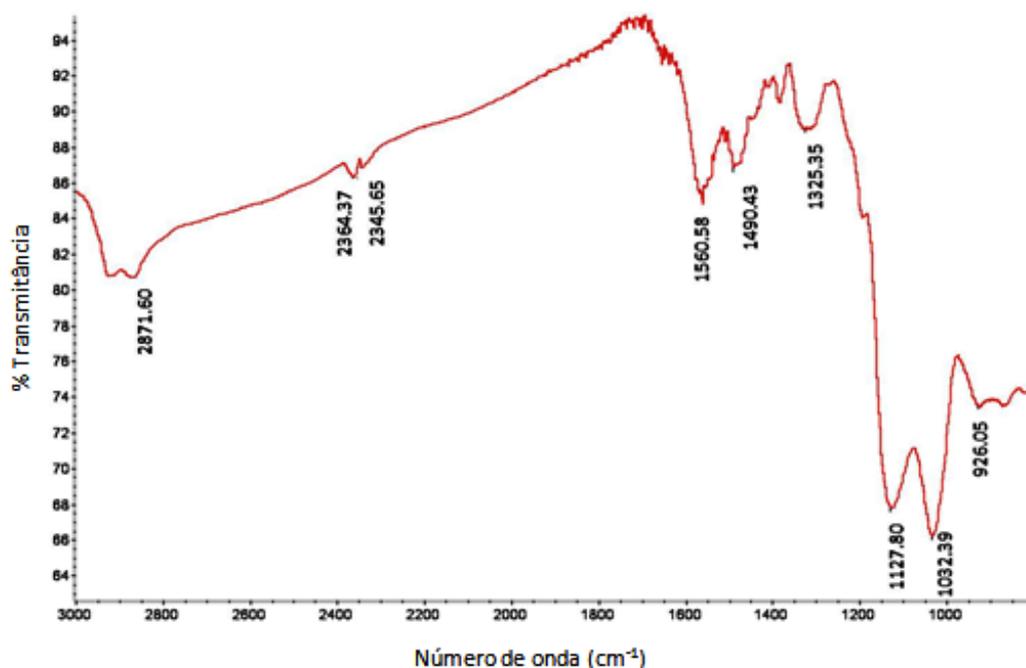


Figura 5.1 Espectro de absorção no infravermelho (FTIR) obtido da subtração dos espectros das nanopartículas de TiO_2 com e sem modificação com o APTMS.

As bandas na região de 2850 cm^{-1} estão associadas às vibrações simétricas de extensão (“*symmetrical stretching vibration*”) de grupos alquílicos $[-(\text{CH}_2)_n-]$ [50], enquanto que a banda por volta de 928 cm^{-1} corresponde à vibração de extensão (“*stretch vibration*”) da ligação Ti-O-Si, que está associada à reação de condensação entre os grupos metóxi do ATPMS e os grupos hidroxila da superfície da partícula de TiO_2 , conforme ilustrado pela Figura 5.2 [48, 50]. Desde que o resíduo (não reagido) e o ATPMS fisicamente absorvido foram extraídos pela lavagem com etanol, a banda em destaque dá um indicativo de que a modificação das partículas ocorreu com sucesso.

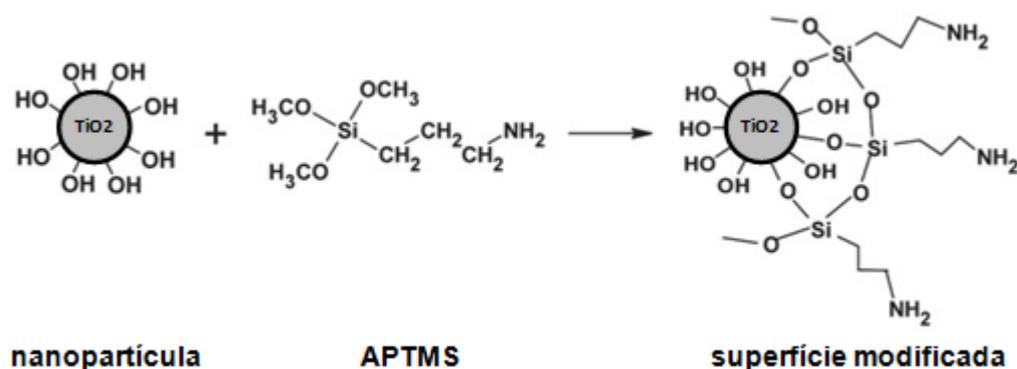


Figura 5.2 Esquema de reação de modificação da nanopartícula de TiO_2 com o APTMS [adaptado de [48, 50]].

Sabe-se que os alcoxi-silanos são capazes de formar estruturas mono(T1)-, bi(T2)- e tri(T3)-dentadas quando reagem quimicamente com os grupos hidroxila presentes na superfície da partícula. Sendo assim, a análise no estado sólido de ^{29}Si CP MAS RMN (Ressonância Magnética Nuclear) é um método adequado para mostrar o tipo das ligações na superfície dos óxidos [49]. A Figura 5.3 apresenta as regiões de deslocamento químico no espectro de ressonância para o elemento silício para as possíveis estruturas formadas nas superfícies das partículas. Quando presentes, essas estruturas apresentam picos de deslocamento químico nas regiões indicadas.

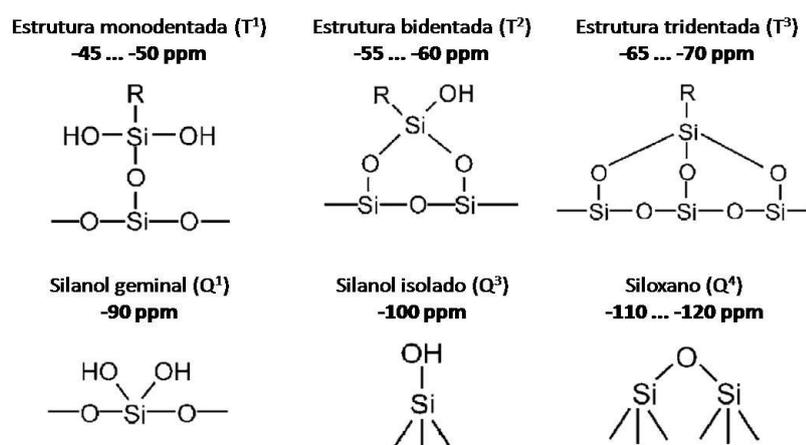


Figura 5.3 Deslocamentos químicos das nanopartículas de TiO_2 modificadas com APTMS apresentados sob análise de RMN ^{29}Si CP-MAS [adaptado de [48, 58]].

Os espectros de RMN ^{29}Si CP-MAS das nanopartículas de dióxido de titânio modificadas e não modificadas com APTMS estão apresentados na Figura 5.4. A presença de picos de deslocamento químico nas regiões de -55...-60 ppm e -65...-70 ppm comprovam os resultados da análise de FTIR de que o APTMS está quimicamente ligado à superfície das nanopartículas de TiO_2 , formando preferencialmente estruturas do tipo T^2 (bidentada) e T^3 (tridentada), conforme ilustrado na Figura 5.5.

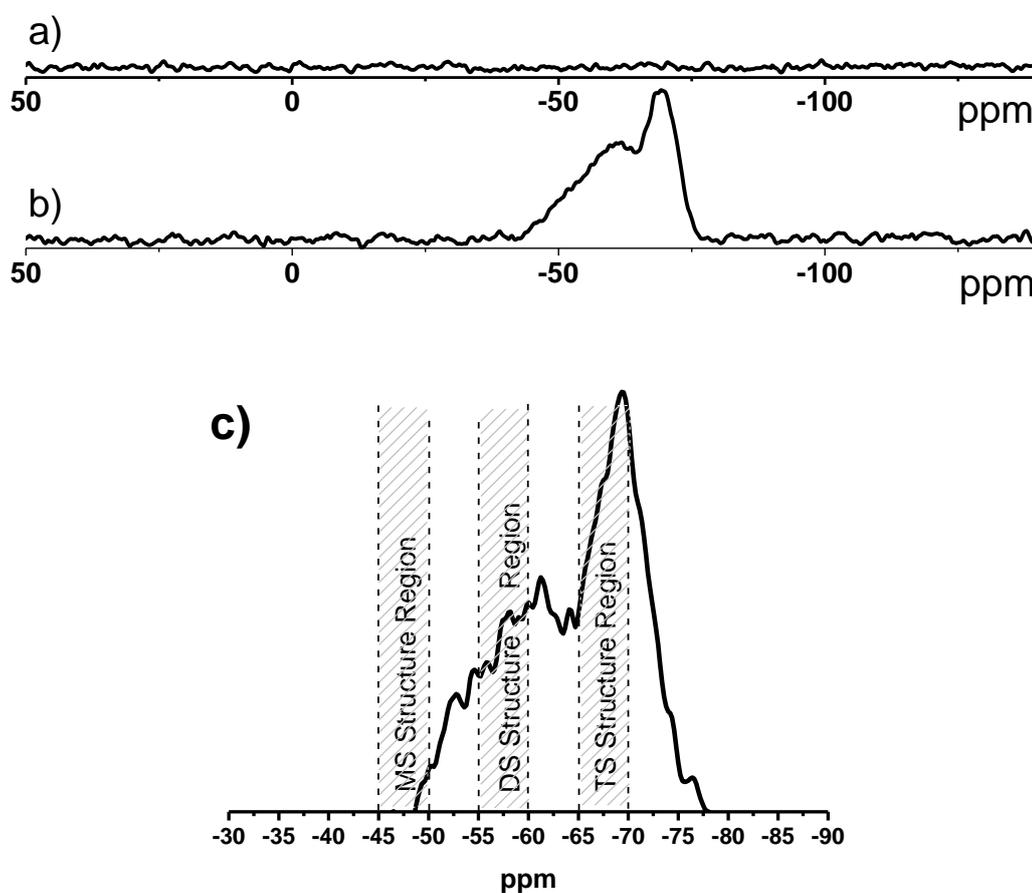


Figura 5.4 Espectros de RMN ^{29}Si CP-MAS das nanopartículas de TiO_2 (a) sem modificação, (b) modificadas com APTMS e (c) detalhes das estruturas formadas com a modificação superficial da nanopartícula cerâmica.

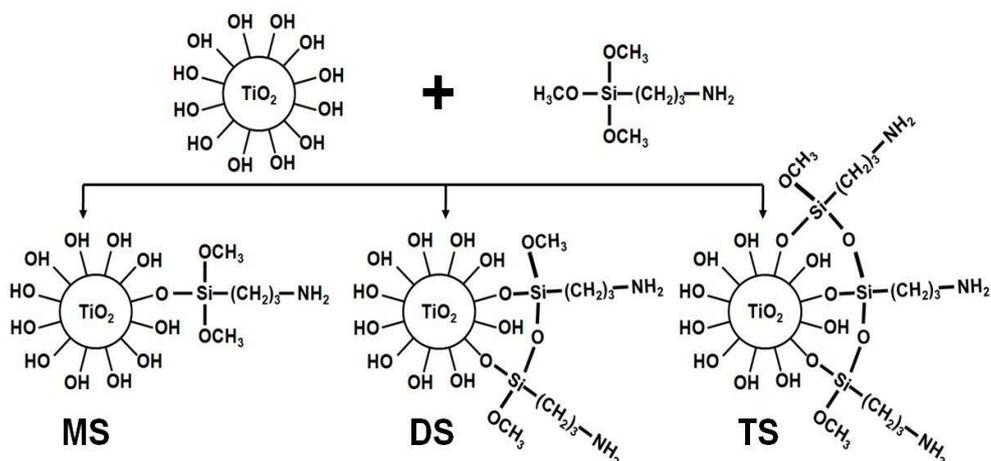


Figura 5.5 Esquema das possíveis estruturas da modificação do TiO₂ com APTMS: (MS) mono-dentada; (DS) bi-dentada e (TS) tri-dentada.

As curvas termogravimétricas da poliamida 11 (PA11) e das nanopartículas de dióxido de titânio não modificadas e modificadas (TiO₂ Unmod e TiO₂ Mod, respectivamente) estão apresentadas na Figura 5.6. A curva da perda de massa (TG) da PA11 apresenta duas regiões de perda: a primeira, entre 180 e 400°C, destacada na Figura 5.6 (b) e quantificada em 13%, é atribuída ao plastificante Butil-Benzeno-Sulfonamida (BBSA) [11]; a segunda, entre 400 e 500°C, é atribuída à decomposição da poliamida. Comparando a perda de massa das partículas de TiO₂ unmod e TiO₂ mod, pode-se observar uma perda de aproximadamente 2,5% entre 200 e 500°C na curva do TiO₂ modificado. Desde que o resíduo (não reagido) e o APTMS fisicamente absorvido foram extraídos pela lavagem com etanol, essa perda de massa é atribuída à dessorção do modificador da superfície da partícula. Essa análise é conivente com os resultados previamente apresentados, confirmando que a rota escolhida para a modificação das nanopartículas de dióxido de titânio foi eficaz. Os resultados da termogravimetria corroboram com os resultados apresentados por Barna e seus colaboradores [48].

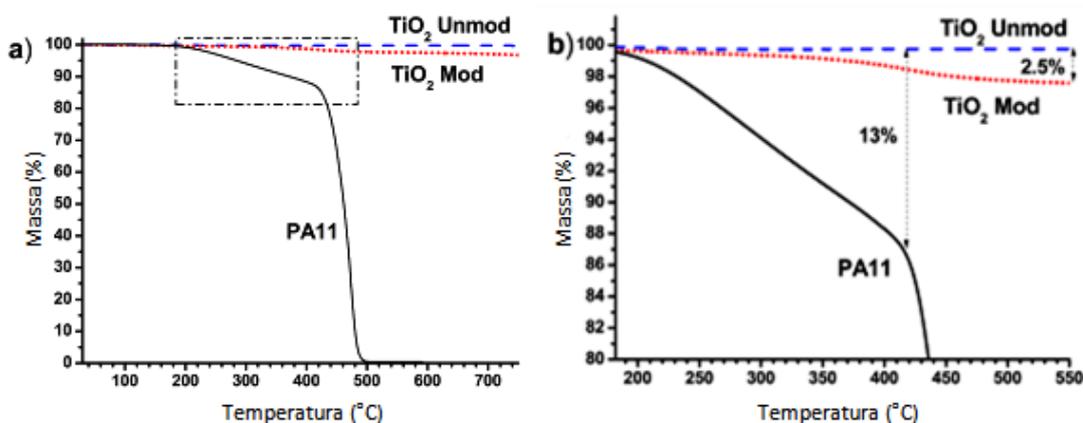


Figura 5.6 Análise termogravimétrica (TG) da poliamida 11 (PA11) e das nanopartículas de TiO_2 : (a) curva completa e (b) destaque para a região entre 180 e 550°C.

A matriz de PA11 foi caracterizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A amostra foi aquecida de 0 a 250°C a uma razão de aquecimento de 10°C/min. Em seguida foi resfriada e novamente aquecida nas mesmas condições do primeiro aquecimento. O procedimento adotado de aquecer, resfriar e aquecer novamente visa eliminar a história térmica devido à etapa de extrusão e granulação e impor uma taxa de cristalização comum. Portanto, a curva DSC no primeiro aquecimento mostra a influência do processo, enquanto que o segundo aquecimento reflete os fatores intrínsecos ao polímero. A Figura 5.7 apresenta as curvas para a matriz pura.

O comportamento de fusão tanto na primeira varredura quanto na segunda foram praticamente o mesmo, conforme Figura 5.7 (a) e (c). Observa-se a presença de duplas endotermas de fusão: há um pico de fusão principal T_{m1} em torno de 170°C e uma endoterma adicional de fusão T_{m2} em torno de 180°C. Os valores de temperatura de fusão apresentados estão de acordo com os apresentados na literatura [59].

A presença de múltiplas endotermas de fusão tem recebido diferentes interpretações com relação à sua origem e principalmente no que diz respeito ao pico que apresenta menor temperatura de fusão. Essas interpretações, geralmente, são reunidas em grupos e descritas por meio de modelos: (i) da

existência de diferentes estruturas cristalinas, (ii) da fusão e recristalização e (iii) da dupla população de espessuras lamelares, além do modelo de envelhecimento físico de diferentes morfologias e do modelo de relaxação da fase “pseudo cristalina” [14]. Todos estes modelos estão fundamentalmente relacionados ao aparecimento em muitos polímeros de dois picos endotérmicos nas curvas DSC. Em geral, a validade destes modelos deve ser considerada para cada caso em particular. No caso da PA11, o modelo que melhor se aplica a presença é o modelo da dupla população de espessuras lamelares. Esta diferença de população se deve, em parte, à diferença de massa molecular e a distribuição de massa molecular, bem como a provável existência de impurezas [14]. No entanto, estes fatores não influenciaram no grau de cristalinidade previsto para a PA11, quantificado em aproximadamente 23% de acordo com a área integrada dos picos endotérmicos. Foi considerado para o cálculo o valor de 226,51 J/g para a PA11 como valor padrão [59].

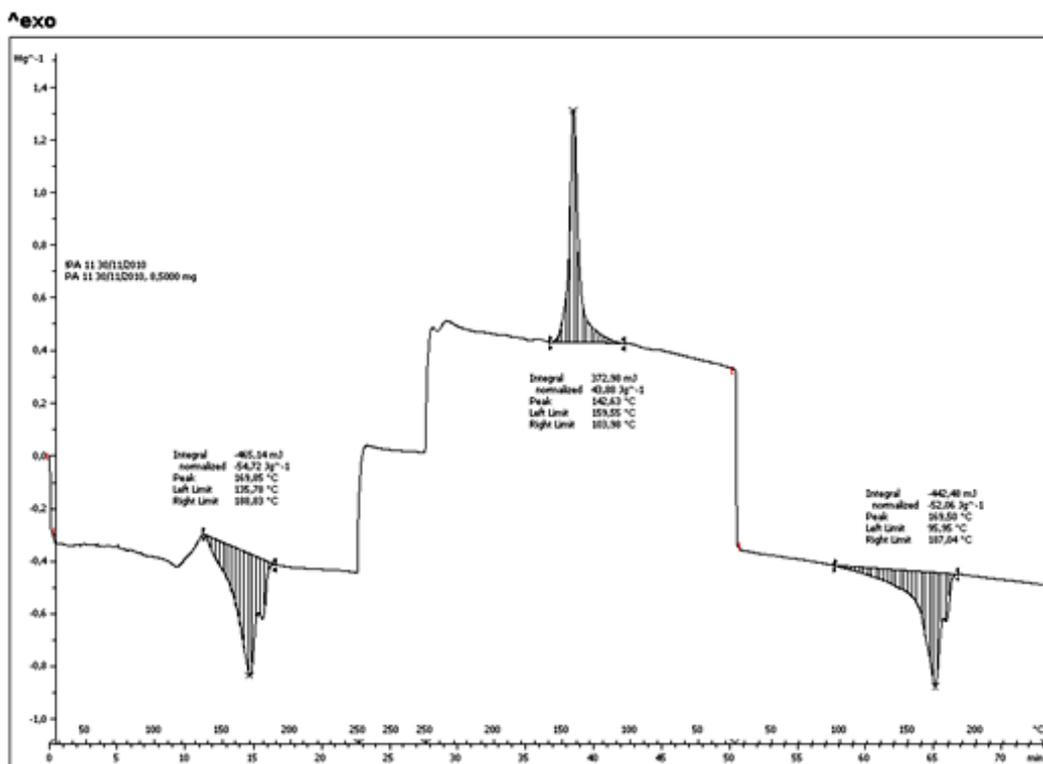


Figura 5.7 Curvas DSC da amostra de PA11: (a) grânulos como recebido após secagem – primeiro aquecimento, (b) resfriamento após 5 minutos de isoterma e (c) segundo aquecimento.

5.2 Caracterização das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

O misturador interno tipo Haake foi utilizado para realizar a incorporação das nanopartículas na matriz de poliamida. Ele permite trabalhar com pequena quantidade de material para avaliar o torque de equilíbrio. Visto que o modificador representa cerca de 2,5% em peso na superfície da partícula (conforme resultado de TG), para as formulações com TiO_2 modificado foi alimentado um excedente proporcional. A Figura 5.8 apresenta as curvas das formulações feitas via reometria de torque e a Tabela 5.1 apresenta o torque de equilíbrio das cinco formulações estudadas. Observou-se que, embora a incorporação da carga leve ao aumento do torque (o que era esperado, visto o aumento da viscosidade da massa fundida), esse aumento não foi substancial. Observou-se, também, que não há diferença significativa no torque entre as cargas modificadas e não modificadas.

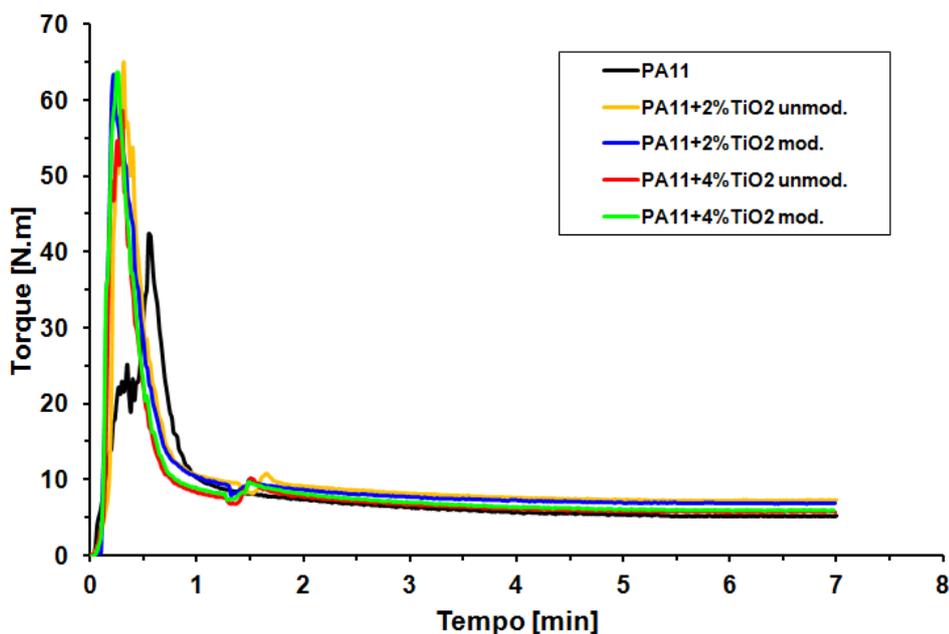


Figura 5.8 Curvas de torque versus tempo - misturador interno tipo Haake.

Tabela 5.1 Torque de equilíbrio das formulações estudadas em misturador interno tipo Haake.

Identificação	Torque de equilíbrio [N.m]
PA11	5,2
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	7,3
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	6,8
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	5,6
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	6,0

Em seguida, as amostras foram calcinadas para quantificação do teor de cinzas de cada uma das formulações. O ensaio foi realizado em triplicata conforme norma ISO 3451 e os resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Resultados das análises de teor de cinzas das amostras processadas em misturador interno tipo Haake.

Identificação	Teor de cinzas médio	Teor de TiO ₂ médio (%)
PA11	0,38	-
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	2,30	1,92
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	2,26	1,88
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	4,46	4,08
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	4,28	3,90

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 mostram que a perda durante o processo de incorporação via misturador interno tipo Haake foi, em média, ligeiramente superior ao excedente adicionado para compensá-la. Essa perda foi ainda mais pronunciada nos compósitos com carga modificada, possivelmente devido à menor interação partícula-partícula que a modificação proporciona. Descontado o teor de cinzas médio da matriz pura de PA11, os resultados apresentados na última coluna à direita mostram a quantidade média real de TiO₂ incorporada à massa polimérica em cada uma das formulações.

5.2.1 Análises térmicas e dinâmico-mecânica das formulações processadas em misturador interno tipo Haake

As sobreposições das curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas em relação ao tempo (DTG) estão apresentadas na Figura 5.9 (a) e (b), respectivamente, e os resultados das análises estão resumidos na Tabela 5.3. Os resultados apresentados permitem observar um comportamento similar, com duas regiões de perda: a primeira, entre 180 e 400°C, atribuída ao plastificante Butil-Benzeno-Sulfonamida (BBSA); e a segunda, entre 400 e 500°C, atribuída à decomposição da poliamida.

Tabela 5.3 Compilação dos resultados das análises termogravimétricas (TG) das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

Identificação	Perda de massa entre 180 e 400°C (%)	Perda de massa entre 400 e 500°C (%)	Resíduo (%)	Temperatura do 2° pico DTG (°C)
PA11	10,9	86,7	0,41	456,5
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	10,4	87,2	2,34	451,3
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	10,7	87,3	2,02	454,7
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	10,4	84,9	4,66	447,5
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	10,5	85,2	4,28	452,2

Os resíduos quantificados são referentes às cinzas da decomposição da poliamida e da quantidade de carga inorgânica incorporada (no caso das formulações dos nanocompósitos). Esses valores devem ser tratados com cuidado devido à pequena quantidade de massa utilizada na realização do ensaio (aproximadamente 10mg por formulação), mas a tendência dos compósitos com carga sem modificação em formar aglomerados e a má dispersão pôde ser inferida.

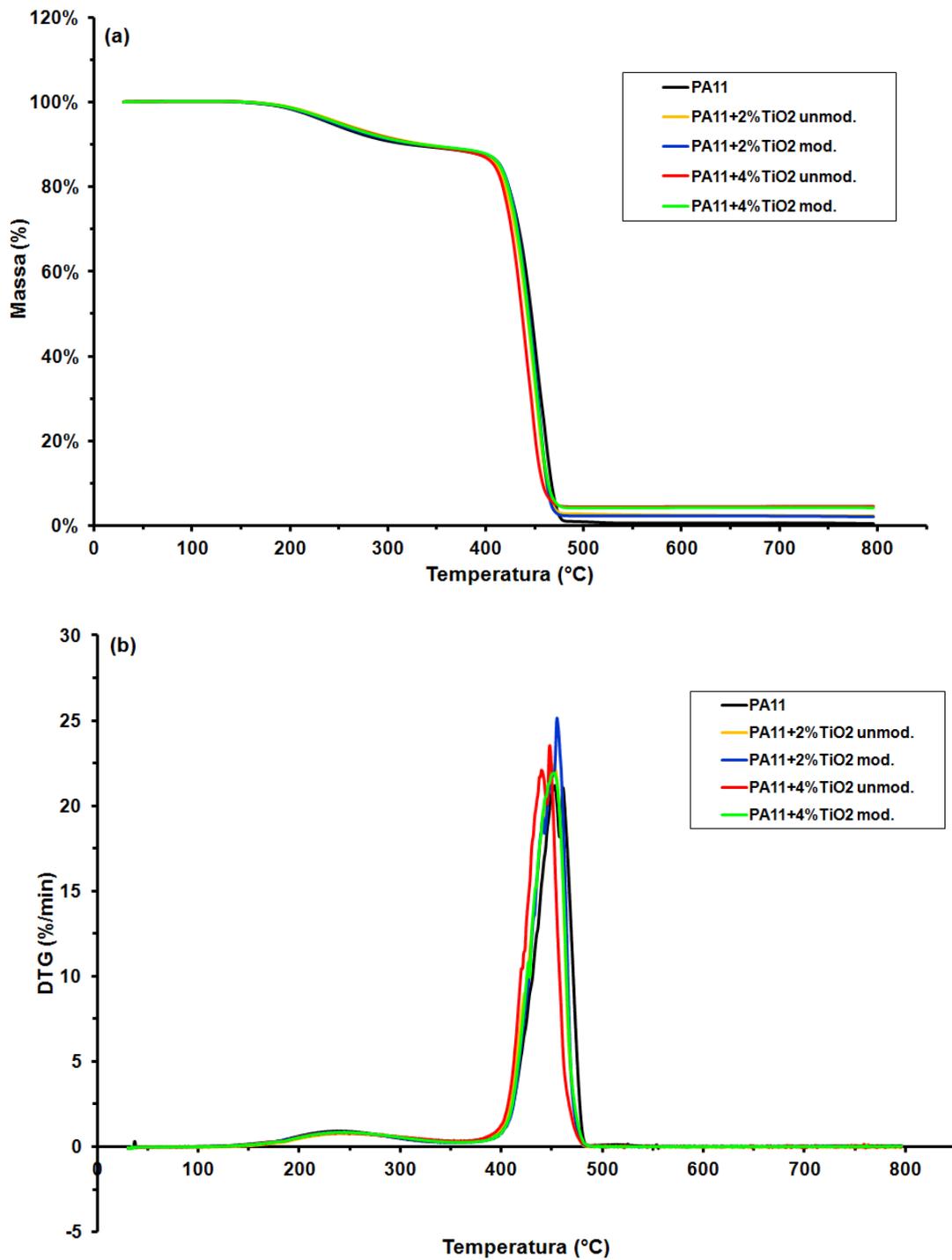


Figura 5.9 Sobreposição das curvas (a) TG e (b) DTG das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

Os picos das curvas DTG (derivada da curva termogravimétrica em relação ao tempo) estão relacionados a cada etapa de variação de massa e indicam a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima. O

primeiro pico da curva DTG (Figura 5.9(b)) está relacionado à volatilização do plastificante. A inflexão antes do segundo pico mostra que a incorporação das nanopartículas leva a uma pequena queda na temperatura inicial de decomposição. A temperatura do segundo pico representa a temperatura na qual ocorre a maior taxa de decomposição. Nos resultados apresentados na Tabela 5.3, pode-se observar que a incorporação das nanopartículas leva à queda dessa temperatura característica quando comparada com a temperatura da matriz pura de PA11. Essa queda é ainda mais acentuada nos compósitos com partículas não modificadas. Soares e seus colaboradores [60] realizaram trabalhos de caracterização da dispersão dos nanocompósitos de PP/TiO₂ não modificados. Os resultados da técnica de TG mostraram que as partículas de TiO₂ podem influenciar na diminuição das temperaturas iniciais e máximas de degradação, sendo que o efeito é mais pronunciado quando não se obtém boa dispersão das partículas.

Análises via calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em todas as formulações. As curvas DSC não apresentaram diferença significativa. A adição de dióxido de titânico não alterou significativamente as temperaturas de transição térmica e o grau de cristalinidade.

A análise termo dinâmico-mecânica (DMTA) é um método eficaz para avaliar a adesão interfacial em compósitos de matrizes poliméricas. Esta técnica fornece informações a respeito do módulo de armazenamento E' (comportamento da fase elástica do material), do módulo de dissipação viscosa E'' (comportamento viscoso do material) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando sujeito a uma solicitação dinâmica. Diversos trabalhos têm mostrado que a incorporação de cargas de elevado módulo de elasticidade em uma matriz polimérica pode resultar no aumento ou diminuição do fator de amortecimento ($\tan \delta$) do compósito quando comparado à matriz pura. Este fenômeno deve-se ao fato de que compósitos com baixa adesão interfacial tendem a dissipar mais energia do que aqueles com boa compatibilização interfacial [61, 62]. Em seus trabalhos, Wang [63] e Nielsen [64] relataram que a incorporação de reforços com boa compatibilização interfacial geralmente reduzem o valor de $\tan \delta$. Ibarra e

Chamorro [65] relataram que o módulo de perda aumenta com a incorporação de fibras curtas de PET em borracha natural, policloroprene, NBR e SBR, quando comparado à suas respectivas matrizes puras.

Na Figura 5.10 pode-se observar que os valores do módulo de perda (E'') dos nanocompósitos são maiores que o da matriz de PA11 pura na faixa de temperatura estudada (entre -10°C e 100°C). Essa observação indica que a dissipação de energia dos nanocompósitos é maior que a da PA11. O aumento na dissipação pode estar relacionado à elevada área superficial das nanopartículas de dióxido de titânio, e, conseqüentemente, à elevada área interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica [66].

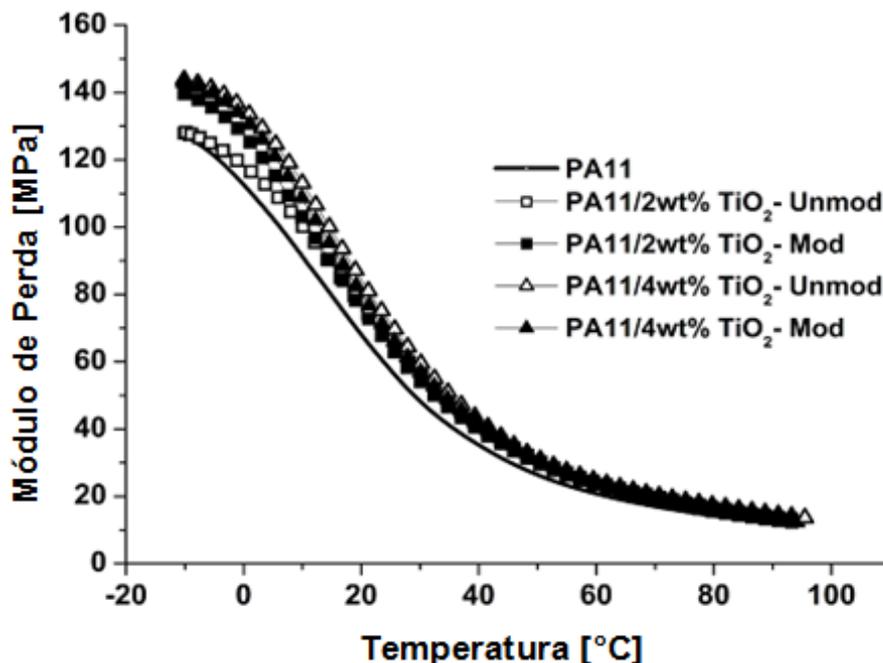


Figura 5.10 Módulo de perda versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

A Figura 5.11 apresenta as curvas dos módulos de armazenamento (E') versus temperatura. A incorporação das partículas leva a um aumento do módulo quando comparado com a matriz PA11 pura. O aumento é mais pronunciado com o aumento da quantidade em peso de dióxido de titânio.

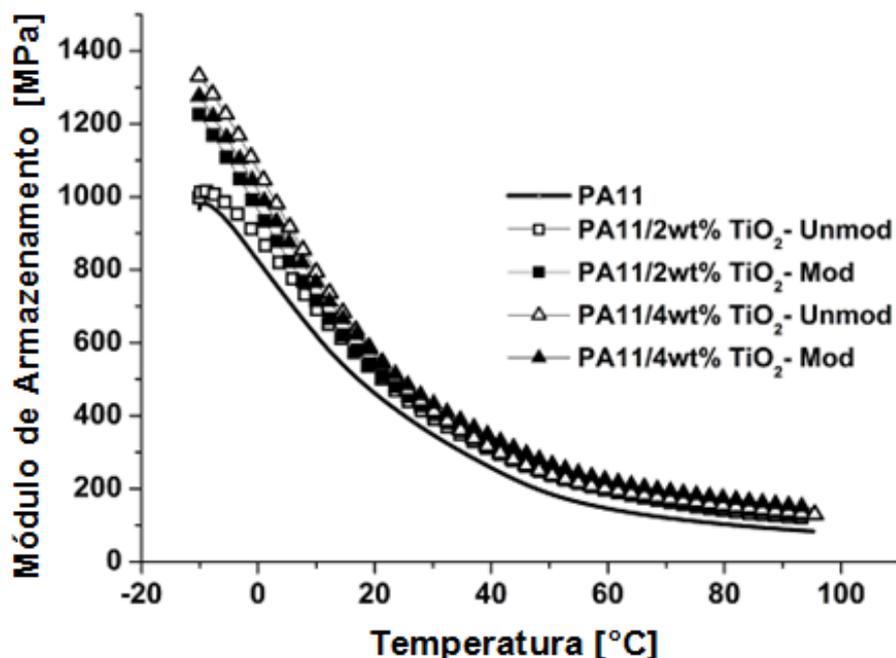


Figura 5.11 Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

A posição do pico da curva tan delta está relacionada com a temperatura de transição vítrea, T_g . A variação da tan delta com a temperatura para as formulações sob avaliação é mostrada na Figura 5.12. O pico em aproximadamente 15°C corresponde à temperatura de transição vítrea da formulação de PA11 pura. Pode-se observar, também, que os nanocompósitos com nanopartículas modificadas apresentaram as menores intensidades de tan delta nos picos, corroborando com o fato de que a modificação superficial das nanopartículas com APTMS pode ter resultado em um aumento da adesão interfacial com a matriz de PA11. Além disso, analisando a largura dos picos de tan delta para as diferentes formulações, pode-se afirmar que as formulações com partículas modificadas apresentam picos mais estreitos, o que indica maior homogeneidade, ou seja, melhor dispersão da carga na matriz polimérica [67].

Quanto à temperatura de transição vítrea, dada pela temperatura do pico da curva tan delta, a incorporação das nanopartículas modificadas não alterou a temperatura de transição observada para a matriz de PA11 pura

(aproximadamente 15°C), enquanto que a incorporação das nanopartículas não modificadas deslocou o pico das curvas para a direita, a aproximadamente 22°C, conforme destacado na Figura 5.12.

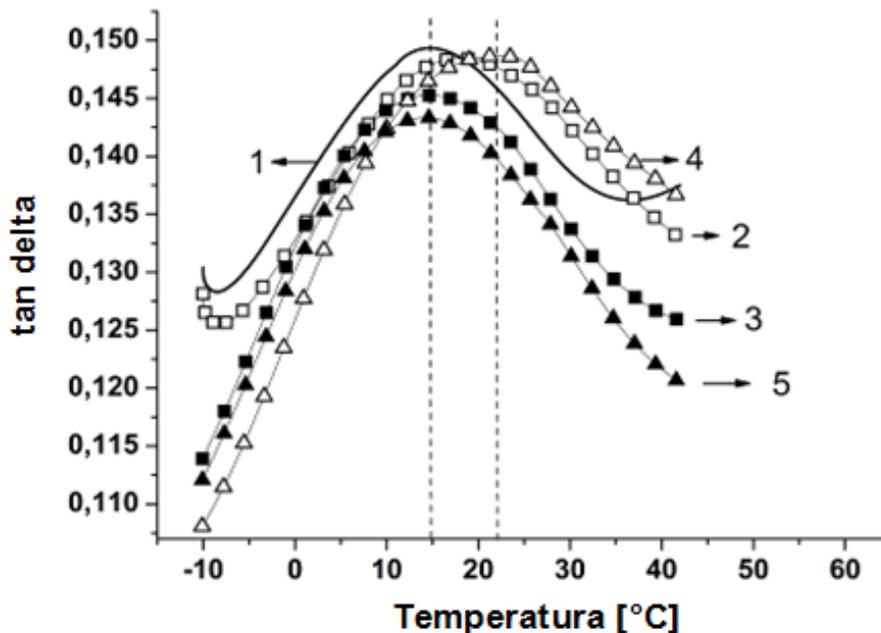


Figura 5.12 Fator de amortecimento (tan delta) versus temperatura para as formulações processadas em misturador interno tipo Haake: (1) PA11, (2) PA11+2 wt% TiO₂ unmod., (3) PA11+2 wt% TiO₂ mod., (4) PA11+4 wt% TiO₂ unmod. e (5) PA11+4 wt% TiO₂ mod.

Em seus estudos, Serpe e Chaupar [56] investigaram a influência da quantidade de plastificante butil-benzeno-sulfonamida (BBSA) nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas da poliamida 11. Os resultados indicaram que a presença do plastificante não altera a entalpia de fusão devido ao fato de que 85% da fase amorfa da PA11 é intraesferulítica e a parte significativa do plastificante está alocada nesses domínios. Quanto às propriedades dinâmico-mecânicas, a redução da quantidade de BBSA de 17% para 9% levou ao aumento da temperatura de transição vítrea, dado pelo pico da curva tan delta, de 14°C para 23°C. O mesmo conceito pode, então, ser tomado como possível explicação aos resultados apresentados: o aumento da temperatura de transição vítrea com a incorporação das nanopartículas não

modificadas pode estar relacionado ao decréscimo do teor de plastificante na matriz polimérica devido à adsorção das moléculas de plastificante na superfície das partículas não modificadas (superfície hidrofílica). Como as formulações com nanopartículas modificadas não apresentaram tal alteração, é possível que a modificação química superficial tenha impedido a adsorção das moléculas de plastificante.

5.2.2 Ensaio mecânico e tribológico das formulações processadas em misturador interno tipo Haake

As propriedades mecânicas sob tração e a dureza da matriz de PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO₂ estão apresentadas na Tabela 5.4. Apesar da pequena quantidade de carga adicionada na matriz de PA11, os módulos elásticos dos nanocompósitos apresentaram valores, em média, superiores ao módulo elástico da matriz pura. Entretanto, nos nanocompósitos, os valores dessa propriedade apresentaram grande dispersão, representado pelo desvio padrão expresso na Tabela 5.4. Entende-se que essas pequenas diferenças nas propriedades de tração nos compósitos estudados são decorrentes do processamento a que foram submetidos os compósitos. A mistura no Haake não submete a massa polimérica e as nanopartículas a um cisalhamento minimamente adequado para promover a dispersão e quebra de aglomerados de TiO₂. Dessa forma, a existência de aglomerados, tanto nos compósitos contendo TiO₂ modificado como não-modificado, resulta em um desempenho semelhante em todas as composições estudadas. A presença de aglomerados é confirmada através das análises de microscopia.

Resultados de dureza, também apresentados na Tabela 5.4, mostram que a incorporação de nano-óxidos cerâmicos, mesmo em baixos teores, aumenta, em média, a dureza da poliamida 11, conforme esperado quando da introdução de um elemento de maior dureza do que a da matriz termoplástica. Além disso, quando o TiO₂ incorporado é aquele modificado, essa propriedade do compósito apresenta-se, em média, ligeiramente maior do que quando se incorpora o TiO₂ não-modificado. A Figura 5.13 ajuda a ilustrar a discussão dos resultados.

Tabela 5.4 Resultados dos ensaios de tração, dureza e desgaste abrasivo das formulações processadas em misturador interno tipo Haake.

Identificação	Módulo de elasticidade [MPa]	Tensão de escoamento [MPa]	Deformação no escoamento [%]	Dureza [Shore D]	Perda de massa média no ensaio de desgaste [mg]
PA11	288,7 ± 7,9	21,2 ± 0,3	30,8 ± 5,3	57,5 ± 2,2	144,20 ± 45,11
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	349,1 ± 36,5	20,6 ± 0,7	19,1 ± 1,2	61,6 ± 1,6	77,62 ± 8,32
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	347,1 ± 39,4	22,4 ± 1,4	19,8 ± 0,6	63,6 ± 1,1	63,50 ± 4,22
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	377,9 ± 26,5	21,2 ± 0,3	18,6 ± 1,0	61,6 ± 1,3	63,14 ± 11,40
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	348,8 ± 72,1	21,7 ± 1,4	19,1 ± 2,3	63,7 ± 0,3	43,20 ± 8,34

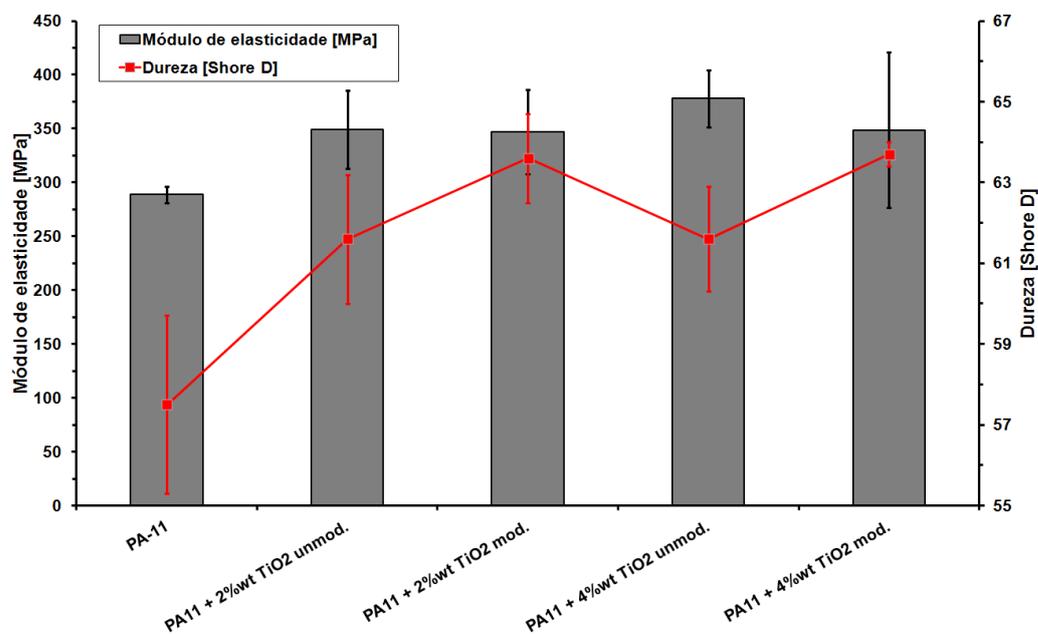


Figura 5.13 Módulo elástico e dureza da matriz PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO₂ processados em misturador interno tipo Haake.

Nas formulações processadas em Haake, o ensaio de desgaste contra carga abrasiva de mistura de coríndon em pó, esferas de aço de diferentes diâmetros e água destilada, foi realizado com procedimento adaptado da norma NBR 13818. O ensaio foi realizado em triplicata e a perda de massa média (perda de massa em mg em relação à massa inicial) está apresentada na última coluna à direita da Tabela 5.4. O desgaste abrasivo é causado pelas asperezas que agem sobre a superfície da contraface e/ou por partículas duras que se movem sobre a superfície do polímero. Essas partículas penetram e removem uma camada superficial. Este tipo de desgaste ocorre quando a rugosidade é o parâmetro determinante na interação. O desgaste abrasivo é fundamentalmente dependente da dureza dos materiais e da geometria das partículas abrasivas, distância percorrida e a força normal aplicada [2]. Consequentemente, quanto menor é a perda de massa no ensaio abrasivo, maior é a resistência ao desgaste. Deve-se ter sempre em mente que a resistência ao desgaste não é simplesmente uma propriedade intrínseca do material, mas depende fortemente da forma em que ocorre o contato entre as superfícies, sendo, então, característica para o ensaio específico realizado. A Figura 5.14 ilustra os resultados obtidos. Nela, no eixo vertical à esquerda está apresentada a perda de massa e no eixo vertical à direita está apresentada a perda de massa relativa à matriz pura de PA11 (tomada como 100%).

Os resultados demonstram que a incorporação das nanopartículas de TiO_2 melhoram a resistência ao desgaste da PA11 pura, sendo este aumento mais pronunciado quando da adição do TiO_2 modificado. A presença por si só das nanopartículas de TiO_2 na matriz aumenta a resistência ao risco da superfície e resulta numa menor propensão ao desgaste por fadiga superficial ou por abrasão [37]. A presença de 2%wt TiO_2 unmod foi suficiente para reduzir a perda de massa em aproximadamente 50% quando comparado à matriz pura. Pode-se observar, também, a diminuição no desvio padrão nos nanocompósitos, o que indica que a adição das nanopartículas de TiO_2 à matriz de PA11 provém maior estabilidade e homogeneidade no material, aumentando sua resistência ao desgaste abrasivo.

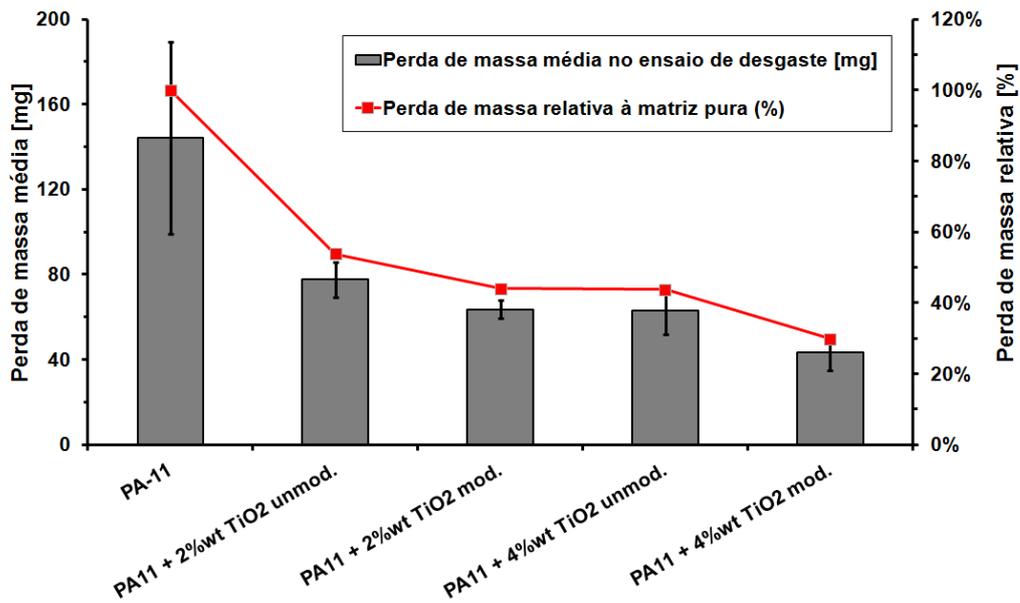


Figura 5.14 Resultados do ensaio de desgaste abrasivo em procedimento baseado na norma NBR 13818 (carga abrasiva de mistura de coríndon em pó, esferas de aço de diferentes diâmetros e água destilada).

Analisando comparativamente os resultados obtidos para os nanocompósitos com partículas modificadas e os com partículas não modificadas, observa-se que o tratamento superficial das nanopartículas otimizou a compatibilidade e a dispersão (visto que, estatisticamente, a dispersão tem como características fundamentais a média e o desvio padrão) das mesmas na matriz, melhorando as propriedades do nanocompósito. A introdução dos grupos amina na superfície das partículas de TiO_2 permitem a reação com os grupos carboxílicos da PA11 [68]. Estas possíveis reações são responsáveis pela melhora na adesão interfacial entre as partículas de TiO_2 e a matriz de PA11. A adição de 4%wt TiO_2 mod. resultou em uma redução de 70% na perda de massa devido ao desgaste abrasivo.

5.2.3 Análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das formulações processadas em misturador interno tipo Haake

As Figura 5.15 Figura 5.16 apresentam as micrografias das superfícies fraturadas criogenicamente dos nanocompósitos de PA11/TiO₂ obtidas via microscopia eletrônica de varredura em equipamento modelo FEI Magellan 400L. Como pode ser observado, a taxa de cisalhamento imposta no misturador interno tipo Haake (faixa de 60s⁻¹ a 100rpm) não foi suficiente para quebrar os aglomerados, levando a má dispersão.

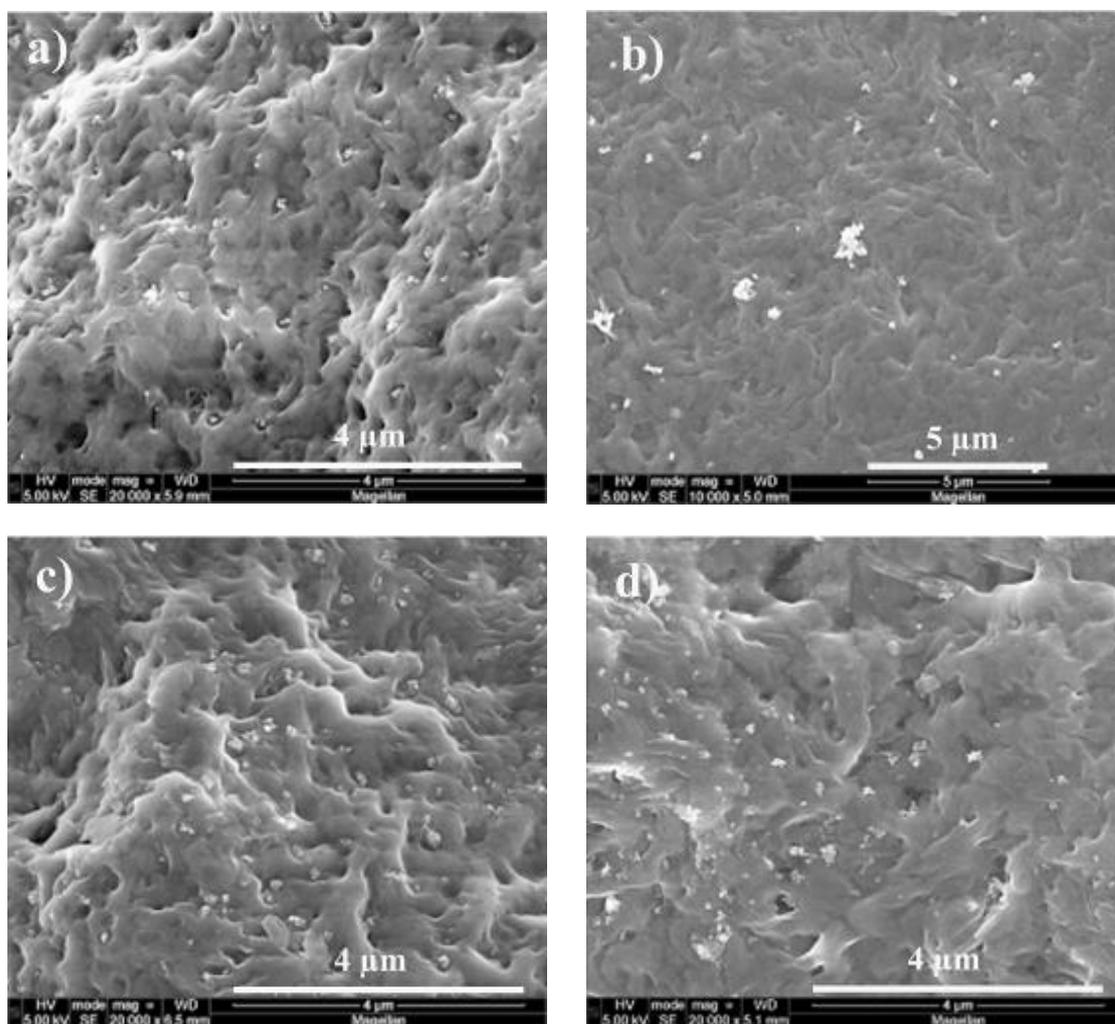


Figura 5.15 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV-Magellan: (a) PA11+2%wt TiO₂ unmod., (b) PA11+2%TiO₂ mod., (c) PA11+4%wt TiO₂ unmod. e (d) PA11+4%wt TiO₂ mod.

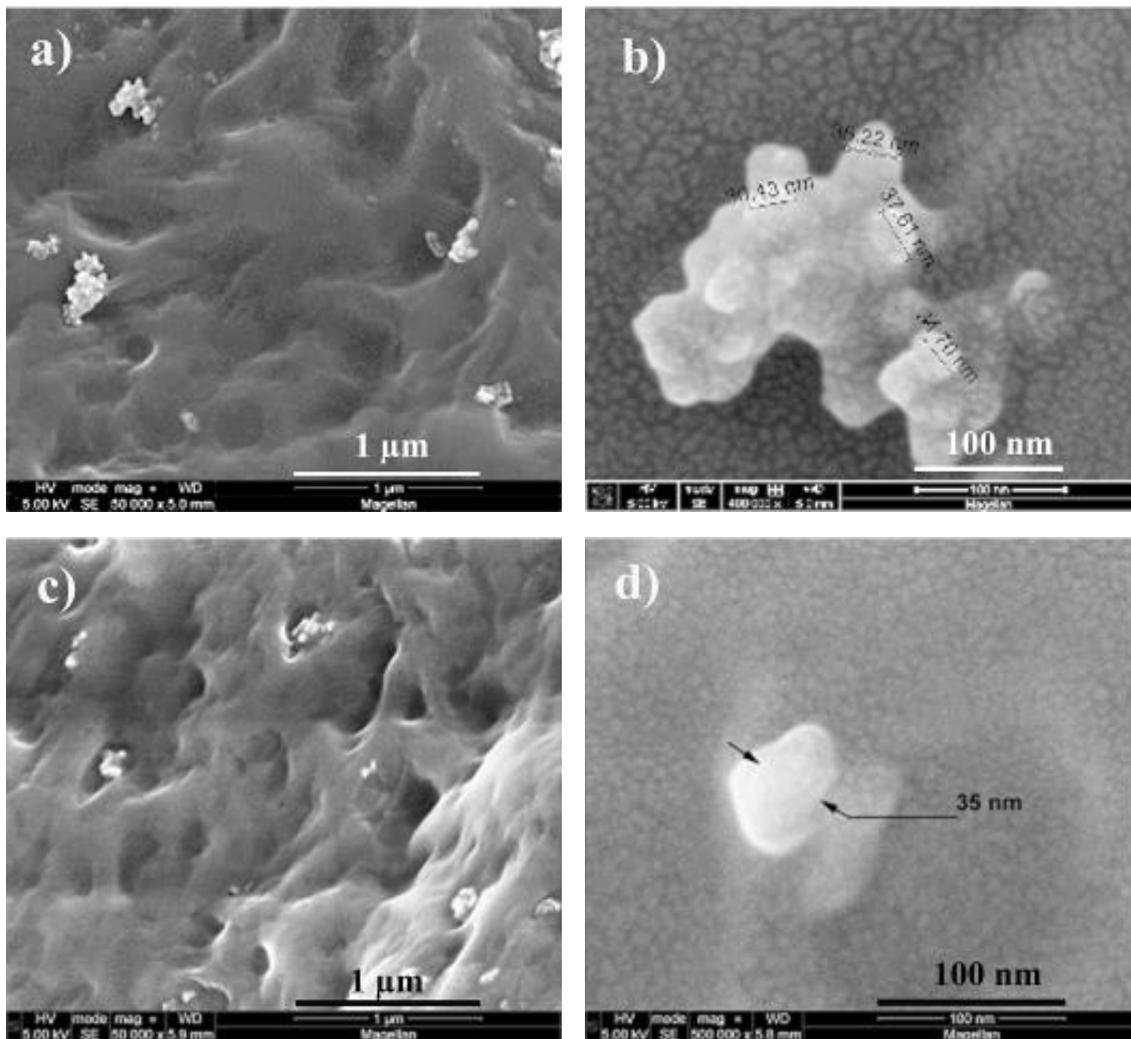


Figura 5.16 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV-Magellan: (a), (b) PA11+2%wt TiO₂ mod. e (c), (d) PA11+2%TiO₂ unmod.

A modificação superficial das nanopartículas com APTMS objetivava uma melhor dispersão e compatibilidade com a matriz polimérica. A compatibilidade, dada pelas interações físico-químicas com a matriz de PA11, foi provavelmente obtida, conforme discutido nos resultados anteriores. Além disso, as micrografias dos nanocompósitos com nanopartículas não modificadas apresentam maior quantidade de sulcos e vazios, ilustrando a menor interação com a matriz polimérica do que os nanocompósitos com nanopartículas modificadas. Entretanto, as micrografias obtidas e apresentadas na Figura 5.16 revelaram a presença de aglomerados também nos

nanocompósitos modificados. O aglomerado registrado no nanocompósito PA11+2%wt TiO₂ mod. e apresentado na Figura 5.16(b) tem aproximadamente 300nm de tamanho. Além das baixas taxas de cisalhamento impostas pelo misturador tipo Haake, o fato do processo de funcionalização do TiO₂ com APTMS ocorrer em meio úmido, pode ter influenciado na formação dos aglomerados nos nanocompósitos modificados. Apesar disso, os resultados relativos aos nanocompósitos com nanopartículas modificadas apresentaram maior homogeneidade do que os nanocompósitos com nanopartículas sem modificação, mostrando que a modificação levou a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica quando comparado com os compósitos não modificados.

5.3 Caracterização das formulações processadas em extrusora de rosca dupla

Sete formulações foram processadas em extrusora de rosca dupla co-rotacional. Visto que o modificador representa cerca de 2,5% em peso na superfície da partícula (conforme resultado de TG), para as formulações com TiO₂ modificado foi alimentado um excedente proporcional. Após a extrusão, as amostras foram calcinadas para quantificação do teor de cinzas de cada uma das formulações. O ensaio foi realizado em triplicata conforme norma ISO 3451 e os resultados estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Resultados das análises de teor de cinzas das amostras processadas em extrusora de rosca dupla.

Identificação	Teor de cinzas médio (%)	Teor de TiO ₂ médio (%)
PA11	0,06	-
PA11 + 1%wt TiO ₂ unmod.	1,05	0,99
PA11 + 1%wt TiO ₂ mod.	1,23	1,17
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	2,11	2,05
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	2,24	2,18
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	4,00	3,94
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	3,55	3,49

5.3.1 Análises térmicas e dinâmico-mecânica das formulações processadas em extrusora de rosca dupla

A sobreposição das curvas termogravimétricas das sete amostras processadas na extrusora permite observar um comportamento similar, com duas regiões de perda: a primeira, entre 180 e 400°C, atribuída ao plastificante Butil-Benzeno-Sulfonamida (BBSA); e a segunda, entre 400 e 500°C, atribuída à decomposição da poliamida. As sobreposições das curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas em relação ao tempo (DTG) estão

apresentadas na Figura 5.17 (a) e (b), respectivamente, e os resultados das análises estão resumidos na Tabela 5.6.

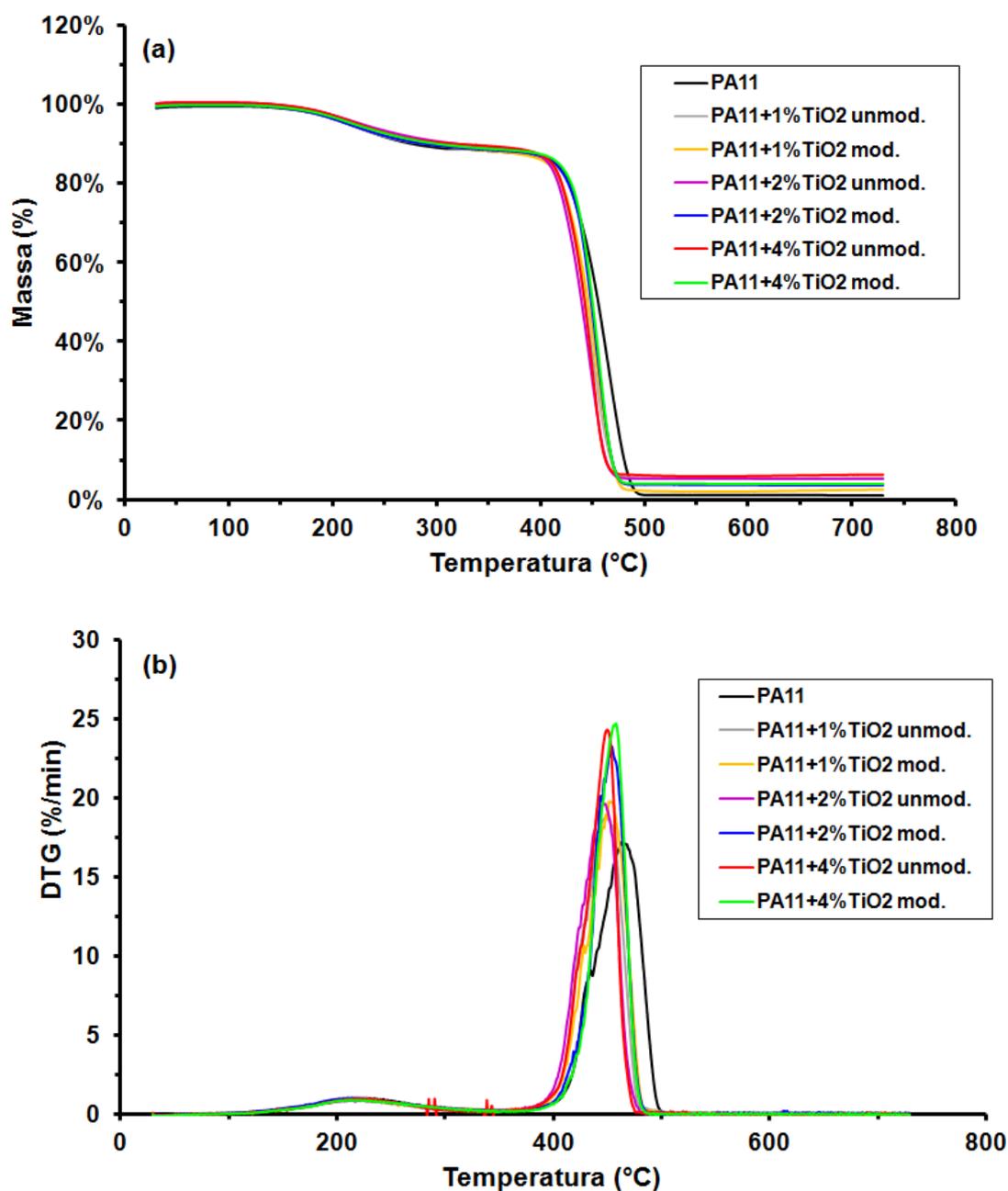


Figura 5.17 Sobreposição das curvas (a) TG e (b) DTG das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

Tabela 5.6 Compilação dos resultados das análises termogravimétricas (TG) das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

Identificação	Perda de massa entre 180 e 400°C (%)	Perda de massa entre 400 e 500°C (%)	Resíduo (%)	Temperatura do 2° pico DTG (°C)
PA11	10,7	87,1	1,12	463,3
PA11 + 1%wt TiO ₂ unmod.	10,8	83,9	5,29	449,4
PA11 + 1%wt TiO ₂ mod.	11,6	85,7	2,53	452,5
PA11 + 2%wt TiO ₂ unmod.	10,8	84,1	5,19	448,5
PA11 + 2%wt TiO ₂ mod.	10,8	84,9	3,73	454,4
PA11 + 4%wt TiO ₂ unmod.	10,5	83,2	6,28	450,7
PA11 + 4%wt TiO ₂ mod.	10,6	84,9	3,84	458,3

Os resíduos quantificados são referentes às cinzas da decomposição da poliamida e da quantidade de carga inorgânica incorporada (no caso das formulações dos nanocompósitos). Esses valores devem ser tratados com devido cuidado devido à pequena quantidade de massa utilizada na realização do ensaio (aproximadamente 10mg por formulação), mas, assim como nos resultados das formulações processadas em Haake, a tendência dos compósitos com carga sem modificação em formar aglomerados pôde ser inferida.

Os picos das curvas DTG (derivada da curva termogravimétrica em relação ao tempo) estão relacionados a cada etapa de variação de massa e indicam a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima. O primeiro pico da curva DTG (Figura 5.17(b)) está relacionado à volatilização do plastificante. A inflexão antes do segundo pico mostra que a incorporação das

nanopartículas leva a uma pequena queda na temperatura inicial e na temperatura na qual ocorre a maior taxa de decomposição quando comparada com a temperatura da matriz pura de PA11. Isso é ilustrado pelo deslocamento a direita da curva da PA11 na Figura 5.17 (b). A queda na temperatura na qual ocorre a maior taxa de decomposição é ainda mais acentuada nos compósitos com partículas não modificadas e está quantificada na última coluna da Tabela 5.6. Esses resultados corroboram com os resultados de Soares e seus colaboradores [60]. A incorporação de TiO_2 pode influenciar na diminuição das temperaturas iniciais e máximas de degradação, sendo que o efeito é mais pronunciado quando não se obtém boa dispersão das partículas.

Análises via calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em todas as sete formulações. As curvas DSC não apresentaram diferença significativa. A adição de dióxido de titânico, modificado ou não, não alterou significativamente as temperaturas de transição térmica e o grau de cristalinidade.

Os resultados das análises termo dinâmico-mecânicas (DMTA) estão ilustrados pelas Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20, que apresentam as curvas do módulo de perda (E''), módulo de armazenamento (E') e do fator de amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura, respectivamente. Das curvas, pode-se inferir que o processamento via extrusão levou a maior grau de homogeneidade e similaridade de comportamento entre as sete formulações. As diferenças perceptíveis estão nas faixas de temperaturas que se estendem pela transição e pela região borrachosa (acima de T_g), região na qual a fase amorfa, presente majoritariamente, adquire mobilidade. Apesar da proximidade de sobreposição das curvas do módulo de armazenamento E' , observa-se que as curvas $\tan \delta$ dos nanocompósitos com partículas modificadas tendem a se posicionar abaixo dos seus correspondentes em massa com nanopartículas não modificadas, corroborando com o fato de que compósitos com baixa adesão interfacial tendem a dissipar mais energia do que aqueles com boa compatibilização interfacial [61, 62]. Quanto à temperatura de transição vítrea, dada pela temperatura do pico da curva $\tan \delta$, a incorporação das

nanopartículas não alterou a temperatura de transição observada para a matriz de PA11 pura (aproximadamente 12°C).

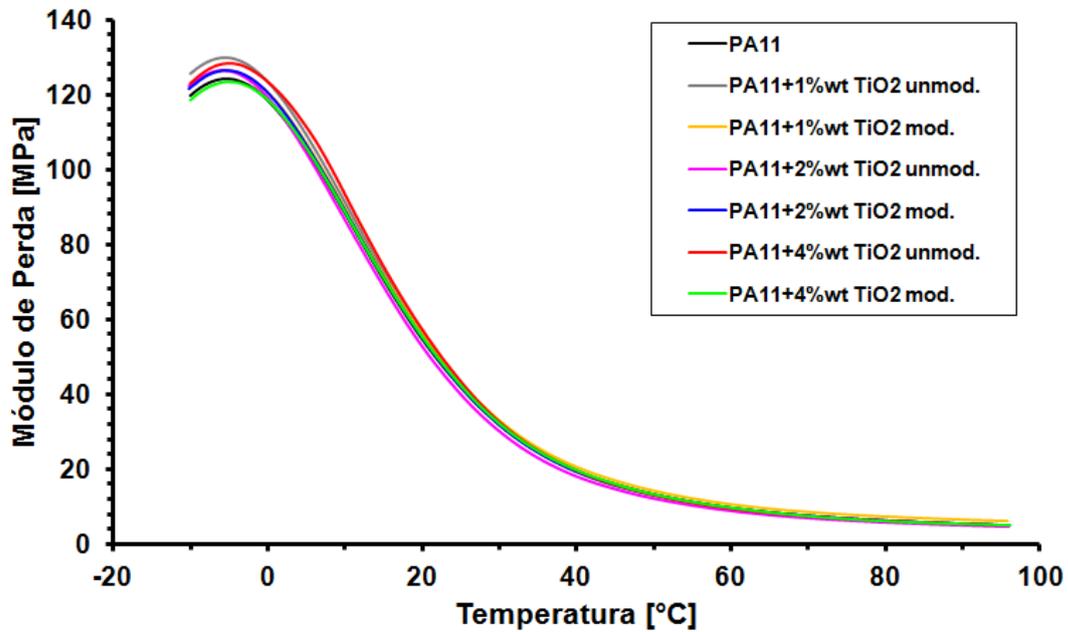


Figura 5.18 Módulo de perda versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

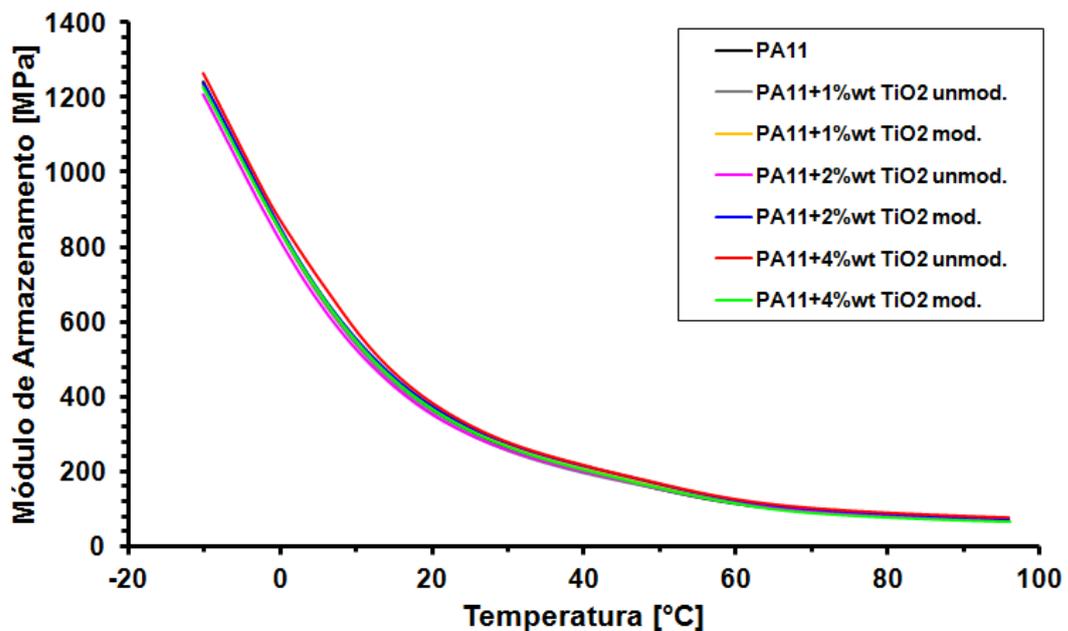


Figura 5.19 Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

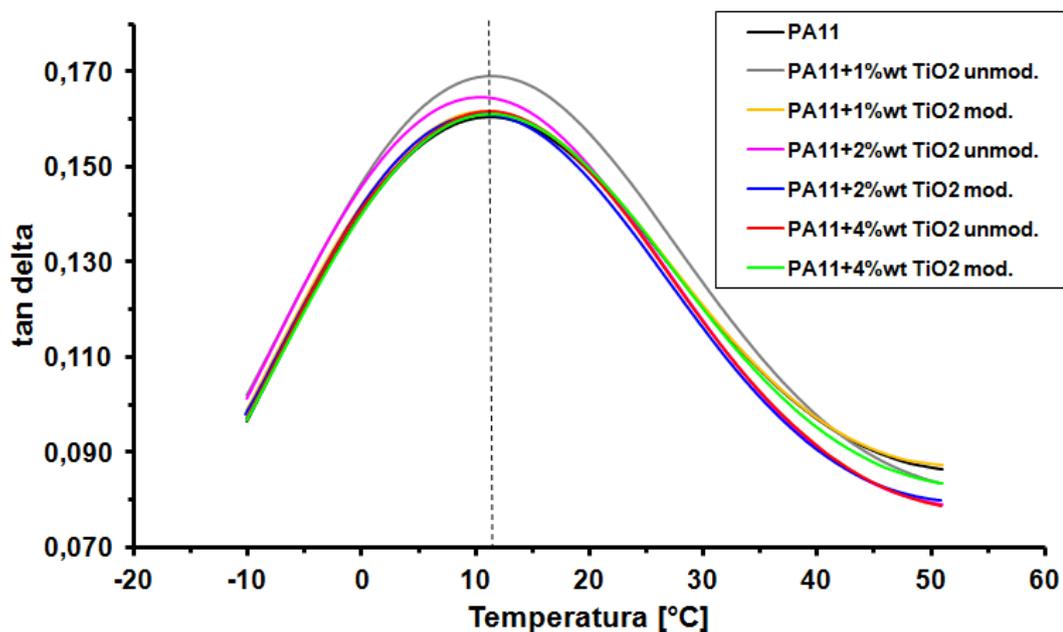


Figura 5.20 Fator de amortecimento tan delta versus temperatura para as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

Serpe e Chaupart [56] estudaram as transições e relaxações em PA11 com e sem plastificante. Os resultados de suas análises de FTIR mostraram que a percentagem de grupos NH livres, com ou sem plastificante, é muito menor que 1% à temperatura ambiente e aumenta lentamente com a temperatura, até atingir 10 a 15% à temperatura de 260°C. O aumento da temperatura leva a uma redução na intensidade média das ligações de hidrogênio entre os grupos CONH, o que facilita o deslocamento dos grupamentos e ligações com outros grupamentos. Os resultados confirmaram, ainda, que as ligações de hidrogênio persistem a temperaturas acima da temperatura de fusão da PA11. Os resultados de DMTA mostraram que com a incorporação de BBSA a temperatura de relaxação α (relacionada à temperatura de transição vítrea T_g) e a intensidade do pico de relaxação β (relacionado à presença de água e formação de ligação de hidrogênio com os grupos amida) diminuem em função do aumento da concentração de BBSA, mas que isso não acontece com todos plastificantes (por exemplo com ω -laurolactama). Os autores concluíram que o efeito de plastificação ou antiplastificação depende da habilidade da molécula do plastificante em mudar

a conformação inicial da estrutura da poliamida, isto é, de uma conformação menos compacta e estritamente localizada para uma conformação mais compacta e abrangente, e vice-versa. A Figura 5.21 ajuda a ilustrar esses conceitos.

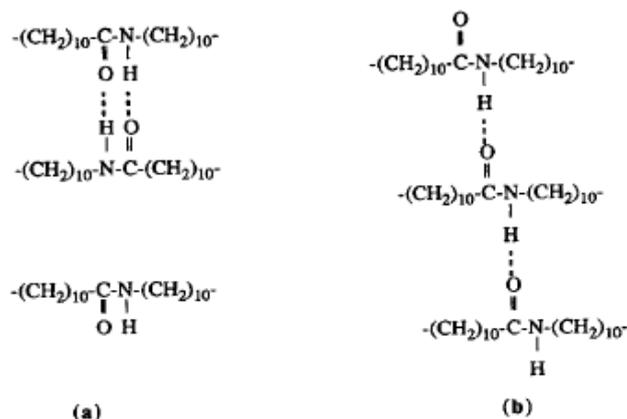


Figura 5.21 Representação esquemática dos grupamentos amidas da cadeia da PA11 em (a) conformação menos compacta com outra cadeia e (b) conformação mais compacta com outra cadeia [56].

Esses conceitos ajudam a explicar os resultados encontrados e compará-los com os apresentados nas misturas obtidas via misturador interno tipo Haake: a introdução dos grupos amina na superfície das partículas de TiO_2 permitiria a interação com os grupos carboxílicos da PA11 [68] bem como redução da energia superficial das nanopartículas, o que possibilitaria melhor dispersão das cargas na matriz polimérica e interações físico-químicas entre a matriz e as nanopartículas. Conforme apresentado, a taxa de cisalhamento imposta no misturador interno tipo Haake não teria sido suficiente para promover a dispersão adequada das nanopartículas. Apesar disso, as micrografias mostraram que os compósitos com partículas modificadas apresentaram maior homogeneidade do que os nanocompósitos com nanopartículas sem modificação, mostrando que a modificação levou a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica quando comparado com os compósitos não modificados. Sugere-se que, pelo fato de que a percentagem de grupos NH livres, e conseqüentemente de grupos carboxílicos passíveis de interação com os grupos amina do modificador, ser muito menor que 1% à

temperatura ambiente e aumentar lentamente com o aumento da temperatura, as diferenças entre os compósitos modificados e não modificados seriam mais fortemente influenciadas pela dispersão da carga do que pela compatibilidade química entre o modificador e a matriz de PA11. Com as taxas de cisalhamento mais elevadas praticadas na extrusão, essas diferenças seriam minimizadas e as diferenças mais perceptíveis estariam restritas às faixas de temperaturas que se estendem pela transição e pela região borrachosa (acima de T_g), temperaturas na qual a percentagem de grupos NH livres é maior. Consequentemente, as propriedades finais obtidas seriam mais fortemente influenciadas pelo balanço entre dispersão e quantidade de carga incorporada. O fato da temperatura de transição vítrea (T_g) permanecer praticamente inalterada com a incorporação das nanopartículas pode estar relacionado a um possível processo de degradação da PA11 ou pela mudança de uma conformação mais compacta para uma menos compacta, conforme ilustrou a Figura 5.21.

Análises de FTIR-ATR (espectroscopia no infravermelho de Fourier e acessório de reflexão total atenuada) foram realizadas para correlação e monitoramento da degradação da PA11. Essa correlação foi baseada na construção de modelos quimiométricos, como o de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), e apresentada no trabalho de Domingos e colaboradores [13]. Reitera-se que a técnica recomendada para monitoramento da degradação da PA11 é a viscosimetria, através de medidas da viscosidade inerente corrigida (VIC) e a análise termogravimétrica (TG). Porém, devido à presença das cargas e a dificuldade do uso de solventes orgânicos tóxicos, as análises de FTIR-ATR mostraram ser uma alternativa rápida ao monitoramento da degradação da PA11.

Domingos e colaboradores [13] investigaram o potencial da técnica de FTIR-ATR para monitoramento da degradação da PA11. Nesses estudos, corpos de prova de PA11 foram imersos em água deionizada (pH 7) nas temperaturas de 110, 120 e 140°C por um período de até 50 dias. O comportamento observado para VIC e TG durante o envelhecimento possibilitou a construção de modelos que correlacionam com a técnica de

FTIR-ATR. A partir dos resultados de FTIR-ATR, a variação na intensidade da banda atribuída à fase amorfa, 1161 cm^{-1} , possibilitou o monitoramento do envelhecimento quando associada à técnica a modelos quimiométricos como o de regressão dos mínimos quadrados parciais, PLS. Como exemplo, a Figura 5.22 mostra a variação da intensidade (em absorbância) da banda 1161 cm^{-1} versus tempo para temperatura de 140°C . A diminuição da intensidade dessa banda, associada à interação entre deformação (δ) NH e estiramento (ν) O=C-N, é diretamente atribuída às modificações na matriz polimérica referente a fase amorfa da PA11 [13]. Romão e colaboradores [69] mostraram, por medidas de difração de raios X, que o processo de degradação hidrolítica ocorre preferencialmente na região amorfa da PA11.

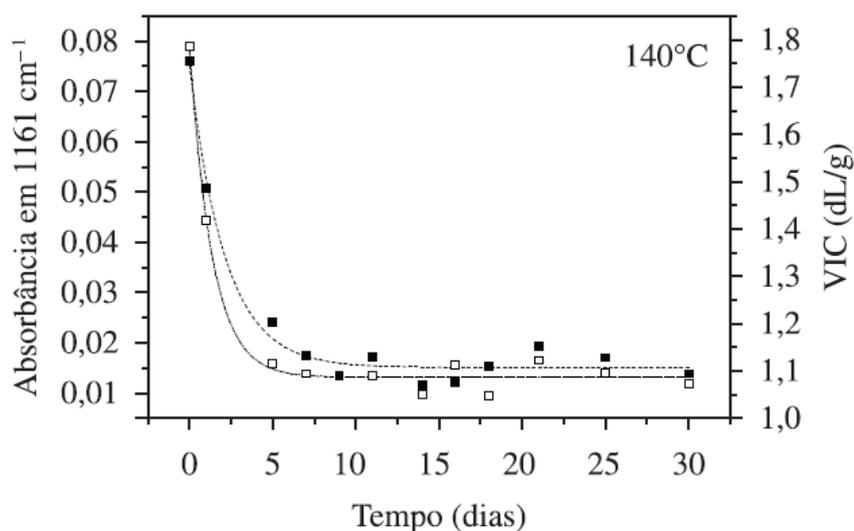


Figura 5.22 Correlação do número de onda de 1161 cm^{-1} (\square) via FTIR-ATR com os resultados de VIC (\blacksquare) versus tempo de envelhecimento na temperatura de 140°C [13].

Inicialmente, foi obtido o espectro de absorção no infravermelho da PA11 virgem. As principais bandas de absorção estão identificadas na Figura 5.23 e descritas na Tabela 5.7. A intensidade da banda em 1161 cm^{-1} foi quantificada pela ferramenta do software *Ominic* tomando sempre a mesma linha base [$3000;1000\text{ cm}^{-1}$], conforme também pode ser visto no exemplo da Figura 5.24.

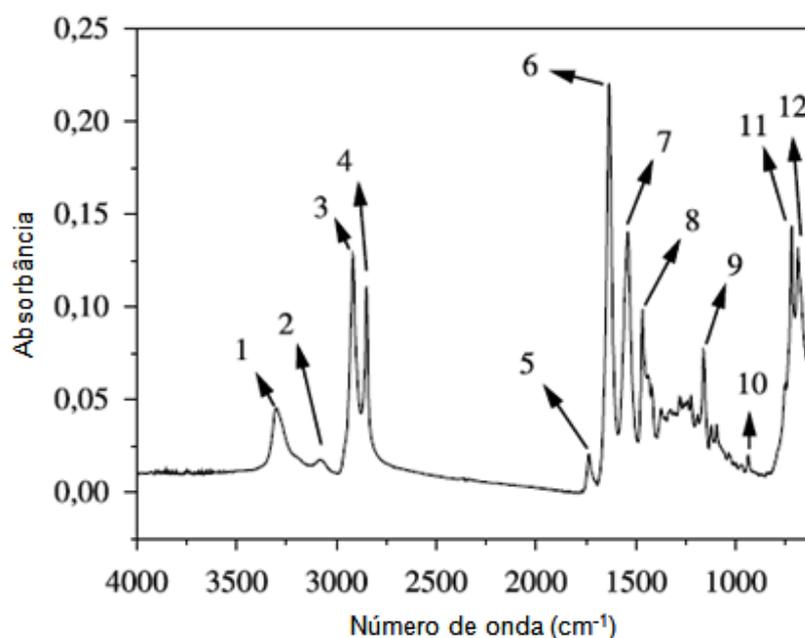


Figura 5.23 Espectro de FTIR da PA11 virgem [13].

Tabela 5.7 Atribuição das bandas para PA11 virgem [13].

Identificação	Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
1	3282	Ligação N-H
2	3082	Ressonância de Fermi (δ NH amida II)
3	2918	Estiramento assimétrico de CH ₂
4	2848	Estiramento simétrico de CH ₂
5	1734	Ésteres e impurezas
6	1634	Amida I (estiramento C=O)
7	1555	Amida II (grupo de -NH-CO-)
8	1466	<i>bending</i> de C=O e N- vicinal CH ₂
9	1161	Interação entre deformação (δ) NH e estiramento (ν) O=C-N
10	937	Amida IV - δ (CONH)
11	721	CH ₂ <i>Rocking</i>
12	688	Amida V (α) (CONH, deformação fora do plano)

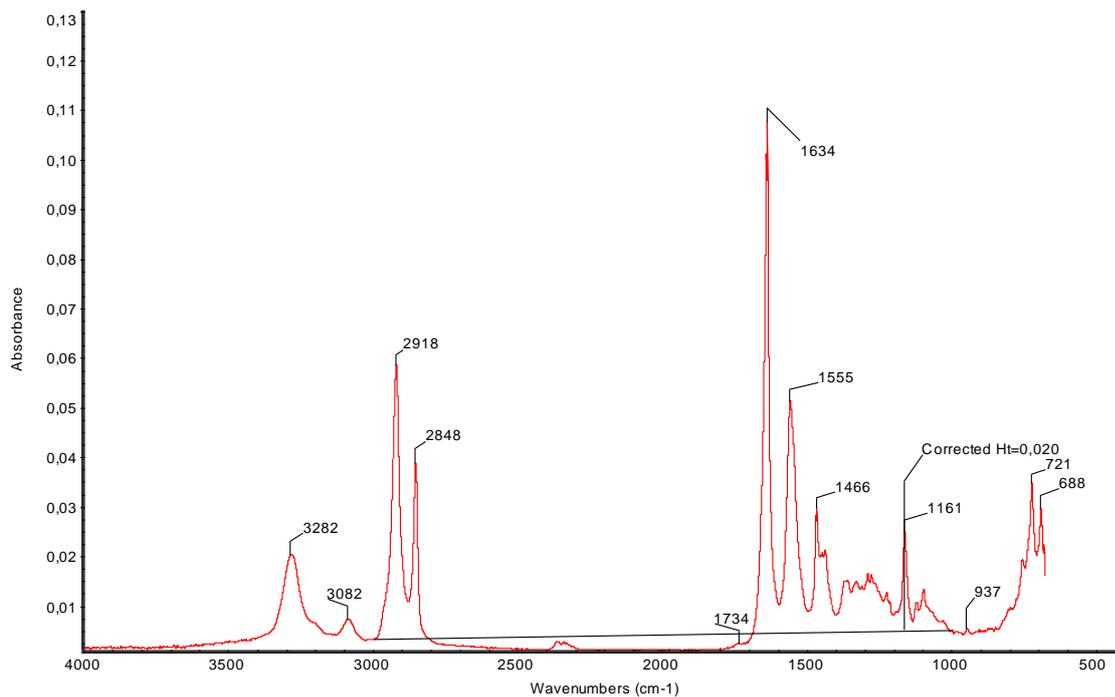


Figura 5.24 Exemplo do padrão adotado para quantificação Ht da banda de absorção em 1161cm^{-1} .

A banda de absorção a aproximadamente 3282cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos NH associados a ligações de hidrogênio [$\nu_{\text{ass}}(\text{NH})$] enquanto que o fraco ombro a aproximadamente 3444cm^{-1} é característico de grupos NH não associados a ligações de hidrogênio [$\nu_{\text{free}}(\text{NH})$] [56]. Como a banda em 3444cm^{-1} não aparece no espectro apresentado (à temperatura ambiente), conclui-se que a concentração de grupos NH livres é inferior ao erro experimental associado à técnica de FTIR, corroborando com os resultados apresentados por Serpe e colaboradores [56] e discutido anteriormente.

A Figura 5.25 apresenta, com ampliação, a região utilizada para quantificação da intensidade de absorção da banda em 1161cm^{-1} das sete formulações processadas na extrusora de rosca dupla enquanto que a Figura 5.26 ilustra de forma gráfica os resultados obtidos. Foi selecionada uma linha de tendência polinomial de terceira ordem para ajudar na discussão dos resultados.

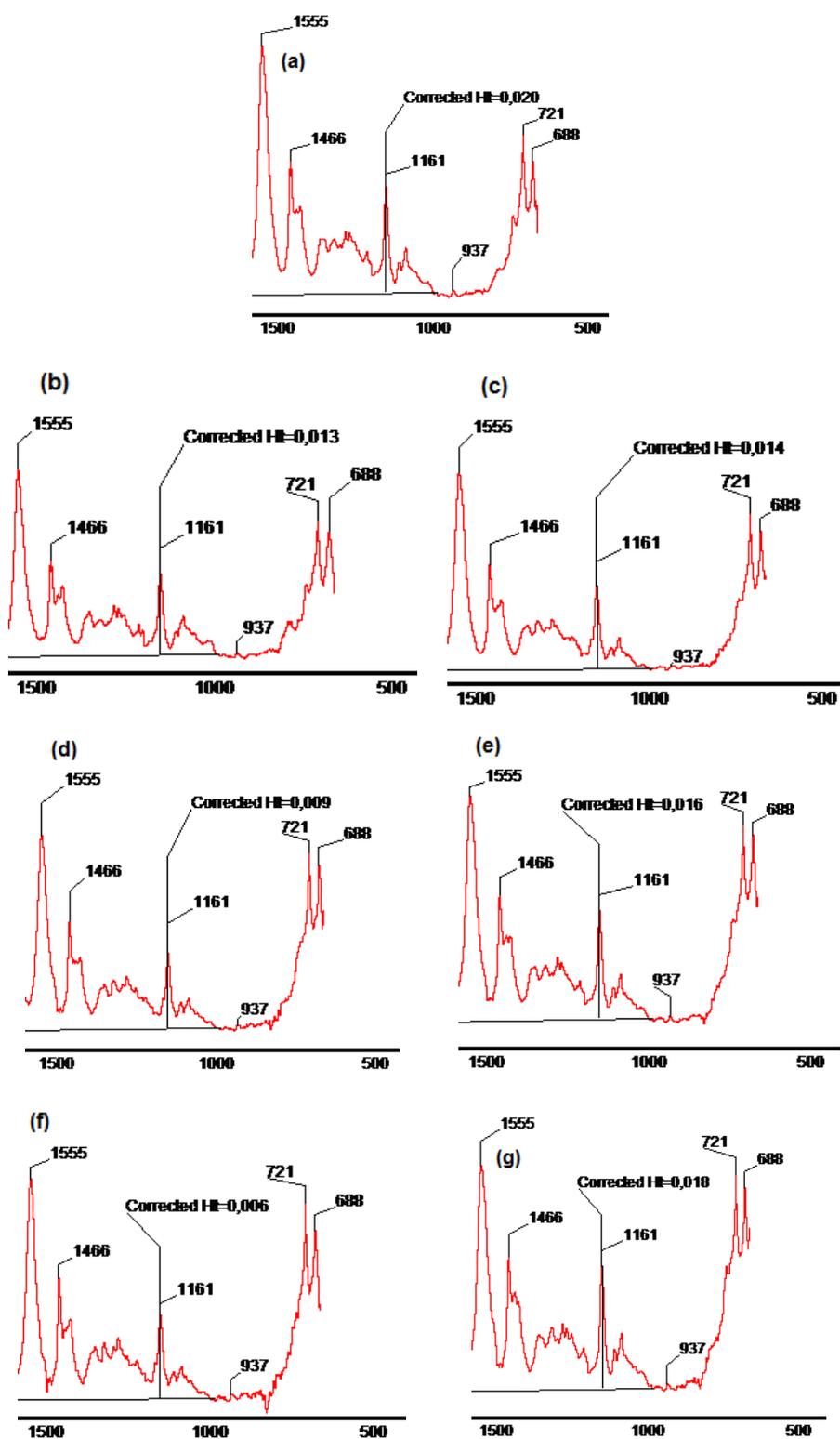


Figura 5.25 quantificação da intensidade de absorção da banda em 1161 cm^{-1} :
 (a) PA11, (b) 1%wt unmod., (c) 1%wt mod., (d) 2%wt unmod., (e) 2%wt mod., (f) 4%wt unmod. e (g) 4%wt mod.

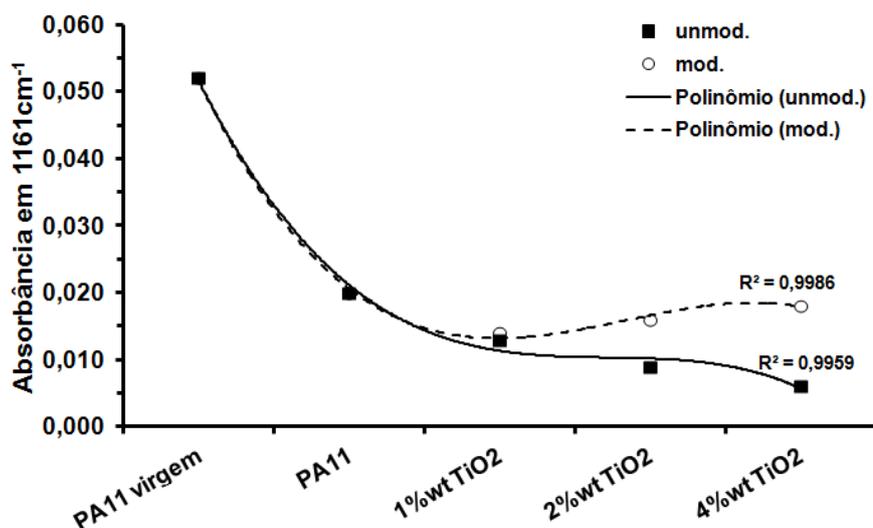


Figura 5.26 Intensidade de absorção da banda em 1161 cm^{-1} para a PA11 virgem e as formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

Em geral, a taxa e o tipo de degradação das poliamidas dependem da temperatura, estrutura do material e da presença ou não de oxigênio durante o processo. Envolvem, ainda, fenômenos complexos como mudanças na estrutura cristalina, presença de plastificantes ou outras moléculas de baixo peso molecular, cisão de cadeias, formação de ligações cruzadas devido à reação com oxigênio quando presente e/ou deteriorações mecânicas como cortes, fissuras, fluência, etc [6]. Como consequência, algumas propriedades desse termoplástico podem ser alteradas como: perda de plastificante e, conseqüentemente, de elasticidade, variações em sua morfologia cristalina e principalmente diminuição da massa molar devido à reação hidrolítica que acontece na presença de água [13].

Assumindo como premissas os estudos de Domingos e colaboradores [13] de que a queda na intensidade de absorção da banda em 1161 cm^{-1} pode ser relacionada à degradação hidrolítica da PA11, e, ainda, que a degradação mecânica e termo-oxidativa induzida pelo aquecimento e cisalhamento mecânico também possam estar relacionadas à queda na intensidade de absorção dessa mesma banda (visto que o modelo quimiométrico adotado foi relacionado à queda do VIC e conseqüentemente à queda de peso molecular),

os resultados indicam que o processamento das formulações em extrusora de rosca dupla acelerou o mecanismo degradativo da PA11 e, conseqüentemente, à redução do peso molecular da PA11 (seja ela pura ou na forma de matriz). Indicam, ainda, que essa aceleração pode ter sido agravada com a incorporação das nanopartículas, possivelmente devido ao aumento da tensão de cisalhamento na extrusão e à superfície hidrofílica das nanopartículas não modificadas. Embora haja um indicativo, não é possível afirmar se a modificação química retarda o mecanismo degradativo ou se o aumento na intensidade da banda de absorção em 1161 cm^{-1} com o aumento da quantidade em peso de partícula modificada está associado à introdução do modificador na superfície da partícula.

Outro indicativo da degradação pôde ser inferido pela análise visual dos corpos de prova pós-injeção, conforme ilustrado pela Figura 5.27 abaixo. Nela pode-se observar que as amostras com nanopartículas não modificadas apresentaram amarelecimento. O amarelecimento é característico da oxidação de polímeros.



Figura 5.27 Fotografia dos corpos de prova injetados. Da esquerda para direita: PA11, 1%wt unmod., 1%wt mod., 2%wt unmod., 2%wt mod., 4%wt unmod e 4%wt mod.

5.3.2 Ensaios mecânicos das formulações processadas em extrusora de rosca dupla

As propriedades mecânicas sob tração e a dureza da matriz de PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO₂ processados via extrusão estão apresentadas na Tabela 5.8. Os módulos elásticos dos nanocompósitos apresentaram valores, em média, superiores ao módulo elástico da matriz pura. Conforme esperado, os resultados em tração apresentaram maior homogeneidade (menor desvio padrão) que os obtidos nas misturas processadas em Haake, porém magnitudes inferiores. Entende-se que isso seja consequência do mecanismo degradativo discutido anteriormente.

Tabela 5.8 Resultados dos ensaios mecânicos de tração e dureza das formulações processadas em extrusora de rosca dupla.

Identificação	Módulo de elasticidade [MPa]	Tensão de escoamento [MPa]	Limite de resistência a tração [MPa]	Deformação na ruptura [%]	Dureza [Shore D]
PA11	205,65 ± 7,31	18,82 ± 0,28	46,13 ± 2,82	255,98 ± 17,24	57,2 ± 1,2
1%wt TiO ₂ unmod.	206,05 ± 7,07	19,30 ± 0,28	48,02 ± 1,28	248,37 ± 4,98	60,6 ± 1,3
1%wt TiO ₂ mod	211,87 ± 7,10	19,06 ± 0,51	49,30 ± 2,00	249,26 ± 7,85	59,4 ± 0,8
2%wt TiO ₂ unmod.	206,93 ± 3,67	19,50 ± 0,66	48,36 ± 2,13	244,20 ± 7,29	60,9 ± 1,6
2%wt TiO ₂ mod.	215,18 ± 6,63	19,40 ± 0,52	49,24 ± 1,65	253,45 ± 8,17	60,2 ± 1,0
4%wt TiO ₂ unmod.	227,97 ± 6,25	19,64 ± 0,18	49,92 ± 0,46	234,75 ± 7,78	64,3 ± 1,1
4%wt TiO ₂ mod.	227,98 ± 4,54	19,35 ± 0,55	49,14 ± 0,99	240,28 ± 8,53	62,8 ± 1,1

Os resultados de dureza, também apresentados na Tabela 5.8, mostram que a incorporação de nano-óxidos cerâmicos, mesmo em baixos teores,

aumenta a dureza da poliamida 11, conforme esperado quando da introdução de um elemento de maior dureza do que a da matriz termoplástica. O aumento é diretamente proporcional ao aumento da quantidade de carga incorporada, mas não há diferenças significativas entre os nanocompósitos modificados e os sem modificação. A Figura 5.28 ajuda a ilustrar a discussão dos resultados.

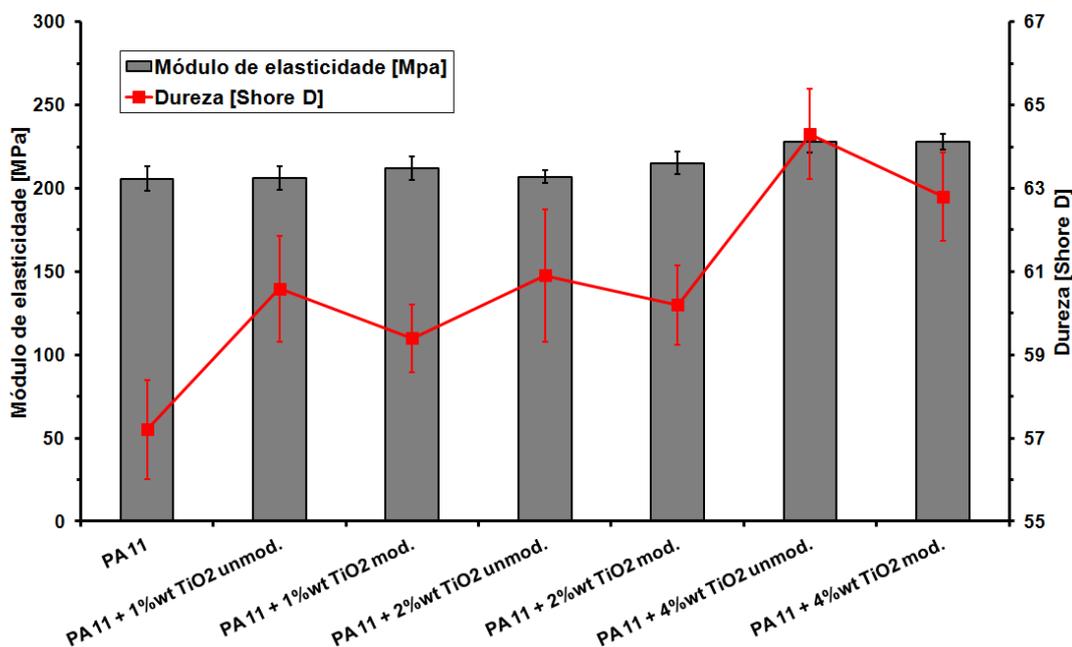


Figura 5.28 Módulo elástico e dureza da matriz PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO₂ processados em extrusora de rosca dupla.

5.3.3 Análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV) das formulações processadas em extrusora de rosca dupla

As Figura 5.29, Figura 5.30 e Figura 5.31 apresentam as micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos de PA11/TiO₂ e da matriz de PA11 pura obtidas via microscopia eletrônica de varredura modelo FEI Magellan 400L do Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

Já na Figura 5.32 estão apresentadas as micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos de PA11/TiO₂ obtidas via microscopia eletrônica de varredura modelo FEI Inspect S50 do Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

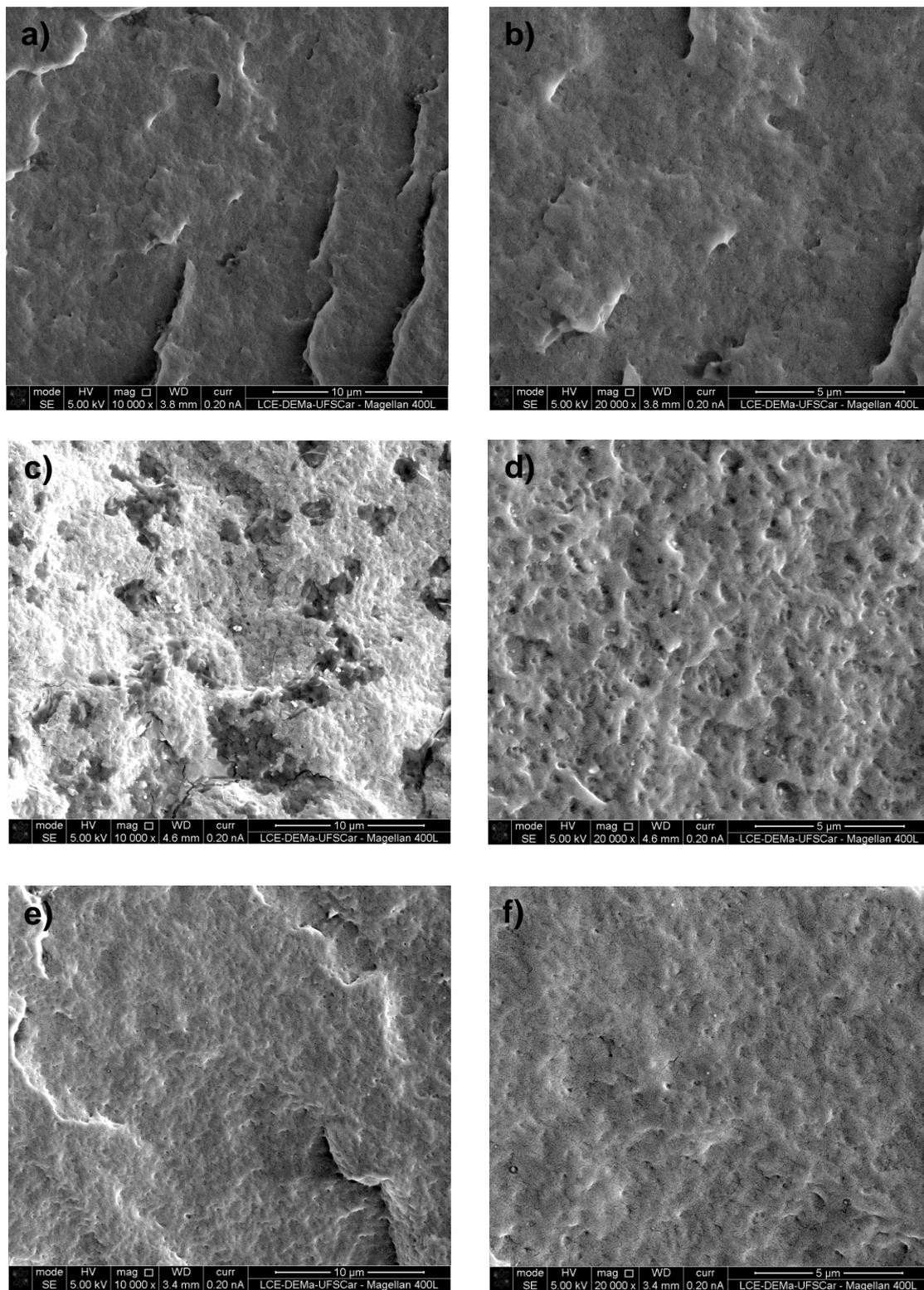


Figura 5.29 Micrografias das superfícies de fratura criogênica obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) PA11, (c) e (d) 1%wt TiO₂ unmod., (e) e (f) 1%wt TiO₂ mod.

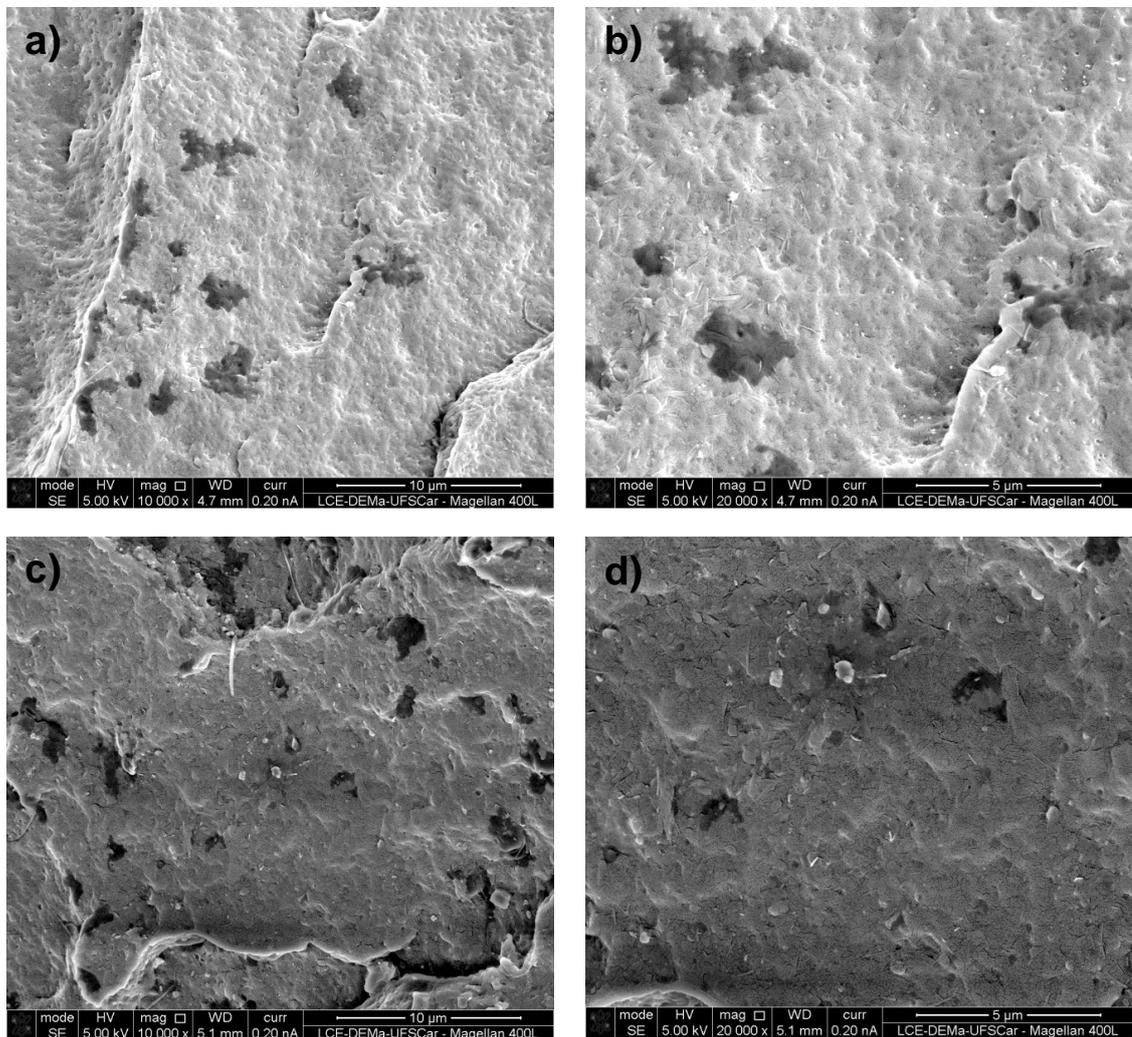


Figura 5.30 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) 2%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) 2%wt TiO₂ mod.

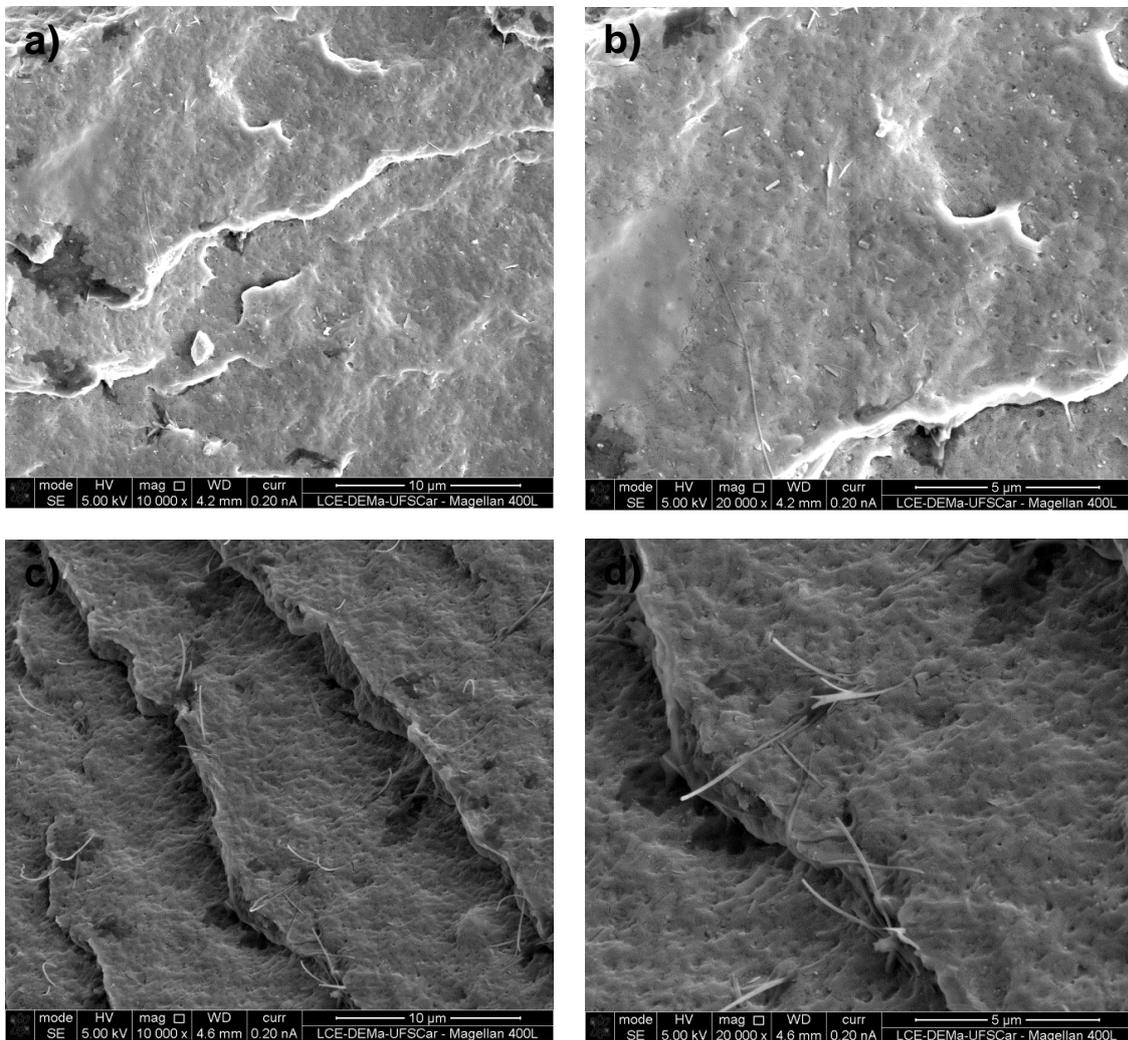


Figura 5.31 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV - Magellan (aumento de 10.000x na coluna à esquerda e de 20.000x na coluna à direita): (a) e (b) 4%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) 4%wt TiO₂ mod.

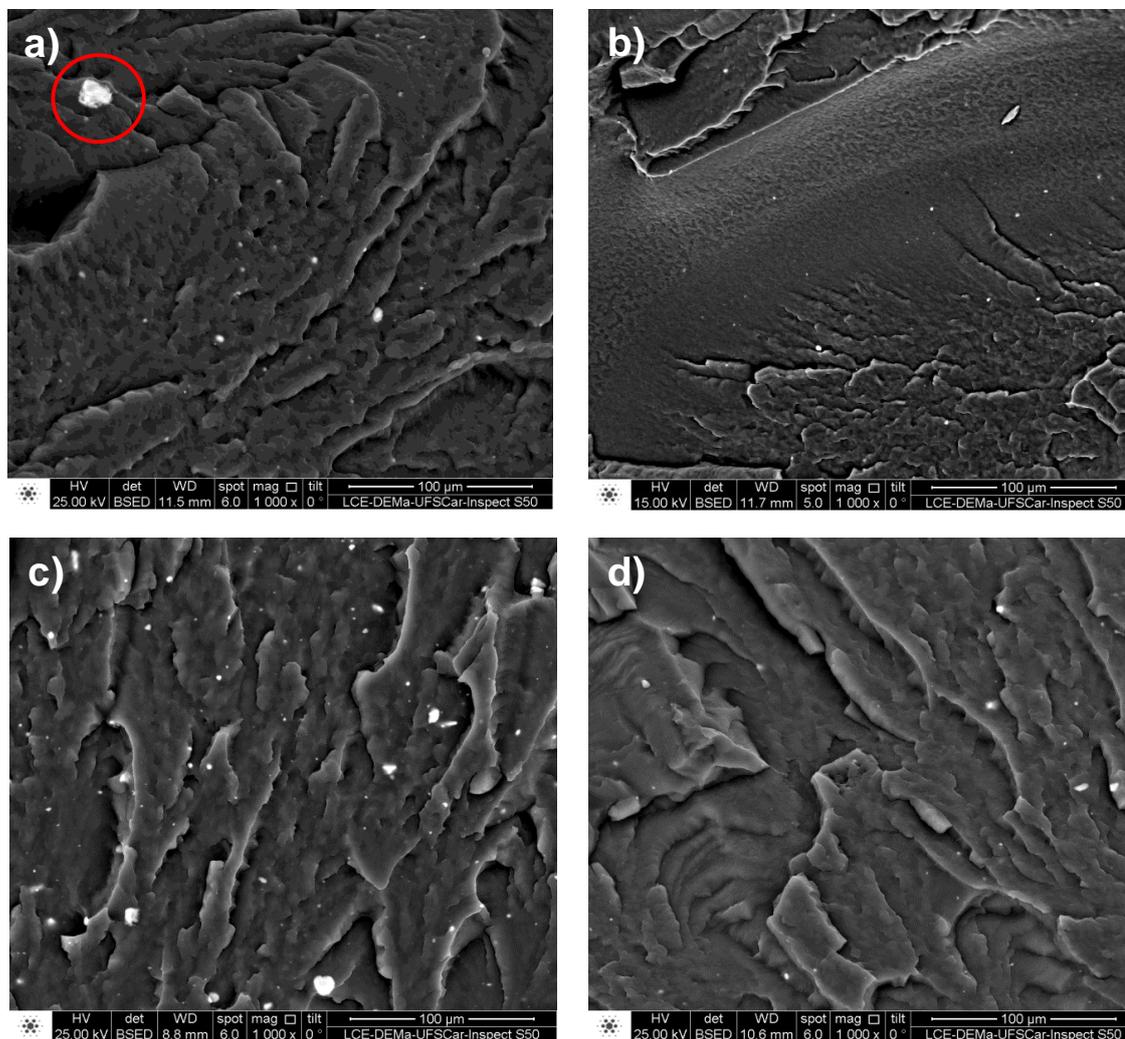


Figura 5.32 Micrografias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos PA11/TiO₂ obtidas em MEV-Inspect S50 (aumento de 1.000x): (a) 2%wt TiO₂ unmod., (b) PA11+2%wt TiO₂ mod., (c) PA11+4%wt TiO₂ unmod. e (d) PA11+4%TiO₂ mod.

De forma geral, os seguintes fatos podem ser observados: a extrusão possibilitou uma boa mistura distributiva; a modificação levou a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica quando comparado com os compósitos não modificados, fato evidenciado e destacado na Figura 5.32 com a presença de aglomerados nos nanocompósitos com partículas sem

modificação e pela maior homogeneidade dos resultados dos nanocompósitos com partículas modificadas; as micrografias dos nanocompósitos sem modificação obtidas em MEV-Magellan e apresentadas nas Figura 5.29, Figura 5.30 e Figura 5.31 apresentam superfície de fratura esbranquiçada e com a presença de sulcos e vazios que podem estar relacionados à degradação da matriz de PA11 e à incompatibilidade das nanopartículas com a matriz polimérica, respectivamente.

5.3.4 Ensaios tribológicos das formulações processadas em extrusora de rosca dupla

5.3.4.1 Ensaio de desgaste abrasivo

Foram realizados quatro ensaios, totalizados pela combinação de dois carregamentos distintos (16,2 e 32,4 N) e duas lixas abrasivas de SiO₂ com granulometrias diferentes (80 e 200 mesh). A perda de massa foi calculada através da diferença de massa antes e depois do ensaio a cada final de ciclo. Com a determinação da densidade dos corpos de prova, a taxa de desgaste abrasiva em mm³.N⁻¹.m⁻¹ foi quantificada.

A Figura 5.33 apresenta as curvas de perda de volume por unidade de distância (mm³/m) para todo o ensaio realizado com carregamento de 16,2 N. Já na Figura 5.34 estão apresentados os resultados para o carregamento de 32,4 N.

Os gráficos das Figura 5.33 e Figura 5.34 corroboram com as afirmações de Gahr e Dasari de que o desgaste abrasivo é fundamentalmente dependente da dureza dos materiais, da geometria das partículas abrasivas, da distância percorrida e da força normal aplicada [33]. Pode-se observar que, conforme era esperado, o aumento da carga aplicada e a diminuição do número de malhas por polegada linear (mesh #) levam ao aumento da taxa de desgaste.

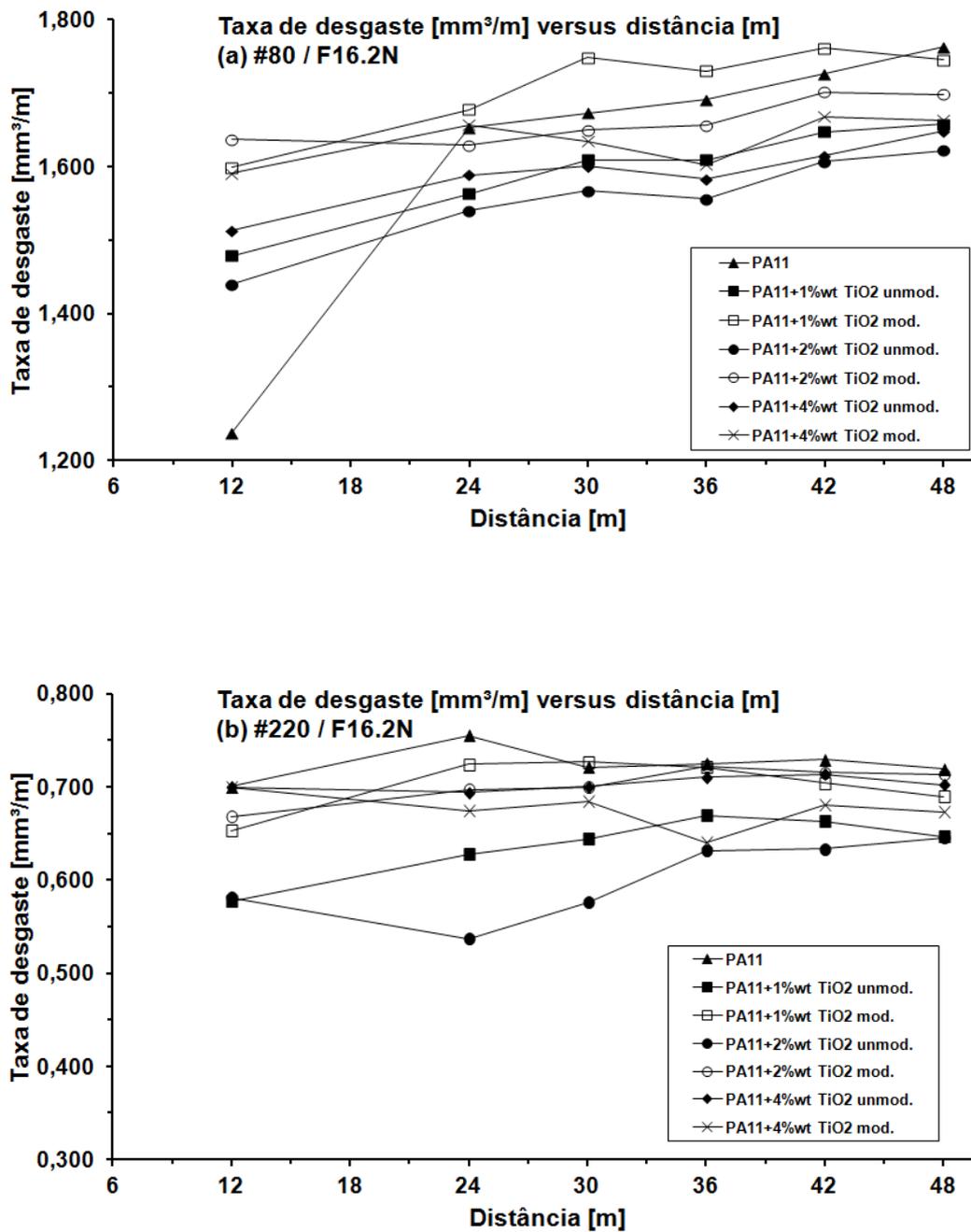


Figura 5.33 Taxa de desgaste [mm³/m] versus distância percorrida [m] para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 16,2N e (b) lixa de #220 e força normal de 16,2N.

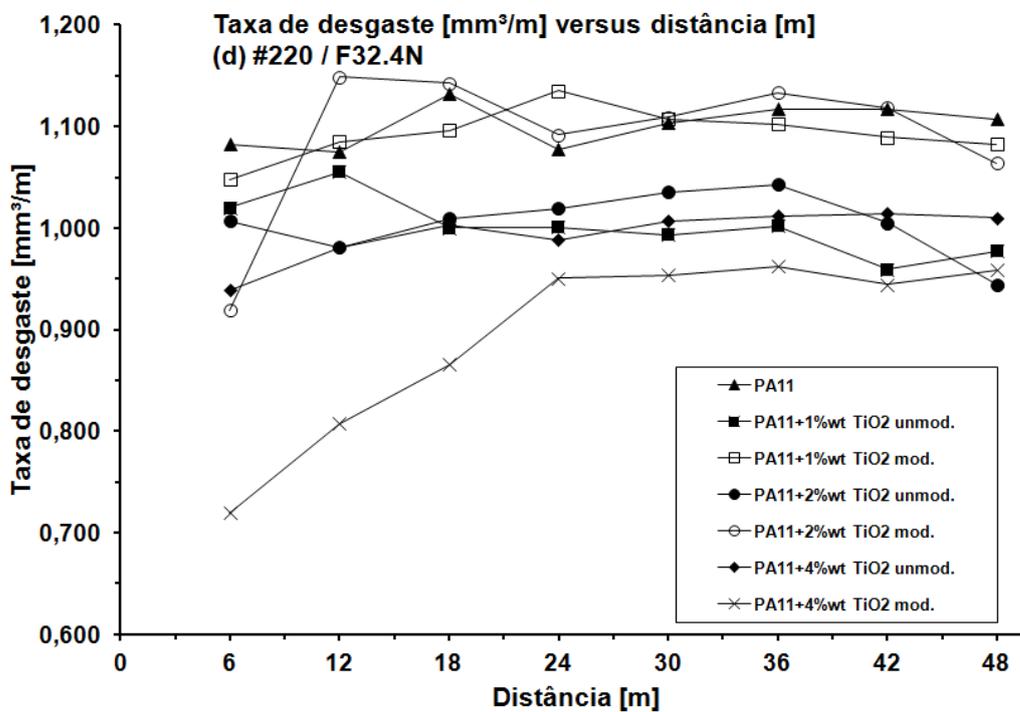
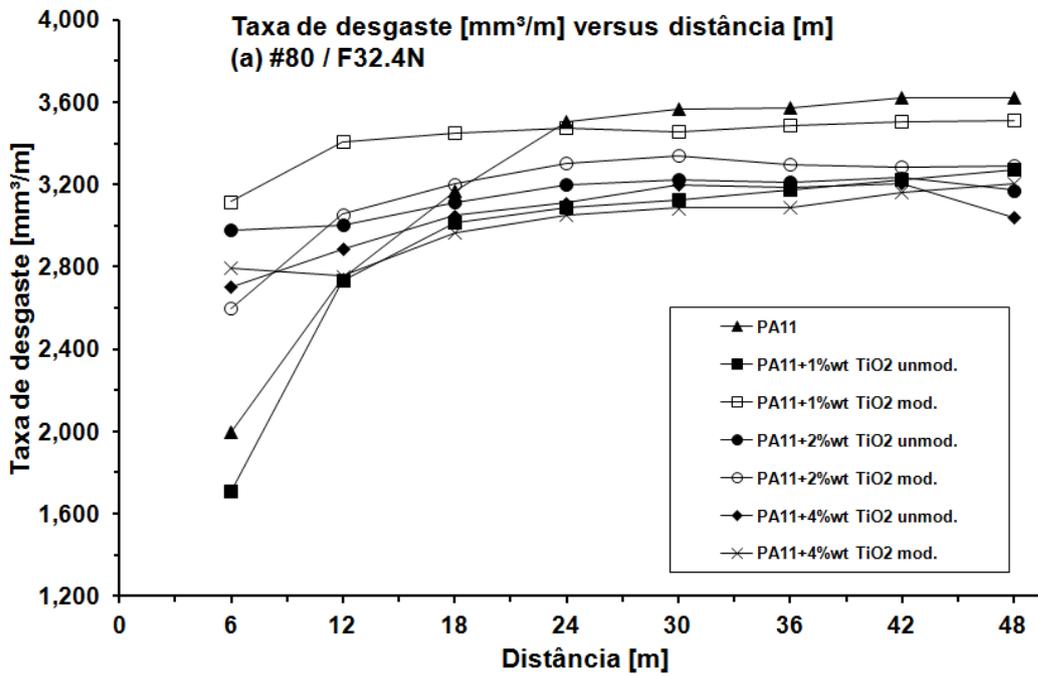


Figura 5.34 Taxa de desgaste [mm³/m] versus distância percorrida [m] para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 32,4N e (b) lixa de #220 e força normal de 32,4N.

Os ensaios tribológicos, na maioria das vezes, apresentam uma grande dispersão. Assim, a literatura costuma apresentar os resultados de taxa de desgaste média. Para o cálculo da taxa de desgaste média (normalizada pela carga de carregamento) foram considerados os últimos 18 metros, ou seja, a faixa final dos 30 aos 48 metros, região na qual a taxa de desgaste estabiliza. A Figura 5.35 apresenta as taxas de desgastes médias versus a quantidade de carga incorporada para as quatro configurações de ensaio.

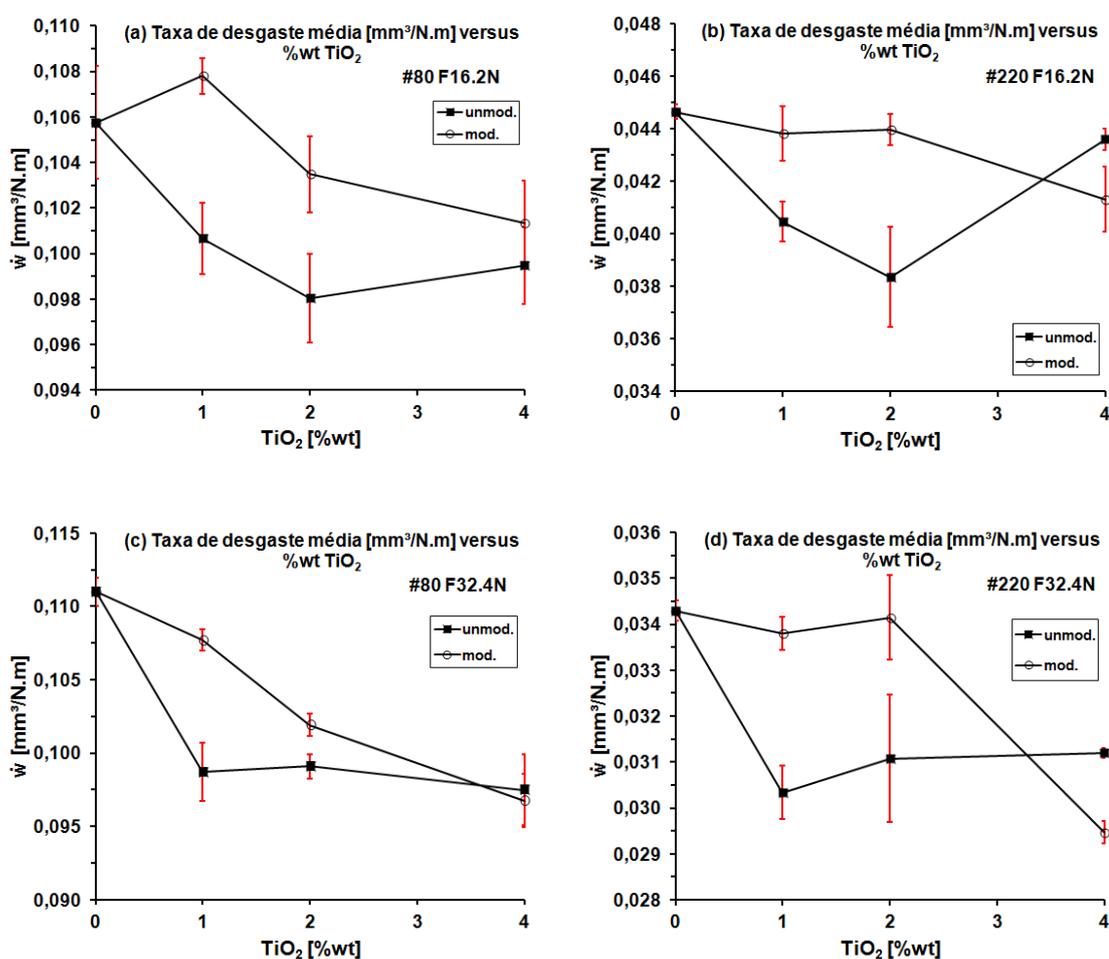


Figura 5.35 Taxa de desgaste média [mm³/N.m] versus quantidade de carga incorporada para as seguintes configurações de ensaio: (a) lixa de #80 e força normal de 16,2N, (b) lixa de #220 e força normal de 16,2N, (c) lixa de #80 e força normal de 32,4N e (d) lixa de #220 e força normal de 32,4N.

A tribologia é inerentemente complexa e sem uma lei que rege o comportamento de desgaste e fricção. O estado da arte da tribologia de nanocompósitos inclui muitas descrições qualitativas de importantes parâmetros, tais como a dispersão das partículas, as propriedades da massa polimérica, as morfologias dos detritos, a adesão do filme de transferência, composição e reações químicas. Isso leva à difícil interpretação dos resultados [2, 33]. Mesmo assim, podem-se fazer observações sobre as tendências apresentadas pelas médias. A primeira delas é que, de modo geral, a incorporação das nanopartículas levou a uma redução na taxa de desgaste média. Isso pode ser associado ao aumento na dureza que contribui para o aumento da resistência a abrasão [33]. Essa redução foi mais acentuada nos compósitos com cargas não modificadas, mas esses, de forma geral, apresentaram maior dispersão entre os resultados obtidos. Essa dispersão gerou inflexões no comportamento que induzem que a incorporação de nanopartículas como reforço atua até um determinado ponto, a partir do qual ocorre uma inversão no comportamento da propriedade avaliada. Isso indica que provavelmente houve mudança nos mecanismos de desgaste envolvidos por causa dos aglomerados, sendo esses responsáveis pelo maior volume de material excluído [33]. Em contrapartida, os nanocompósitos com cargas modificadas apresentaram a tendência de aumento da resistência ao desgaste (diminuição na taxa de desgaste média) com o aumento da quantidade de carga incorporada, fruto, possivelmente, da melhor dispersão das nanopartículas, conforme observado nas micrografias apresentadas anteriormente.

Por fim, pode-se observar que, apesar de apresentar maior desgaste, a maioria das amostras apresentou menor taxa de desgaste médio (quociente do volume removido pelo produto da carga e distância percorrida) com o aumento da carga normal aplicada. Isso pode ter sido originado pela presença de uma camada fluidodinâmica no contato devido à carga mais elevada [70].

As Figura 5.36 a Figura 5.39 apresentam as micrografias das superfícies de desgaste da condição de ensaio #80 / F32,4N obtidas via MEV (modelo Quanta LX 400 da FEI).

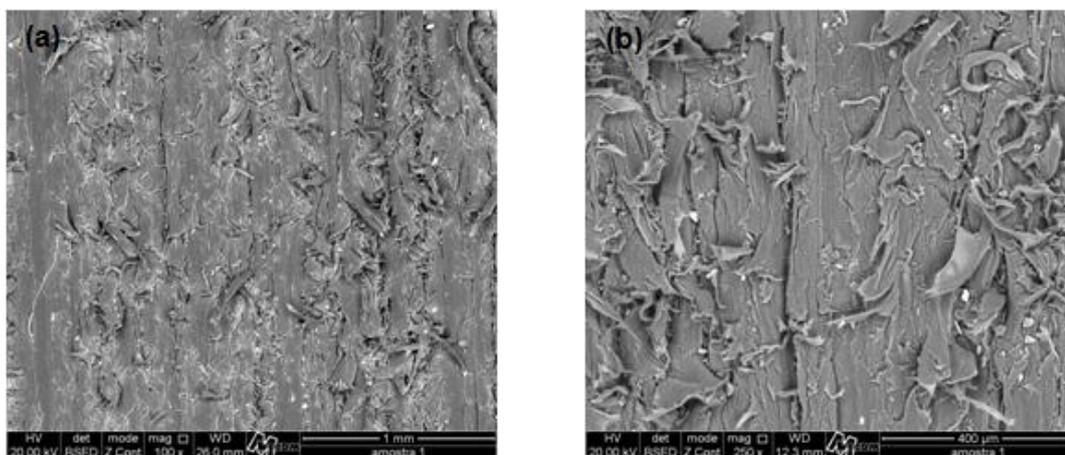


Figura 5.36 Micrografias da superfície de desgaste da PA11 pura: (a) aumento de 100x e (b) aumento de 250x.

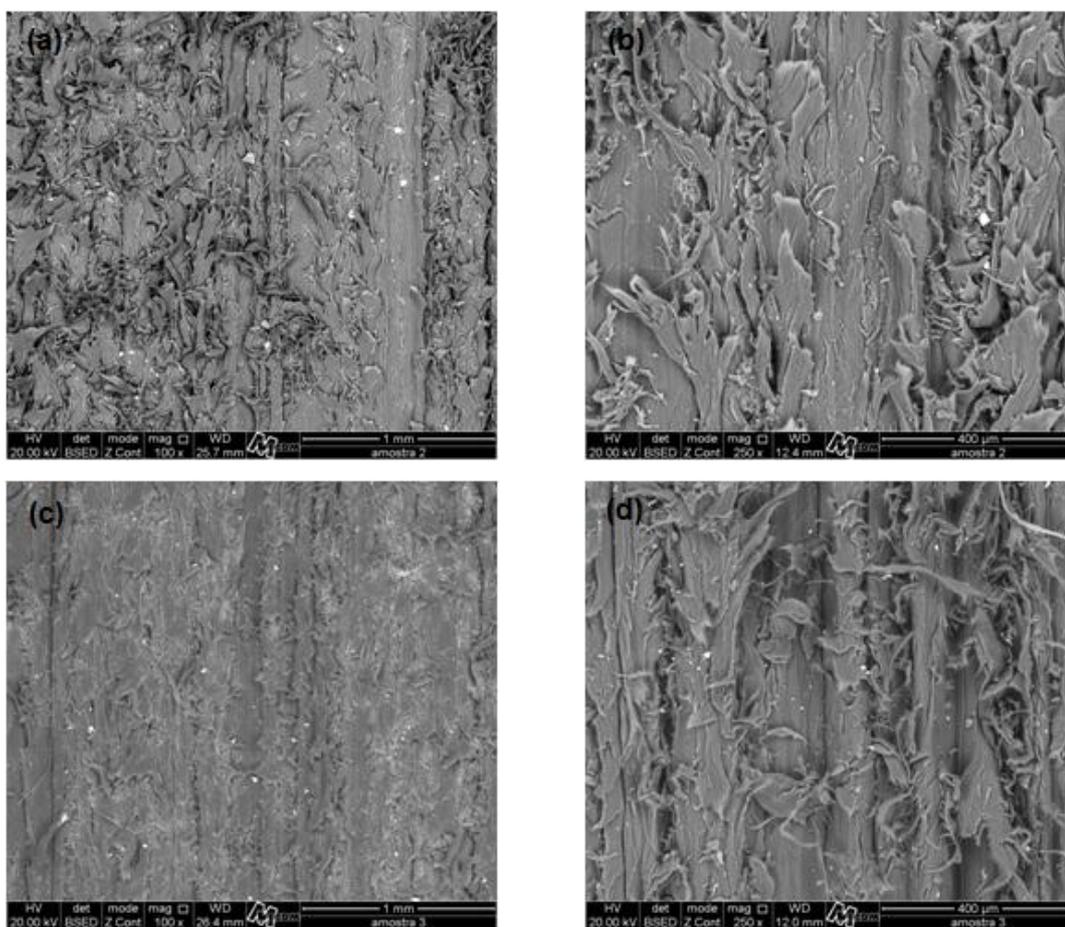


Figura 5.37 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+1%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) PA11+1%wt TiO₂ mod.

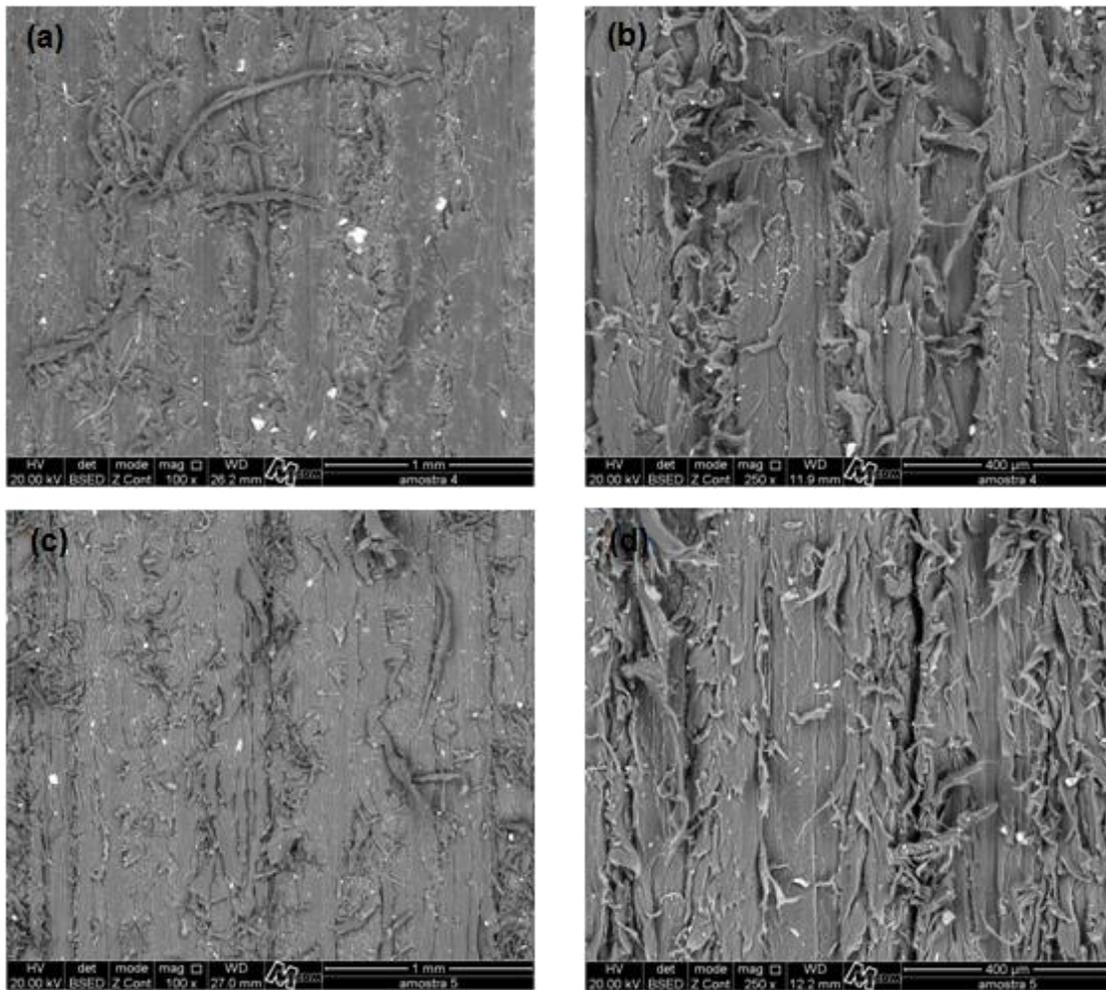


Figura 5.38 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+2%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) PA11+2%wt TiO₂ mod.

Observa-se que o desgaste é predominantemente abrasivo e que as partículas de desgaste neste mecanismo são oriundas do microsulcamento e microcorte da matriz polimérica. No microcorte, o volume de material removido torna-se fragmentos de desgaste, enquanto que no microsulcamento esse material é acomodado fora da trilha de desgaste [33]. A incorporação das nanopartículas parece atuar na diminuição dos fragmentos de desgaste até determinado ponto em que a aglomeração toma frente e os fragmentos voltam a ganhar destaque. Isso é bem ilustrado no comparativo entre as Figura 5.38 e Figura 5.39.

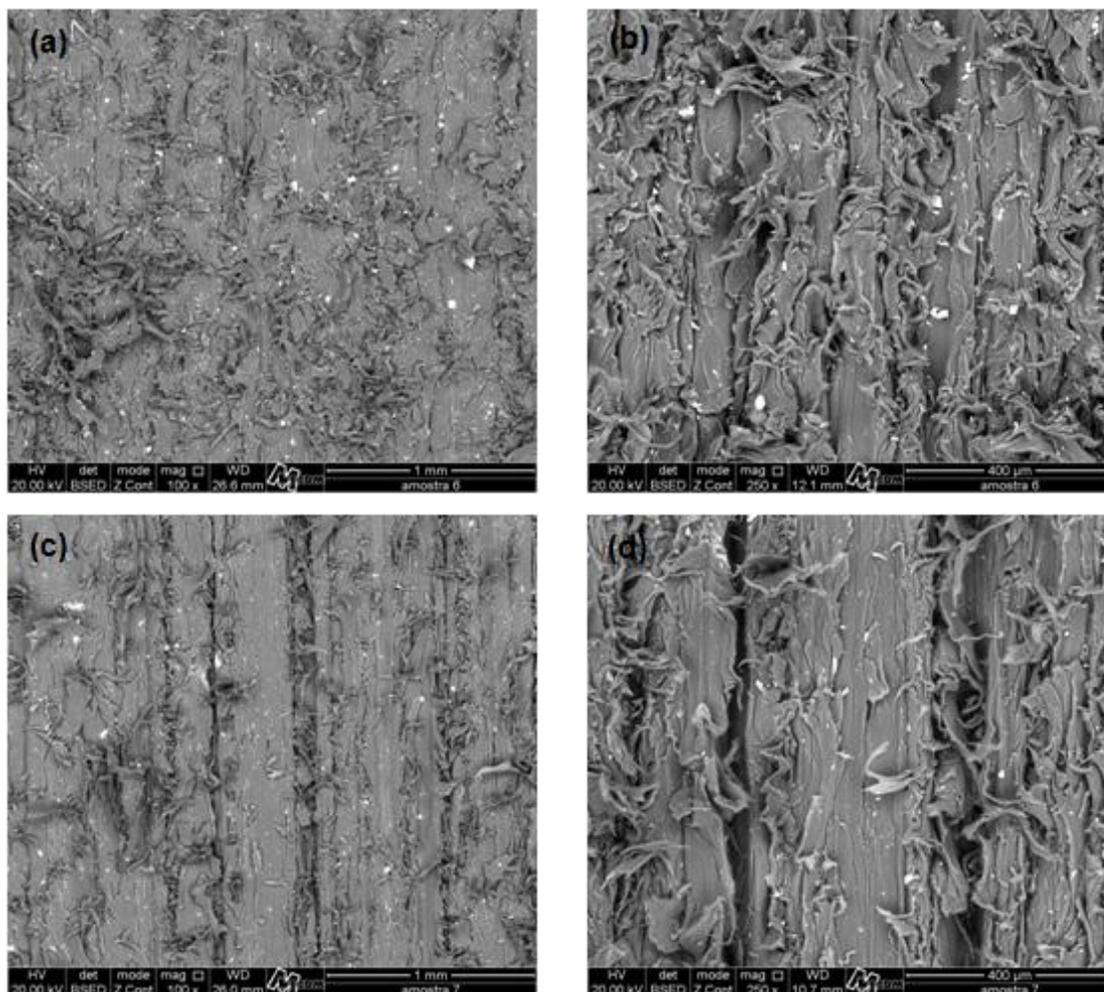


Figura 5.39 Micrografias da superfície de desgaste dos nanocompósitos com aumento de 100x na coluna à esquerda e aumento de 250x na coluna à direita: (a) e (b) PA11+4%wt TiO₂ unmod., (c) e (d) PA11+4%wt TiO₂ mod.

5.3.4.2 Ensaio de deslizamento em contato polímero-polímero no SIMMC

O ensaio de deslizamento em contato polímero-polímero foi realizado para simular a interação do *riser* flexível com o *bend stiffener*, que é moldado em poliuretano (PU). O ensaio foi realizado com força normal de 150N (pressão de 3MPa) e velocidade de 20mm/s. A distância total percorrida foi de 1.500 metros com amplitude de 50 mm. O ensaio foi realizado em triplicata para determinação do coeficiente de atrito médio (COF) de cada formulação. O coeficiente de fricção, geralmente simbolizado pela letra grega μ , é definido

como a razão da força que resiste ao deslizamento e a força normal entre as duas superfícies [2]. A redução no coeficiente de atrito promove menores taxas de cisalhamento durante o deslizamento relativo entre as superfícies e, conseqüentemente, reduz o desgaste, aumentando a vida útil do componente. Na configuração de ensaio realizada contra o corpo moldado em PU, a perda de massa nas amostras de PA11 e dos nanocompósitos PA11/TiO₂ foi insignificante.

As Figura 5.40 a Figura 5.46 apresentam a variação no coeficiente de atrito versus a distância de deslizamento para os 1.500 metros de ensaio realizados.

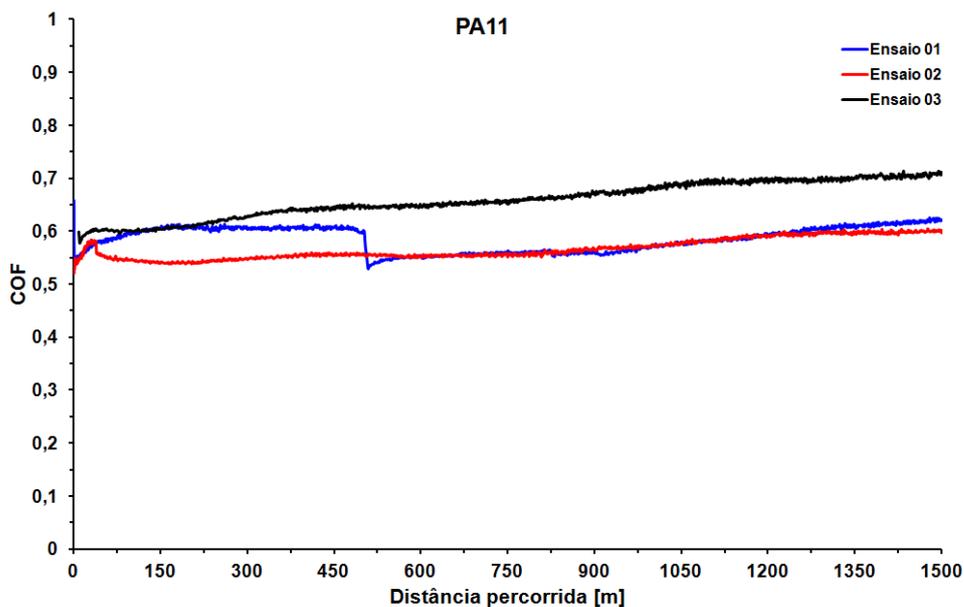


Figura 5.40 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para a matriz de PA11.

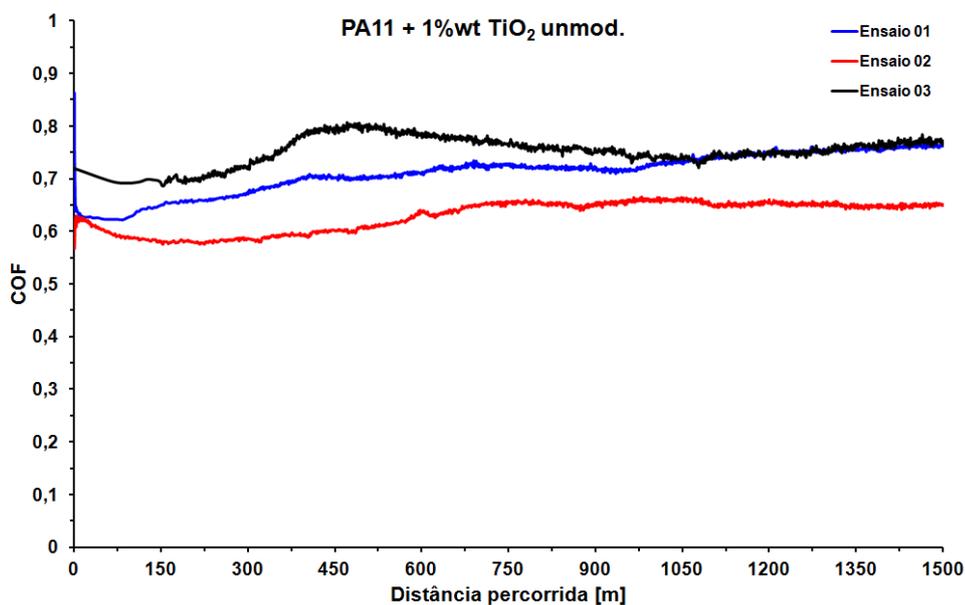


Figura 5.41 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 1%wt TiO₂ unmod.

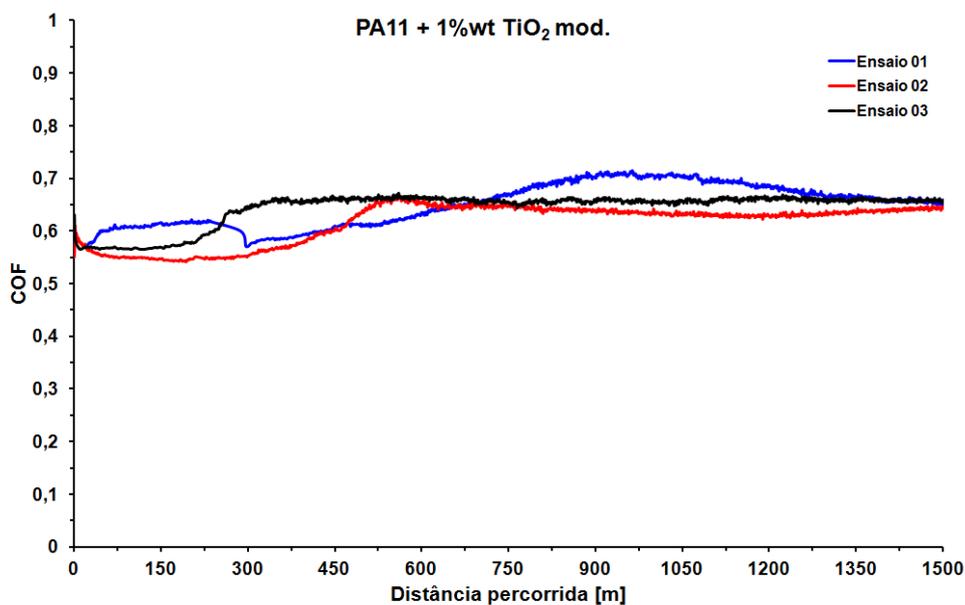


Figura 5.42 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 1%wt TiO₂ mod.

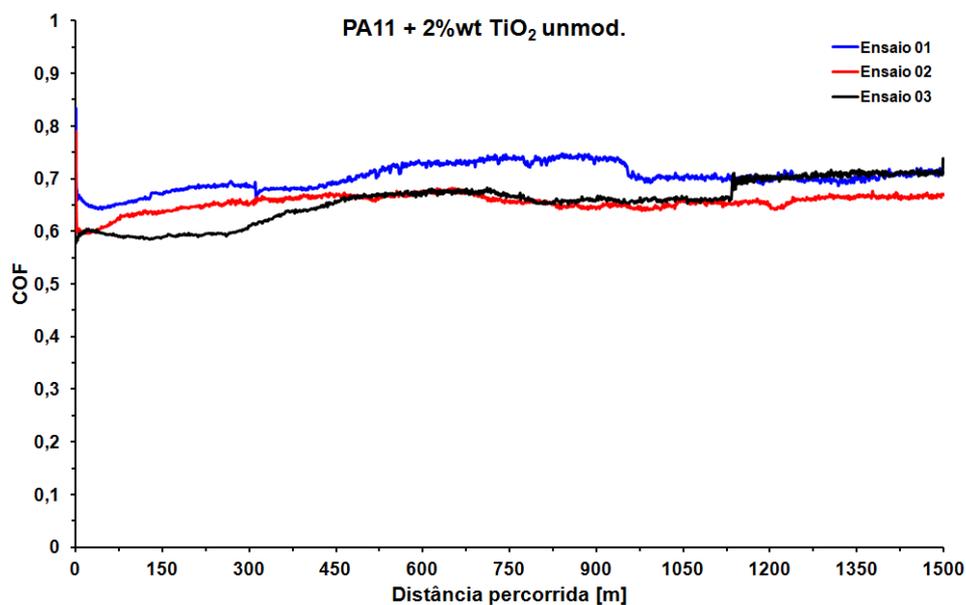


Figura 5.43 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 2%wt TiO₂ unmod.

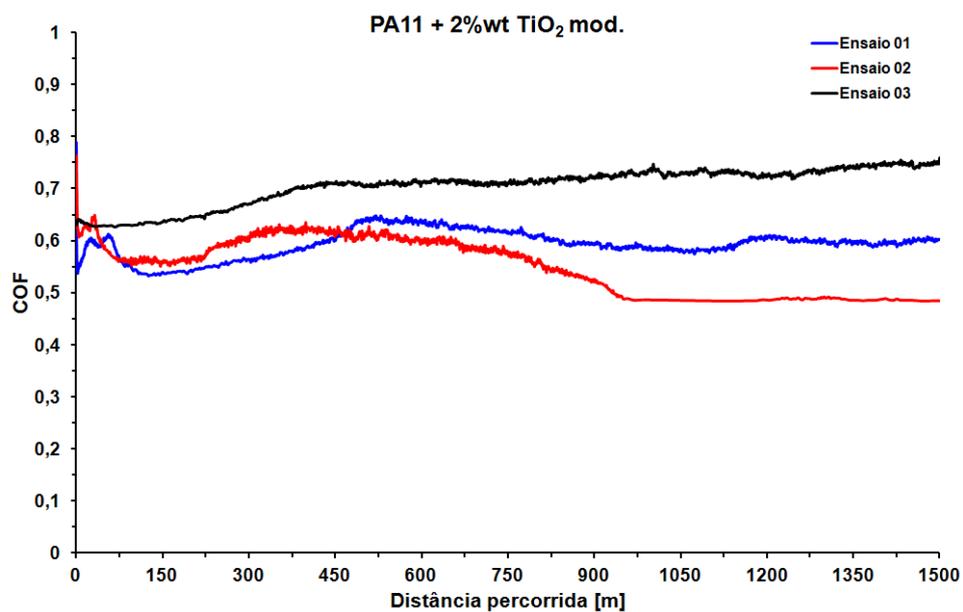


Figura 5.44 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 2%wt TiO₂ mod.

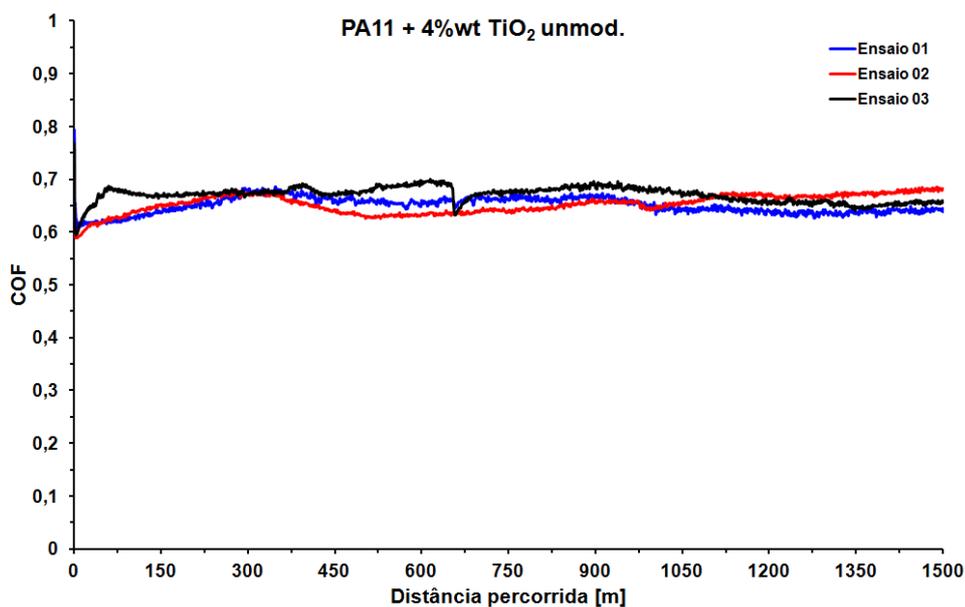


Figura 5.45 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 4%wt TiO₂ unmod.

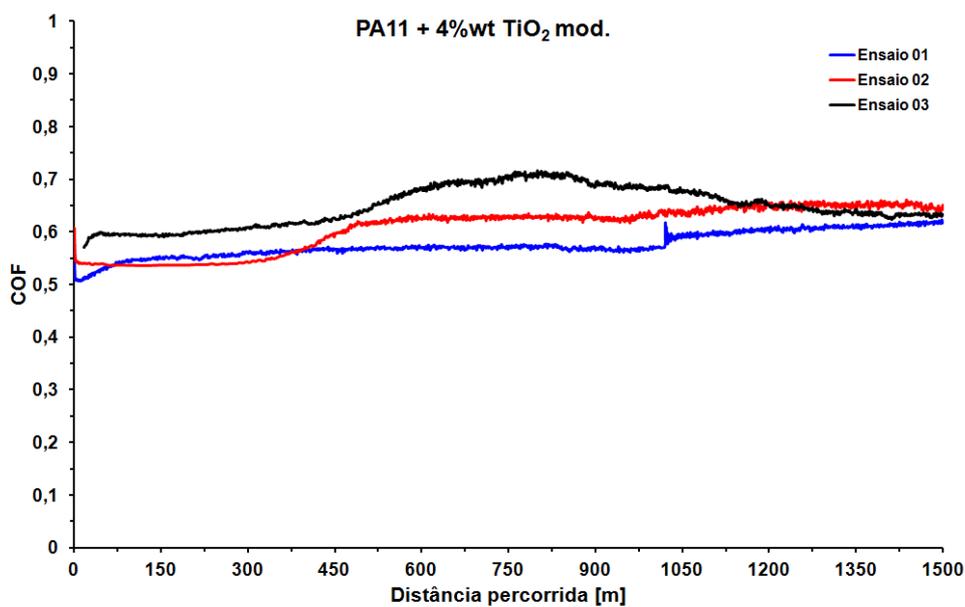


Figura 5.46 Variação do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para o nanocompósito PA11 + 4%wt TiO₂ mod.

A Figura 5.47 apresenta uma compilação dos resultados médios dos últimos 500 metros de deslizamento. Observa-se que a incorporação das nanopartículas não alterou significativamente o coeficiente de atrito médio comparado à matriz de PA11 pura. Porém, pela proximidade dos valores e magnitude dos coeficientes de atrito, uma simples análise pelos valores médios é inconclusiva. Para avaliar a influência de cada parâmetro no coeficiente de atrito foi conduzida a análise de variância dos coeficientes de atrito médios (ANOVA) com intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.9. Foram avaliadas as influências da quantidade de carga incorporada, da modificação das nanopartículas e da combinação desses dois fatores.

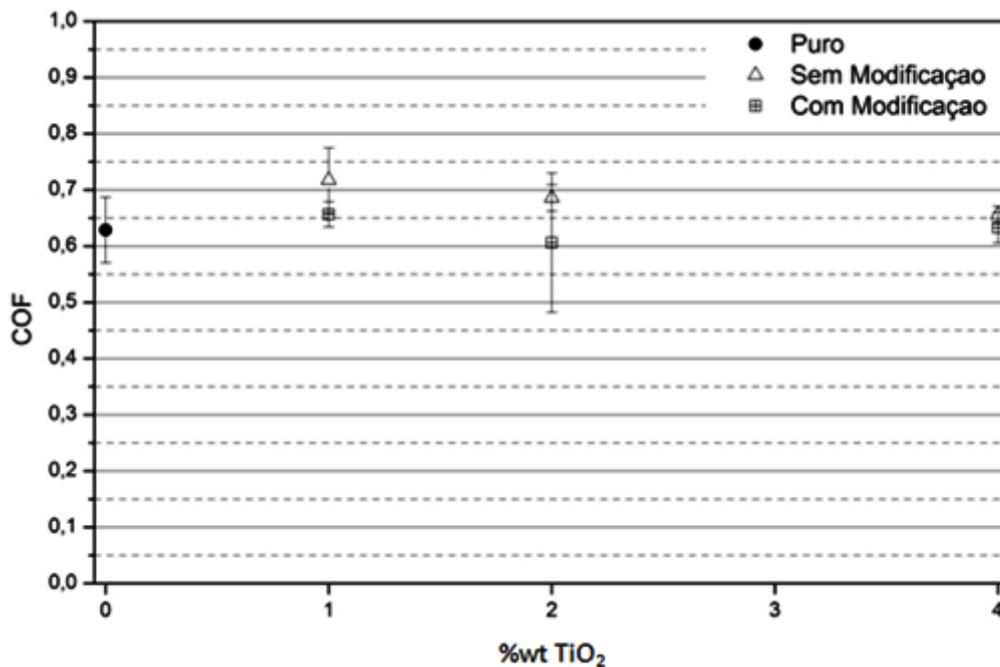


Figura 5.47 Coeficiente de atrito médio da matriz de PA11 e seus nanocompósitos com dióxido de titânio (dados referentes aos últimos 500 metros de deslizamento contra corpo de PU).

Tabela 5.9 Resultados da análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma de quadrados (SQ)	GL	MQ	F	p-value
% de carga	0,007069	2	0,003534	1,025	0,388033
Modificação	0,013388	1	0,013388	3,884	0,072252
% x Modificação	0,002525	2	0,001263	0,366	0,700790
Erro	0,041361	12	0,003447		

Uma vez que o *p-value* é maior que o nível de significância α para as três fontes de variações estudadas, a ANOVA permite concluir que as médias são todas iguais, ou seja, não existem diferenças significativas no coeficiente de atrito com a alteração na quantidade de carga incorporada, com a modificação superficial da nanopartícula ou com a combinação desses dois fatores. Cabe aqui ressaltar que essa constância no coeficiente de atrito entre polímeros não necessariamente se reflete em taxas de desgaste segundo a literatura [2, 21, 33]. Apesar da análise de variância concluir que não existem diferenças significativas, é possível também inferir a tendência de cada um dos fatores com o mesmo nível de significância. Os gráficos das Figura 5.48 a Figura 5.50 ilustram a tendência relativa ao aumento na quantidade da carga incorporada, ao efeito da modificação das nanopartículas e ao efeito combinado desses dois fatores, respectivamente. Na Figura 5.48, observa-se que o coeficiente de atrito tende a diminuir com o aumento da quantidade de TiO_2 incorporada. Já pela Figura 5.49 é possível observar que os compósitos com nanopartículas modificadas tendem a apresentar menor coeficiente de atrito em deslizamento contra uma superfície de PU do que os compósitos com nanopartículas não modificadas, possivelmente devido à melhor dispersão da carga na matriz polimérica. A Figura 5.50 mostra que a tendência de queda no COF é linear para os nanocompósitos com nanopartículas não modificadas. Nos compósitos com nanopartículas modificadas ocorre uma inversão no comportamento com o aumento de 2 para 4% de TiO_2 incorporado. Essa inversão pode estar relacionada à mudança no mecanismo de desgaste devido

à morfologia dos detritos de desgaste que formam o filme de transferência na contra face de PU [33]. Além disso, a constância nos resultados pode estar envolvida com o desgaste triboquímico do sistema. Esse mecanismo de desgaste é caracterizado pela fricção entre dois corpos cujas superfícies reagem dentro do tribossistema e depende da oxidação e interação química entre os pares envolvidos. Caso os fragmentos de desgaste produzidos neste mecanismo não forem eliminados, eles aumentarão a pressão no contato e conseqüentemente o coeficiente de atrito [34].

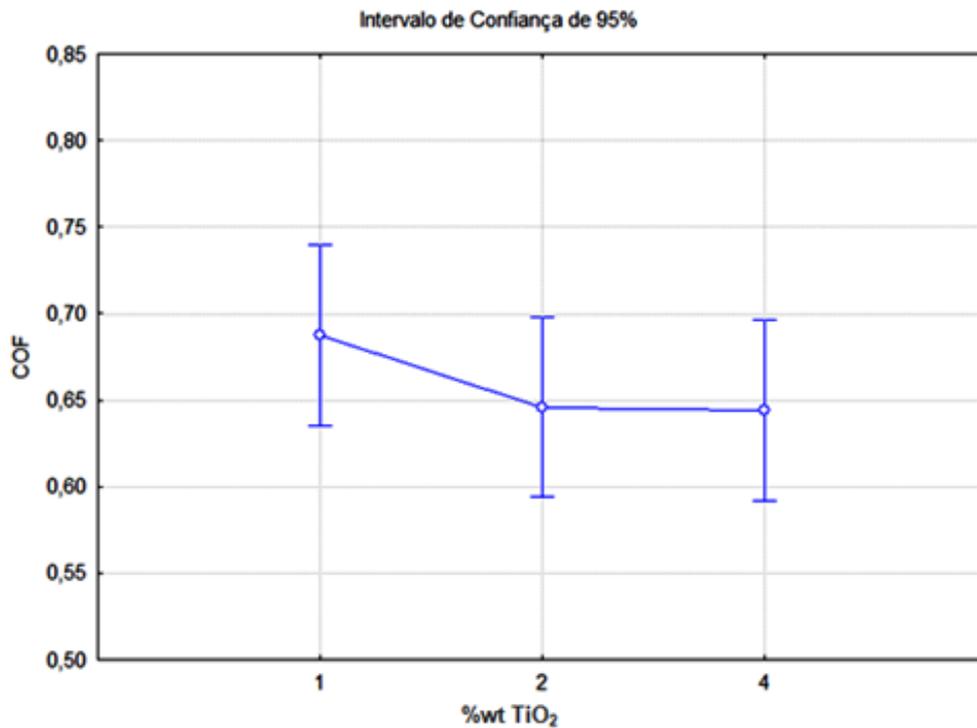


Figura 5.48 Efeito da variação %wt de nanopartículas de TiO₂ incorporada no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.

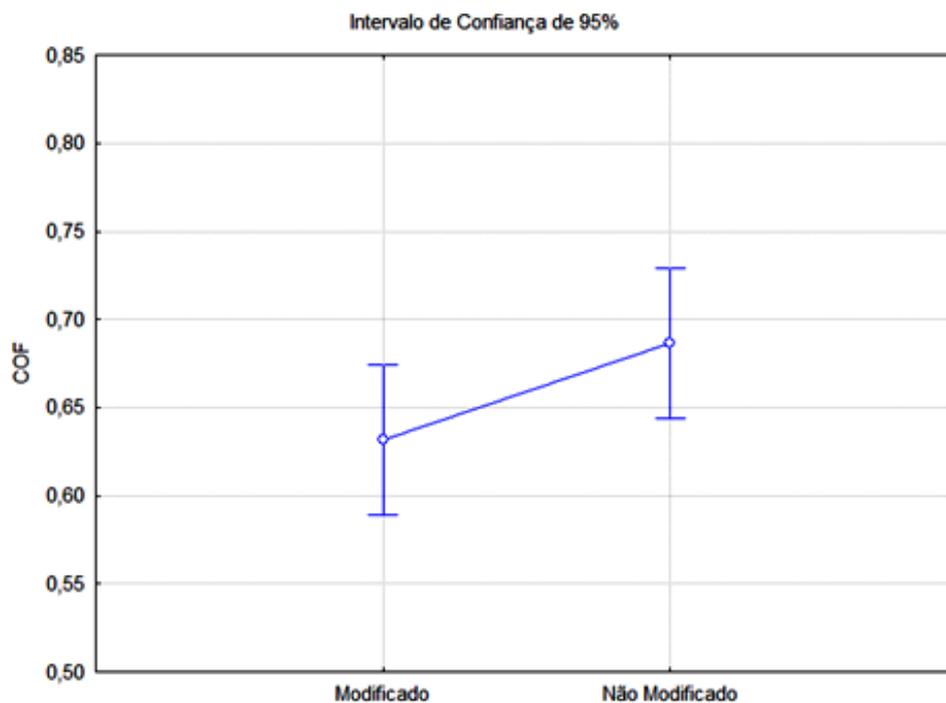


Figura 5.49 Efeito da modificação das nanopartículas no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.

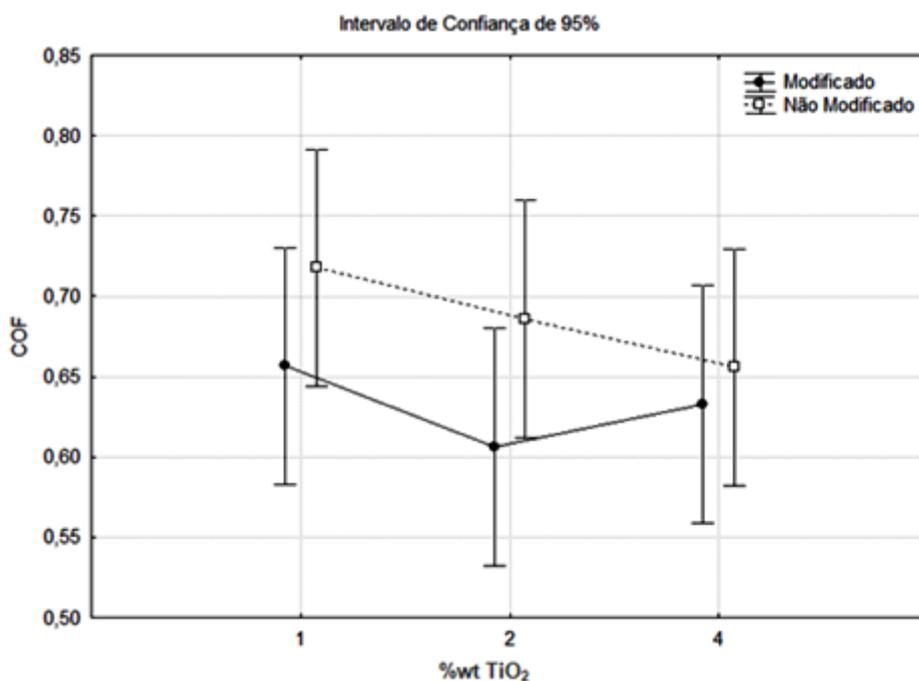


Figura 5.50 Efeito combinado da modificação e quantidade de carga %wt TiO₂ incorporada no coeficiente de atrito das formulações contra superfície de PU.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da modificação química superficial e da quantidade de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) incorporada por meio de dois modos de processamentos distintos (mistura em Haake sequenciada de moldagem por compressão e extrusão sequenciada de injeção) em uma matriz polimérica de poliamida 11 (PA11) objetivando a utilização do nanocompósito na camada plástica externa de tubos flexíveis utilizados em operações *offshore* (produção de petróleo em campos marítimos).

Os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e termogravimetria (TG) confirmaram que a rota escolhida para a modificação das nanopartículas de dióxido de titânio foi eficaz. A introdução dos grupos amina do APTMS na superfície das nanopartículas de dióxido de titânio objetivava a interação com os grupos carboxílicos da PA11, bem como a redução da energia superficial das nanopartículas, o que possibilitaria melhor dispersão na matriz polimérica. Nas formulações processadas em misturador interno tipo Haake, os resultados das análises termogravimétrica (TG) e termodinâmico-mecânica (DMTA) indicaram que a compatibilidade foi provavelmente obtida. Além disso, as micrografias dos nanocompósitos com nanopartículas não modificadas apresentam maior quantidades de sulcos e vazios, ilustrando a menor interação com a matriz polimérica do que os nanocompósitos com nanopartículas modificadas. Entretanto, as baixas taxas de cisalhamento impostas no misturador Haake não foram suficientes para promover uma mistura dispersiva adequada, mesmo nos compósitos com partículas modificadas. Apesar disso, a maior homogeneidade dos resultados apresentados indica que modificação levou a melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica quando comparado com os nanocompósitos não modificados.

Ainda em relação aos nanocompósitos processados em misturador Haake, a resistência ao desgaste foi avaliada mediante ensaio de desgaste abrasivo contra uma carga de mistura de coríndon em pó, esferas de aço e água destilada. Os resultados demonstraram que a incorporação das

nanopartículas de dióxido de titânio melhoram a resistência ao desgaste da PA11 pura e promovem maior estabilidade e homogeneidade no desempenho tribológico, sendo este aumento mais pronunciado quando da adição do dióxido de titânio modificado. A adição de 4% em peso de dióxido de titânio modificado resultou em uma redução de 70% na perda de massa devido ao desgaste abrasivo quando comparado à matriz de PA11 pura.

Os resultados das formulações processadas em extrusora de rosca dupla apresentaram maior homogeneidade do que os das formulações processadas em Haake, consequência da melhor mistura distributiva e dispersiva obtida e comprovada pelas micrografias apresentadas. Em contrapartida, esses resultados muito possivelmente foram influenciados pelo disparo de mecanismos degradativos (degradação hidrolítica ou termo-mecânica) na matriz polimérica, conforme indicativo dos resultados de FTIR correlacionados com os estudos de Domingos e colaboradores [13] e pela análise visual dos corpos de prova. Os resultados indicaram, ainda, que a degradação pode ter sido agravada com a incorporação das nanopartículas, possivelmente devido ao aumento da tensão de cisalhamento na extrusão e à superfície hidrofílica das nanopartículas não modificadas. Embora haja um indicativo, não foi possível afirmar se a modificação química retarda o mecanismo degradativo ou se o aumento na intensidade da banda de absorção em 1161 cm^{-1} com o aumento da quantidade em peso de partícula modificada está associado à introdução do modificador na superfície. Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que as nanopartículas de dióxido de titânio podem influenciar na diminuição das temperaturas iniciais e máximas de degradação, sendo que o efeito é mais pronunciado quando não se obtém boa dispersão das partículas.

Quanto aos ensaios tribológicos nas formulações processadas em extrusora, as seguintes conclusões foram obtidas do ensaio de desgaste abrasivo no equipamento SUGA: a incorporação das nanopartículas levou a uma redução na taxa de desgaste média. Isso foi associado ao aumento na dureza que contribuiu para o aumento da resistência a abrasão. A redução foi mais acentuada nos compósitos com cargas não modificadas, mas esses, de

forma geral, apresentaram maior dispersão entre os resultados obtidos. Essa dispersão gerou inflexões no comportamento que induzem que a incorporação de nanopartículas como reforço atua até um determinado ponto, a partir do qual ocorre uma inversão no comportamento da propriedade avaliada. Isso indica que provavelmente houve mudança nos mecanismos de desgaste envolvidos por causa dos aglomerados, sendo esses responsáveis pelo maior volume de material excluído. Em contrapartida, os nanocompósitos com cargas modificadas apresentaram a tendência de aumento da resistência ao desgaste (diminuição na taxa de desgaste média) com o aumento da quantidade de carga incorporada, fruto, possivelmente, da melhor dispersão das nanopartículas. Já no ensaio de deslizamento contra superfície de poliuretano (PU) no equipamento SIMMC, as seguintes conclusões foram tiradas: a análise de variância (ANOVA) permitiu concluir que não existem diferenças significativas no coeficiente de atrito com a alteração na quantidade de carga incorporada, com a modificação superficial da nanopartícula ou com a combinação desses dois fatores. Cabe aqui ressaltar que essa constância no coeficiente de atrito entre polímeros não necessariamente se reflete em taxas de desgaste segundo a literatura [2, 21, 33]. Foi possível, também, inferir a tendência de cada um dos fatores com o mesmo nível de significância: o coeficiente de atrito tende a diminuir com o aumento da quantidade de TiO_2 incorporada e os nanocompósitos com nanopartículas modificadas tendem a apresentar menor coeficiente de atrito em deslizamento contra uma superfície de PU do que os nanocompósitos com nanopartículas não modificadas, possivelmente devido à melhor dispersão da carga na matriz polimérica.

Com base em toda essa discussão e pelo fato de que a percentagem de grupos NH livres, e conseqüentemente de grupos carboxílicos passíveis de reação com os grupos amina do modificador, ser muito menor que 1% à temperatura ambiente e aumentar lentamente com o aumento da temperatura [56], concluiu-se que as diferenças entre os compósitos modificados e não modificados são mais fortemente influenciadas pela dispersão da carga do que pela compatibilidade química entre o modificador e a matriz de PA11.

Vislumbrando a aplicação analisada na introdução desse trabalho, conclui-se que a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio em matriz de poliamida 11 possui potencial de aplicação promissor no aumento da vida útil da camada externa, principalmente no que tange ao aumento da resistência ao desgaste com manutenção da flexibilidade, desde que uma mistura distributiva e dispersiva adequada seja obtida.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se estudos para avaliar a incorporação de outras cargas em tamanho nanométrico com potencial apresentado na literatura, tais como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Outra sugestão seria a ampliação desse estudo da escala laboratorial para a escala industrial, de tal forma que a camada externa seja avaliada em ensaios acelerados dos tubos flexíveis (*risers*).

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. ZHANG e K. FRIEDRICH, "Tribological characteristics of micro and nanoparticle filled polymer composites," *Polymer Composites – from Nano to Macroscale*, pp. 169-185, 2005.
- [2] K. FRIEDRICH e A. K. SCHLARB, "Tribology of Polymeric Nanocomposites – Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings," *Elsevier – Editor: B. J. Briscoe*, pp. 1-100, 2008.
- [3] C. A. D. LEMOS, L. L. LONTRA Fo., J. M. SANTOS, R. W. CAPLLONCH, A. M. R. MOTTA, A. B. CUSTÓDIO, L. C. MENICONI, L. C. S. COSTA, M. M. C. FONSECA, C. C. ESCUDERO, E. VARDARO e M. T. P. PAES, "Tratamento de Danos em Risers Flexíveis na Região do Bend Stiffener," *SEMINÁRIO DE ENGENHARIA SUBMARINA, Petrobrás, Búzios*, pp. 08-12, 2004.
- [4] L. A. M. T. SILVA, "Análise da Camada Interna de um Tubo Flexível Submetido a Carregamentos externos," *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia – Universidade Federal Fluminense*, pp. 05-10, 2010.
- [5] A. G. J. RUBIN, "Qualification of Steel Wire for Flexible Pipes," *In: 61ST ANNUAL CONFERENCE & EXPOSITION - CORROSION, NAC Expo, paper n° 06149, March 12-16, San Diego, Califórnia, USA*, 2006.
- [6] C. E. R. M. BISPO, "Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas," *Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil*, pp. 01-22, 2008.
- [7] S. HATTON, "Composite Pipe For FPSO Risers," 2011.
- [8] B. JAQUES, M. WERTH, I. MERDAS, F. THOMINETTE e J. VERDU, "Hydrolytic ageing of polyamide 11," *Hydrolysis kinetics in water, Polymer, V.43*, pp. 6439-6447, 2002.
- [9] G. R. K. D. E. MOORE, "Properties and Processing of Polymers for Engineers," *Society Plastics Engineers, EUA*, 1984.

- [10] Q. ZHANG, Z. MO e H. ZHANG, "Crystal transitions of nylon 11 under drawing and annealing," *Polymer*, V.42, pp. 375-, 2001.
- [11] "Technical Information ATOFINA – Thermoplastic Polymers for OFF-SHORE Flexible Pipes," [Online]. Available: http://arkema-inc.com/pdf/techpoly/rilsan/APIC17J1_revision_3.pdf. [Acesso em 12 Setembro 2014].
- [12] O. OLABISI, *Handbook of Thermoplastics*, v.41, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [13] E. DOMINGOS, T. PEREIRA, E. CASTRO, W. ROMÃO e G. SENA, "Monitorando a Degradação da Poliamida 11 (PA11) via Espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR)," *Polímeros*, vol. 23, pp. 37-41, 2013.
- [14] Q. ZHANG, M. YU e Q. FU, "Crystal morphology and crystallization kinetics of polyamide-11/Clay nanocomposites," *Polym Int*, vol. 53, pp. 1941-1949, 2004.
- [15] A. MEYER, "Characterizing and Modeling the analysis of polyamide-11 in pH 7 Water Environment," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 2784-2788, 2002.
- [16] K. CHAWLA, *Composite Materials - Science and Engineering*, New York: Springer, 1998.
- [17] F. R. JONES, *Handbook of Polymer – Fiber Composites*, New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [18] M. CRUZ, "Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno/Polipropileno Maleificado/Fibra de Vidro," *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*, 2006.
- [19] L. CHANG, Z. ZHANG, H. ZHANG e A. K. SCHLARB, "On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 66 composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, pp. 3188-3198, 2006.

- [20] M. Q. ZHANG, M. Z. RONG e K. FRIEDRICH, "Wear resisting polymer nanocomposites: Preparation and properties, in Polymer Nanocomposites," *Woodhead Publishing, Cambridge*, 2006.
- [21] K. FRIEDRICH, Z. ZHONG e A. K. SCHLARB, "Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 2329-2343, 2005.
- [22] M. Z. RONG, M. Q. ZHANG e W. H. RUAN, "Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review," *Materials Science and Technology*, vol. 22, pp. 787-796, 2006.
- [23] H. LI, Z. Z., M. HU, X. XANG e P. FAN, "Surface and Coatings Technology," 2007, p. 5269–5272.
- [24] M. TANAHASHI, "Development of Fabrication Methos of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers," *Materials* 3, pp. 1593-1619, 2010.
- [25] I. MANAS-ZLOCZOWER, A. NIR e Z. TADMOR, "Dispersive mixing in internal mixers -A theoretical model based on agglomerate rupture," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 55, p. 1250–1285, 1982.
- [26] S. SHIGA e M. FURUTA, "Processability of EPR in an internal mixer (II) - Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 58, p. 1–22, 1985.
- [27] H. RUMPF, "The strength of granules and agglomerates," em *In Agglomeration*, New York, Interscience, 1962, p. 379–418.
- [28] Y. SUETSUGU e A. SATO, "Ultrasonic mixing: Visualization of agglomerate dispersion in polymer melts," *Seikei-Kakou*, p. 807–812, 2006.
- [29] B. J. BRISCOE e S. K. SINHA, "Proc. Inst. Mech. Eng. J. Eng. Tribol.," em *Wear of polymers*, 2002, p. 401–413.
- [30] D. L. BURRIS, B. BOESL, G. R. BOURNE e W. G. SAWYER, "Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications," *Macromol. Mater. Eng.*, pp. 387-402, 2007.

- [31] S. BAHADUR, "The development of transfer layers and their role in polymer tribology," *Wear*, vol. 245, p. 92–99, 2000.
- [32] H. CZICHOS, "Tribology and Its Many Facets: From Macroscopic to Microscopic and Nano-scale Phenomena," *Materials Research*, pp. 605-615, 2002.
- [33] A. DASARI, Z.-Z. YU e Y.-W. MAI, "Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites," *Materials Science and Engineering*, vol. 63, n. 2, pp. 31-80, 2009.
- [34] K. H. ZUM GAHR, "Microstructure and wear of materials," Amsterdam, Elsevier, 1987.
- [35] A. DASARI, Z. YU, Y. MAI, G. HU e J. VARLET, "Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2314-2328, 2005.
- [36] A. DASARI, "On Toughening and Wear/scratch Damage in Polymer Nanocomposites," Sydney, 2007.
- [37] K. FRIEDRICH e L. a. A. M. HÄGER, "Overview on polymer composites for friction and wear application," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 19, pp. 1-11, 1993.
- [38] M. Z. RONG, M. Q. ZHANG, H. LIU, H. ZENG, B. WETZEL e K. FRIEDRICH, "Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites," *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 53, pp. 72-77, 2001.
- [39] S. BAHADUR e D. GONG, "The role of copper compounds as fillers in the transfer and wear behavior of polyetheretherketone," *Wear*, 1992.
- [40] S. BAHADUR, D. GONG e J. W. ANDEREGG, "The role of copper compounds as fillers in the transfer film formation and wear of nylon," *Wear*, 1992.
- [41] S. BAHADUR e D. GONG, "The transfer and wear of nylon and CuS–nylon composites: filler proportion and counterface characteristics," *Wear*, 1993.

- [42] S. BAHADUR, D. GONG e J. W. ANDEREGG, "Tribochemical studies by XPS analysis of transfer films of nylon 11 and its composites containing copper compounds," *Wear*, pp. 165-205, 1993.
- [43] S. BAHADUR e A. KAPOOR, "The effect of ZnF₂, ZnS and PbS fillers on the tribological behavior of nylon 11," *Wear*, 1992.
- [44] K. TANAKA, "Effect of various fillers on the friction and wear of PTFE-based composites," em *Friction and wear of polymer composites*, Amsterdam, Elsevier, 1986.
- [45] "Technical Informatio TI 1243, Degussa".
- [46] B. WETZEL, F. HAUPERT, K. FRIEDRICH, M. Q. ZHANG e M. Z. RONG, "Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content," *Polymer Engineering and Science*, vol. 42, pp. 1919-1927, 2002.
- [47] Z. M. Q., M. ZHI RONG, S. LI YU, B. WETZEL e K. FRIEDRICH, "Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites," *Wear*, vol. 253, p. 1086–1093, 2002.
- [48] E. BARNA, D. RENTSCH, B. BOMMER, A. VITAL, O. VON TRZEBIATOWSKI e T. GRAULE, "Surface modification of nanoparticles for scratch resistant clear coatings," *Raw Materials and Applications*, pp. 49-51, 2007.
- [49] F. BAUER, H. ERNST, U. DECKER, M. FINDEISEN, H.-J. GLÄSEL, H. H. E. LANGGUTH, R. MEHNERT e C. PEUKER, "Macromolecular Chemistry and Physics," vol. 201, p. 2654, 2000.
- [50] M. SABZI, S. M. MIRABEDINI, J. ZOHURIAAN-MEHR e M. ATAI, "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating," em *Progress in Organic*, Elsevier, 2009, pp. 222-228.
- [51] J. J. RAJESH, J. BIJWE e U. S. TEWARI, "Abrasive wear performance of various polyamides," *Wear*, vol. 252, pp. 769-776, 2002.

- [52] S. C. LAO, J. H. KOO, T. J. MOON, B. HÄDISUJOTO, W. YONG, L. PILATO e G. WISSLER, “Flammability and thermal properties of polyamide-11-alumina nanocomposites,” pp. 529-537, 2009.
- [53] T. D. FORNES e D. R. PAUL, “Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and nylon-12 compared with those based on nylon-6,” *Macromolecules*, pp. 7698-7709, 2004.
- [54] S. C. LAO, C. WU, T. J. MOON, J. H. KOO, A. MORGAN, L. PILATO e G. WISSLER, “Flameretardant polyamide 11 and 12 nanocomposites: thermal and flammability properties,” *Journal of Composite Materials*, vol. 43, pp. 1803-1818, 2009.
- [55] E. H. I. H. F. MARK, “Plasticization and Plasticizer Processes,” Washington, American Chemical Society, 1965, p. Chap 1 and 2.
- [56] G. C. N. SERPE, “Relaxation-Structure Relationship in Bulk and Plasticized Polyamide 11,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 2351-2365, 1996.
- [57] J. C. C. FREITAS, “Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunto com outras técnicas experimentais,” em *Tese de Doutorado*, Rio de Janeiro – RJ, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000, p. 22.
- [58] E. BARNA, B. BOMMER, J. KURSTEINER, A. VITAL, O. VON TRZEBIATOWSKI, W. KOCH, B. SCHMID e T. GRAULE, “Innovative scratch proof nanocomposites for clear coatings,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 473-480, 2005.
- [59] S. GOGOLEWSKI, “Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecaneamide).,” *Colloid & Polymer Sci.*, vol. 257, pp. 810-819, 1979.
- [60] I. SOARES, I. TAVARES, L. LUETKMEYER, V. DA SILVA e C. LEGRAMANTI, “Caracterização da dispersão dos nanocompósitos de PP/TiO₂ não modificados,” em *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, SP, 2011.

- [61] B. R. MALLICK, "Effect of mixing time on filler-matrix interactions in polyacrylic acid, epoxidised natural rubber and carbon black composites," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 29, p. 239, 1997.
- [62] S. G. R. DONG, "Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials," *Polym Comp*, vol. 14, 1993.
- [63] M. WANG, *Rubber Chem. Technol.*, vol. 51, p. 520, 1998.
- [64] L. NIELSEN, Mechanical properties of polymers and composites, Marcel Dekker, 1974.
- [65] L. IBARRA e J. CHAMORRO, "Short fiber elastomer composites," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, p. 1805, 1991.
- [66] V. K. G. G. T. S. GEETHAMMA, "Dynamic mechanical behavior of short coir fiber reinforced natural rubber composites," *Composites: Part A*, vol. 36, pp. 1499-1506, 2005.
- [67] A. F. N. B. A. V. L. L. N. R. C. MARTINS, "Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, n. 3, pp. 147-152, 2002.
- [68] Y. LI, J. YU e Z. GUO, "The influence of silane treatment on nylon 6/nano-SiO₂ in situ polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, p. 827-834, 2002.
- [69] W. ROMAO, E. V. R. DE CASTRO, E. A. SILVA FILHO, R. C. GUIMARAES, A. L. N. SILVA, S. C. S. TEIXEIRA e M. A. & S. G. L. DE PAOLLI, *Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, p. 1777, 2009.
- [70] M. Q. ZHANG, Z. P. LU e K. FRIEDRICH, "On the wear debris of polyetheretherketone: fractal dimensions in relation to wear mechanisms," *Tribology international*, vol. 30, n. 2, p. 87-102, 1997.