

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

RENATO MENEGHETTI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE NYLON
6,12 COM PSEUDOBOEMITA E OCTADECILAMINA

São Paulo

2010

RENATO MENEGHETTI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE NYLON 6,12 COM
PSEUDOBOEMITA E OCTADECILAMINA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO HORTÊNCIO MUNHOZ JÚNIOR

São Paulo

2010

P437o Peres, Renato Meneghetti.

Obtenção e caracterização de nanocompósito de nylon 6,12 com pseudoboemita e octadecilamina / Renato Meneghetti Peres – 2010.

106 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2010.

Bibliografia: f. 103-106.

1. Nanocompósitos. 2. Nylon 6,12. 3. Pseudoboemita. 4. Octadecilamina. Processo sol-gel. I. Título.

CDD 620.11

RENATO MENEGHETTI PERES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE NYLON 6,12 COM
PSEUDOBOEMITA E OCTADECILAMINA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais da
Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial à obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Materiais

Aprovado em 06 de agosto de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Hortêncio Munhoz Júnior
Escola de Engenharia – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª. Dra. Leila Figueiredo de Miranda
Escola de Engenharia – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Universidade Federal de São Carlos

Ao Sr. Serafim Peres Neto. Meu pai, meu herói, meu grande amigo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pela vida, saúde e força para lutar todos os dias pelos meus objetivos.

Ao Mackpesquisa pela reserva técnica que possibilitou a participação no Ptech 2009 e pela bolsa referente ao projeto “Desenvolvimento de Pseudoboemitas na Preparação de Nanosistemas para Liberação Controlada de Fármacos”.

Ao Prof. Dr. Antônio Hortêncio Munhoz Júnior, pelo conhecimento compartilhado, pela ajuda incalculável, pela paciência, pelo apoio e pela persistência na realização deste trabalho.

À Prof^a. Dra. Leila Figueiredo de Miranda e Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pelos valiosos comentários e sugestões apontados no Exame de Qualificação.

Aos Professores Doutores Alexandre Romildo Zandonadi, Guilhermino José Macedo Fechine, Juan Alfredo Guevara Carrió e Nilson Casimiro Pereira pelas boas idéias e conselhos que foram de grande valia durante este trabalho

À todos os professores do curso de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais: Dr. Antonio Augusto do Couto, Dra. Sônia Braustein Faldini, Dr. Jan Vatavuk, Dr. Mauro Cesar Terence, Dr. Waldemar Alfredo Monteiro, por toda a paciência e conhecimento transmitidos.

Aos técnicos dos Laboratórios do Mackenzie, Maria Liuba Crespo, Luiz Henrique Silveira e Rogério Lopes, por toda a ajuda e colaboração;

À minha mãe, minha tia e meu irmão, porque amor e gratidão são dois dos pilares que sustentam uma família.

Ao casal Eduardo e Sueli Ueki pelo incentivo constante.

À Cindy, meu ponto de equilíbrio na realização desse trabalho.

E especialmente ao meu querido pai, pois ainda que eu passe a vida agradecendo-o, nunca será o bastante.

A melhor maneira de ser feliz é contribuir
para a felicidade dos outros.

Confúcio

RESUMO

Nanocompósitos são materiais contendo partículas nanométricas dispersas em uma matriz específica. O grau de organização das nanoestruturas e suas propriedades dependem da natureza dos componentes orgânicos e inorgânicos de sua estrutura onde podem ocorrer interações sinérgicas. Os nanocompósitos poliméricos consistem em um grupo de materiais híbridos nos quais substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas na matriz polimérica. Por possuírem alta área específica, uma pequena quantidade de nanocarga pode ocasionar um grande efeito no desempenho da estrutura, no entanto é importante observar que a dispersão do nanoreforço na matriz polimérica deve ocorrer da forma mais homogênea possível, promovendo as interações sinérgicas entre matriz e reforço ao longo de toda a estrutura do material. A obtenção de um reforço cerâmico por processo sol-gel, permite a obtenção de um produto com partículas de dimensões nanométricas, sendo que o mesmo pode ser incorporado à matriz polimérica. Ainda que em dimensões na escala nano, sempre que uma cerâmica é adicionada a um polímero, existe uma tendência à dificuldade na dispersão do material devido ao pequeno espaçamento entre os planos atômicos da cerâmica para que ocorra a passagem da cadeia polimérica entre estes planos. Neste caso, o emprego de técnicas de modificação da nanocarga, onde este espaçamento pode ser aumentado pela ação de um agente organofílico, possibilitando uma melhor acoplagem do reforço à matriz e influenciando diretamente nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do material quando caracterizado pelas mais diversas técnicas. Neste trabalho, a pseudoboemita obtida por processo sol-gel foi tratada com uma solução de octadecilamina obtendo-se uma mistura adicionada ao Nylon 6,12. Após a mistura o nanocompósito foi seco e processado para conformação dos corpos-de-prova utilizados na caracterização do material. Realizou-se a caracterização por meio de ensaios mecânicos, térmicos, reológicos, MEV e Difração de Raios-X. Os resultados obtidos na caracterização do material contendo pseudoboemita e octadecilamina foram comparados aos resultados obtidos na adição apenas da pseudoboemita para comparação e verificação do efeito do tratamento com octadecilamina nas propriedades do material.

Palavras-chaves: nanocompósitos, nylon 6,12, pseudoboemita, octadecilamina, processo sol-gel, organofilização.

ABSTRACT

Nanocomposites are nanometrical material particles embedded in a specific matrix. The degree of organization of the nanostructures and their properties depend on the nature of the organic and inorganic components of the structure that can generate synergic interactions. Polymeric nanocomposites are related to a class of hybrid materials where inorganic substances of nanometric dimensions are dispersed in a polymeric matrix. A small amount of inorganic material has a great effect on the structure performance. The nanoparticles of inorganic materials have high specific surface area that promotes the dispersion of the polymeric matrix and the properties depend on the homogeneity of the dispersion. The interaction reactions between the components can be observed on the material's structure. The nanometrical material obtained by sol-gel process can be incorporated directly on the polymeric matrix. There is a tendency to a hard dispersion when a ceramic nanoscale particle is embedded in a polymeric matrix. This difficult can be attributed to a small spacement between the ceramic atomic planes to allow the passage of the polymeric chain between that. In this case, techniques can be used to the spacement to be enlarged with a organophilic agent action that enable a better addition between the reinforcement and de matrix and make a influence in the mechanical, termical and rheological properties for the characterization by different techniques. In this work, the pseudoboehmite obtained by sol-gel process was treated by an octadecylamine solution to obtain a mix added to Nylon 6,12. After the mixing, the nanocomposite was dryed and processed to conformed the specimen used in the material characterization. Mechanical, termical, reological, MEV and X-ray diffraction tests are done. The nanocomposite which contains pseudoboehmite and octadecylamine tests results were compared with the nanocomposite contained just pseudoboehmite to compair and verify the octadecylamine treatment effect in the materials properties.

Keywords: nanocomposite, nylon 6,12, pseudoboehmite, octadecylamine, sol-gel process, organophilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 1 Estratégias de Síntese de Nanocompósitos	22
Esquema 2 Estrutura da Pseudoboemita	25
Fotografia 1 Pseudoboemita.....	26
Esquema 3 Obtenção do Nylon 6,12.....	27
Fotografia 2 <i>Pellets</i> de Nylon 6,12	30
Esquema 4 Estrutura da Octadecilamina.....	31
Desenho 1 Tipos de Impelidores	33
Desenho 2 Dispersão de Partículas em Suspensão	34
Esquema 5 Representação Esquemática de uma Extrusora	35
Esquema 6 Rosca para Extrusão de Nylon.....	36
Fotografia 3 Extrusora Romi Primax 65R.....	37
Desenho 3 Representação Esquemática de uma Injetora.....	38
Fluxograma 1 Ciclo de Injeção.....	39
Esquema 7 Representação Esquemática do Ensaio de Tração	42
Esquema 8 Representação Esquemática do Ensaio de Flexão em 3 Pontos	43
Fotografia 4 Durômetro Mitutoyo Hardmatic	45
Esquema 9 Representação Esquemática do Ensaio de Impacto	46
Fotografia 5 Equipamento para Ensaio de Impacto Tinius Olsen Modelo 892	47
Fotografia 6 Equipamento para realização de Ensaio Vicat e HDT	48
Fotografia 7 Plastômetro	49
Desenho 4 Desenho em Corte da Câmara Quente de um Plastômetro	50
Fotografia 8 Pseudoboemita precipitada.....	52
Esquema 10 Representação Esquemática do Microscópio Eletrônico de Varredura	53
Desenho 5 Interação Elétron - Amostra	54
Desenho 6 Representação Esquemática da Lei de Bragg	55
Quadro 1 Propriedades Físicas do Nitrato de Alumínio	57
Quadro 2 Propriedades Físicas do Hidróxido de Amônio.....	58
Quadro 3 Propriedades Físicas da Octadecilamina.....	59
Quadro 4 Propriedades Físicas do Etanol.....	60
Quadro 5 Propriedades Físicas do Ácido Clorídrico	60

Quadro 6	Propriedades Físicas do Nylon 6,12	61
Fotografia 9	Pseudoboemita precipitada	63
Fotografia 10	Mistura Octadecilamina e Pseudoboemita	64
Fotografia 11	Mistura Nylon 6,12, Pseudoboemita e Octadecilamina	65
Fotografia 12	Composição Pré e Pós-Secagem	66
Fotografia 13	Extrusão do Nanocompósito	67
Fotografia 14	Pelletização do Material Extrudado	68
Fotografia 15	Material Antes e Depois da Homogeneização	68
Fotografia 16	Molde para Confeção dos Corpos-de-Prova	69
Fotografia 17	Ensaio de Flexão em 3 Pontos	71
Fotografia 18	Temperatura de Amolecimento Vicat e HDT	72
Fotografia 19	Microscópio Eletrônico de Varredura	74
Fotografia 20	Metalizador	74
Fotografia 21	Amostras antes e depois da Metalização	75
Fotografia 22	Varição de Coloração nos Corpos-de-Prova	76
Micrografia 1	MEV Nylon 6,12	92
Micrografia 2	MEV – N99P01-40	93
Micrografia 3	MEV – N99P01-40	93
Micrografia 4	MEV – N99P01-20	94
Micrografia 5	MEV – N97P03-40	94
Micrografia 6	MEV – N97P03-20	95
Micrografia 7	MEV – N97P03-20	95

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Absorção de Água dos Diferentes Tipos de Poliamidas.....	28
Gráfico 2	Difratograma da Pseudoboemita e Alumina Obtida a Partir da mesma Radiação CuK α	56
Gráfico 3	Módulo de Elasticidade	77
Gráfico 4	Deformação Final	78
Gráfico 5	Tensão de Escoamento	79
Gráfico 6	Limite de Resistência à Tração	79
Gráfico 7	Módulo de Flexão.....	81
Gráfico 8	Deformação até a Carga Máxima.....	81
Gráfico 9	Limite de Resistência à Flexão	82
Gráfico 10	Carga Absorvida ao Impacto.....	83
Gráfico 11	Dureza Shore D	84
Gráfico 12	Temperatura de Amolecimento Vicat.....	85
Gráfico 13	Temperatura de Deflexão Térmica.....	86
Gráfico 14	Índice de Fluidiez	87
Gráfico 15	Análise Térmica N100.....	88
Gráfico 16	Análise Térmica N99P01-40.....	88
Gráfico 17	Análise Térmica N99P01-20.....	89
Gráfico 18	Análise Térmica N97P03-40.....	89
Gráfico 19	Análise Térmica N97P03-20.....	91
Gráfico 20	Difratograma Pseudoboemita.....	96
Gráfico 21	Difratograma Octadecilamina	96
Gráfico 22	Difratograma 60% PBO / 40% ODA	97
Gráfico 23	Difratograma 80% PBO / 20% ODA	97
Gráfico 24	Difratograma 60% PBO / 40% ODA + Pseudoboemita.....	98
Gráfico 25	Difratograma 80% PBO / 20% ODA + Pseudoboemita.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparativo entre os Diferentes Tipos de Nylon	29
Tabela 2	Composições dos Compósitos (% em massa)	62
Tabela 3	Parâmetros do Processo de Extrusão	67
Tabela 4	Parâmetros do Processo de Injeção	69
Tabela 5	Resultados Ensaio de Tração	77
Tabela 6	Resultados Ensaio de Flexão em 3 Pontos.....	80
Tabela 7	Resultados Ensaio de Resistência ao Impacto.....	82
Tabela 8	Resultados Ensaio de Dureza	83
Tabela 9	Resultados Ensaio Temperatura de Amolecimento Vicat	84
Tabela 10	Resultados Ensaio HDT	85
Tabela 11	Índice de Fluidéz	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	17
1.3	JUSTIFICATIVA.....	17
1.4	METODOLOGIA	19
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS.....	20
2.1.1	Materiais Poliméricos.....	21
2.1.2	Materiais Cerâmicos	21
2.2	NANOCOMPÓSITOS	22
2.3	MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS	23
2.4	ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS	24
2.5	PSEUDOBOEMITA	25
2.6	NYLON 6,12.....	26
2.7	OCTADECILAMINA	30
2.8	PROCESSO SOL-GEL	31
2.9	PROCESSAMENTO.....	31
2.9.1	Operações Unitárias.....	32
2.9.1.1	Mistura, Agitação e Homogeneização.....	32
2.9.2	Processamento Mecânico	34
2.9.2.1	Processamento por Extrusão	35
2.9.2.2	Processamento por Injeção	37
2.10	CARACTERIZAÇÃO DE MATEIRIAIS.....	41
2.10.1	Ensaio Mecânicos.....	41
2.10.1.1	Ensaio de Tração.....	41
2.10.1.2	Ensaio de Flexão em 3 Pontos	43
2.10.1.3	Ensaio de Dureza.....	45
2.10.1.4	Ensaio de Impacto	46
2.10.2	Ensaio Térmicos.....	47
2.10.2.1	Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat.....	47

2.10.2.2 Ensaio de HDT	48
2.10.3 Ensaios Reológicos.....	49
2.10.3.1 Índice de Fluidez	49
2.10.4 Análises Térmicas.....	50
2.10.4.1 Análise Termogravimétrica	51
2.10.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	52
2.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
2.10.6 Difração de Raios-X.....	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	57
3.1.1 Nitrato de Alumínio.....	57
3.1.2 Álcool Polivinílico	58
3.1.3 Hidróxido de Amônio	58
3.1.4 Octadecilamina.....	59
3.1.5 Etanol.....	59
3.1.6 Ácido Clorídrico	60
3.1.7 Poliamida (<i>Nylon</i>) 6,12	61
3.2 MÉTODOS	61
3.2.1 Produção do Nanocompósito.....	62
3.2.1.1 Preparação da Pseudoboemita.....	62
3.2.1.2 Preparação da Solução de Octadecilamina	63
3.2.1.3 Solução do Composto Pseudoboemita + Octadecilamina	64
3.2.1.4 Obtenção do Nanocompósito	65
3.2.2 Processamento do Compósito e Conformação dos Corpos-de-Prova.....	66
3.2.2.1 Extrusão	66
3.2.2.2 Injeção	69
3.2.3 Caracterização das Amostras Obtidas.....	70
3.2.3.1 Ensaio de Tração	70
3.2.3.2 Ensaio de Flexão	70
3.2.3.3 Ensaio de Impacto	71
3.2.3.4 Ensaio de Dureza.....	71
3.2.3.5 Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat	72
3.2.3.6 Ensaio HDT	72

3.2.3.7	Ensaio Índice de Fluidez.....	72
3.2.3.8	Análises Térmicas	73
3.2.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
3.2.3.10	Difração de Raios-X.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1	ENSAIO DE TRAÇÃO	76
4.2	ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS	80
4.3	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	82
4.4	ENSAIO DE DUREZA SHORE D.....	83
4.5	ENSAIO DE TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT	84
4.6	ENSAIO DE TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)	85
4.7	ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	86
4.8	ANÁLISES TÉRMICAS.....	87
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	91
4.10	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	95
5	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o surgimento de uma série de novos materiais faz da área de pesquisa e desenvolvimento de materiais uma das mais importantes para que se obtenha uma boa relação custo *versus* benefício no que diz respeito aos materiais e suas aplicações. Tendo em vista que grande parte dos processos de produção já estão consolidados, o desafio tecnológico consiste no desenvolvimento de materiais ainda mais sofisticados e especializados, bem como considerações em relação ao impacto ambiental da produção dos materiais (CALLISTER, 2002).

O conhecimento das propriedades dos materiais, das técnicas de caracterização e de processamento permite a produção de materiais mais especializados, os chamados materiais de engenharia. Quando a questão dos materiais de engenharia é abordada, entende-se que, tão importante quanto o aspecto financeiro dos custos de uma determinada solução, as propriedades de um material (sejam próprias ou melhoradas) são decisivas na escolha para uma determinada aplicação. Neste caso, analisando os aspectos econômicos e tecnológicos, tornam-se necessárias melhorias nas propriedades de um material que pode ser conseguida através da combinação de materiais dos diferentes grupos existentes (metálicos, poliméricos e cerâmicos), os chamados materiais compósitos.

Neste contexto de desenvolvimento de materiais, os fatos históricos remetem à célebre palestra do físico Richard Feynman de 1959, intitulada “*Há muito espaço lá embaixo*” constituindo um marco no conceito de realizar ciência e engenharia em nanoescala (SHACKELFORD, 2008). A nanotecnologia, portanto, estendeu à ciência de materiais ao domínio das partículas e interfaces da ordem de 1 à 100 nm, as quais apresentam uma grande área superficial e propriedades mecânicas, químicas, ópticas ou magnéticas distintas de partículas e superfícies macroscópicas (QUINA, 2004).

Quando comparados com os polímeros puros, os nanocompósitos apresentam vantagens tais como melhores propriedades mecânicas, boa estabilidade térmica, baixa permeabilidade aos gases, água e hidrocarbonetos, elevada resistência química, propriedades retardantes de chama e maior transparência, reciclabilidade (COELHO, 2008) e o fato de utilizar uma menor quantidade de reforço quando comparado aos compósitos convencionais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de nanocompósito de matriz polimérica (*Nylon 6,12*) através da adição de nanopartículas cerâmicas.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Obtenção e caracterização de nanocompósito através da adição da pseudoboemita ($(\text{AlOOH})_n \cdot x(\text{H}_2\text{O})$) obtida por processo sol-gel em matriz polimérica de poliamida (*Nylon 6,12*) utilizando uma molécula orgânica como agente de acoplamento (octadecilamina) para avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos compostos obtidos e comparação com as propriedades dos materiais obtidos sem a utilização do agente de acoplamento e do polímero puro.

1.3 JUSTIFICATIVA

Trabalhar as propriedades dos materiais é uma das principais funções do Engenheiro de Materiais seja através de processamento ou da combinação de propriedades de diferentes materiais. Esta busca pela melhoria das condições de trabalho de um material por vezes são obtidos materiais compósitos, onde ocorre a combinação de duas espécies distintas de materiais e suas respectivas características e propriedades. A adição de um composto cerâmico em uma matriz polimérica evidencia um efeito característico do material cerâmico no material polimérico quando existe algum tipo de afinidade entre as moléculas que permita tal interação. Por vezes, quando esta afinidade não é intrínseca do material cerâmico é necessário que este material seja compatibilizado.

A adição na forma de partículas de dimensões nanométricas permite que os efeitos desejados sejam obtidos com uma adição de material em quantidade bem inferior ao que seria necessário com partículas de dimensões maiores.

O universo da nanotecnologia, cujas partículas possuem ao menos uma das dimensões variando entre 1 e 100nm e compreendem, além dos nanocompósitos, os

nanocristais e todas as demais nanopartículas permite a potencialização das propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos através destes materiais (DORNELAS et. al, 2008). Os nanocompósitos poliméricos consistem em materiais formados por materiais inorgânicos (em geral materiais classificados como cerâmicas tais como argilas e a alumina) em partículas de dimensões nanométricas (10^{-9} m) dispersos finamente em uma matriz polimérica (BARBOSA et. al; 2007) o que melhora suas propriedades permitindo ainda que o material seja processado.

A introdução de partículas de dimensões tão reduzidas, oferece uma área específica de contato com o polímero maior que a mesma quantidade de materiais em dimensões maiores, o que potencializa o efeito da nanocerâmica como reforço, requerendo uma menor quantidade de material adicionado para obtenção dos mesmos resultados em termos de propriedades mecânicas e térmicas. Por existir uma menor adição de reforço cerâmico na matriz polimérica, as propriedades reológicas do material são menos afetadas, obtendo-se assim a melhor relação em uma análise quantitativa do tipo propriedades de materiais *versus* quantidade de material adicionado.

A presença de um agente de acoplagem entre o reforço e a matriz pode potencializar este efeito. Em virtude deste fato o estudo do efeito da presença do agente de acoplagem no nanocompósito torna-se importante.

A escolha de um polímero classificado como um plástico de engenharia como matriz visa melhorar algumas propriedades na qual o material possa apresentar alguma deficiência sem causar prejuízo às propriedades que justificam a escolha de um material que em geral possui custo mais elevado que um polímero comum. Nakashima (2009) apresentou a obtenção de um nanocompósito de Nylon 6,12 com pseudoboemita. No entanto, algumas dificuldades na dispersão da nanocarga na matriz sugerem que a utilização de um agente de acoplagem pode facilitar esta dispersão e conseqüentemente a obtenção de propriedades melhores e mais homogêneas que as obtidas com a adição da nanocarga.

A grande utilização do nylon na indústria eletroeletrônica além do capeamento dos cabos automotivos faz com que alternativas que facilitem o processamento deste material e melhorem suas propriedades termomecânicas sejam buscadas pela adição de cargas que compatibilizem o material às funções desejadas.

1.4 METODOLOGIA

Inicialmente, realizou-se uma revisão bibliográfica sobre o tema da pesquisa. À poliamida 6,12, misturaram-se manualmente as soluções contendo pseudoboemita e octadecilamina e promoveu-se a secagem por um período de 36 horas, antes do material ser extrudado, novamente peletizado e injetado para obtenção dos corpos-de-prova que foram utilizados nos ensaios mecânicos e térmicos.

Na parte experimental sintetizou-se a pseudoboemita por processo sol-gel e posteriormente foi funcionalizada através de tratamento com agente de acoplamento (octadecilamina). Posteriormente a pseudoboemita funcionalizada foi adicionada em diferentes concentrações à matriz de nylon 6,12. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios mecânicos, térmicos e reológicos. Para caracterização do material foram realizadas ainda a Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para visualização da estrutura do nanocompósito, as amostras foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura. O estudo da estrutura da pseudoboemita foi realizado por Difração de Raio-X.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de materiais compósitos compreende de forma ampla, a caracterização dos materiais utilizados tanto na matriz quanto no reforço e seus conseqüentes aditivos de processamento e seu processo de obtenção.

Uma vez produzido, os materiais são caracterizados por meio de diferentes ensaios obedecendo às normas e procedimentos existentes para sua correta realização e efetiva obtenção de resultados.

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos consistem na combinação adequada de propriedades de dois ou mais tipos de materiais sendo ao menos dois deles de grupos de materiais distintos. Essa combinação é feita com o objetivo de se obter propriedades que não são observadas em nenhum dos materiais individualmente (ASKELAND, PHULÉ, 2008) mantendo-se parte das propriedades características do material principal (matriz).

A composição de um material compósito é dividida em duas partes:

Matriz: é a base do material compósito. Além de conferir a estrutura ao material é a responsável por suas propriedades básicas. A escolha do tipo de reforço e quantidade adicionada é sempre feita analisando as propriedades do material que compõe a matriz. A matriz de um material compósito obrigatoriamente é caracterizada em um dos três grandes grupos de materiais, ou seja, todo material compósito tem como matriz um material cerâmico, metálico ou polimérico.

Reforço: é o material da adição. Para que um material seja classificado como compósito, ao menos um material utilizado como reforço deve ser de um grupo de materiais diferente do grupo do material base do compósito (matriz) ou possuir uma forma diferente (como por exemplo as fibras de carbono e aramida). A adição do reforço faz com que suas propriedades e características do material adicionado influam nas propriedades da matriz, obtendo dessa forma uma melhoria nas propriedades (que podem ser mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas, reológicas, químicas, entre muitas outras) para uma determinada aplicação. Os reforços não precisam necessariamente apresentar-se na forma de fibras, podendo aparecer como *whiskers*, partículas, fibras curtas ou lâminas (CHAWLA, 1998), dependendo apenas da finalidade de sua adição.

2.1.1 Materiais Poliméricos

O conceito de polímero (do grego *poli* (muitas) e *mero* (partes, que no caso deste tipo de material refere-se às unidades de repetição), são macromoléculas de alta massa molar, compostas por unidades de repetição (meros) ligadas por meio de ligações covalentes (CANEVAROLO, 2002).

Os materiais poliméricos podem ser divididos em dois diferentes grupos, da seguinte forma:

Termoplásticos: compreende os plásticos que quando expostos a um aumento de temperatura e pressão, tem a capacidade de amolecer e fluir, sendo, portanto, fusíveis, solúveis e recicláveis (CANEVAROLO, 2002). Como exemplos de polímeros termoplásticos, pode-se citar as poliolefinas (Polietileno (PE), Polipropileno (PP)) e as poliamidas (Nylon).

Termofixos: são os polímeros que uma vez aquecidos e submetidos ao processo de cura (introdução de grande quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas), tornam-se infusíveis e insolúveis ao aumento da temperatura e pressão, degradando-se sem apresentar fluência. Exemplos de materiais termofixos são, em geral, os elastômeros (após submetido ao processo de cura) e as resinas (epóxi, fenólica, entre outras).

2.1.2 Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos são compostos formados por elementos metálicos e não metálicos (CALLISTER, 2002), sendo, em geral, um deles um não-metal ou sólido não metálico e o outro um metal, podendo também, ser outro sólido não metálico (BARSOUM, 2003). Óxidos, silicatos, carbonetos e nitretos consistem nos principais tipos de materiais cerâmicos. Dessa forma, MgO, CaO, SiO₂ e Al₂O₃ são compostos cerâmicos relativamente simples.

Shackelford (2008) classifica a cerâmica em grupos de acordo com sua abundância na crosta terrestre. Por esta classificação, tem-se no grupo das cerâmicas cristalinas os silicatos (no qual predominam a presença de SiO₂), as cerâmicas de óxidos de não-silicatos (grupo ao qual pertencem o MgO, CaO e a alumina) e o terceiro grupo o das cerâmicas de não óxidos (neste grupo estão presentes os carbeto e nitreto em geral).

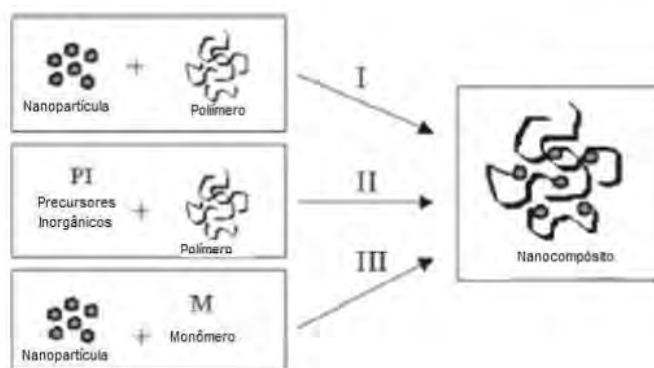
Em linhas gerais, os materiais cerâmicos são classificados como materiais cristalinos podendo aparecer na forma mono ou apresentar microestrutura policristalina, sendo

que esta última apresenta comportamento mecânico frágil (ASKELAND, PHULÉ; 2008). Apresentam-se ainda em forma amorfa ou parcialmente amorfa.

Os materiais cerâmicos são isolantes térmicos e elétricos. Resistem também à altas temperaturas e apresentam maior resistência à ambientes abrasivos que os metais e os polímeros (PADILHA, 1997). Possuem ainda dureza elevada e a alta fragilidade. Dentro do grupo dos materiais cerâmicos, pode-se destacar o cimento, o vidro, materiais refratários, semicondutores e as argilas (grupo no qual se destacam os argilomineriais, esmectitas, ilitas e caulinita, que são os principais constituintes das argilas).

2.2 NANOCOMPÓSITOS

Nanomateriais são aqueles cujas dimensões (ou pelo menos uma delas) apresentam-se em ordem nanométrica (10^{-9} m). A escala nano compreende partículas cujas dimensões variam de 1 à 100 nm e as essas nanopartículas tem propriedades e características que não são compartilhadas por partículas fora da nanoescala (AUFFAN, et. al; 2009). O grau de organização das nanoestruturas e suas propriedades depende da natureza dos componentes orgânicos e inorgânicos de sua estrutura e das interações sinérgicas que podem ser geradas (PINNAVAIA, BEALL; 2000), bem como a estratégia de síntese adotada para a produção do nanocompósito, que pode ser uma mistura simples de componentes (I), uma preparação das partículas *in situ* (II) ou uma polimerização *in situ* (III), conforme o Esquema 1.



Esquema 1: Estratégias de síntese de nanocompósitos

Fonte: NAKASHIMA, 2009

Com o advento da nanotecnologia, uma grande quantidade de materiais de engenharia, com características especiais estão sendo obtidos através da formação dos nanocompósitos. Por nanocompósitos entendem-se aqueles materiais cujo componente da fase dispersa (reforço) apresenta-se dentro da faixa da chamada escala nano. Tomando-se como exemplo a adição de um reforço particulado (tal qual proposto neste trabalho), a reduzida dimensão das partículas adicionadas aumentam potencialmente a área de contato entre a fase contínua (matriz) e a fase dispersa (reforço). Este aumento na área de contato entre as duas fases permite uma maior interação entre os diferentes tipos de materiais.

O aumento da interação entre o material da matriz e o reforço permite que o objetivo da adição seja atingido com uma adição menor (em fração mássica) de reforço. Dessa forma, havendo a menor adição de reforço, outras propriedades do material da matriz que não necessitam de alteração acabam sendo mais facilmente preservadas.

2.3 MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A modificação de materiais cerâmicos, em especial as argilas consiste em um processo no qual ao material essencialmente inorgânico, característica do grupo das cerâmicas, são adicionados materiais com características parte orgânica, parte inorgânica ou parte polar, parte apolar cuja função é atuar na melhoria da interação do reforço a matriz. Esta adição recebe o nome de organofilização. De acordo com Barbosa, Melo e Araújo (2006) quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Isto explica a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young, que relacionam-se diretamente com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (BARBOSA, MELO, ARAÚJO; 2006).

Segundo Paiva, Morales e Diaz (2008) existem atualmente diversas técnicas de modificação de materiais cerâmicos tais como a troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorções ou interações dipolo-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, enxertos de compostos orgânicos, reações com ácidos, polarização com

cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma.

Zapata et al (2008) descreveu o processo de produção de um nanocompósito através de polimerização *in situ*. Nesse caso, a modificação da argila utilizada (montmorilonita) ocorreu através da adição de uma amina alifática (octadecilamina), sendo a primeira dissolvida, filtrada e seca juntamente com o agente modificante e posteriormente caracterizada por difração de raios-X.

2.4 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

A utilização cada vez maior dos polímeros em todos os segmentos, seja pelos materiais de uso já consagrado ou na substituição de materiais tradicionais como metais, vidro e madeira deve-se fundamentalmente ao desenvolvimento de novos materiais ou modificação de materiais já existentes. Neste contexto, os aditivos adicionados aos polímeros, seja para melhoria ou modificação de propriedades têm uma função técnica muito importante neste desenvolvimento dos materiais poliméricos.

Rabelo (2000) divide os aditivos em quatro grandes grupos:

Auxiliares de polimerização: catalisadores, iniciantes e agentes de reticulação;

Auxiliares de processamento: lubrificantes, auxiliares de fluxo polimérico e solventes;

Estabilizantes: antioxidantes, estabilizantes térmicos, desativadores de metais, estabilizantes de ultravioleta e preservativos;

Aditivos modificadores de propriedades: antiestáticos, retardantes de chama, pigmentos, plastificantes, cargas, agentes de reticulação, agentes de expansão e nucleantes.

No caso particular deste trabalho, daremos foco aos plastificantes que são aditivos utilizados para aumentar a flexibilidade de polímeros atuando na melhoria de processabilidade e aumentando a resistência ao impacto e flexibilidade em temperaturas baixas.

Este tipo de aditivo influi diretamente na temperatura de transição vítrea (T_g) e fluidez de um polímero borrachoso onde o aumento do teor de plastificantes provoca uma diminuição na T_g do material. Esta influência pode ser observada através da análise da

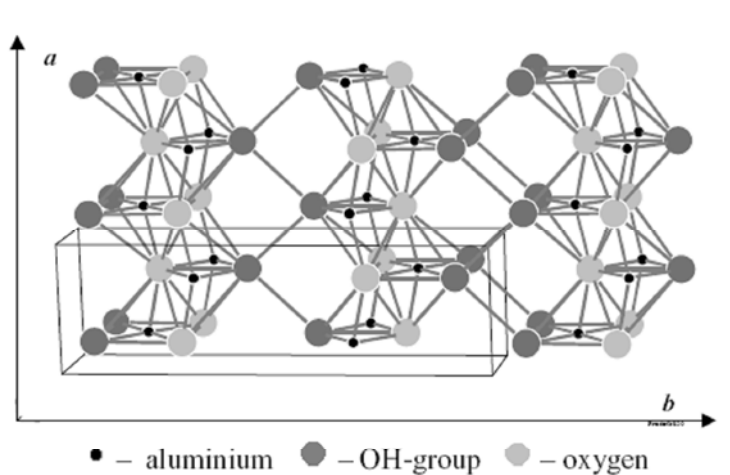
resistência do material ao calor onde a diminuição da T_g provoca uma diminuição nesta resistência (medida por HDT ou pela temperatura de amolecimento do material) (RABELO, 2000).

Além da influência nas propriedades térmicas do material, a plasticização, segundo Rabelo (2000), altera substancialmente todas as propriedades mecânicas do material, onde se observa um aumento na elongação do material e diminuição na resistência tênsil e módulo elástico.

2.5 PSEUDOBOEMITA

A pseudoboemita ($AlOOH \cdot xH_2O$) é conhecida como um dos materiais precursores da alumina. Sua produção pode ser feita, em geral pelo processo sol-gel, utilizando cloreto ou nitrato de alumínio. A produção via processo sol-gel permite que sejam obtidos materiais com maior homogeneidade nas dimensões dos poros e de alta área específica (MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006).

O Esquema 2 apresenta a estrutura da pseudoboemita destacando os grupos OH e os átomos de alumínio e oxigênio.

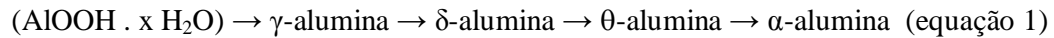


Esquema 2: Estrutura da Pseudoboemita

Fonte: (MUNHOZ JR et al; 2007).

A transformação do óxido de alumínio para a forma hexagonal (α -alumina) não ocorre diretamente. Até que a fase α -alumina seja obtida, o processo, partindo-se da boemita

(AlOOH) (ou a pseudoboemita) passa por uma série de fases metaestáveis seguindo a ordem apresentada na equação 1 (MUNHOZ JR et al; 2007).



A Fotografia 1 apresenta a pseudoboemita obtida pelo processo sol-gel após secagem.



Fotografia 1: Pseudoboemita

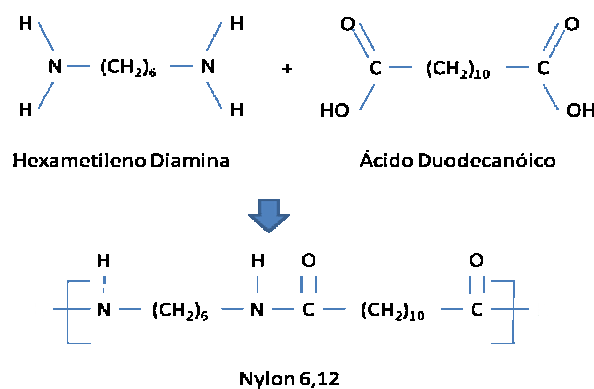
Fonte: Acervo do Autor

2.6 NYLON 6,12

As poliamidas, comumente chamadas de náilons (*nylon*) têm seu surgimento datado da década de 1930, mais precisamente em 1934, quando um químico da DuPont, Wallace Hume Carothers desenvolveu o náilon, originalmente na forma de fibras, patentando o produto no ano seguinte. A produção comercial para aplicações têxteis começou em 1940, causando uma revolução no mercado americano, onde graças à sua resistência ao desgaste e ao tracionamento foram utilizadas em meias, roupas íntimas, linha de pesca a até na indústria de guerra na confecção de pára-quedas e vestimentas. O plástico para moldagem, ainda que

sua produção fora iniciada no começo da década de 40, popularizou-se apenas em 1950 (HARADA, WIEBECK; 2004 (a)).

Obtido através de polimerização por condensação do ácido duodecanóico e da hexametileno diamina (Esquema 3), o nylon 6,12, pertencente ao grupo das amidas (CONH) é um dos plásticos tidos como de Engenharia, aplicados em situações em que são exigidos um elevado desempenho mecânico tendo grande utilização na indústria automobilística em capeamento de cabos elétricos, reservatórios e peças mecânicas submetidas à tensões variáveis (exceto em altas temperaturas) (NAKASHIMA, 2009)



Esquema 3: Obtenção do Nylon 6,12

As poliamidas são em geral higroscópicas, ou seja absorvem água, no entanto são pouco permeáveis à gases (CO₂, O₂, N₂, NH₃, entre outros.). Apresentam ainda altas temperaturas de fusão, ótimas propriedades mecânicas e resistência a intempéries. Por outro lado, apresentam baixa resistência aos ácidos inorgânicos e alcoóis aromáticos (HARADA, WIEBECK; 2004 (a)).

A característica higroscópica do material é um fator importante no que diz respeito aos cuidados no processamento do material. O processamento sem uma correta secagem do material (teor de umidade superior a 0,1%) provoca degradação hidrolítica e danos irreversíveis ao material durante o seu processamento. No entanto, é importante destacar que comparado com as Poliamidas 6 e 6,6 a Poliamida 6,12 apresenta uma baixa absorção de água, de acordo com os dados da folha técnica do fabricante (DEGUSSA, 200?). O gráfico X apresenta a absorção de água dos diferentes tipos de poliamidas.

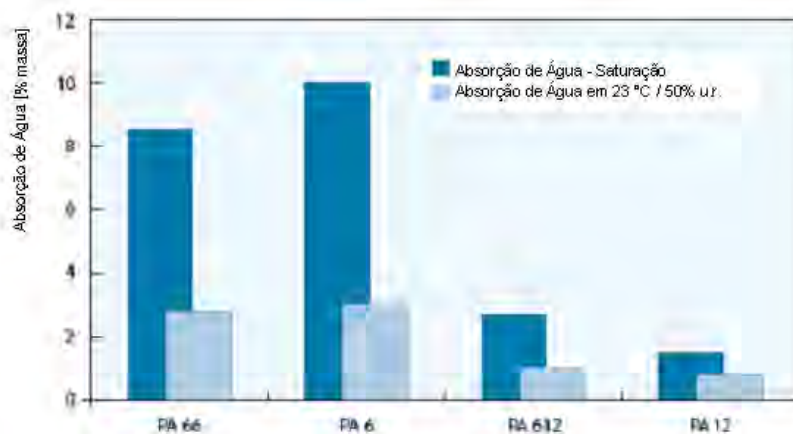


Gráfico 1: Absorção de água dos diferentes tipos de poliamidas

Fonte: DEGUSSA (200?)

A Tabela 1 compara as características dos dois tipos de *Nylon* mais conhecidos, o 6 e o 6,6 com o *Nylon* 6,12 utilizado como matriz do nanocompósito.

Tabela 1: Comparativo entre os tipos de Nylon (Nakashima, 2009)

	Nylon 6,6	Nylon 6	Nylon 6,12
Polimerização por condensação	Caprolactama	ácido adípico e hexametileno diamina	ácido adípico e hexametileno diamina
Características	Semicristalino comum em aplicações de fibras, como carpete, roupas e fios. Na engenharia para engrenagens é mais raras.	Semicristalino utilizado em fios	Utilizado em tecidos, instrumentos de alta precisão e elevado desempenho mecânico
Unidade Monomérica	$C_{12}H_{22}O_2N_2$	$C_6H_{11}ON$	$C_{18}H_{34}O_2N_2$
Fórmula Geral	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_n$	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_m$	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_{10} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \right]_p$
Temperatura de Transição Vítre	50°C	47°C	46°C
Temperatura de Fusão	255°C	220°C	224°C
Densidade Amorfa (a 25°C)	1,07 g/cm ³	1,084 g/cm ³	Não informado
Densidade de Cristalinidade(a 25°C)	1,24 g/cm ³	1,23 g/cm ³	Não informado
Massa molar do Monômero	226,32 g/mol	113,16 g/mol	310,48 g/mol

A Fotografia 2 apresenta *pellets* de Nylon 6,12



Fotografia 2: *Pellets* de Nylon 6,12

Fonte: Acervo do Autor

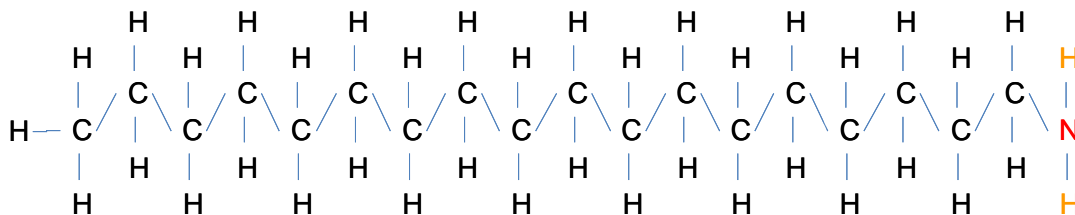
2.7 OCTADECILAMINA

A Octadecilamina (ODA) é um sal produzido por hidrogenação catalítica da octadecanonitrila ($C_{18}H_{35}N$) que é um produto obtido a partir do ácido esteárico. O ácido esteárico é um ácido graxo saturado de 18 carbonos que pode ser encontrado no sebo bovino, no coco e na soja. O nitreto utilizado na obtenção da octadecilamina é obtido através da passagem da amônia sobre um metal aquecido (USDA, 200?).

A ODA é utilizada como aditivo em água de caldeiras para evitar a corrosão do equipamento e da linha de distribuição. É usada ainda como agente de flutuação, antiaglomerante e como intermediário químico de diversos produtos (OMRI, 2001).

Além das utilizações expostas acima, atualmente a octadecilamina vem sendo cada vez mais utilizada na organofilização de argilas. Este processo consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis) (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

Neste caso a intercalação da octadecilamina na estrutura da argila é avaliada através da variação do espaçamento basal (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008), que pode ser observado através de técnicas de raios-X. O Esquema 4 apresenta a fórmula estrutural da octadecilamina.



Esquema 4: Estrutura da Octadecilamina

2.8 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel consiste em uma alternativa para produção de materiais de alta área específica e homogeneidade dimensional (MUNHOZ JR, et. al; 2007). Este processo permite a produção de materiais cerâmicos através da preparação de uma solução formada por partículas de dimensões coloidais em suspensão líquida ou em solução polimérica (RAHAMAN, 2003). No meio onde estão inseridas as partículas coloidais, as interações fracas como a de Van der Waals faz como que a fase dispersa tenha uma inércia tão pequena que acaba por exibir um movimento Browniano (aleatório) das moléculas (BRINCKER, SCHERER; 1990).

A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e posterior condensação de precursores moleculares, isto é, soluções de um composto metálico que se transforma em uma massa sólida. As reações de hidrólise seguidas de condensação das espécies hidratadas formam uma rede de partículas coloidais as quais podem ser utilizadas na obtenção de nanocompósitos.

Após a obtenção do gel, ocorre um processo de secagem para remoção do solvente utilizado durante a formação da solução. O tipo de secagem utilizada, define o material obtido, que pode ser poroso, ultraporoso ou denso. Após seco, o material é calcinado e moído para obtenção de um pó.

2.9 PROCESSAMENTO

Imagina-se sempre que se fala na obtenção de um determinado material uma sequência de operações que vão desde os primeiros trabalhos realizados com as matérias

primas até a conformação de um material para que ele tenha a utilização à qual foi planejado. Pode-se dividir todas as operações realizadas durante a produção deste material em basicamente dois tipos de atividades: as operações unitárias e o processamento mecânico.

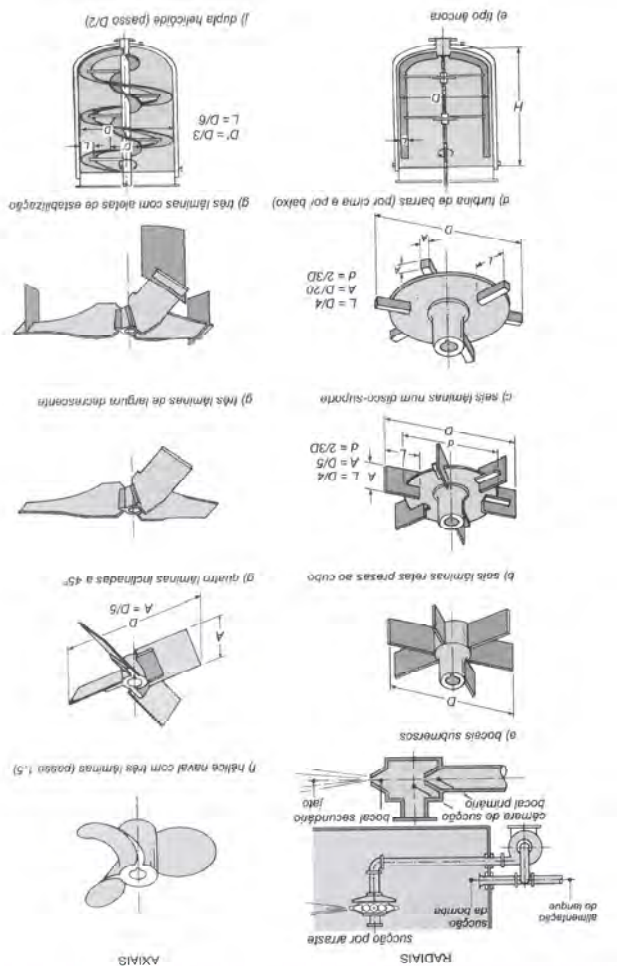
2.9.1 Operações Unitárias

Em 1915, Arthur Little estabeleceu um conceito no qual um processo químico é dividido em uma série de etapas seqüenciais numa linha de produção industrial (UFRN, 200?). À cada uma dessas etapas dá-se o nome de operações unitárias que podem incluir: transferência de massa, transporte de sólidos e líquidos, destilação, filtração, moagem, secagem, agitação, dentre muitas outras.

2.9.1.1 Mistura, Agitação e Homogeneização

O objetivo desta operação, como o próprio nome sugere é promover através do movimento mecânico de pás (os impelidores) que materiais sejam misturados, agitados e homogeneizados para as mais diversas finalidades que podem ser, por exemplo, a dispersão de líquidos imiscíveis, manutenção de sólidos em suspensão, promover o contato eficiente de reagentes, acelerar o processo de transferência de calor, produzir emulsões, entre muitos outros. Para Gomide (1997) o vigor da operação pode ser caracterizada qualitativamente por três vocábulos que frequentemente (e erroneamente) são utilizados como sinônimos: homogeneização, mistura e agitação.

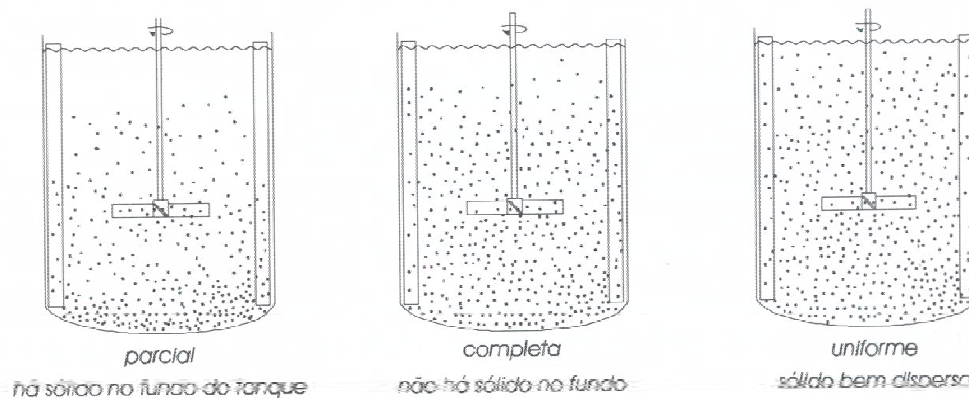
A homogeneização envolve uma movimentação branda cujo intuito é uniformizar líquidos miscíveis para obter algum grau de uniformidade no sistema. A mistura é uma operação mais vigorosa, visando uniformizar materiais que podem, ou não, ser miscíveis. A agitação envolve a movimentação intensa no sistema para finalidades tais como manter um sólido em suspensão. Neste caso, o vigor da agitação deverá ser proporcional ao peso das partículas, que é controlado pelo seu tamanho e densidade (GOMIDE, 1997). Um dos dispositivos empregado na execução desta operação é o dispositivo mecânico, onde um eixo é acionado por motor elétrico, turbina ou ar comprimido que provoca a rotação do misturador que pode ser uma turbina, hélice ou pás conforme Desenho 1.



Desenho 1: Tipos de Impelidores

Fonte: GOMIDE, 1997; p.233

A suspensão de partículas sólidas tem o objetivo de evitar a decantação das partículas e sua conseqüente sedimentação no fundo do recipiente, produzindo uma distribuição uniforme do sólido em todo o conteúdo líquido do recipiente no qual está inserido, conforme o Desenho 2 que ilustra a suspensão parcial, completa e uniforme de um sólido.



Desenho 2: Dispersão de partículas em suspensão

Fonte: GOMIDE, 1997; p. 261

A finalidade de realização desse processo pode ser a dissolução do sólido, a lixiviação, a cristalização ou a simples suspensão de partículas para homogeneização do sistema (GOMIDE, 1997).

2.9.2 Processamento Mecânico

Sempre que o conceito de processamento mecânico de um material é abordado e a ele é atribuída uma forma final, o senso comum remete à processos muitas vezes artísticos como por exemplo a modelagem ou conformação manual. No entanto, é impossível falar sobre o processamento de um material polimérico sem que o conceito da Reologia seja apresentado.

A Reologia é, em linhas gerais, a ciência que estuda a deformação e o fluxo de matéria. Toda matéria flui quando à ela é aplicada uma força ou uma tensão (que é nada mais que energia externa aplicada ao material). Ao se deformarem os materiais podem se comportar de diversas formas, como elásticos (ideais ou não ideais), viscosos (ideais ou não ideais), viscoelásticos ou ainda viscoinelásticos (quando apresenta apenas comportamento viscoso e nenhum comportamento elástico quando deformado) (MANRICH, 2005).

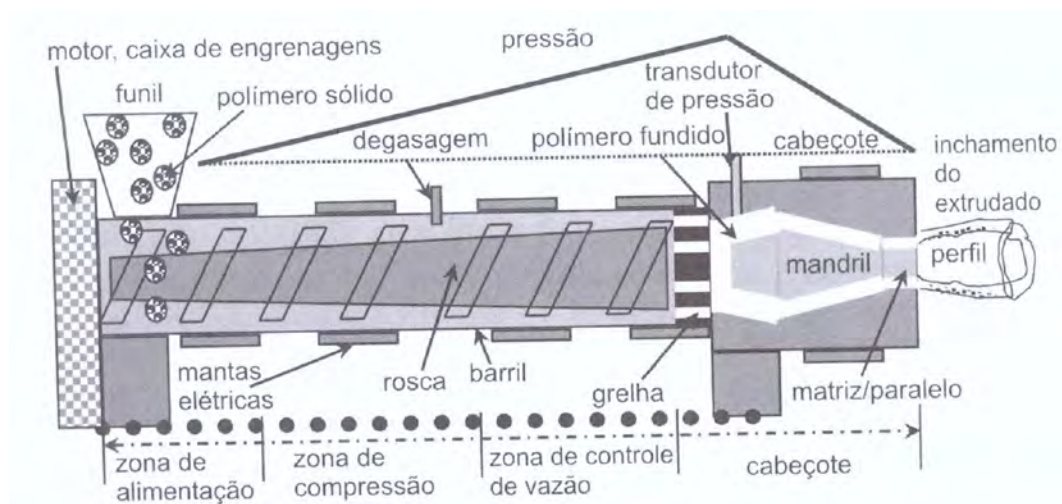
Manrich (2005, p.66) define 3 tipos de deformações:

- a) Por cisalhamento simples, onde ocorre deformação pela mudança de forma, sem alterar o volume;
- b) Por compressão ou dilatação, onde é aplicada uma tensão normal sobre uma área do corpo e ocorre a variação do volume e não da forma;
- c) Combinação dos anteriores, quando já alterações tanto da forma física como mudança no volume quando são aplicadas tensões tangenciais e normais conjuntamente em uma área do corpo. Em fluidos, como os

polímeros fundidos, ocorre deformação cisalhante quando estes escoam em canais de matrizes, moldes e roscas. Também acontece fluxo elongacional, provocado por tensões normais, quando o polímero fundido escoam em canais convergentes e divergentes, ou quando a massa polimérica é estirada, como, por exemplo, em sopro de uma garrafa, sopro de filme tubular ou filme planar orientado.

2.9.2.1 Extrusão

Extrusão consiste em uma forma de processar mecanicamente um material polimérico fundido fazendo que, por meio de uma rosca, ele passe por uma matriz de dimensões definidas adquirindo com isso, sua forma final. O Esquema 5 ilustra uma extrusora e suas partes principais.



Esquema 5: Representação esquemática de uma extrusora

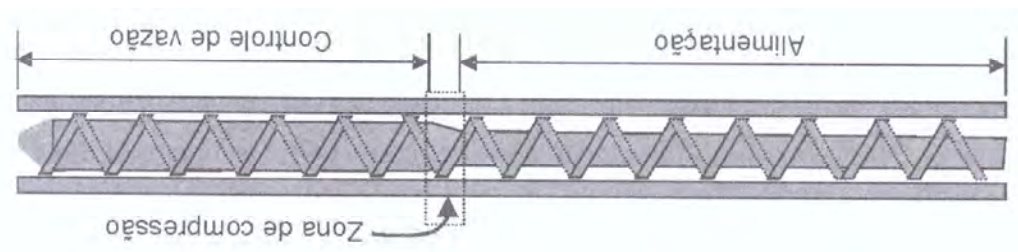
Fonte: MANRICH, 2005; p. 110

Dentre os elementos que compõe uma extrusora, a rosca, por sua função de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero é um dos mais importantes (MANRICH, 2005). O movimento rotatório do parafuso gera esforços cisalhantes no material que acabam por elevar a temperatura do meio fornecendo 80% da energia térmica e mecânica para transformar os polímeros. Segundo Manrich (2005, p. 152) descreve as características necessárias de uma rosca para processamento de *Nylon* de uso geral baseado nas seguintes propriedades:

- a) É um polímero de média cristalinidade, variando de 30 a 45%, dependendo do tipo de *nylon* (6; 6,6; 6,12), sendo essa cristalinidade altamente dependente da

- cinética de cristalização, especificamente da temperatura e do tempo em que o polímero é submetido ao processo de formação dos cristais;
- Sua temperatura de fusão é alta, em torno de 210 °C;
 - Tem estreita faixa de fusão;
 - Oxida-se facilmente com a presença de ar quente, principalmente quando o oxigênio está sob pressão;
 - Por ser cristalino, encolhe bastante;
 - É sensível a umidade por possuir pontes de hidrogênio, sendo onde a água se liga estruturalmente, chegando esse termoplástico a absorver um máximo de 8% de água, mas esse valor se estabiliza em torno de 3% em ambiente com umidade relativa convencional;
 - Não pode ser processado úmido, devendo ser re-umedecido após processamento para readquirir propriedades mecânicas adequadas, como, por exemplo, a resistência ao impacto chega a diminuir até 4 vezes se o *nylon* não estiver umedecido.

Assim, de acordo com Manrich (2005, p.152-153) a rosca para extrusão do *nylon*, ilustrada no Esquema 6 deve possuir Razão de Compressão variando de 3,0:1 a 4,5:1 dependendo da fluidez, cargas, fibras, entre outras. A relação L/D, onde L é o comprimento e D o diâmetro deve estar na faixa de 12:1 a 25:1 sendo mais comumente utilizada com 18:1.



Esquema 6: Rosca para Extrusão de Nylon

Fonte: MANRICH, 2005; p. 253

A zona de compressão deve ser o mais curta possível, podendo ser utilizada, em alguns casos, uma zona com 0,5 passo apenas e as outras zonas possuem quase sempre valores de h (altura do filete da rosca) constantes. A última zona, principalmente, deve ter h constante e bem raso, na ordem de 5% de D (diâmetro), evitando assim flutuações em razão da baixa viscosidade do *nylon* após a fusão. Isso ocorre em razão da eliminação das pontes de hidrogênio, em temperaturas acima da temperatura de fusão, quando a densidade de energia coesiva cai subitamente.

2.9.2.1. Processamento por injeção

O processamento de um material por injeção consiste em injetar um material (no caso um polímero) fundido e homogêneo em um molde de formas e dimensões pré-definidas através de alta pressão para que este, uma vez solidificado e resfriado adquira a forma do molde.

Todo o processo de injeção ocorre de maneira cíclica, ao contrário, por exemplo, do processamento por extrusão que ocorre por fluxo contínuo. O ciclo de injeção compreende todas as operações executadas desde o fechamento do molde para injeção do polímero fundido até a ejeção do material solidificado conformado no interior do molde.

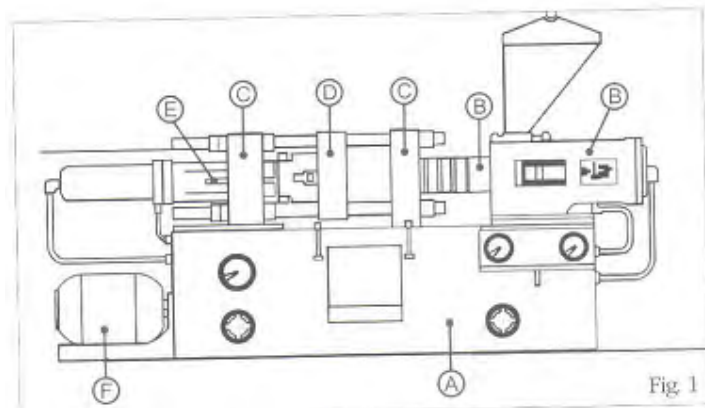
A Fotografia 3 apresenta uma injetora Romi modelo Primax 65R utilizada na execução das atividades descritas no Capítulo 3 deste trabalho.



Fotografia 3: Injetora Romi Primax 65R

Fonte: Nakashima, 2009

O Desenho 3 apresenta esquematicamente uma injetora na qual destacam-se as seguintes partes:



Desenho 3: Partes da Injetora

Fonte: Harada (2004)

A – Base:

Conforme Harada (2004 – pg. 28), define-se base de uma injetora como “estrutura de forma retangular – fundida ou de cantoneiras soldadas – que, apoiada ao piso, sustenta as demais partes da máquina e contém os componentes do sistema hidráulico, como o motor elétrico e o reservatório de óleo hidráulico”

B – Conjunto Injetor:

O conjunto injetor que é composto por:

- Tremonha: Local de alimentação do equipamentos
- Rosca e Cilindro: tal qual na extrusão a rosca tem a função de auxiliar o processo de fusão do polímero, plastificando e homogeneizando-o para a injeção.

C – Molde:

No caso deste equipamentos, utilizam-se moldes convencionais que são formados por duas partes definidas por Harada (2004 – pg 30) da seguinte forma:

- a) Placa estacionária ou fixa: tem sua estrutura fundida e serve de apoio à parte do molde que leva a bucha de injeção.
- b) Placa móvel: tem sua estrutura fundida e serve de suporte para a parte do molde onde se situa o sistema de extração.

D- Placa Móvel

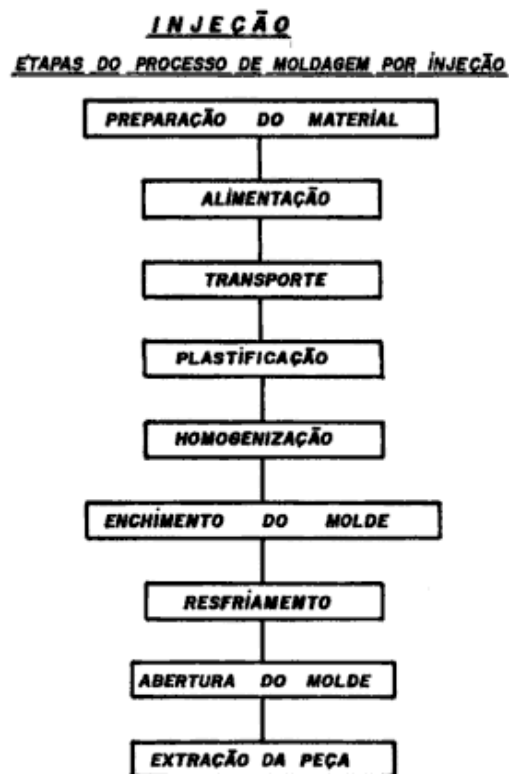
E – Conjunto de Fechamento

Este sistema é o responsável pela movimentação da placa móvel para fechamento do molde, manutenção do tempo de fechamento e abertura do molde para extração das peças.

F- Motor e Sistema Hidráulico

Coordena o sistema de abertura e fechamento do molde. Existe ainda um motor elétrico responsável pelo movimento da rosca.

O Fluxograma 1 apresenta as etapas envolvidas no processo de moldagem por injeção.



Fluxograma 1: Ciclo de Injeção

Fonte: Cruz, 2002

A etapa de preparação do material consiste, por exemplo, em secagem do material ou sua mistura aos componentes que serão simultaneamente processados e adicionados a tremonha configurando a segunda etapa do processamento.

As etapas de transporte, plastificação e homogeneização ocorrem na rosca em forma idêntica ao processamento por extrusão.

A etapa de enchimento do molde consiste no preenchimento das cavidades internas do molde com o material fundido, plastificado e homogeneizado. Nesta etapa destacamos as seguintes variáveis de processamento:

- **Pressão de Injeção:** É a pressão exercida sobre o material durante o preenchimento do molde e refere-se tanto à pressão apenas de preenchimento do molde (sem pressurização) como a pressão máxima de preenchimento sob alta pressão (MANRICH, 2005). Cessada a pressão de injeção automaticamente inicia-se uma segunda fase da injeção onde a pressão de injeção é substituída pela pressão de recalque.

- **Pressão de Recalque:** É a pressão aplicada após a injeção/pressurização responsável por impedir o retorno do material injetado. Segundo Manrich (2005, p. 289) na maioria das vezes é melhor a pressão de recalque ser inferior à de injeção para evitar a geração de tensões internas na peça final.

- **Pressão de Fechamento:** É a pressão aplicada à placa móvel do molde para garantir que o mesmo permanecerá completamente fechado durante todo o processo de injeção e solidificação da peça. De acordo com Manrich (2005), deve ser sempre superior à máxima pressão do processo.

Durante a etapa de resfriamento, ainda com o molde fechado, o material solidifica e adquire a forma final. Segundo Harada (2004), quando o molde é projetado, é necessário que seja calculada uma tolerância para que na contração a peça atinja o tamanho desejado.

Uma vez decorrido todo o tempo do ciclo, desde o fechamento do molde, injeção do polímero, aplicação da pressão de recalque e solidificação do material, a pressão de fechamento cessa e o molde se abre. A partir desse ponto, pinos extratores empurram o material conformado que cai em uma caixa coletora onde resfria e são removidos os canais de injeção.

2.10 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Caracterizar um material é, em linhas gerais, identificar e conhecer suas propriedades, comportamento e morfologia para que este material possa ser utilizado em sua aplicação correta extraindo o máximo de suas propriedades sem que se incorra em risco de acidentes ou ocorra um superdimensionamento que acarretaria em custos supérfluos que certamente caminham na contramão das tendências econômicas e industriais.

Para que se caracterize um material analisando suas propriedades, são necessários que sejam realizados ensaios para quaisquer grupos de propriedades que se queira analisar (mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, reológicas, entre outras). Abaixo, estão descritos alguns ensaios mecânicos, térmicos e reológicos que foram realizados nesse estudo:

2.10.1 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos são aqueles que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, tais como tração, compressão e flexão. Essas respostas consistem invariavelmente em deformações que podem ser reversíveis ou não (elásticas ou plásticas)

A análise dessas propriedades verificadas em ensaios mecânicos é parte fundamental para identificação da viabilidade, ou não, de determinado material para uma aplicação tendo em vista que os valores das propriedades servem como base de comparação do desempenho mecânico dos diversos tipos de polímeros e avaliação de modificações efetuadas na composição do polímero base.

Os resultados obtidos nesses ensaios são apresentados de forma gráfica através da curva tensão *versus* deformação onde o material é solicitado mecanicamente a força e velocidade controlados e definidos em normas técnicas enquanto sua deformação é medida até o momento da ruptura ou algum parâmetro pré-estabelecido.

2.10.1.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração de um material avalia a carga aplicada em um determinado material por unidade de área no momento de sua ruptura (MANO, 2003). Os materiais

metálicos apresentam resistência à tração mais elevada quando comparado aos materiais poliméricos.

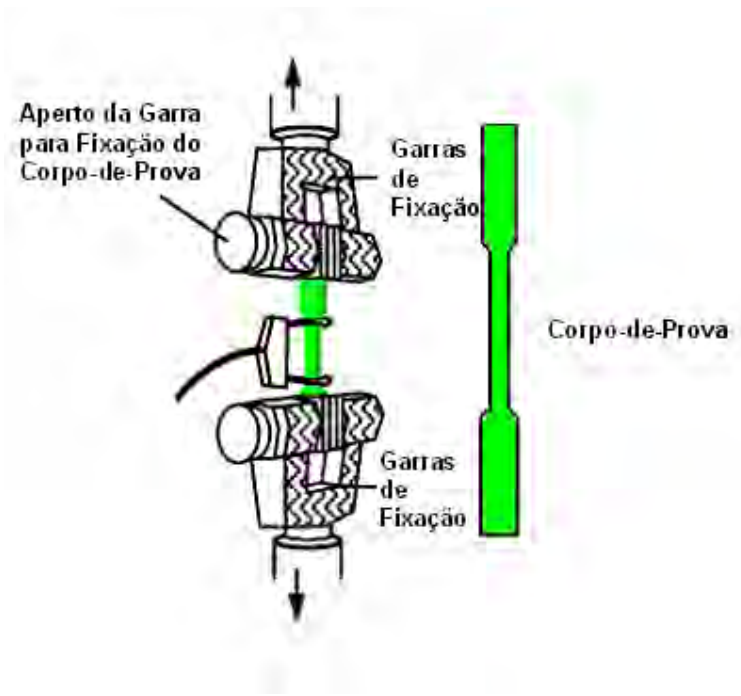
Os materiais cerâmicos, por sua vez, não são submetidos ao ensaio de tração devido aos seguintes fatores:

- 1) Os corpos-de-prova são de difícil confecção uma vez que as cerâmicas contraem durante a etapa de sinterização;
- 2) Para os materiais cerâmicos a fratura pode ocorrer durante a fixação do corpo-de-prova às garras da máquina de ensaios
- 3) A fratura no corpo-de-prova ocorre para uma deformação muito pequena (na faixa de 0,1%).

Sendo assim os corpos precisariam estar perfeitamente alinhados para que a ocorrência de tensões de dobramento ou flexão não fossem observadas.

A norma **ASTM D638** descreve os procedimentos para realização do ensaio de tração. A preparação dos corpos de prova consiste na injeção em molde de alteres com superfície de seção plana, configurando o formato de “gravata” do corpo de prova.

O Esquema 7 ilustra esquematicamente a fixação do corpo de prova no equipamento para realização do ensaio de tração.



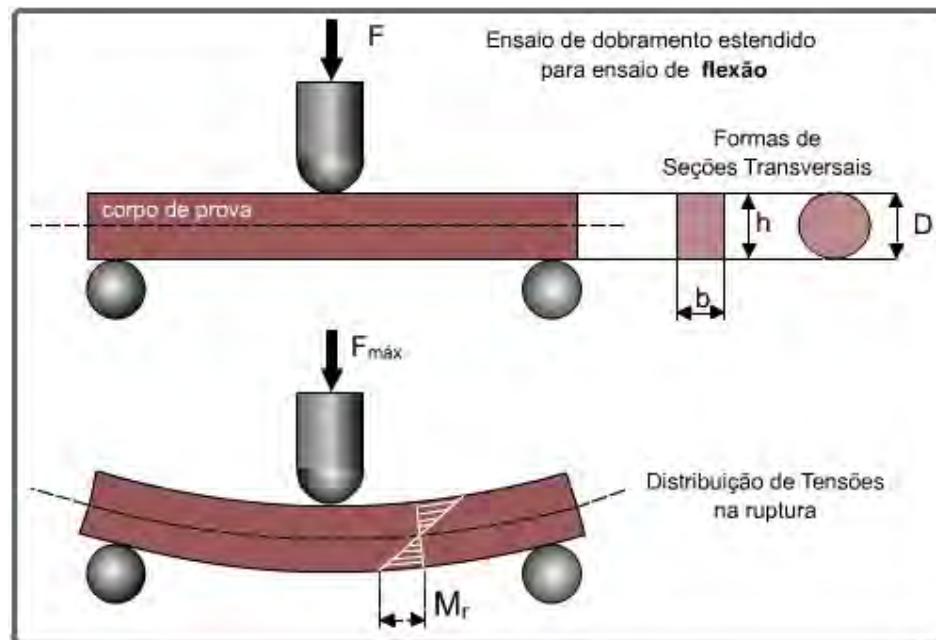
Esquema 7: Representação Esquemática do Ensaio de Tração

2.10.1.2 Ensaio de Flexão em 3 pontos

O ensaio de flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de um material quando a mesma está sujeita a esforços de dobramento (MANO, 2003). Este ensaio é aplicado em materiais rígidos, ou seja, aqueles que não vergam excessivamente.

A norma ASTM D790 descreve os procedimentos para realização do ensaio de resistência à flexão. Em geral, os tipos mais comuns de ensaios de resistência à flexão são os ensaios de três e quatro pontos. O primeiro é utilizado para os materiais metálicos e poliméricos ao passo que o segundo é utilizado em materiais cerâmicos devido à fragilidade desse tipo de material à compressão livre.

O Esquema 8 ilustra a aplicação da carga no Ensaio de Flexão em 3 Pontos e os esforços de tração e compressão existentes no corpo de prova.



Esquema 8: Representação Esquemática do Ensaio de Flexão em 3 Pontos.

Fonte: http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_8728.htm -

Acessado em 10.01.2010

Os corpos de prova utilizados nesse tipo de ensaio são preparados em forma de barras retangulares com seção transversal plana, sendo suas medidas mais importantes o comprimento (l), a largura (b) e a espessura (h) e o raio (r) no caso dos corpos de seção circular.

A tensão de ruptura a flexão (σ_{rf}) em 3 pontos de corpos retangulares é calculada de acordo com a equação 2:

$$\sigma_{rf} = 3 F.L / 2 b d^2 \text{ (equação 2)}$$

Onde:

σ_{rf} = Tensão de Ruptura a Flexão (MPa)

F = carga aplicada (N)

L = distância entre apoios (m)

b = largura do corpo-de-prova (m)

d = espessura do corpo-de-prova (m)

No caso dos corpos cilíndricos tensão de ruptura a flexão (σ_{rf}) é calculada conforme a equação 3:

$$\sigma_{rf} = F.L / \pi r^3 \text{ (equação 3)}$$

Onde:

σ_{rf} = Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)

F = carga aplicada (N)

L = distância entre apoios (m)

π = constante matemática (3,1415927...)

r = raio do corpo-de-prova (m)

Faz-se uso ainda de outro tipo de ensaio de flexão, o ensaio de flexão em 4 pontos. Neste caso, o cálculo da tensão de ruptura é dado pela equação 4:

$$\sigma_{rf} = 3.F.L / 4 b d^2 \text{ (equação 4)}$$

Onde:

σ_{rf} = Tensão de Ruptura a Flexão (MPa)

F = carga aplicada (N)

L = distância entre apoios (m)

b = largura do corpo-de-prova (m)

d = espessura do corpo-de-prova (m)

2.10.1.3 Ensaio de Dureza

Entende-se por dureza a resistência de um material à penetração ou risco (medido pela escala de Mohs). Materiais poliméricos são menos duros quando comparados aos metais e cerâmicos. No caso dos polímeros, as ligações cruzadas aumentam a dureza de um polímero, ao passo que a utilização de plastificantes a diminuem (MANO, 2003).

Existem diversas escalas de medição da dureza de um material que variam de acordo com as características do material e o tipo de penetrador utilizado. Como exemplo de escalas de dureza para os materiais metálicos, temos as escalas Vickers (HV), Brinell (HB), Rockwell B e C (HRB e HRC), Knoop, entre outras. Para alguns materiais poliméricos, utilizamos as escalas Shore A e D, no entanto existem ainda, para os materiais poliméricos, as escalas Rockwell R, L e M. A Fotografia 4 ilustra o aparato para determinação da dureza de materiais poliméricos.



Fotografia 4: Durômetro Mitutoyo Hardmatic

Fonte: Acervo do Autor

O ensaio para determinação da dureza de um material polimérico é descrito nas normas ASTM D785 (Rockwell R, L e M) e D2440 (Shore A e D).

2.10.1.4 Ensaio de Impacto

O Ensaio de Impacto é utilizado para determinação da tenacidade de um material. Por meio deste ensaio é possível fazer distinção entre materiais quebradiços e frágeis e materiais resistentes e tenazes (MANO, 2003). O polietileno de baixa densidade nesse ensaio, por sua vez, deforma-se, porém não sofre quebra nas condições do ensaio. Embora a resistência ao impacto não seja uma propriedade intrínseca do material, estando o mesmo sujeito à variação de resistência por conta de geometria, temperatura ambiente, condições ambientais e fabricação do material, a realização deste ensaio é um bom indicativo sobre sua resistência, por exemplo, a um choque acidental.

O Esquema 9 representa, de forma esquemática a execução do Ensaio de Impacto Izod, destacando-se o ponto de impacto no qual o martelo atinge o corpo-de-prova.



Esquema 9: Representação Esquemática do Ensaio de Impacto

Fonte: <http://www.matweb.com/reference/izod-impact.aspx> - Acessado em 11.01.2010

As normas para realização do ensaio de impacto são descritas na norma ASTM D256. O equipamento utilizado para realização do Ensaio de Impacto está apresentado na Fotografia 5.



Fotografia 5: Equipamento para Ensaio de Impacto Tinius Olsen modelo 892

Fonte: Acervo do Autor

2.10.2 Ensaios Térmicos

Da mesma forma que os ensaios mecânicos apresentam a resposta de um material a influências mecânicas externas, os ensaios térmicos apresentam os resultados quando se leva em conta a variação de uma outra variável: a temperatura.

Conhecer o comportamento do material em altas e baixas temperaturas é fundamental e consiste, tanto quanto a análise mecânica, no primeiro passo para a escolha de um determinado material.

2.10.2.1 Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat

O Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat, ou Ponto de Amolecimento Vicat é um tipo de ensaio utilizado para verificar o comportamento de um determinado polímero quando a temperatura é elevada.

O material a ser ensaiado é colocado em um banho (em geral de silicone, ou outro material inerte) com controle de temperatura e uma agulha com área de contato de $1,0 \text{ mm}^2$ é colocada sobre o material exercendo uma força de cerca de $1,0 \text{ kgf}$. O ensaio termina quando a agulha penetra $1,0 \text{ mm}$ no corpo de prova. À temperatura na qual ocorre essa penetração, dá-se o nome de Temperatura de Amolecimento Vicat (MIRANDA, 2008).

A norma que estabelece os padrões para a realização deste ensaio é a ASTM D1525

2.10.2.2 Ensaio de HDT

Assim como o Ensaio para determinação do Ponto de Amolecimento Vicat, o ensaio para determinação da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) também avalia o comportamento do material quando submetido à uma força constante (que pode ser de 0,45 ou 1,8 MPa) e aumento de temperatura. A Fotografia 6 apresenta o equipamento utilizado para a realização dos ensaios Vicat e HDT.



Fotografia 6: Equipamento para realização de Ensaios Vicat e HDT, Marca Tinius Olsen

Modelo HD94/398

Fonte: Acervo do Autor

Neste ensaio, o corpo de prova é colocado no mesmo banho com elevação constante da temperatura e apoiado sobre dois apoios. Uma carga constante é aplicada no centro do corpo de prova o qual começa a defletir. A temperatura na qual o corpo de prova deflete 0,25 mm é a Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) (MIRANDA, 2008). A norma que estabelece os padrões para este ensaio é a ASTM D648.

2.10.3 Ensaios Reológicos

Ensaios reológicos são aqueles realizados para a determinação das propriedades reológicas de um material, ou seja, um estudo do fluxo desse material e as propriedades que influenciam no transporte e quantidade de movimento desse fluxo de massa, ou seja, a viscosidade.

Existem diversos modelos que estudam esse fenômeno, como por exemplo, os modelos de Voight, Maxwell e Maxwell-Voight. Dentre os ensaios que são realizados na determinação de viscosidade de um material polimérico, destacamos, como exemplo a determinação do Índice de Fluidez.

2.10.3.1 Índice de Fluidez

O índice de Fluidez de um material é definido pela extrusão de um polímero através de um equipamento denominado Plastômetro, conforme Fotografia 7. Este equipamento consiste em um cilindro metálico no qual, em sua parte superior, existe uma haste onde é colocado o peso para transferência de carga sobre a massa de polímero fundida no interior do cilindro.

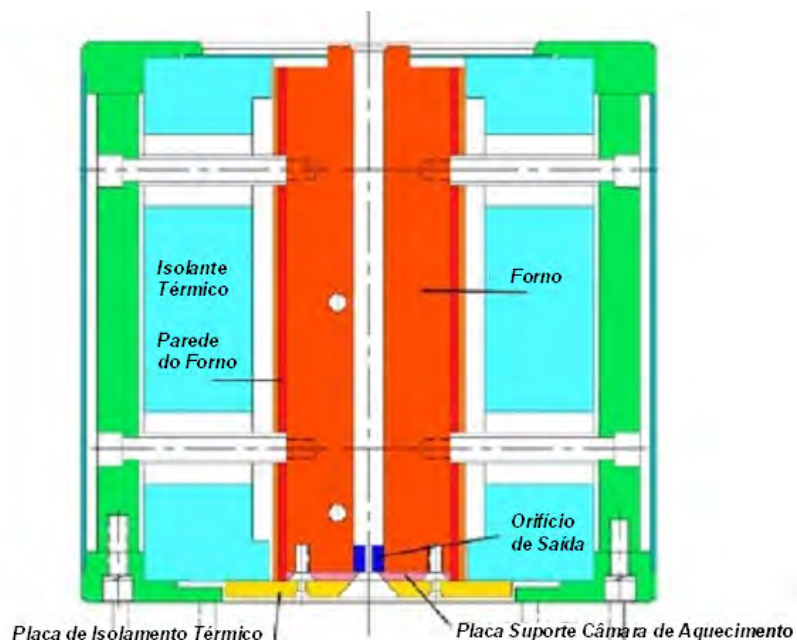


Fotografia 7: Plastômetro Tinius Olsen, Modelo MP993a

Fonte: Acervo do Autor

A aplicação dessa carga força o polímero através da matriz existente na parte inferior do cilindro. O índice de fluidez é medido em g/10 min, ou seja, a massa extrudada em 10 minutos de ensaio (MIRANDA, 2008).

O Desenho 4 apresenta esquematicamente a estrutura da câmara quente do plastômetro, destacando o forno (em laranja) e a câmara de resfriamento (azul claro). A alimentação ocorre na região do eixo de simetria da figura para fusão e escoamento no orifício na parte final do canal (azul escuro).



Desenho 4: Desenho em Corte da Câmara Quente de um Plastômetro Tinius Olsen MP600

Fonte: Tinius Olsen (S.D.)

A norma que define o Índice de Fluidez é a ASTM D1238.

2.10.4 Análises Térmicas

O conceito de Análise Térmica define-se como um conjunto de técnicas que permitem medir variações em propriedades físicas e químicas de um material em função da temperatura ou tendo, quando esse material ou substância é submetido a uma condição controlada de temperatura (MOTHÉ, AZEVEDO; 2002).

Dentre a variedade de métodos empregados atualmente para realização das análises térmicas de materiais destacamos a Análise Térmica Diferencial (DTA), a Análise

Mecânica Dinâmica (DMA), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Termogravimétrica (TG), entre outras técnicas.

Neste trabalho utilizou-se a Análise Termogravimétrica (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), as quais destacamos abaixo.

2.10.4.1 Análise Termogravimétrica

Esta técnica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) em função do tempo ou da temperatura enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO, 2004).

A análise termogravimétrica é utilizada para demonstrar a estabilidade térmica de um material ou traçar seu perfil de degradação. Os resultados das análises são gráficos que traçam o comportamento dos materiais quando submetidos a uma varredura de temperatura (MOTHÉ, AZEVEDO; 2002).

Segundo Mothé e Azevedo (2002, p. 29), as curvas obtidas na análise termogravimétrica são de natureza empírica, uma vez que dependem de parâmetros como amostra e tipo do equipamento, o que dificulta as comparações entre diferentes laboratórios e equipamentos.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando equipamento Netzch STA409c conforme Fotografia 8. As amostras foram submetidas à uma taxa de aquecimento de 5°C/min nos primeiros 500°C sendo a taxa alterada, após essa temperatura, para 10 °C/min até 1300 °C (temperatura na qual o ensaio foi finalizado).



Fotografia 8: Equipamento de Análises Térmicas

Fonte: Nakashima (2009)

2.10.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede a diferença de energia necessária à substância e um material de referência (termicamente inerte), enquanto ambos são submetidos à uma variação controlada de temperatura. A DSC fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças químicas e físicas no material, além de dados sobre a caracterização de um material, como por exemplo: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, estabilidade térmica, entre outras (MOTHÉ, AZEVEDO; 2002).

A Calorimetria Exploratória Diferencial é muito utilizado, na caracterização de materiais como polímeros, blendas, compósitos, materiais cerâmicos, além de ser utilizado também na indústria de alimentos, tabaco, caracterização de rejeitos industriais entre muitas outras aplicações.

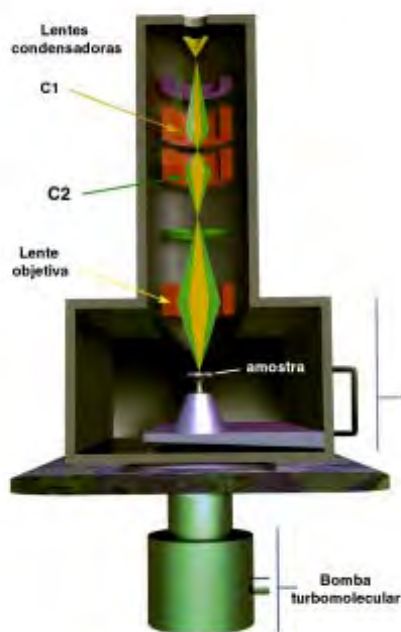
Neste trabalho, a DSC foi realizada em todas as amostras, utilizando-se equipamento marca Netzsch, STA409c obedecendo à mesma taxa de aquecimento utilizada na Análise Termogravimétrica.

2.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma das técnicas de análise mais empregadas para examinar e analisar características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão pela qual a MEV é utilizada é a possibilidade de observação de peças espessas, não transparente aos elétrons. Essa observação é possível graças à sua alta resolução e grande profundidade de foco (MONTEIRO, BUSO; 200?).

A técnica de MEV permite, através da utilização de elétrons de baixa energia (cerca de 50 eV) obter informações sobre a topografia do material. A utilização de elétrons de alta energia, por sua vez, permite que sejam obtidas informações sobre o número atômico do material e sua orientação.

O Esquema 10 representa esquematicamente um Microscópio Eletrônico de Varredura e o caminho que o feixe de elétrons percorre até atingir a amostra.



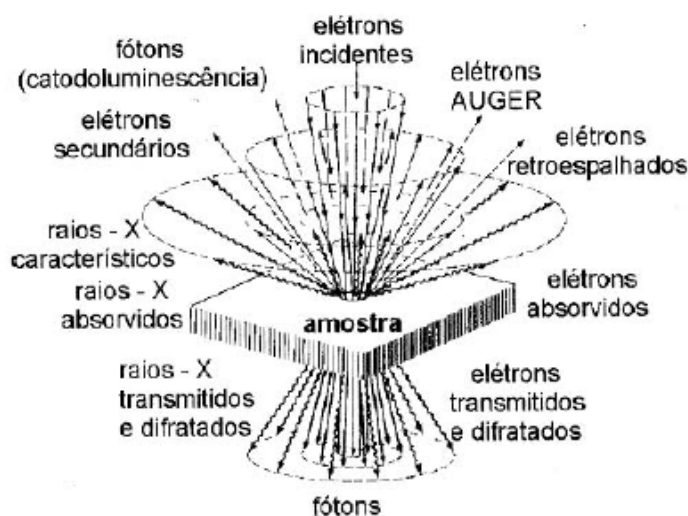
Esquema 10: Representação Esquemática do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Fonte: KAHN (S.D.)

Na MEV a imagem é formada a partir de sinais captados na varredura eletrônica da superfície (MONTEIRO, BUSO, 200?). Entre esses sinais podemos, de acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) destacar os Elétrons Secundários (*Secondary Electron – SE*) e os Elétrons Retroespalhados (*Backscattering Electron – BSE*).

Os elétrons secundários no MEV são caracterizados como elétrons de baixa energia e resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Os elétrons retroespalhados, por sua vez, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário e são aqueles que sofreram espalhamento elástico. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra (DEDAVID, GOMES, MACHADO; 2007).

O Desenho 5, ilustra esquematicamente os sinais obtidos quando um feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra.



Desenho 5: Interação Elétron – Amostra

Fonte: Monteiro, Buso (1994)

2.10.6 Difração de Raios – X

Quando abordamos a questão dos métodos analíticos baseados em raios X há que se destacar três métodos: absorção de raios X, fluorescência de raios X e difração de raios X.

No caso da difração de raios X, utiliza-se o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo a realização de estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina (CANEVAROLO, 2004).

Albers et. al (2002) destaca, dentre as vantagens da utilização desta técnica na caracterização da fase cristalina, a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos

resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) e a possibilidade de análise de materiais compostos.

Quando se fala em difração de raios X e caracterização de materiais cristalinos, é necessário mencionar a Lei de Bragg a qual permite a determinação da distância interplanar de duas camadas de átomos através da relação pelo ângulo de feixe de raios-X difratado, conforme a Equação 5.

$$n\lambda = 2.d.\text{sen } \theta_n \quad (\text{Equação 5})$$

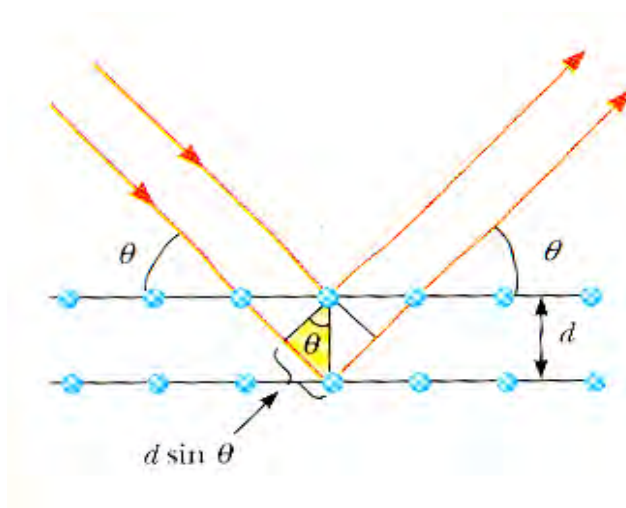
Onde:

λ = comprimento de onda

d = espaçamento interplanar

θ_n = ângulo de difração de raios X

O Desenho 6 apresenta esquematicamente a difração de raios-X e os parâmetros da Lei de Bragg



Desenho 6: Representação Esquemática da Lei de Bragg

Fonte: MENDES (S.D.)

O Gráfico 2 apresenta o difratograma da pseudoboemita, onde é possível observar os difratogramas da pseudoboemita e da alumina calcinada em 350, 450 e 550 °C respectivamente.

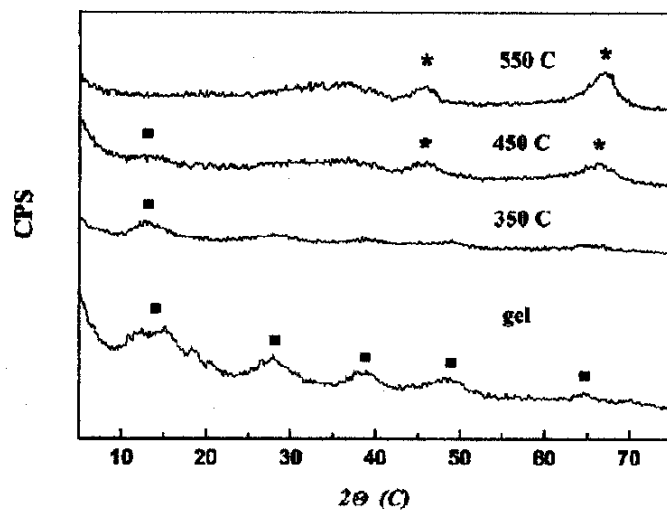


Gráfico 2: Difratoograma da pseudoboemita e alumina obtida a partir da mesma radiação $\text{CuK}\alpha$ (Yao, 2001)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho a pseudoboemita obtida pelo processo sol-gel foi tratada com octadecilamina e posteriormente incorporada ao nylon 6,12 para processamento e caracterização.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os itens a seguir apresentam os materiais utilizados na realização da síntese da pseudoboemita e sua modificação, para utilização como reforço do nanocompósito polimérico.

3.1.1 Nitrato de Alumínio

O Nitrato de Alumínio é um dos mais conhecidos sais de alumínio e assim como o Cloreto de Alumínio é um dos materiais precursores da pseudoboemita obtida pelo processo sol-gel. É um agente oxidante em forma de sal de alumínio, utilizado para processar couro, em antiperspirantes, inibidores de corrosão, na extração de urânio, refino de petróleo e agente de nitreção (NAKASHIMA, 2009).

Na realização do procedimento foi utilizado o produto fabricado pela Vetec Química Fina. O Quadro 1 apresenta as propriedades e características físicas e químicas do Nitrato de Alumínio Nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) obtidas da Ficha de Informação de Produtos Químicos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010).

Nome do Produto	Nitrato de Alumínio	Número ONU	1438
Rótulo de Risco	Oxidante	Classe/Subclasse	5.1
Sinônimos	Nitrato de Alumínio Nonahidratado		
Aparência	Sólido; Branco; Sem Odor; Afunda e Mistura Lentamente com Água		
Fórmula Molecular	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Família Química	Sal Inorgânico
Massa Molar	375,13 g/mol	Solubilidade na Água	82,4 g/100 mL
Ponto de Fusão	73 °C	Ponto de Ebulição	Decompõe
Densidade	> 1 a 20 °C (Sólido)	pH	< 7,0

Quadro 1: Propriedades Físicas do Nitrato de Alumínio

Fonte: CETESB, 2010 (a)

3.1.2 Álcool Polivinílico

O álcool polivinílico (ou poliálcool vinílico - PVAL), é um termoplástico quimicamente inerte, que quando “atacado” por ácidos ou álcalis, afeta sua solubilidade em água, adesividade, sendo plastificante utilizado para a conformação de um material cerâmico, melhorando a reologia (a consistência do espessamento está relacionada à massa molar) aumentando a viscosidade da solução (NAKASHIMA, 2009). Na realização dos procedimentos utilizou-se o Álcool Polivinílico fornecido pela Dinâmica Reagentes Analíticos.

3.1.3 Hidróxido de Amônio

O hidróxido de amônio é uma base fraca solúvel que libera grande quantidade de hidroxila (OH⁻). No processo de obtenção da pseudoboemita via sol-gel, é utilizado para a precipitação da solução de nitrato (ou cloreto) de alumínio com poli (álcool vinílico).

Na realização do trabalho foi utilizado o Hidróxido de Amônio produzido pela F. Maia Indústria e Comércio Ltda. O Quadro 2 apresenta as propriedades e características físicas e químicas do hidróxido de amônio (NH₄OH) obtidas da Ficha de Informação de Produtos Químicos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010).

Nome do Produto	Hidróxido de Amônio	Número ONU	2672
Rótulo de Risco	Corrosivo	Classe/Subclasse	8
Sinônimos	Amônia aquosa, hidrato de amônia, aquamônia		
Aparência	Líquido aquoso, sem coloração, odor de amônia, flutua e mistura com água, produz vapores irritantes		
Fórmula Molecular	NH ₄ OH . H ₂ O (28% w)	Família Química	Base
Massa Molar	35,05 g/mol	Solubilidade na Água	Miscível
Ponto de Fusão	Não pertinente	Ponto de Ebulição	Não pertinente
Densidade	0,89 g/cm ³	pH	11,3 (0,1M)

Quadro 2: Propriedades Físicas do Hidróxido de Amônio

Fonte: CETESB, 2010 (b)

3.1.4 Octadecilamina

A octadecilamina é um sal orgânico o qual estudos recentes vem testando sua eficácia quando utilizado como agente organofílico para modificação de argilas (como por exemplo a montmorilonita) permitindo uma maior dispersão e acoplagem ao polímero base visando sua utilização na obtenção de um material nanocompósito.

Para realização deste trabalho utilizou-se a octadecilamina fabricada pela Sigma-Aldrich. O Quadro 3 apresenta as propriedades e características físicas e químicas da Octadecilamina ($C_{18}H_{39}N$) obtidas no catálogo do fabricante.

Nome do Produto	Octadecilamina	Número ONU	3077
Rótulo de Risco		Classe/Subclasse	9
Sinônimos	Octadecilamina		
Aparência	Sólido Branco, odor de amoníaco		
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{39}N$	Família Química	Aminas Alifáticas
Peso Molecular	269 g/mol	Solubilidade na Água	Insolúvel
Ponto de Fusão	50 – 60 °C	Ponto de Ebulição	> 300 °C
Densidade	0,790 g/cm ³ (a 60°C)	pH	

Quadro 3: Propriedades Físicas do Octadecilamina

Fonte: Sigma-Aldrich (2010)

3.1.5 Etanol

O etanol é uma substância orgânica proveniente da hidratação do etileno ou da redução do acetaldeído, entre outras fontes, o etanol, ou álcool etílico, é sem dúvida o mais popular e mais utilizado membro do grupo classificado como Álcoois (presença de grupo OH) e é utilizado na fabricação de bebidas, produtos de limpeza, combustíveis entre diversas outras utilizações.

O Quadro 4 apresenta as propriedades e características físicas e químicas do Etanol (C_2H_6O) obtidas da Ficha de Informação de Produtos Químicos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2010). Na preparação da solução utilizou-se o produto fornecido pela empresa Nuclear.

Nome do Produto	Álcool Etilico	Número ONU	1170
Rótulo de Risco	Líquido Inflamável	Classe/Subclasse	3
Sinônimos	Etanol, Álcool de Cereais, Álcool		
Aparência	Líquido aquoso, sem coloração, odor de álcool, flutua e mistura com água, inflamável, produz vapores irritantes		
Fórmula Molecular	C ₂ H ₆ O	Família Química	Álcool
Massa Molar	46,07 g/mol	Solubilidade na Água	Miscível
Ponto de Fusão	-112 °C	Ponto de Ebulição	78,3 °C
Densidade	0,790 g/cm ³	pH	7,0

Quadro 4: Propriedades Físicas do Etanol

Fonte: CETESB, 2010 (c)

3.1.6 Ácido Clorídrico

O Ácido Clorídrico é uma solução aquosa de cloreto de hidrogênio (HCl), que em sua forma pura apresenta-se como um gás. Sua característica fortemente ácida e corrosiva faz com que este produto das indústrias de cloro/soda tenha um papel fundamental em diversos segmentos industriais.

O Quadro 5 apresenta as propriedades e características físicas e químicas do Ácido Clorídrico (HCl) obtidas da Ficha de Informação de Produtos Químicos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). O produto utilizado na realização do procedimento foi fabricado pela empresa Synth Química.

Nome do Produto	Ácido Clorídrico	Número ONU	1789
Rótulo de Risco	Corrosivo	Classe/Subclasse	8
Sinônimos	Ácido Muriático, Cloreto de Hidrogênio em Solução Aquosa		
Aparência	Líquido aquoso, sem coloração, odor irritante, afunda e mistura com água, produz vapores irritantes		
Fórmula Molecular	HCl . H ₂ O (1M)	Família Química	Ácido Inorgânico
Massa Molar	36,46 g/mol	Solubilidade na Água	Miscível
Ponto de Fusão	-24,4 °C (HCl .3H ₂ O)	Ponto de Ebulição	50,5 °C
Densidade	1,19 g/cm ³	pH	0,1 (1M)

Quadro 5: Propriedades Físicas do Ácido Clorídrico

Fonte: CETESB, 2010 (d)

3.1.7 Poliamida (Nylon) 6,12

Obtido através de polimerização por condensação do ácido duodecanóico e da hexametileno diamina, o nylon 6,12, pertencente ao grupo das amidas (CONH) é um dos plásticos tidos como de Engenharia. Os dados do Nylon 6,12 (ou PA 6,12), comercialmente chamado de Vestamid DX9300 foram obtidos do catálogo do fabricante Evonik Degussa e apresentados no Quadro 6.

Propriedade	Detalhe	Norma	Unidade	Seco como Moldado	Condicionado (23 °C)
Densidade	23 °C	ISO 1183	g/cm ³	1,06	1,06
Temperatura de Fusão		ISO 11357	°C	215	215
Temperatura de Deflexão Térmica	1,8 MPa	ISO 75-1	°C	65	55
	0,45 MPa	ISO 75-2	°C	150	155
Temperatura de Amolecimento Vicat	50 N	ISO 306	°C	180	180
Coefficiente de Expansão Térmica Linear	23 - 55 °C	ISO 11359	10 ⁻⁴ K ⁻¹	1,3	-
Absorção de Água	23°C saturação	ISO 62	%	2,6	-
Ensaio de Tração					
Tensão de Escoamento		ISO 527-2/1A	MPa	59	52
Deformação Final		ISO 527-2/1A	%	>50	>50
Módulo de Elasticidade		ISO 527-2/1A	MPa	2100	1700
Impacto Charpy c/ Entalhe (completo)	23 °C	ISO 179/1eA	KJ/m ²	6 (Fratura Completa)	6 (Fratura Completa)
	30 °C	ISO 179/1eA	KJ/m ²	8 (Fratura Completa)	8 (Fratura Completa)

Quadro 6: Propriedades Físicas do Nylon 6,12

Fonte: DEGUSSA, 200?

3.2 MÉTODOS

Com os materiais descritos no item 3.1, produziu-se a pseudoboemita e posteriormente uma solução de pseudoboemita tratada com octadecilamina que foi adicionada ao Nylon 6,12 e na sequencia homogeneizado e processado, conformando-se os corpos de prova para a caracterização do compósito.

3.2.1 Produção do compósito

Foram obtidos diferentes compósitos variando-se a concentração de pseudoboemita que por sua vez foi tratada com diferentes concentrações de octadecilamina. A composição das amostras obtidas está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composições dos Compósitos (% em massa)

Amostra	Nylon 6,12	Pseudoboemita	Octadecilamina
N100	100%	-	-
N99P01-40	99%	0,6%	0,4%
N99P01-20	99%	0,8%	0,2%
N97P03-40	97%	1,8%	1,2%
N97P03-20	97%	2,4%	0,6%

3.2.1.1 Preparação da Pseudoboemita

A Equação 6 representa a reação que caracteriza a formação da pseudoboemita hidratada através do nitrato de alumínio e hidróxido de amônio.



A solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{PVAL}$ foi produzida através da mistura de duas soluções: uma de 412,5 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 500 g de água e outra de 21,7 de PVAL em 250 g de água. Houve mistura e agitação de ambas as soluções por meio de um agitador magnético até que todo o PVAL se dispersasse formando uma solução de viscosidade homogênea.

Em outro béquer, 500 mL de solução de NH_4OH foi colocado em banho de água e etanol à baixa temperatura (-9°C) até que a temperatura do banho fosse atingida antes do início do gotejamento.

A pseudoboemita foi preparada através da adição da solução de nitrato de alumínio e álcool polivinílico (este último adicionado para aumentar a viscosidade da solução,

facilitando dessa forma um gotejamento bastante lento facilitando a precipitação) em hidróxido de amônio, constituindo o processo chamado sol-gel.

Durante o gotejamento da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + PVAL o pH da solução de NH_4OH com a pseudoboemita precipitada foi monitorado de forma a atingir o valor mais próximo possível do pH 7 ao término da reação. A Fotografia 9 apresenta a pseudoboemita precipitada.



Fotografia 9: Pseudoboemita precipitada

Fonte: Acervo do Autor

O precipitado obtido foi filtrado a vácuo onde foi lavado com água gelada por diversas vezes até que fosse atingido um pH entre 7 e 8 na última lavagem, feita com uma solução com acetona, sendo o material na sequência colocado em um recipiente fechado e conservado na geladeira até sua utilização.

3.2.1.2 Preparação da Solução de Octadecilamina

Para a preparação da solução de octadecilamina, produziu-se uma solução de água e etanol 50:50 v/v à 80 °C e o pH da solução ajustado a 3 pela adição de uma solução de

ácido clorídrico (HCl) 10% de volume em água, conforme procedimento descrito por Zapata *et. al* (2008). Na sequência, adicionou-se a octadecilamina agitando-se com um bastão de vidro até que todo o conteúdo sólido fosse dissolvido na solução.

3.2.1.3 Solução do composto pseudoboemita + octadecilamina

A pseudoboemita hidratada foi adicionada à solução de octadecilamina em mistura água/etanol e este conteúdo agitado vigorosamente por cerca de 90 minutos de forma que uma solução satisfatoriamente homogênea fosse obtida, conforme Fotografia 10.



Fotografia 10: Mistura octadecilamina e pseudoboemita

Fonte: Acervo do Autor

Durante a agitação observou-se o pH da solução de forma que o pH ácido da solução de octadecilamina combinado com o pH levemente alcalino da pseudoboemita chegasse a um valor neutro. As correções necessárias foram feitas por meio da adição da mesma solução de ácido clorídrico utilizada na produção da solução da octadecilamina. O tratado obtido foi mantido sob refrigeração.

3.2.1.4 Obtenção do nanocompósito

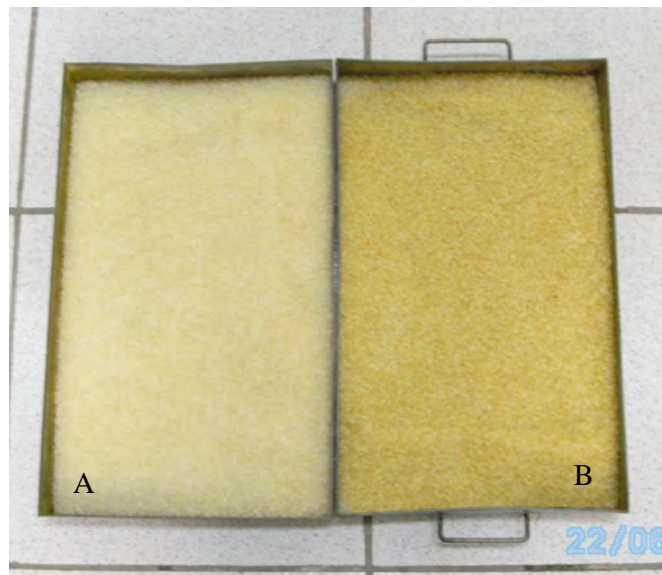
O composto resfriado de pseudoboemita tratada com octadecilamina foi agitado por cerca de 30 minutos e adicionado e misturado manualmente à poliamida peletizada para homogeneização, conforme Fotografia 11.



Fotografia 11: Mistura Nylon 6,12, octadecilamina e pseudoboemita

Fonte: Acervo do Autor

A mistura entre no *Nylon* 6,12 e o gel contendo pseudoboemita e octadecilamina foi levada à estufa em temperatura de 110°C, onde permaneceu cerca de 36 horas para que ocorresse uma completa secagem do material minimizando problemas durante o processamento. Para promover uma melhor secagem e conseqüente homogeneização da composição, evitando a sedimentação da pseudoboemita por tratar-se fundamentalmente da adição de uma suspensão à matriz polimérica, a cada 12 horas, o conteúdo em secagem foi misturado até o complemento da evaporação da água e etanol. A fotografia 12 apresenta o material antes (esquerda) e após a secagem (direita).



Fotografia 12: Composição pré (A) e pós secagem (B)

Fonte: Acervo do Autor

3.2.2 Processamento do compósito e conformação dos corpos-de-prova

Visando uma melhor dispersão da nanocarga na matriz polimérica após a mistura e secagem o material foi processado por extrusão promovendo a homogeneização do reforço à matriz e na sequência o material foi peletizado para conformação dos corpos-de-prova para realização de ensaios de caracterização através de processamento por injeção.

3.2.2.1 Extrusão

O material seco e misturado foi extrudado em reômetro modelo Hakke Rheometer 252, acoplado a uma extrusora, conforme Fotografia 13, para homogeneização do reforço na matriz polimérica. Os parâmetros de processamento são apresentados abaixo na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros do Processo de Extrusão

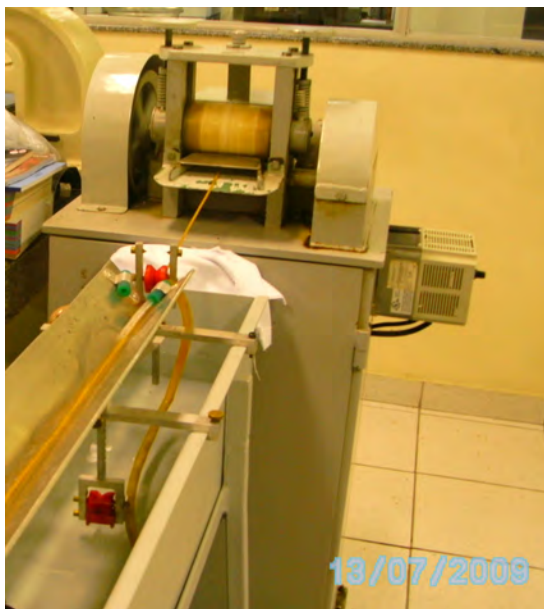
Parâmetro	Valor
T1 (alimentação)	200 °C
T2 (compressão)	205 °C
T3 (dosagem)	210 °C
T4 (extrusão)	205 °C
Torque	23 N.m
Velocidade da Rosca	50 RPM



Fotografia 13: Extrusão do Nanocompósito

Fonte: Acervo do Autor

Na sequência, o material foi novamente peletizado conforme Fotografia 14 e por tratar-se de um material altamente higroscópico, os pellets foram mantidos em estufa a 100°C promovendo nova secagem antes da conformação do nanocompósito.



Fotografia 14: Pelletização do Material Extrudado

Fonte: Acervo do Autor

A Fotografia 15 apresenta um comparativo visual entre os materiais com adição da pseudoboemita e octadecilamina antes (esquerda) e depois (direita) da homogeneização.



Fotografia 15: Material Antes (A) e Depois (B) da Homogeneização.

Fonte: Acervo do Autor

3.2.2.2 Injeção

A injeção ocorreu em uma injetora Romi modelo Primax 65R, cujos parâmetros de injeção encontram-se destacados na Tabela 4

Tabela 4: Parâmetros do Processo de Injeção

Parâmetro	Valor
T1 (alimentação)	200 °C
T2 (plastificação)	210 °C
T3 (compressão)	230 °C
T4 (recalque)	190 °C
Pressão de Injeção	900 bar
Pressão de Recalque	500 bar
Tempo de Recalque	3 segundos
Força Fechamento	40.000 Kg

A Fotografia 16 apresenta o molde para conformação dos corpos-de-prova.



Fotografia 16: Molde para Confeção de Corpo-de-Prova

Fonte: Acervo do Autor

Após processamento, os materiais foram caracterizados mecanicamente, por meio de ensaios de tração, flexão em 3 pontos, impacto e dureza, termicamente (HDT, temperatura de amolecimento Vicat e análises térmicas de TG e DSC) e reologicamente, através da determinação do índice de fluidez de todas as composições.

3.2.3 Caracterização das Amostras Obtidas

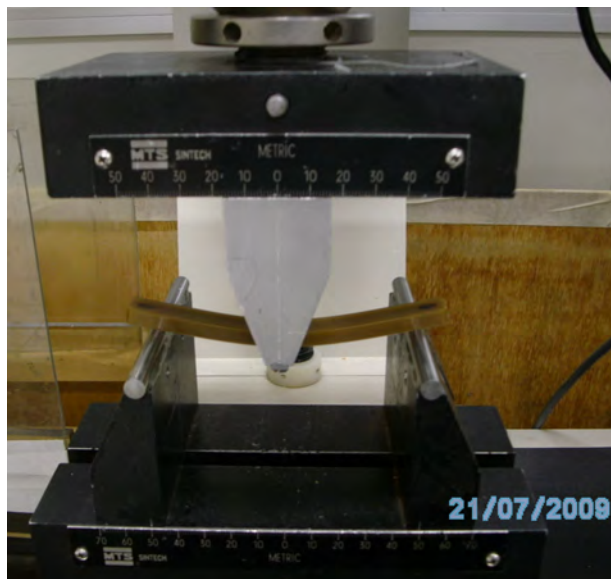
A caracterização das amostras obtidas foi feita através de ensaios mecânicos, térmicos e reológicos. Os resultados obtidos para os compostos com pseudoboemita modificada com octadecilamina foram comparados com os obtidos com a adição da pseudoboemita conforme trabalho previamente realizado por Nakashima (2009). Comparou-se ainda todos os resultados com os do polímero puro, ensaiado nas mesmas condições.

3.2.3.1 Ensaio de Tração

Os materiais foram ensaiados em uma máquina universal de ensaios, modelo Q-Test DXL utilizando-se uma célula de carga de 10 kN previamente calibrada. Todos os materiais foram submetidos ao esforço de tração até sua ruptura, observando-se os valores obtidos para a Tensão Máxima, Módulo de Elasticidade, Tensão de Escoamento e Deformação Final.

3.2.3.2 Ensaio de Flexão

Os corpos de prova em forma de barras foram submetidos ao ensaio de flexão em 03 pontos, em Máquina Universal de Ensaios, modelo Q-Test DXL, obedecendo-se a todos os requisitos da norma ASTM D-790 e utilizando-se célula de carga de 10 KN. O limite de resistência à flexão foi calculado de acordo com a Equação 2, presente na seção 2.9.1.2 (Ensaio de Resistência à Flexão). A fotografia 17 mostra a realização do Ensaio de Flexão.



Fotografia 17: Ensaio de Flexão em 3 Pontos

Fonte: Acervo do Autor

Além do Limite de Resistência à Flexão, foram observados também a Resistência de Curvatura do material e a Deformação até a Carga Máxima. Os resultados, assim como nos demais ensaios, foram comparados aos da pseudoboemita sem adição de octadecilamina e do Nylon 6,12 puro.

3.2.3.3 Ensaio de Impacto Izod

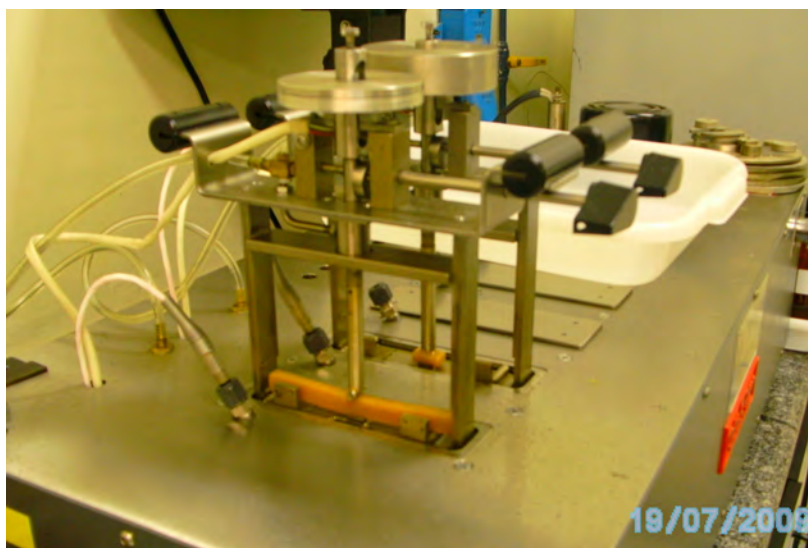
O material foi submetido ao impacto através da realização do Ensaio de Impacto Izod em equipamento Tinius Olsen modelo 892. Neste ensaio observa-se a Energia Absorvida pelo material. Os corpos-de-prova foram entalhados (em ângulo de 45°) segundo a norma ASTM D790.

3.2.3.4 Ensaio de Dureza

O Ensaio de Dureza Shore D foi realizado através de um durômetro Mitutoyo Hardmatic. Foram realizadas diversas leituras em corpos-de-prova de mesmo formato.

3.2.3.5 Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat

O ensaio ocorreu em equipamento Marca Tinius Olsen Modelo HD94/398. O material foi colocado em um banho de material inerte (silicone) com controle de temperatura e uma agulha com área de contato de $1,0 \text{ mm}^2$ foi colocada sobre o material exercendo uma força de cerca de 1,0 kg até ocorrer uma penetração de 1,0 mm. A Fotografia 18 apresenta a realização dos Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat e HDT.



Fotografia 18: Temperatura de Amolecimento Vicat e HDT

Fonte: Acervo do Autor

3.2.3.6 Ensaio HDT

O Ensaio HDT foi realizado em equipamento Marca Tinius Olsen Modelo HD94/398. Uma tensão constante de 0,45 MPa foi aplicada no centro do corpo-de-prova até o momento em que ocorre uma deflexão de 0,25 mm.

3.2.3.7 Ensaio de Índice de Fluidez

O ensaio de Índice de Fluidez foi realizado através de um Plastômetro Tinius Olsen, modelo MP993a, obedecendo à condição de ensaio Q definida para as poliamidas, com temperatura de aquecimento de $235 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa de 1,0 kg.

Devido à característica de baixa viscosidade do material que proporciona um escoamento intenso quando a carga é aplicada, optou-se pelo carregamento de todo o cilindro do equipamento, ao invés de colher-se amostra a cada 10 ou 30 segundos, e considerou-se como o tempo para cálculo da fluidez da amostra o necessário para que todo o material contido no cilindro fluísse. A partir desse ponto o material foi pesado normalmente tal qual é feito para as amostras de tempo menores.

3.2.3.8 Análises Térmicas

Foram realizadas a Análise Termogravimétrica (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em equipamento de análises térmicas Netzch modelo STA409c. Com o objetivo de obter-se uma melhor visualização dos picos endotérmicos e exotérmicos da DSC foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 500 °C. A partir desta temperatura a taxa foi aumentada para 10 °C/min até a finalização do ensaio em 1300 °C.

A utilização de duas taxas de aquecimento deve-se ao fato de, com uma menor taxa de aquecimento, obter uma visualização gráfica mais detalhada dos picos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem nas temperaturas inferiores à 500 C.

3.2.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em equipamento marca Jeol, modelo JHM 7230A, no Laboratório de Análises do SENAI Mário Amato em São Paulo/SP. A MEV foi realizada em amostras de todas as composições, em diversos tamanhos utilizando-se duas técnicas de visualização de imagens: a dos elétrons secundários (SE) e dos elétrons retroespalhados (BSE). A Fotografia 19 apresenta o Microscópio Eletrônico de Varredura no qual realizou-se a análise.



Fotografia 19: Microscópio Eletrônico de Varredura

Fonte: Acervo do Autor

Previamente, para serem submetidas à análise em Microscópio Eletrônico de Varredura, as amostras foram metalizadas em um Metalizador Balzer SCD 050, apresentado na Fotografia 20, tendo sua superfície de análise recoberta com ouro para realização da Microscopia.



Fotografia 20: Metalizador

Fonte: Acervo do Autor

A Fotografia 21 apresenta as amostras utilizadas na realização do ensaio antes (E) e depois (D) do processo de metalização.



Fotografia 21: Amostras antes (A) e depois (B) da metalização

Fonte: Acervo do Autor

3.2.3.10 Difração de Raios-X

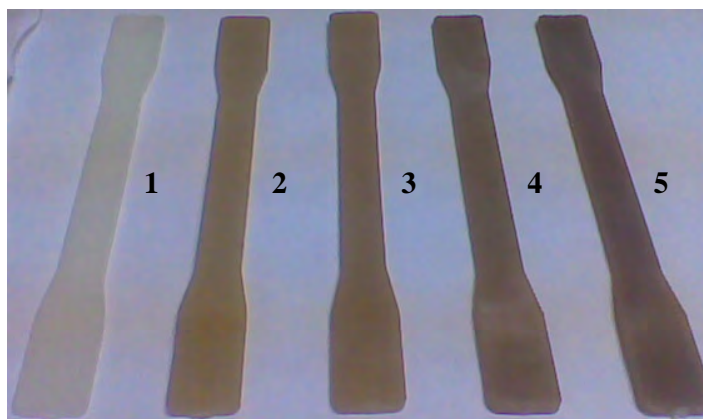
A difração de Raios-X foi realizada nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear (IPEN) em São Paulo/SP em equipamento Marca Rigaku, modelo Difractometer. Utilizou-se os seguintes parâmetros na realização do ensaio: 40 KV, 20 mA, $10^\circ < \theta < 80^\circ$, $\Delta\theta = 0,02^\circ$ e radiação $\text{CuK}\alpha$.

Foram analisadas a pseudoboemita pura, submetida à secagem em 90°C e as amostras contendo pseudoboemita modificada com teores de 20 e 40% de octadecilamina.

Devido ao baixo teor de nanocarga nas amostras (máximo de 2,4% na composição N97P03-20), optou-se por realizar a Difração apenas na amostra do reforço não realizando-se portanto a análise no nanocompósito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o processamento foi possível visualizar uma diferença de coloração entre os compostos onde os corpos-de-prova apresentaram-se mais escuros quanto maior o teor de pseudoboemita contido na mistura. A Fotografia 22 permite a visualização da diferença de coloração dos nanocompósitos, onde temos o polímero puro (1) e com a adição de 0,6% de PBO (2), 0,8% (3), 1,8% (4) e 2,4% (5).



Fotografia 22: Variação de Coloração nos Corpos-de Prova

Fonte: Acervo do Autor

Os resultados dos ensaios mecânicos, térmicos e reológicos foram dispostos na forma de quadros e gráficos apresentados nas seções seguintes.

Nos gráficos comparativos foram adicionados os dados das amostras N99P01, N97P03 e N95P05, contendo respectivamente 1%, 3% e 5% em massa de pseudoboemita, obtidos em trabalho realizado anteriormente por Nakashima (2009).

4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Em geral, os materiais apresentaram uma curva tensão versus deformação bem definida com zona elástica e plástica bem caracterizada. Ficou evidenciada a região de escoamento do material e a forma de fratura. Os gráficos 3, 4, 5 e 6 apresentam os valores obtidos para cada uma das composições.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos no Ensaio de Tração.

Tabela 5: Resultados Ensaio de Tração

		N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Módulo de Elasticidade	MPa	686,85	3,96	751,92	74,83	753,01	45,49	743,77	61,12	760,14	59,77
Tensão Escoamento	MPa	41,81	2,21	32,36	8,65	34,11	8,55	19,26	8,81	22,05	6,23
Carga Máxima	N	2232,65	77,75	2229,48	48,13	2248,59	32,44	1842,06	232,90	2063,99	67,92
Tensão Máxima	MPa	53,31	1,36	53,04	2,32	53,87	1,26	44,18	5,49	49,65	1,60
Deformação Final	%	69,78	21,61	30,93	7,40	31,55	4,06	7,66	1,69	23,96	4,32

Com os resultados obtidos neste ensaio, foram analisadas individualmente as seguintes propriedades: Módulo de Elasticidade, Deformação Final e Tensão de Escoamento e Limite de Resistência a Tração.

O Gráfico 3 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para o Módulo de Elasticidade. Observou-se que as composições contendo octadecilamina apresentaram sempre valores próximos entre si, sendo pouco superior ao Nylon puro e sempre inferiores ao obtido em composições contendo apenas pseudoboemita como reforço.

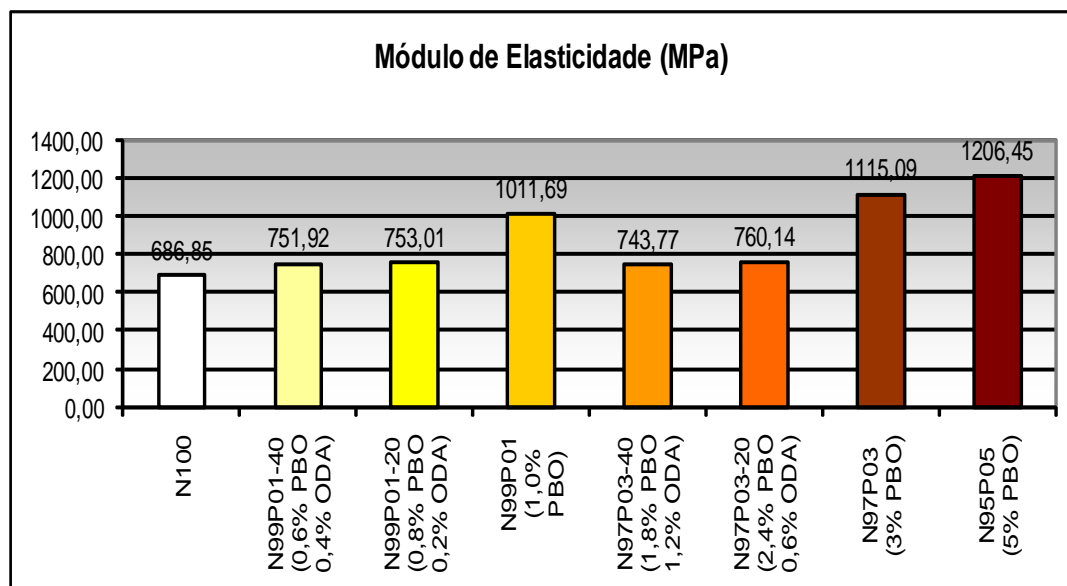


Gráfico 3: Módulo de Elasticidade

O Gráfico 4 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para a Deformação Final. Com esta análise, tornou-se possível a observação de que os

nanocompósitos contendo octadecilamina e pseudoboemita sofreram uma deformação maior que os nanocompósitos contendo apenas pseudoboemita. Em todos os casos, observamos que a adição de qualquer nanocarga (tratada ou não) reduziu a deformação quando comparado com o polímero puro.

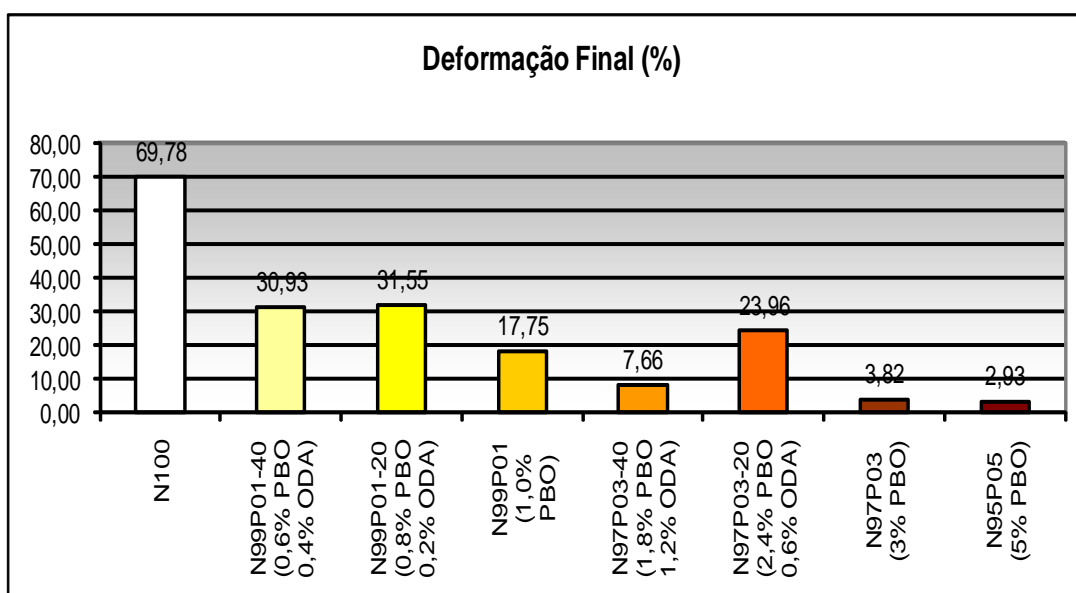


Gráfico 4: Deformação Final

A esta maior deformação apresentada pelos nanocompósitos contendo octadecilamina (comparando-se com os que contém apenas pseudoboemita) pode ser atribuída a diferença de valores observada no Módulo de Elasticidade do material (Gráfico 4)

O Gráfico 5 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para a Tensão de Escoamento. Neste gráfico é possível observar que com a adição de octadecilamina em pequenas quantidades (0,2 e 0,4%) os resultados obtidos são mais próximos ao do polímero puro quando comparados com as outras adições

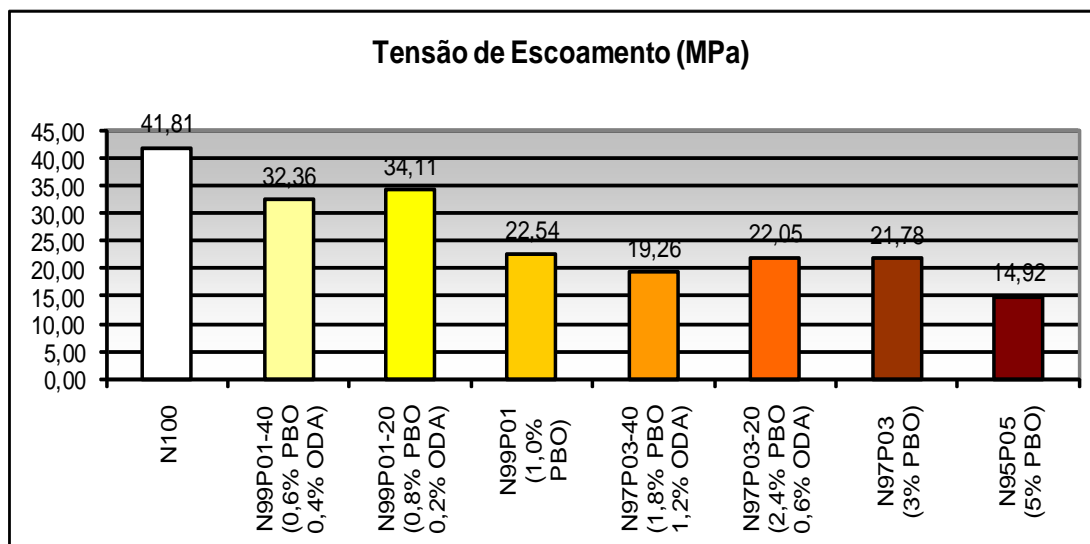


Gráfico 5: Tensão de Escoamento

O Gráfico 6 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para o Limite de Resistência à Tração

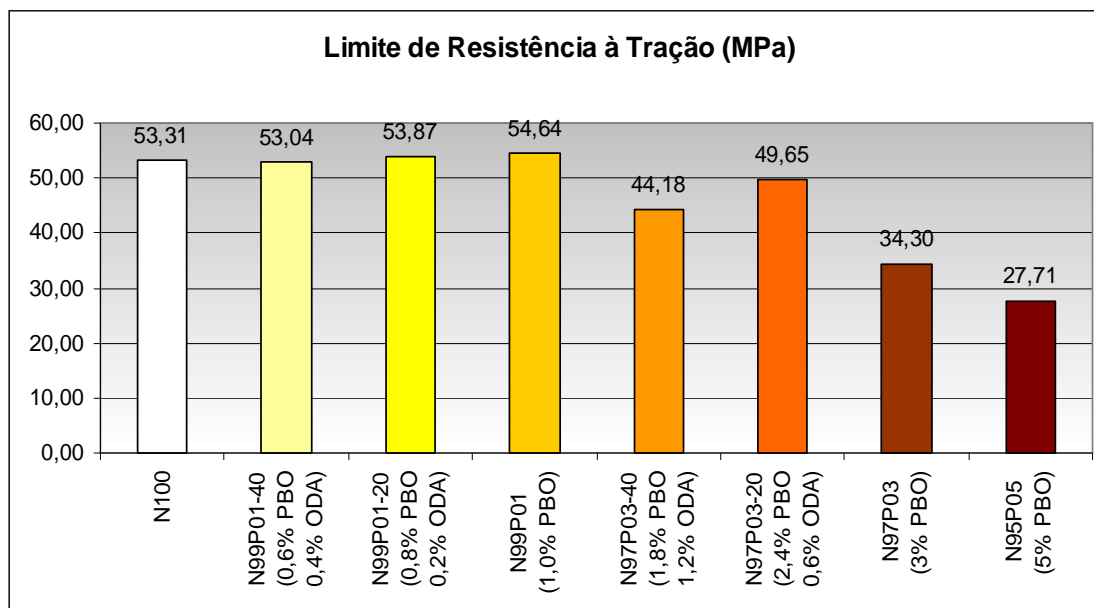


Gráfico 6: Limite de Resistência à Tração

Por meio dos resultados obtidos, observa-se que a adesão da pseudoboemita provoca um aumento no módulo de elasticidade, redução da deformação final e da tensão de escoamento.

4.2 ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS

Neste ensaio, foram observadas as seguintes propriedades: Resistência de Curvatura, Deformação até a Carga Máxima e Limite de Resistência à Flexão

Comparado com os demais ensaios realizados, o ensaio de flexão apresentou os valores mais homogêneos e menores desvios. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos na realização do Ensaio de Flexão em 3 pontos.

Tabela 6: Resultados Ensaio de Flexão em 3 Pontos

		N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Carga Máxima no Pico	N	198,26	4,40	207,38	11,40	232,91	12,55	205,13	2,74	199,10	7,36
Módulo de Flexão	MPa	59,61	1,91	63,90	2,50	61,08	4,00	62,83	1,20	59,81	1,58
Deformação até a Carga Máxima	mm	16,07	0,24	16,34	0,14	16,49	5,89	16,33	0,06	16,09	0,15
Momento de Ruptura	KN	6,55	0,15	6,77	0,38	6,31	0,34	6,76	0,09	6,57	0,24
Limite de Resistência à Flexão	MPa	59,89	1,45	63,92	2,51	71,85	4,53	62,83	1,20	59,77	1,59

O Gráfico 7 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para o Módulo de Flexão. É possível observar que a adição da nanocarga, com ou sem tratamento, provoca um aumento no módulo de flexão quando comparado ao polímero puro.

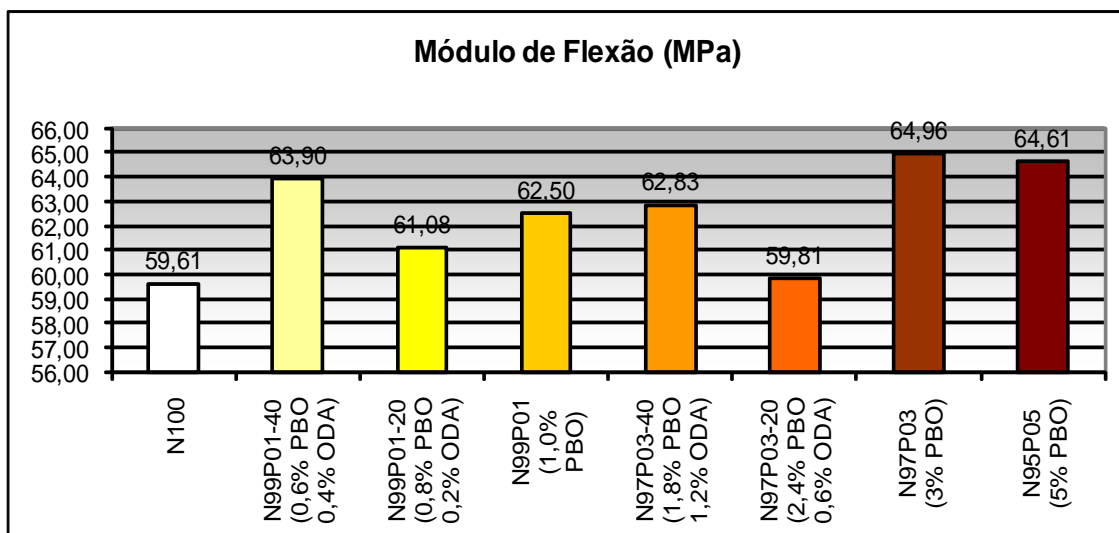


Gráfico 7: Módulo de Flexão

O Gráfico 8 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para a Deformação até a Carga Máxima. Na análise do gráfico observa-se que a adição da octadecilamina na composição do material aumentou a deformação até a carga máxima obtendo-se valores próximos ao do polímero puro.

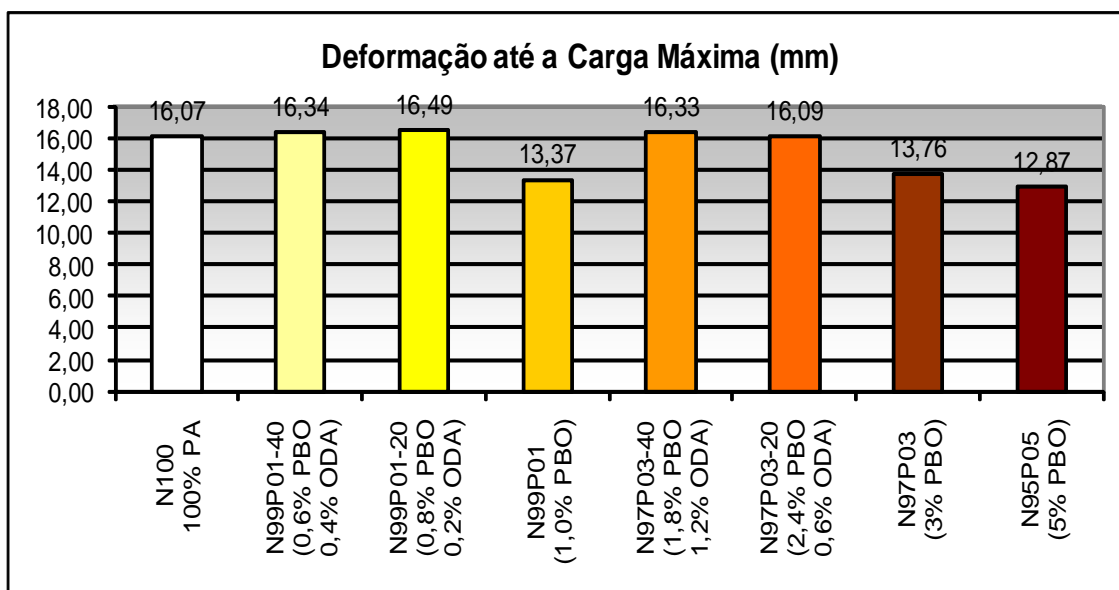


Gráfico 8: Deformação até a Carga Máxima

O Gráfico 9 apresenta os resultados obtidos na comparação dos resultados obtidos para o Limite de Resistência à Flexão.

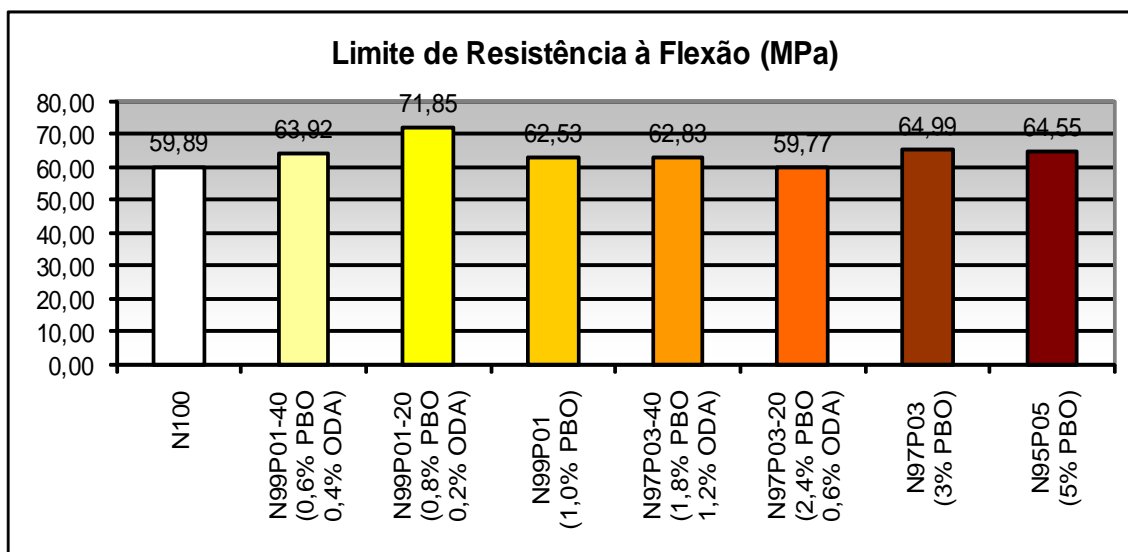


Gráfico 9: Limite de Resistência à Flexão

A partir dos gráficos observa-se que a adição da pseudoemita promove um aumento no Módulo de Flexão e no Limite de Resistência à Flexão. A adição da pseudoemita promove uma redução na Deformação até a Carga Máxima, no entanto, quando adicionou-se a octadecilamina observou-se valores levemente superiores ao do Nylon 6,12 sem aditivos.

4.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD

Os valores obtidos para os ensaios de Impacto IZOD são apresentados na Tabela 7 e ilustrados graficamente no Gráfico 10.

Tabela 7: Resultados Ensaio de Impacto

	J/m	N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Resistência ao Impacto		46,54	2,76	46,94	3,44	45,91	5,36	40,69	3,46	45,15	8,26

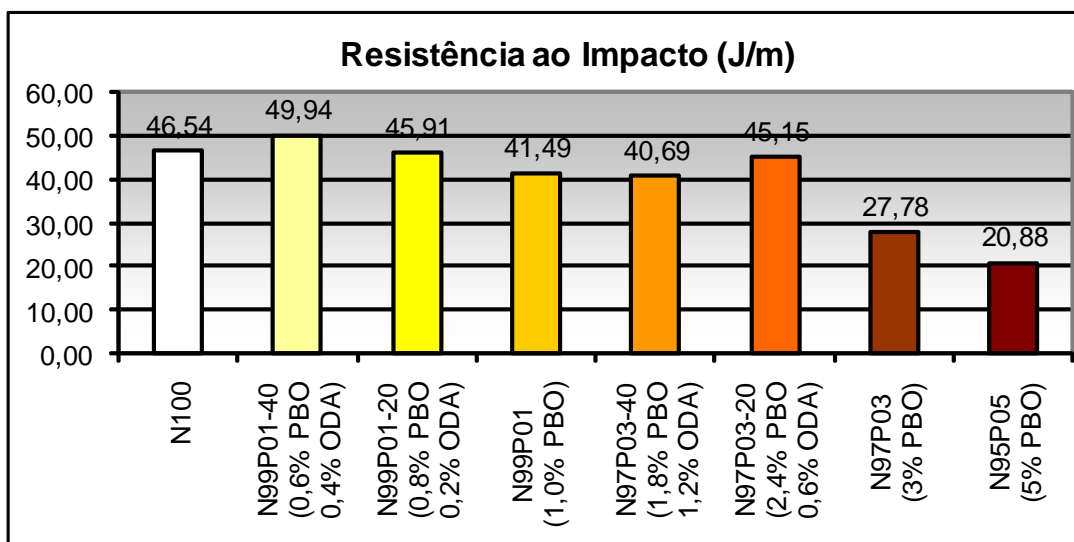


Gráfico 10: Resistência ao Impacto

Na análise do gráfico obtido na realização do ensaio de Impacto, observa-se que a carga absorvida ao impacto diminui com o aumento do teor de pseudoboemita. A adição da octadecilamina promove um aumento nesta carga absorvida quando comparado com os compostos que contêm apenas a adição da pseudoboemita.

4.4 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

O ensaio foi realizado em corpos-de-prova de superfície plana. Os resultados desse ensaio seguem na Tabela 8 e o comparativo de todas as composições no Gráfico 11.

Tabela 8: Resultado Ensaio de Dureza

	Shore D	N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Dureza	Shore D	78	0,7	78	1,0	78	0,6	79	0,6	80	1,0

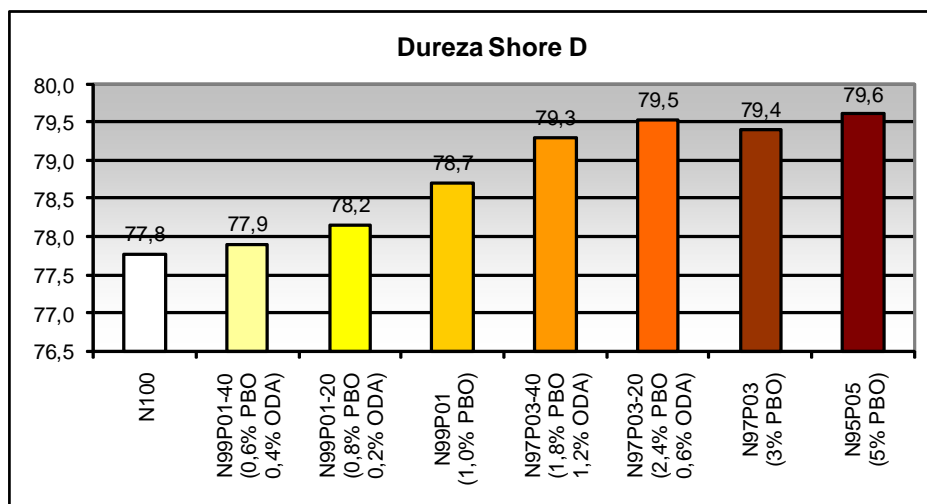


Gráfico 11: Dureza Shore D

Na análise do gráfico obtido no Ensaio de Dureza, observa-se que as amostras contendo teores mais elevados de octadecilamina apresentaram valores superiores quando comparadas com as demais amostras. Para as demais amostras, observa-se que há uma queda no valor com pequena adição de pseudoboemita (20% em massa na nanocarga) quando comparado com as amostras contendo 40%. É possível observar que os valores de Dureza crescem conforme eleva-se a quantidade de pseudoboemita nas amostras.

A elevação da dureza com o aumento do teor de pseudoboemita, mesmo quando a quantidade de octadecilamina é aumentada sugere que a adição da ODA não promove um efeito plastificante que seria evidenciado por uma redução na medida da dureza do material.

4.5 ENSAIO DE TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT

Os resultados obtidos no Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat estão apresentados na Tabela 9. A proporção entre os valores obtidos para todas as composições é apresentada no Gráfico 12.

Tabela 9: Ensaio Temperatura de Amolecimento Vicat

Vicat	°C	N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
		205,90	0,22	206,30	0,80	106,20	1,14	205,90	0,28	205,70	1,54

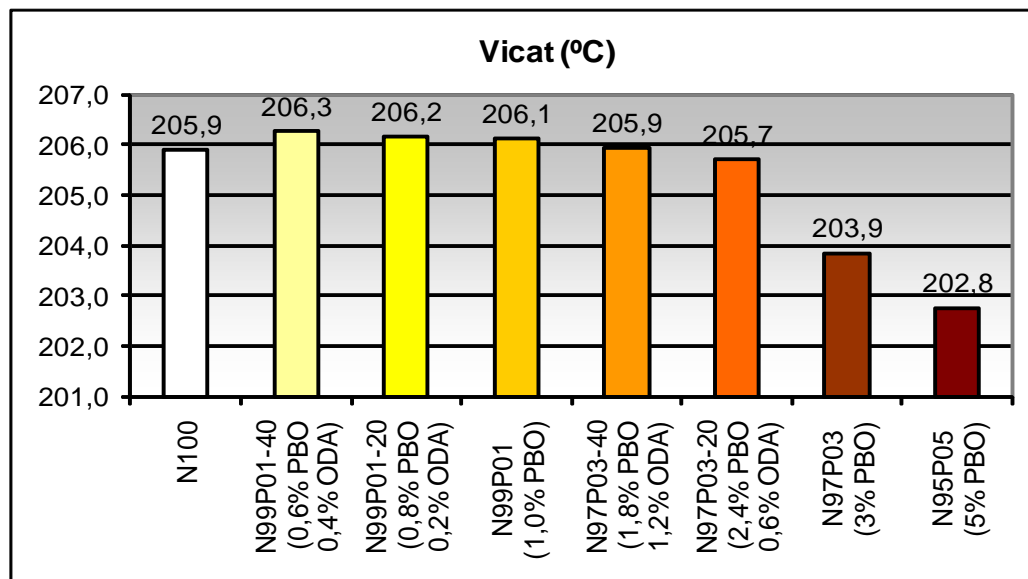


Gráfico 12: Temperatura de Amolecimento Vicat

Observa-se pela análise do gráfico que a adição da octadecilamina minimiza a queda na temperatura de amolecimento observada com o aumento do teor de pseudoboemita das amostras. Para as amostras contendo até 1% de pseudoboemita adicionada (com ou sem octadecilamina) observam-se valores superiores ao do polímero sem aditivos.

4.6 ENSAIO DE TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

Os resultados deste procedimento estão apresentados na Tabela 10 e comparados graficamente com os resultados obtidos para as outras composições no Gráfico 13.

Tabela 10: Resultado Ensaio HDT

HDT	°C	N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
		176,10	4,80	166,80	7,70	181,30	6,40	168,90	6,40	168,60	7,60

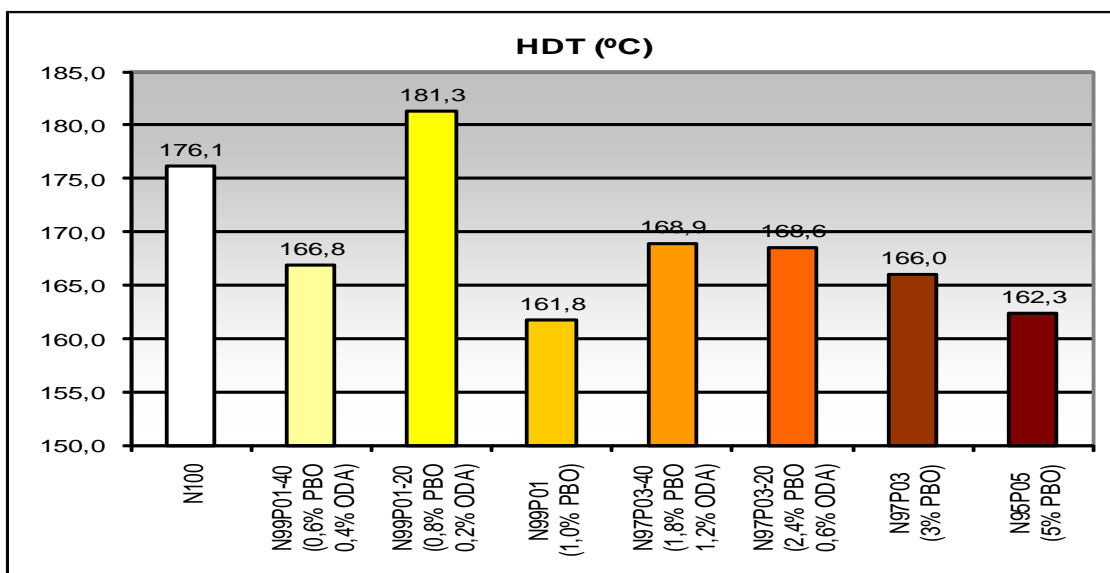


Gráfico 13: Temperatura de Deflexão Térmica

Pela análise do gráfico observa-se que exceto para a amostra contendo 0,6% de PBO e 0,4% de ODA, a adição da pseudoboemita reduz a temperatura de deflexão térmica do material. As amostras contendo 40% de ODA sofreram reduções maiores que as amostras contendo 20% de ODA. Aparentemente, não há efeito plastificante da adição de octadecilamina, tendo em vista que, pelo gráfico, é possível visualizar que as amostras contendo octadecilamina apresentam temperaturas de deflexão superiores às que contém apenas pseudoboemita.

4.7 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os resultados do ensaio de Índice de Fluidiez são apresentados na tabela 11. Os mesmos resultados são graficamente comparados com os resultados obtidos em todas as composições no Gráfico 14.

Tabela 11: Índice de Fluidiez

	g/10 min	N100 100% PA		N99P01-40 (0,6% PBO 0,4% ODA)		N99P01-20 (0,8% PBO 0,2% ODA)		N97P03-40 (1,8% PBO 1,2% ODA)		N97P03-40 (2,4% PBO 0,6% ODA)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Índice de Fluidiez		15,83	0,88	24,81	1,28	16,06	1,66	17,89	0,20	17,12	0,79

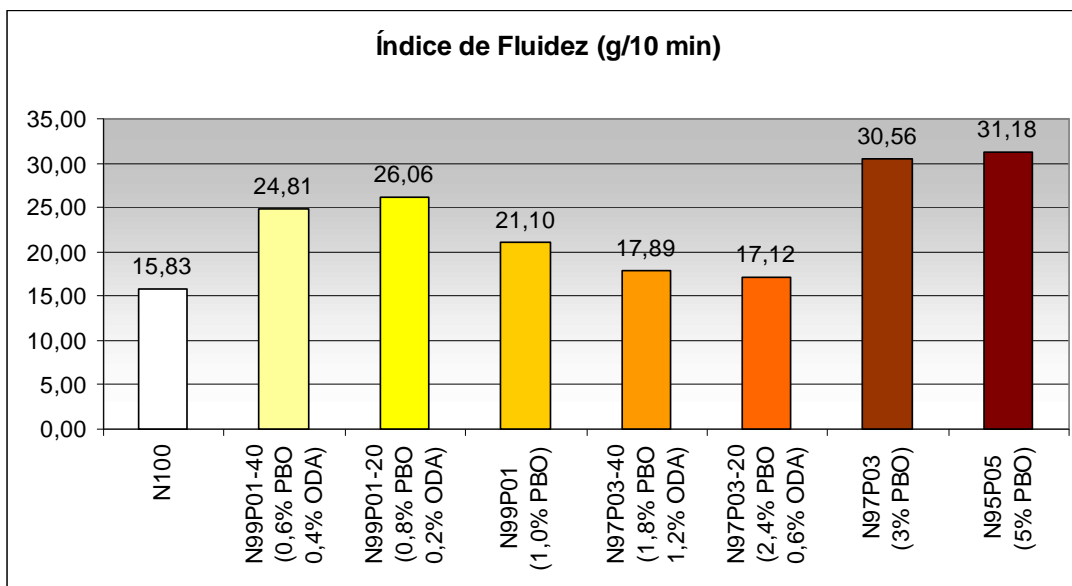


Gráfico 14: Índice de Fluidez

Observa-se na análise do gráfico 12 que a adição da pseudoboemita, em todas as amostras aumentou a fluidez do material. As amostras com teores inferiores a 1% de pseudoboemita e com adição de octadecilamina apresentaram valores ainda mais elevados. Nestas amostras contendo octadecilamina, com o aumento da quantidade ocorre uma redução na fluidez do material.

4.8 ANÁLISES TÉRMICAS

O gráfico I apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra N100 (100% Nylon). A linha de cor verde representa a variação obtida na DSC e a linha azul a variação de massa da TG.

O Gráfico 15 apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra contendo o Nylon 6,12 sem aditivos.

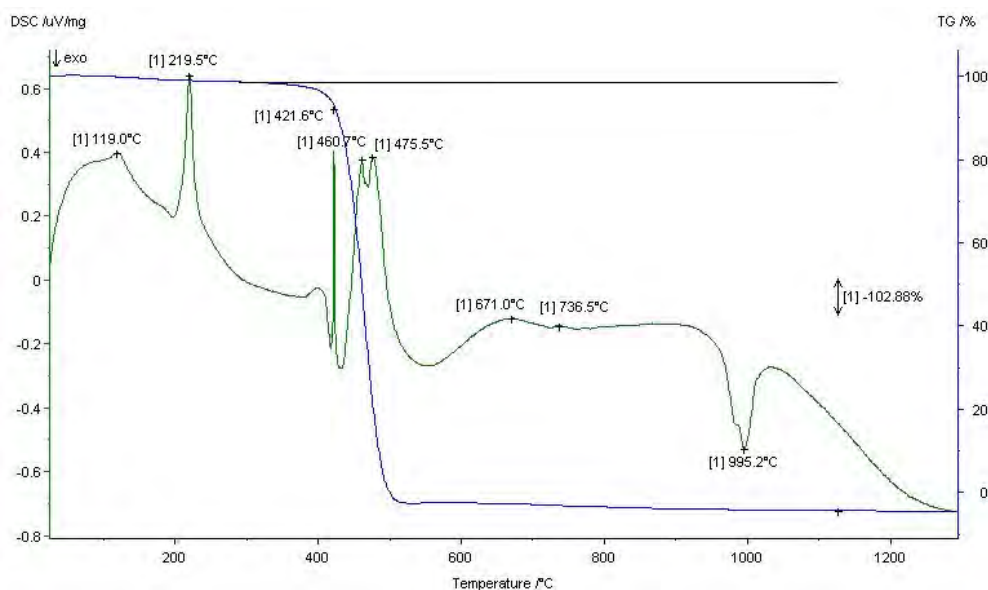


Gráfico 15: Análise Térmica N100

A análise do Gráfico 15 permite a observação de dois picos endotérmicos característicos da Poliamida 6,12: o de perda de água em torno de 119 °C e de fusão por volta de 220 °C. O pico exotérmico devido à decomposição por volta dos 470 °C mostra simultaneamente a perda de massa no gráfico da TG.

O gráfico 16 apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra N99P01-40.

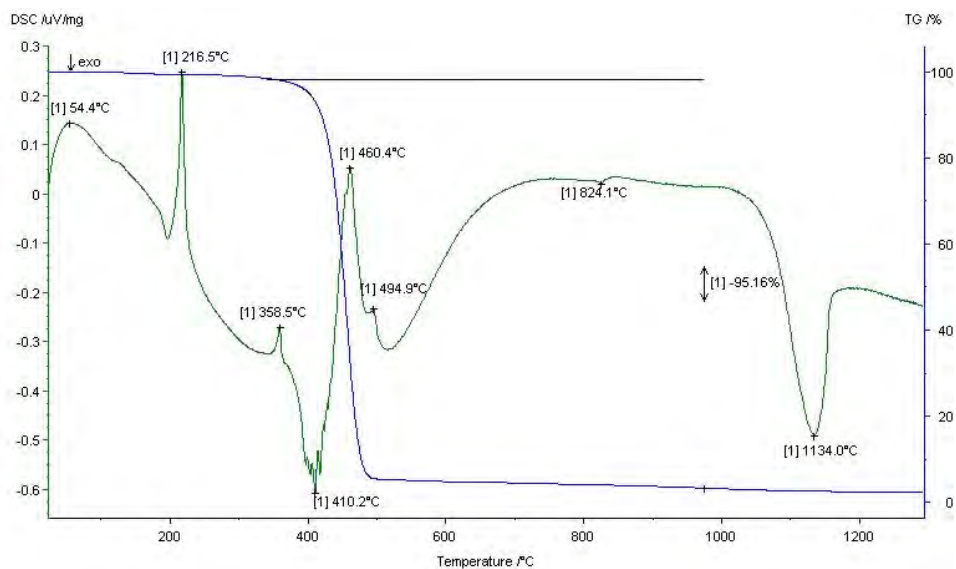


Gráfico 16: Análise Térmica N99P01-40

Na análise do Gráfico 16, observa-se que os picos característicos da fusão e decomposição no Nylon presentes no gráfico I foram levemente deslocados para temperaturas mais baixas. Por volta dos 350 °C há a presença de um pequeno pico endotérmico atribuído à ebulição da Octadecilamina de acordo com os dados de ebulição obtidos como característicos para este material. Este fato fornece indícios de que a pseudoboemita e a octadecilamina não reagiram formando um terceiro composto.

Em 410°C há um pico exotérmico, que pode ser atribuído provavelmente à mudança da pseudoboemita para γ -alumina simultaneamente à decomposição do nylon 6,12. Mas adiante, em 1100 °C ocorre outra transformação para α -alumina

O gráfico 17 apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra N99P01-20.

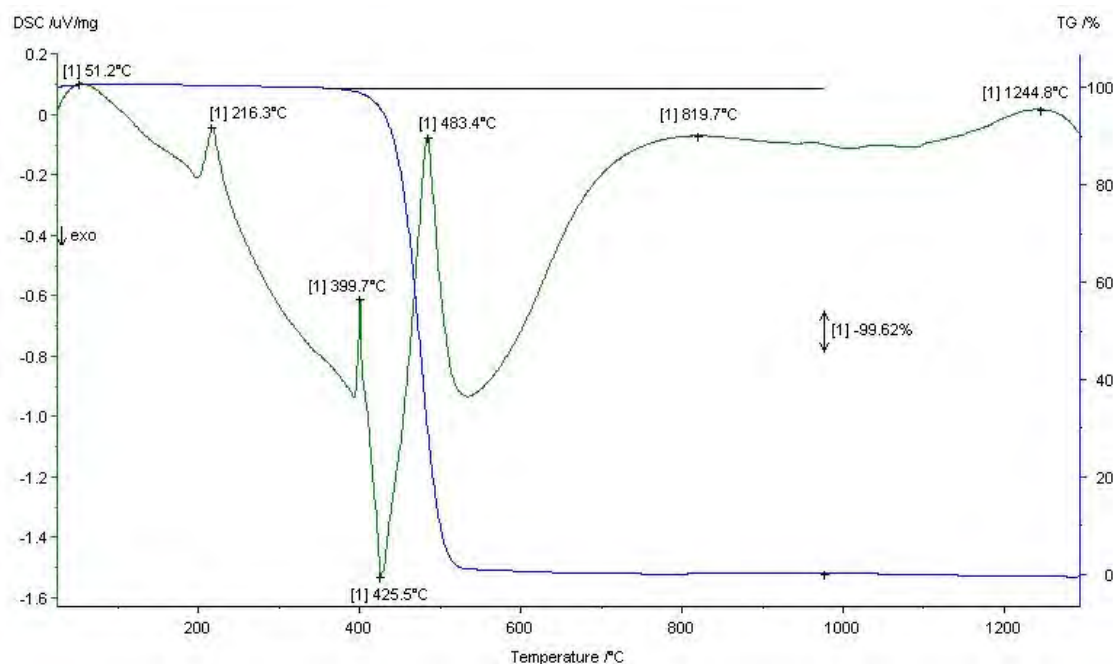


Gráfico 17: Análise Térmica N99P01-20

A análise dos dados permite a observação de que a medida em que se aumenta o teor de PBO e ODA na amostra, os picos característicos do Nylon perdem um pouco de sua intensidade. Além dessa perda de intensidade, com um teor um pouco maior de pseudoboemita é possível observar que a temperatura de decomposição do Nylon teve pequena elevação.

Por volta de 425 °C novamente sugere-se o pico de transformação da pseudoboemita, não havendo, no entanto, o pico característico da transformação para α -alumina até a temperatura de realização do ensaio de 1.200 °C

O gráfico 18 apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra N97P03-40.

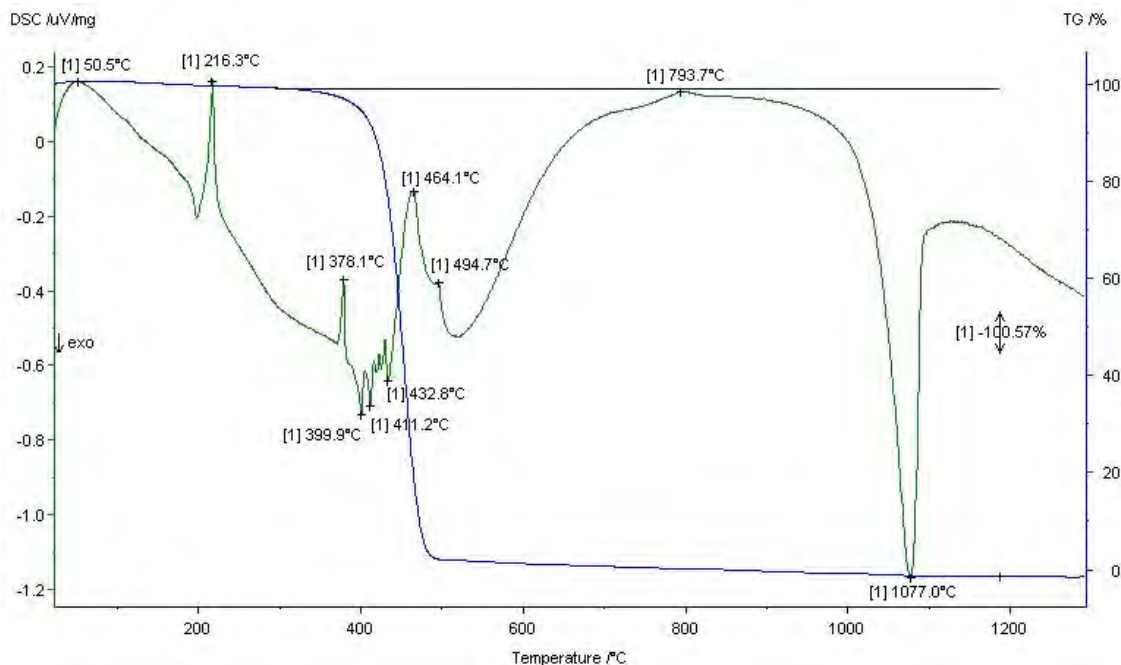


Gráfico 18: Análise Térmica N97P03-40

Na análise deste gráfico, tal qual os gráficos anteriores, é possível visualizar o pico da temperatura de fusão do nylon na mesma região que os demais gráficos. Na região entre 378 e 440 °C aproximadamente ocorre a decomposição do nylon (conforme é possível observar na linha de TG) e é possível visualizar picos que podem ser atribuídos provavelmente a decomposição da pseudoboemita e ebulição da octadecilamina que ocorrem na mesma faixa de temperatura.

Nos arredores dos 1000 °C, diferentemente do gráfico anterior, há um pico exotérmico bem caracterizado ao qual podemos atribuir uma transformação de fase da alumina para α -alumina.

O gráfico 19 apresenta os resultados das Análises Térmicas (TG e DSC) realizadas na amostra N97P03-20.

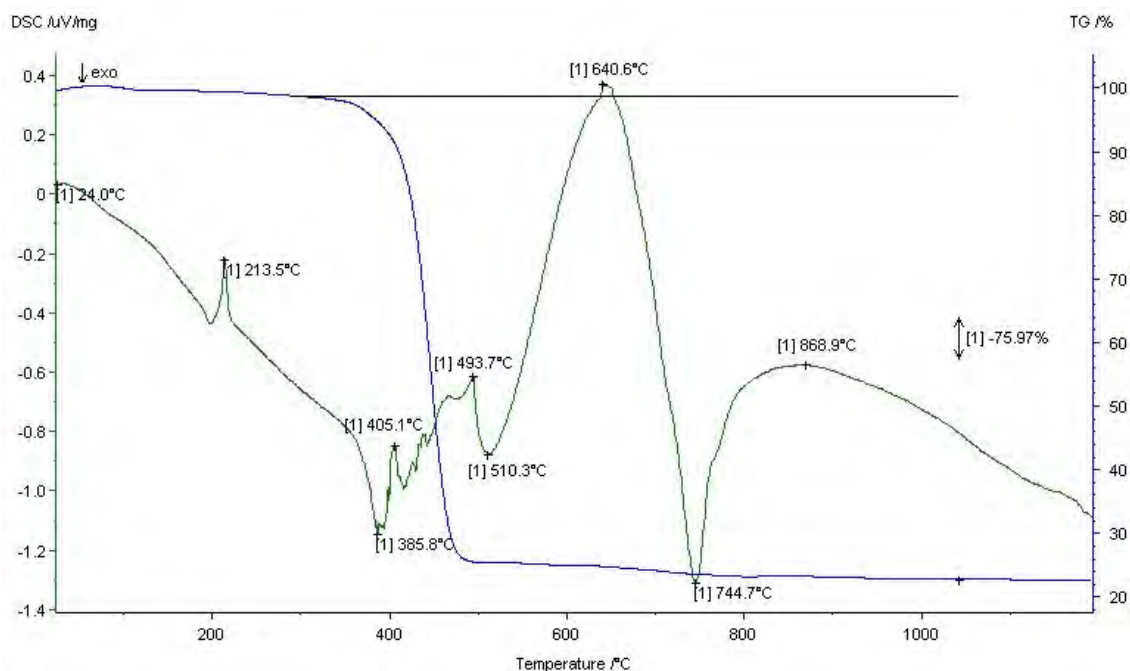


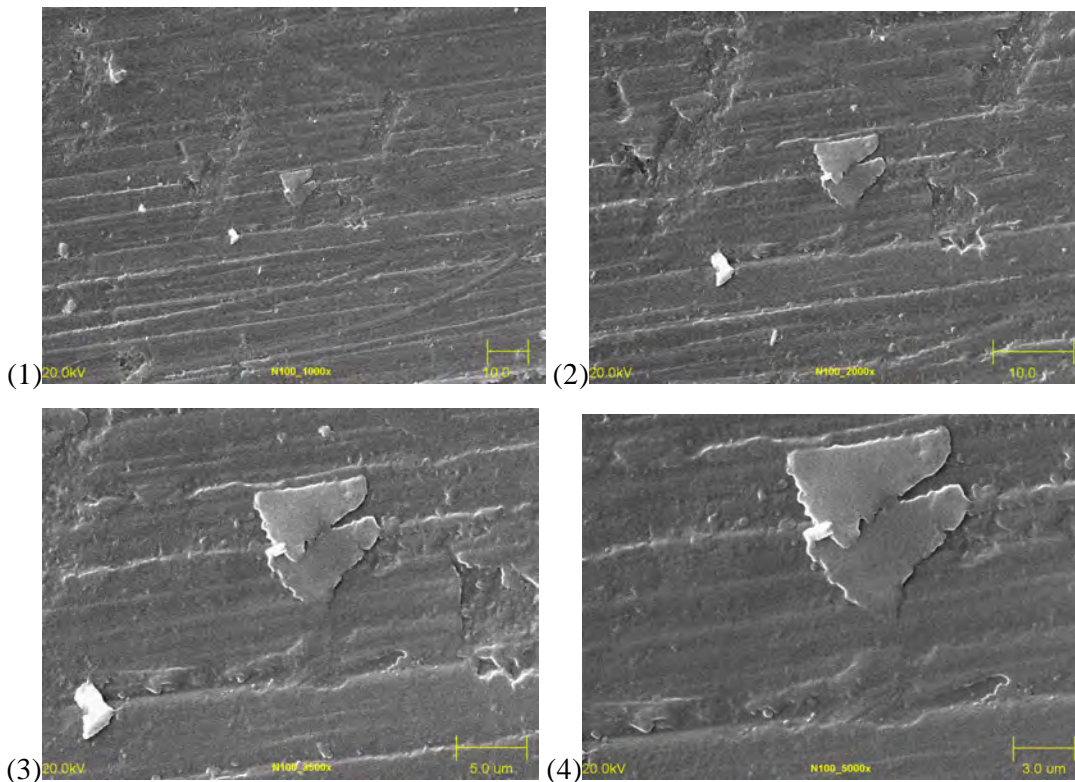
Gráfico 19: Análise Térmica N97P03-20

A análise deste gráfico, quando comparada ao gráfico anterior que apresenta a mesma proporção de nanoreforço na matriz polimérica, mostra o mesmo comportamento nos picos endo e exotérmicos para as mesmas temperaturas ocorrendo apenas um aumento nas temperaturas.

Diferente dos demais, o pico exotérmico ao qual foi atribuída a transformação ação para α -alumina, ocorreu em temperatura bem inferior às demais amostras na qual esta transição foi observada

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Micrografia 1 apresenta uma seqüência de imagens obtida no Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra N100 (100% PA) com aumentos de 1000 (1), 2000 (2), 3500 (3) e 5000 (4) vezes.

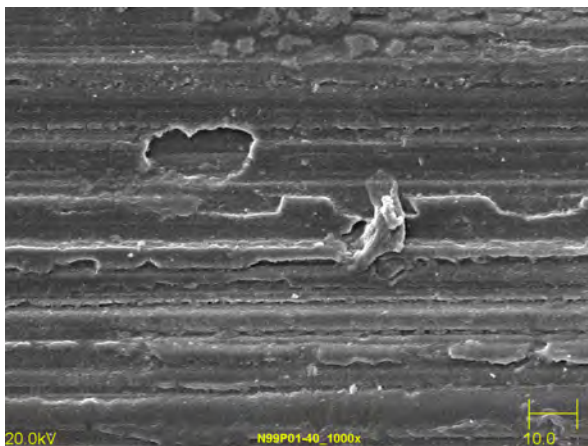


Micrografia 1: MEV Nylon 6,12

Fonte: Acervo do autor

Na análise da imagem foi possível observar a presença de algumas placas na superfície do material. Com o auxílio de um detector de raios-X foi realizada uma Espectroscopia (EDS) a qual não indicou a presença de outros materiais senão os da composição do material puro. Dessa forma, a formação destas placas pode ser atribuída a alguma ocorrência no processo de injeção do material.

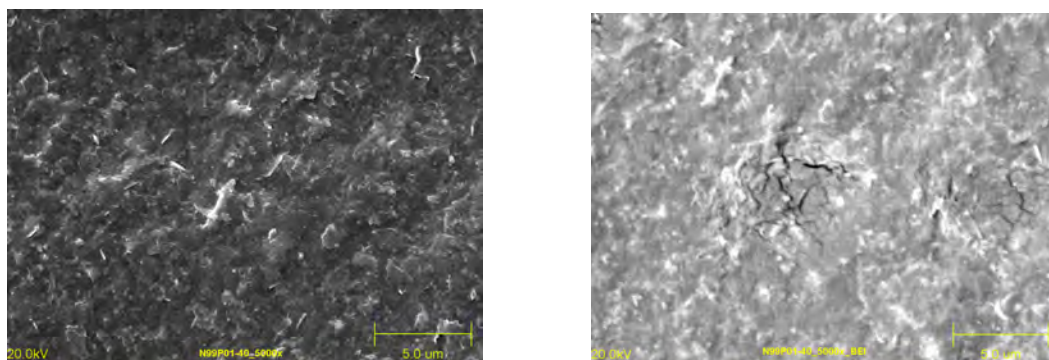
A Micrografia 2 apresenta imagem captada na MEV da amostra contendo 0,6% de PBO e 0,4% de ODA. Em razão da pequena quantidade adicionada, mesmo fazendo uso da técnica dos elétrons retroespalhados, não foi possível detectar a pseudoemita na superfície da amostra.



Micrografia 2: MEV – N99P01-40 (1000x)

Fonte: Acervo do autor

A Micrografia 3 mostra, para a mesma composição imagens captadas com aumento de 5000 x com uso da técnica de elétrons secundários e retroespalhados.



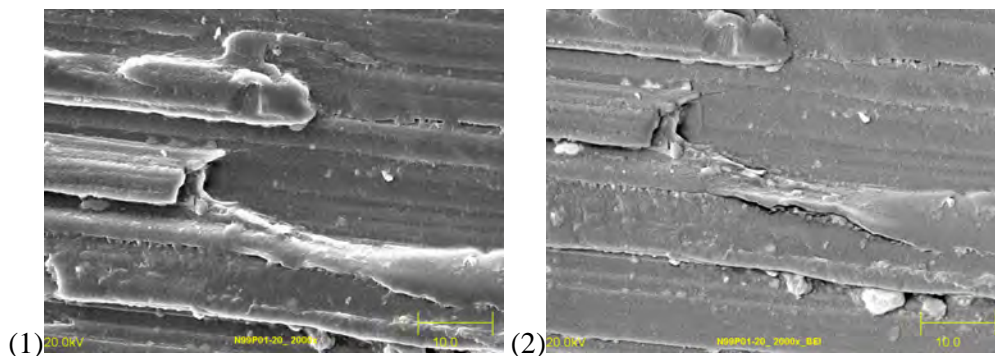
Micrografia 3: MEV – N99P01-40 (5000x)

Fonte: Acervo do autor

Nestas imagens é possível observar uma distribuição homogênea do reforço na matriz. Na imagem da direita, a qual utiliza a técnica dos elétrons retroespalhados, é possível observar uma série de fissuras na superfície do material. Não foram observadas outras falhas semelhantes em outras regiões do material, dessa forma, estas falhas podem ser atribuídas à questões relacionadas ao processamento do material.

A Micrografia 4 apresenta o resultado da MEV executada na amostra contendo 0,8% de pseudoboemita e 0,2% de octadecilamina. Para melhor visualização da

presença da pseudoboemita, a mesma imagem foi captada com aumento de 2000x utilizando duas técnicas distintas: a dos elétrons secundários (1) e retroespalhados (2).

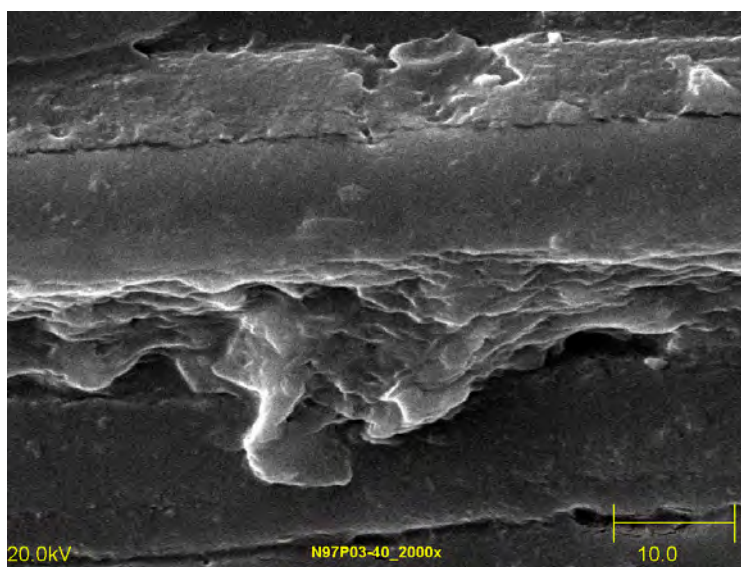


Micrografia 4: MEV – N99P01-20 (2000x)

Fonte: Acervo do Autor

Por esta imagem, é possível detectar na imagem obtida por elétrons retroespalhados (2) as partes claras representando aglomerados de pseudoboemita na superfície do nanocompósito.

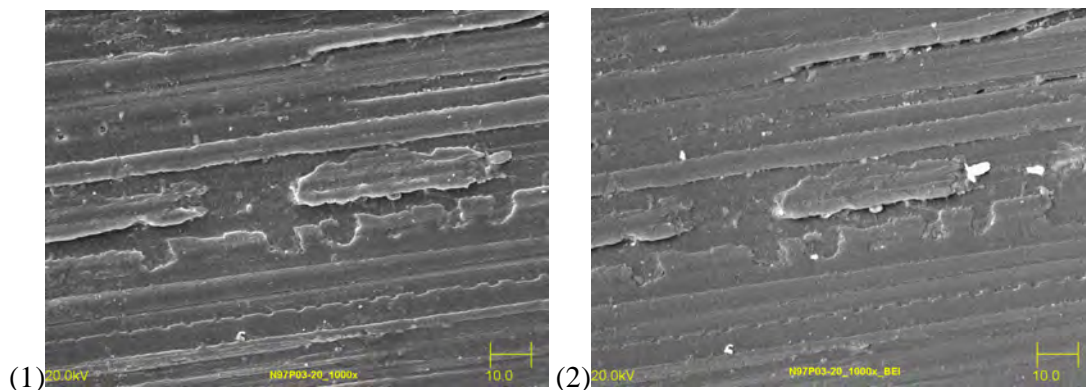
A Micrografia 5 apresenta imagem, com aumento de 2000 vezes, da superfície da amostra contendo 1,8% de pseudoboemita e 1,2% de octadecilamina.



Micrografia 5: MEV – N97P03-40 (2000x)

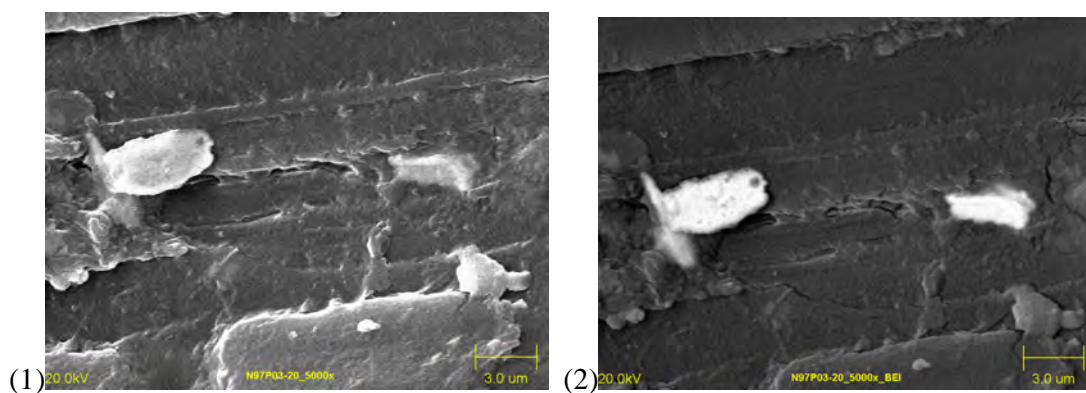
Fonte: Acervo do Autor

A Micrografia 6 apresenta as imagens obtidas na análise da amostra contendo 2,4% de PBO e 0,6% de ODA com um aumento de 1000 vezes. A técnica de elétrons retroespalhados (2) sugere uma presença de átomos metálicos (no caso alumínio) na região clara. A mesma imagem foi ampliada 5000 vezes na Micrografia 7.



Micrografia 6: MEV – N97P03-20 (1000x)

Fonte: Acervo do Autor



Micrografia 7: MEV – N97P03-20 (5000x)

Fonte: Acervo do Autor

4.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O difratogramas obtidos para as Pseudoboemita pura, Octadecilamina pura e as misturas com 20% e 40% de octadecilamina apresentam-se abaixo nos gráficos 20, 21, 22 e 23 respectivamente.

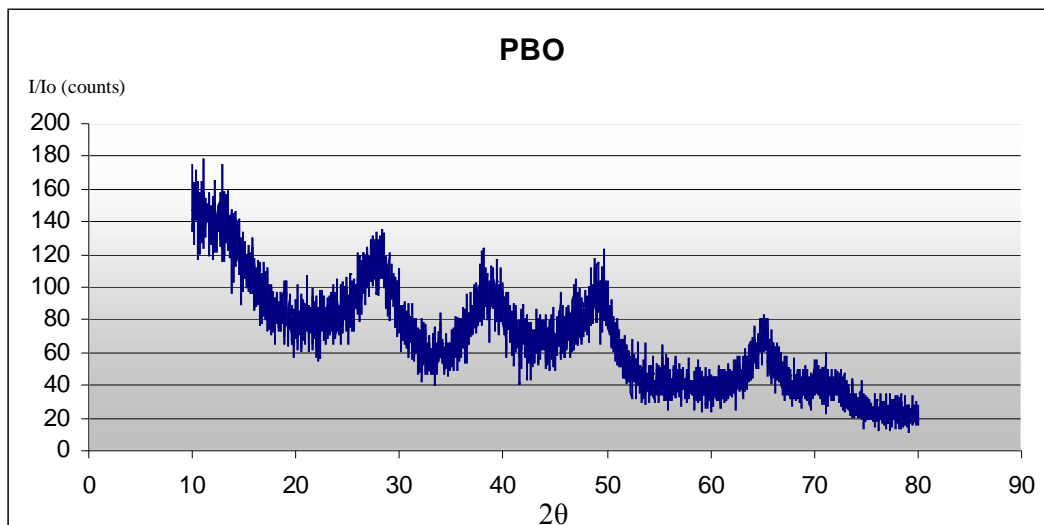


Gráfico 20 – Difratograma Pseudoboemita

O resultado obtido para a pseudoboemita mostra um difratograma com picos longos e pouco intensos por exemplo para $2\theta = 13^\circ$ (0 2 0) e 28° (0 2 1).

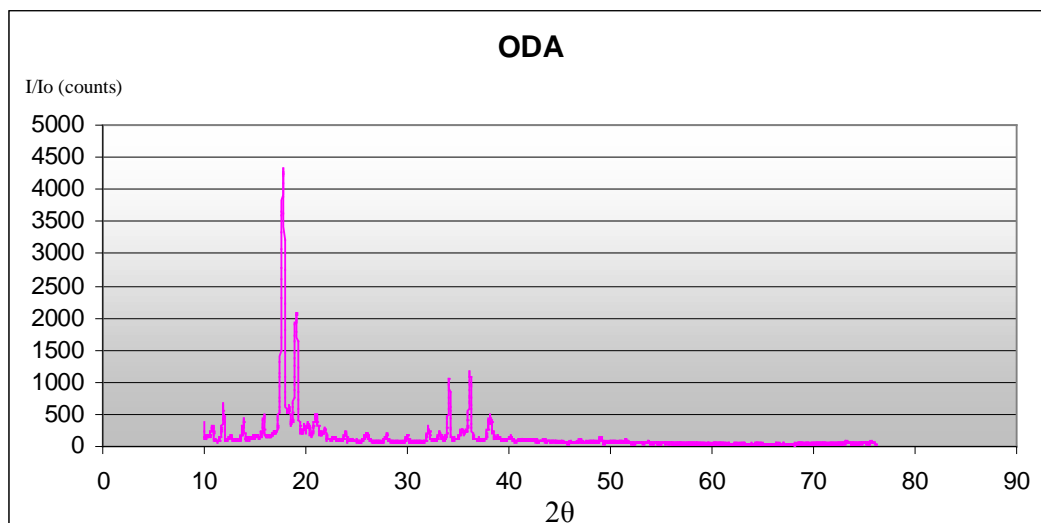


Gráfico 21: Difratograma Octadecilamina

O difratograma obtido na análise da octadecilamina pura evidencia um pico de elevada intensidade em $2\theta = 18^\circ$ seguido de um segundo pico de alta intensidade (porém com pouco menos da metade do primeiro) em 19° . São ainda destacáveis dois picos de intensidade semelhantes em $2\theta = 35^\circ$ e 36°

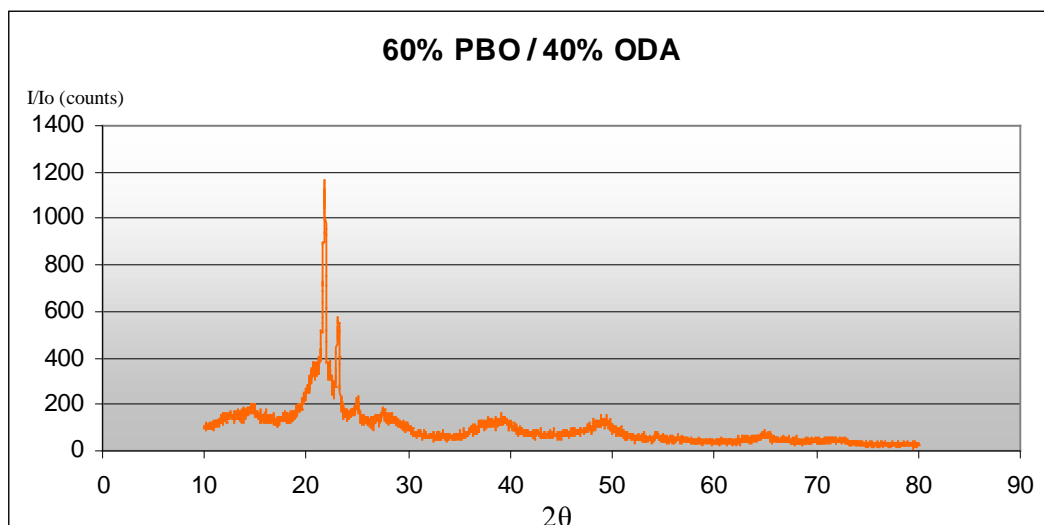


Gráfico 22: Difratoograma 60% PBO / 40% ODA

A análise isolada do difratograma da mistura contendo 60% de PBO e 40% de ODA aponta dois picos de maior intensidade por volta dos 20° e 22°.

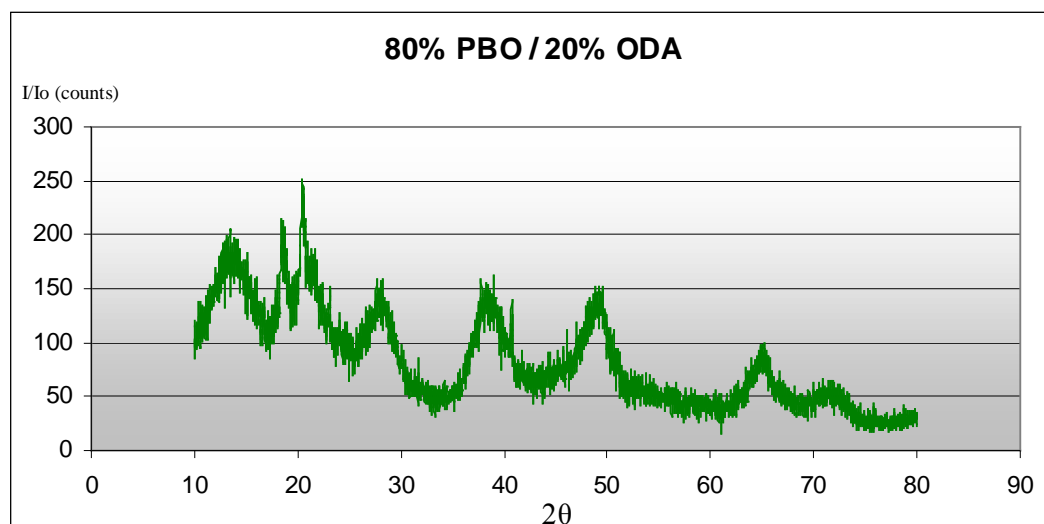


Gráfico 23: Difratoograma 80% PBO / 20% ODA

A análise do difratograma da mistura contendo 80% de PBO e 20% de ODA aponta um pico de maior intensidade por volta de 21°.

Observando-se os gráficos das misturas de octadecilamina e pseudoboemita é possível verificar que basicamente houve uma soma dos picos obtidos na análise dos materiais

puros. Isso sugere que não houve reação entre PBO e ODA onde há geração de um terceiro composto, para qual haveria um difratograma característico.

Com o intuito de observar-se um deslocamento nos picos da pseudoboemita causado pela adição da octadecilamina, os gráficos 24 e 25 apresentam os difratogramas das amostras contendo octadecilamina sobrepostos ao da pseudoboemita.

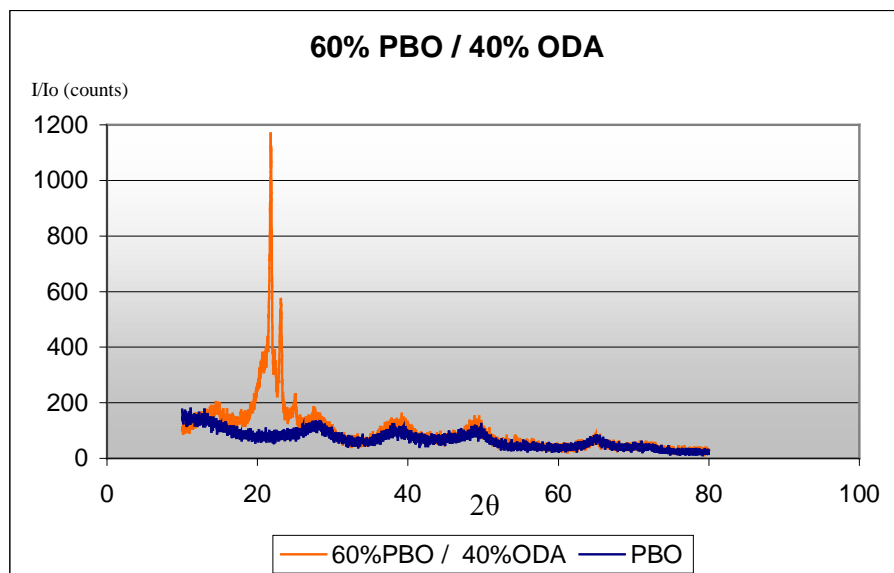


Gráfico 24: Difratograma 60% PBO / 40% ODA + Pseudoboemita

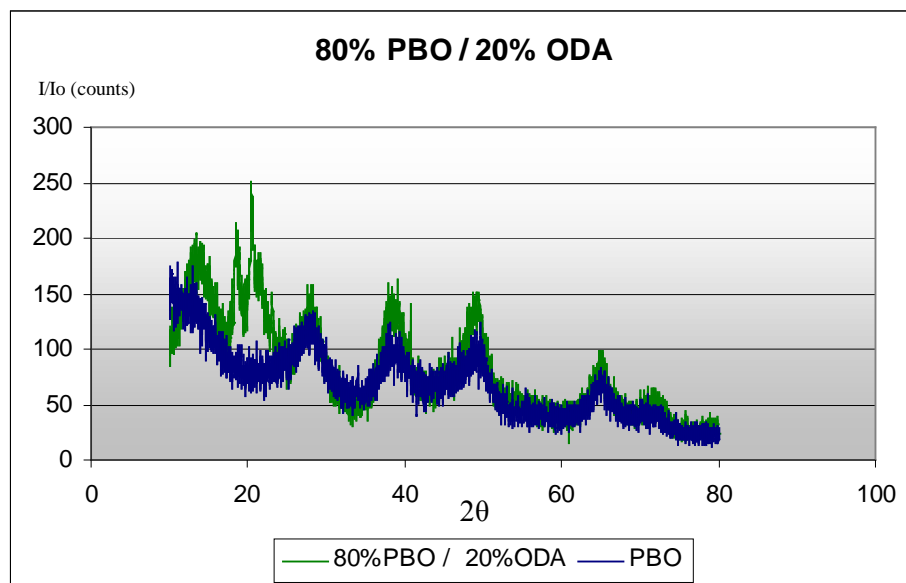


Gráfico 25: Difratograma 80% PBO / 20% ODA + Pseudoboemita

Através da análise dos gráficos 24 e 25 observa-se que os difratogramas coincidem com a análise da Pseudoboemita com alguns picos mais intensos em razão da presença da octadecilamina na mistura.

5. CONCLUSÕES

A análise visual dos nanocompósitos mostra uma dispersão mais homogênea para os compósitos contendo 99% de nylon.

A análise dos resultados obtidos, comparando-se com os resultados da adição da pseudoboemita na matriz de poliamida, mostram que a adição da octadecilamina melhora a adesão da nanocarga na matriz, tornando a estrutura mais homogênea no que diz respeito à dispersão das partículas, facilitando a interação do polímero à cerâmica, conforme observado na Microscopia Eletrônica de Varredura

Comparando-se os resultados dos ensaios mecânicos, conclui-se que a adição do nanocarga conferiu ao compósito contendo menores porcentagens de pseudoboemita (0,6 e 0,8%) uma maior tensão de escoamento que os demais compósitos.

Para os compósitos contendo 99% de nylon a tensão máxima é praticamente igual a tensão máxima do nylon 6,12 puro. Para os compósitos contendo 97% de nylon ocorreu uma pequena queda na tensão máxima.

A adição da pseudoboemita modificada com octadecilamina resultou no Módulo de Elasticidade semelhante entre todas as composições. Esse valor foi bem inferior ao obtido para as composições carregadas apenas com pseudoboemita, o que sugere uma modificação no comportamento mecânico do material a esforços de tração (refletido, por exemplo, na deformação final).

No ensaio de flexão em 3 pontos, a adição do nanocomposto modificado aumentou o Limite de Resistência à Flexão e a Deformação até a Carga Máxima atingindo valores superiores ao polímero puro e carregado somente com pseudoboemita. As quatro amostras contendo octadecilamina apresentaram valores próximos de deformação até a carga máxima.

Os valores obtidos nos ensaios de Resistência ao Impacto mostram que a adição de octadecilamina aumentou a carga absorvida ao impacto em relação aos compósitos contendo somente pseudoboemita.

Os dados de Dureza Shore D, mostram que a dureza do material aumenta à medida em que cresce o teor de pseudoboemita na composição do nanocompósito.

Os dados do Ensaio Vicat mostraram valores próximos para as amostras contendo octadecilamina e pseudoboemita, onde aparentemente não há efeito da presença da octadecilamina nesta propriedade.

Os dados de HDT mostram que as composições contendo octadecilamina e 0,6%, 1,8 e 2,4% de pseudoboemita apresentam valores próximos. As amostras contendo 0,8% de Pseudoboemita e 0,2% de Octadecilamina apresentaram um aumento considerável no resultado do ensaio HDT.

Analisando-se as propriedades reológicas do material, a adição da nanocarga modificada, em pequenas quantidades, permite que sejam obtidos melhores resultados em relação ao nylon 6,12 puro no que diz respeito à fluidez do material.

O dados obtidos no ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat, nos nanocompósitos modificados com octadecilamina, não apresentam queda significativa em suas temperaturas. Ocorre uma queda no ensaio de HDT, porém, o valor obtido na amostra com 0,2% de ODA é superior ao do polímero puro.

Tomando-se por base a elongação no Ensaio de Tração (Deformação Final), os valores obtidos nos nanocompósitos são inferiores aos do polímero puro, o que sugere, que não há neste caso efeito plastificante da octadecilamina ou ela não está presente em quantidade suficiente para pronunciar este efeito, promovendo um fenômeno de antiplastificação. Para a avaliação mais ampla do efeito da octadecilamina como plastificante, poderia ser feito ensaios com amostras contendo teores elevados e diversos de ODA na composição do material

As imagens obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura, para todas as composições, mostraram-se sempre homogêneas, principalmente no que diz respeito à dispersão do nanoreforço na matriz, tendo em vista que quando foi possível sua visualização ocorria de forma isolada e sem aglomerações na estrutura, denotando um efeito positivo da modificação da pseudoboemita para aplicação como nanoreforço, contornando o problema de aglomeração ocorrido na adição da pseudoboemita não modificada.

As análises térmicas de DSC e TG realizadas, retrataram de maneira geral picos característicos para as principais transformações ocorridas na mistura como fusão e decomposição da poliamida, ebulição da ODA e transformações na pseudoboemita, havendo no entanto leves distorções de temperatura para as transformações de uma mistura para a outra.

Uma vez que estas temperaturas estão dentro da faixa prevista em literatura para a transformação, há indícios de que não houve reação entre os componentes que possa ter gerado um novo composto, o poderia provocar alterações nas propriedades do material.

Os resultados obtidos na Difração de Raios-X e a análise dos difratogramas, sugere que as análises das misturas correspondem basicamente à soma dos picos obtidos na análise dos materiais puros, o que também indica que não houve reação que produzisse um terceiro composto. Aparentemente, pelos difratogramas obtidos, a adição da octadecilamina não provoca abertura na estrutura da pseudoboemita.

REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Raios X. *Cerâmica*. V. 48, n. 305, p. 35-37, 2002.

ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P.; *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

AUFFAN, M.; ROSE, J.; BOTERO, J. Y.; LOWRY, G. V.; JOLIVET, J. P.; WIESNER, M. R.; Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles from an Environmental, Health and Safety Perspective. *Nature Nanotechnology*. v. 4, Outubro 2009, p. 634-641, 2009.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. I.; Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V. 17, n. 2, p. 104-112, 2007.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A Efeito de Sais Quaternários de Amônio e de Argila Organofílica na Estabilidade Térmica e na Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. V. 1, n. 1, p. 50-57, 2006.

BARSOUM, M.D. *Fundamentals of Ceramics*. 2 ed. New York: Taylor & Francis, 2003.

BRINKER, C. J.; SCHERES, G. W.; *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process*. 1 ed. San Diego: Academic Press Inc, 1990.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V.; *Ciência dos Polímeros*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO JR, S. V. *et. al; Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CENTRO DE INFORMAÇÕES METAL MECÂNICA: *Ensaio de Dobramento de Materiais Frágeis*. Disponível em: http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_8728.htm . Acesso em 10 jan. 2010.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; *Ficha de Informação de Produto Químico: Nitrato de Alumínio*. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NITRATO DE ALUMÍNIO&cod=201](http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NITRATO_DE_ALUMÍNIO&cod=201) – Acesso em: 05 out. 2009 (a).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; *Ficha de Informação de Produto Químico: Hidróxido de Amônio*. http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HIDRÓXI DO DE AMÔNIO&cod=762 – Acesso em: 05 out. 2009 (b).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; *Ficha de Informação de Produto Químico: Álcool Etilico*.

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ÁLCOOL ETÍLICO&cod=19 – Acesso em: 04 nov. 2009 (c).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; *Ficha de Informação de Produto Químico: Ácido Clorídrico*.

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ÁCIDO CLORÍDRICO&cod=10 – Acesso em: 04 nov. 2009 (d).

CHAWLA, K.K.; *Composite Materials*. 2 ed. New York: Springer, 1998.

COELHO, C. P. D.; *Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmectíticas*. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CRUZ, S; *Moldes de Injeção: Termoplásticos, Termofixos, Zamak, Sopro e Alumínio*. 2 ed. Curitiba: Hemus, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras*. 1 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEGUSSA, *Vestamid Polyamide 6,12* – Technical Brochure. Marl: Degussa AG. Technical Polymers, 200? .

DORNELAS, C.B.; RESENDE, D. K.; TAVARES, M. I. B.; GOMES, A. S.; CABRAL, L. M.; *Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVP K-30 – Montmorilonita (Natural e Organicamente Modificada) por Difração de Raios X*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V. 18, n. 2, p. 187-192, 2008.

GOMIDE, R.; *Operações Unitárias – volume II – 2ª parte: Operações com Fluidos*. 1 ed. São Paulo: Edição do autor, 1997.

HARADA, J., WIEBECK, H; *Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2004 (a).

HARADA, J.; *Moldes para Injeção de Termoplásticos – Projetos e Princípios Básicos*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2004 (b).

KAHN, H.; *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química*. p.2. Disponível em <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf>. Acesso em 22 jan.2010.

MANO, E.B.; *Polímeros como Materiais de Engenharia*. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

MANRICH, S.; *Processamento de Termoplásticos*. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2005.

MATWEB – Material Property Data: *Tensile Property Testing of Plastics*. Disponível em: <<http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>>. Acesso em 10 jan. 2010.

MATWEB – Material Property Data: *Izod Impact Strength Testing of Plastics*. Disponível em: <<http://www.matweb.com/reference/izod-impact.aspx>>. Acesso em 11 jan. 2010.

MIRANDA, L.F.; *Notas de Aula da Disciplina de Caracterização de Materiais*. Mestrado Profissionalizante em Engenharia de Materiais. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2008.

MENDES, J. F.; *Elementos de Física do Estado Sólido*; p.1. Disponível em <<http://sweet.ua.pt/~f2064/T4.doc>>. Acesso em 06 abr.2010.

MONTEIRO, W. A.; BUSO, S. J.; *Caracterização de Materiais por Métodos Físicos – Técnicas Experimentais e Aplicações Práticas*. São Paulo: Edição do Autor, 200?.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D.; *Análise Térmica de Materiais*. 1 ed. Rio de Janeiro: iEditora, 2002.

MUNHOZ JR, A.H., MACEDO, J. M.; MIRANDA, L. F., FALDINI, S.B., COUTO, A. A.; *Correlação entre Síntese e Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Alumina Obtidas a Partir de Pós de Pseudoboemita. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2007.

MUNHOZ JR, A.H., MIRANDA, L. F.; FALDINI, S.B.; *Study of Pseudoboemite Synthesis by Sol-Gel Process. Advances in Sciences and Technology*. v. 45, p. 260 – 265., 2006.

NAKASHIMA, M.; *Obtenção em Escala de Bancada de um Nanocompósito de Pseudoboemita com Nylon 6,12*. Dissertação de Mestrado - Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2009.

OMRI; *NOSB TAP Materials Database Compiled by OMRI*. 2001.

PADILHA, A. F.; *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. 1 ed. São Paulo: Hemus, 1997.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica*. v. 54, p. 213-226, 2008.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W.; *Pollymer-Clay Nanocomposites*, 1 ed. Toronto: John Wiley & Sons, 2000.

QUINA, F.; *Nanotecnologia e Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos. Química Nova*. v. 27. n. 6. p. 1028-1029, 2004.

RABELLO, M.; *Aditivação de Polímeros*. 1 ed. São Paulo: Artiliber, 2000.

RAHAMAN, M.N.; *Ceramic Processing ans Sintering*. 2 ed. Florida: Taylor & Francis, 2003.

SHACKELFORD, J. F.; *Ciência dos Materiais*. 6 ed. São Paulo: Pearson Education, 2008.

SIGMA-ALDRICH; *Octadecylamine Safety Data-Sheet*; 2010. Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>>. Acesso em 08 ago.2010.

TINIUS OLSEN; *An Introduction to Melt Index Testing*. Disponível em: <www.tiniusolsen.com>. Acesso em 10 jan.2010.

UFRN - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE; *Engenharia Química*: Portal de Operações Unitárias. Disponível em: <<http://www.ufrnet.br/~lair/Pagina-OPUNIT/>>. Acesso em 01 nov.2009.

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE; *Agricultural Marketing Service*. Disponível em: <<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/getfile?dDocName=STELPRDC5068027>>. Acesso em: 25 out. 2009.

YAO, NAN et AL. Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method, *Catalysis Today*, 68(2001) p.97-109.

ZAPATA, P.; QUIJADA, R.; RETUERT, J.; MONCADA, E.; Preparation of Nanocomposites by In Situ Polimerization. *Jornal of Chilean Chemical Society*. v. 53, n. 1, p. 1369- 1371, 2008.