

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E EXTENSÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

ALEXANDRE ROBERTO SOARES

**NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM ADIÇÃO DE
NANOCARGAS COM EXPANSÃO TÉRMICA BAIXA DE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

**VOLTA REDONDA
2013**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E EXTENSÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM ADIÇÃO DE
NANOCARGAS COM EXPANSÃO TÉRMICA BAIXA DE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Mestrado Profissional em
Materiais do Centro Universitário de
Volta Redonda - UNIFOA para obtenção
do título de Mestre em Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Bojan Marinkovic

Co-Orientador: Profa. Dra. Maria Ismênia
Sodero Toledo Faria

**VOLTA REDONDA
2013**

Bibliotecária: Gabriela Leite Ferreira -- CRB 7/RJ - 5521

S659n Soares, Alexandre Roberto.

Nanocompósito de matriz polimérica termoplástica de polietileno de alta densidade com adição de nanocargas com expansão térmica baixa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ / Alexandre Roberto Soares. – Volta Redonda: UniFOA, 2013.

131 f. : il.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. Pós Graduação em Materiais, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Bojan Marinkovic e co-orientador Prof. Dra. Maria Ismênia Soderro Toledo Faria.

1. Nanocompósito. 2. Nanocargas. 3. PEAD. I. Marinkovic, Bojan. II. Título.

CDD: 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: ALEXANDRE ROBERTO SORES

NANOCOMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA TERMOPLÁSTICA DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE COM ADIÇÃO DE NANOCARGAS COM EXPANSÃO
TÉRMICA BAIXA DE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Orientador:

Prof. Dr. Bojan Marinkovic

Banca Examinadora

Prof. Dr. Bojan Marinkovic

Prof.Dr. Clodoaldo Saron

Profa. Dra. Paula Mendes Jardim

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PROFISSIONAIS:

Eng^o Alexandre Roberto Soares - Servidor Público Federal nas Indústrias Nucleares do Brasil - INB desde 2008 e atuante como Engenheiro Pleno - Especialista em Estratégia Nuclear.

INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL – INB, Rodovia Presidente Dutra s/n, km 330, Engenheiro Passos, Resende – RJ, Cep.: 27555-000, tel. (24) 3321-8794

e-mail: alexandresoares@inb.gov.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Engenharia Mecânica - Universidade Federal Fluminense – UFF, 2007.

Mestre Profissional em Materiais - Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, 25 de Maio de 2013.

PROGRAMA DE TRAINEE NO EXTERIOR - QUALIFICAÇÃO INTERNACIONAL

"CE-10-641: Fuel Rod Designer- FR01" – Advanced Trainee Program, WEC - Westinghouse Electrical Company, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2010.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Engenharia de Avaliações e Perícias Judiciais, Universidade Federal Fluminense UFF/CREA-RJ.

Técnico em Informática, Fundação de Apoio ao Ensino Técnico – FAETEC, 2003.

PUBLICAÇÕES SIGNIFICATIVAS

"Comparative study of the different industrial manufacturing routes for UO₂ pellet specifications through the wet process", ISBN: 978-85-99141-03-8 International Nuclear Atlantic Conference - INAC, 2009

"Thermal Expansion Behaviour of Magnesium Boron Fibrous Composites", IJVSS - International Journal of Vehicle Structures & Systems, doi: 10.4273/ijvss.4.4.06, ISSN: 0975-3060(Print), 0975-3540(Online), www.ijvss.maftree.org4(4), 148-151 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus e minha família.

Em especial à minha esposa Rosa Maria Pereira das Neves Soares e minha querida e amada filha Mariana das Neves Soares.

Dedico este trabalho também à sofrida classe trabalhadora de nossa nação brasileira, às organizações realmente democráticas de nosso país, aos gestores públicos e privados que são incorruptíveis frente a uma horda apatriota e malfeitora, saqueadores dos cofres públicos, também dedico este trabalho aos guerreiros gestores do conhecimento acadêmico-científico.

Por fim dedico este trabalho à memória de minha mãe, Onice Lopes Soares, onde tudo começou.

Obrigado por acreditarem em mim!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Bojan Marinkovic por transmitir muitos dos conhecimentos ora demonstrados e por sua orientação de alto nível em todas as etapas. Obrigado por ajudar-me a entender mais um pouco as ciências e engenharia dos materiais e despertar meu espírito científico.

À Profa. Dra. Maria Ismênia por sua ajuda e pronto atendimento, ao Prof. Dr. José Roberto por sua atuação e toda sua ajuda, à Profa. Dra. Daniela Mullinari e à Pesquisadora Dra. Lidija Mancic por sua ajuda e cooperação nas análises dos resultados, ao Prof. Dr. Clodoaldo Saron por sua efetiva participação em minhas avaliações e à Profa Dra Paula Mendes Jardim por sua boa vontade e disponibilidade de participação para a conclusão deste trabalho.

Gostaria de agradecer também ao Técnico do laboratório de ensaios mecânicos do UNIFOA, Luciano e as colegas Patrícia Bravo, Margarita e Luciana Prisco, suas atuações foram decisivas para este trabalho.

Ao Coordenador de curso Prof. Dr. Claudinei por sua ajuda acadêmica e preocupação quanto ao andamento dos trabalhos.

Aos colegas e mestres do curso de mestrado profissional em materiais do UNIFOA.

"Toda reforma interior e toda mudança para melhor dependem exclusivamente da aplicação do nosso próprio esforço"

Immanuel Kant

RESUMO

Com a revolução nanotecnológica surgiu a possibilidade da construção de materiais em níveis submicroscópicos, ou seja, materiais projetados desde suas nanoestruturas, inclusive com aplicações em compósitos. A presente pesquisa busca desenvolver e caracterizar nanocompósitos especiais sob o aspecto térmico prioritariamente. O parâmetro principal de análise é que ocorra a redução da expansão térmica positiva dos nanocompósitos desenvolvidos quando solicitados e a não ocorrência de degradações das propriedades térmicas e mecânicas comuns. Buscando essa temática, foi desenvolvido um nanocompósito com matriz termoplástica, PEAD e o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométrico, que foi funcionalizado com um agente acoplador orgânico-inorgânico, o viniltrimetoxissilano (VTMS) - $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$, visando uma maior coesividade matriz-reforços. Tais nanocompósitos foram produzidos por extrusão/injeção e testados sob condições térmicas e mecânicas delineadas para cada propriedade. As caracterizações por MET, difração de raios-x, Espectroscopia de Infravermelho, TGA, DSC, termodilatometria, mecânica e por MEV dos materiais revelaram indícios dos mecanismos cooperativos de atuação das nanocargas não funcionalizadas e funcionalizadas com a matriz. Os resultados em geral foram no sentido de melhoria das propriedades termomecânicas dos nanocompósitos em relação do PEAD. Foram registradas durante os ensaios, as dimensões típicas da escala nanométrica para as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com uma distribuição bimodal, a presença de VTMS e de seus elementos nas nanocargas funcionalizadas e respectivos nanocompósitos, não houveram degradações das propriedades térmicas e mecânicas, na verdade tivemos algumas melhorias, com aumentos de 3 a 5,5% nas tensões de escoamento, reduções da deformação específica de 5 a 23% e aumentos nos módulos de Young de 5,5 a 10,5% e foram avaliadas também suas ductilidades, resiliências e tenacidade. Os nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados apresentaram comportamento térmico estável e as reduções dos coeficientes de expansão térmica ficaram da ordem de 7 a 46,3%, valores estes que consolidaram nossos objetivos.

Palavras chaves: Nanocompósito, nanocargas, PEAD, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, viniltrimetoxissilano (VTMS).

ABSTRACT

With the nanotechnology revolution emerged the possibility of building materials in submicroscopic levels, or engineered materials since their nanostructures, including composite applications. This research seeks to develop and characterize special nanocomposites under the thermal aspect primarily. The main parameter of analysis is to occur the reduction of positive thermal expansion of the nanocomposites developed when requested and no occurrence of degradation of the thermal and common mechanical properties. Pursuing this issue, we developed a nanocomposite with thermoplastic matrix, HDPE and $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanometric, which was functionalized with a coupling agent organic-inorganic, the vinyltrimethoxysilane - $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ looking for a greater cohesiveness matrix-reinforcements. Such nanocomposites were produced by extrusion / injection and tested under thermal and mechanical conditions outlined for each property. The characterizations by TEM, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, TGA, DSC, thermodilatometry, mechanics and by SEM of materials showed evidence of cooperative mechanisms of action of nanofiller not functionalized and functionalized with the matrix. The results were generally in the direction of improvement of thermomechanical properties of the nanocomposites compared to HDPE. Were recorded during the tests, the typical dimensions of the nanometric scale for $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ with the nanofiller with a bimodal distribution, the presence of vinyltrimethoxysilane and its elements and their functionalized nanofiller in the nanocomposites, there were no degradation of thermal and mechanical properties, in fact we had some improvements, with increases from 3 to 5.5% in the yield stress, reductions in specific deformation 5-23% and increases the Young modules from 5.5 to 10.5% and were also evaluated their ductilities, resilience and tenacity. The non-functionalized and functionalized nanocomposites showed stable thermal behavior and reductions in thermal expansion coefficients were of the order 7 to 46.3%, values which have consolidated our goals.

Keywords: Nanocomposite, nanofiller, HDPE, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, vinyltrimethoxysilane (VTMS)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grupos funcionais do silano

Figura 2 – Esquema de ligação do silano

Figura 3 – Reações de Hidrólise e Condensação do silano

Figura 4 – Um filamento de uma cadeia linear de polietileno [71]

Figura 5 – Modos de vibrações de átomos ligados [86]

Figura 6 – Octaedros de AO_6 e tetraedros de MO_4 combinados [92]

Figura 7 – Aplicações típicas do Polietileno de Alta Densidade

Figura 8 – PEAD - Aplicação com estabilidade térmica-dimensional

Figura 9 – Pellets de Polietileno de Alta Densidade - PEAD.

Figura 10 – Operações do processo de funcionalização de $Al_2Mo_3O_{12}$

Figura 11 – Processo de funcionalização das nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$

Figura 12 – Nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ funcionalizadas e não funcionalizadas

Figura 13 – Etapas do processo de extrusão/ injeção

Figura 14 – Condições Operacionais da Microextrusora

Figura 15 – Condições Operacionais da Microinjetora

Figura 16– Nanocompósito com o material $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizado

Figura 17 – Nanocompósito com o material $Al_2Mo_3O_{12}$ funcionalizado

Figura 18 – Analisador térmico simultâneo

Figura 19 – Dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C

Figura 20 – Corpo de prova para os ensaios termodilatométricos

Figura 21 – Máquina Universal EMIC utilizada nos ensaios

Figura 22 – Corpo de prova para os ensaios mecânicos

Figura 23 – Caracterização dimensional do pó de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizados

Figura 24 – Caracterização dimensional do pó de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizados e padrão de difração de elétrons de uma região.

Figura 25 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizados (200-100nm)

Figura 26 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizados (20nm)

Figura 27– DRX - Caracterização do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados

Figura 28 – DRX - Caracterização do PEAD puro

Figura 29 – DRX - Caracterização do nanocompósito não funcionalizado

Figura 30 – DRX - Caracterização do nanocompósito funcionalizado

Figura 31 – DRX - Caracterização do PEAD e dos nanocompósitos

Figura 32 – FTIR - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

Figura 33 – FTIR - Região de vibrações de estiramento do Si-O-Si ampliada

Figura 34 – TGA - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

Figura 35 – TD - PEAD e alguns Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Figura 36 – Resistência Mecânica Média por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 37 – Módulos de Young Médios por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 38 – Deformações Médias por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 39 – Razão da Ductibilidade entre PEAD e nanocompósitos

Figura 40 – Razão dos módulos de resiliência entre PEAD e nanocompósitos

Figura 41 – Razão dos módulos de tenacidade entre PEAD e nanocompósitos

Figura 42 – Superfície de fratura do PEAD

Figura 43 – Identificação de uma fratura do PEAD

Figura 44 – Superfície de fratura e uma inclusão funcionalizada do nanocompósito com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 45 – EDS do PEAD puro e da inclusão de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no nanocompósito com 1% de nanocarga

Figura 46 – Superfície de fratura do nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 47 – Inclusões de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e suas interações com a matriz no nanocompósito com 4%.

Figura 48 – EDS de uma inclusão no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 49 – Inclusões menores no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 50 - Inclusões menores no nanocompósito com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 51 – EDS de duas inclusões no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 52 – Distribuição de nanocargas no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 53 – EDS de uma região com de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Figura 54 – Modelo de Turner para os nanocompósitos

Apêndice A:

Figura A1 – Análise térmica simultânea do PEAD

Figura A2 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 0,5%

Figura A3 - Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 1%

Figura A4 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 2%

Figura A5 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 3%

Figura A6 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 4%

Figura A7 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 0,5%

Figura A8 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 1%

Figura A9 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 2%

Figura A10 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 3%

Figura A11 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 4%

Apêndice B:

Figura B1 – Tensão vs deformação das séries não funcionalizadas

Figura B2 – Tensão vs deformação das séries funcionalizadas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Dimensões características de alguns materiais nanométricos.

Tabela 2– Principais características do Polietileno de alta densidade - PEAD.

Tabela 3 – Outras propriedades indicativas do desempenho do PEAD

Tabela 4 – Coeficientes de expansão térmica negativos de alguns compostos.

Tabela 5 – Total de Nanocargas e de PEAD usados

Tabela 6 – Total de Nanocargas não funcionalizadas e de PEAD usados

Tabela 7 – Total de Nanocargas funcionalizadas e de PEAD usados

Tabela 8 – Cálculo do viniltrimetoxissilano- VTMS pela equação (9)

Tabela 9 – Cálculo do viniltrimetoxissilano- VTMS com base na relação 1/2

Tabela 10 – TGA - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Tabela 11– TGA - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Tabela 12– DSC - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Tabela 13– DSC - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Tabela 14 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Tabela 15 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos funcionalizados.

Tabela 16 – TD - Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 18 – Resiliência dos Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 19 –Tenacidade dos Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E NORMAS

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

VTMS - Viniltrimetoxisilano ($C_5H_{12}O_3Si$)

TGA - Análise Termogravimétrica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

TD - Termodilatometria

DRX - Difração de Raios-x

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

D53479 - DIN 53479 Testing of Plastics and Elastomers - Determination of Density

D53473 - DIN 53473 Testing of Plastics - Determination of water absorption in humid air

D53455 - DIN 53455 Testing of Plastics Tensile Test

D53452 - DIN 53452 Testing of Plastics Flexural Test

D785 - ASTM D785 Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials

D52612 - DIN 52612 Testing of Thermal Insulating materials, Determination of Thermal Conductivity by the guarded hot Plate Apparatus.

D52328 - DIN 52328 Testing of glass, Determination of linear the expansion coefficient

D53461 - DIN 53461 Testing Plastics, determination of temperature of Deflection under load according ISO/R 75.

D1238 - ASTM D1238 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

D792 - ASTM D792 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative density) of Plastics by Displacement.

D638 - ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

D2240 - ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property Durometer Hardness.

D256 - ASTM D256 Standard Test Methods for Determining the IZOD Pendulum Impact Resistance of Plastics.

D1525 - ASTM D1525 Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics.

LISTA DE SÍMBOLOS DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
Bi	Bismuto
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Dy	Disprósio
Er	Érbio
Fe	Ferro
Ga	Gálio
H	Hidrogênio
Hf	Háfnio
Hg	Mercúrio
Ho	Hólmio
In	Índio
La	Lantânio
Li	Lítio
Lu	Lutécio
Mg	Magnésio
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Nb	Nióbio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Sc	Escândio
Si	Silício
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
Ta	Tântalo
Tb	Térbio
Th	Tório
Ti	Titânio
Tm	Túlio
U	Urânio
V	Vanádio
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Yb	Ítérbio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	IV
LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E NORMAS CITADAS.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS DE ELEMENTOS QUÍMICOS.....	VI
1.0 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA ANÔMALA E DELIMITAÇÕES DE ESTUDOS.....	21
1.2 ASPECTOS DE INTERESSE DOS NANOCOMPÓSITOS.....	23
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 NANOCOMPÓSITOS.....	23
2.1.1 CARGAS VERSUS NANOCARGAS.....	25
2.1.1.1 A INFLUÊNCIA DAS CARGAS E NANOCARGAS SOBRE AS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS.....	27
2.1.1.2 MECANISMOS DE ADESÃO DAS CARGAS E NANOCARGAS.....	28
2.1.1.3 PROCESSOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DE CARGAS E NANOCARGAS.....	29
2.1.1.3.1 MECANISMOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS.....	32
2.2 POLIETILENO COMO MATRIZ DE (NANO)COMPÓSITOS.....	34
2.2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD.....	35
2.2.1.1 ESTRUTURA E CRISTALINIDADE DO PEAD.....	36
2.2.1.2 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DO PEAD.....	37
2.2.1.3 ALGUMAS APLICAÇÕES DO PEAD.....	38
2.3 MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA (TERMOMIÓTICOS).....	39
2.3.1 FAMÍLIAS DE MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA.....	44
2.3.1.1 FAMÍLIA A2M3O12 E SEUS MECANISMOS DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA.....	47

2.3.1.2 FASE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ E SUAS PROPRIEDADES.....	48
2.4 (NANO)COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA COM CARGAS APRESENTANDO COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVO OU BAIXO POSITIVO.....	50
2.5 OUTROS (NANO)COMPÓSITOS COM CARGAS APRESENTANDO COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVO OU BAIXO POSITIVO.....	52
3.0 OBJETIVOS.....	54
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	54
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
4.0 JUSTIFICATIVAS.....	55
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
5.1 NANOCARGAS DE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	57
5.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD.....	58
5.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO VINILTRIMETOXISILANO $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$	60
5.4 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS.....	60
5.5 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA EXTRUSÃO / INJEÇÃO.....	69
5.5.1 CORPOS DE PROVA EXTRUDADOS / INJETADOS.....	70
5.6 MÉTODOS DE ANÁLISES APLICADOS.....	71
5.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET.....	71
5.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	72
5.6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	72
5.6.4 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO.....	72
5.6.5 ANÁLISES TÉRMICAS.....	73
5.6.6 ENSAIOS MECÂNICOS.....	75
6.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
6.1 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOCARGAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	76
6.2 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	78
6.3 CARACTERIZAÇÕES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	82
6.4 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS ANÁLISES TÉRMICAS.....	84
6.5 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	91
6.5.1 AVALIAÇÕES DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA.....	98

6.6 DISCUSSÃO ADICIONAL SOBRE EXPANSÃO TÉRMICA.....	105
7.0 CONCLUSÕES.....	107
8.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE A.....	126
APÊNDICE B.....	130

1.0 INTRODUÇÃO

Materiais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos, perto de zero, estão sendo estudados ao longo de nossa história recente, contudo o fenômeno e estudo da expansão térmica negativa e/ou baixa já é conhecida e documentada há muito tempo, segundo Liu, Wang e Shang [1] Guillaume descreveu tal fenômeno para o composto $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ há mais de um século. Lind [2] afirmou que em 1907 tais fenômenos foram observados para o Quartzo e Sílica vítrea em temperaturas baixas por Scheel [2, 3,4] e para aluminossilicatos de Lítio por Hummel entre os anos de 1948 e 1951 [2, 5,6]. Lind ainda demonstrou que entre as décadas de 60 e 90 tais materiais tiveram pesquisas pontuais, como nos trabalhos de Graham et al. [2,7] sobre ZrW_2O_8 e Martinek e Hummel [2,8] sobre expansão térmica linear de tungstatos. A partir da década de 90 o número de trabalhos começou a crescer vultuosamente. Atualmente tais materiais estão sendo testados onde existem exigências para aplicações especiais ou incomuns, em aplicações altamente funcionais que podem apresentar incompatibilidades de expansão térmica entre constituintes, causando dano mecânico e desvios de posicionamento de peças, como em dispositivos eletrônicos, ópticos e para altas temperaturas [9], ou seja, onde tais materiais serão submetidos a choques térmicos, onde é necessário alta resistência e estabilidade dimensional, em aplicações na forma de cargas para redução das tensões térmicas induzidas em compósitos e gerenciamento das distorções térmicas decorrentes de processamento durante a fabricação. Exemplos dessas aplicações são encontrados em tubos para vácuo com revestimentos metálico-cerâmicos, compósitos odontológicos, células combustíveis, isoladores elétricos de algumas turbinas, sensores magneto-elétricos e pacotes eletrônicos [10].

Com essa perspectiva e potencialidade de aplicações, seguido do conhecimento de que existem pesquisas exaustivas e crescentes sobre diversas correntes e linhas de desenvolvimento [2], tal área mostra-se muito promissora e inovadora, impondo naturalmente aos meios técnico-científicos e industriais a necessidade de um melhor entendimento, com estudos aprofundados, análises e avaliações de suas aplicações, principalmente em compósitos e nanocompósitos, uma vez que essas propriedades térmicas incomuns estão relacionadas intrinsecamente com outras propriedades extensivas e conjugadas, originando-se

prioritariamente da estrutura dos materiais e seus comportamentos. Além disso, as suas relações e efeitos em compósitos e nanocompósitos ainda não foram muito bem entendidos, estudados e descritos de forma ampla e satisfatória. As publicações científicas de aplicações desses materiais especiais ainda são incipientes, fato que evidencia uma grande oportunidade de desenvolvimento e exploração comercial em longo prazo, principalmente na forma de nanomateriais. Vale salientar que o cenário mundial de investimentos em nanotecnologia, nanomateriais, nanocompósitos e outros produtos para os próximos cinco anos estão estimados em 1 trilhão de dólares [11].

1.1 MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA ANÔMALA E DELIMITAÇÕES DE ESTUDOS

Outros trabalhos e pesquisas importantes sobre materiais cerâmicos com esse comportamento especial começaram a surgir a partir da década de 80, como no trabalho de Chu, Saka e Suh [12] em que foram investigadas as expansões térmicas negativas dos materiais cerâmicos La_2O_3 , Nb_2O_5 , TaVO_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$, PbTiO_3 , ZrW_2O_8 , $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$. Outros trabalhos relevantes são o de Evans, Mary e Sleight [13] em que foram estudadas tungstatos e molibdatos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, o de Stevens et al. [14] que estudaram os compostos $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ e o ZrMo_2O_8 , o de Marinkovic et al. [15] que estudaram o composto $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, o de Hao et al. [16] que estudaram o composto $\text{Tb}_2\text{Fe}_{16}\text{Cr}$, o de Sheu et al. [17] que estudaram os compostos de TiO_2 dopados em substratos de aluminossilicatos de Lítio, o de Watanabe, kido e Mizuuchi [18] que estudaram o composto $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$, o de Liu et al. [19] que reavaliaram o composto ZrMo_2O_8 e o de Sleighter [20] com o composto $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. Centinkol, Wilkinson e Lee [21] estudaram o composto $\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ que é ortorrômbico (como a estrutura do composto $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$) de 9 até 400K e que demonstrou nesse estudo a seguinte expansão térmica negativa volumétrica ($\alpha_a = -8.35(4) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_b = 3.25(3) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_c = -8.27(5) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) no intervalo de temperaturas de 122-400K, segundo os autores com magnitudes similares aos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, o trabalho de Isobe et al [22] em que estudaram o composto $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ obtendo o coeficiente de expansão térmica negativo $\alpha = -3.4 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ e por fim o trabalho de Marinkovic et al.[23] onde o composto $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentou o coeficiente de expansão térmica negativo linear $\alpha_1 = -1.85 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Como visto sucintamente, as famílias e compostos que apresentam expansão térmica negativa ou baixas são muito amplas e num estudo experimental como o que estamos propondo, devemos restringir nosso campo de investigação para que o estudo seja o mais objetivo e representativo possível, delimitando as ações para que os resultados sejam bem descritos, interpretados e registrados, assim, este estudo aborda um dos compostos indicados, porém não estudado em grandes detalhes no trabalho de Evans, Mary e Sleight [13] da década de 90, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Esse composto cerâmico na ocasião não foi esmiuçado sob o aspecto térmico pelos autores, também não foi registrado sua obtenção na forma nanométrica e nem foram utilizados como reforços de compósitos. O presente estudo tem por premissa que esses materiais sejam produzidos em escala nanométrica e sejam testados em laboratórios visando, sobretudo a sua aplicação como nanocargas em compósitos, formando nanocompósitos com a intenção de que haja uma maior interação e integração matrizes-reforços.

Um trabalho muito importante para os propósitos e fundamentos elencados foi realizado por Tyagi, Achary e Mathews [24]. Neste trabalho o coeficiente de expansão térmica negativo do composto $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\alpha_t = -2,83 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) foi medido para uma amostra maciça. Prisco et al. [25] testaram o mesmo composto na forma nanométrica e micrométrica, obtendo coeficientes de expansão térmica positivos muito baixos para amostras maciças obtidas a partir do pó nanométrico ($\alpha_t = 0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e coeficientes de expansão térmica negativos para a forma micrométrica maciça com o valor de ($\alpha_t = -2,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de ensaio entre 200°C e 620°C seguido de um valor ainda mais negativo ($\alpha_t = -35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de ensaio entre 620°C e 700°C. Por fim Miller [26] reportou os coeficientes de expansão térmica do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ igual a $\alpha_t = 9,51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o intervalo de temperaturas de 150-450K para o sistema cristalino monoclinico e $\alpha_t = 2,39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o intervalo de temperaturas de 523-923K e a estrutura ortorrômbica. Outra informação importante do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ descrita por Miller para este estudo diz respeito à temperatura de transição de fase da estrutura monoclinica para ortorrômbica, na verdade Miller reportou duas referências também citadas adiante neste trabalho, Ari et al. [115] que descreveu a temperatura de transição em 475K e Sleight e Brixner [113] que descreveu sendo 473K.

1.2 ASPECTOS DE INTERESSE DOS NANOCOMPÓSITOS.

No presente estudo e análises experimentais que estamos iniciando, a intenção é a aplicação de nanomateriais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos do composto $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em uma matriz termoplástica de polietileno de alta densidade para formar nanocompósitos especiais sob o aspecto térmico prioritariamente. Os nanopós de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram também previamente submetidos a uma etapa adicional de funcionalização com VTMS ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$) para comparação da melhoria ou não das propriedades de adesão em relação aos nanomateriais não funcionalizados. No caso específico utilizamos uma silanização para a obtenção de uma nanoestrutura que permita uma maior aderência e maior coesividade entre matrizes e nanocargas. Assim, nossa investigação com esses nanocompósitos primará exatamente por alcançar uma melhoria da propriedade de expansão térmica (redução de expansão térmica) sem que haja degradação das outras propriedades térmicas e mecânicas.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são materiais compósitos especiais, pois apresentam pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica [27], possuem diferentes estruturas, composições e propriedades [28]. São estruturados com no mínimo duas fases, apresentando uma fase dispersa e/ou fibrosa e a matriz. As nanoestruturas, que estão numa região intermediária entre as dimensões das moléculas e os sistemas microdimensionais [29]. Os materiais cerâmicos apresentam alguns problemas de aplicações sem soluções completas, um cenário que começou a mudar com o advento dos nanomateriais e suas conjugações. Dentre esses problemas destacam-se uma relativa baixa resistência mecânica para tensões trativas e à fratura e uma baixa resistência ao choque térmico.

Uma primeira tentativa de resolver ou amenizar tais problemas foi utilizando a incorporação de uma segunda fase como partículas, plaquetas, lâminas e fibras com dimensões micrométricas nas matrizes cerâmicas. Os resultados, contudo não foram tão satisfatórios e com isso foi necessário lançar mão de conceitos como nanomateriais e nanocompósitos, pois são baseados no controle das

microestruturas através da incorporação por dispersão de uma segunda fase nanométrica, sendo que essa dispersão pode ser intergranular ou intragranular quando em matrizes cerâmicas, esta última tem a intenção de gerar e corrigir deslocamentos durante os processamentos e resfriamentos, controlar as dimensões e formas da matriz cerâmica e as intergranulares são importantes no controle dos contornos de grão das estruturas cerâmicas óxidas (como exemplo, Al_2O_3 e MgO) e não óxidas (Si_3N_4 e SiC) por melhorarem as propriedades mecânicas em altas temperaturas [30]. As concepções de nanocompósitos cerâmicos podem variar e serem combinadas, por exemplo, os sistemas de materiais cerâmicos nanométricos dispersos em matrizes metálicas, lembrando que de uma forma geral os materiais poliméricos não apresentam altos pontos de fusão, inviabilizando suas aplicações em matrizes metálicas. Por fim tem-se os sistemas de nanocargas de materiais metálicos em matrizes cerâmicas, nesse tipo de nanocompósito a dispersão de nanopartículas metálicas em matrizes cerâmicas melhoram significativamente suas propriedades mecânicas e outras propriedades físicas.

De uma forma geral os nanocompósitos são classificados de acordo com os tipos de matrizes empregadas [29] como:

- 1) Nanocompósitos de matrizes cerâmicas.
- 2) Nanocompósitos de matrizes metálicas.
- 3) Nanocompósitos de matrizes poliméricas.

Os avanços da nanotecnologia, as muitas possibilidades de reunião dos nanomateriais orgânicos e inorgânicos e o aperfeiçoamento das técnicas de fabricação e caracterização proporcionaram a criação de nanocompósitos híbridos, ou seja, materiais que apresentam características orgânicas e inorgânicas. Suas matrizes podem ser cerâmicas, metálicas e poliméricas em conjunto, subconjuntos ou individualmente, assim como os seus reforçamentos. Logo podemos com estes novos avanços afirmar que a classificação acima pode ser expandida incluindo [31]:

- 4) Nanocompósitos híbridos.

Os nanocompósitos híbridos são materiais avançados que se diferenciam dos demais através dos mecanismos de interface entre as nanocargas e a matriz.

Normalmente envolvem uma terceira fase que é o agente que melhora a compatibilidade entre as mesmas por meio da interação das fases, em geral por ligações covalentes proporcionando alta compatibilidade. Como trabalharemos com materiais cerâmicos, faz-se necessário uma introdução mesmo que breve das nanocargas cerâmicas e nanocompósitos atualmente sendo pesquisados, posteriormente aprofundaremos outros detalhes específicos da nanocarga em desenvolvimento, suas propriedades e os nanocompósitos nas seções pertinentes. As principais nanocargas cerâmicas usadas atualmente são minerais, argilas, FeCl_3 , FeOCl , TiS_2 , MoS_2 , MoS_3 , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, V_6O_{13} , Cr_3O_8 , $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$, Grafites, e Grafites oxidados [28], entre outras.

Dentro do conceito de nanocompósitos já é possível encontrar pesquisas com poliamidas e hectorita organomodificadas através de intercalação por difusão em estudos de propriedades de barreira [32], resinas epoxídicas com nanoargilas organofílicas (Nanomer I.30E, "Montmorilonita"), em estudos de propriedades de barreira e fotodegradativas [33], polipropileno grafitizado com anidrido maleico e argila organofílica (Montmorilonita modificada), por extrusão assistida por água [34], poliestirenos com nanopartículas de Montmorilonita (cloisite 10A e 15A) e nanofil 15 (retardantes de chamas) com camadas de silicatos nanométricos, poli(etil-acrilatos) com Bentonita nanométrica, polímeros com acrilatos nanométricos [35], polietileno de alta densidade e nanocargas de CaCO_3 [36], silicatos [37], "Atapulgita" [38] que é um composto de silicato de alumínio-magnésio hidratado e por fim nanocompósitos resistentes aos desgastes mecânicos (nanopartículas de TiO_2 com matrizes epoxis e nanopartículas de Cu com matrizes de polioximetileno) [39].

2.1.1 CARGAS VERSUS NANOCARGAS

Cargas, obviamente englobando e ampliando o conceito para nanocargas, são materiais sólidos, em geral não solúveis, que são adicionados às matrizes para alterar suas propriedades físicas locais, globais e diminuir custos. De acordo com suas capacidades de reforço podem ser classificadas como:

- a) Cargas reforçantes ou ativas.
- b) Cargas de enchimento ou inertes.

As cargas reforçantes quando aplicadas em materiais compósitos poliméricos apresentam custo superior e maior resistência à tração. Já as cargas inertes combinadas com polímeros apresentam propriedades globais modificadas como maior estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, menor dependência das propriedades com a temperatura, maior rigidez, maior temperatura de distorção ao calor, maior dureza, maior densidade, acabamento superficial inferior, menor resistência à tração, menor fluência e menor custo [40].

Um fato inegável é que vem sendo comprovado por extensas pesquisas, é que com o advento dos nanomateriais surgiram novas condições e melhores possibilidades de interações entre as fases de um compósito, superando o conceito de utilização de cargas micrométricas e macrométricas em alguns aspectos, pois as interações passaram a ser realizadas em verdadeiros níveis moleculares, onde o relacionamento entre as fases e as interfases (interfaces nanocargas-matrizes ou uma terceira fase material adicionada) dita e domina as propriedades dessas regiões com reforços efetuados em níveis nanométricos. As nanocargas comparadas com as cargas convencionais podem apresentar propriedades intrínsecas que melhoram sua interação com a matriz devida suas superfícies específicas elevadas, proporcionando uma maior área de contato que se reflete numa maior tensão e energia superficial para ligação. As nanocargas possuem formas diferenciadas tanto sob o aspecto de dimensões quanto aos formatos. As nanocargas apresentam dimensões reais e relativas, sendo a razão de aspecto a grandeza relativa mais importante. Possuem dimensões 0-D ou 0-Dimensional, 1-D ou 1-Dimensional, 2-D ou 2-Dimensionais e as 3-D ou 3-Dimensionais que são representadas por materiais com volumes característicos definidos, como cubos e esferas. A Tabela 1 abaixo apresenta esquematicamente essas estruturas. Podemos em princípio rearranjar um grupo de nanomateriais de modo que haja a formação de uma estrutura mais complexa 2-D ou 3-D, como em nanocubos, nanoplacas, nanoarames, nanofitas, nanoflores, nanofolhas, nanopentes e nano-árvores de ZnO, SnO₂, In₂O₃, MgO, Al₂O₃, GaP [41].

Tabela 1 – Dimensões características de alguns materiais nanométricos.

Características	Dimensões	Materiais nanométricos
Nanocristais 1-D	Diâmetros de 1 a 10 nm	Metais, semicondutores e materiais magnéticos.
Nanopartículas 1-D	Diâmetros de 1 a 100 nm	Óxidos cerâmicos
Nanofios 1-D	Diâmetros de 1 a 100 nm	Metais, semicondutores, óxidos, sulfetos e nitretos
Materiais nanoporosos 1-D	Poros com diâmetros de 0,5 a 10 nm	Carbono, metais calcogênios
Nanotubos 1-D	Diâmetros de 1 a 100 nm	Carbono, zeólitos e fosfatos
Nanopartículas 2-D	De vários nm ² até µm ²	Metais, semicondutores e materiais magnéticos.
Superfícies e filmes 2-D	Espessuras de 1 a 1000 nm ²	Grande variedade de materiais
Estruturas nanométricas 3-D	Vários nm ³	Metais, semicondutores e materiais magnéticos.

Fonte: The chemistry of nanomaterials [42]

2.1.1.1 A INFLUÊNCIA DAS CARGAS E NANOCARGAS SOBRE AS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

Basicamente os fatores mais significativos que influenciam diretamente as propriedades termomecânicas dos compósitos e nanocompósitos são as propriedades dos componentes individuais, cargas e nanocargas, as propriedades das composições e matrizes, o grau de interação entre as fases, a razão de aspecto e presença de porosidades nas cargas e nanocargas, além do grau das misturas entre os componentes [40]. A idéia principal da utilização de cargas e nanocargas são a obtenção de propriedades intermediárias. Outro fato importante é que o grau de interação entre as fases pode ser avaliado qualitativamente pela tensão de escoamento e resistência mecânica do compósito ou nanocompósito, caso estas propriedades sejam superiores à da matriz pura, indicam que a mesma transferiu parte das tensões para a fase dispersa. A interface possui papel fundamental nesse processo de transferência de tensão, sendo uma boa adesão entre as fases primordial para boas propriedades termomecânicas. Sua eficiência é dependente diretamente das propriedades químicas das cargas e nanocargas, suas conformações moleculares e as constituições químicas das matrizes, pois essa

região interfacial é onde ocorre o contato entre os componentes, cargas, nanocargas, matrizes e aditivos. Essa região é responsável pela transferência das solicitações termomecânicas e essa interação entre os componentes depende de dois fatores basicamente: a) do grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e b) das forças coesivas (adesividade) na região. Uma forma de garantir boa molhabilidade e adesividade é feita através de um processo de compatibilização química entre cargas e nanocargas com as matrizes, sendo que a maior dificuldade no processo de compatibilização é combinar as diferentes características eficientemente. De uma forma geral as propriedades termomecânicas mais observadas nos compósitos e nanocompósitos são as propriedades de estabilidade térmica, expansão térmica, cristalinidade e temperaturas de transição de fases (vítrea, fusão e degradação) e amolecimento, propriedades mecânicas dinâmicas como os módulos de armazenamento E' , módulos de perda E'' e a energia perdida por ciclo de solicitação que é dissipada na forma de calor $\tan(\delta)$ e propriedades mecânicas como o limite de escoamento, módulo de Young, alongamento na ruptura [11] e outras propriedades relacionadas com essas propriedades básicas como a ductilidade, resiliência e a tenacidade.

2.1.1.2 MECANISMOS DE ADESÃO DAS CARGAS E NANOCARGAS

Com a revolução nanotecnológica estão sendo atingidas as nanoestruturas da matéria ($\leq 100\text{nm}$) e essas técnicas de miniaturização das estruturas encontram-se em pleno desenvolvimento, inclusive permitindo a manipulação e ajustagem das propriedades nos níveis submicroscópicos, moleculares ou quase atômicos, tais técnicas apresentam uma tendência clara de melhoria significativa da coesividade dos materiais e das cargas (nanocargas) através de seus mecanismos de adesão que são basicamente divididos em [40]:

Molhamento e adsorção → Depende das tensões superficiais dos componentes, que são afetadas e impossibilitadas de ocorrer pela presença excessiva de água nas superfícies das cargas (nanocargas), por exemplo, em cargas hidrofílicas, essas tensões superficiais são responsáveis também pela remoção de ar residual incluso, que influenciam os estados conformacionais e a cristalização, atuando inclusive como nucleantes heterogêneos.

Interdifusão → É a difusão das moléculas de uma fase para outra, sendo que a resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular, ou seja, barreiras físicas para a difusão das cargas (nanocargas).

Atração eletrostática → É a atração das superfícies por forças de ligação oriundas de cargas elétricas opostas, onde a resistência da ligação depende da densidade das cargas elétricas, esse mecanismo de atuação depende fortemente das características eletrônicas dos materiais formadores dos reforços e das matrizes.

Ligação química → É a adesão mais eficiente, geralmente utilizam-se agentes acopladores nas superfícies das cargas, pontes entre a matriz e as cargas através de uma dupla funcionalidade adesiva, onde a resistência da adesão depende do número e dos tipos de ligações químicas atuantes, é sem dúvida o melhor mecanismo de adesão entre cargas (nanocargas) e as matrizes.

Adesão mecânica → É a adesão que ocorre pela distribuição da fase matriz nos entalhes, rugosidades, cavidades, cantos vivos e irregularidades das cargas (nanocargas), este tipo de ligação possui uma tendência de ser baixa, a menos que haja grande número de ângulos de reentrâncias nas superfícies dos materiais.

2.1.1.3 PROCESSOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DE CARGAS E NANOCARGAS

Considerando-se que ocorre uma falta de afinidade inerente entre os polímeros (natureza orgânica) e as cargas e nanocargas (natureza inorgânica), faz-se necessário preparar as superfícies dos materiais, matrizes e cargas (nanocargas), modificando estas com agentes de acoplamento que alteram sua energia superficial para permitir um molhamento mais eficiente e uma redução da energia superficial específica, promovendo um melhor contato e criando possibilidades de ligações com as fases, além de facilitar as ligações pelos mecanismos difusionais e mecânicos nas reentrâncias dos materiais. A funcionalização é uma destas técnicas aplicadas para melhorar essa coesão entre os diferentes materiais. É um conceito geral que prevê um tratamento superficial para tornar um material mais funcional, conferindo melhores características físicas e químicas.

Modernamente essas técnicas de tratamento superficiais recebem nomes específicos dependendo dos agentes acopladores utilizados, tal como a silanização, que nada mais é do que utilizar a classe dos silanos para a funcionalização das

superfícies das cargas (nanocargas) ou matrizes. Existem outras técnicas como o uso de partículas funcionalizadas com poliisocianatos [43], agentes de funcionalização contendo boro [44], agentes halogenantes e dienófilos para elastômeros [45] e polímeros funcionalizados com terminações -NH-NR₁R₂, onde R₁ e R₂ são grupos independentes de alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila e alquinila ou grupos juntos de alquilenos, alquinileno, cicloalquilenos, cicloalquinileno ou arileno [46].

- A Funcionalização por silanos

O objetivo da funcionalização é a formação de uma ligação covalente entre o agente acoplador e o substrato [40]. No caso em estudo uma melhoria das superfícies específicas das cargas (nanocargas). O uso dos silanos deve-se ao fato de serem agentes acopladores ou grupos funcionais com parte da sua estrutura inorgânica que se une a carga e parte da sua estrutura orgânica que reage com a matriz, melhorando a compatibilidade entre as superfícies hidrofílicas das cargas e hidrofóbicas da matriz. Em geral dependem de 4 grupos funcionais, os grupos hidrolizáveis, os grupos reativos, os grupos formadores das cadeias de alquil e os grupos com a presença do átomo de Silício, abaixo na Figura 1 são mostrados cada grupo das moléculas de Silanos.

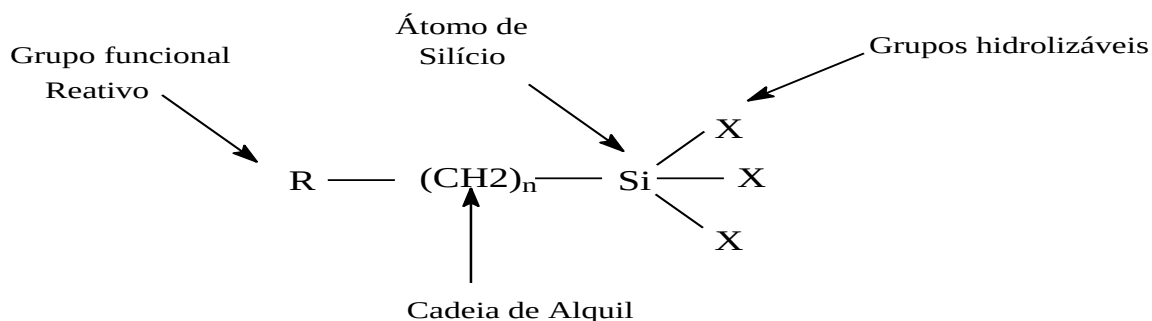


Figura 1 – Grupos funcionais do silano

Na Figura 2 abaixo é representado o mecanismo de atuação dos silanos onde o grupo Y é um organo-funcional e o grupo X é um sílico-funcional que sofre reações hidrolíticas formando -OH que por sua vez reagem com as hidroxilas superficiais das cargas. As cargas e os silanos devem possuir capacidade de serem hidrolizáveis, pois na ausência de -OH ocorrerão reações de polimerização do silano, tornando-o inativo para acoplamentos [40].

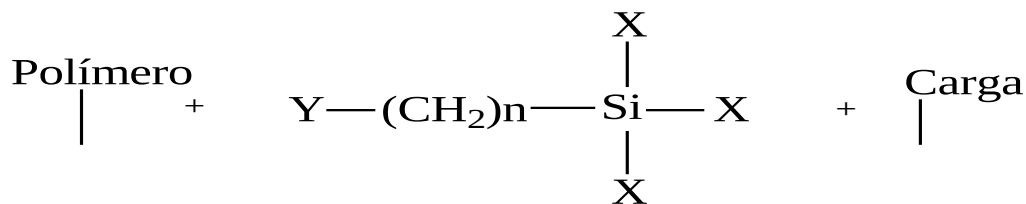


Figura 2 – Esquema de ligação do silano

Existem alguns fatores que influenciam diretamente a utilização e eficiência dos agentes acopladores silanos, influenciam as forças adesivas entre o agente silano e a carga, dentre eles destacam-se:

- Grupo sílico-funcional: Afeta as características de molhamento da carga e velocidade de reação.
- Grupo organo-funcional: Define o tipo de união carga-polímero, podendo ser por ligação química, interação polar, molhamento ou a formação de um retículo polimérico interpenetrante.
- Aditivos: Como solvente, catalisadores, etc.
- Secagem: A secagem após o tratamento é utilizada para remover o excesso de água e completar as reações funcionais.
- Natureza da carga: A reatividade da carga ao grupo silano depende de suas características superficiais, variando de altamente reativa (como vidro e sílica) até pouco reativa (como carbonato de cálcio e fumo).
- Outras razões para a utilização de silanos: Melhoram as propriedades adesivas entre o polímero e os outros tipos de superfícies presentes e podem conferir um mecanismo de cura adicional.

Dentre alguns trabalhos que utilizaram silanos como agentes acopladores ou agentes de funcionalização, destacam-se os de Oréfica e Brennan [47] onde foram estudados os mecanismos de adesão e influência dos silanos em Polissulfona. O trabalho de Santos et al. [48] que investigou a funcionalização de compósitos de polipropileno com fibras curtas de coco com vinilsilanos e anidrido maleico, onde o viniltriétoxissilano demonstrou o melhor resultado. Outro trabalho que utilizou o viniltriétoxissilano como agente acoplador foi realizado por Nachtigall et al. [49] onde foram estudados os efeitos do viniltriétoxissilano na funcionalização de polipropileno. O trabalho de Pessanha et al. [50] que investigou os mecanismos de atuação e

formação das cadeias cruzadas criadas a partir do VTMS como agente acoplador do polietileno de baixa densidade, segundo os autores suas formações foram influenciadas pelas condições de processamento e sistemas reacionais. Neste trabalho foi demonstrado que os silanos do tipo VTMS criaram ligações cruzadas no polietileno, aumentando a estabilidade térmica e levando a uma redução significativa no grau de cristalinidade, e às temperaturas de fusão e de cristalização. O trabalho de Oliveira [51] onde as condições de processamento foram otimizadas para garantir ao polietileno de alta densidade (PEAD) modificado quimicamente por adição de VTMS com teor de 3 e 4% melhores propriedades mecânicas que foram confirmadas através de ensaios mecânicos de tração e fluência. Além disso, deve-se mencionar o trabalho de Aizan e Rahman [52] sobre a funcionalização do polietileno de alta densidade com o silano VTMS para aplicações em tanques de combustíveis automobilísticos. Por fim o trabalho de Lu et al. [53] que relata a preparação de nanocompósitos com nanocargas de Montmorilonita modificada organicamente e polietileno linear de baixa densidade funcionalizado com VTMS através do processo de extrusão reativa em temperaturas de 160 a 200°.

2.1.1.3.1 MECANISMOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS

A funcionalização pode ocorrer na verdade entre as nanocargas e os silanos quando da presença de hidroxilas -OH formadas através dos mecanismos de hidrólise e da policondensação do silano. O fenômeno de funcionalização pode ocorrer através das hidroxilas formadas com os oxigênios das nanocargas e o hidrogênio de uma solução aquosa, como o solvente universal, no caso em desenvolvimento entre o VTMS $C_5H_{12}O_3Si$ adicionado ao solvente universal H_2O e as nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ que apresentam oxigênio.

Como visto na Figura 2 acima as representações do acoplamento de silanos são simplificadas com apenas monocamadas numa ponte covalente entre a nanocarga e o polímero. Na prática essa ligação é mais complexa e apresentam poliligações, multicamadas que interagem de maneiras diversas com a matriz polimérica. Pluedemann [54] descreveu dois mecanismos dessas poliligações para as matrizes termoplásticas quando do uso de silanos para acoplamentos com as superfícies das nanocargas, a interdifusão e redes interpenetrantes. Rabello [40] descreveu outros mecanismos de adesão entre as cargas e matrizes, inclusive as

mesmas descritas por Pluedemann, ver seção 2.1.1.2 acima. Na concepção de Pluedemann a interdifusão é baseada na utilização de silanos que apresentam alta compatibilidade e as redes ou retículos interpenetrantes estão associadas a uma não solubilidade preferencial entre o silano e o polímero, em ambos os casos são poliligações não dependentes diretamente de reações químicas entre as partes coligantes, salientando que os mecanismos de redes ou retículos interpenetrantes não necessariamente precisam envolver cruzamentos entre silanos e a matriz polimérica [55]. Quando observamos apenas as ligações dos silanos às nanocargas e não as ligações dos silanos às matrizes, dois processos fundamentais ocorrem com os silanos empregando o VTMS e as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, primeiramente reações de hidrólise entre o VTMS e as moléculas de água da solução aquosa, seguido de reações entre o VTMS, as moléculas de água e as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ durante o processo de condensação.

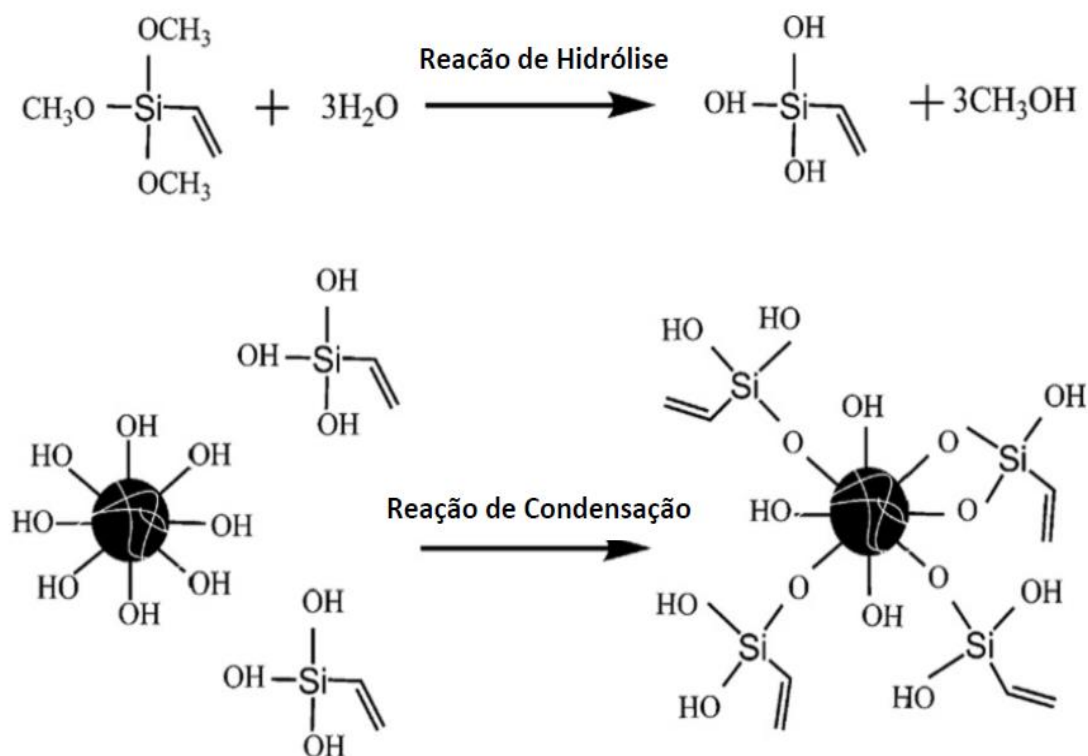


Figura 3 – Reações de Hidrólise e Condensação do silano

2.2 POLIETILENO COMO MATRIZ DE (NANO)COMPÓSITOS

O polietileno é um polímero semicristalino cujo comportamento é dependente das fases amorfa e cristalina. Possui lamelas planares com cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em Zig-Zag entre 5 e 15 nm, é importante frisar neste ponto esta última descrição das cadeias em zig-zag de ordem nanométrica, pois nosso interesse primordial é a aplicação de nanocargas também de ordem nanométrica. Os polietilenos de uma forma geral são inertes aos produtos químicos comuns e não são tóxicos, inclusive são utilizados até em contatos com produtos alimentícios e farmacêuticos. Outro fato incontroverso é que as poliolefinas como o polietileno e o polipropileno são alguns dos polímeros mais utilizados comercialmente e tais materiais ganharam um impulso tecnológico ainda mais forte com o advento dos nanocompósitos, com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de cargas e nanocargas orgânicas / inorgânicas para reduzir custos, melhorar propriedades mecânicas e térmicas [56]. O polietileno, por exemplo, tem sido pesquisado e utilizado como matriz de compósitos / nanocompósitos com cargas e nanocargas de materiais cerâmicos [57,58], com materiais híbridos de nanotubos de carbono e alumina [59], com fibras sisal [60], em materiais compósitos expostos a induções térmicas [61], em compósitos poliblendados de náilon 6 e PEAD com e sem compatibilizantes [62], em biocompósitos de hidroxiapatita e PEAD [63], com fibra de vidro e carbonato de cálcio [64] e compósitos de silicone [65]. Assim, o polietileno é sem dúvida um dos polímeros mais difundidos em artigos científicos de compósitos e nanocompósitos, principalmente de nanocompósitos com materiais cerâmicos, como as argilas [11].

Logo a eleição para a matriz do nanocompósito em desenvolvimento como sendo o polietileno de alta densidade, fundamenta-se primeiramente nas propriedades mecânicas e térmicas de desempenho exigidas para o nanocompósito quando estiver numa aplicação específica e que deverão ser selecionadas muito criteriosamente. Posteriormente nas experiências passadas bem sucedidas, como foi sucintamente descrito acima, na perspectiva de demanda comercial mundial e do mercado brasileiro que ganhou novo perfil em volume e qualidade na área de termoplásticos [11], na perspectiva de demanda em nanocompósitos [56], sendo inclusive um material que vem sendo aplicado conjuntamente com nanocargas em pedidos de patente, como no caso do NC9000 [39]. Por fim a utilização do PEAD

como matriz servirá como uma primeira aproximação, como um material de teste, um lote piloto para matrizes termoplásticas com a aplicação das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ antes de aplicar recursos maiores na estruturação do nanocompósito se necessário.

O polietileno é um material bastante difundido como constituinte dos materiais compósitos e nanocompósitos e de uma maneira geral seu uso enquanto matriz é bem diversificada e abrange a utilização com uma série de materiais e compostos para reforçamentos, sendo inclusive o próprio polietileno utilizado como reforçamento. Na década de 80, por exemplo, já eram investigadas suas aplicações como compósitos. No trabalho de Kim et al. [66] foram investigadas as propriedades de transporte elétrico, na verdade a condutividade do compósito de magnetita-polietileno de alta densidade foi medida no intervalo de temperaturas de 80-300K, enquanto no de Marais e Feillard [67] foram estudadas a fabricação e a caracterização mecânica de compósitos com fibras de polietileno em matrizes de polietileno. No trabalho de Peijs et al. [68] a preocupação começou a ser as interfaces do compósito de polietileno, sendo estudada a influência das interfaces e da anisotropia das fibras de polietileno de alto desempenho em matrizes de epóxi. No trabalho de Stern et al. [69] os estudos foram focados nas camadas de formação de transcristalinidade (cristalização com crescimento preferencial das lamelas da matriz em direção as cargas) em um microcompósito polimérico baseado em polietileno em diversas condições de processamento.

2.2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD

Baseados nessa perspectiva inicial de aplicações faz-se necessário buscar um melhor entendimento das propriedades e estruturas do polietileno de alta densidade, primeiramente identificando a divisão clássica e moderna dos polietilenos e depois analisando especificamente o PEAD. A classificação dos polietilenos podem ser descritas segundo suas densidades e no tipo de processo de fabricação que já está em desuso, ou segundo o consenso moderno em polietilenos ramificados e lineares [70]. Os tipos de polietilenos são descritos de acordo com as condições reacionais (P, V, T, reagentes, etc) e os sistemas catalíticos empregados nas polimerizações. Podemos obter polietilenos com diversos comprimentos e ramificações das redes etilênicas, configurando regiões espaciais mais densas ou

menos densas de cadeias em função de sua distribuição, assim podemos ter polietilenos de baixa densidade (densidades de $0,912\text{-}0,925\text{ g/cm}^3$ (D792), processados com pressões de 1000 a 3000 atm, temperaturas de 100 a 300°C, iniciadores de peróxidos orgânicos, oxigênio e outros), polietilenos de alta densidade (densidades de $0,941\text{-}0,965\text{ g/cm}^3$ (D53479), processados com pressões de 10 a 15 atm, temperaturas de 20 a 80°C e catalisadores Ziegler-Natta). polietilenos lineares de baixa densidade que apresentam ramificações curtas (densidades de $0,92\text{-}0,94\text{ g/cm}^3$ (D53479), processados, por exemplo, com catalisadores de metais de transição, em pressão de 145 MPa e temperatura de 200°C), polietilenos de ultra baixa densidade (densidade $0,865\text{ g/cm}^3$) e polietilenos de ultra-alta massa molar (densidades de $0,928\text{-}0,941\text{ g/cm}^3$ (D53479), processados com pressões de 1 atm a 30 kgf/cm^2 , temperaturas de até 200°C) [70].

2.2.1.1 ESTRUTURA E CRISTALINIDADE DO PEAD

O polietileno de alta densidade possui suas cadeias dobradas e os segmentos entre as dobras com cerca de 100 átomos de carbono na zona cristalina ligados às zonas amorfas. Sua alta linearidade faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. Suas forças intermoleculares agem mais intensamente, promovendo uma maior cristalinidade, elevando seus pontos de fusão a altas temperaturas comparativamente entre eles. As propriedades mecânicas do PEAD sofrem forte influência da sua massa molar, das ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias [70]. Abaixo na Figura 3 é apresentado um filamento de uma cadeia linear de polietileno.

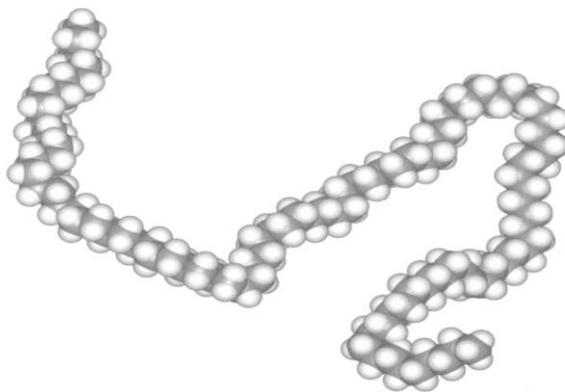


Figura 4 – Um filamento de uma cadeia linear de polietileno [71].

O aumento de ramificações no PEAD reduz a cristalinidade e aumenta as variações das propriedades mecânicas, causando um alongamento na ruptura e a redução da resistência à tração, aumentando a ductilidade. As orientações das cadeias também exercem forte influência, pois aumentam o empacotamento e a rigidez.

2.2.1.2 PROPRIEDADES TERMOMECAÑICAS DO PEAD

Algumas características e propriedades normatizadas do PEAD estão reunidas abaixo na tabela 2 como um guia de propriedades de interesse do polietileno de alta densidade.

Tabela 2 – Principais características do Polietileno de alta densidade - PEAD

Polietileno de Alta Densidade – PEAD		
Propriedade	Característica	PEAD
Tipo de polimerização	Coordenação	-
Pressão de polimerização, atm	Baixa	1-30
Temperatura reacional, °C	Baixa	50-100
Tipo de cadeia	Linear	-
Cristalinidade, %	Alta	Até 95
Temperatura de fusão cristalina, Tm °C	Alta	130 – 135
Propriedades segundo as entidades normativas DIN e ASTM		
Teste DIN / ASTM	Propriedades Físicas	
D(53479)	Densidade (g/cm ³)	0,941 - 0,965
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura - %	<0,01
	Mecânicas	
D(53455)	Resistência à tração (MPa)	20,59 - 37,27
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	8,33
D(53452)	Módulo de flexão (Mpa)	686,47 – 1471
D785(ASTM)	Dureza Rockwell R	65
	Térmicas	
D(52612)	Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s .cm ² .°C/cm)	11,0 – 12,4
D(52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	14
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C)	45 – 55

Além das características normatizadas acima, o polietileno de alta densidade apresenta as seguintes propriedades de desempenho [73], ver tabela 3.

Tabela 3 – Outras propriedades indicativas do desempenho do PEAD

Polietileno de Alta Densidade – PEAD		
Propriedade	Unidade	PEAD
Microdureza Shore tipo D	-	66-73
Impacto IZOD	ft-lb/in	0.4-4.0
Calor de fusão	cal/g	38-53
Resistência à abrasão (areia 180)	mm ³ /cm ²	6,73
Coeficiente de atrito	-	0,23
Resistividade elétrica volumétrica	Ohm-cm , 50% de unidade, 23°C	> 10 ¹⁶
Constante dielétrica (a 1 MHz)	m/s	2.3-2.35
Fator de dissipação elétrica (a 1 MHz)		>0.0005
Velocidade do som (273K)		1600

2.2.1.3 ALGUMAS APLICAÇÕES DO PEAD

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria, abrangendo o processo de moldagem por sopro, injeção e extrusão com aplicações em tanques, tambores de 60 a 250 litros, frascos, embalagens para detergentes, defensivos agrícolas e tanques para fluido de freio, banheiras infantis, brinquedos, isolamentos de fios telefônicos, revestimentos de tubulações metálicas, tubos para rede de saneamento e distribuição de gás, emissários sanitários e químicos, entre outros. Existem indústrias brasileiras buscando aplicações mais específicas do PEAD, como em tanques de combustíveis, contêineres de 1000 litros e tampas roscadas [70]. Outras aplicações que vem crescendo com relação ao polietileno de alta densidade são na construção civil, em elementos estruturais. No passado os polímeros eram usados na construção civil em elementos não estruturais como em tubulações para água, telhas plásticas, calhas e outras, contudo as aplicações em elementos estruturais são vertentes mais modernas e vem ganhando espaço. No trabalho de Candian e Dias [74] o polietileno de alta densidade reciclado foi analisado como um potencial material para aplicações estruturais. Foram investigadas propriedades térmicas e mecânicas do material e a conclusão foi de que o PEAD poderia ser utilizado como material estrutural desde que houvesse uma maneira de melhorar sua rigidez, que se mostrou inferior a rigidez dos materiais de construção clássicos.

Algumas das propriedades do PEAD foram comparadas ao PEAD virgem e a alguns outros materiais, como o concreto, madeira, aço, acrílicos e outros. Tal análise serviu como base para a aceitação do PEAD como material capaz de trabalhar em elementos estruturais.

2.3 MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA (TERMOMIÓTICOS)

Os materiais mudam suas formas quando da mudança de suas temperaturas de trabalho. Normalmente as dimensões aumentam devido às suas expansões térmicas positivas. Essas mudanças podem levá-los a apresentar níveis de tensões térmicas consideráveis, conduzindo-os até mesmo a um colapso em casos extremos. Por outro lado, o fenômeno oposto é evidenciado através de uma contração, uma expansão térmica negativa durante um aumento de temperatura e a explicação mais plausível para este fenômeno fundamenta-se nas vibrações transversais dos oxigênios na ligação M-O-M ou outros íons com coordenação 2 presentes nestes materiais [2], pois preponderam e facilitam a abertura das estruturas aos movimentos. Isso ocorre em alguns óxidos que formam uma rede de poliedros (tetraedros e/ou octaedros) unidos pelos vértices, onde o oxigênio fica localizado nos vértices, formando ligações M-O-M, metal-oxigênio-metal.

Estudos e desenvolvimentos de materiais com coeficientes de expansão térmica negativa podem ser encontrados em publicações de diversos autores, tais como nos trabalhos sobre $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ [75], nanovaretas de ZrW_2O_8 [76], o Zeólito HZSM-5 [77], $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ [78], a solução sólida de $\text{Y}_x\text{Nd}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-1.0$, $1.6-2.0$) [79], CuAlO_2 , CuInO_2 , CuLaO_2 , 2H CuScO_2 , CuScO_2 e AgInO_2 [80], a solução sólida $\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{W}_2\text{MoO}_{8-x/2}$ ($x=0-0.05$) [81], a solução sólida $\text{Zr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-y}$ ($x = 0.02$, 0.04) [82], aluminossilicatos de Lítio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [83] e o composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.0-0.1$) [84].

A expansão térmica dos materiais apresenta-se de duas formas características, a intrínseca em escala atômica e a extrínseca oriunda de mecanismos de mudanças microestruturais durante eventos de aumento de temperaturas. Além disso, a vertente intrínseca pode variar ou não de acordo com os eixos de suas células unitárias, ou seja, pode ser isotrópica (mesma expansão para todos os eixos) ou anisotrópica (expansão diferente em cada um dos eixos) [85]. Assim é necessário conhecermos mesmo que sucintamente as relações

termodinâmicas associadas com coeficiente de expansão térmica. O coeficiente de expansão térmica é expresso através da variação do comprimento ($\partial\ell$) desse material em uma direção qualquer ℓ durante uma variação de temperatura ∂T em condições de pressão constante ($P = \text{cte}$) e o comprimento inicial ℓ_o desse material na mesma direção antes de sua ativação térmica.

$$\alpha_\ell = \frac{1}{\ell_o} \left(\frac{\partial\ell}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Onde ℓ pode ser uma das direções cristalográficas a, b ou c , resultando respectivamente em α_a, α_b e α_c .

Para materiais anisotrópicos existe um tensor de expansões/contrações térmicas dado por:

$$\alpha_V = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Materiais ortotrópicos apresentam a seguinte relação:

$$\alpha_V = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} \quad (3)$$

Uma relação importante para materiais simétricos isotrópicos é $\alpha_V = 3 \times \alpha_a$ ou $\alpha_a = \alpha_V / 3$, já para α_V :

$$\alpha_V = \frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Essa equação pode ser reescrita com as seguintes relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

Também é possível expressar o coeficiente de expansão térmica através de uma compressibilidade isotérmica enquanto ocorre variação da entropia do sistema, ou seja:

$$\alpha_V = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (6)$$

Onde que S é a entropia do sistema e χ_T é a compressibilidade isotérmica do volume, sendo $\chi_T = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, ou seja, para o coeficiente de expansão térmica temos:

$$\alpha_V = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (7)$$

Ou também:

$$\alpha_V = -\frac{1}{V_o} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

O sinal da parcela $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ da 1ª expressão acima determina o sinal do coeficiente de expansão térmica, ou seja, se for negativo α_V será negativo e se for positivo α_V será positivo, a entropia dos materiais decresce com um aumento de compressão para materiais com expansão térmica positiva, ou seja, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ é negativo resultando em α_V positivo, ver a segunda expressão acima, contudo para materiais com expansão térmica negativa a entropia aumenta enquanto o volume é reduzido pela compressão. Nesse caso, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ é positivo resultando em α_V negativo.

É possível relacionar a expansão térmica dos materiais com os fônons, que são quantum de vibrações do retículo cristalino, estados de oscilação da rede cristalina oriundos de um mesmo modo de vibração atômica que se manifesta com propagação longitudinal ou transversal, ver Figura 5 abaixo.

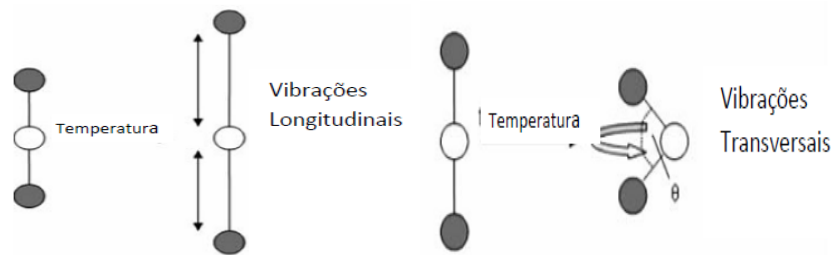


Figura 5 – Modos de vibrações de átomos ligados [86]

Para classificar essas expansões térmicas dos materiais devemos observar seus níveis, suas grandezas e módulos para cada tipo de material.

Rustum, Agrawal e Mckinstry [87], por exemplo, classificaram os materiais cerâmicos através dos seus coeficientes de expansão térmica e dividiram essa classificação em níveis ou em 3 grupos representativos de seus comportamentos.

1º - Grupos de Altas Expansões Térmicas $\rightarrow \alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

2º - Grupos de Expansões Intermediárias $\rightarrow 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

3º - Grupos de Baixas Expansões Térmicas $\rightarrow 0 \leq \alpha \leq 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Além disso, estes autores salientaram que teoricamente a expansão ou contração apresentam os mesmos efeitos no desempenho dos materiais, mas a contração é um fenômeno com maior dificuldade de controle, acabando por ser considerada inadvertidamente uma anomalia. Os materiais com expansão térmica negativa foram na ocasião incluídos pelos autores no terceiro grupo e em suas concepções eram dependentes das magnitudes e valores absolutos de α , assim eles foram considerados materiais com baixas expansões térmicas. Vale salientar que os mecanismos da expansão térmica negativa ainda não eram e não são totalmente compreendidos, pois podem vir de vários mecanismos dinâmicos, termodinâmicos e diferenças estruturais sendo os principais:

- a) Modelo de vibração transversal da rede cristalina.
- b) Modelo dos modos rígidos ou de unidades rígidas.
- c) Magnetoestricção.

Muitos dos registros bibliográficos de expansão térmica negativa ainda não se encontram plenamente consolidados. Na verdade estão em fase de pesquisa, sobretudo quanto à estabilização do fenômeno que ainda é um fato importante a ser considerado quando da possibilidade de suas aplicações. A ciência envolvida com o fenômeno é ainda considerada uma inovação e merece muita atenção pela comunidade científica, principalmente sob as bases experimentais para estabilização do fenômeno e seu aproveitamento eficientemente. Alguns autores realizaram pesquisas com dilatométrica e difração de raios-X para determinação dos coeficientes de expansão térmica negativa de alguns materiais, tais como alguns dos compostos listados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Coeficientes de expansão térmica negativos de alguns compostos

Compostos	Expansão Térmica Negativa	Método	Referência
$Y_2Mo_3O_{12}$	$-1,26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Difração de raios-X	[15]
$In_2Mo_3O_{12}$	$-1,85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Difração de raios-X	[23]
$Th_2O(PO_4)_2$	$-1,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Difração de raios-X	[88]
$U_2O(PO_4)_2$	$-1,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Difração de raios-X	[88]
$Al_2W_3O_{12}$	$-3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$Sc_2W_3O_{12}$	$-11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$ScAlW_3O_{12}$	$-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$ScGaW_3O_{12}$	$-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$ScInW_3O_{12}$	$-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$Al_{1,8}In_{0,2}W_3O_{12}$	$-1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$YAlW_3O_{12}$	$-5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$Zr_2WP_2O_{12}$	$-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$Zr_2MoP_2O_{12}$	$-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$Hf_2MoP_2O_{12}$	$-4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[13]
$ZrMo_2O_8$	$-11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Difração de raios-X	[19]
$Sc_2Mo_3O_{12}$	$-6,30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[89]
$Yb_2Mo_3O_{12}$	$-6,04 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[89]
$Er_2Mo_3O_{12}$	$-7,56 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[89]
$Lu_2Mo_3O_{12}$	$-6,02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[89]
$Fe_2Mo_3O_{12}$	$-14,82 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[24]
$Cr_2Mo_3O_{12}$	$-9,39 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[24]
$Al_2Mo_3O_{12}$	$-2,83 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[24]
Ag_2O	$-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[90]
Cu_2O	$-2,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[90]
$Tb_2Fe_{16}Cr$	$-5,28 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Difração de raios-X	[16]
$Bi_{0,95}La_{0,05}NiO_3$	$-137 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Difração de raios-X	[91]
$Bi_{0,95}La_{0,05}NiO_3$	$-82 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	Dilatômetro	[91]

2.3.1 FAMÍLIAS DE MATERIAIS CERÂMICOS COM EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA

Os materiais que apresentam expansões térmicas muito baixas ou negativas podem ser reunidos em famílias que apresentam características semelhantes, como o modo das ligações de seus elementos estruturantes, geralmente estruturas octaédricas e tetraédricas, AO_6 e MO_4 . Em geral os octaédros estão interligados com os tetraedros e possuem o aspecto da Figura 6 abaixo.

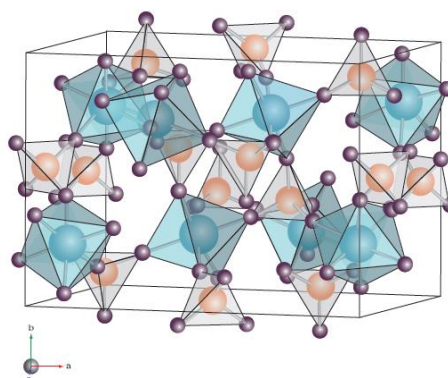


Figura 6 – Octaedros de AO_6 e tetraedros de MO_4 combinados. [92]

Enquadram-se neste tipo de material algumas famílias de óxidos, entre outros. Logo os materiais com expansão térmica baixa ou negativa podem ser simplifiadamente classificados como:

1) Óxidos metálicos

a) Família AM_2O_8

Onde A é um cátion de valência 4+ e M é o W^{6+} ou Mo^{6+} . Um exemplo desse composto ZrW_2O_8 , foi estudado por Evans [93]. Vários compostos adotam esta mesma estrutura cúbica. Outra característica estrutural importante das fases AM_2O_8 que possui grande contribuição para a expansão térmica negativa é a rigidez de seus poliedros, ou seja, ausência de distorções internas, assim, o octaedro (AO_6) e tetraedros (MO_4) podem ser tratados como unidades essencialmente rígidas.

b) Família AM_2O_7

Onde A é um cátion tetravalente e M é o V, P e As. Quatro exemplos dessa família foram estudados por White [94], os compostos ZrP_2O_7 , ZrV_2O_7 , CeP_2O_7 e o PbP_2O_7 . White observou a expansão térmica negativa do composto CeP_2O_7 por difração de raios-x na faixa de temperatura 445-805°C (718,15 -1078,15K) com o

valor de $\alpha = -1.6 \text{ ppm/K}$ ($-1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). De uma forma geral esta família apresenta expansão térmica negativa somente em altas temperaturas, $\sim 1075 \text{ K}$, já em temperaturas ambiente apresentam coeficientes de expansão térmica positivos.

c) Família AMO_5

Onde A é um cátion de Nb, Ta, Mo ou V e M pode ser P, V, As, P, S, Mo, de maneira geral duas combinações de cátions são possíveis, 2 cátions de 5+ ou um cátion de 4+ e outro de 6+. Os estudos térmicos através da expansão térmica tem se concentrado no composto $\text{A}^{+5}\text{M}^{+5}\text{O}_5$, os estudos dessa família levam em conta que esses materiais possuem estruturas interconectadas entre octaedros $\text{AO}_{6/2}$ e tetraedros $\text{MO}_{4/2}$. Em geral esta família apresenta expansão térmica negativa somente em altas temperaturas. Amos, Yokochi e Sleight [95] observaram a expansão térmica negativa ($-1,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) para o composto NbOPO_4 em uma única direção cristalográfica "a" e para temperaturas acima de 200°C ($\sim 473,15 \text{ K}$).

d) Família $\text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$

Um exemplo dessa família seria o composto $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, a família $\text{A}_2\text{M}_4\text{O}_{15}$ com fase monoclinica apresentando coeficiente de expansão térmica negativa ainda é controversa porque a conclusão veio de um estudo dilatométrico de dois compostos, $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, e $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, no intervalo de temperatura de $25\text{-}110^\circ\text{C}$ e $25\text{-}170^\circ\text{C}$ respectivamente [96]. Outros compostos como o $\text{Ho}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ e o $\text{Tm}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ não apresentaram expansão térmica negativa. Foi sugerido que terras-raras a partir de Tb a Lu, bem como molibdatos ($\text{A}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$) são capazes de cristalizar-se na fase monoclinica. Contrastante com as outras famílias é que a conectividade entre poliedros não é exclusivamente através de vértices, mas também através de arestas, tendo três poliedros diferentes nesta estrutura, AO_7 (prisma trigonal), Mo_1O_5 (bipirâmide trigonal) e Mo_2O_4 (tetraedro). Mais estudos são necessários para estabelecer inequívocas as propriedades de expansão térmica desta família, inclusive no trabalho de Peng, Xiao e Tao [97] é levantada uma hipótese de que pode ter ocorrido microtrincas induzidas gerando a expansão térmica negativa observada no trabalho [96] para os compostos $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, e $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. Além disso, as expansões térmicas experimentais observadas para uma série de composições para a solução sólida de $\text{Er}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Y}$ e Dy) não apresentaram comportamento negativo.

2) Perovskitas e anti-Perovskitas

A Perovskita pode ser representada por várias formulações, tal como CaTiO_3 e a Perovskita ferrosa $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.3$ a 0.6) com $\alpha_v = -3.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para $x=0.6$ [98], a anti-Perovskita pode ser representada por Mn_3AN ($A = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ga}$), atribui-se a expansão térmica negativa nestes sistemas ao deslocamento de uma polarização espontânea que resulta de uma transição de fase induzida por transferência de carga associadas com regiões intermetálicas, embora a transição seja de primeira ordem, a adição de heterogeneidades ou substituições químicas amplia a largura de variação térmica e de volume que a acompanha, que conduz a uma grande expansão térmica negativa, recentemente, a Perovskita ferrosa $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, apresentou uma grande expansão térmica negativa $\alpha_t = -2.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (200 a 230 K) num estudo experimental [99].

3) Zeólitos e Aluminofosfatos

Os zeólitos são materiais microporosos de aluminossilicatos, podem apresentar expansão térmica negativa, embora a magnitude e a temperatura variem muito. As estruturas apresentam alternâncias, cantos compartilhados de SiO_4 com tetraedros de AlO_4 no caso de zeólitos de aluminossilicatos, ou AlO_4 com tetraedros de PO_4 para os aluminofosfatos, os mecanismos para expansão térmica negativa destes materiais não são completamente compreendidos, nem são necessariamente os mesmos para todos os zeólitos, um exemplo dessa família seria o zeólito de Faujasita silicosa que apresentou a expansão térmica $\alpha_v = -1.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para o intervalo de temperatura de 25 a 573K [100].

4) Outras famílias

Outros famílias e materiais que apresentam expansão térmica negativa em determinadas faixas de temperatura são os cianetos metálicos, Korkov e Leznoff [101] observaram a expansão térmica negativa do composto $\text{HgCN}(\text{NO}_3)$ para uma direção cristalográfica $a_c = -23(1) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, clatratos ($\text{ZnPt}(\text{CN})_6$), materiais metalo-orgânicos ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,4-benzenedicarboxylate})_3$), sódios super-iônicos condutores ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) e Silicatos de Lítio e alumínio $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

2.3.1.1 FAMÍLIA $A_2M_3O_{12}$ E SEUS MECANISMOS DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA

Existem várias estruturas cristalinas diferentes para os compostos da fórmula $A_2M_3O_{12}$, no entanto somente as fases em que A é uma terra rara de pequeno raio iônico (de Ho a Lu, raio iônico 0,90-0,87 Å), ou outro metal trivalente (como o Al, com raio iônico 0,80-0,54 Å) é que assumem estruturas ortorrômbicas ou monoclinicas.

Alguns exemplos dessa família começaram a ser descritos ainda na década de 60. Nassau, Levinstein e Loiacono [102] realizaram um estudo bem detalhado das temperaturas de fusão, temperaturas de transição e estruturas cristalográficas e suas fases de uma série de compostos da família $A_2M_3O_{12}$, dentre eles o $Al_2Mo_3O_{12}$. Este trabalho é um marco do estudo da família $A_2M_3O_{12}$ uma vez que criou um delineamento de possibilidades de estudos, contudo como se trata de um trabalho da década de 60, possivelmente os materiais estudados necessitam de uma total reavaliação, muitas delas já em andamento. Como exemplo o trabalho de Evans e Mary [103] onde foram reavaliadas as estruturas e a expansão térmica do composto $Sc_2Mo_3O_{12}$. No de Foster, Yokochi e Sleight [104] onde foi reavaliado o composto $Lu_2W_3O_{12}$ apresentando expansão térmica negativa. Xiao et al [105] reavaliaram os composto $Ho_2W_3O_{12}$, $Ho_2Mo_3O_{12}$, $Tm_2W_3O_{12}$ e $Tm_2Mo_3O_{12}$ que apresentaram expansão térmica negativa em altas temperaturas para os compostos $Ho_2Mo_3O_{12}$, $Tm_2W_3O_{12}$ e $Tm_2Mo_3O_{12}$. No de Paraguassu et al. [106] onde foram investigadas as expansões térmicas negativas dos compostos $Sc_2Mo_3O_{12}$ e $Al_2W_3O_{12}$ através do decréscimo volumétrico de suas células unitárias. Xu et al. [107] onde foi estudado o comportamento mecânico e térmico de cristais singulares de $Tb_2Mo_3O_{12}$, neste trabalho foi demonstrado a expansão térmica negativa para uma direção cristalográfica $\alpha_3 = -1.58 \times 10^{-5} K^{-1}$ na faixa de 301.15-438.15K e com fase ortogonal e $\alpha_3 = -0.112 \times 10^{-5} K^{-1}$ na faixa de 438.15-769.15K com fase tetragonal. Lind e Gindhart [108] observaram a expansão térmica negativa para o composto $MgHfW_3O_{12}$, $\alpha_v = -3.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ com ($\alpha_a = -5.2 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_b = 4.4 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_c = -2.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) e expansão térmica linear $\alpha_l = -1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$. Sumithra e Umarji [109] observaram a expansão térmica negativa média linear do composto $Y_2W_3O_{12}$, $\alpha_l = -9.65 \times 10^{-6} K^{-1}$. Foster e Sleight [110] observaram o mesmo composto $Y_2W_3O_{12}$ encontrando $\alpha_l = -7.0 \times 10^{-6} K^{-1}$. Marinkovic et al. [15] obtiveram a expansão térmica negativa média linear $\alpha_l = -$

$1.26 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$ do $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Woodcock, Lightfoot e Ritter [111] observaram o mesmo composto $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ encontrando $\alpha_l = -6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Lind e Gates [112] observaram o composto $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e demonstraram que a fase não é estável abaixo 550°C , existem outros trabalhos que seguem exatamente as linhas gerais descritas, ou seja, a investigação da expansão térmica negativa dos compostos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ e suas mudanças de fase, contudo um fato marcante em todos esses estudos é que a conectividade dessas estruturas é a mesma, onde cada vértice do octaedro AO_6 conecta-se através de seus vértices aos vértices do tetraedro MO_4 que compartilham todos os seus vértices com AO_6 adjacentes, as estruturas ortorrômicas e monoclinicas das estruturas de $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ possuem enquadramentos semelhantes.

As fases que adotam a estrutura ortorrômica geralmente transformam-se para monoclinica a temperaturas mais baixas, embora, em alguns casos, como $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ esta transformação de fase não aparece mesmo com as temperaturas mais baixas, esta família apresenta expansão térmica negativa volumétrica em temperaturas na faixa de 10 a 1300 K, por exemplo, para o composto $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, que em geral mantém sua estrutura ortorrômica. Esse composto é classificado como tendo expansão térmica negativa.

As fases monoclinicas são mais densas do que as ortorrômicas, e, por conseguinte, as monoclinicas demonstram apenas a expansão térmica positiva, quando ocorrem as mudanças das fases ortorrômicas para monoclinicas, esta mudança se dá de forma displaciva, sem quebra das ligações e com uma entalpia de transição muito pequena, 2 kJ mol^{-1} ou menos, outra peculiaridade das fases do composto $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ é a falta de rigidez completa de seus poliedros, podem ser distorcidos, mas a um nível muito mais baixo ($<1\%$) do que os da família AM_2O_8 e esta distorção aumentam com o aumento da temperatura. Existe uma correlação direta estabelecida entre o grau de distorção da AO_6 e o coeficiente de expansão térmica, o que sugere que materiais tendo menos rigidez nos octaedros apresentam coeficientes de expansão térmica mais negativos para a família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$.

2.3.1.2 FASE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ E SUAS PROPRIEDADES

Em termos históricos a fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ é um composto estudado desde a década de 60 como demonstrados acima no trabalho de Nassau, Levinstein e Loiacono [102]. Esses autores estudaram sua formação cristalina, seus parâmetros

de rede para estrutura ortorrômbica no ano de 1965 e foram descritos na tabela 8 daquele documento. Temos ainda o trabalho de Sleight e Brixner [113] do ano de 1973, onde foram reavaliados alguns compostos entre eles o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Em 1995 o trabalho de Harrison [114] descreveu as estruturas cristalinas e os comportamentos paraelásticos das fases $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\beta\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Em 2002 Tyagi e Mathews [24] demonstraram a expansão térmica negativa para uma amostra maciça como visto na introdução deste trabalho, seção 1.1. Em 2008 Ari et al.[115] realizaram uma série de experimentos com as soluções sólidas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ usando $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1 , ou seja, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foi observado para $x=1$, neste trabalho foram descritas algumas informações muito importantes, como o volume da célula unitária do composto $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na fase monoclinica em temperatura ambiente, temperatura de transição da fase monoclinica para ortorrômbica por volta de 200.2 a 200.22°C e expansão térmica intrínseca e extrínseca dos compostos e da fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Outro trabalho importante foi realizado por Ari et al. [116] para a obtenção da fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, o método utilizado foi o sol-gel assistido por álcool polivinílico-PVA e as dimensões médias das amostras obtidas estavam da ordem de 300nm . Também o trabalho de Prisco, Marinkovic e Rizzo [117] onde foram investigados os métodos de síntese dos pós nanométricos da fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização dos seus coeficientes de expansão térmica na forma maciça. Neste trabalho são relatados dois métodos de síntese da fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, o método sol-gel assistido por álcool polivinílico-PVA visto também em [116] e o método de co-precipitação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x, MEV e MET, além de análises térmicas por termogravimetria-TGA, análise térmica diferencial - DSC e dilatometria de pastilhas maciças oriundas de ambos os métodos descritos. Por fim retomando o trabalho de Prisco et al. [25] onde foram obtidos coeficientes de expansão térmica positivos muito baixos para amostras maciças do pó nanométrico ($\alpha_t = 0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e coeficientes de expansão térmica negativos para a forma micrométrica maciça com o valor de ($\alpha_t = -2,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de ensaio entre 200°C e 620°C seguido de um valor ainda mais negativo ($\alpha_t = -35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de ensaio entre 620°C e 700°C , os detalhes das formações estruturais e os comportamentos térmicos para a fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ são semelhantes àqueles descritos na seção 2.3.1.1, vale salientar que o nanocompósito em desenvolvimento nesta

dissertação foi produzido em parceria com a PUC-Rio, sendo que as nanocargas utilizadas são exatamente aquelas desenvolvidas pela Luciana et al. e descritas no trabalho de referência [25].

2.4 (NANO) COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA COM CARGAS APRESENTANDO COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVOS OU BAIXOS POSITIVOS

Na literatura especializada já é possível encontrar alguns materiais com expansão térmica negativa ou baixas sendo investigados em compósitos e nanocompósitos, como no trabalho de Yang et al. [118] em que foram produzidos pós de ZrW_2O_8 com coeficientes de expansão térmica negativos, da ordem de $-5.08 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ e que foram adicionados em uma matriz de poliimida, obtendo-se bons resultados de redução de expansão térmica. Outro trabalho importante, inclusive com o mesmo composto de ZrW_2O_8 e a mesma matriz de poliimida foi realizado por Sullivan e Lukehart [119]. Neste foram estudados detalhes de comportamento da expansão térmica nas interfaces entre as matrizes e as cargas através de modelos teórico-experimentais. Temos ainda o trabalho de Sharma, Lind e Coleman [120] com ZrW_2O_8 e matriz de poliimida, onde se obteve uma redução dos coeficientes de expansão térmica da ordem de 20%. No trabalho de Tani et al. [121] foram observados que os coeficientes de expansão térmica do compósito fabricado com resina fenólica/ ZrW_2O_8 foram reduzidos de 46×10^{-6} para $14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (34% de redução) quando foi adicionada a fração volumétrica de 0 a 52% do composto ZrW_2O_8 . Além disso, foi descrito uma melhoria da resistência à flexão para o compósito em torno de 45% com referência a resina fenólica pura (130MPa com 19 a 25% em volume de ZrW_2O_8 e 89,4 MPa para a resina pura). Chu et al. [122] utilizaram o mesmo material ZrW_2O_8 com dimensões da ordem de 100nm-20 μm em uma matriz de epóxi, formando o compósito epóxi/ ZrW_2O_8 . Neste trabalho foi observado que o coeficiente de expansão térmica do compósito fabricado com epóxi/ ZrW_2O_8 foi reduzido de 45.5×10^{-6} (epóxi puro) para $17.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, ou seja, 38,68% de redução dos coeficientes de expansão térmica (em 40% de ZrW_2O_8). As propriedades mecânicas médias de tensão de escoamento, resistência à flexão e seus respectivos módulos de Young e flexão foram avaliadas sob as temperaturas de 77K e 295K com adição de ZrW_2O_8 . Ficou evidente que as propriedades atingiram seus máximos valores entre 4 e 8% em peso de ZrW_2O_8 , além disso, os

valores medidos na temperatura de 77K apresentaram maiores patamares das propriedades. Lind et al. [123] realizaram um trabalho de revisão sobre os nanocompósitos com ZrW_2O_8 . Um ponto importante desse trabalho diz respeito à orientação quanto à necessidade de uma modificação das superfícies das partículas de ZrW_2O_8 para nanocompósitos poliimidas/ ZrW_2O_8 . Outro ponto importante do trabalho é a descrição quanto à influência das técnicas de processamento desse tipo de nanocompósito para sua formação, principalmente na descrição das ocorrências e das possibilidades de aglomerações das partículas de ZrW_2O_8 . Outro trabalho publicado por Takenaka [124] alerta para o fato de que a utilização de materiais com grandes discrepâncias entre os coeficientes de expansão térmica, matrizes e reforços, podem gerar instabilidades nas regiões de interface e segundo o mesmo autor "Uma tecnologia que permita-nos formar interfaces estáveis é urgentemente necessária para melhorar o desempenho de compósitos que exibem expansões térmicas ajustáveis". Seguindo a mesma linha de aplicações, porém com outros materiais, temos o trabalho de Yu et al. [125] em que foi utilizado o mineral Sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que após processado formou nano-agulhas que foram introduzidas em uma matriz de poliimida em percentuais de 2 a 16%. Seus resultados demonstraram o decréscimo dos coeficientes de expansão térmica de forma linear, além de uma melhoria significativa das propriedades mecânicas. O trabalho de Yoon, Fornes e Paul [126] investiga os efeitos da Montmorilonita ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nanométrica sobre o náilon 6 de alta e baixa massa molar. Neste caso os nanocompósitos usando a matriz de náilon 6 de alto peso molecular demonstraram uma maior eficiência do que aqueles usando o náilon 6 de baixo peso molecular, porém ambos tiveram reduções dos coeficientes. No trabalho de Zheng-dao e Shao-qing [127] foram utilizadas nanocargas de sílica (SiO_2) de 1 a 15% em peso numa matriz de poliimida para obter a redução dos coeficientes de expansão térmica do nanocompósito. Por fim, no trabalho de Olmos et al. [128] foram usadas nanocargas de sílica (20% em peso de SiO_2 em 0,100v/v) numa matriz de o polietileno linear de baixa densidade, obtendo-se reduções dos coeficientes de expansão térmica significativas, da ordem de 40%.

2.5 OUTROS (NANO)COMPÓSITOS COM CARGAS APRESENTANDO COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVOS OU BAIXOS POSITIVOS

Alguns trabalhos com outros materiais com essas características térmicas incomuns tem surgido com o mesmo intuito da redução da expansão térmica de compósitos e nanocompósitos. Ainda na década de 90 tal concepção já era idealizada para compósitos estruturais. No ano de 1996 os autores Whetherhold e Wang [129] propuseram a utilização de materiais com coeficientes de expansão térmica negativa como laminados combinados com materiais com coeficientes de expansão térmica positivas. Tais materiais na época foram analisados com o auxílio da teoria das placas, com a utilização de placas com fibras de Kevlar e grafite que podem apresentar expansão térmica negativa axial e alta rigidez. Como conclusão esses autores observaram que usando 5 camadas com esses materiais poderia até mesmo eliminar as curvaturas térmicas do compósito. Deixaram também uma indicação de que utilizando lâminas mais achatadas pode ser mais benéfico para esse tipo de aplicação. Um trabalho anterior já buscava aplicações desse tipo de material compósito, Gunther Hartwig [130] já havia feito uma proposta da utilização de fibras de carbono e kevlar para elementos de suporte de tubos em equipamentos utilizados em ambientes criogênicos, como aceleradores magnéticos e armazenadores indutivos de energia. Em 2005 Kelly et al. [131] estudaram a aplicação de laminados para o controle de expansão térmica de componentes, na verdade dispositivos para controle da expansão térmica quando acoplados a fibras ópticas de Bragg gradeadas (FBG-Fiber Bragg Grating). O mais interessante desse estudo é que foi definida aproximadamente a expansão térmica necessária (-10^{-5}K^{-1}) do reforço do gradeamento da fibra para manter as fibras em uma ótima condição de trabalho, uma espécie de processo de compensação da temperatura. Foram estudados os materiais que possivelmente poderiam contribuir para essa finalidade como reforço, compósitos com matrizes de epóxi, polipropileno, borracha, silicone com borracha, Ti-6Al-4V, Al e as cargas de fibras de carbono AS 4, fibras de vidro Silenka, fibras de carbono Modmor, fibra de vidro V-tex (também chamada E-glass), Kevlar-49, filamentos de carbetto de Silício (SCS-6), filamentos de Tungstênio (W wire), carbetto de Silício. Como conclusão os autores afirmaram que é possível a construção de dispositivos para o controle da expansão térmica desejada de -10^{-5}K^{-1} . Os autores do trabalho [131] continuaram seus estudos utilizando lâminas

simétricas em ângulos [132] chegando a conclusões semelhantes às anteriores. Lommens et al. [133] produziram compósitos cerâmicos de $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$.

Esses compósitos variaram sua expansão térmica com um comportamento próximo ao linear de acordo com o acréscimo % em volume de ZrW_2O_8 . Foi observado $6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para 0% de ZrW_2O_8 a quase $-6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para 100% de ZrW_2O_8 . É sem dúvidas um desses trabalhos inovadores que anima a comunidade científica e industrial, pois amplia os horizontes de aplicações futuras. Yang et al. [134] estudaram o mesmo compósito cerâmico de $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$. Neste trabalho os autores encontraram a expansão térmica nula do compósito para 37% de carga ZrW_2O_8 . Tani, Takahashi e Kido [135] estudaram os compósitos cerâmicos de $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ e foi demonstrado que tais compósitos apresentaram expansão térmica negativa para a adição de 0-73% em volume de $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ com coeficientes de expansão térmica de -9.1×10^{-6} a $-3.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, apresentaram também os seguintes coeficientes e intervalos de temperatura -5.0×10^{-6} a $-1.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ em 323–373 e 473–673 K. Isobe et al. [136] estudaram o mesmo compósito cerâmico de $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ e obtiveram o compósito por sinterização de fase líquida a temperatura de 1200°C por 8 horas, uma sinterização sem aplicações de pressões. Foram adicionadas frações molares de P_2O_5 (0% a 20% mol) no substrato ZrW_2O_8 . A partir de 2.5 mol% a fase $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ começou a ser observada no compósito. Além disso, a densidade relativa do compósito aumentou para 90% com 20 % mol (a densidade relativa do composto ZrW_2O_8 gira em torno de 73%). Acompanhado do aumento % em mol de P_2O_5 ocorreu a o aumento da expansão térmica do composto, porém todos com valores ainda negativos ($-4.8 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para 0% mol de P_2O_5 , ou seja, somente do composto ZrW_2O_8 , $-4.5 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para 5%, $-4.3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para 10% e $-4.0 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para 20 %), salientando que o composto $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ apresenta expansão térmica negativa da ordem de $-3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$. Yanase, Miyagi e Kobayashi [137], estudaram o comportamento térmico dos compósitos $\text{ZrSiO}_2/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_8$. O interessante desse trabalho é que o compósito apresentou coeficientes de expansão térmica praticamente nulos numa grande faixa de temperatura (25-1000°C). Apresentou até comportamentos negativos em algumas faixas de temperatura, como $-0.4 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para a faixa de 25-500°C e $-0.08 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ para a faixa de 25-1000 °C. No seguimento dos (nano)compósitos com coeficientes de expansão baixas alguns trabalhos com matrizes metálicas vem ganhando destaque na literatura, como no

trabalho recente de Tao et al. [138] onde foram estudados compósitos de fibras de grafite em matrizes de Cobre. O coeficiente de expansão térmica medida do compósito foi da ordem de $0.027 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, sendo que a fibra de grafite possuía o coeficiente de expansão térmica negativo da ordem de $-1.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Por fim o trabalho de Watanabe, Kido e Mizuuchi [139] relata os compósitos de $\text{Mg/Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$, sendo o Mg a matriz. No estudo foram misturados os pós de Mg (pureza 99.9%) com 10 e 20% de $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ e foram investigadas a expansão térmica e as propriedades mecânicas do compósito. Sob o primeiro aspecto os resultados mostraram que a expansão térmica do compósito $\text{Mg/Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$ -20% no intervalo de temperaturas 293-373K foi aproximadamente 13% menor que a expansão térmica da matriz Mg. Sob o aspecto das propriedades mecânicas, ficou demonstrado que os valores dos módulos de Young, tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongação decresceram monotonicamente com o aumento do composto $\text{Zr}_2\text{WP}_2\text{O}_{12}$.

3.0 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O fenômeno de expansão térmica negativa entendido em seu aspecto fenomenológico apresenta desafios científicos de descrição, delimitação e controle para aplicações, como em nanocompósitos. Em termos mercadológicos desafios de aplicabilidade viável, além de uma insuficiente difusão nos meios industriais e científicos. Contudo existe um esforço crescente para o entendimento pleno de seus mecanismos de atuação e desempenho, que permitirá avanços tecnológicos e o deslocamento das novas fronteiras da engenharia de materiais e da nanotecnologia nestas aplicações específicas.

Para aproveitar as propriedades de expansão térmicas negativas ou baixas do composto $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, o mesmo será aplicado como dispersão com dimensões em escala nanométrica diretamente numa matriz termoplástica de PEAD, incluindo a etapa adicional de funcionalização com VTMS para a formação de um nanocompósito funcionalizado. Desta forma busca-se a redução dos coeficientes de expansão térmica positivos dos nanocompósitos.

Visando um desenvolvimento experimental pode-se delinear e sumarizar os objetivos gerais como:

Essa dissertação é um estudo experimental para buscar uma descrição acurada, delimitação, controle e aplicabilidade de materiais com expansão térmica baixa ou negativa da família $A_2M_3O_{12}$ no intuito de obter a redução dos coeficientes de expansão térmica positivos de um nanocompósito polimérico com matriz termoplástica de polietileno de alta densidade.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicação de nanocargas de materiais com coeficientes de expansão térmica negativos da família $A_2M_3O_{12}$, a fase $Al_2Mo_3O_{12}$ nanométrica, tanto funcionalizadas quanto não funcionalizadas em uma matriz polimérica de PEAD formando um nanocompósito com os coeficientes de expansão térmica positivos reduzidos.
- Caracterização micro-nanoestrutural, térmica e mecânica do nanocompósito.
- Desenvolvimento do processo de extrusão e injeção do nanocompósito.
- Estudo teórico-experimental para embasamento de possíveis aplicações do nanocompósito.
- Estudo e desenvolvimento de um possível processo de patenteamento do nanocompósito, pois não são conhecidos patentes destes nanocompósitos.

4.0 JUSTIFICATIVAS

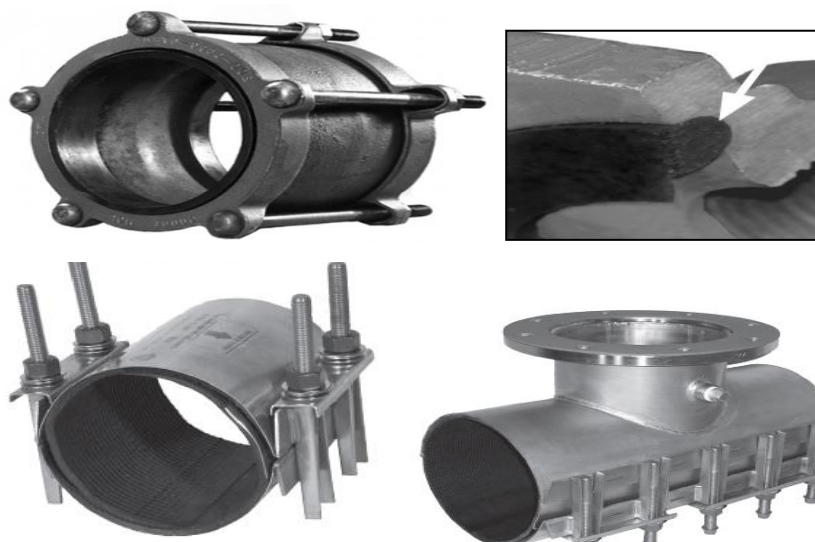
O estudo do nanocompósito de PEAD com nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas com VTMS - $C_5H_{12}O_3Si$ justifica-se na medida em que o polietileno é um material com ampla utilização industrial, inclusive em equipamentos e instrumentos sujeitos a grandes variações térmicas, tubulações de gases subterrâneos e até tanques combustíveis [52]. As nanocargas são materiais com comportamentos térmicos específicos e o VTMS é um silano específico para poliolefinas como o PEAD. Essa combinação de constituintes visa reduzir a expansão térmica do nanocompósito, o que pode evitar inclusive elevadas variações dimensionais devido solicitações térmicas cíclicas que o material possivelmente estaria submetido quando em trabalho durante as intempéries ou situações anormais, implicando objetivamente na segurança e sob o aspecto econômico na redução da utilização de sobressalentes. Dentre as aplicações comerciais, destaca-se que o polietileno de alta densidade é um material muito usado em tubulações,

junções, conexões, acoplamentos e terminações de linhas para a área de petróleo e gás natural [140, 141,142], ver Figura 7 abaixo.



Figura 7– Aplicações típicas do Polietileno de Alta Densidade

O Polietileno de Alta Densidade também é utilizado em aplicações especiais de junções e acoplamentos onde a estabilidade térmica e dimensional é um fator chave para o correto funcionamento do material, ver Figura 8 abaixo.



Fonte: JCM Industries catalogue

Figura 8 – PEAD - Aplicação com estabilidade térmica-dimensional

Sob o aspecto de desenvolvimento, o nanocompósito apresenta características especiais que não foram exploradas economicamente até o momento, é um material único se pensarmos em termos de inovação. Não são conhecidas patentes ou pesquisas difundidas para este nanocompósito especificamente, ou seja, para esta matriz de PEAD, com esta nanocarga, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e o material funcionalizante, o Vinitrimetoxisilano. Por isso é notória uma real chance para um depósito de patentes em níveis nacionais e internacionais, obviamente depois de esgotadas as hipóteses e análises de desempenho térmico e otimizações para aplicações.

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS.

5.1 NANOCARGAS DE $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

As nanocargas utilizadas no presente trabalho ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) de uma das famílias, de fórmula geral $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, de materiais cerâmicos termomioticos (do grego "termo" para aquecimento e "mio" contração) i.e., reduzem seu volume quando aquecidos em consequência dos movimentos dos poliedros formadores de suas estruturas cristalinas que se interligam pelos vértices, octaedros de AO_6 e tetraedros MO_4 . Esta família constitui-se de A= metal de transição trivalente, e $\text{M}=\text{Mo}^{+6}$ ou W^{+6} , sendo deste modo compostos que possuem grande flexibilidade química, além de apresentarem transições de fase da estrutura monoclinica para a ortorrômbica quando solicitados termicamente em determinadas faixas de temperatura.

As nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas com $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ e não funcionalizadas foram produzidos utilizando-se o pó nanométrico obtido pelo método de co-precipitação conforme procedimento adotado por Prisco et al. [25], uma vez que nossas atividades foram realizadas em paralelo e em sistema de cooperação acadêmica. A quantidade de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ utilizadas durante a fabricação do nanocompósito (5,2500 gramas) foi estimada pelo seu percentual efetivo em cada compósito, na tabela 5 abaixo são demonstrados os totais de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ utilizados em todas as séries, tanto nas séries que não foram funcionalizadas quanto nas séries que foram funcionalizadas.

Tabela 5 – Total de Nanocargas e de PEAD usados

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (%)	Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de PEAD (g)	PEAD (%)
0,50%	0,250	49,75	99,50%
1%	0,500	49,50	99,00%
2%	1,000	49,00	98,00%
3%	1,500	48,50	97,00%
4%	2,000	48,00	96,00%
PEAD	0,000	50,00	100,00%
Totalizando			
	5,2500	294,75	

Para definir claramente as quantidades funcionalizadas e não funcionalizadas, as tabelas 6 e 7 abaixo trazem as quantidades efetivamente utilizadas nas 11 séries realizadas, 5 não funcionalizadas e 6 funcionalizadas.

Tabela 6 – Total de Nanocargas não funcionalizadas e de PEAD usados

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (%)	Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de PEAD (g)	PEAD (%)
0,50%	0,100	19,90	99,50%
1%	0,200	19,80	99,00%
2%	0,400	19,60	98,00%
3%	0,600	19,40	97,00%
4%	0,800	19,20	96,00%
PEAD	0,000	20,00	100,00%
Totalizando			
	2,100	117,90	

Tabela 7 – Total de Nanocargas funcionalizadas e de PEAD usados

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (%)	Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de PEAD (g)	PEAD (%)
0,50%	0,150	29,85	99,50%
1%	0,300	29,70	99,00%
2%	0,600	29,40	98,00%
3%	0,900	29,10	97,00%
4%	1,200	28,80	96,00%
PEAD	0,000	30,00	100,00%
Totalizando			
	3,150	176,85	

5.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD

O polietileno de alta densidade - PEAD, resina IA59U3, usado no processamento do nanocompósito foi adquirido da empresa Braskem. Trata-se de um homopolímero de distribuição da massa molar estreita que foi produzido por processo em solução contendo aditivos antioxidantes e estabilizantes à luz segundo

sua especificação. O material foi peletizado para comercialização e destina-se principalmente a moldagem por injeção. É um material que apresenta boa processabilidade, baixos empenamentos e elevadas resistências ao impacto e rigidez. Sua especificação técnica comercial prescreve algumas propriedades termomecânicas importantes e seus limites. As propriedades foram levantadas por meio de ensaios de uma placa padrão moldada por compressão pelo método da norma ASTM D4703 e seus valores foram registrados como orientação para a utilização correta do material. Dentre as propriedades de referência listadas para o produto destacam-se a temperatura máxima de processamento, onde se recomenda uma faixa de trabalho entre 160° e 230°C, o índice de fluidez de 7,3 g/10min (Método ASTM D1238), densidade de 0,960 g/cm³ (ASTM D792), tensão de escoamento máxima de 28 MPa (ASTM D638), tensão de ruptura de 25 MPa (ASTM D638), Dureza Shore D de 58 (ASTM D2240), resistência ao impacto IZOD de 73 J/m (ASTM D 256), alongamento na ruptura > 1000% (ASTM D638), alongamento no escoamento de 13% (ASTM D638) e temperatura de deflexão térmica a 0,455MPa de 81°C (ASTM D638) e temperatura de amolecimento Vicat a 10 N de 120°C (ASTM D1525). Abaixo na Figura 9 são mostradas as fotografias das pelotas de PEAD utilizadas efetivamente no processamento do nanocompósito e uma fotografia para demonstrar ilustrativamente a ordem de grandeza entre os corpos de prova e os peletes [143] usadas na produção dos nanocompósitos.

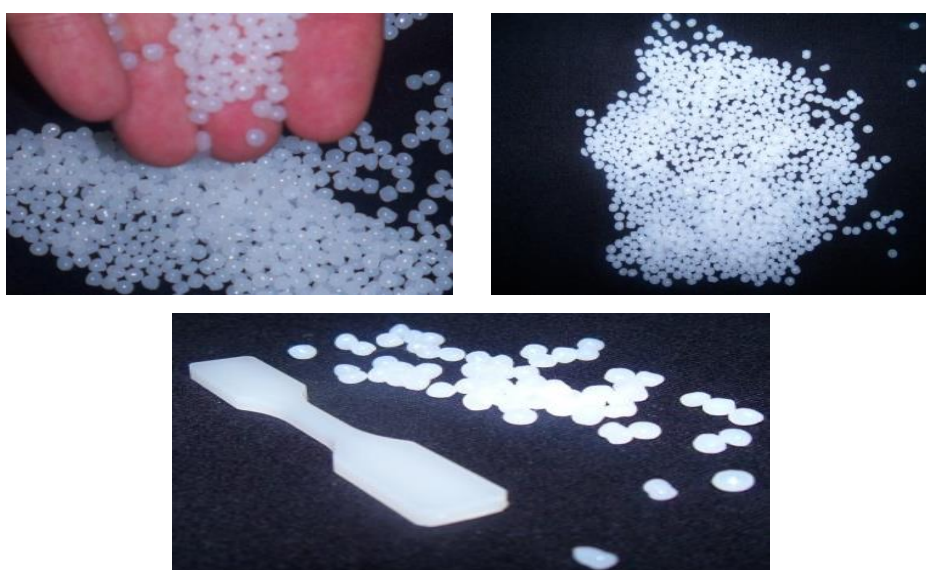


Figura 9 – Pellets de Polietileno de Alta Densidade - PEAD.

5.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO VINILTRIMETOXISILANO C₅H₁₂O₃Si

O silano escolhido para a funcionalização das nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂ foi o viniltrimetoxisilano (VTMS) - 100ML 98% que é um silano desenvolvido para utilização em oleolefinas especificamente, como no caso do polietileno de alta densidade. O silano foi adquirido da Evonik Industries filial Brasil que representa a Aldrich Chemistry em alguns de seus produtos. Esse silano possui código CAS 2768-02-7, pode ser chamado também de trimetoxivinilsilano ou eteniltrimetoxisilano, possui a fórmula química C₅H₁₂O₃Si e apresenta a massa molar de 148,23 g/l. Seu estado físico é líquido, possui cor amarelo claro, ponto de ebulição inicial em 123°C, temperatura de ignição em 28°C e temperatura de autoignição em 235°C. Sua densidade é de 0,968 g/cm³ a 25°C, e é bom notar que sua densidade é praticamente idêntica a do PEAD (0.96 g/cm³) utilizada na produção dos nanocompósitos do presente trabalho, ver seção 5.2, o que demonstra uma compatibilidade em peso entre os 2 materiais. Sua viscosidade é de 0,6 cSt. Dentre suas limitações especificadas, temos que esse material apresenta incompatibilidade com agentes oxidantes fortes e ácidos fortes, não deve ser utilizado em temperaturas extremamente altas, chamas e faíscas, além de não ser tolerante à incidência direta da luz do sol [144].

5.4 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS

A funcionalização das nanocargas foi realizada com o agente compatibilizante organofuncional VTMS (C₅H₁₂O₃Si) que é um silano específico e de grande utilização para oleolefinas como o Polietileno. A quantidade de VTMS utilizada na funcionalização das nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂ foi inicialmente estimada aplicando a equação (9) abaixo, que permite calcular a quantidade de silano necessária para obter uma camada monomolecular na superfície das nanocargas a ser funcionalizadas, o que resultaria em uma ótima adesão à matriz polimérica [145] e foi utilizada como uma primeira aproximação para um ponto de partida teórico.

$$X = \left(\frac{A}{w}\right) f \quad (9)$$

Onde X é a quantidade de silano necessária para obter uma camada monomolecular na superfície da carga [g], f é a quantidade de carga a ser funcionalizada [g], A é área superficial específica da nanocarga [m²/g] e w é a área

específica de molhabilidade do silano [m^2/g]. Os valores de área superficial específica das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram obtidos por adsorção de nitrogênio aplicando a equação clássica de Brunauer - Emmett - Teller (BET) no equipamento Perkim Elmer, obtendo-se a área superficial de $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Essa primeira aproximação e avaliação usando a equação (9) mostrou-se ineficiente para as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, principalmente devido sua área superficial de $8,4 \text{ m}^2/\text{g}$, valor esse muito baixo em comparação com a área específica de molhabilidade do silano, que no caso do vinitrimetoxisilano é de $528 \text{ m}^2/\text{g}$ [146]. Tendo em mente que a equação realiza a razão $\left(\frac{A}{w}\right)$ onde se A for muito menor que o valor de w o valor de X será também muito pequeno, é o que ficou evidente pela utilização da equação (9), ou seja, com a utilização da equação (9) a quantidade em massa do VTMS necessária para 1 gr de nanocargas seria muito baixa (0,05 g), o que subestimou também o volume necessário (0,030 μL) do VTMS, não permitindo inclusive uma dosagem adequada, pois o valor mínimo necessário para uma dosagem adequada no picnômetro do laboratório da PUC-Rio é de 1100 μL , a tabela 8 abaixo expressa esses valores muito baixos estimados e calculados com a equação (9) diretamente e que por suas magnitudes foram descartados.

Tabela 8 – Cálculo do viniltrimetoxisilano - VTMS pela equação (9)

Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de VTMS (g)	Silano %	Volume de VTMS (mL)	Volume de VTMS (μL)	Volume de solução: 5% H_2O -95% etanol (mL)
1,000	0,016	1,591	0,00003	0,030	0,003
2,135	0,034	1,591	0,00006	0,064	0,006
4,270	0,068	1,591	0,00013	0,129	0,013

Foi adotado então um percentual em massa das nanocargas para a realização dos cálculos das quantidades de VTMS necessários, foi adotado que pelo menos 50% em massa das nanocargas deveriam corresponder aos silanos, ou seja, foi adotada uma relação 1/2 para os silanos, para cada 1 grama de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ haveria 0,5 g de viniltrimetoxisilano, tais cálculos foram mais coerentes e permitiu uma dosagem adequada com o picnômetro, a tabela 9 abaixo expressa os valores calculados com base na relação 1/2.

Tabela 9 – Cálculo do viniltrimetoxissilano- VTMS com base na relação 1/2

Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de VTMS (g)	Silano %	Volume de VTMS (mL)	Volume de VTMS (μL)	Volume de solução: 5% H_2O -95% etanol (mL)
1,000	0,500	50	0,515	515,464	51,031
2,135	1,068	50	1,101	1100,515	108,951
2,350	1,175	50	1,211	1211,340	119,923
Totalizando					
4,485	2,243	50	2,312	2311,856	228,874

Nas linhas da tabela 8 acima e na primeira linha da tabela 9 são encontrados valores de testes com a equação (9). Na segunda e terceira linha da tabela 9 são encontrados os valores para a aproximação com a relação 1/2, essas duas linhas da tabela 9 indicam as duas séries ou bateladas das nanocargas que foram funcionalizadas e a última linha com valores da tabela 9 indica o total de nanocargas efetivamente funcionalizadas, além disso, abaixo tem-se a indicação das nanocargas obtidas na funcionalização, pois foi considerada uma perda de 1% na solução H_2O /etanol e de 11-12% médios em massa após a centrifugação, secagem e pesagem das nanocargas, na verdade essa perda foi efetivamente medida durante o processo de funcionalização, logo:

Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)
Funcionalizadas com VTMS
3,95

Assim foram funcionalizadas 4,485 gramas de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que após a pesagem final considerando as perdas do processo se reduziu a cerca de 3,95 gramas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas com VTMS. Lembrando que a demanda por material funcionalizado para as 6 séries realizadas é de 3,15 gramas, conforme tabela 7 da seção 5.1.1., assim as nanocargas funcionalizadas que restaram para serem analisadas por outras técnicas foram por volta de 0,80 gramas (3,95 - 3,15 gramas). As nanocargas foram submetidas a 13 operações dentro do processo de funcionalização. Primeiramente foi necessário pesar as quantidades de nanocargas não funcionalizadas (nanocargas virgens) para podermos calcular as quantidades de silanos e da solução H_2O /etanol, concentração 95/5 v/v, o solvente utilizado nesta funcionalização foi etanol absoluto da marca Merk e o volume da solução foi

calculado com base na quantidade de nanocargas estimadas pelo procedimento acima. Em seguida as nanocargas foram misturadas na solução H₂O/etanol e agitadas magneticamente somente para homogeneização da solução e em seguida o acerto do pH da solução. Após o acerto do pH, a solução ainda sem os silanos foi submetida ao ultrassom da marca Unique, modelo USC-1450A por 1 hora, seguiu-se novo acerto do pH e adição do VTMS estimado. Essa nova solução contendo o VTMS foi inserida num dispersor da Ultra Turrax Ika, modelo T25 por 2 horas e depois a mesma solução foi novamente submetida ao ultrassom por 1 hora. A solução foi então centrifugada por 2 vezes em intervalos de tempo de 10 minutos, a solução foi filtrada com o tempo médio de 30 minutos e o pó impregnado com a solução foi submetido ao forno em temperatura de 110°C por 2 horas para secagem. As nanocargas foram retiradas do forno e após um tempo de mais ou menos 30 minutos para resfriamento foram moídas manualmente e por fim pesadas novamente permitindo o cálculo das perdas durante o processo, que girou em torno de 12 % em massa. As operações e o esquema de processo são vistos nas Figuras 10 e 11 abaixo.

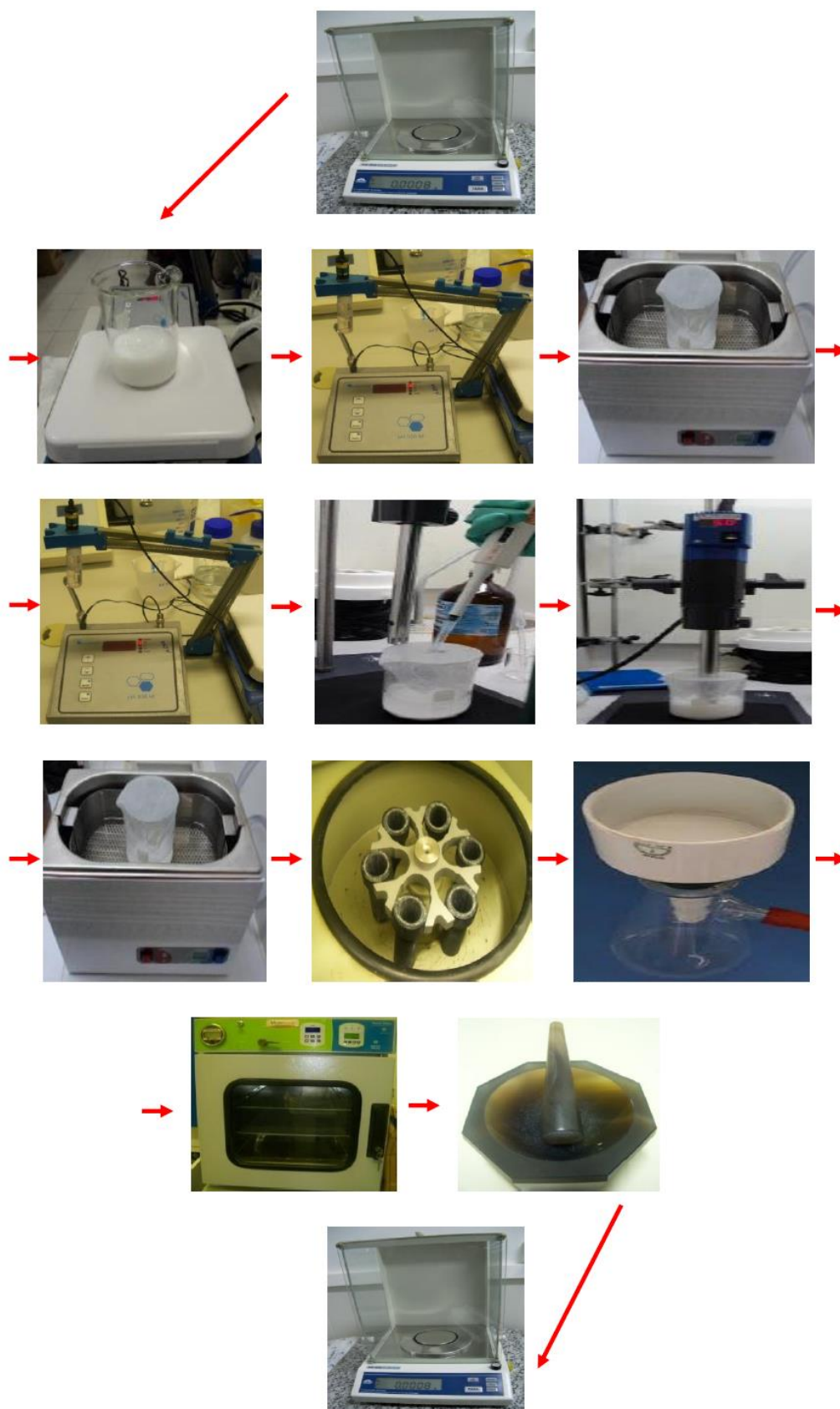


Figura 10 – Operações do processo de funcionalização de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

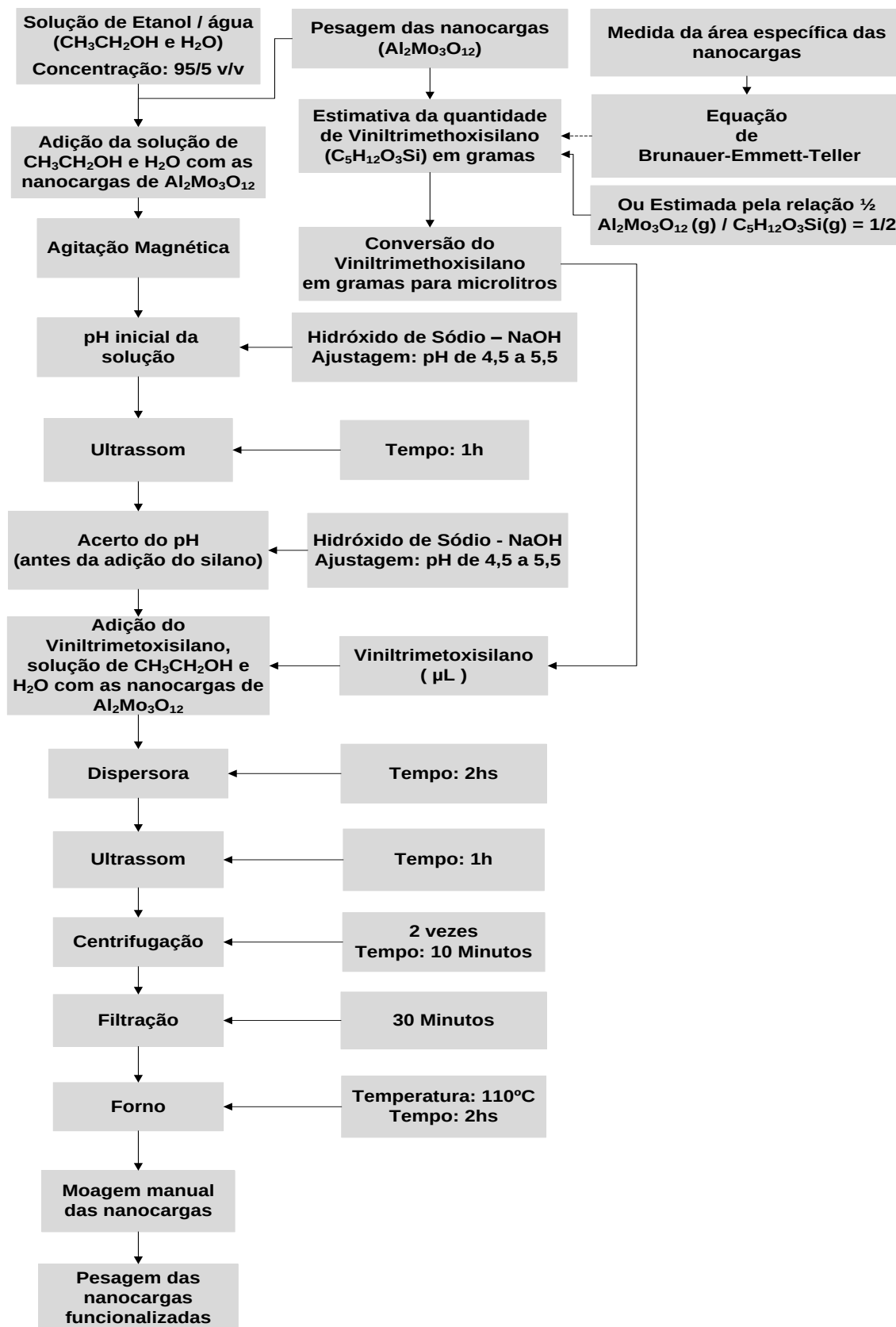


Figura 11 – Processo de funcionalização das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Abaixo na Figura 12 são apresentadas as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas, é notório que nas duas bateladas do processo as nanocargas tiveram suas colorações modificadas, em ambos os casos houve um escurecimento do pó nanométrico. Na Figura ainda é possível à realização de uma comparação visual entre as nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas.



Figura 12 – Nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas e não funcionalizadas

Os nanocompósitos foram processados de duas maneiras, uma primeira batelada sem utilizar VTMS sendo estes os nanocompósitos ditos não funcionalizados. Já na segunda batelada foram adicionadas nanocargas funcionalizadas com o agente de acoplamento VTMS.

O nanocompósito preliminar de partida foi fabricado através da adição de 0,025 g, 0,050 g, 0,100 g, 0,150 g e 0,200 g de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas em 4,975 g, 4,950 g, 4,900 g, 4,850 g e 4,800 g de PEAD, segundo o procedimento de primeiro realizar a mistura entre as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e o PEAD durante os processos de extrusão com sua posterior injeção para diferentes percentuais de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (0,5%, 1%, 2%, 3% e 4%), salientando que os corpos de prova foram elaborados por processo de extrusão numa máquina microextrusora de dupla rosca co-rotante DSC Xplore, modelo 5-08-20, de capacidade máxima 5 cm^3 , seguido do processo de injeção numa microinjetora DSC Xplore, modelo 4-11-10, com capacidade máxima de 5.5 cm^3 e equipada com um molde de aço inoxidável no formato de corpos de prova típicos de ensaios de tração.

O procedimento foi realizado através da introdução do material no funil da microextrusora e em seguida foi transferido manualmente para dentro do barril aquecido onde foi fundido e misturado pelas roscas durante um tempo de 5 minutos. Após esse intervalo foi realizada a coleta do material para injeção na microinjetora. O transporte do material da microextrusora para microinjetora foi realizado com uma operação simples e manual, então através de um processo pneumático o pistão ou êmbolo do transportador de material foi acionado, introduzindo assim o material no molde dos corpos de prova previamente aquecido. Após o tempo de 30 segundos o corpo de prova formado é retirado do molde da injetora. A Figura 13 abaixo ilustra esquematicamente as etapas do processo de extrusão e injeção.

Nota: O processamento para os nanocompósitos com as nanocargas funcionalizadas é exatamente igual ao descrito acima para não funcionalizadas.

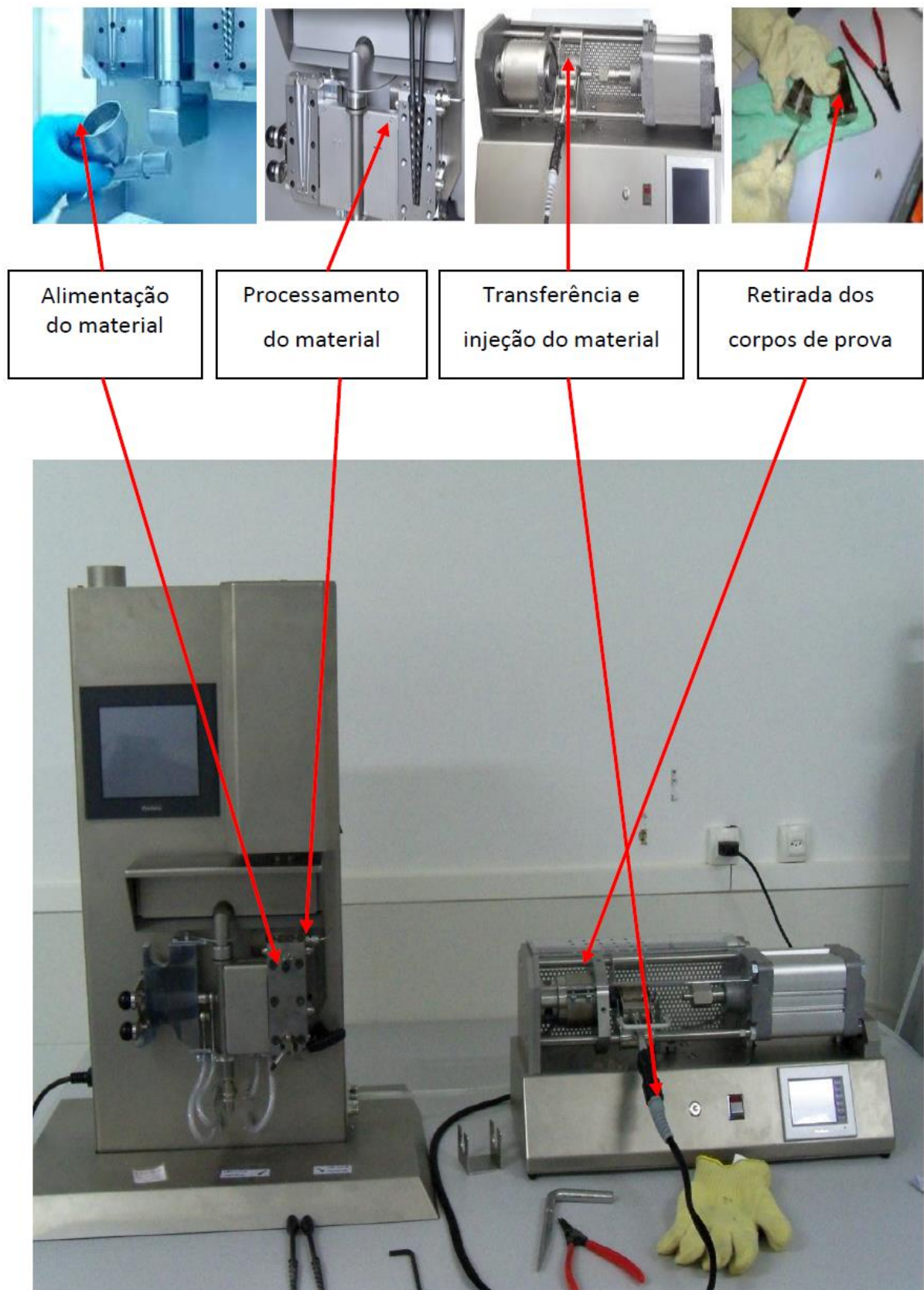


Figura 13 – Etapas do processo de extrusão/ injeção

5.5 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA EXTRUSÃO / INJEÇÃO

As condições operacionais da microextrusora foram dadas pelas temperaturas das três zonas de aquecimento do barril, que foram definidas como 170, 175 e 180°C para que houvesse um gradiente de temperaturas e uma sequência de aquecimento do material. A velocidade de rotação das roscas foi definida em 100 RPM, a força de ejeção do material é variável, pois depende da quantidade de material passando pelo barril e da pressão exercida durante a alimentação e na saída. Mas, como pode ser vista na Figura 14, gira em torno de 900 -1000 N. O tempo de residência do material alimentado no barril foi definido em 5 minutos para homogeneização e distribuição das nanocargas na matriz polimérica.

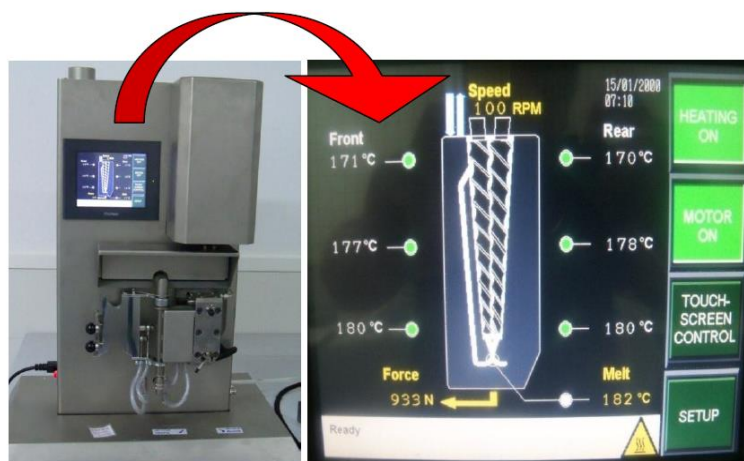


Figura 14 – Condições Operacionais da Microextrusora

Para o caso da microinjetora as condições de processamento foram dadas pelas temperaturas do material fundido necessárias na saída da haste de transferência de material, pela temperatura do molde, pelo tempo de injeção, pela pressão de injeção e pelo tempo de residência no molde após a injeção, que foram definidos em 175°C e 80°C, respectivamente. O tempo de injeção foi em torno de 1 segundo e a pressão de injeção foi definida em 7 Bares enquanto o tempo de residência no molde após a injeção foi de 30 s. A temperatura do material fundido nesta etapa é de 5 a 7°C inferiores ao material fundido no barril da microextrusora, isso é uma orientação do representante do equipamento.

Na figura 15 abaixo são apresentadas as condições definidas para a microinjetora.



Figura 15 – Condições Operacionais da Microinjetora

5.5.1 CORPOS DE PROVA EXTRUDADOS / INJETADOS

Os corpos de prova dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados processados possuem aparências similares, salientando apenas que conforme aumentamos o percentual da nanocargas os corpos de prova tendem a escurecer. Os aspectos para as séries não funcionalizadas e as séries funcionalizadas estão nas Figuras 16 e 17 abaixo.



Figura 16 – Nanocompósito com o material $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizado

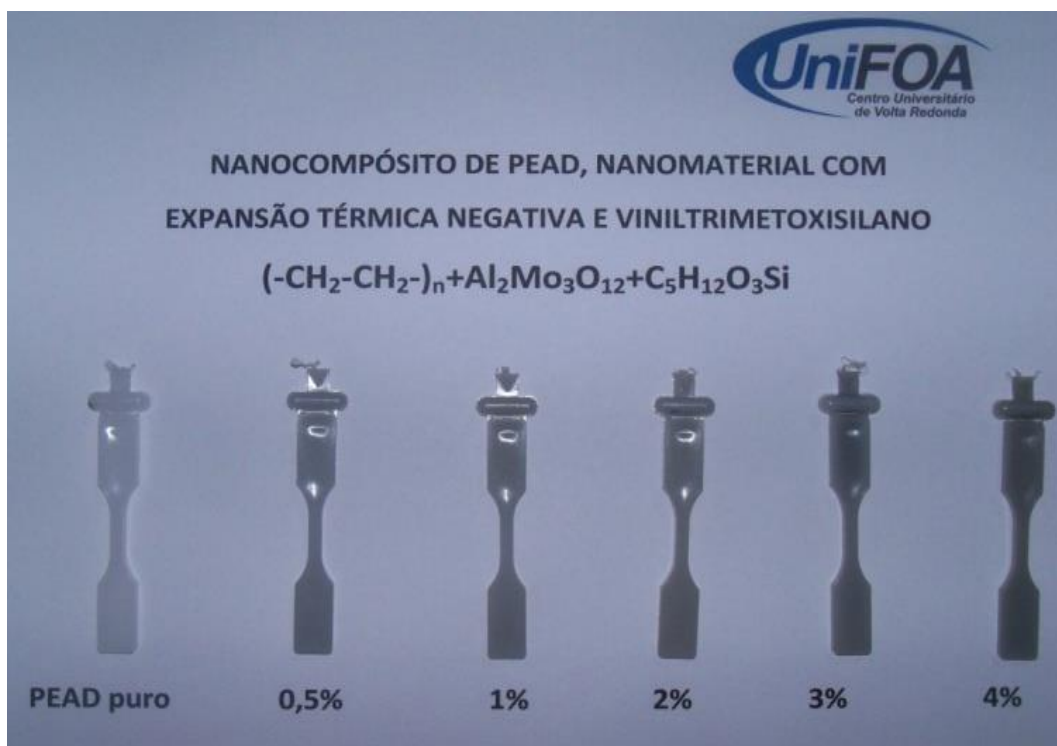


Figura 17 – Nanocompósito com o material $Al_2Mo_3O_{12}$ funcionalizado

5.6 MÉTODOS DE ANÁLISES APLICADOS

5.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET

O estudo da morfologia das amostras de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas foram realizados com um microscópio eletrônico de transmissão disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, microscópio da marca JEOL, modelo JEM-2010, equipado com uma câmera CCD da Gatan, operando numa voltagem de 200 kV, as imagens das amostras de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas foram obtidas após terem sido dispersas em isopropanol com auxílio de ultrassom para reduzir o tamanho dos aglomerados e com uma gota da dispersão depositada num suporte de Cu, as amostras foram colocadas no porta amostras do equipamento, observadas e fotografadas.

5.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Os estudos das regiões e superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração, amostras de nanocompósitos funcionalizados, foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio, microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6510L, operando no modo de elétrons secundários (SE) e com uma voltagem de aceleração de 20 kV. As imagens dessas regiões possibilitam a caracterização dimensional e morfológica das nanocargas atuantes durante a solicitação mecânica e também a constatação da presença das nanocargas no nanocompósito, por fim possibilitam o entendimento do comportamento mecânico do nanocompósito e nanocargas nas regiões das fraturas.

5.6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As caracterizações por difração de raios-x foram realizadas nas nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e nos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados para 1% em massa de nanocargas. Na caracterização das nanocargas foi utilizado um difratômetro Siemens, modelo D5000 Kristalloflex, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40kV e 35mA, varrendo 2θ na faixa de 5 a 80° a uma taxa de $0.1^\circ/\text{min}$, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 12s, os difratogramas foram ajustados pelo método de refinamento Le Bail [147] utilizando o TOPAS [148], já as análises dos nanocompósitos foram realizadas pelo método do pó com o difratômetro Bruker D8 Advantage, operando com a radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40kV e 40mA, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2s. Com esta técnica é possível determinar os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina dos materiais em análise, comparando com estruturas cristalinas conhecidas e registradas em bancos de dados, determinando assim as quantidades amorfas e cristalinas dos materiais.

5.6.4 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

Para a investigação da interação entre as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e o VTMS - $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ realizamos ensaios para obtenção dos espectros do infravermelho após o processo de silanização das nanocargas e também a presença de outras bandas relacionadas aos grupos funcionais orgânicos do VTMS. A análise

por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR foi realizada num equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 scans e a análise foi realizada na faixa do espectro de 500-4000 cm⁻¹, que corresponde à região do infravermelho médio.

5.6.5 ANÁLISES TÉRMICAS

Dentre algumas técnicas termoanalíticas para levantamento de propriedades, destacam-se para os nossos propósitos neste estudo experimental as técnicas de TGA ou DTG, DSC e TD por fornecerem medidas diretas de determinados parâmetros e propriedades térmicas dos materiais.

As análises por TGA e DSC foram realizadas em um equipamento analisador térmico simultâneo, modelo STA-6000 da Perkin Elmer, na faixa de temperatura de 25 a 650°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio com vazão do gás igual a 50 mL/min. O volume do cadinho porta amostra possui capacidade de 180μL e as amostras dos materiais ensaiados pesavam em torno de 5 mg. Na Figura 18 abaixo é apresentada uma foto do analisador térmico simultâneo STA-6000 da Perkin Elmer.

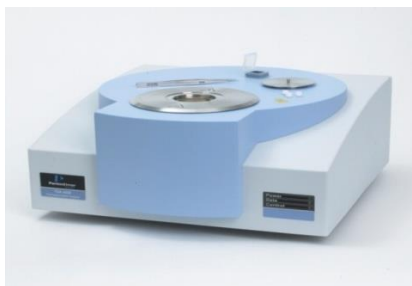


Figura 18 – Analisador Térmico simultâneo STA-6000

A análise por TD foi realizada em um dilatômetro da NETZSCH modelo DIL 402C, disponível no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Os ensaios foram realizados na faixa de 25 a 100 °C para 4 séries de 6 amostras de cada %, totalizando 24 corpos de prova. As amostras foram submetidas a um ciclo térmico controlado de aquecimento e resfriamento, contudo as análises térmicas foram focadas e realizadas apenas durante o aquecimento para a observação das curvas de dilatação térmica e para os cálculos dos coeficientes de expansão térmica associados.

Na Figura 19 abaixo é apresentada a foto do Dilatômetro da NETZSCH modelo DIL 402C usado nos laboratórios da PUC-Rio.



Figura 19– Dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C

Os corpos de prova para os ensaios dilatométricos do presente estudo foram extraído dos corpos de prova preparados para os ensaios mecânicos e não ensaiados, essas amostras foram cortadas em formato de sólidos prismático com as dimensões médias de (11 mm x 3,3 mm x 3,2 mm), a Figura 20 abaixo mostra uma fotografia dos corpos de prova usados e uma comparação visual de suas dimensões com a ponta e cabeça de um lápis comum.

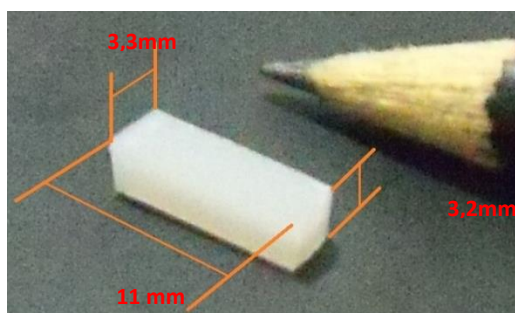


Figura 20– Corpo de prova para os ensaios termodilatométricos

Tais técnicas permitem o levantamento dos comportamentos de degradação mássica (estabilidade térmica) em função da temperatura e tempo, a entalpia e a temperatura do pico endotérmico (entálpico), as variações dimensionais decorrentes de solicitações térmicas, os perfis de temperatura e os coeficientes de expansão térmica das nanocargas e nanocompósitos, tais técnicas são suficientes para o levantamento das propriedades térmicas comuns de interesse.

5.6.6 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal da EMIC, modelo DL 1000, com célula de carga de 1000 kgf e velocidade de ensaio definida em 30 mm/min. Na Figura 21 é mostrada a máquina universal utilizada para os ensaios.



Figura 21 – Máquina Universal EMIC utilizada nos ensaios

As caracterizações dimensionais dos corpos de prova foram realizadas por três medições das seções úteis, largura e espessura. Para essas medições utilizamos um paquímetro, essa área transversal medida permite o cálculo das tensões a partir de cada valor de força registrado pelo equipamento. Foram fabricadas 5 séries de corpos de prova do tipo gravata para os ensaios mecânicos de tração, nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados. As 5 séries dividem-se em 3 séries de 6 corpos de prova de PEAD puro, 0.5% $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, 1%, 2%, 3% e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas com VTMS e 2 séries de 6 corpos de prova de PEAD puro e 0.5% $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, 1%, 2%, 3% e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, totalizando 30 corpos de prova.

Através dos ensaios desses corpos de prova e a construção das curvas tensão-deformação será possível identificar a tensão de escoamento, a tensão na ruptura, as deformações no escoamento e ruptura e o módulo de elasticidade, além da ductilidade, do módulo de resiliência e do módulo de tenacidade de cada amostra. As dimensões do corpo de prova são vistas na Figura 22 abaixo e correspondem às dimensões toleráveis especificadas na norma ASTM D638 [149] para o Tipo V.

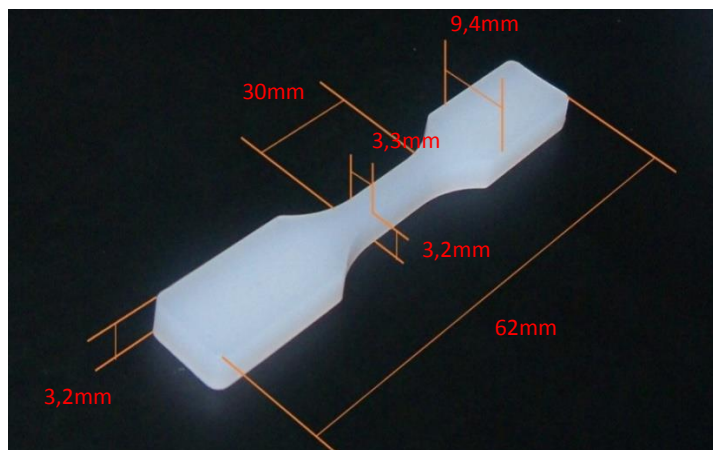


Figura 22 – Corpo de prova para os ensaios mecânicos

6.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOCARGAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Os pós de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométricos obtidos pelo método de co-precipitação foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta caracterização foi aplicada tanto ao $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que não passou pelo processo de funcionalização quanto àqueles que foram processados por esta técnica, e foram obtidas as imagens reunidas nas Figuras 23, 24, 25 e 26 respectivamente.

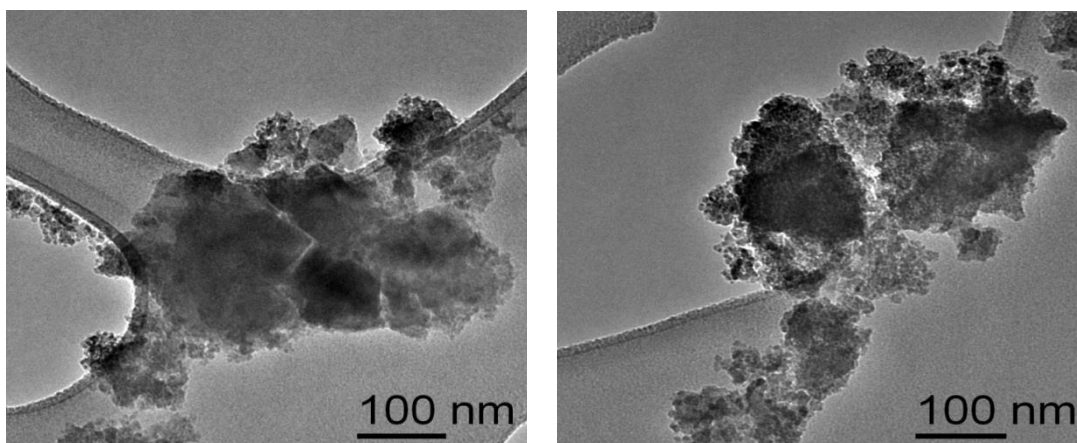


Figura 23 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados

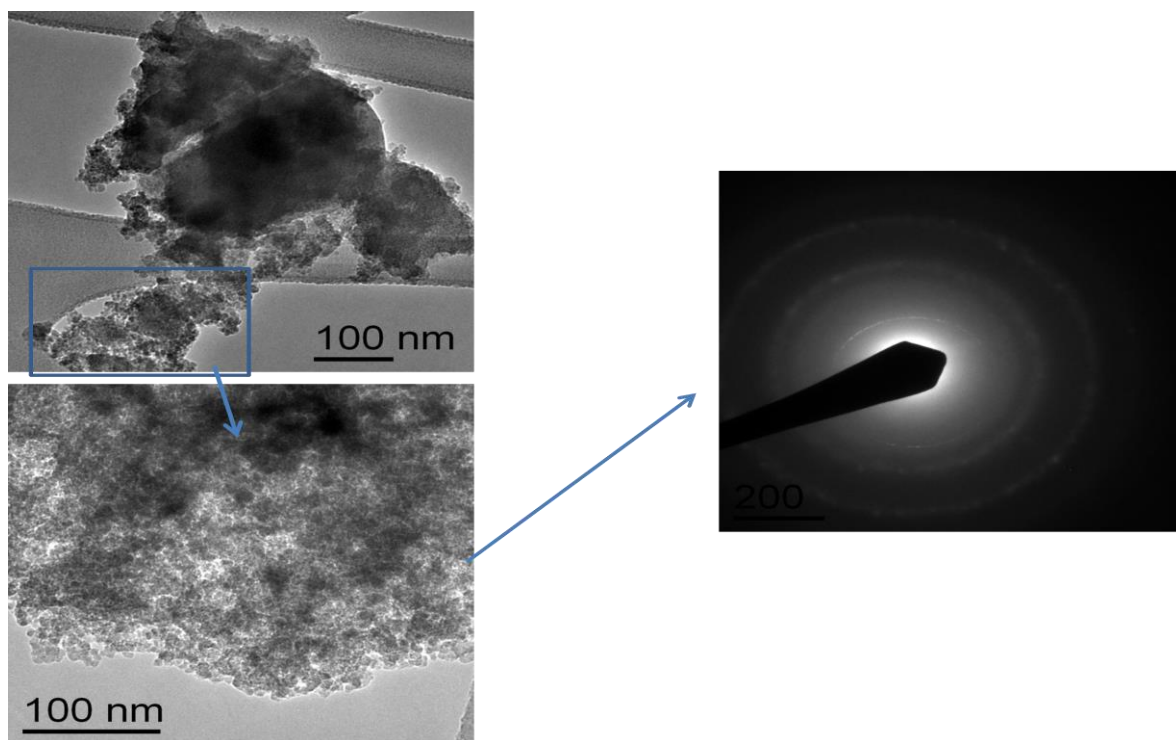


Figura 24 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados e padrão de difração de elétrons de uma região.

As amostras do pó não funcionalizado apresentaram um aspecto mais aglomerado com estruturas da ordem de 100nm ou menores e o padrão de difração de elétrons desta região indica uma região de pouca ordenação e com cristais pequenos, já as amostras do pó que passaram pela funcionalização apresentaram as seguintes estruturas nanométricas.

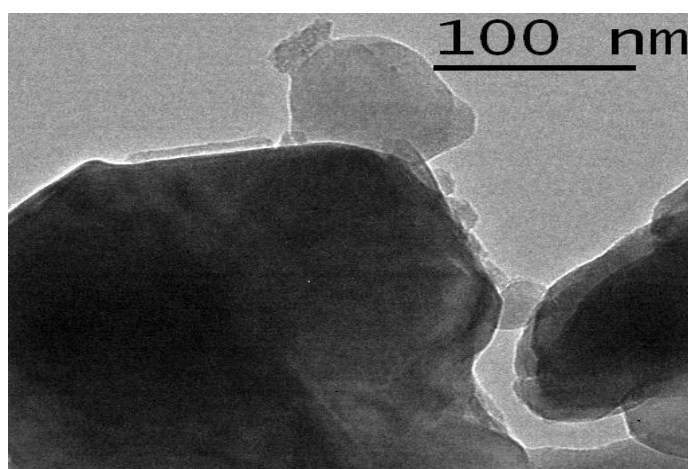


Figura 25 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizados

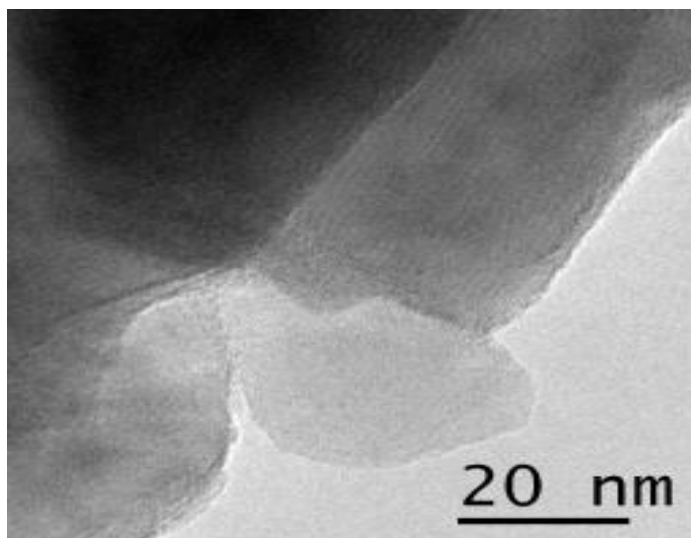


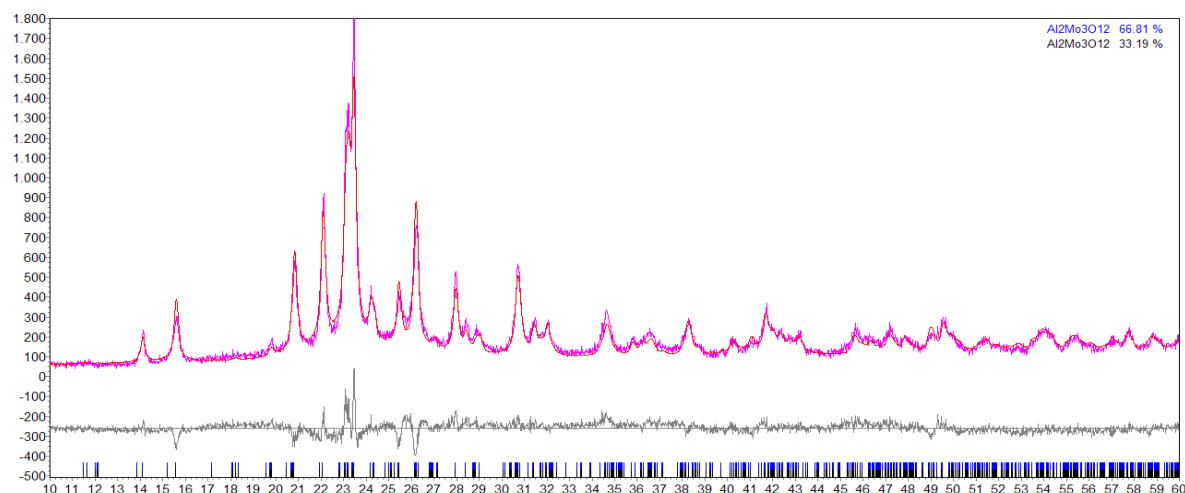
Figura 26 – Caracterização dimensional do pó de Al₂Mo₃O₁₂ funcionalizados

As estruturas do pó funcionalizado apresentaram dimensões da ordem de 100nm a 20nm e não apresentaram indícios fortes da ocorrência do processo de funcionalização, não são nítidas monocamadas de VTMS via inspeção por MET, contudo essa proposição como análise não pode ser muito conclusiva a este respeito, principalmente se os mecanismos de ligação ainda estiverem ocorrendo de alguma forma sub-nanométrica não evidente por imagem.

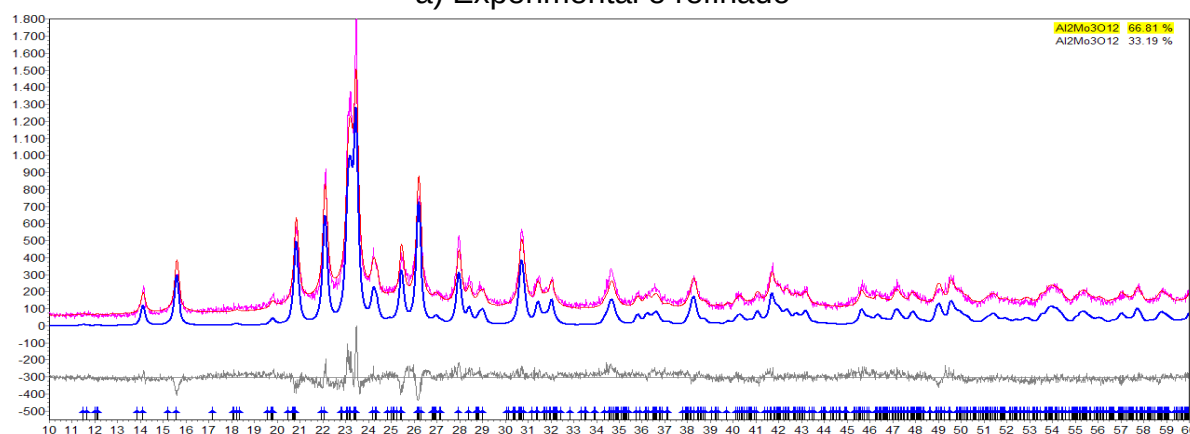
O emprego de outras técnicas de caracterização é necessário para se chegar a alguma conclusão sobre a efetividade da funcionalização ou não.

6.2 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

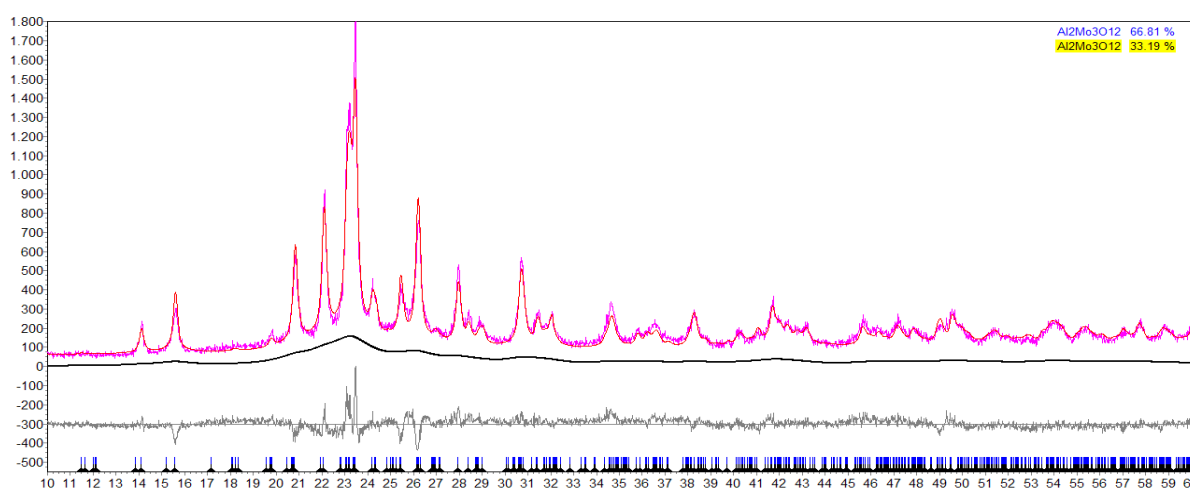
Na Figura 27 é apresentado o difratograma experimental das nanocargas não funcionalizadas que revelaram uma distribuição bimodal tendo dimensões médias de cristais de 52nm e 5nm, respectivamente.



a) Experimental e refinado



b) Refinado para a fase com cristais com dimensões de 52nm



c) refinado para a fase com cristais com dimensões de 5nm

Figura 27– DRX - Caracterização do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados

Nanocompósitos com nanocargas não funcionalizadas e funcionalizadas

A matriz de PEAD é um polímero semicristalino ao qual no presente estudo adicionamos nanocargas cerâmicas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com características cristalinas que quando conjugadas com a matriz podem mudar a cristalinidade dos nanocompósitos. Dessa forma faz-se necessário investigar essas estruturas amorfas e cristalinas, suas quantidades relativas nos nanocompósitos, entendermos os efeitos que as nanocargas promovem nos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados lançando mão dos recursos da difração de raios-x.

Para essa análise aplicou-se o método de Rietveld através de análise quantitativa do conteúdo amorfo com padrão interno (TiO_2 cristalino na forma de Anatásio da Milenium), cuja análise foi realizada com o auxílio do software TOPAS 4.2. O TiO_2 como padrão interno foi adicionado em 30% em massa e suas linhas de difração mais intensas aparecem em 2 theta igual a $25,35^\circ$ (índice de Miller: 101), Figura 28, depois em $37,02^\circ$ (103), $37,85^\circ$ (004) e $38,6^\circ$ (112), o que está de acordo com a ficha pdf (powder diffraction file 39-4921). Como podemos observar na Figura 28, as linhas estreitas do padrão interno de TiO_2 são facilmente distinguidas das linhas de difração relacionadas com o PEAD cristalino PDF (Powder Diffraction Files) 53-1859 apresentando linhas largas em $21,65^\circ$ (110) e $24,6^\circ$ (200) e sobrepostas sobre uma corcova referente ao PEAD amorfo.

A estrutura cristalina utilizada no refinamento do Anatásio TiO_2 provém da ficha 076173 do banco de dados ICSD (International Crystal Structure Database) e a estrutura cristalina utilizada para o PEAD foi extraída da referência [150]. Nas Figuras 28, 29, 30 e 31 são apresentados os difratogramas das amostras do PEAD, dos nanocompósitos e a reunião de todas as curvas.

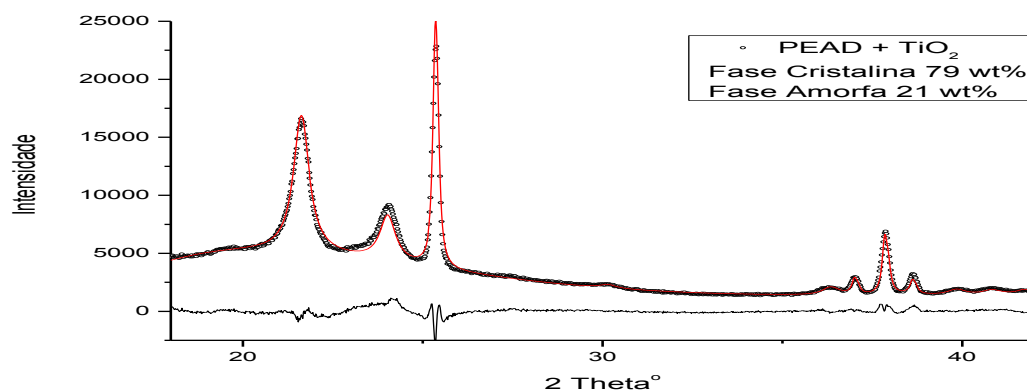


Figura 28 – DRX - Caracterização do PEAD puro

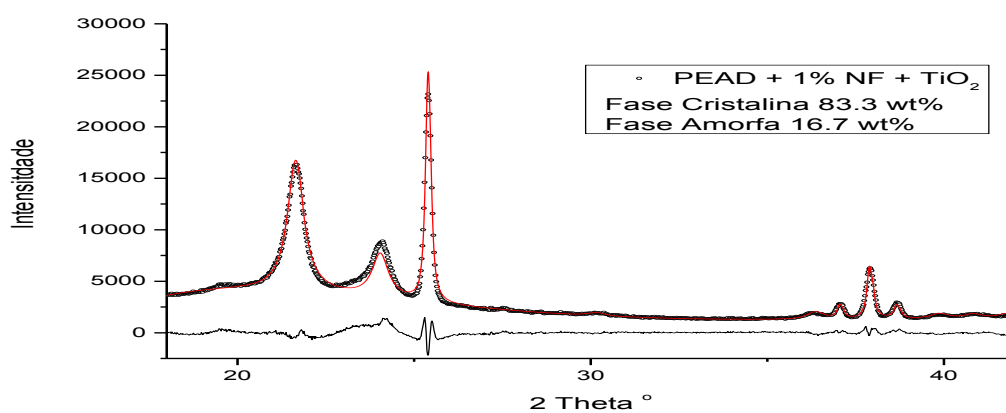


Figura 29– DRX - Caracterização do nanocompósito não funcionalizado

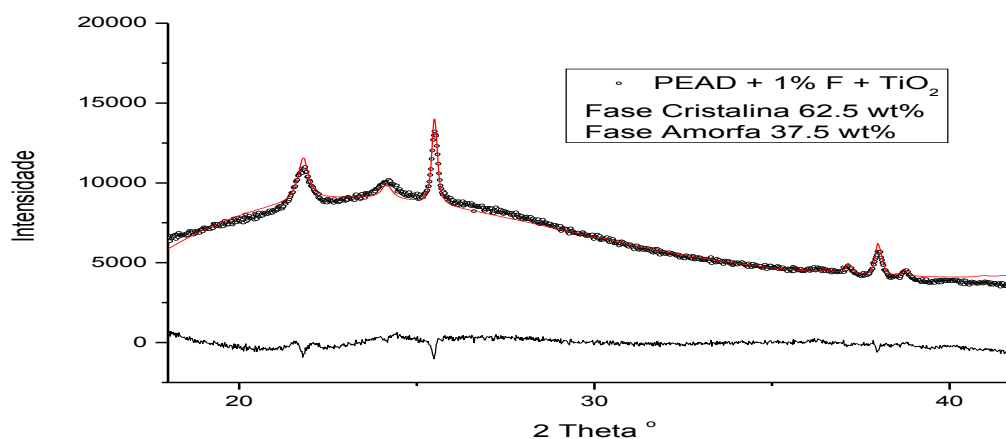


Figura 30– DRX - Caracterização do nanocompósito funcionalizado

É bom notar que existe um ressalto (uma espécie de corcova) na região entre 2 theta igual a 20 e 30° do nanocompósito funcionalizado o que implica na existência de PEAD mais amorfo nas amostras.

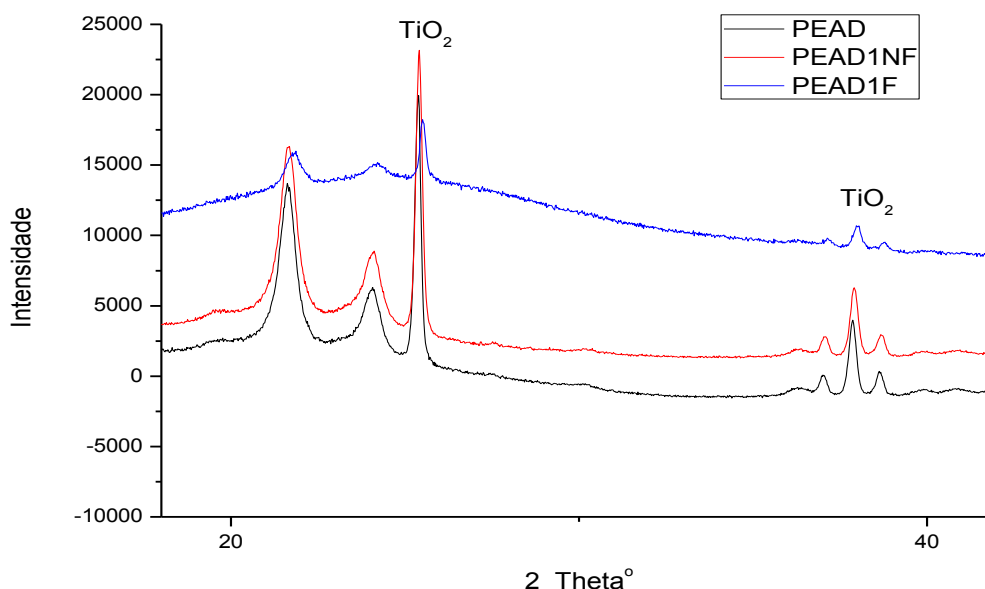


Figura 31 – DRX - Caracterização do PEAD e dos nanocompósitos

As análises de DRX com o método de Rietveld e os resultados dos refinamentos através do padrão TiO_2 revelaram que a cristalinidade do PEAD quando nos nanocompósitos aumenta com a adição da nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e diminui com a adição de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas, ou seja, por essa indicação experimental podemos inferir que os nanocompósitos cujas nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sofreram o processo de funcionalização com o VTMS $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ apresentam uma característica mais amorfa do que aqueles não funcionalizados, pois pela evidência experimental (corpo de prova com 1% em massa das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas) a matriz de PEAD durante essas nano interações entre $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ / $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ / $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ apresenta um grau de cristalinidade inferior, ver Figura 30.

6.3 CARACTERIZAÇÕES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Esta caracterização permite identificar a formação de ligações covalentes que devem aparecer na região do espectro do infravermelho após a funcionalização com

o VTMS das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, bem como outras bandas relacionadas aos grupos funcionais do VTMS.

Com isso, observando a banda de absorção a 1154 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento de Si-O-Si, é possível demonstrar que o processo de condensação dos silanos ocorreu e que eles estão presentes na amostra que havia passado pelo processo de funcionalização.

Os espectros de FTIR das amostras das nanocargas não funcionalizadas e que passaram pelo processo de funcionalização podem ser vistos na Figura 32 e ampliação Figura 33.

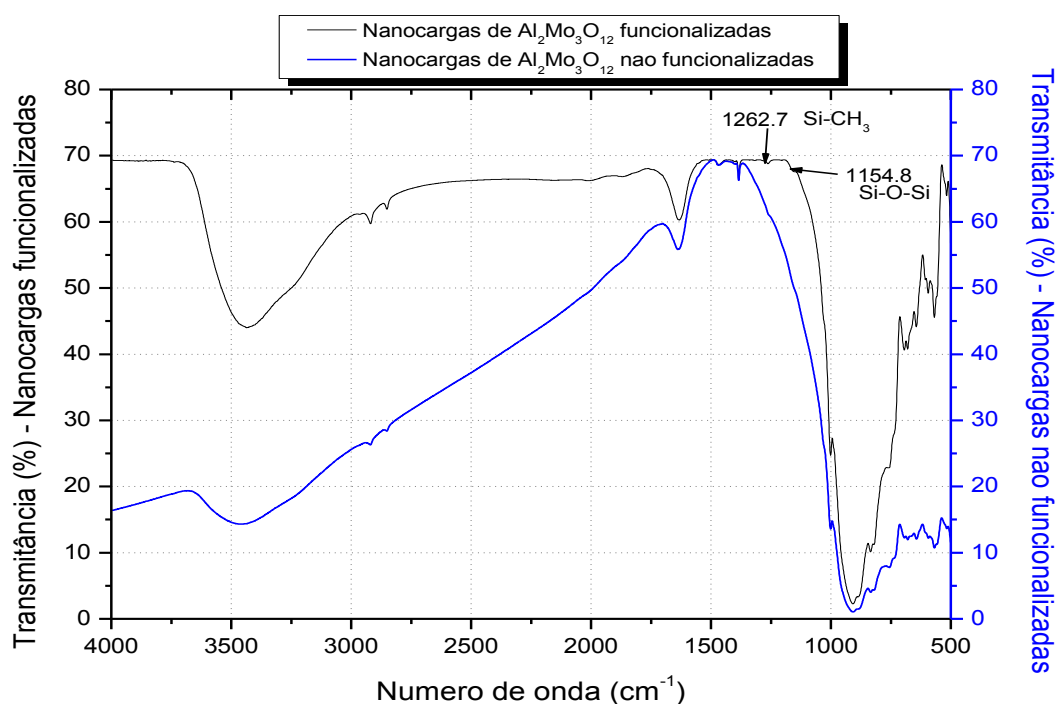


Figura 32 – FTIR - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

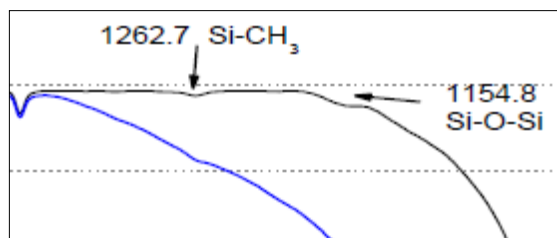


Figura 33 – FTIR - Região de vibrações de estiramento do Si-O-Si ampliada

6.4 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS ANÁLISES TÉRMICAS

Análise termogravimétrica (TGA)

Nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas

As nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas com VTMS foram ensaiadas por TGA para verificar a quantidade de massa perdida durante o processo de degradação térmica e consequentemente tentar comprovar a segunda fase adicionada ao material.

Pelo gráfico do ensaio, as amostras funcionalizadas perderam 0,5% de massa a mais do que as amostras não funcionalizadas, a temperatura de ensaio chegou a 580°C . Esse comportamento térmico degradativo é um possível indício de que uma pequena parte do VTMS efetivamente estava presente na amostra, envolvendo as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e foram degradadas, perdidas durante a solicitação térmica do material, salientando que esses resultados não comprovam que tenha ocorrido ligações covalentes entre o VTMS e as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, mas comprovam sua presença nas amostras. Na Figura 34, a curva em azul representa as nanocargas funcionalizadas e a pontilhada em verde representa as nanocargas não funcionalizadas, pelo gráfico existem evidências que a perda de massa se deu de forma mais ampla nos nanocompósitos funcionalizados devido à presença de material adicional, VTMS.

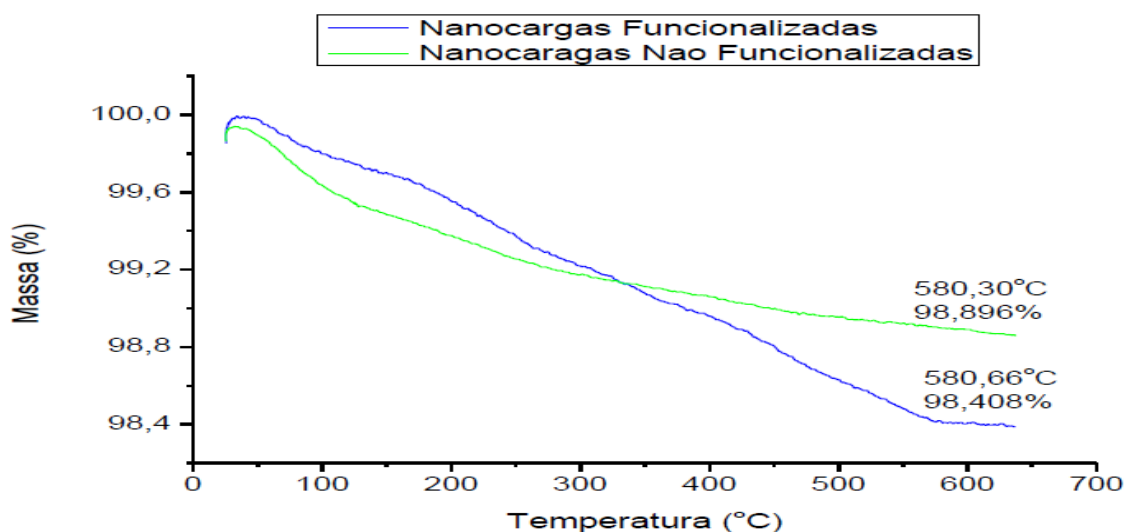


Figura 34 – TGA - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Nas tabelas 10 e 11 abaixo estão resumidos os valores encontrados para as temperaturas de degradação térmica das amostras ensaiadas por TGA, nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados. Estes valores estão registrados também nos gráficos experimentais do Apêndice A.

Tabela 10 – TGA - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Nanocompósito não funcionalizado	Temperatura "onset" de degradação		
% $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	Máxima	Relativa - PEAD	Aumento %
0%	460,11	1,000	0,000
0,5%	464,83	1,010	1,026
1%	462,49	1,005	0,517
2%	456,39	0,992	-0,809
3%	464,83	1,010	1,026
4%	464,10	1,009	0,867

Tabela 11– TGA - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Nanocompósito funcionalizado	Temperatura "onset" de degradação		
% $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	Máxima	Relativa - PEAD	Aumento %
0%	460,11	1,000	0,000
0,5%	462,74	1,006	0,572
1%	461,82	1,004	0,372
2%	463,03	1,006	0,635
3%	460,72	1,001	0,133
4%	462,83	1,006	0,591

Como é observado nas tabelas 10 e 11, a temperatura de degradação térmica não sofreu diminuição, na verdade aumentou um pouco e de forma residual, uma vez que os aumentos ficaram em até 1% em relação ao PEAD puro. O valor máximo de aumento registrado foi de aproximadamente 1,0% com a temperatura de 464,83 °C para os nanocompósitos não funcionalizados, 0,5% e 3% em massa das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Por essas observações diretas podemos concluir que os nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados apresentam boa estabilidade térmica, são materiais plenamente capazes de atender aos requisitos de projetos comuns e com faixas de trabalho especificadas e controladas, pois suas

degradações térmicas ocorrerão nas mesmas faixas de temperaturas do PEAD, inclusive se darão em temperaturas até mesmo maiores que a do PEAD puro.

Houve uma pequena degradação para 2% de nanocargas, em torno de 0,8% comparativamente ao PEAD puro. Na verdade até tivemos uma melhoria da temperatura de degradação, em torno de 1%, atingindo o valor de 464,83°C, ou seja, 4,7°C maior que a do PEAD puro para 0,5% e 3% de nanocargas. Os nanocompósitos funcionalizados não apresentaram temperaturas de degradações térmicas menores que a do PEAD, houve na verdade uma melhoria de até 0,6% para o nanocompósito com 2% em massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e que atingiu a temperatura de 463,03°C, ou seja, por volta de 3°C maior que o PEAD puro. Esses resultados apresentando uma condição térmica estável para o PEAD nos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados não é uma novidade em termos de avaliações no campo dos nanocompósitos com PEAD. A novidade é a estabilidade térmica alcançada com as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ especificamente e a demonstração experimental de que as nanocargas não afetam negativamente a estabilidade térmica dos nanocompósitos e da matriz.

Chrissafis e Bikiaris [151] demonstraram que o PEAD é um material estável termicamente em aplicações de nanocompósitos, com variações da perda de massa <0,5% até a temperatura de 300°C, neste trabalho os autores investigaram a estabilidade térmica de nanocompósitos de PEAD com nanopartículas de Montmorilonita (PEAD/MMT), PEAD com sílica (PEAD/ SiO_2) e PEAD com nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados quimicamente (PEAD/MWCNTs), tais nanocompósitos também apresentaram melhorias da estabilidade térmica em 0,64% (478,1°C/481,2°C), 0,60% (478,1°C/481°C) e 0,89% (478,1°C/481,4°C), respectivamente, valores inclusive com a mesma ordem de grandeza encontrados no presente estudo para alguns percentuais de nanocargas, como 2 e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com 0,63%, 0,59% para os nanocompósitos funcionalizados e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com 0,89% para o nanocompósito não funcionalizado.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Nas tabelas 12 e 13 abaixo estão resumidos os valores encontrados para as temperaturas de fusão das amostras ensaiadas por DSC, nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados. Estes valores estão registrados também nos gráficos experimentais do Apêndice A.

Tabela 12– DSC - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)		
	Tfusão (°C)	Tfusão (°C) relativas PEAD	Aumento %
0%	140,89	1,0000	0,0000
0,5%	143,20	0,9839	1,6396
1%	140,43	1,0033	-0,3265
2%	139,68	1,0087	-0,8588
3%	142,80	0,9866	1,3557
4%	140,20	1,0049	-0,4897

Tabela 13– DSC - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)		
	Tfusão (°C)	Tfusão (°C) relativas PEAD	Aumento %
0%	140,89	1,0000	0,0000
0,5%	142,23	0,9906	0,9511
1%	141,29	0,9972	0,2839
2%	142,07	0,9917	0,8375
3%	139,24	1,0119	-1,1711
4%	140,21	1,0048	-0,4826

A análise por DSC revelou que a temperatura de fusão dos nanocompósitos não funcionalizados ficou no intervalo de 139,68 °C a 143,20°C, valores extremos para 2 e 0,5% de nanocargas respectivamente, ao passo que o PEAD puro apresentou a temperatura de fusão de 140,89 °C, ou seja, com 0,5% de nanocargas atingimos outra melhoria de propriedade, a temperatura de fusão aumentou em torno de 1,6% em relação ao PEAD puro. Para os nanocompósitos funcionalizados o

intervalo das temperaturas de fusão foi de 139,24 a 142,23°C, valores extremos em 3 e 0,5% de nanocargas, ou seja, 0,95% de melhoria em relação ao PEAD.

Das tabelas 12 e 13 acima tem-se que as temperaturas de fusão aumentaram para 0,5% e 3% de nanocargas dos nanocompósitos não funcionalizados e para 0,5, 1 e 2 % dos nanocompósitos funcionalizados, com aumento de cerca de 1,6% para 1% em massa das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dos nanocompósitos não funcionalizados e uma redução de 1,2% para 3% de nanocargas dos nanocompósito funcionalizados.

Outra avaliação possível com a análise de DSC é o cálculo do grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Para isso utiliza-se uma equação que relaciona as variações entálpicas das amostras e a variação entálpica de uma amostra padrão com teoricamente 100% de cristalinidade [152]. Essa equação pode ser expressa com uma pequena correção através de regra de 3 para o % de PEAD que efetivamente está contido em cada corpo de prova e que participa dos ensaios, como:

$$\left. \begin{array}{l} 100\% \Delta H_o \longrightarrow 100\% \\ y\% \Delta H \longrightarrow x\% \end{array} \right\} \quad x(\%) = \frac{y\% \Delta H}{100\% \Delta H_o} \times 100 \quad (10)$$

Nas tabelas 14 e 15 estão resumidos os valores encontrados dos graus de cristalinidade das amostras ensaiadas e relativas ao PEAD dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados. Para esse cálculo foi utilizada a fórmula acima e os valores de pico entálpico associados às temperaturas de fusão descritas acima.

Tabela 14 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Amostra	Variação de entalpia ΔH (J/g)			Grau de cristalinidade X (%)	G. Crist. Relativo - $\Delta H_o=290$ J/g	
	$\Delta H(\text{J/g})$	$\Delta H(\text{J/g})$ relativo - PEAD	Aumento %	Para $\Delta H_o=290$ J/g	Crist. relativa - $\Delta H_o=290$ J/g	Aumento % - $\Delta H_o=290$ J/g
0%	206,9016	1	0,000	71,345	1,000	0
0,5%	210,2120	0,984	1,600	72,124	0,989	1,092
1%	201,6491	1,026	-4,073	68,491	1,042	-4,001
2%	200,2958	1,033	-0,671	66,650	1,070	-6,581
3%	194,4703	1,064	-2,908	62,700	1,138	-12,118
4%	181,3532	1,141	-6,745	55,969	1,275	-21,552

Tabela 15 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos funcionalizados.

Amostra	Variação de entalpia ΔH (J/g)			Grau de cristalinidade X (%)	G. Crist. Relativo - $\Delta H_o=290$ J/g	
	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) relativo - PEAD	Aumento %	Para $\Delta H_o=290$ J/g	Crist. relativa - $\Delta H_o=290$ J/g	Aumento % - $\Delta H_o=290$ J/g
0%	206,9016	1	0,000	71,345	1,000	0
0,5%	198,9925	1,040	-3,823	68,275	1,045	-4,304
1%	189,9633	1,089	-4,537	64,522	1,106	-9,564
2%	196,5228	1,053	3,453	65,395	1,091	-8,341
3%	197,1214	1,050	0,305	63,555	1,123	-10,920
4%	195,6522	1,057	-0,745	60,382	1,182	-15,366

Das tabelas 14 e 15 tem-se que os graus de cristalinidades calculados com base nas entalpias de fusão, através dos picos entálpicos de fusão revelaram que os nanocompósitos não funcionalizados tiveram uma redução da cristalinidade de até 21,5% para a amostra de 4% de nanocargas. Os graus de cristalinidades do PEAD diminuíram com o aumento de nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$, com exceção a 0,5 % de nanocargas não funcionalizadas que teve um aumento do grau de cristalinidade da ordem de 1%, a maior redução do grau de cristalinidade foi de 21,55 % para a amostra de 4% de nanocargas não funcionalizadas e 15,36% para nanocompósitos funcionalizados com 4% de nanocargas.

Existe também uma relação de semelhança entre as cristalinidades medidas diretamente nas análises realizadas por difração de raios-x e aquelas calculadas por DSC para os nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados, sendo assim, foram aplicadas as duas técnicas na avaliação dos nanocompósitos com 1% de $Al_2Mo_3O_{12}$ relativamente ao PEAD. Pelo método de DRX, seção 6.2 acima, o PEAD apresentou o grau de cristalinidade de 79% e pelo método de DSC desta seção foi de 71,34%, valores dentro da mesma faixa de grandeza. Os nanocompósitos não funcionalizados com 1% de nanocargas apresentaram o grau de cristalinidade de 83,3% por DRX e 68,49% por DSC, valores que diferem por volta de 14%, essa diferença pode ser explicada hipoteticamente pelas condições específicas de processamento da amostra ensaiada em cada caso e/ou pela distribuição de nanocargas na amostra específica. Os nanocompósitos funcionalizados com 1% de nanocargas apresentaram o grau de cristalinidade de 62,5% por DRX e 64,52% por DSC, praticamente idênticos visto que ainda pode haver erros instrumentais que interferiram nos cálculos por DSC e nas medidas por DRX.

Nota: Vale salientar que o analisador térmico simultâneo, equipamento que realizamos as análises por TGA e DSC, foi calibrado com o padrão de Índio e que a temperatura de fusão e a entalpia da curva de teste estão praticamente 100% de acordo com os valores padronizados para o Índio ($T = 156,60^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 28,45 \text{ J/g}$).

Análise Termodilatométrica (TD)

Alguns registros dos ensaios termodilatométricos estão descritos e construídos figurativamente abaixo para alguns corpos de prova, Figura 35, salientando que a amostragem total é composta por 24 corpos de prova.

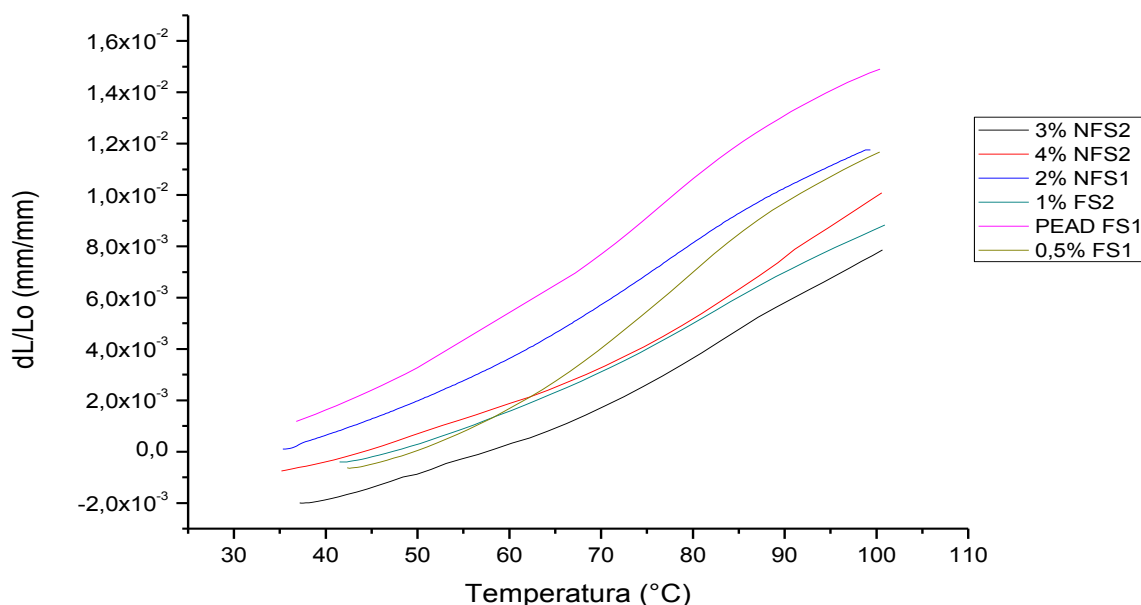


Figura 35 – TD - PEAD e alguns Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Na Tabela 16 abaixo estão resumidos os valores médios dos coeficientes de expansão térmica encontrados para todos os 24 corpos de prova efetivamente ensaiados para os nanocompósitos de nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas.

Tabela 16 – TD - Nanocompósitos funcionalizados (NF) e não funcionalizados (NNF).

Material	CET médio ($\times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)		CET Relativo - PEAD		Redução % do CET	
PEAD	2,291	2,291	1	1		
	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
0,5%	1,476	1,983	1,552	1,155	-35,560	-13,425
1,0%	1,545	2,124	1,483	1,079	-32,569	-7,291
2,0%	1,950	1,801	1,175	1,272	-14,888	-21,371
3,0%	1,718	1,781	1,333	1,286	-24,995	-22,238
4,0%	1,588	1,230	1,442	1,862	-30,670	-46,289

Da tabela acima tem-se que os coeficientes de expansão térmica médios dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados quando estes foram submetidos aos testes no dilatômetro apresentaram reduções médias percentuais muito significativas em comparação ao PEAD puro, em ambos os casos as reduções foram superiores 7%. Na verdade com valores muito mais inferiores para alguns percentuais de nanocargas, como para a amostra com 4% de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dos nanocompósitos funcionalizados que atingiu a redução de $\sim 46,3\%$ e a amostra de 0,5% dos nanocompósitos não funcionalizados que atingiu a redução de 35,5%, se considerarmos os nanocompósitos como um todo, funcionalizados e não funcionalizados. As reduções dos coeficientes ficaram no intervalo de 7,3 a 46,3%, em termos de coeficientes teríamos $2,124 \times 10^{-4}$ a $1,230 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, lembrando que o PEAD puro médio experimental apresentou o coeficiente de $2,291 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

6.5 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados para 5 séries de corpos de prova entre nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados, os registros gráficos dos ensaios estão descritos no apêndice B.

As análises desses resultados e suas consequentes propriedades mecânicas foram realizadas com base nos valores médios dos ensaios das 5 séries das amostras, conforme procedimento também adotado no trabalho de Chu et al. [122]. Cada série é composta por 6 corpos de prova, totalizando 30 corpos de prova que foram efetivamente ensaiados. Algumas propriedades foram analisadas com base em valores relativos ao PEAD puro, pois o PEAD é o material padrão para a análise

comparativa. Na Figura 36 é mostrado o gráfico das tensões de escoamento médias para os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados em função do percentual de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas comparações ao PEAD puro que está representado por 0% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, no gráfico a abreviação NNF significa "Nanocompósitos Não Funcionalizados" e NF significa "Nanocompósitos Funcionalizados".

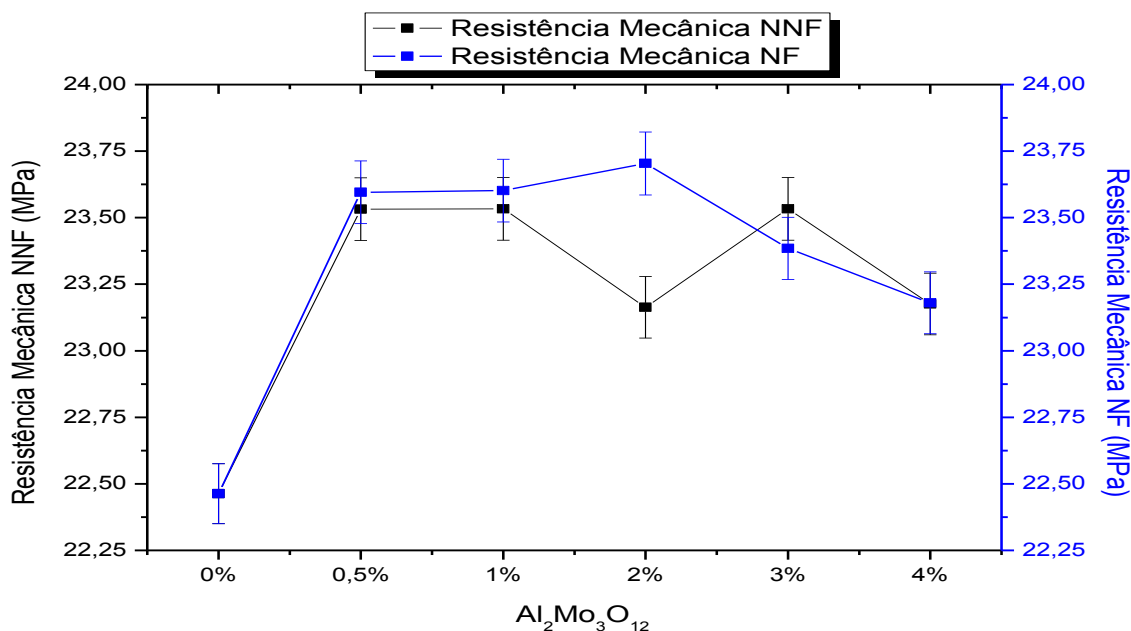


Figura 36 – Resistência Mecânica Média por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

É notório que os patamares das tensões de escoamento médias dos nanocompósitos são superiores às tensões de escoamento do PEAD puro, tal fato demonstra que as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ estão realizando um trabalho cooperativo com as microestruturas do PEAD. Além disso, também demonstra a interação entre nanocargas e matrizes. Para o caso dos nanocompósitos funcionalizados três tensões de escoamento médias foram inclusive maiores do que as três tensões de escoamento médias dos nanocompósitos não funcionalizados, nos percentuais de 0,5, 1 e 2 % em massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Uma tensão de escoamento média dos nanocompósitos funcionalizados foi menor do que a dos nanocompósitos não funcionalizados com 3%, porém tal fato não chega a ser preocupante, pois as tensões estão com ordens de grandeza muito próximas o que permite inferir inclusive se tratar possivelmente de um comportamento decorrente de alguma variação de propriedade local. Por fim com 4% em massa as tensões de

ambos nanocompósitos tiveram praticamente o mesmo comportamento. Para quantificar esses comportamentos devemos realizar uma análise dos aumentos e reduções percentuais das propriedades, assim abaixo está descrita a tabela 17 com os valores percentuais relativos ao PEAD puro e as comparações com os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados para as tensões de escoamento, as deformações específicas e os módulos de Young médios.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Material	Tensão de Escoamento (Mpa)		Aumento %		Deformação (mm/mm)		Redução %		Módulo de Young (Mpa)		Aumento %	
	22,460	22,460	-	-	4,760	4,760	-	-	265,664	265,664	-	-
PEAD	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
0,5%	23,532	23,595	4,757	5,041	4,356	4,168	-8,525	-12,471	291,825	285,823	9,847	7,588
1%	23,533	23,602	4,764	5,069	4,505	3,833	-5,382	-19,492	293,770	280,530	10,580	5,596
2%	23,163	23,704	3,117	5,522	4,410	3,822	-7,376	-19,740	291,635	291,343	9,776	9,666
3%	23,533	23,385	4,762	4,102	4,241	3,659	-10,939	-23,155	293,605	286,547	10,517	7,861
4%	23,176	23,180	3,173	3,193	4,332	3,971	-9,022	-16,605	263,100	290,067	-0,965	9,186

É fácil observar que as tensões de escoamento médias foram maiores para os nanocompósitos funcionalizados com aumentos de até 5,5% em relação ao PEAD puro. As deformações dos nanocompósitos não funcionalizados foram maiores do que aquelas dos funcionalizados. A redução das deformações dos nanocompósitos funcionalizados chegou até 23,15%; outro fato muito importante é que apesar dos módulos de Young de todos os nanocompósitos apresentarem valores maiores do que o do PEAD, ou seja, com uma rigidez maior do que a do PEAD puro, os módulos de Young dos nanocompósitos funcionalizados foram em geral menores do que os dos nanocompósitos não funcionalizados, exceção para 4% dos nanocompósitos não funcionalizados que teve um valor médio inferior ao PEAD inclusive. Os módulos de Young exibiram um aumento da ordem de 5 a 10,5% para ambos os nanocompósitos, funcionalizados e não funcionalizados, sendo que o valor máximo de aumento foi de até 10,5% para os nanocompósitos não funcionalizados.

Podemos observar que a funcionalização das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e adição ao PEAD aumentou a rigidez dos nanocompósitos funcionalizados, reduziu as deformações específicas médias e aumentou as tensões de escoamento médias, pois foram superiores a do PEAD e a dos nanocompósitos não funcionalizados, ou

seja, conseguimos melhorar os limites das tensões de escoamento, reduzir as deformações específicas e ainda manter uma rigidez maior e mais próxima a da matriz de PEAD funcionalizando as nanocargas.

Abaixo nas Figuras 37 e 38 são mostrados os comportamentos médios dos módulos de Young e das deformações de acordo com o percentual das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

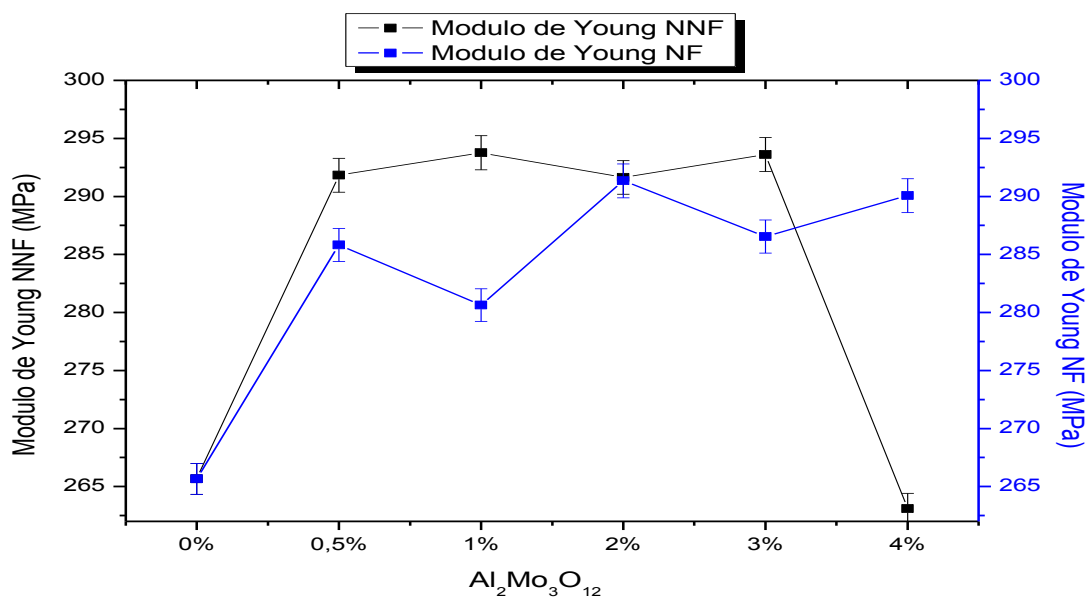


Figura 37 – Módulos de Young Médios por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

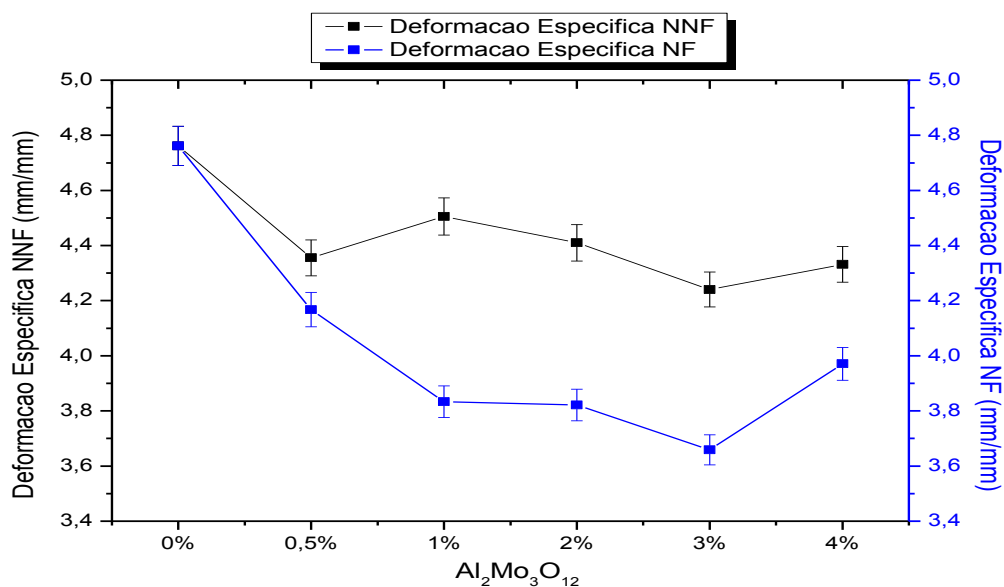


Figura 38 – Deformações Médias por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

A ductilidade dos nanocompósitos, ou seja, o grau de deformação que os nanocompósitos suportam sob carregamento até sua ruptura, pode ser avaliada pela

razão entre as ductibilidades dos nanocompósitos e do PEAD puro, se essa razão for menor do que 1, isso significa que a ductilidade dos nanocompósitos é menor do que a do PEAD. Na Figura 39 é apresentado o comportamento de ductibilidade dos nanocompósitos em relação ao PEAD puro.

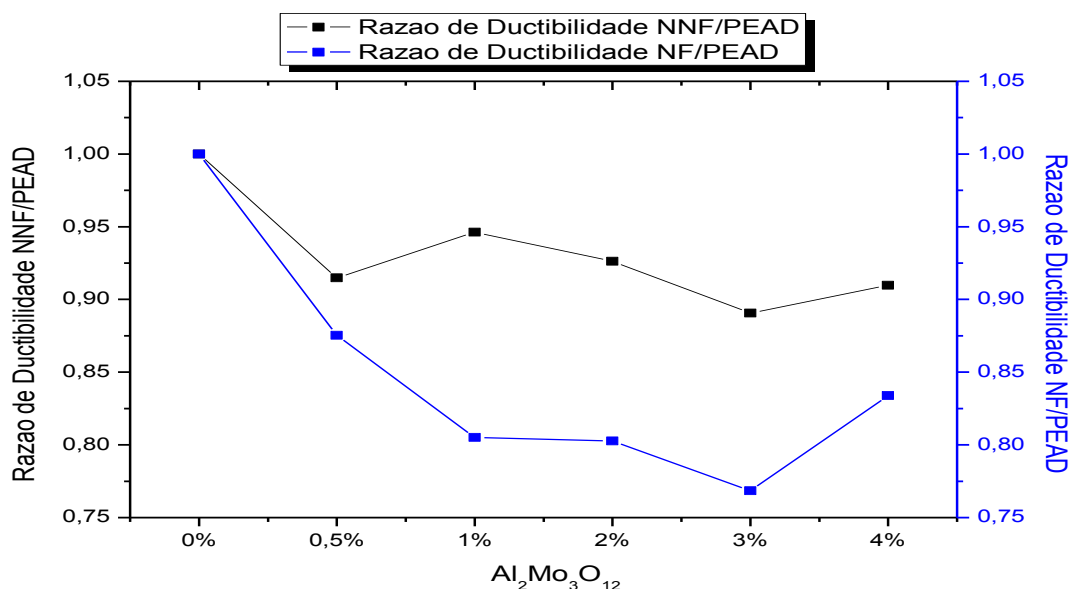


Figura 39 – Razão da Ductibilidade entre PEAD e nanocompósitos

Analisando o gráfico da razão de ductibilidade entre o PEAD e os nanocompósitos, Figura 39 acima, pode-se concluir que em ambos os casos, nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados, as ductibilidades foram reduzidas com a adição das nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$, ou seja, o grau de deformação permitido para os nanocompósitos estão sendo reduzidas com o aumento das nanocargas e silanos, principalmente para os nanocompósitos funcionalizados que tiveram uma razão de ductibilidade em patamares superiores em até 0,76. Como visto acima, tal concepção de redução da ductibilidade faz completo sentido, uma vez que as deformações específicas médias foram menores para os nanocompósitos funcionalizados e existe uma relação direta entre as deformações e ductibilidades dos nanocompósitos.

A resiliência e a tenacidade dos nanocompósitos são outras propriedades que podem ser medidas e levantadas através dos gráficos tensão versus deformação, a primeira propriedade representa a capacidade de o material absorver energia por unidade de volume quando deformado elasticamente e devolvê-la quando do seu descarregamento, a segunda representa a capacidade de o material absorver

energia por unidade de volume quando deformado até que se inicia a ruptura do material, numa deformação permanente.

Na verdade existem dois módulos associados com essas propriedades, o módulo de resiliência U_r e o módulo de tenacidade U_T , em ambos os casos, podemos calcular tais módulos pela integração da curva tensão versus deformação, encontrando as áreas compreendidas sob as curvas, a diferença é que para resiliência a integração é realizada até o limite de proporcionalidade ou tensão de proporcionalidade elástica σ_p , que na prática pode ser substituída pela tensão de escoamento do material, já para a tenacidade a área sob a curva tensão versus deformação deve ser calculada através da integração até a tensão de ruptura do material σ_{rup} ou pode ser uma média entre tensão de escoamento e tensão de ruptura multiplicada pela deformação de ruptura para gráficos bem comportados segundo Norton [153]. Para estes dois módulos são válidas as seguintes equações:

$$U_r = \int_0^{\epsilon_p} \sigma d\epsilon = \int_0^{\epsilon_p} E \epsilon d\epsilon = E \frac{\epsilon_p^2}{2} \text{ mas } \epsilon = \frac{\sigma}{E}, U_r = \frac{\sigma_p^2}{2E} \text{ ou } U_r = \frac{\sigma_e^2}{2E} \quad (11)$$

$$U_T = \int_0^{\epsilon_{rup}} \sigma d\epsilon = \int_0^{\epsilon_{rup}} \left(\frac{\sigma_e + \sigma_{rup}}{2} \right) d\epsilon, \quad U_T = \left(\frac{\sigma_e + \sigma_{rup}}{2} \right) \epsilon_{rup} \quad (12)$$

Da mesma forma que a ductilidade, essas propriedades podem ser avaliadas através das razões entre as resiliências e tenacidades dos nanocompósitos e do PEAD puro, abaixo nas Figuras 40 e 41 são apresentados os comportamentos das resiliências e tenacidades dos nanocompósitos em relação ao PEAD puro.

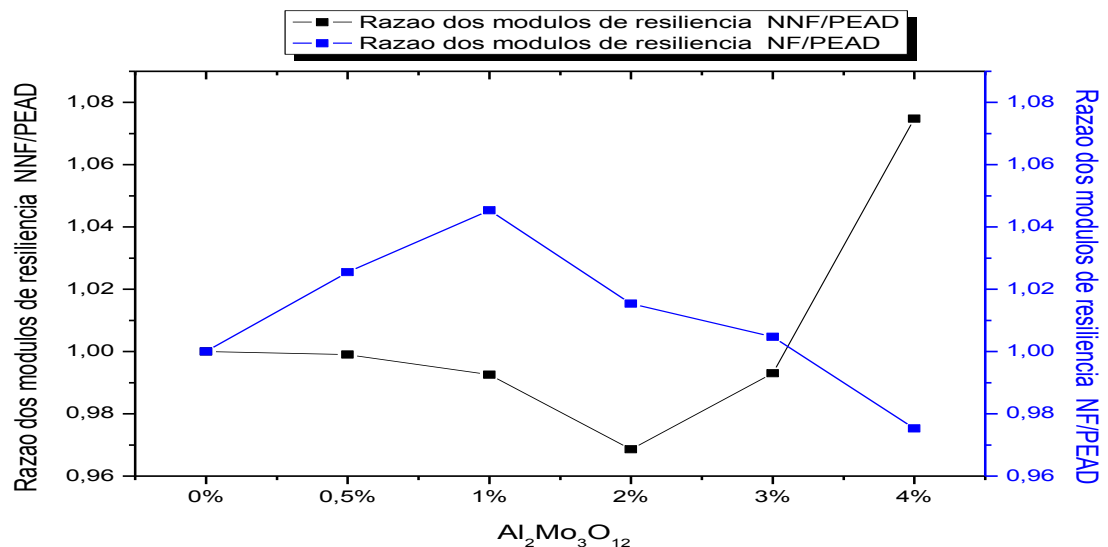


Figura 40 – Razão dos módulos de resiliência entre PEAD e nanocompósitos

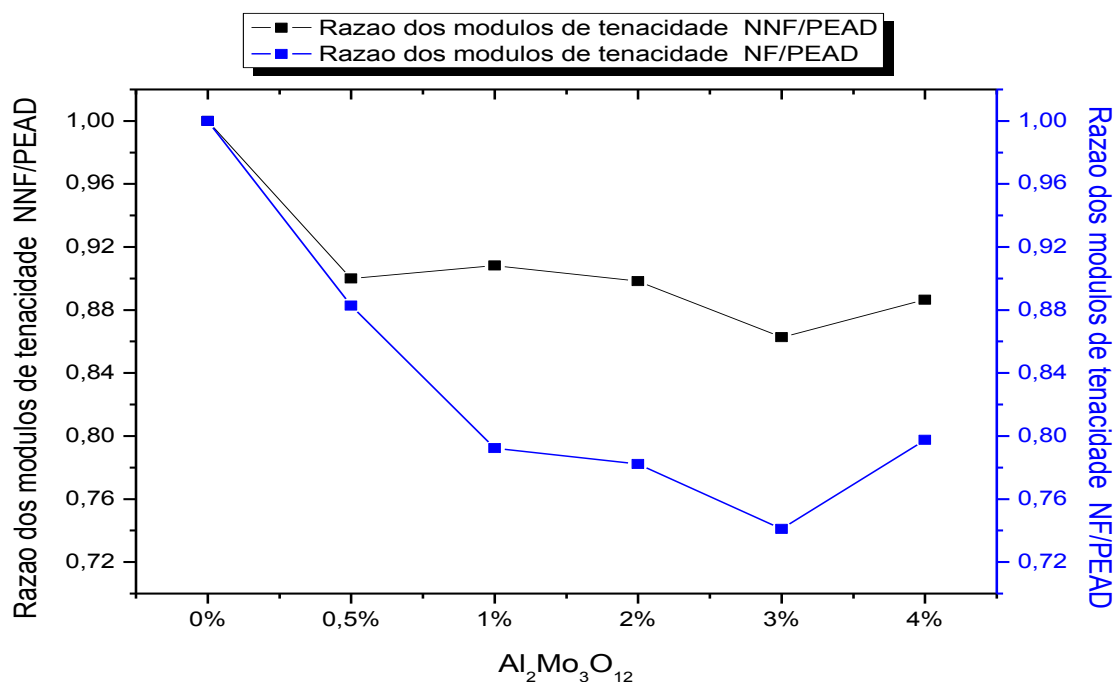


Figura 41 – Razão dos módulos de tenacidade entre PEAD e nanocompósitos

Para quantificar esses comportamentos das resiliências e tenacidades dos nanocompósitos devemos realizar uma análise dos aumentos e reduções percentuais das propriedades, assim abaixo estão transcritas as tabela 18 e 19 com os valores percentuais relativos ao PEAD puro calculados e as comparações com os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 18 – Resiliência dos Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Material	Módulo de Resiliência (Mpa) *		Resiliência relativa - PEAD		Aumento %	
PEAD	0,9497	0,9497	1	1		
	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
0,5%	0,949	0,974	0,999	1,025	-0,098	2,553
1%	0,943	0,993	0,993	1,045	-0,747	4,544
2%	0,920	0,964	0,969	1,015	-3,139	1,535
3%	0,943	0,954	0,993	1,005	-0,694	0,475
4%	1,021	0,926	1,075	0,975	7,483	-2,472

* Tensão e energia por volume são equivalentes, $1Pa=1J/m^3$ e $1MPa=1MJ/m^3$.

Tabela 19 – Tenacidade dos Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados

Material	Módulos de Tenacidade (Mpa) *		Tenacidade relativa - PEAD		Redução %	
PEAD	77,454	77,454	1	1		
	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
0,5%	69,701	68,380	0,900	0,883	-10,011	-11,716
1%	70,352	61,370	0,908	0,792	-9,170	-20,766
2%	69,570	60,581	0,898	0,782	-10,180	-21,785
3%	66,825	57,392	0,863	0,741	-13,724	-25,902
4%	68,664	61,769	0,887	0,797	-11,350	-20,251

* Tensão e de energia por volume são equivalentes, $1\text{Pa}=1\text{J/m}^3$ e $1\text{MPa}=1\text{MJ/m}^3$.

Analisando as resiliências e as tenacidades e as respectivas razões entre o PEAD e os nanocompósitos, podemos concluir que os nanocompósitos não funcionalizados apresentaram o maior módulo de resiliência, 1,02 MPa, contudo de forma geral os nanocompósitos funcionalizados tiveram os maiores valores, em 0,5%, 1%, 2% e 3%, ou seja, apresentam uma melhor capacidade de absorver energia na zona elástica do que os nanocompósitos não funcionalizados as que apresentaram um aumento de até 4,5%.. Os nanocompósitos funcionalizados por sua vez apresentaram menores módulos de tenacidade, 68,3 MPa ou menores, ou seja, apresentaram uma pior capacidade de absorver energia até a ruptura do que os nanocompósitos não funcionalizados, as reduções de tenacidade dos nanocompósitos funcionalizados chegaram a 25,902 % para a amostra de 3% de nanocargas, ou seja, de uma forma geral a tenacidade dos nanocompósitos foram reduzidas de 9 a ~26%.

6.5.1 AVALIAÇÕES DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

Por fim as análises das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram realizadas através do MEV e revelaram importantes comportamentos quando das solicitações mecânicas trativas. Essas análises concentraram-se nos nanocompósitos funcionalizados para as amostras com 1% e 4% de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Na Figura 42 é mostrada uma parte plana da superfície de fratura do PEAD puro que mostra as ondulações superficiais decorrentes das tensões ou linhas das

tensões. Ainda nesta figura é possível a observação do rompimento do material nas extremidades com rachaduras superficiais.

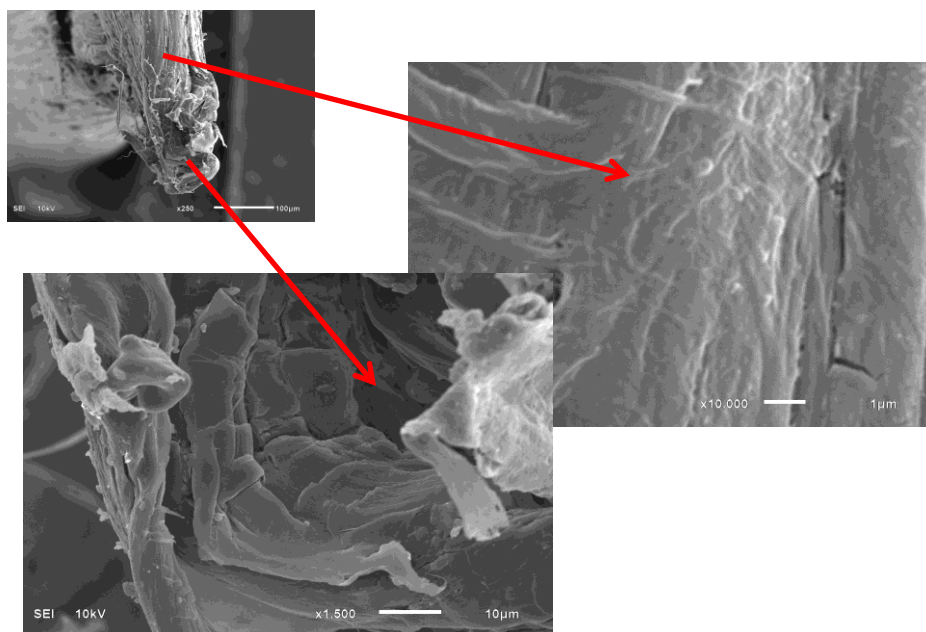


Figura 42 – Superfície de fratura do PEAD

Aplicando uma ampliação é possível a observação das fraturas identificadas acima, ver Figura 43 abaixo.

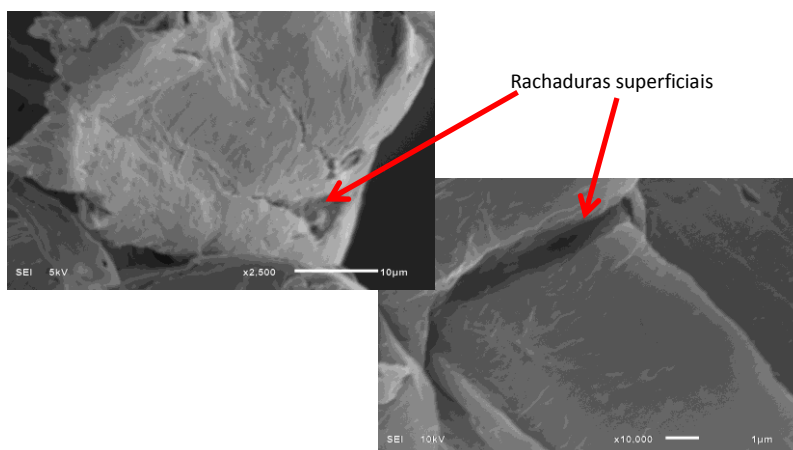


Figura 43 – Identificação de uma fratura do PEAD

Na Figura 44 é mostrada uma parte da superfície de fratura do nanocompósito funcionalizado com 1% de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Nesta superfície é possível observar as ondulações superficiais decorrentes das tensões ou linhas das tensões de forma mais evidente. A extremidade na região do

rompimento apresentou-se mais dobradas que o PEAD puro. Foi possível identificar também que as nanocargas se aglomeraram formando inclusões no PEAD.

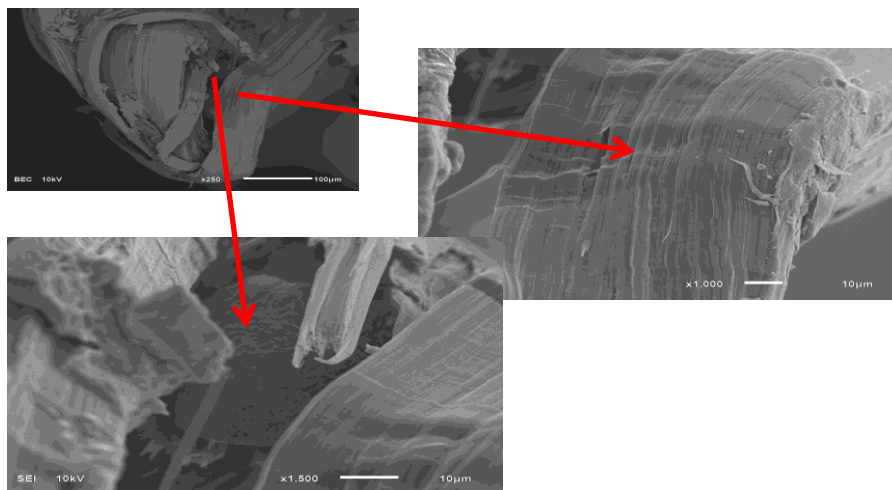


Figura 44 – Superfície de fratura e uma inclusão funcionalizada do nanocompósito com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Na Figura 45 foi demonstrada a análise por EDS do PEAD puro e da inclusão encontrada na região de rompimento do nanocompósito funcionalizado com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. O EDS confirmou tratar-se do composto $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com dimensões por volta de $20\mu\text{m}$, caracterizando uma inclusão de material de forma aglomerada.

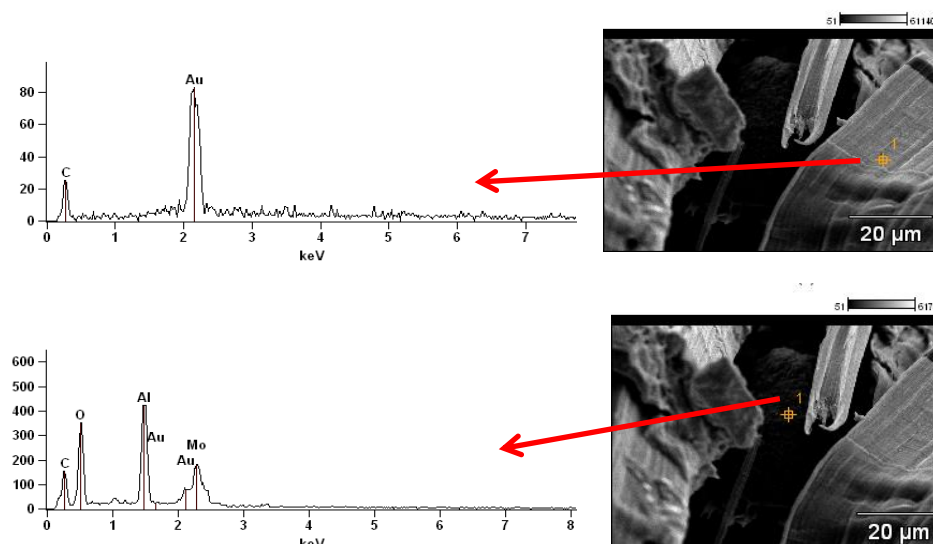


Figura 45 – EDS do PEAD puro e da inclusão de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no nanocompósito com 1% de nanocarga

Na Figura 46 é mostrada uma parte da superfície de fratura do nanocompósito com 4% de nanocargas funcionalizadas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Nesta superfície é possível observar um aumento gradual dos níveis de dobramentos das extremidades da ruptura e também um aumento acentuado da "aspereza" ou rugosidade do material.

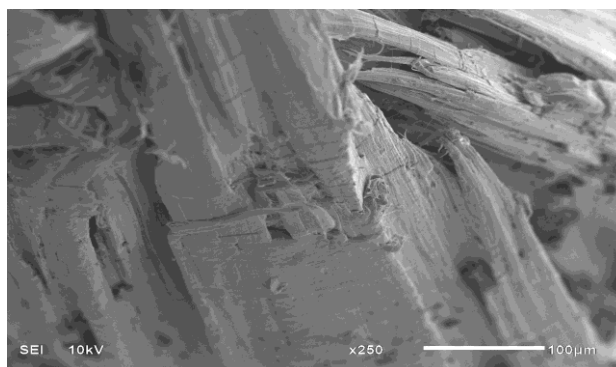


Figura 46 – Superfície de fratura do nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

São notáveis as inclusões das nanocargas nas superfícies fraturadas do PEAD. Na Figura 47 podemos observar essas inclusões de forma mais abrangente.

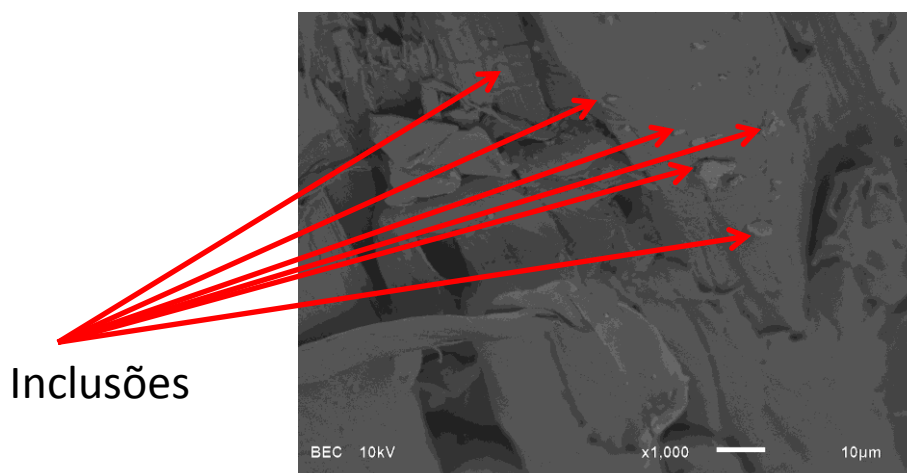


Figura 47 – Inclusões de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e suas interações com a matriz no nanocompósito com 4%.

Na Figura 48 abaixo foi realizada a análise por EDS de uma inclusão do nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizado. O EDS confirmou a existência do elemento Al que é um dos componentes formadores do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

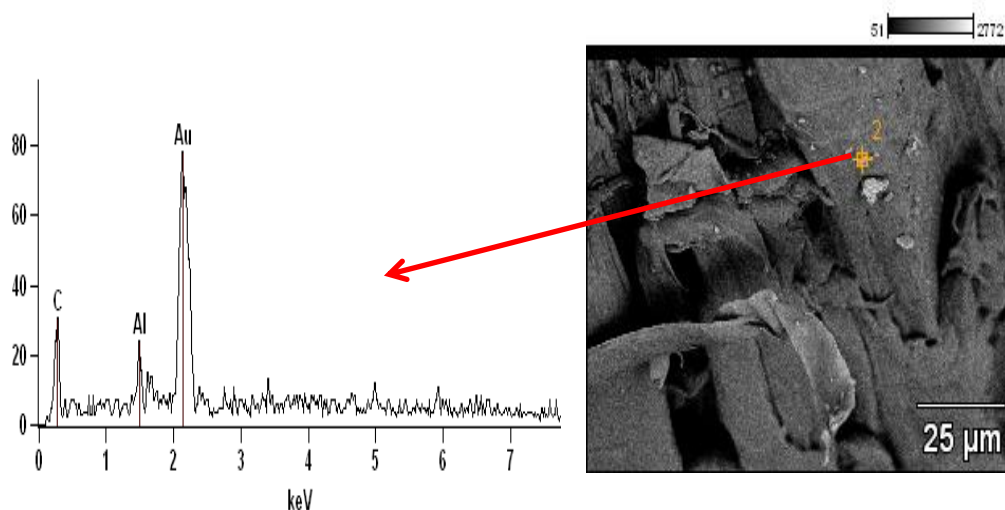


Figura 48 – EDS de uma inclusão no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Na Figura 49 são mostradas inclusões de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ da ordem de $10\mu\text{m}$, no nanocompósito funcionalizado com 4% de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

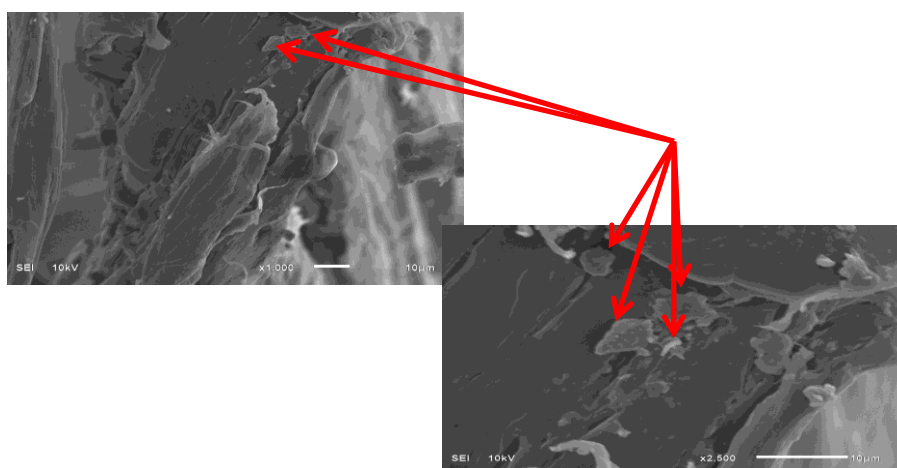


Figura 49 – Inclusões menores no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Na Figura 50 foi realizada a análise por EDS para o nanocompósito com 1% de nanocargas, confirmando a presença do Silício do VTMS ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$).

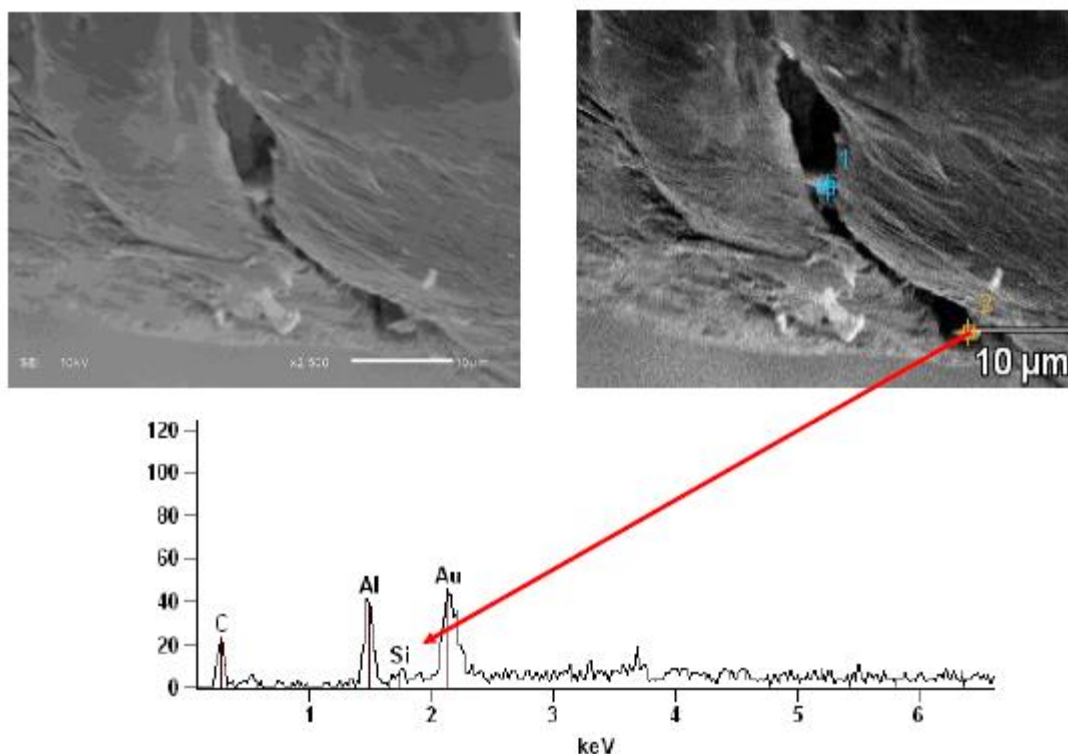


Figura 50 - Inclusões menores no nanocompósito com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Na Figura 51 também foi realizada a análise de EDS de dois pontos dessas inclusões confirmando a presença do Silício do VTMS ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$).

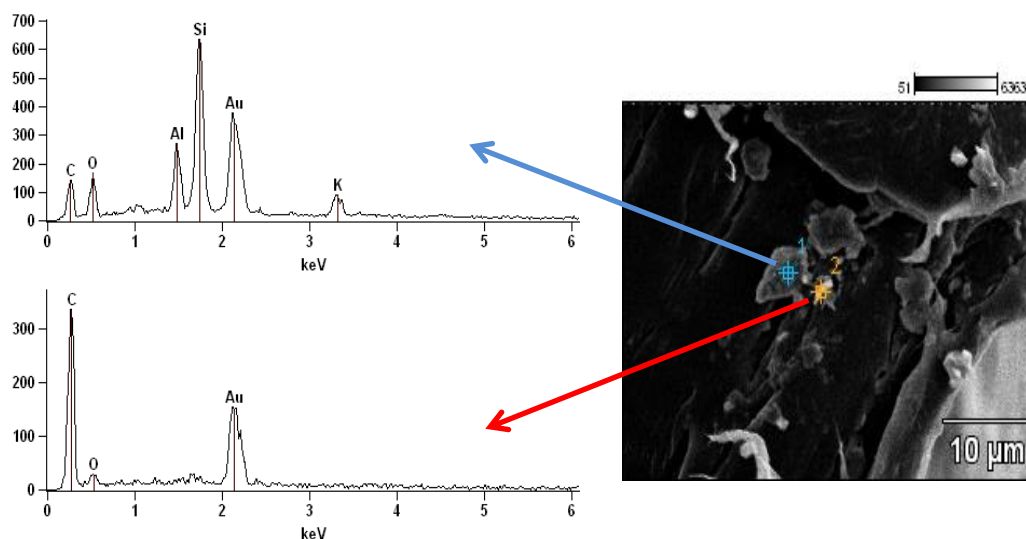


Figura 51 – EDS de duas inclusões no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Por fim na Figura 52 encontramos uma região onde houve uma grande interação entre a matriz de PEAD e as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas no

nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Na figura é notável a distribuição das nanocargas numa região com aparência até mesmo de certa forma homogênea, as dimensões observadas foram bem inferiores a $10\mu\text{m}$.

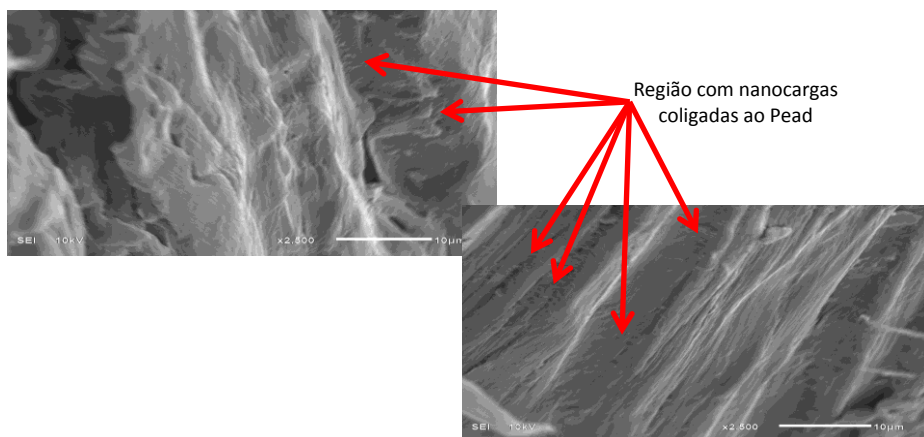


Figura 52 – Distribuição de nanocargas no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

A análise por EDS, Figura 53, dessas regiões revelaram que as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ estão recobertas pela matriz de PEAD e foram encontrados traços do elemento Alumínio - Al proveniente das nanocargas.

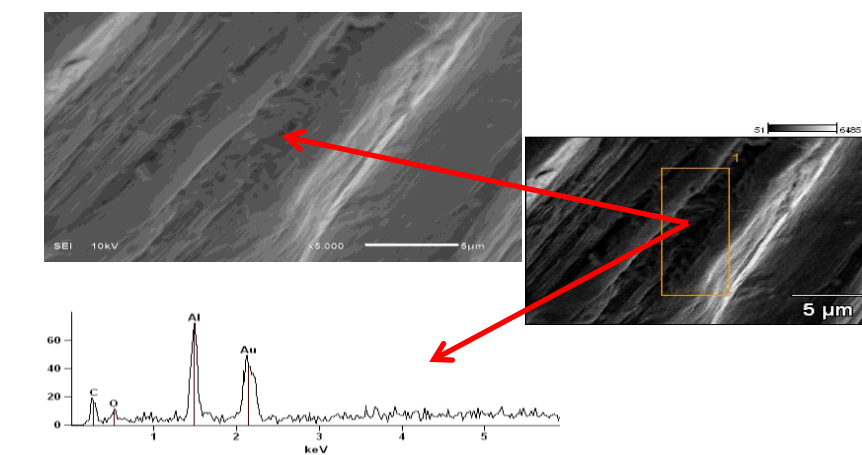


Figura 53 – EDS de uma região com de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

6.6 DISCUSSÃO ADICIONAL SOBRE A EXPANSÃO TÉRMICA

A análise termodilatométrica é sem dúvida a mais importante dentre as análises térmicas, pois é através dessas análises que demonstra-se as reduções das expansões térmicas positivas dos nanocompósitos, como foi descrito na seção 6.4. Tanto os nanocompósitos não funcionalizados quanto os funcionalizados apresentaram reduções das expansões térmicas muito significativas, as reduções foram de até 46,3% comparativamente ao PEAD.

Alguns autores já atingiram reduções dessa magnitude com outros materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica negativa ou baixa e matrizes poliméricas, tal como Sharma et al. [120] com poliimida/ ZrW_2O_8 (~20% de redução), Tani et al. [121] com resina fenólica/ ZrW_2O_8 (~34% de redução em fração volumétrica de 0 a 52% de ZrW_2O_8), Chu et al. [122] com epóxi/ ZrW_2O_8 (~38,68% de redução em 40% em volume de ZrW_2O_8) e Olmos et al. [128] com polietileno linear de baixa densidade e nanocargas de sílica (~40% de redução em 20% em massa de SiO_2 em 0,100v/v), para detalhes consultar seção 2.4.

Como os nanocompósitos de PEAD/ $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ / $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ não possuem equivalentes conhecidos na literatura, não temos meios de comparar diretamente os resultados obtidos, contudo podemos comparar indiretamente através dos estudos citados e avaliá-los de forma qualitativa, por exemplo, é notável que os valores alcançados pelos autores se deram quando da aplicação de uma concentração elevada de nanocargas (20%, 40%, 52% em massa), ao passo que em nosso estudo utilizamos no máximo 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, ou seja, com uma baixa concentração de nanocargas evidenciou-se reduções das expansões térmicas de forma significativa e possivelmente ainda não registradas.

Se pensarmos em termos de desempenho e volume (relação desempenho/volume), o material desenvolvido apresenta uma superioridade que merece atenção e mais investigação científica para posteriores aplicações.

De uma forma geral a redução das expansões térmicas positivas dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados foram bastante similares, mas chama a atenção o fato da maior redução ter ocorrido para os nanocompósitos funcionalizados, sugerindo uma efetiva atuação dos mecanismos de funcionalização nesta propriedade especificamente.

Outra avaliação quanto a expansões térmicas pode ser realizada através da modelagem do comportamento dos coeficientes de expansão térmica dos nanocompósitos utilizando o modelo de Turner para dispersões em nanocompósitos [122]. A equação de Turner é expressa como:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m K_m (1-\phi) + \alpha_f K_f \phi}{K_m (1-\phi) + K_f \phi} \quad (13)$$

Nesta equação α_m é o coeficiente de expansão térmica da matriz do nanocompósito (PEAD com $\alpha_m = 2,291 \times 10^{-60} \text{C}^{-1}$), K_m é o módulo volumétrico (“bulk modulus”) do polietileno de alta densidade ($K_m \approx 0,25 \text{ GPa}$), ϕ é a fração volumétrica das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (0,001, 0,003, 0,006, 0,008 e 0,011 v/v), α_f é o coeficiente de expansão térmica das nanocargas ($\alpha_f \sim 2,4 \times 10^{-60} \text{C}^{-1}$ da referência [115]), α_c são os coeficientes de expansão térmica dos nanocompósitos funcionalizados medidos e que serviram de base para o cálculo de K_f pelo modelo, sendo K_f o módulo volumétrico das nanocargas que é nosso interesse, com este módulo podemos calcular o módulo de Young das nanocargas. Para calcular K_f basta expressá-lo em função das outras variáveis.

O modelo de Turner foi aplicado sobre os dados experimentais das amostras funcionalizadas de acordo com a fração volumétrica das nanocargas, com o intuito principal de se estimar o módulo volumétrico da fase cerâmica $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que ainda não está disponível na literatura.

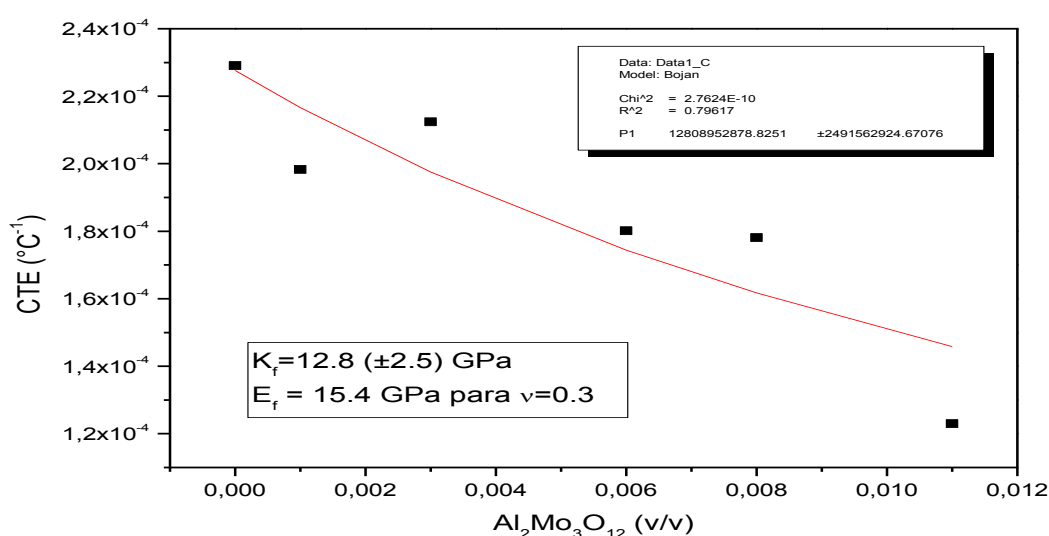


Figura 54 – Modelo de Turner para os nanocompósitos

É possível observar que os valores médios dos nanocompósitos funcionalizados apresentaram um comportamento bastante aproximado ao do modelo de Turner, Figura 54.

O módulo de Young das nanocargas também pode ser calculado com o módulo volumétrico encontrado com a seguinte relação:

$$E_f = 3K_f \cdot (1-2\nu_f) = 3 \times 12,8 \times 10^9 \times (1-2 \times 0,3) \approx 15,4 \times 10^9 \text{ Pa} \quad (14)$$

Um indicativo de que os cálculos para o módulo volumétrico e o módulo de Young da fase cerâmica $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentam consistência advém dos estudos realizados por Miller et al. [154] onde um composto da mesma família, $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$, apresentou o módulo de Young da ordem de 20 GPa, ou seja, o $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentou valores para o módulo de Young quase da mesma magnitude que o composto $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$.

7.0 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram avaliados nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados de PEAD com nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, esses nanocompósitos foram avaliados com suas nanocargas contendo agentes de compatibilização da classe dos silanos, VTMS, e sem tais agentes para que houvesse uma base comparativa de desempenhos. Os resultados quando comparados permitiram diferenciações importantes a respeito das propriedades alcançadas com cada tipo de nanocompósito processado e ensaiado. Das análises, podemos concluir que:

- As propriedades e parâmetros definidos como desejáveis para os nanocompósitos na introdução deste trabalho foram atendidas, ou seja, obtivemos uma redução da expansão térmica positiva dos nanocompósitos de forma extremamente significativa, não houve ocorrências de degradações térmicas de forma abrupta e anômala, na verdade até conseguimos melhorias dessas temperaturas para alguns percentuais das nanocargas, não houve modificações descomunais de algumas propriedades térmicas como o ponto de fusão e entalpias, além disso, não houve ocorrências de reduções descomunais e desproporcionais

das propriedades mecânicas, na verdade houve melhorias de algumas dessas propriedades.

- As nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas apresentaram uma distribuição bimodal com dimensões nanométricas que fora comprovada pela análise do MET e pela difração de raios-x, sendo que as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas não apresentaram de forma nítida as monocamadas de VTMS através das análises por MET.
- Os nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados para 1% de nanocargas apresentaram graus de cristalinidade quase idênticos quando medidos pelas técnicas de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura.
- Os nanocompósitos funcionalizados apresentaram indícios através da espectroscopia de infravermelho, da termogravimetria e da análise de fratura por MEV / EDS de que as nanocargas que passaram pelo processo de funcionalização apresentam a fase $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com traços de VTMS ou seus elementos formadores, contudo essa proposição ainda não permite concluir que houve ligações covalentes, os indícios levantados são incipientes e não permitem conclusões definitivas.
- A termodilatometria revelou reduções dos coeficientes de expansão térmica até maiores que 46%, valor bastante expressivo quando comparado aos padrões de pesquisa atuais.
- O modelo de Turner utilizando os coeficientes de expansão térmica experimentais dos nanocompósitos funcionalizados e outras variáveis permitiu os cálculos para uma primeira estimativa registrada dos módulos volumétricos e de Young das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.
- As propriedades mecânicas apresentaram aumentos das tensões de escoamento, reduções das deformações, aumentos dos módulos de Young, reduções das ductilidades, reduções e aumentos dos módulos de resiliência e reduções dos módulos de tenacidade conforme descrito acima.
- As propriedades mecânicas dos nanocompósitos apresentaram melhorias de desempenho, contudo não foi observado um escalonamento das melhorias das propriedades com relação ao percentual de adição de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, não ocorreram incrementos de melhoria das propriedades de forma proporcional ao percentual das nanocargas.

- As análises das fraturas dos corpos de prova ensaiados por tração revelaram a presença das nanocargas, inclusive com a presença do VTMS e sua interação com a matriz de PEAD.
- Os desenvolvimentos dos nanocompósitos de PEAD com nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ virgens e funcionalizadas com $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ foram bem sucedidos e os materiais foram bem caracterizados.
- Os nanocompósitos demonstraram boa capacidade de processamento e um bom rendimento termomecânico, apresentaram algumas propriedades bastante superiores ao esperado, tal fato potencializa e imprime a necessidade de um maior aprofundamento sobre os nanocompósitos de matrizes termoplásticas de PEAD com as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

8.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade desta temática desenvolvida na dissertação, é aconselhável um delineamento de novos projetos de nanocompósitos, um prosseguimento dos estudos com novas possibilidades de experimentos e ensaios, utilizando as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas com o VTMS, inclusive com outros percentuais de adição, além da utilização de outras nanocargas combinadas como misturas, buscando obviamente resultados ainda maiores para seus desempenhos em matrizes poliméricas termoplásticas. As sugestões são:

- Melhorar a dispersão das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ através da utilização de um processo termomecânico mais eficiente. O ideal é um pré-processamento e uma caracterização mais específica antes do processamento propriamente, tal técnica poderia trazer melhorias dos comportamentos termomecânicos pela otimização da dispersão pela matriz de polietileno. Como exemplo, pode-se lançar mão da utilização de reômetros que permitiriam o trabalho dos nanocompósitos em estados fundidos para a dispersão das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.
- A utilização de uma mistura de nanocargas, por exemplo, entre o molibdato de alumínio e nanotubos de carbono como hipótese para melhorar as características termomecânicas dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados com percentuais ótimos previamente investigados e definidos. Com

essa proposta pode-se inclusive ampliar os ensaios mecânicos e térmicos para uma melhor caracterização, por exemplo, realizar ensaios de impacto, fadiga e condutividade térmica, além daqueles presentes nesta dissertação, é bom salientar que um trabalho semelhante já foi realizado com nanotubos de carbono e alumina em matrizes de polietileno de alta densidade por Tian e He [59] e tiveram bons resultados.

- Por fim uma sugestão inovadora buscando um desempenho mais avançado seria a utilização de um polímero mais resistente a altas temperaturas como matriz, de tal forma que seja possível testar as nanocargas e os nanocompósitos em temperaturas mais severas, reiniciar os estudos dos efeitos das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em outras condições visando entender seus comportamentos quando submetidos a condições extremas, alguns estudos com nanocargas com comportamento de expansão térmica negativa nesse sentido já estão sendo realizados e centralizam seus esforços nas poliimidas que possuem altas temperaturas de transição vítrea, por volta de 370°C [155], ou seja, muito superior às temperaturas de transição e fusão dos náilons. Alguns trabalhos com poliimidas já são encontrados em literaturas mais especializadas, como nos trabalhos de Juan Yang et al. [118], de Sullivan e Lukehart [119] e de Sharma, Lind e Coleman [120].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zi-Kui Liu, Yi Wang, Shun-Li Shang, **Origin of Negative Thermal Expansion Phenomenon in solids**, Scripta Materialia, v. 65, p. 664-667, 2011.
- [2] Cora Lind, **Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we Stand?**, Materials, v. 5, p. 1125-1154, 2012.
- [3] Scheel, K. **Versuche ueber die ausdehnung fester koerper, insbesondere von quarz in richtung der hauptache, platin, palladium und quarzglas bei der temperatur der fluessigen luft**. Verh Deutsch. Phys. Ges., v. 9, p. 3-23, 1907.
- [4] Scheel, K. **Ueber die ausdehnung des quarzglases**. Verh Deutsch. Phys. Ges., v. 9, p. 719-721, 1907.
- [5] Hummel, F. A, **Thermal expansion properties of natural Lithia minerals**, Foote Prints, v. 20, p.3-11, 1948.
- [6] Hummel, F. A, **Thermal expansion properties of some synthetic Lithia minerals**, J. Am. Ceram. Soc., v. 34, p.235-239, 1951.
- [7] Graham, J., Wadsley, A. D., Weymouth, J. H., Williams, L.S., **A new ternary oxide, ZrW_2O_8** , J. Am. Ceram. Soc., v.42, p.570, 1959.
- [8] Martinek, C., Hummel, F. A., **Linear thermal expansion of three tungstates**, J. Am. Ceram. Soc., v. 51, p. 227-228, 1968.
- [9] Hongfei Liu , Wei Zhang, Zhiping Zhang e Xiaobing Chen, **Synthesis and negative thermal expansion properties of solid solutions $Yb_{2-x}La_xW_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$)**, Ceramic International, v.38, p. 2951–2956, 2012.
- [10]W. Miller, C.W. Smith, P. Dooling, A.N. Burgess, K.E. Evans, **Reduced thermal stress in composites via negative thermal expansion particulate fillers**, Composite Science and Technology, Vol. 70, p. 318-327, 2009.
- [11]Priscila Anadão, **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila**, Editora Artliber, 2012.
- [12]Chong N. Chu, Nannaji Saka e Nam P. Suhat, **Negative Thermal Expansion Ceramics: A Review**, Materials Science and Engineering, v. 95, p. 303-308, 1987.
- [13]J. S. O. Evans, T. A. Mary, e A. W. Sleight, **Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family**, Article NO SC977605, Journal of Solid State Chemistry, V 133, p. 580-583, 1997.

- [14] Rebecca Stevens, Jessica Linford, Brian F. Woodfield, Juliana Boerio-Goates, Cora Lind, Angus P. Wilkinson, Glen Kowach, **Heat capacities, third-law entropies and thermodynamic functions of the negative thermal expansion materials, cubic α -ZrW₂O₈ and cubic ZrMo₂O₈ from T =(0 to 400) K**, J. Chem. Thermodynamics, v. 35, p.919–937, 2003.
- [15] B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, R.R. de Avillez e F. Rizzo, **Negative thermal expansion in Y₂Mo₃O₁₂**, Solid State Science, v. 7, p. 1377–1383, 2005.
- [16] Yanming Hao, Miao Zhao, Yan Zhou e Jifan Hu, **Negative thermal expansion and spontaneous volume magnetostriction of Tb₂Fe₁₆Cr compound**, Scripta Materialia, v. 53, p.357–360, 2005.
- [17] G.J. Sheu, J.C. Chen, J.Y. Shiu e C.Hu, **Synthesis of negative thermal expansion TiO₂-doped LAS substrates**, Scripta Materialia, v. 53, p. 577–580, 2005.
- [18] H. Watanabe, J. Tani, H. Kido e K. Mizuuchi, **Thermal expansion and mechanical properties of pure magnesium containing zirconium tungsten phosphate particles with negative thermal expansion**, Materials Science and Engineering A, v 494, p. 291–298, 2008.
- [19] Qinqin Liu, Xiaonong Cheng, Juan Yang e Xiujuan Sun, **Fabrication of negative thermal expansion ZrMo₂O₈ film by sol–gel method**, Materials Science and Engineering B, v. 177, p. 263 –268, 2012.
- [20] Arthur W Sleight, **Negative thermal expansion materials**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, ISSN 1359-0286, v.3, p.128-131, 1998.
- [21] Centinkol, M., Wilkinson, A. P., Lee, P.L. **Structural changes accompanying negative thermal expansion in Zr₂(MoO₄)(PO₄)₂**, Journal of Solid State Chemistry, V.182, p.1304–1311, 2009.
- [22] Isobe, T., Umezono, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada K. **Preparation and properties of negative thermal expansion Zr₂WP₂O₁₂ ceramics**, Materials Research Bulletin, V.44, P.2045–2049, 2009.
- [23] Bojan A. Marinkovic, Monica Ari, Paula Mendes Jardim, Roberto R. de Avilleza, Fernando Rizzo e Fabio Furlan Ferreira, **In₂Mo₃O₁₂: A Low Negative Thermal Expansion Compound**, Thermochemica Acta n^o 499, p. 48-53, 2010.

- [24] A.K. Tyagi, S.N. Achary, M.D. Mathews, **Phase Transition and Negative Thermal Expansion in $A_2(MoO_4)_3$ System ($A=Fe^{3+}$, Cr^{3+} and Al^{3+})**, Journal of Alloys and Compounds, v. 339, p. 207-210, 2002.
- [25] Luciana Prates Prisco, Carl P. Romao, Fernando Rizzo, Mary Anne White e Bojan A. Marinkovic, **The Effect of Microstructure on Thermal Expansion Coefficients in Powder-Processed $Al_2Mo_3O_{12}$** , Springer, Journal of Materials Science, Volume 48, Issue 7, pp. 2986-2996, 2012
- [26] Kimberly J. Miller, **Towards Near-Zero Coefficients of Thermal Expansion in $A_2Mo_3O_{12}$ Materials**, Dalhousie University, December 2012.
- [27] Jinsong Leng e Alan Kin-Tak Lau, **Multifunctional Polymer Nanocomposites**, CRC Press, 2011.
- [28] L.A. Utracki, **Clay Containing Polymer Nanocomposites**, Rapra Technology Limited, 2004.
- [29] Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu, **Polymer Nanocomposites**, Woodhead Publishing in Materials, 2006
- [30] Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler e Paul v. Braun, **Nanocomposite Science and Technology**, Wiley-VCH Verlag gmbH Co. KGaA, ISBN:3-527-30359-6, 2003.
- [31] Lhadi Merhari, **Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology, Electronic, optical, Magnetic and Biomedical Applications**, Springer, ISBN:978-0-387-72398-3, 2009
- [32] Timmaraju, M.V., Gnanamoorthy, R., Kannan, K., **Influence of imbibed moisture and organoclay on tensile and indentation behavior of polyamide 66/hectorite nanocomposites**, Composites Part B: Engineering, v.42, p.466-472, 2011.
- [33] Singh, R. P., khait, M.; Zunjarrao, S. C., Korach, C. S., Pandey, G., **Environmental degradation and durability of epoxy-clay nanocomposites**, Journal of Nanomaterials, v. 2010, p.1-13, 2010.
- [34] Rosseau, D.D.J., Sallem-Idrissi, N.; Baudoin, A.C., Devaux, J.; Godard, P., Marchard-Brynaert, J.; Sclavons, M, **Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study**. Polymer, V52, p. 443-451, 2011.

- [35] Timochenco,L.; Grassi, V.G.; Dal Pizzol, M.; Catellares,L.G.; Sayer,C; Mahcado,R.A.F.; Araújo,P.H.H., **Swelling of organoclay in Styrene. Effect on flamability in poliestyrene nanocomposites**. Express Polymer Letters, v.4,p. 500-508, 2010.
- [36] M.Zhang, P.F. Fang, S.P. Zhang,B.Wang e S.J Wang, **Study of Structural Characteristics of HDPE-CaCO₃ nanocomposites by positrons**, Radiation Physics and Chemistry (2003) , pag 565-567.
- [37] Hyung Joong Kima, Jong Jib Lee b, Jin-Chul Kimc e Youn Cheol Kima, **Effect of starch content on the non-isothermal crystallization behavior of HDPE/silicate nanocomposites**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010), pag 406-410.
- [38] Jian Gaoa, Qin Zhanga, Ke Wanga, Qiang Fua,Yong Chenb, Hongyu Chenb, Hua Huangb e Jose M. Rego, **Effect of shearing on the orientation, crystallization and mechanical properties of HDPE/attapulгите nanocomposites**, Composites: Part A 43 (2012) 562–569
- [39]Rakesh K. Gupta, Elliot Kennel, Kwang-Jea Kim, **Polymer Nanocomposites Handbook**, CRC Press, ISBN:978-0-8493-9777-6, 2010.
- [40]Marcelo Rabello, **Aditivacão de Polímeros**, Artliber Editora, 2011.
- [41]Lide Zhang,Xiaosheng Fang, Changhui Ye, **Controlled Growth of Nanomaterials**, ISBN: 13 978-981-256-728-4, World Scientific, 2007
- [42]C.N.R.Rao, A. Muller, A.K.Cheetham, **The Chemistry of Nanomaterials**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN:3-527-30686-2, 2004.
- [43]Patente PI0514050-1 A, **Partículas funcionalizadas**,Ciba Special Chemicals Holding Inc., Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, 25-07-2005.
- [44]Patente PI0900886-1 A2, **Agente de funcionalização contendo boro**, The Goodyear tire and Rubber Company, Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, 04-03-2009.
- [45]Patente PI0901601-5 A2, **Elastômeros funcionalizados**, Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, 06-05-2009.
- [46]Patente PI0703776-7 A, **Polímero funcionalizado**, Bridgestone Corporation, Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, 25-10-2007.

- [47] Rodrigo L. Oréface e Anthony Brenna, **An Atomic Force Microscopy Study of the Interactions Involving Polymers and Silane Networks**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 82-89, 1998.
- [48] Evelise F. Santos, Mauro Moresco, Simone M. L. Rosa e Sônia M. B. Nachtigall, **Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento**, *Polímeros*, v. 20, nº 3, p. 215-220, 2010.
- [49] Sônia M. B. Nachtigall, Afonso H. O. Felix, Telmo Ojeda e Raquel S. Mauler, **Funcionalização do Polipropileno com Viniltriétóxisilano em Solução e no Estado Fundido**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 69-76, 1998.
- [50] Alexandre B. Pessanha, Marisa C. G. Rocha e Antonio H. M. F. T. da Silva, **Introdução de Ligações Cruzadas no LLDPE Através de Processo de Extrusão Reativa de Graftização do Viniltrimetóxisilano (VTMS) na Cadeia Polimérica: Efeito das Condições de Processamento e do Sistema Reacional**, *Polímeros*, v. 21, nº 1, p. 53-58, 2011.
- [51] Geovanio Lima de Oliveira, **Otimização de Processamento e Propriedades Mecânicas de Polietileno Reticulado por Silano**, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, p. 1-84, 2008.
- [52] Prof. Dr. Wan Aizan and Wan Abdul Rahman, **Design of Silane Crosslinkable High Density Polyethylene Compounds for Automotive Fuel Tank Application**, Project No: 03-02-06-0089 EA001 (Vot. 74125), Faculty of Chemical and Natural Resource Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2006.
- [53] Hongdian Lu , Yuan Hu, Ming Li, Zuyao Chen, Weicheng Fan, **Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion**, *Composites Science and Technology*, v. 66, p.3035–3039, 2006.
- [54] E. P. Plueddemann, **Silane Coupling Agents**, New York: Plenum Press, 1982.
- [55] P Walker, **Silane and other adhesion promoters in adhesive technology**, England: Taylon&Francis Group, LLC, 2003.

- [56] Vikas Mital, **Advances in Polyolefin Nanocomposites**, CRC Press, ISBN 978-1-4398-1454-3, 2011.
- [57] A.Usuki, N. Hasegawa, M. Kato, **Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes**, Advances in Polymer Science, v. 179, 2005, p.180-182.
- [58] Joseph K. koo, **Polymer Nanocomposites, Processing, Caracterization and Applications**, McGraw-Hill, 2006, p. 52-53.
- [59] F. Tian, C. N. He, **Processing and mechanical properties of carbon nanotube–alumina hybrid reinforced high density polyethylene composites**, Materials Research Bulletin, V. 46, 2011, p. 1143–1147.
- [60] Yan Li , Chunjing Hu, Yehong Yu, **Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites**, Composites: Part A 39 (2008) 570–578.
- [61] Qing Cao, Yihu Song, Yeqiang Tan, Qiang Zheng, **Thermal-induced percolation in high-density polyethylene/carbon black composites**, Polymer 50, 2009, p. 6350–6356.
- [62] M. Palabiyik, S. Bahadur, **Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer**, Wear 246, 2000,p. 149–158.
- [63] Harjeet S. Jaggi, Yogesh Kumar, Bhabani K. Satapathy, Alok R. Ray, Amar Patnaik, **Analytical interpretations of structural and mechanical response of high density polyethylene/hydroxyapatite bio-composites**, Materials and Design 36, 2012,p. 757–766.
- [64] Moayad N. Khalaf, **Mechanical properties of filled high density polyethylene**, article in press, Journal of Saudi Chemical Society (2012) xxx, xxx–xxx.
- [65] T.K. Dey, M. Tripathi, **Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites**, Thermochimica Acta 502, 2010, p. 35–42.
- [66] Kewh Ong Kim, Sung Han Lee, Gwlbn Heo e Jae Shi Cho, **Transport properties of Magnetite-High Density Polyethylene Composites**, J. Phys. Chem. Solids, V. 48, No 10, p. 895-901, 1987.
- [67] C.Marais e P. Feillard, **Manufacturing and mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites**, Composites Science and Technology, v. 45, p. 247-255, 1992.

- [68] T. Peijs, H. A. Rijsdijk, J. M. M. de Kok e P. J. Lemstra, **The Role of Interface and Fibre Anisotropy in Controlling the Performance of Polyethylene Fibre-Reinforced Composites**, Composites Science and Technology, v. 52, p.449-466, 1994.
- [69] T. Stern, G. Marom and E. Wachtel, **Origin, morphology and crystallography of transcrystallinity in polyethylene-based single-polymer composites**, Composites Part A, v. 28A,p. 431-444, 1997.
- [70] Fernanda M.B. Coutinho, Ivana L. Mello, Luis C. de Santa Maria, **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol 13, no 1, P. 1-13, 2003.
- [71] Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahb, M.; Ritter, H., Voit, B.. **Polymer synthesis - Theory and Pratices, Fundamentals, Methods, Experiments**, 4th edition, Springer, 2005.
- [72] Andrew J. Peacock, **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**, Marcel Dekker, Inc., ISBN:0-8247-9546-6, 2000
- [73] James E. Mark, University of Cincinnati , **Polymer Data Handbook**, published by Oxford University Press, 1999.
- [74] Livia Matheus Candian, Antonio Alves Dias, **Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para uso em Elementos Estruturais**, Cadernos de Engenharia de Estruturas, V. 11, nº 51, p. 1-16, 2009.
- [75] Olga García-Moreno, Adolfo Fernández, Ramón Torrecillas, **Solid State Sintering of Very Low and Negative Thermal Expansion Ceramics by Spark Plasma Sintering**, Ceramics International no 37, p. 1079-1083, 2011.
- [76] Hongfei Liu, Zhiping Zhang, Wei Zhang, Xiaobing Chen, **Effects of HCl Concentration on the Growth and Negative Thermal Expansion property of the ZrW_2O_8 Nanorods**, Ceramics International nº 38, p. 1341-1345, 2012.
- [77] B.A. Marinkovic,P.M. Jardim, A. Saavedra, L.Y. Lau, C. Baehtz, R.R. de Avillez,F. Rizzo, **Negative thermal expansion in hydrated HZSM-5 orthorhombic zeolite**, Microporous and Mesoporous Materials,v. 71, p.117–124, 2004.
- [78] Qinqin Liu, Juan yang, Xiaonong Cheng, Guoshan Liang, Xiujuan Sun, **Preparation and Characterization of Negative Thermal Expansion**

- Sc₂W₃O₁₂/Cu core-shell composite**, Ceramics International n° 38, p. 541-545, 2012.
- [79] J. Penga, M.M. Wua, H. Wanga, Y.M. Haoa, Z. Hua, Z.X. Yub, D.F. Chenb, Ryoji Kiyana^c, Joseph S. Fieramosca^c, S. Short^c, J. Jorgensen^c, **Structures and negative thermal expansion properties of solid solutions Y_xNd_{2-x}W₃O₁₂ (x = 0.0–1.0, 1.6–2.0)**, Journal of Alloys and Compounds, v.453, p. 49–54, 2008.
- [80] J. Lia, A.W. Sleight, C.Y. Jones, B.H. Toby, **Trends in negative thermal expansion behavior for AMO₂ (A = Cu or Ag; M = Al, Sc, In, or La) compounds with the delafossite structure**, Journal of Solid State Chemistry, v.178, p. 285–294, 2005.
- [81] Ruiqi Zhao, Xishu Wang^b, Juzhou Tao^c, Xiaojing Yang^a, Hui Ma^d, Xinhua Zhao, **Effect of Yb substitution on microstructure, physical and mechanical properties of negative thermal expansion Zr_{1-x}Yb_xWMoO_{8-x/2} (x=0–0.05) ceramic**, Journal of Alloys and Compounds, v. 470, p.379–382, 2009.
- [82] Yasuhisa Yamamura, Masayuki Kato, Toshihide Tsuji, **Synthesis and phase transition of negative thermal expansion materials Zr_{1-x}Lu_xW₂O_{8-y}**, Thermochemica Acta, v. 431, p. 24–28, 2005.
- [83] Olga García-Moreno, Adolfo Fernández, Sergei Khainakova and Ramón Torrecillas, **Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures**, Scripta Materialia, v. 63, p.170–173, 2010.
- [84] Penghao Hu, Zhanmin Cao, Jun Chen, Jinxia Deng, Ce Sun, Ranbo Yu, Xianran Xing, **Structure and negative thermal expansion of Pb_{1-x}Bi_xTiO₃**, Materials Letters, v. 62, p.4585–4587, 2008.
- [85] Grima J. N., Zammit V., Gatt R., **Negative thermal expansion**, Xjenza – Journal of the Malta Chamber of Scientists, 11, p.17-29, 2006.
- [86] Miller, W., Smith, C. W.; Mackenzie, D. S.; Evans, K. E. **Negative Thermal Expansion: a review**, J. Mater. Sci, vol. 44, pp. 5441 - 5451, 2009.
- [87] Rustum, R; Agrawal, D.K.; McKinstry, H.A. **Very low thermal expansion coefficient materials**, Annual Reviews Materials Science, v.19, p.59-81, 1989

- [88] Gilles Wallez, Nicolas Clavier, Nicolas Dacheux, Damien Bregiroux, **Negative Thermal Expansion in $\text{Th}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$** , Materials Research Bulletin n° 46, p. 1777-1780, 2011.
- [89] S. Sumithra, A.M.Umarji, **Negative Thermal Expansion in Rare Earth Molybdates**, Solid State Science n° 8, p. 1453-1458, 2006.
- [90] P. Fornasini, G. Dalba, R. Grisenti, J. Purans, M. Vaccari, F. Rocca, A. Sanson **Local Behaviour of Negative Thermal Expansion Materials**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B n° 246, p. 180-183, 2006.
- [91] Masaki Azuma, Wei-tin Chen, Hayato seki, Michal Czapski, Smirnova Olga, Kengo Oka, Masaichiro Mizumaki, Tetsu Watanuki, Naoki Ishimatsu, Naomi Kawamura, Shintaro Ishiwata, Matthew G. Tucker, Yuichi Shimakawa, J. Paul Attfield, **Colossal Negative Thermal Expansion in BiNiO_3 Induced by Intermetallic Charge Transfer**, Nature Communications, [DOI:10.1038/ncomms1361], Macmillan Publishers Limited, Published 14 Jun 2011.
- [92] Marinkovic, B. A.; Ari, M.; d'Avilles, R.R.; Rizzo, F.; Ferreira, F.F.; Miller, K.J.; Johnson, M.B.; White, M. A. **Correlation between AO_6 polyhedral distortion and negative thermal expansion in the $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ family**, Chemistry of Materials, Vol 21, pp. 2886-2894, 2009.
- [93] Evans, J. S. O., **Negative thermal expansion materials**, Journal of Chemical Society Dalton, pp. 3317-3326, 1999.
- [94] Kathleen Madara White, **Low temperature and characterization of some low positive and negative thermal expansion materials**, Georgia Institute of Technology, August 2006.
- [95] T.G Amos, A. Yokochi e A. W. Sleight, **Phase transition and Negative Thermal Expansion in Tetragonal NbOPO_4** , Journal of solid State Chemistry, v. 14, p. 303-307, 1998.
- [96] Sebastian L., Sumithra S., Mannjanna J., Umarji A. M., Gopalakrishnan J., **Anomalous Thermal Expansion Behavior of $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{Y, Dy, Ho, Tm}$)**, Materials Science Engineering B, 103:289, 2003.

- [97] J. Peng, X.L. Xiao, Z.Hub, J.Z. Tao, **Crystallographic and thermal expansion properties of rare earth solid solution $\text{Er}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_4\text{O}_{15}$** , Solid State Sciences, v.10, p.1543-1548, 2008.
- [98] J. Chen, X. R. Xing, G. R. Liu, J. H. Li e Y. T. Liu, **Structure and negative thermal expansion in the $\text{PbTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ system**, Appl. Phys. Lett. 89, 101914, 2006
- [99] Yamada, I., Tsuchida, K., Ohgushi, K., Hayashi, N., Kim, J., Tsuji, N., Takahashi, R., Matsushita, M., Nishiyama, N., Inoue, T., Irifune, T., Kato, K., Takata, M., Takano, M. Angew, **Giant Negative Thermal Expansion in the Iron Perovskite $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$** , Angewandte Chemie International Edition, 50, p. 6579–6582, 2011.
- [100] Attfield M. P., Sleight A. W., **Strong negative thermal expansion in siliceous faujasite**, Chem. Commun, 601-602, 1998.
- [101] Jasmine L. Korcok, Daniel B. Leznoff, **Thermal expansion of mercury(II) cyanide and $\text{HgCN}(\text{NO}_3)$** , Article in press, Polyhedron, 2012.
- [102] K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono, **A Comprehensive Study of trivalent Tungstates and Molybdates of the $\text{L}_2(\text{MO}_4)_3$** , J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, Vol. 26, p.1805-1816, 1965.
- [103] John S. O. Evans, T. A. Mary, **Structural phase and negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$** , International journal of inorganic materials 2, 143-151, 2000.
- [104] P. M. Foster, A. Yokochi, A. W. Sleight, **Enhanced Negative Thermal Expansion in $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$** , Journal of Solid State Chemistry 140, 157-158, 1998.
- [105] X.L. Xiao, Y.Z. Cheng, J. Peng, M.M. Wu, D.F. Che, Z.B. Hu, R. Kiyonagi, J.S. Fieramosca, S. Short, J. Jorgensen, **Thermal expansion of $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ho}$ and Tm ; $\text{M}=\text{W}$ and Mo)**, solid State Sciences 10, 321-325, 2008.
- [106] W. Paraguassu, M. Maczka, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, J. Hanuza, **A comparative study of negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ Crystals**, Vibrational Spectroscopy 44, 69-77, 2007.
- [107] Min Xu, Wenlan Gao, Huaijin Zhang, Xiufeng Cheng, Xinguang Xu, Jiyang Wang, Robert I. Boughton, **Mechanical and thermal properties**

- of $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals**, Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 8455–8459, 2011.
- [108] Amy M. Gindhart and Cora Lind, **Polymorphism in the negative thermal expansion material magnesium hafnium tungstate**, J. Mater. Res., Vol. 23, No. 1, Jan 2008.
- [109] S. Sumithra, A.M. Umarji, **Hygroscopicity and bulk thermal expansion in $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$** , Materials Research Bulletin, v. 40, p.167–176, 2005.
- [110] P.M. Foster, A.W. Sleight, **Negative thermal expansion in $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$** , International Journal of Inorganic Materials, v.1, p.123–127, 1999.
- [111] David A. Woodcock, Philip Lightfoot, Clemens Ritter, **Negative thermal expansion in $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$** , Journal of Solid State Chemistry, v. 149, p.92-98, 2000.
- [112] Stacy D. Gates, Cora Lind, **Polymorphism in yttrium molybdate $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$** , Journal of Solid State Chemistry, v.180, p.3510–3514, 2007.
- [113] A.W. Sleight, L. H. Brixner, **A new transition in Some $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ Molybdates and Tungstates**, Journal of Solid state Chemistry 7, 172-174, 1973.
- [114] William T. A. Harrison, **Crystal Structures of Paraelastic Aluminum Molybdate and Ferric Molybdate, $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\beta\text{-Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$** , Materials Research Bulletin, vol. 30, nº 11, p.1325-1331, 1995.
- [115] M. Ari, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, F. Rizzo, F.F. Ferreira, **Thermal Expansion of $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Solid Solutions**, Journal of Solid State Chemistry, v. 181, p.1472–1479, 2008.
- [116] Monica Ari, Kimberly J. Miller, Bojan A. Marinkovic, Paula M. Jardim, Roberto de Avillez, Fernando Rizzo, Mary Anne White, **Rapid synthesis of the low thermal expansion of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ via sol-gel method using polyvinyl alcohol**, J Sol-Gel Sci. Technol., v.58, p.121–125, 2011.
- [117] Prisco, L.P.; Rizzo, F.; Marinkovic, B. A. **Síntese de pós nanométricos do $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para otimização de seu coeficiente de expansão térmica na forma maciça**, Cadernos Unifoa, Edição especial do curso de Mestrado Profissional em Materiais, Dezembro de 2012.
- [118] Juan Yang, Yengsem Yang, Qinqin Liu, Guifang Xu e Xiaonong Cheng, **Preparation of Negative Thermal Expansion ZrW_2O_8 Powders and its**

- Applications in Polyimides/ZrW₂O₈ Composites**, Journal of Materials Science Technology, v. 26, p. 665-668, 2010.
- [119] Lisa M. Sullivan e Charles M. Lukehart, **Zirconium Tungstate (ZrW₂O₈)/Polyimide Nanocomposites Exhibiting Reduced Coefficient of Thermal Expansion**, Chemistry of Materials, v. 17, p. 2136-2141, 2005.
- [120] Gayathri R. Sharma , Cora Lind , Maria R. Coleman, **Preparation and Properties of Polyimide nanocomposites with Negative Thermal Expansion Nanoparticle Filler**, Materials Chemistry and Physics, v. 137, p. 448-457, 2012.
- [121] Jun-ichi Tani, Hajime kimura, Ken Hirota, Hiroyasu Kido, **Thermal Expansion and Mechanical Properties of Phenolic Resin/ZrW₂O₈ Composites**, Willey Interscience, Published online 17, August 2007.
- [122] Xinxin Chu, Rongjin Huang, Zhixiong wu, Junfeng Lu, Yuan Zhou, Laifeng Li, **The Cryogenic Thermal Expansion and Mechanical properties of Plasma modified ZrW₂O₈ reinforced epoxy**, Materials Science and Engineering A, v. 528, p. 3367-3374, 2011.
- [123] Cora Lind, Maria R. Coleman, Leah Kozy, Gayathri R. Sharma, **Zirconium tungstate-polymer nanocomposites - challenges and opportunities**, Phys. Status Solidi B, v. 248, n° 1, p. 123-129, 2011
- [124] Koshi Takenaka, **Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion**, Science and Technology of Advanced Materials, v.13, 013001 (11pp), 2012.
- [125] Yun Yu, Shengli Qi, Jiayu Zhan, Zhanpeng Wu, Xiaoping Yang, Dezhen Wu, **Polyimide/sepiolite nanocomposite films: Preparation, morphology and properties**, Materials Research Bulletin, v. 46, p.1593–1599, 2011.
- [126] P.J. Yoon, T.D. Fornes, D.R. Paul, **Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites**, Polymer, v. 43, p.6727–6741, 2002.
- [127] Wang Zheng-dao e Jiang Shao-qing, **Coefficient of Thermal expansion of Stressed Thin Films**, Trans. Nonferrous met. Soc. China, v. 16, p. 220-225, 2006.

- [128] D. Olmos, F. Martínez, G. González-Gaitano, J. González-Benito, **Effect of the presence of silica nanoparticles in the coefficient of thermal expansion of LDPE**, European Polymer Journal, v. 47, p.1495–1502, 2011.
- [129] Robert C. Wetherhold, Jianzhong Wang, **Controlling thermal deformation by using laminated plates**, Composites - Part B, v. 27B, p. 51-57, 1996.
- [130] Gunther Hartwig, **Support Elements with extremely Negative Thermal Expansion**, Cryogenics, v. 35, p. 717-718, 1995.
- [131] A. Kelly, L.N. McCartney, W.J. Clegg, R.J. Stearn, **Controlling thermal expansion to obtain negative expansivity using laminated composites**, Composites Science and Technology, v.65, p.47–59, 2005.
- [132] A. Kelly, R.J. Stearn, L.N. McCartney, **Composite materials of controlled thermal expansion**, Composites Science and Technology, v. 66, p. 154–159, 2006.
- [133] P. Lommens, C. De Meyer, E. Bruneel, K. De Buysser, I. Van Driessche, S. Hoste, **Synthesis and thermal expansion of $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ composites**, Journal of the European Ceramic Society, v. 25, p.3605–3610, 2005.
- [134] Xinbo Yang, Xiaonong Cheng, Xuehua Yan, Juan Yang, Tingbo Fu, Jie Qiu, **Synthesis of $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ composites with low thermal expansion**, Composites Science and Technology, v. 67, p.1167–1171, 2007.
- [135] Jun-ichi Tani, Masanari Takahashi, Hiroyasu Kido, **Fabrication and thermal expansion properties of $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Zr}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ composites**, Journal of the European Ceramic Society, v. 30, p.1483–1488, 2010.
- [136] Toshihiro Isobe, Yusuke Kato, Mamoru Mizutani, Toshitaka Ota, Keiji Daimon, **Pressureless sintering of negative thermal expansion $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Zr}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ composites**, Materials Letters, v.62, p.3913–3915, 2008.
- [137] I. Yanase, M. Miyagi, H. Kobayashi, **Fabrication of zero-thermal-expansion $\text{ZrSiO}_4/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintered body**, Journal of the European Ceramic Society, v. 29, p.3129–3134, 2009.
- [138] Zechao Tao, Quangui Guo, Xiaoqing Gao, Lang Liu, **Graphite fiber/copper composites with near-zero thermal expansion**, Materials and Design, v. 33 p. 372–375, 2012.
- [139] H. Watanabe, J. Tani, H. kido, K. Mizuuchi, **Thermal expansion and mechanical properties of pure magnesium containing Zirconium tungsten**

- phosphate particles with negative thermal expansion**, Materials Science and Engineering A, v.494, p. 291-298, 2008.
- [140] Grupo Brastubo, **Manual Técnico do Polietileno - Tubos de Polietileno**, Manual online, www.brastubo.com.br.
- [141] Plastics Pipe Institute, **Catalogue of High Density Polyethylene Pipe Systems**, catalogue online, www.plasticpipe.org
- [142] Cascade Waterworks Manufacturing, **Catalogue of High Density Polyethylene Products**, 2007, catalogue online, www.cascademgf.com.
- [143] **Folha de dados do polietileno de alta de densidade**, resina IA59U3, Brasken, Revisão 6, Agosto de 2012.
- [144] **Ficha de informações de segurança de produtos químicos, Viniltrimetoxisilano**, Sigma Aldrich, versão 5, revisão 22-02-2011.
- [145] S. Shokoohi, A. Arefazar and R. Khosrokhavar, **Silane coupling agent in polymer-based reinforced composites: a review**, Journal of reinforced Plastic and Composites, vol. 27, p. 473-485, 2008.
- [146] Gelest Catalogue on line, **Vinyltrimethoxysilane**, SIV9229.0, www.gelest.com.
- [147] A. Le Bail, **Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting**. In: Prince, E., Taliek, JK.(Eds), Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD.: Special Publication 846, 213, National Institute of Standard and Technology, 1992.
- [148] B.A. GmbH, Topas - **General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data**, version 2.1, Technical Reference, user's Manual, 2003.
- [149] ASTM D638-2a, **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, Published January 2003.
- [150] JHA, P. K. **Structure Calculations of polyethylene crystals: A DFT approach**, Chemical and Biological Engineering, Northwestern University, Evanston IL 60201.
- [151] CHRISSAFIS,K.; BIKIARIS,D. **Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers**, Thermochemica Acta, V. 523, p. 1-24, 2011.

- [152] Sebastião V. Canevarolo Jr., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Editora Artliber, 2007.
- [153] Robert L. Norton, **Projeto de máquinas, Uma abordagem integrada**, Bookman e Artmed editora, 2006.
- [154] Kimberly J. Miller, Michel B. Johnson , Mary Anne White, Bojan A. Marinkovic **Low-temperature investigations of the open-framework material $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$** , Solid State Communications, v. 152, p. 1748–1752, 2012.
- [155] Catálogo de produtos, **Polyimides films - High performance flexible films for Photovoltaic substrates**, DuponTM Kapton, catálogo online, http://www2.dupont.com/kapton/en_US/asset/downloads/pdf/ap_KaptonCR-FCR.pdf

APÊNDICE A- Gráficos dos ensaios por TGA e DSC dos nanocompósitos

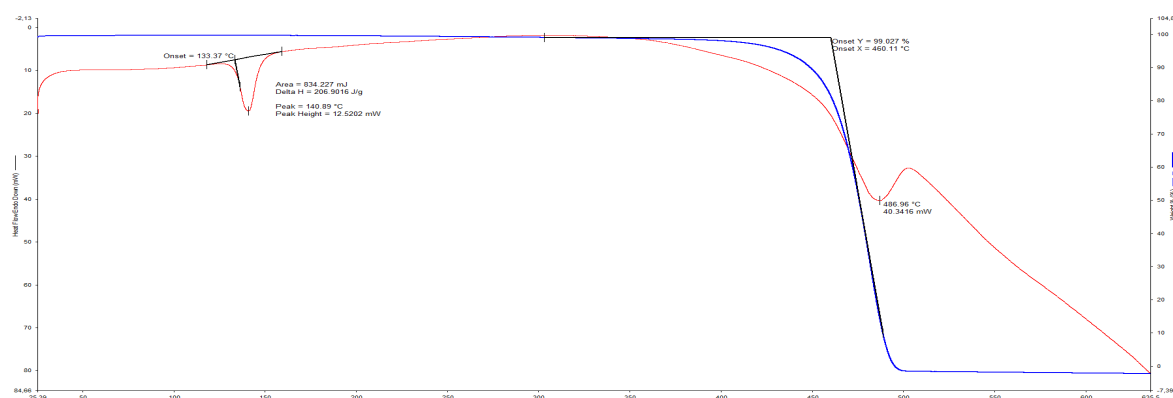


Figura A1 – Análise térmica simultânea do PEAD

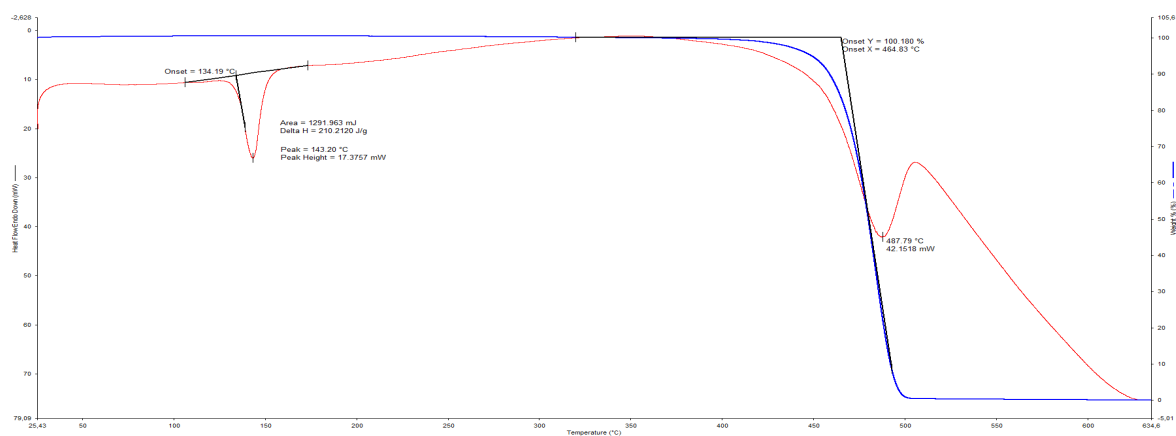


Figura A2 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 0,5%

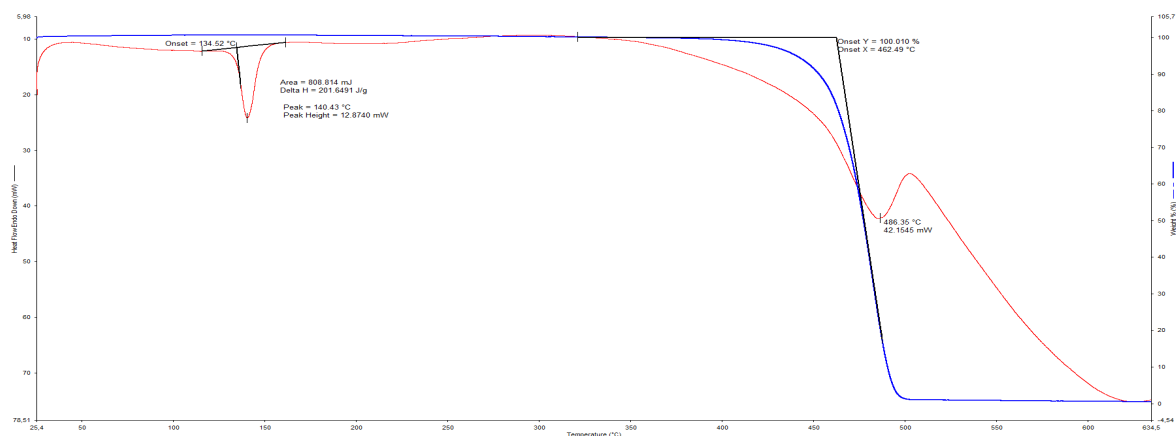


Figura A3 - Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 1%

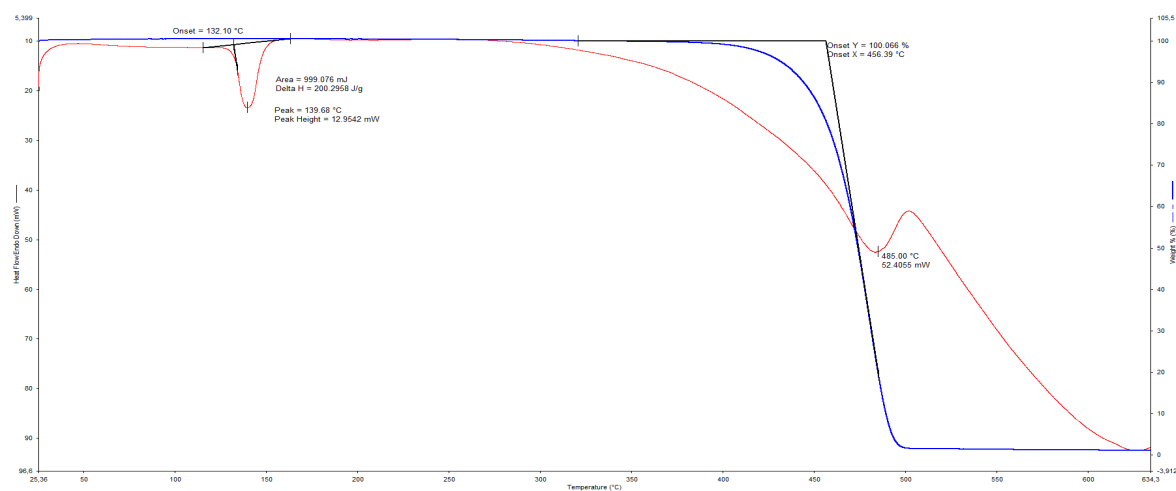


Figura A4 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 2%

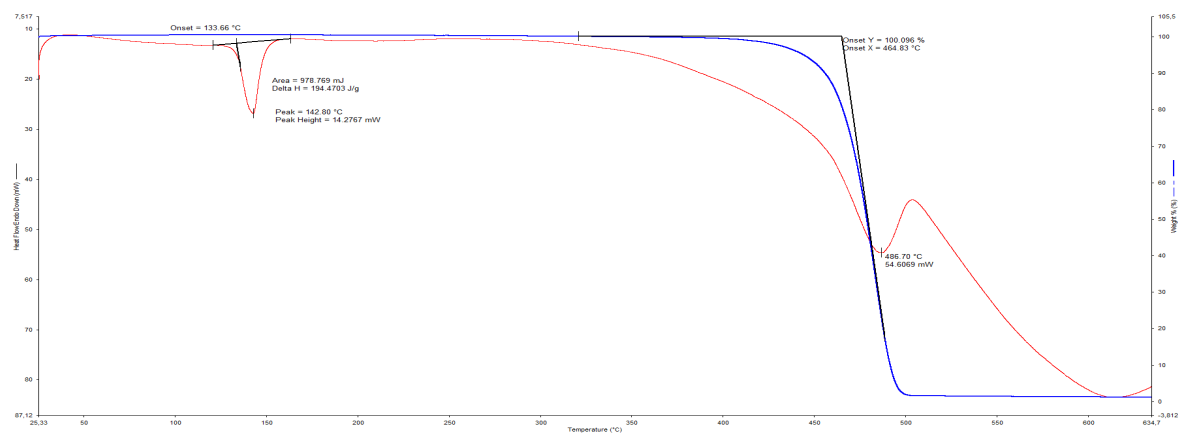


Figura A5 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 3%

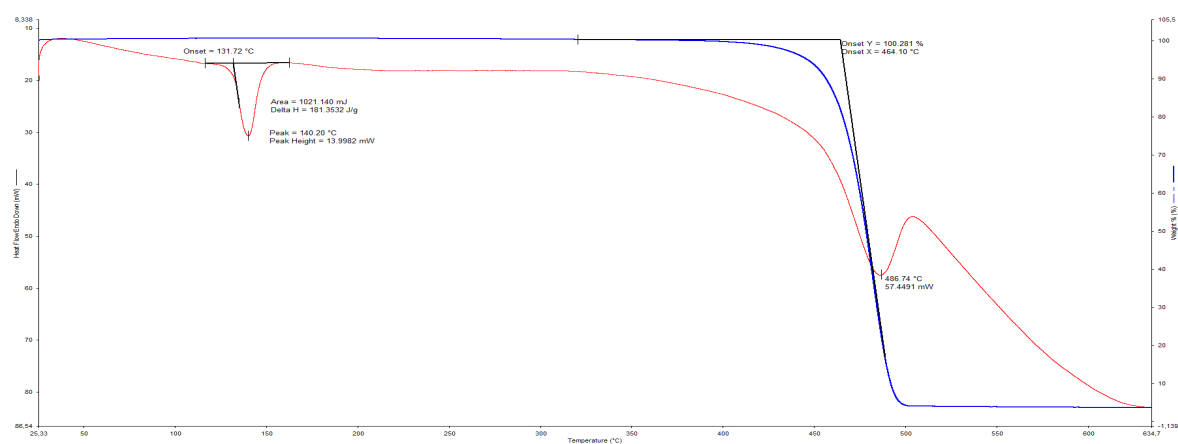


Figura A6 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito não funcionalizado 4%

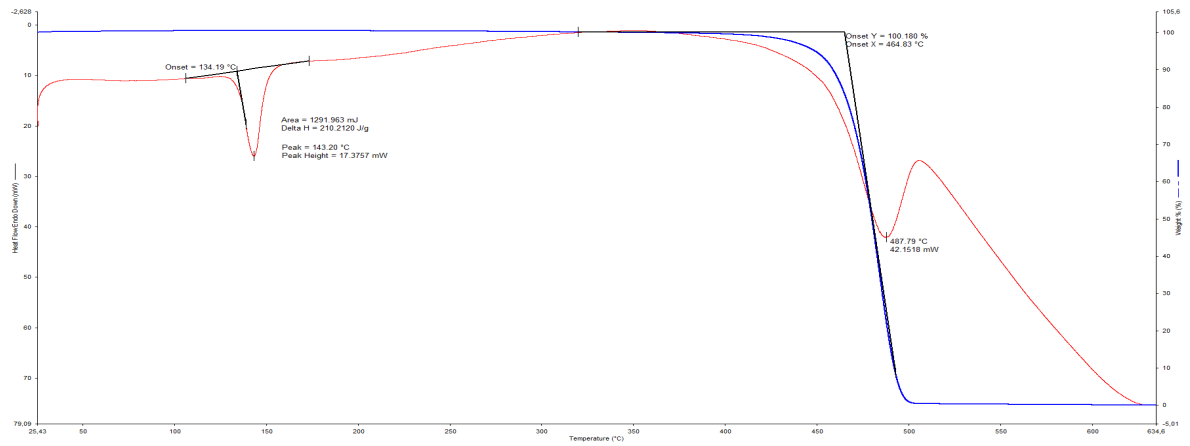


Figura A7 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 0,5%

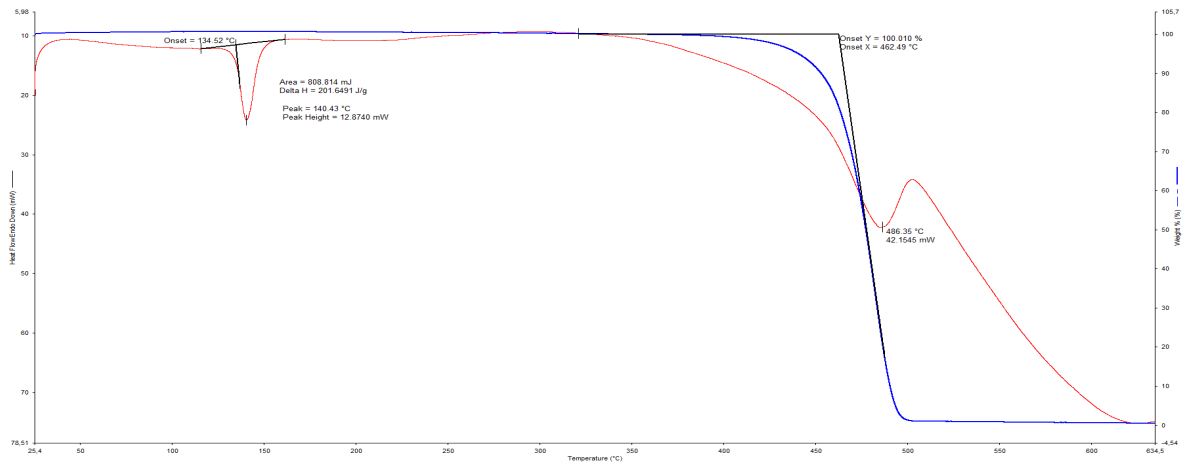


Figura A8 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 1%

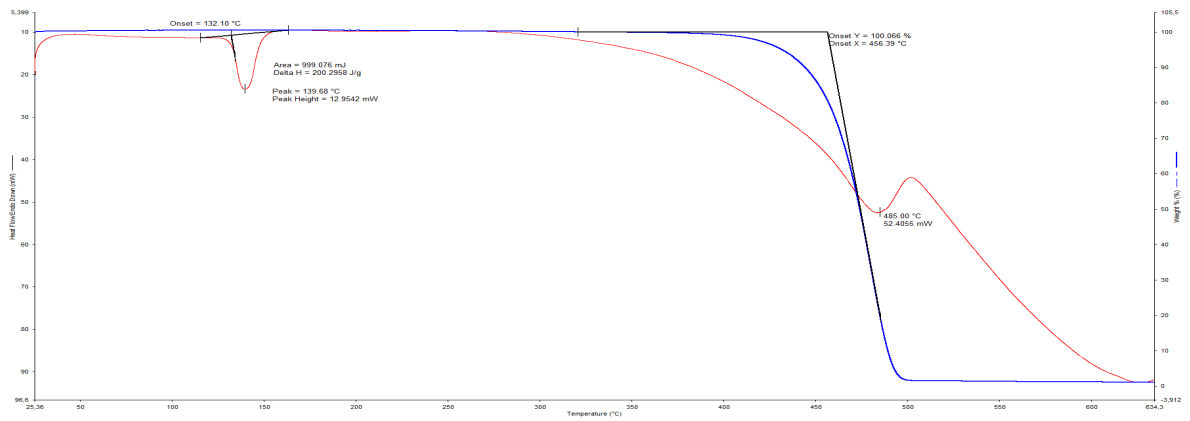


Figura A9 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 2%

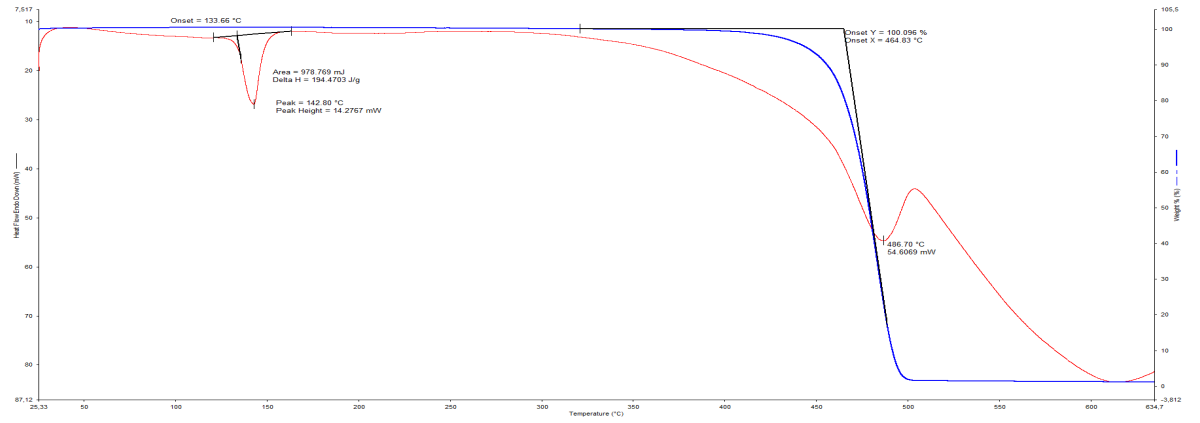


Figura A10 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 3%

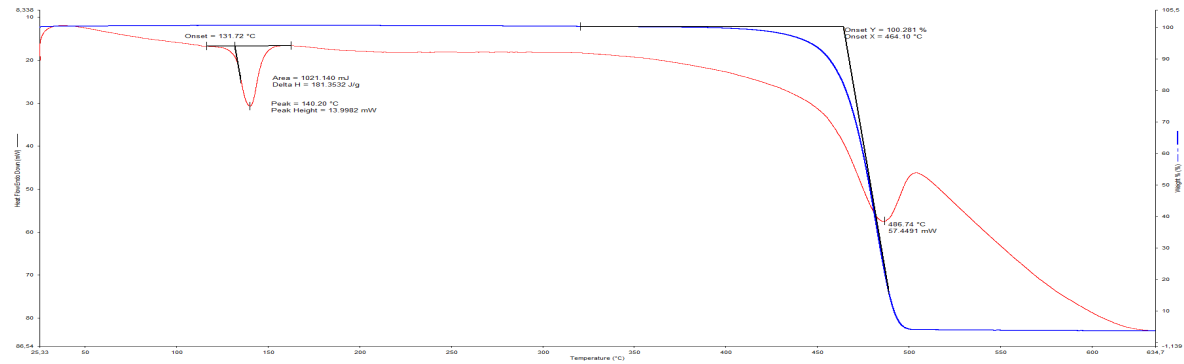


Figura A11 – Análise térmica simultânea - Nanocompósito funcionalizado 4%

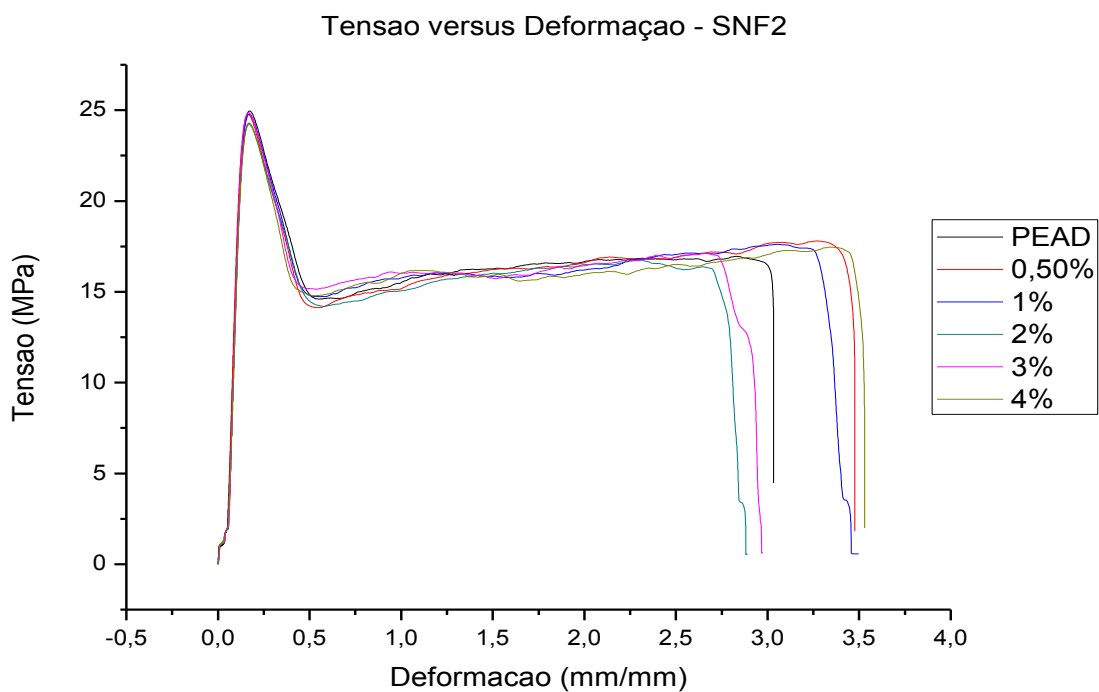
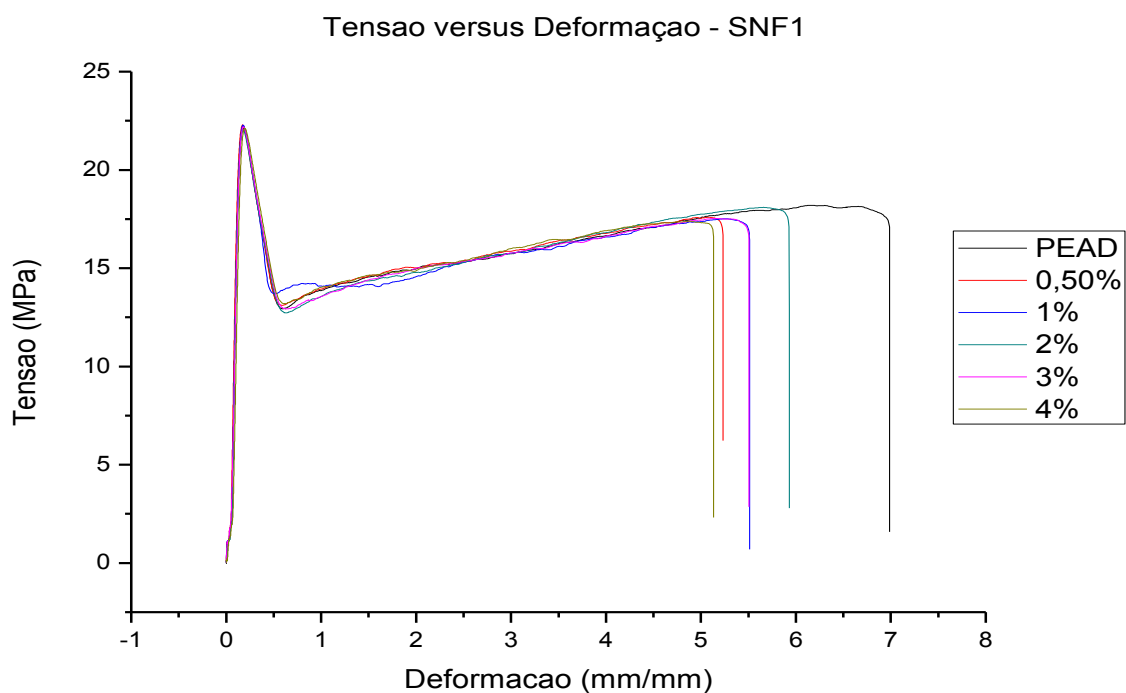
APÊNDICE B - Gráficos dos ensaios de tração dos nanocompósito

Figura B1 – Tensão vs deformação das séries não funcionalizadas

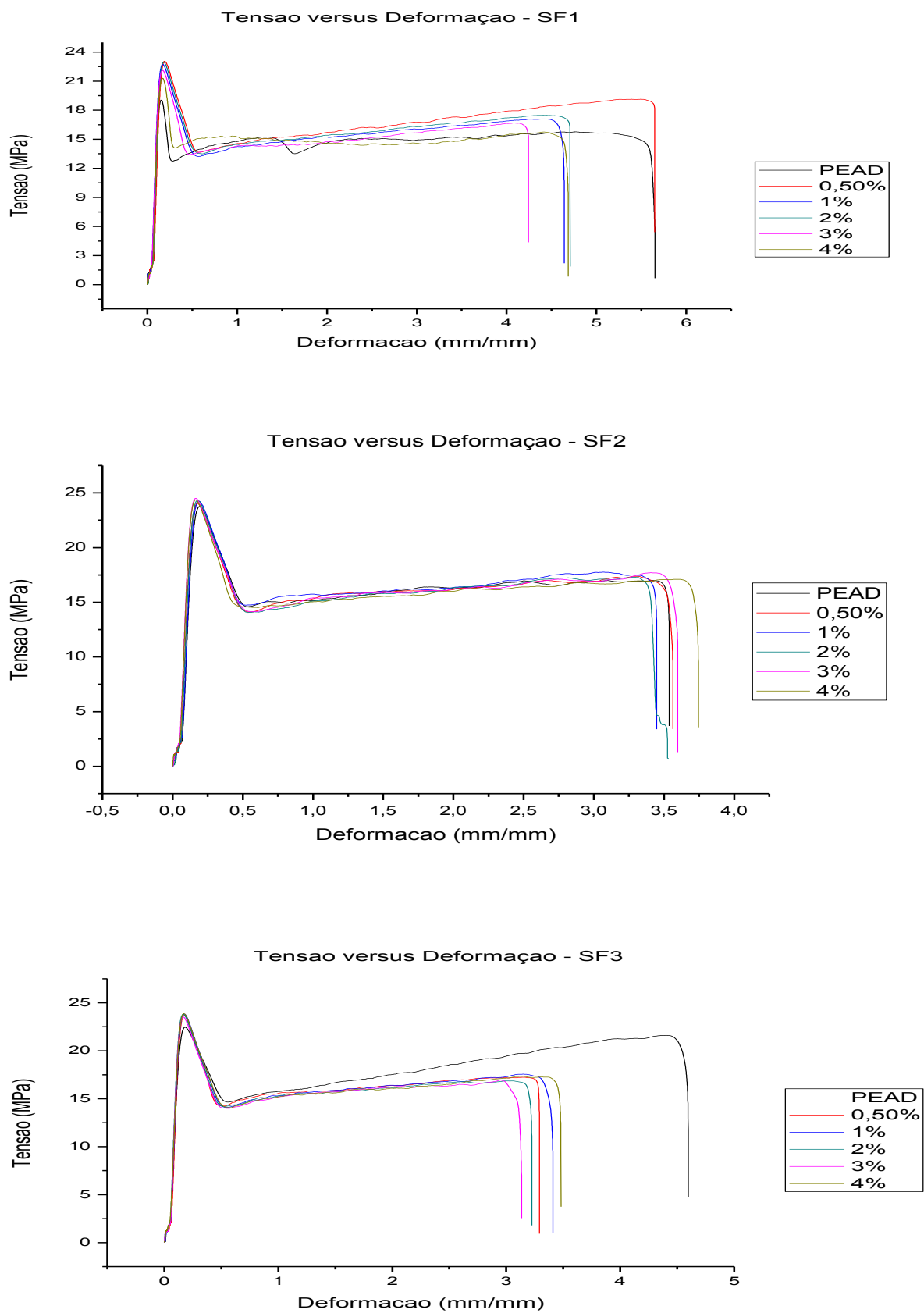


Figura B2 – Tensão vs deformação das séries funcionalizadas