

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

KATIA MENDES DA SILVA YAMADA

**COMPÓSITOS DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE TITANATOS E $Y_2W_3O_{12}$ PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

VOLTA REDONDA
2017

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**COMPÓSITOS DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE TITANATOS E $Y_2W_3O_{12}$ PARA
APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Bojan Marinkovic, na área de concentração de processamentos e caracterização de materiais, linha de pesquisa de materiais compósitos.

Aluna: Katia Mendes da Silva Yamada

Orientador: Prof. Dr. Bojan Marinkovic

Co – Orientadora: Profa. Dra. Patricia Isabel Pontón Bravo

VOLTA REDONDA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tação Wagner - CRB 7/RJ 4316

Y11c Yamada, Katia Mendes da Silva.

Compósitos de matriz de polietileno de alta densidade reforçados com nanotubos de titanatos e Y₂W₃O₁₃ para aplicações na indústria de petróleo. / Katia Mendes da Silva Yamada. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

77 p. : II

Orientador (a): Dr. Bojan Marinkovic

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2017

1. Materiais - dissertação. 2. TTNT. 3. Propriedades mecânicas. 4. Tungstato de ítrio. I. Marinkovic, Bojan. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluna: Kátia Mendes da Silva Yamada

**COMPÓSITO DE MATRIZ DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE TITANATOS E $Y_2W_3O_{12}$ PARA
APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA**

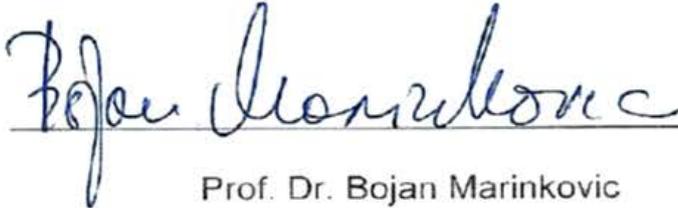
Orientador:

Prof. Dr. Bojan Marinkovic

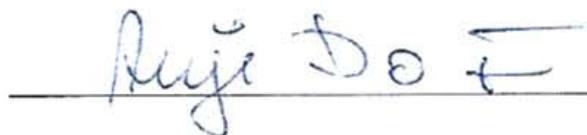
Coorientadora:

Profa. Dra. Patricia Isabel Pontón Bravo

Banca Examinadora


Prof. Dr. Bojan Marinkovic


Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira


Profa. Dra. Anja Dosen

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Leila Mendes, que sempre esteve ao meu lado e por todo seu amor e carinho incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. Bojan A. Marinkovic que, com toda sua dedicação e competência, orientou e impulsionou com valiosas dicas e explicações no desenvolvimento deste projeto e consequente ao meu crescimento pessoal.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr. Patricia Isabel Pontón Bravo, por sua incansável ajuda e participação em todos os momentos que necessitei, sempre com muita dedicação, paciência, carinho e boa vontade em me ajudar. Seu apoio foi primordial para a conclusão desse trabalho.

À minha mãe Leila por sempre acreditar em mim e pelo tempo dedicado em me ajudar e acompanhar.

Ao Hendrik Nogueira por seu carinho, ajuda e companhia nos momentos que mais precisei.

À Doutora Anja Dosen pelo acompanhamento no trabalho e ajuda na obtenção dos resultados nos laboratórios da PUC/RJ.

Ao Edison Morgado do CENPES/Petrobrás por sua contribuição com amostras de TTNT.

À Juliana Viol e Gabriella Faro pela ajuda na realização das amostras.

Ao técnico Bruno, pelo apoio na utilização dos recursos do laboratório de ensaios mecânicos da UERJ.

Ao Doutor Antonio Moris Leal pelas análises de MET.

À Dalhousie University pelos ensaios de condutividade térmica.

A toda equipe da PUC/ RJ que me recebeu com muito carinho e me ajudou a realizar esse projeto.

Ao coordenador Roberto Magnago, colegas e mestres do curso de Mestrado Profissional em Materiais do UNIFOA.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.”

José de Alencar

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um nanocompósito de matriz polimérica, reforçado com baixas quantidades de tungstato de ítrio ($Y_2W_3O_{12}$) e nanotubos de titanatos (TTNT) com o intuito de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do composto. Foram processados nanocompósitos de matriz PEAD por microextrusão e microinjeção, reforçados com referidos materiais numa concentração fixa de 2%p, porém em proporções distintas, tais como 1:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT), 2:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) e 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT). Os resultados são promissores e demonstraram que a série 1:2 apresentou o melhor desempenho mecânico e térmico. Comparada ao PEAD puro, a série 1:2 teve uma dilatação térmica menor, enquanto temperatura de degradação e módulo de Young apresentaram valores maiores. As nanocargas supracitadas foram aplicadas sem nenhum tratamento químico de superfície. Na tentativa de melhorar a interação entre as nanocargas e o polímero duas abordagens foram seguidas. Na primeira as nanocargas foram modificadas com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), enquanto na segunda a matriz foi modificada com o compatibilizante Polietileno Maleitizado (PE-g-MA). Por este motivo duas novas séries com a proporção 1:2 de nanocargas, que havia se mostrado a mais promissora foram processadas seguindo as modificações químicas de nanocargas e matriz descritas anteriormente. CTAB em concentrações de 3%p foi adicionado às nanocargas, enquanto na segunda abordagem foram incorporadas 3%p PE-g-MA, matriz. Novamente as propriedades mecânicas foram analisadas e comparadas a matriz, sendo o compósito com CTAB o mais promissor apresentando o maior módulo de Young (1100 MPa) de todos os materiais desenvolvidos neste estudo.

Palavras chaves: Nanotubos de Titanatos, Tungstato de ítrio, Funcionalização, propriedades mecânicas, coeficiente de expansão térmica.

ABSTRACT

The objective this work was to develop a polymer matrix nanocomposite, reinforced with low quantities of yttrium tungstate ($Y_2W_3O_{12}$) and titanate nanotubes (TTNT) with the aim of improving the thermal and mechanical properties of the compound. Microextrusion and microinjection HDPE matrix nanocomposites were reinforced with said materials at a fixed concentration of 2% w, but in different proportions, such as 1: 1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT), 2: 1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) and 1: 2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT). The results are promising and demonstrated that the 1: 2 series presented the best mechanical and thermal performance. Compared to pure HDPE, the 1: 2 series had a lower thermal expansion, while degradation temperature and Young's modulus presented higher values. The above mentioned nanofillers were applied without any surface chemical treatment. In an attempt to improve the interaction between nanofillers and polymer two approaches were followed. In the first the nanofillers were modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), while in the second the matrix was modified with the compatibilizer Polyethylene Maleitized (PE-g-MA). For this reason two new series with the 1: 2 ratio of nanofillers which had been shown to be the most promising, were processed following the chemical modifications of nanofillers and matrix previously described. CTAB at concentrations of 3% w was added to the nanofillers while in the second approach 3% w PE-g-MA matrix was incorporated. Again the mechanical properties were analyzed and compared to the matrix, with the CTAB composite being the most promising presenting the highest Young's modulus (1100 MPa) of all materials developed in this study.

Key words: Titanate nanotubes, Yttrium tungstate, Functionalization, mechanical properties, coefficient of thermal expansion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos a base de nanoargilas.....	25
Figura 2. Micro-extrusora de dupla rosca da marca Xplore DSM.....	27
Figura 3. Unidade constitucional repetida do polietileno	29
Figura 4. Estrutura detalhada dos materiais que formam um <i>riser</i>	29
Figura 5. (a) Imagem de MET de TTNT protonizados e (b) imagem em HRTEM	32
Figura 6. Representação esquemática de (a) classes de surfactantes e (b) CTAB ...	38
Figura 7. Esquema ilustrativo da modificação superficial de nanosílica com CTAB..	39
Figura 8. Curva do potencial zeta de TTNT protonizados (TTNT/L). A fórmula química do CTAB também é apresentada, assim como uma imagem de MET dos TTNT protonizado	40
Figura 9. Possíveis mecanismos de reação entre uma poliolefina modificada com anidrido maléico e grupos –OH de (a) fibras de curaua e (b) negro de fumo modificado com fenol 300	41
Figura 10. Dimensões em mm do corpo de prova fabricado na micro-injetora.	47
Figura 11. Geometria de uma amostra utilizada para os ensaios de condutividade térmica, onde se indica a seção transversal <i>A</i> e o fluxo de calor <i>q</i>	49
Figura 12. Curvas de TGA da carga híbrida antes e depois da modificação com CTAB das amostras (a) TTNT e TTNT-CTAB; e (b) $Y_2W_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$ - CTAB	51
Figura 13. Espectros Raman obtidos na temperatura ambiente para as amostras (a) TTNT e TTNTCTAB; e (b) $Y_2W_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$ CTAB. Também é mostrado o espectro do CTAB sólido.....	53
Figura 14. Módulo de Young da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados.	56
Figura 15.(a) Tensão no escoamento e (b) Deformação no escoamento da matriz PEAD e das séries de compósitos produzidas.....	57
Figura 16. .CETs da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados calculados a partir do segundo ciclo de aquecimento.....	60
Figura 17. Condutividade térmica (κ) das séries 1:2, 1:2 CTAB e 1:2 PE-g-MA na faixa de temperatura de 0 até 300 K (-273 até 27 °C).	63

Figura 18. Imagens de MET da amostra 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT).....	65
Figura 19. Microscopia de Transmissão da amostra 1:2 CTAB.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito de nylon 6/MMT organofilizada (LEBARON, et al., 1999) (OKADA & USUKI, 1995).....	23
Tabela 2. Características do PEAD (CHANDA & ROY, 2009)	28
Tabela 3. Camadas e funções das estruturas de um duto flexível (SILVA, 2010)....	30
Tabela 4. Quantidades de TTNT e CTAB utilizadas no presente estudo.	44
Tabela 5. Razões em massa de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) utilizada na preparação dos compósitos	45
Tabela 6. Nomenclatura dos compósitos preparados.	45
Tabela 7. Perda de massa da carga híbrida antes e depois da modificação com CTAB.....	51
Tabela 8. Módulo de Young da matriz PEAD e das séries de compósitos reforçados com a carga híbrida virgem adicionada em distintas razões em massa $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT.	55
Tabela 9. Resultados da análise de DSC da matriz polimérica e dos compósitos preparados	58
Tabela 10. Resultados das análises TGA das séries com proporções de 1:1, 2:1, 1:2, 1:2 (CTAB) e 1:2 (PE-g-MA).....	59
Tabela 11. CTEs da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados calculados para o segundo ciclo de aquecimento.	61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Grau de Cristalinidade.....	48
Equação 2. Relação de estado estacionário	49

LISTA DE ABREVIATURAS

APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ETN	Expansão Térmica Negativa
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H+	Cátion Hidrogênio
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
M	Molaridade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Argila Montmorilonita
NM	Nanômetro
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PE	Polietileno
PE-g-MA	Polietileno Maleitizado
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TGA	Análise Termogravimétrica
TG	Transição Vítre
TTNT	Nanotubo de titanato
TTNTs/H	Nanotubos de titanato com alto teor de sódio
TTNTs/L	Nanotubos de titanato com baixo teor de sódio
VTMS	Viniltrimetoxisilano

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE EQUAÇÕES	13
LISTA DE ABREVIATURAS.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
3. JUSTIFICATIVA.....	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	22
4.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ...	24
4.2.1 Intercalação.....	24
4.2.2 Polimerização <i>In Situ</i>	25
4.2.3 Método Sol-Gel.....	26
4.2.4 <i>Melt Compounding</i>	26
4.3 PEAD E SUA APLICAÇÃO.....	28
4.4 NANOTUBOS DE TITANATO.....	31
4.5 TUNGSTATO DE ÍTRIO ($Y_2W_3O_{12}$).....	33
4.6 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM TTNT	34
4.7 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ PEAD COM EXPANSÃO TÉRMICA REDUZIDA.....	36
4.8 MODIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE DAS NANOCARGAS COM UM SURFACTANTE CATIÔNICO.....	38
4.9 INTERAÇÕES ENTRE CARGAS HIDROFÍLICAS E POLIETILENO MALETIZADO (PE-g-MA).....	41
5.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
5.1 MATERIAIS	43
5.2 MÉTODOS.....	43
5.2.1 Modificação da Superfície da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) com CTAB.....	43

5.2.2	Preparação dos Compósitos.....	44
5.2.3	Caracterização da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT).....	46
5.2.4	Caracterização dos Compósitos	46
5.2.5	Ensaio de Tração.....	47
5.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	47
5.2.7	Dilatometria.....	47
5.2.8	Condutividade Térmica	48
5.2.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
6.0	RESULTADOS E DISCUSÃO.....	50
6.1	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CARGA HÍBRIDA ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) COM CTAB.....	50
6.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	54
6.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	58
6.4	CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	62
6.5	MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DA 1:2.....	64
7.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	66
7.1	CONCLUSÕES.....	66
7.2	TRABALHOS FUTUROS.....	68
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
	ANEXO 1.....	76

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são uns dos produtos mais consumidos no mercado mundial, sendo que cerca de 180 milhões de quilos de polímeros são produzidos anualmente para atender a grande demanda de consumo (WINEY & VAIA, 2007).

Um dos polímeros mais consumidos é o polietileno de alta densidade (PEAD), um termoplástico com uma gama de aplicações variadas no mercado, podendo ser utilizado na fabricação de embalagens, frascos domésticos, tanques de combustíveis, em aterros sanitários e na indústria do petróleo, como por exemplo, em tubulações e nas camadas revestidas em *risers*. Os *risers* são estruturas que conduzem fluidos do fundo do mar para uma unidade flutuante de produção de petróleo (CHANDA & ROY, 2009).

Para melhorar o desempenho mecânico e térmico dos materiais poliméricos podem ser adicionadas cargas inorgânicas às matrizes poliméricas, o que leva à formação de um compósito, cujas propriedades são função do tipo de carga, teor das cargas, da interface entre a carga e o polímero, do grau de dispersão da carga no polímero, assim como da interação entre ambos os componentes.

De fato, um compósito é formado pela combinação de no mínimo dois materiais com propriedades físicas e químicas distintas. Um material constitui a fase contínua, chamada de matriz e o outro é a fase descontínua, o reforço. Um compósito possui propriedades únicas, superiores em algum ponto específico, àquelas dos componentes por separado, como resultado da sinergia entre ambos os componentes.

Com a adição de nanocargas (partículas possuindo pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm) às matrizes poliméricas pode-se obter um nanocompósito. O requisito fundamental para a formação de um nanocompósito é que as nanocargas estejam dispersas homoganeamente na matriz na escala nanométrica, o que pode melhorar ainda mais as propriedades mecânicas e térmicas das matrizes poliméricas em relação aos compósitos convencionais. (IIJIMA & KOBAYAKAWA, 2009; MORGADO et al., 2006)

As nanocargas começaram a despertar grande interesse nos pesquisadores a partir da descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991. Desta forma, a síntese e caracterização de nanotubos inorgânicos tornaram-se um importante tema

de pesquisa no decorrer dos anos (IIJIMA & KOBAYAKAWA, 2009; MORGADO et al., 2006).

Entre as nanocargas inorgânicas, os nanotubos de titanato (TTNT) apresentam excelentes propriedades mecânicas. Além disso, podem ser obtidos por síntese hidrotérmica alcalina, um método relativamente simples sendo, portanto, atraentes para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica (MORGADO et al., 2006).

Por outro lado, os polímeros exibem uma alta expansão térmica o que limita o seu uso em aplicações que demandam alta estabilidade dimensional. Com o intuito de controlar e reduzir a expansão térmica das matrizes poliméricas, cargas com expansão térmica negativa podem ser incorporadas, como por exemplo, partículas de tungstato de ítrio ($Y_2W_3O_{12}$). Assim sendo, no presente trabalho uma carga híbrida, consistindo de nanotubos de titanato (TTNT) e partículas submicrônicas de $Y_2W_3O_{12}$, foi incorporada em uma matriz de PEAD, para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reduzir a expansão térmica desta matriz, visando a futura aplicação dos compósitos preparados em *risers* para evitar falhas decorrentes aos efeitos combinados de temperatura, pressão, gases e pH nestes dutos flexíveis (SOARES et al., 2014).

Embora as nanocargas cerâmicas sejam utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e ópticas dos compósitos poliméricos, elas dificilmente interagem com a matriz e, portanto, não formam interfaces fortes. De fato, este problema surge da falta de compatibilidade entre ambos os componentes, devido a que as nanocargas inorgânicas têm natureza hidrofílica, enquanto as matrizes poliméricas são hidrofóbicas, o que restringe a molhabilidade das nanocargas pelas matrizes (HUSSAIN et al., 2006).

Para melhorar a compatibilidade entre a carga híbrida utilizada no presente estudo e o PEAD, os TTNT e as partículas de $Y_2W_3O_{12}$ foram modificados com um surfactante catiônico, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), na tentativa de promover a interação interfacial com PEAD. Além disso, os cations de CTAB interagem eletrostaticamente com os grupos OH^- , reduzindo assim a sua energia superficial, e por sua vez, apresentam um efeito de impedimento estérico, decrescendo as interações entre partículas e, portanto, a aglomeração entre elas (MAA et al., 2010 ; MA & KIM, 2012).

No presente trabalho também foi utilizada uma segunda abordagem para melhorar a compatibilidade entre a carga híbrida e a matriz PEAD. Neste caso, a matriz polimérica foi modificada com polietileno maleitizado (PE-g-MA), com o intuito de tornar o PEAD menos hidrofóbico para favorecer assim a sua interação com os grupos hidrofílicos do TTNT e $Y_2W_3O_{12}$.

2. OBJETIVOS

Este projeto visa desenvolver um compósito polimérico de matriz termoplástica adicionando uma carga híbrida, composta por nanotubos de titanato (TTNT) e partículas submicrônicas de $Y_2W_3O_{12}$, para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do PEAD, atualmente empregado em aplicações estruturais na indústria do petróleo, assim como controlar e reduzir a expansão térmica desta matriz.

Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Fabricar compósitos de matriz PEAD reforçados com 2 % p. de carga híbrida virgem, utilizando três razões em massa $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT (1:1, 2:1 e 1:2).
- Caracterizar os compósitos obtidos através de ensaios de tração e dilatométrica, para determinar a razão mássica $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT ótima, que permita obter as melhores propriedades mecânicas e o maior decréscimo no CET dos compósitos.
- Modificar a superfície da carga híbrida com CTAB visando melhorar a sua compatibilidade com o PEAD, e caracterizar a carga modificada por distintas técnicas experimentais.
- Fabricar compósitos de matriz PEAD reforçados com a carga híbrida modificada com CTAB, mantendo a relação carga híbrida/matriz de 2.0:98.0 p/p, e utilizando a razão mássica $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT ótima.
- Fabricar compósitos de matriz PEAD modificada com PE-g-MA e reforçados com a carga híbrida virgem, adicionada na razão mássica $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT ótima, mantendo a relação carga híbrida/matriz modificada de 2.0:98.0 p/p.
- Caracterizar os compósitos preparados através da avaliação de suas propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais para determinar o efeito do tratamento de compatibilização nas propriedades avaliadas.

3. JUSTIFICATIVA

O PEAD é um material com ampla utilização industrial, inclusive em equipamentos e instrumentos sujeitos a grandes variações térmicas, tubulações de gases subterrâneos, dutos flexíveis e *risers*, como indicado anteriormente.

Neste contexto, a fabricação de compósitos de matriz PEAD que exibam uma alta estabilidade dimensional sem deteriorar as suas propriedades mecânicas é de grande importância. Assim sendo, a carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) desempenha um papel fundamental nas propriedades finais dos compósitos de matriz PEAD, pois os TTNT apresentam um elevado módulo de Young (não relatado ainda na literatura, mas este valor seria parecido com aquele de nanofitas de titanato correspondente a 260 ± 55 GPa (HUMAR et al., 2006), já que ambos os materiais são química e estruturalmente similares), afetando assim a resistência mecânica da matriz. Por outro lado, a carga com expansão térmica negativa, o $Y_2W_3O_{12}$, reduziria a dilatação e, conseqüentemente, melhoraria a estabilidade térmica do compósito. Vale salientar que ambas as cargas são facilmente sintetizadas por rotas “soft-chemistry”, a partir de reagentes de baixo custo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos são formados quando pelo menos uma dimensão das partículas dispersas é menor do que 100 nm, visando assim a obtenção de um novo material com propriedades melhoradas, que nenhum dos componentes poderia fornecer isoladamente (PEIXOTO, 2012).

A transição de micropartículas para nanopartículas gerou mudanças importantes nas propriedades físico-químicas dos materiais. Neste contexto, a aplicação de nanopartículas como cargas é interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas daquelas dos materiais quimicamente análogos, mas que possuem maiores dimensões (ESTEVES et al., 2004).

As nanocargas exibem uma área superficial específica elevada, o que em princípio possibilita uma maior área de contato com a matriz polimérica sempre que estejam homogeneamente dispersas. De fato, a utilização de nanocargas aumenta a área interfacial em várias ordens de grandeza em relação às cargas convencionais para um peso equivalente de material. Entre as propriedades que as nanocargas podem fornecer as matrizes poliméricas, podem-se destacar: um incremento na resistência mecânica, menor permeabilidade a líquidos e gases, diminuição da inflamabilidade, maior estabilidade térmica, e propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores (IIJIMA & KOBAYAKAWA, 2009; MORGADO et al., 2006; PEIXOTO, 2012).

É importante salientar, que a melhora nas propriedades anteriormente mencionadas, é alcançada para baixos teores de nanocargas (<5% p), quando comparados com reforços na escala micrométrica. Entretanto, devido à elevada área superficial específica que exibem as nanocargas, elas tendem a formar aglomerados de tamanho micrométrico para reduzir sua alta energia superficial. Assim sendo, sintetizar nanocargas com baixo grau de aglomeração é um dos maiores desafios na área de nanocompósitos poliméricos, assim como, conseguir sua dispersão

homogênea em uma determinada matriz (IJIJIMA & KOBAYAKAWA, 2009; MORGADO et al., 2006).

Em 1985, foi desenvolvido o primeiro nanocompósito polimérico reforçado com nanoargilas nos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Toyota. A partir desse marco, vários estudos têm sido realizados durante os últimos anos, permitindo assim, novas aplicações industriais destes materiais (OKADA & USUKI, 2006).

Em 1986, após o desenvolvimento de argilas organofilizadas, foi fabricado um nanocompósito de matriz nylon 6 reforçado com argila montmorilonita (MMT) organofilizada, nos laboratórios de Pesquisa da Toyota. Esses nanocompósitos apresentaram importantes melhorias em suas propriedades mecânicas, térmicas e, sobretudo de barreira a gases para um teor de MMT organofilizadas de apenas 4,2%p (KAWASUMI, 2004).

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito de nylon 6/MMT organofilizada

Espécie	MMT organofilizada (% p.)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m²)	Taxa de absorção de água (23°C, um dia).
Nanocompósito	4,2	107	2,1	2,8	0,51
Compósito	5,0	61	1,0	2,2	0,90
Nylon 6 puro	0,0	69	1,1	2,3	0,87

Fonte: (LEBARON et al., 1999; OKADA & USUKI, 1995)

Na Tabela 1 são mostradas as propriedades mecânicas e térmicas deste nanocompósito e aquelas de um compósito análogo convencional de nylon 6, assim como as propriedades da matriz virgem. Os incrementos nas propriedades dos compósitos reforçados com MMT organofilizada foram significativos, pois o seu módulo de elasticidade dobrou, a resistência à tração aumentou mais de 50% e a

resistência ao impacto incrementou cerca de 20 % em relação ao nylon 6 puro. Além disso, a taxa de absorção de água no nanocompósito foi reduzida em 40%, se comparada com as mesmas taxas exibidas pelo compósito comum e pelo nylon 6 virgem (KAWASUMI, 2004).

Atualmente, a pesquisa para aplicação de nanocompósitos envolve áreas como a microeletrônica, informática, telecomunicações, setores aeroespacial e esportivo, medicina, indústria de óleo e gás, entre outras. O uso de argilas organofílicas impulsionou grandes avanços no ramo dos nanocompósitos poliméricos. Porém, novas nanocargas tais como, nanotubos de carbono, grafeno, nanosílica, nanopartículas de prata, dióxido de zircônio, nanoestruturas derivadas do dióxido de titânio, entre elas nanofolhas e nanotubos de titanato têm atraído grande interesse nesta área, em especial estas últimas nanocargas pela sua facilidade de síntese e baixo custo, quando comparadas com as nanoestruturas derivadas do carbono (COUTINHO et al., 2013).

4.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Atualmente quatro métodos gerais são utilizados para a fabricação de nanocompósitos poliméricos, que corresponde à:

4.2.1 Intercalação

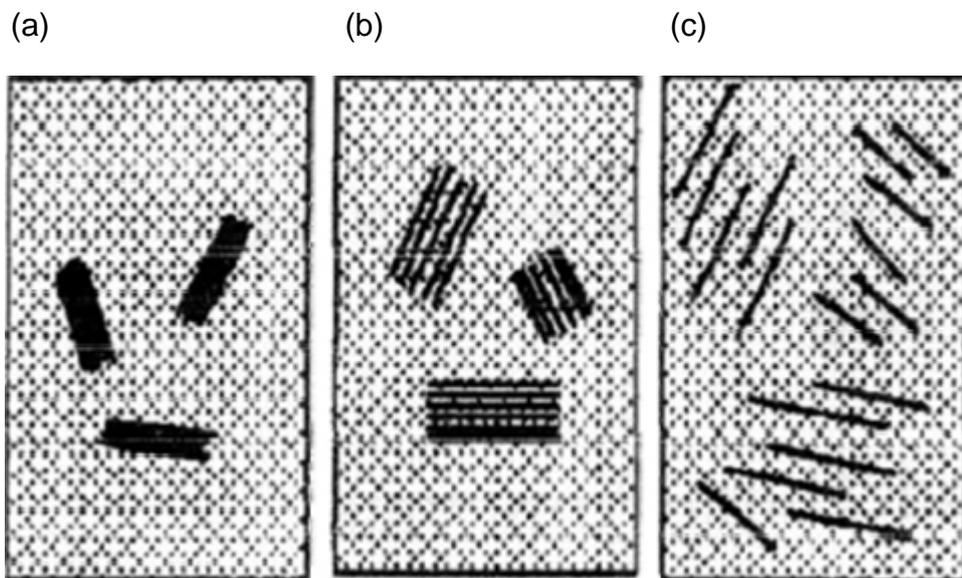
Nesse método a nanocarga é misturada ao termoplástico fundido. Quando são utilizadas argilas organofílicas, o nanocompósito resultante pode ser intercalado ou ainda esfoliado. Este método de intercalação é aplicado quando as nanocargas possuem uma estrutura lamelar similar daquela das argilas, composta por várias camadas empilhadas de espessura nanométrica (monofolhas), como é o caso do grafeno e nanofolhas de titanato e ferrititanato (AJAYAN et al., 2003).

A chave para a obtenção de propriedades mecânicas e térmicas melhoradas está na distribuição homogênea das nanocargas na matriz. Quando não existe essa

distribuição favorável podem surgir concentradores de tensão em algumas regiões, onde as nanocargas estão aglomeradas, prejudicando assim as propriedades do material (FERREIRA, 2008).

A dispersão das nanocargas lamelares na matriz pode resultar em três estados distintos, como mostra a Figura 1 (LAN & P. KAVIRATNA, 1995).

Figura 1. Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos a base de nanoargilas (a) Convencional- Não há intercalação do polímero, (b) Intercalado (Nano)- Intercalação limitada, (c) Esfoliado (Nano)- Intercalação extensiva.



Fonte: (LAN & P. KAVIRATNA, 1995)

Na Figura 1(c), mostra uma intercalação extensiva, o que seria ideal e satisfatória para a fabricação de nanocompósitos, devido a dispersão individual das nanoargilas.

4.2.2 Polimerização *In Situ*

Neste método, as nanopartículas são dispersas em uma solução de monômero e a mistura resultante é polimerizada através de métodos padrões. A polimerização

pode ser realizada através da inserção de um catalisador na superfície da nanocarga, e após a adição de um monômero inicia-se o processo de polimerização. Nesse processo é formada uma camada de polímero ligada quimicamente às nanocargas, cuja espessura depende das condições de síntese (FERREIRA, 2008).

4.2.3 Método Sol-Gel

Este método combina a síntese *in situ* das nanocargas e a polimerização *in situ* utilizando a técnica de sol-gel. O processo inclui o uso de um precursor, geralmente um alcóxido metálico que ao ser misturado com água é hidrolisado e seus produtos passam por uma policondensação, produzindo primeiro um sol e logo um gel (LIN, 2006).

No caso dos nanocompósitos, o objetivo é conduzir a reação sol-gel das nanocargas em presença de moléculas de um polímero que possuam grupos funcionais que permitam incrementar sua interação com as nanocargas. Quando aplicada a nanocargas dispersas em polímeros dissolvidos em uma solução aquosa ou num solvente orgânico, a técnica sol-gel é um procedimento que permite a formação de redes interpenetrantes entre as fases inorgânica e orgânica em temperaturas moderadas, para melhorar assim a compatibilidade e favorecer a interação interfacial entre o polímero e as nanocargas (LIN, 2006; ZOU et al., 2008).

4.2.4 Melt Compounding

Este é um método simples e o mais usual, pois permite fabricar nanocompósitos de maneira rápida, já que os equipamentos são de escala industrial. Os nanocompósitos podem ser fabricados a partir de uma extrusora e injetora. A dispersão entre nanocargas inorgânicas na matriz polimérica depende das tensões de cisalhamento internas. Porém, a grande força coesiva entre as

nanopartículas pode dificultar que elas se dispersem no polímero, sendo esta, uma limitação para a técnica (TANAHASHI, 2010).

Entretanto, para pesquisas a escala de laboratório, microdispositivos como micro-extrusoras e micro-injetoras, podem ser utilizados como um meio de fabricação de nanocompósitos poliméricos, pois esse processamento pode ser efetuado com poucas gramas de material e permite a produção contínua. Por isso, sua aplicação está se estendendo a diferentes campos industriais, tais como: biomedicina e na produção de nanocompósitos estruturais (OZKOC et al., 2008; PERALE et al., 2008).

Na extrusão convencional o polímero é submetido a altas tensões térmicas e mecânicas. Porém, na micro-extrusão, o material é processado em melhores condições de estabilidade térmica, pressão e gradiente de fluxo. Em relação à temperatura, pressão e tensão, em geral, estes parâmetros são mantidos nos níveis mínimos requeridos, a fim de evitar a degradação do polímero no momento de seu processamento (TJONG, 2006).

A Figura 2 mostra uma micro-extrusora de dupla rosca utilizada na produção de um nanocompósito.

Figura 2. Micro-extrusora de dupla rosca da marca Xplore DSM



Fonte: (Xplore, 2017)

Para a fabricação de um nanocompósito é importante salientar que as propriedades mecânicas desses materiais são controladas por diversos parâmetros, como as propriedades da matriz, propriedades e distribuição do reforço e interação interfacial (TJONG, 2006).

4.3 PEAD E SUA APLICAÇÃO

O PEAD é um termoplástico derivado do etileno, Tabela 2, sendo produzido com densidades entre 0,950-0,965 g/cm³, a partir do “cracking” da nafta do petróleo (CHANDA & ROY, 2009; COUTINHO et al., 2013).

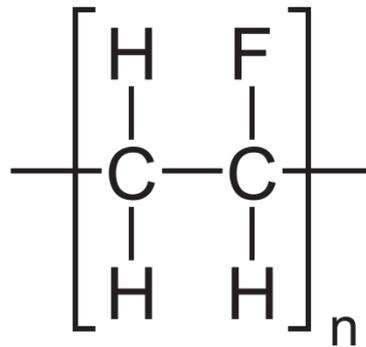
Tabela 2. Características do PEAD

Monômero	Polimerização	Aplicações comerciais
Etileno	Polimerização em cadeia catalisada por óxidos metálicos ou catalizadores Ziegler–Natta	Garrafas (40%), utensílios domésticos, recipientes, brinquedos (35%), tubos e acessórios (10%), filmes e folhas (5%)

Fonte: (CHANDA & ROY, 2009)

Sua maior aplicação encontra-se em utensílios domésticos. Esta poliolefina com variadas aplicações também no mercado industrial foi introduzida comercialmente na década de 1950, e atualmente é o quarto termoplástico mais vendido no mundo. Isso é consequência de suas características estruturais e de suas propriedades mecânicas (COUTINHO et al., 2013). Na Figura 3 apresenta a unidade constitucional repetida do PEAD.

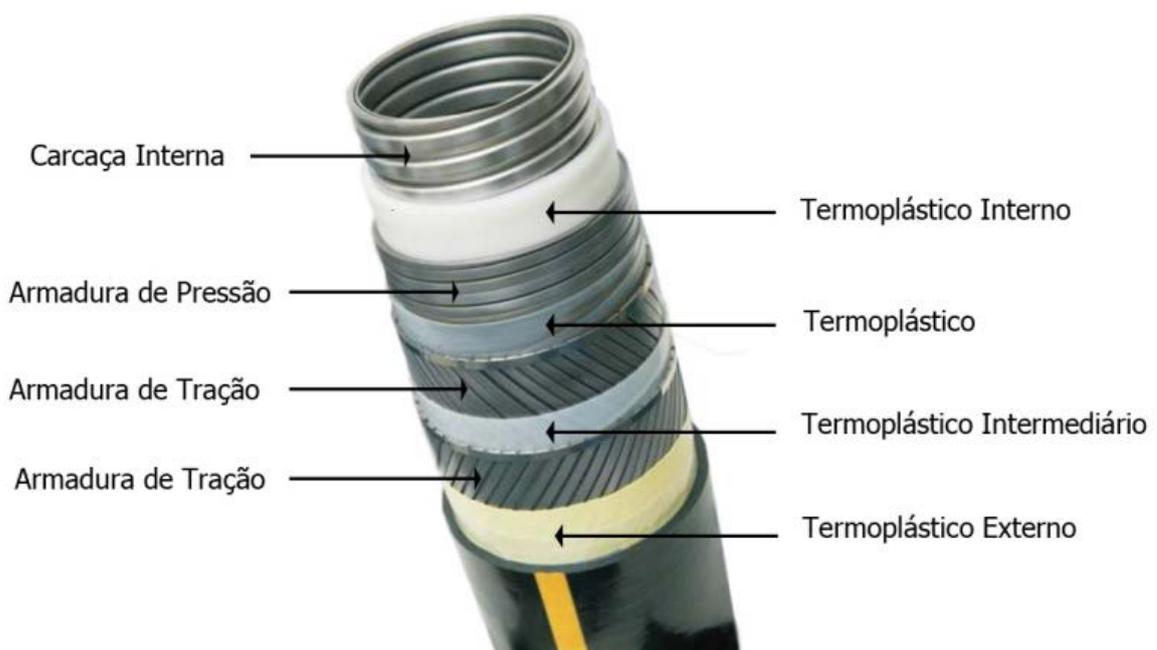
Figura 3. Unidade constitucional repetida do polietileno



Fonte: (CHANDA & ROY, 2009)

O PEAD também é utilizado na indústria do petróleo, na fabricação de estruturas de dutos flexíveis, denominadas *risers*, para a conexão dos *flowlines* com a plataforma. Assim sendo, os *risers* conduzem fluidos do fundo do mar para uma unidade flutuante de produção de petróleo. Sua estrutura interna é constituída por várias camadas de materiais distintos, como materiais metálicos e termoplásticos, conforme mostrado na Figura 4 e detalhado na Tabela 3 (SILVA, 2010; XAVIER, 2006).

Figura 4. Estrutura detalhada dos materiais que formam um *riser*



Fonte: (SILVA, 2010).

Tabela 3. Camadas e funções das estruturas de um duto flexível

Camadas	Função	Material utilizado
Carcaça interna ou intermediária	Evita o colapso interno com o polímero no caso de uma queda rápida de pressão.	Aço Inoxidável austenítico ASI 304/304L e ASI 316/316L, e, para grandes profundidades, aços dúplex.
Termoplástico Interno	Camada de vedação que deve resistir à corrosão, abrasão e ataques químicos. Transmite esforços entre a camada metálica adjacente e o ambiente interno.	Poliamida 11 (PA11) ou PA12; PEAD
Armadura de pressão ou Camada Zeta	Essa camada é projetada para sustentar cargas devido à pressão interna, além de prover resistência contra a pressão externa e efeitos de esmagamento da armação e tração, geralmente é feita com um número par de arames de aço.	Aços de liga de baixo carbono
Termoplástico Interno	São os Risers, tubos flexíveis utilizados para a conexão dos flowlines com a plataforma.	PA 11 ou PEAD
Armadura a tração	Camada que provê a resistência às cargas axiais e a torção.	Os fios da armadura são fabricados com aço liga de baixo carbono
Termoplástico externo	Protege a camada de metal contra a corrosão e a abrasão, unindo também a armação adjacente.	PA11, PA12, PEAD

Fonte: (SILVA, 2010)

De fato, os *risers* possuem uma camada intermediária (Figura 4) de termoplástico que tem a função de diminuir o atrito entre as camadas resistentes à pressão e a armadura a tração. Ela transmite os esforços, como pressão de contato, entre as camadas metálicas adjacentes e o ambiente interno. Sendo que uma camada de vedação deve possuir resistência à corrosão e abrasão decorrentes do ataque químico dos fluidos que nela são conduzidos. O material utilizado para a fabricação dessa camada é a Poliamida 11 (PA 11) e o PEAD (SILVA, 2010).

O PEAD também pode ser utilizado na parte externa do *riser*, com o intuito de proteger as camadas de metal, ou camadas externas contra corrosão e abrasão. Com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD, diversas nanopartículas têm sido incorporadas para produzir nanocompósitos estruturais de alto desempenho (SILVA, 2010; XAVIER, 2006).

4.4 NANOTUBOS DE TITANATO

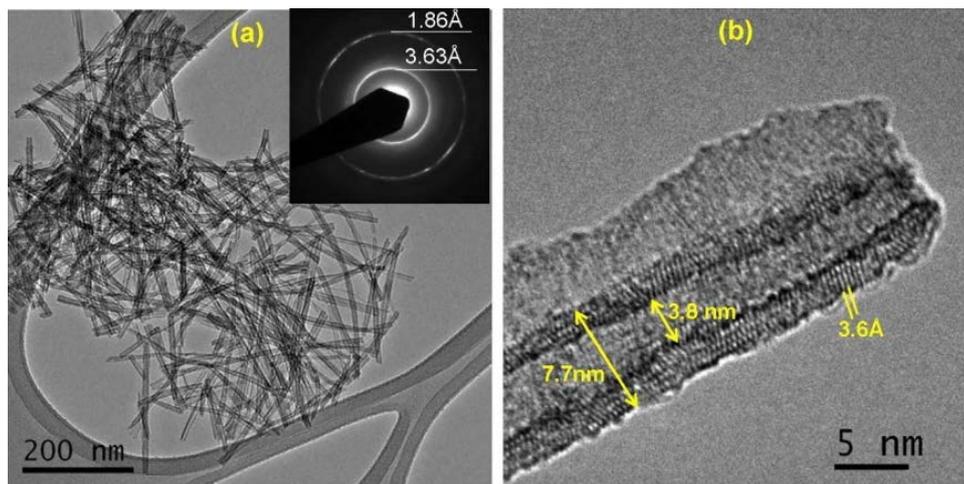
A nanotecnologia permite a produção de nanocargas com diferentes morfologias. Entre elas, nanoestruturas com morfologia unidimensional (1-D) são caracterizadas pela alta razão de aspecto, como é o caso de nanotubos, nanobastões e nanofitas, sintetizadas a partir de diferentes precursores (UMEK et al., 2008).

Os nanotubos de titanato (TTNT) derivados do TiO_2 têm atraído um especial interesse, já que podem ser obtidos em grandes quantidades sob condições hidrotérmicas alcalinas, como foi demonstrado pela primeira vez por Kasuga et al. Ao contrário das nanoestruturas a base de carbono, os TTNT são facilmente sintetizados usando um método químico simples e que envolve materiais de baixo custo (KASUGA et al., 1998; UMEK et al., 2008).

A síntese hidrotérmica ocorre em meio alcalino, com concentrações de NaOH variando de 2,5 a 20 M. Após a síntese hidrotérmica, os TTNT podem ser lavados com água ou utilizando uma solução ácida até atingir um determinado pH, processo onde ocorre uma troca catiônica entre os íons Na^+ dos TTNT e o H^+ do meio de lavagem. Dependendo do tipo de lavagem podem ser obtidos TTNT com diferentes

teores de sódio (TTNT/H com alto teor de sódio), e inclusive quando ocorre uma troca catiônica total são produzidos TTNT protonizados. A Figura 5 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de TTNT protonizados e uma imagem em alta resolução (HRTEM) (KASUGA et al., 1998; MORGADO et al., 2006).

Figura 5. (a) Imagem de MET de TTNT protonizados e (b) imagem em HRTEM



Fonte: (MORGADO et al., 2006).

Os TTNT têm diâmetros internos e externos entre 2 a 7 nm e 5 a 15 nm, respectivamente, com comprimentos de centos de nanômetros e uma área superficial na faixa 100 e 400 m²/g, o que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores para aplicações em fotocatalise, sensores de gás, baterias de lítio, células solares, medicina, etc (KASUGA et al., 1998; MORGAN et al., 2010; ZHU et al., 2005).

Atualmente, os TTNT têm sido pesquisados como reforço em nanocompósitos de matriz termoplástica e termofixa, por possuírem elevado módulo de elasticidade, possibilitando a sua aplicação na área petroquímica, especialmente em dutos flexíveis (HUMAR et al., 2006; MANCIC et al., 2015).

4.5 TUNGSTATO DE ÍTRIO ($Y_2W_3O_{12}$)

O $Y_2W_3O_{12}$ possui uma célula unitária ortorrômbica e faz parte da família dos cerâmicos com a fórmula geral $A_2M_3O_{12}$ que apresentam expansão térmica negativa (ETN). De fato, o $Y_2W_3O_{12}$ exibe um CET de $-7.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na faixa de temperaturas entre -258 à 1100°C . Essa ETN ocorre devido à vibração térmica transversal dos oxigênios, perpendiculares à ligação Y-O-W. No caso do $Y_2W_3O_{12}$ os três eixos da célula unitária diminuem em função da temperatura, resultando assim na redução do volume quando o material é aquecido (YANASE et al., 2009).

Porém, o $Y_2W_3O_{12}$ é higroscópico, devido a sua estrutura aberta pela presença do cátion de Y^{3+} de grande tamanho, o que limita as suas propriedades de ETN. Assim sendo, na temperatura ambiente apresenta uma estrutura trihidratada ($Y_2W_3O_{12} \cdot 3H_2O$) e uma célula unitária predominantemente monoclinica que não exibe ETN (YANASE et al., 2009).

Sumithra e Umarji (2005) observaram na análise termogravimétrica do $Y_2W_3O_{12}$ trihidratado uma perda de massa de $\sim 2,0 \%$ p. entre 60 e 120°C , atribuída à saída da água, após este evento, a massa se manteve praticamente constante até 900°C . A saída da água está acompanhada pela transição da fase monoclinica para a ortorrômbica (fase que exibe ETN), conforme relatado por Pontón et al., 2016.

Portanto, uma secagem da amostra em uma temperatura maior do que 120°C garantiria a completa remoção da água e que o $Y_2W_3O_{12}$ esteja na fase ortorrômbica (SUMITHRA & UMARJI, 2005). Embora, a incorporação de moléculas de água restrinja a ETN deste material na temperatura ambiente, o $Y_2W_3O_{12} \cdot 3H_2O$ é completamente cristalino e não amorfiza como no caso do $Y_2Mo_3O_{12}$ (onde as moléculas de água entram livremente nos microcanais e destroem parcialmente a estrutura cristalina). Esta é a principal razão para a escolha do $Y_2W_3O_{12}$, apesar de o $Y_2Mo_3O_{12}$ ter um CET intrínseco ainda mais negativo (CET= $-12.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na faixa de $130-900 \text{ } ^\circ\text{C}$) (MARINKOVIC et al., 2005).

Finalmente, é importante notar que o material utilizado por excelência para reduzir e controlar a expansão de matrizes poliméricas termofixas é o ZrW_2O_8 ,

devido a que apresenta uma expansão térmica negativa isotrópica, exibindo um $CET = -9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na faixa de temperaturas de -273 até $777 \text{ } ^\circ\text{C}$ (LIND et al., 2011).

4.6 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADOS COM TTNT

Mancic et al. (2015) fabricaram compósitos à base de PA 11 reforçados com TTNT, foram incorporados TTNT protonizados (TTNT p) e TTNT com alto teor de sódio em porcentagens de 0,5 e 2,0%p. A fim de melhorar a dispersão e compatibilidade dos TTNT com o termoplástico, os TTNT protonizados foram modificados com Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), enquanto os TTNT ricos em sódio foram tratados com Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). Um aumento significativo na temperatura de decomposição foi apresentado pelos compósitos contendo TTNT protonizados modificados com CTAB. O módulo de Young incrementou aproximadamente 10% e 26% em relação à matriz PA 11 pura, para os compósitos reforçados com 0,5% p. de TTNT modificados com SDS e TTNT tratados com CTAB, respectivamente.

Mancic et al.(2016) fabricaram também compósitos de matriz PA 11 através da incorporação de TTNT protonizados e TTNT com alto teor de sódio, ambos previamente funcionalizados com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), e adicionados em porcentagens de 0,5; 1,0 e 2,0% p. Os compósitos reforçados com 2,0% p de TTNT (protonizados) silanizados apresentaram o maior incremento no módulo de Young correspondente a 17% quando comparados com a matriz virgem, um aumento na temperatura de degradação, porém, exibiram um decréscimo na tensão no escoamento. O compósito que apresentou a melhor dispersão foi aquele fabricado com 0,5% p. TTNT (protonizados) funcionalizados com APTES, utilizando como meio reacional uma mistura etanol/água 95/5 %v/v (MANCIC et al,2016).

Por outro lado, Kralova et al. (2010) fabricaram nanocompósitos de poliamida 6 reforçados com 5% p. de TTNT com alto teor de sódio. Os TTNT sintetizados, foram lavados com água e submetidos a três tipos de secagem: i) em ar na temperatura ambiente, ii) em vácuo a 60°C e iii) liofilização, para analisar a influência do tipo de secagem na morfologia e estrutura cristalina dos TTNT, assim como nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os nanocompósitos fabricados com TTNT

lioofilizados exibiram um aumento de 35% a no seu módulo de elasticidade quando comparados com a matriz pura, incremento que foi relevante ao considerar que os TTNT não foram modificados superficialmente como no caso dos trabalhos de Mancic et. al. Os autores deste trabalho sugeriram que um tratamento de modificação superficial dos TTNTs poderia melhorar ainda mais as propriedades mecânicas do compósito (MANCIC et al., 2015; MANCIC et al., 2016).

Wu et al.(2011) estudaram o efeito da incorporação de TTNT (em porcentagens entre 1 a 5% p) nas propriedades dinamo-mecânicas de uma matriz epóxi. A superfície dos TTNT foi modificada com diclorofosfato de fenilo (PDCP). Foi relatado um incremento no módulo de armazenamento de 130% avaliado a 30°C quando os TTNT foram inseridos na matriz em uma proporção de 5%p. e um aumento de 420% nesta propriedade para uma temperatura de 100°C. Esse comportamento pode ser explicado através da formação de interfaces melhoradas entre os TTNT e a matriz epóxi, devido à funcionalização dos TTNT com PDCP, aumentando assim a estabilidade térmica da matriz (WU et al., 2011).

Monteiro et al. (2016) prepararam TTNT funcionalizados com tetraetil ortosilicato de (TTNT-TEOS), e sintetizaram compósitos de matriz poliuretano reforçados com TTNT-TEOS pela técnica de polimerização *in situ*. A adição de TTNT-TEOS na matriz de poliuretano promoveu um aumento na estabilidade térmica do polímero quando comparado ao poliuretano puro e na cristalinidade conforme observado pelo aumento das entalpias de fusão e cristalização. Esse efeito pode ser atribuído a uma boa dispersão de nanocargas na matriz polimérica e à interação entre as nanocargas e os segmentos do poliuretano (MONTEIRO et al., 2016).

Byrne et al. (2007) funcionalizaram TTNT com aliltriétoxisilano e propiltriétoxisilano e prepararam filmes de compósitos de matriz poliestireno reforçados com os TTNT funcionalizados pela técnica de *casting*. Os filmes desses compósitos mostraram um aumento de 18% no módulo de Young e até um 30% na resistência à tração para teores de nanotubos extremamente baixos (BYRNE et al.,2007).

Assim sendo, estes artigos demonstram que o uso de TTNT como nanocargas em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas pode levar a melhoras significativas nas propriedades mecânicas e térmicas dessas matrizes, o

que os torna atraentes para aplicações estruturais e que precisam de estabilidade térmica. Vale a pena salientar que na literatura não foi relatada ainda a utilização de TTNT como nanocarga de compósitos de matriz PEAD.

4.7. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ PEAD COM EXPANSÃO TÉRMICA REDUZIDA

O PEAD é um polímero termoplástico e como tal, apresenta uma estabilidade dimensional baixa quando experimenta mudanças de temperatura. Assim sendo, seu alto coeficiente de expansão térmica ($CET \sim 10^{-4} \text{C}^{-1}$) restringe o seu uso em componentes estruturais submetidos a variações de temperatura (Soares et al., 2014).

Uma possível solução para mitigar o alto CET dos materiais poliméricos, é a incorporação de cargas inorgânicas que exibam um CET positivo baixo, próximo ao zero ou muito negativo em uma larga faixa de temperatura e que não experimentem transições de fase induzidas por temperatura ou pressão durante as condições de processamento e operação. Especificamente, a utilização de cargas cerâmicas de tamanho nanométrico como fase dispersa é de particular interesse para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com CET reduzido e com propriedades térmicas e mecânicas melhoradas.

A lista de fases dispersas estudadas no intuito de reduzir o CET do PEAD é extensa e abrange argilas, CaCO_3 , Si, cinzas, CeO_2 , $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, citando somente alguns exemplos. No entanto, esta lista não inclui materiais com CETs próximos ao zero ou negativos (ANJANA et al., 2010; BAGLARI et al., 2011; MANU et al., 2013; POLLANEN et al., 2013; SAHEBIAN et al., 2010; TRIPATHI & DEY, 2010).

Recentemente, $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, um material da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ de materiais com baixa expansão térmica, foi utilizado em tamanho nanométrico como carga de compósitos de polietileno de média densidade (PE) após ter sido funcionalizado com viniltrimetoxissilano (VTMS). Neste caso, os compósitos reforçados com 4%p. de nanocarga apresentaram uma redução do CET de 46%, um incremento no módulo

de elasticidade e na tensão no escoamento de 19% e 6% respectivamente, quando comparadas estas propriedades com as do PE puro (ANJANA et al., 2010).

A estabilidade térmica em temperaturas menores do que 400°C também foi incrementada (SOARES et al., 2014). É importante salientar, que a redução do CET da matriz polimérica foi alcançada utilizando $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ na fase monoclinica (CET intrínseco $(\alpha_l) = 9.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na faixa de -123–177°C). A fase ortorrômbica que apresenta um menor CET $(\alpha_l=2.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, somente é formada em temperaturas maiores do que 200 °C, o que limita a possibilidade de empregar esta fase, considerando que tanto as temperaturas de processamento e de operação do PEAD são inferiores a 200°C (ANJANA et al., 2010).

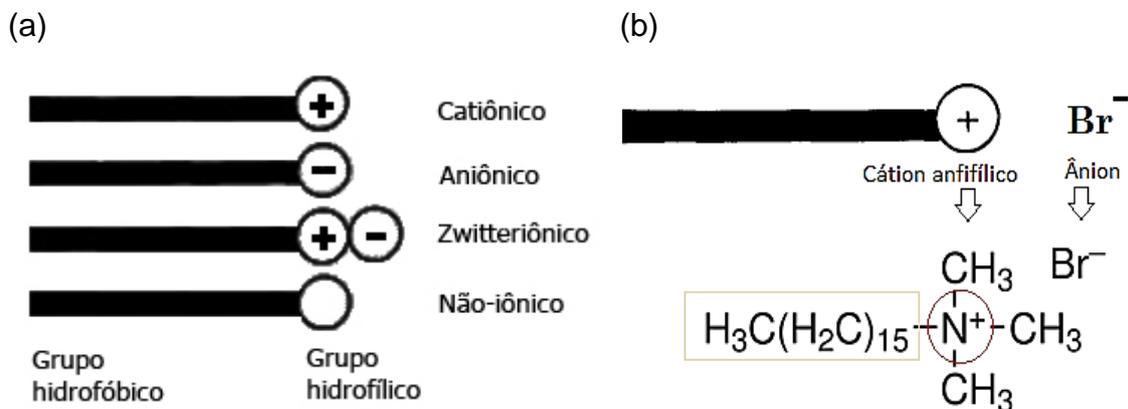
Portanto, materiais da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ na fase ortorrômbica e que não experimentem transições de fase em uma larga faixa de temperatura (no mínimo desde a temperatura ambiente até 200°C), tornam-se muito promissores para ser utilizados como cargas de nanocompósitos de PEAD com expansão térmica reduzida. Uma carga que satisfaz ambos os requisitos é o $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (ANJANA et al., 2010; PONTÓN, 2017).

De fato, compósitos de matriz PEAD reforçados com partículas submicrônicas de $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ em baixos teores, de 1,4, 2,8 e 5,6% p mostraram um decréscimo no CET entre 20 a 25 % na faixa de temperatura de 25 a 70°C, durante o segundo ciclo de aquecimento, quando comparados com a matriz PEAD virgem. Porém, a estabilidade térmica do PEAD não foi afetada pela adição do $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Para o teor de carga de 5,6% o módulo de Young incrementou 32%. Apesar das vantagens do uso do $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ como carga de compósitos de matriz PEAD para reduzir a expansão térmica e incrementar a rigidez desta matriz, ainda não tem sido relatado na literatura a aplicação do $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ junto com outras nanocargas, para formar uma “carga híbrida”, a fim de reduzir ainda mais o teor de $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e assim, conseguir um alto grau dispersão de ambas as partículas que formam a carga híbrida na matriz polimérica (PONTÓN, 2017).

4.8 MODIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE DAS NANOCARGAS COM UM SURFACTANTE CATIÔNICO

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, isto é, possuem na sua estrutura química duas partes distintas: uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica). Dependendo da carga que os grupos polares adquirem quando os surfactantes são dissociados na água, existem quatro classes de surfactantes: não iônicos, zwitteriônicos, aniônicos e catiônicos, Figura 6(a). Assim sendo, no caso dos surfactantes catiônicos, estes se dissociam em um cátion anfifílico e um ânion. Portanto, ficam carregados positivamente, como ilustrado na Figura 6(b) para o brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) (SWARUP & SCHOFF, 1993).

Figura 6. Representação esquemática de (a) classes de surfactantes e (b) CTAB

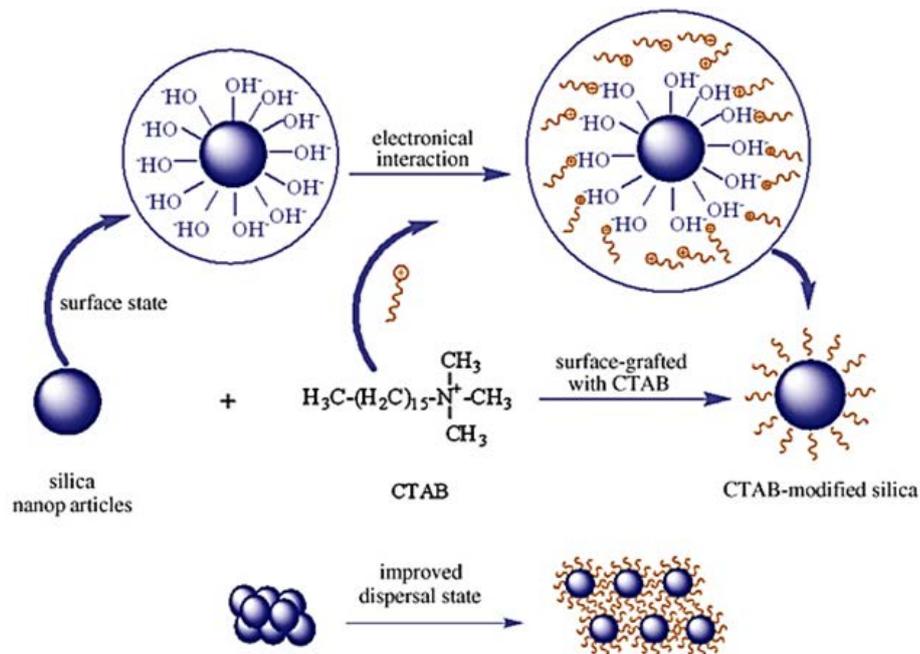


Fonte: (SWARUP & SCHOFF, 1993)

O princípio da modificação com surfactantes é a adsorção preferencial do grupo polar do surfactante na superfície de alta energia das nanopartículas através de interações eletrostáticas. Deste modo, a aglomeração pode ser reduzida, já que a adição do surfactante diminui a energia superficial das nanopartículas (MA et al., 2010).

Ma et al. (2010) prepararam nanopartículas de sílica altamente dispersas através da modificação de sua superfície com CTAB. O tratamento foi realizado em água e o pH foi ajustado até um valor de 8, definido a partir da curva de potencial zeta das nanopartículas sem modificar. Neste pH a superfície das partículas de sílica fica carregada mais negativamente, segundo a curva do potencial zeta obtida por estes autores, e assim as partículas podem interagir com as moléculas de CTAB. Um possível mecanismo da reação é apresentado na Figura 7.

Figura 7. Esquema ilustrativo da modificação superficial de nanosílica com CTAB



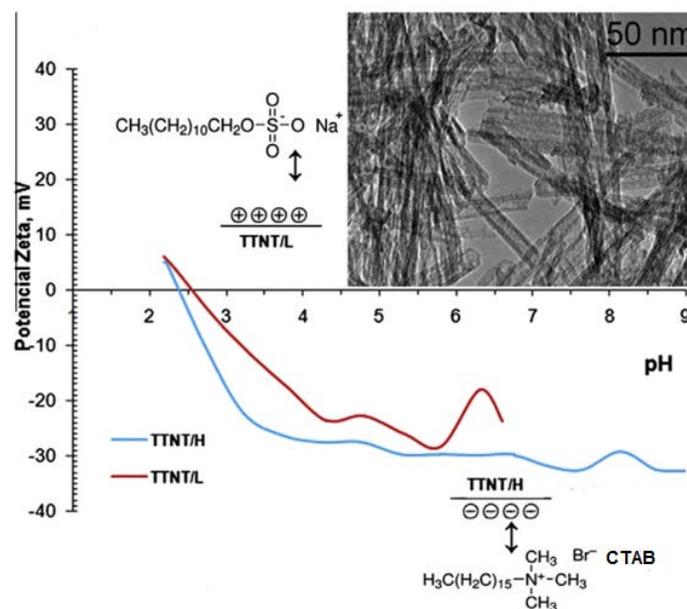
Fonte: (MA et al., 2010).

Nesse contexto, este surfactante tem sido utilizado para melhorar a compatibilidade entre as nanocargas e matrizes poliméricas, tais como as poliamidas e os poliésteres. No caso de compósitos de matriz PA 11 reforçados com TTNT modificados com CTAB, Mancic et al.(2015) demonstraram que essa modificação da superfície das partículas melhorou significativamente a interação dos TTNT com a matriz, incrementado assim o módulo de Young em 10% para aqueles compósitos reforçados com 0,5% p de carga modificada com CTAB, sendo a

estabilidade térmica também melhorada, como indicado anteriormente na seção 4.6 (MANCIC et al., 2015).

A Figura 8 mostra a curva de potencial zeta de TTNT protonizados (TTNT/L) obtida por Mancic et al. (2015). Pode-se observar que o ponto isoelétrico destes nanotubos é localizado a um pH de 2,5, o que indica que a superfície dos TTNT está carregada negativamente para valores de pH superiores ao ponto isoelétrico, e portanto, pode interagir com o surfactante catiônico.

Figura 8. Curva do potencial zeta de TTNT protonizados (TTNT/L). A fórmula química do CTAB também é apresentada, assim como uma imagen de MET dos TTNT protonizado



Fonte: (MANCIC et al.,2015)

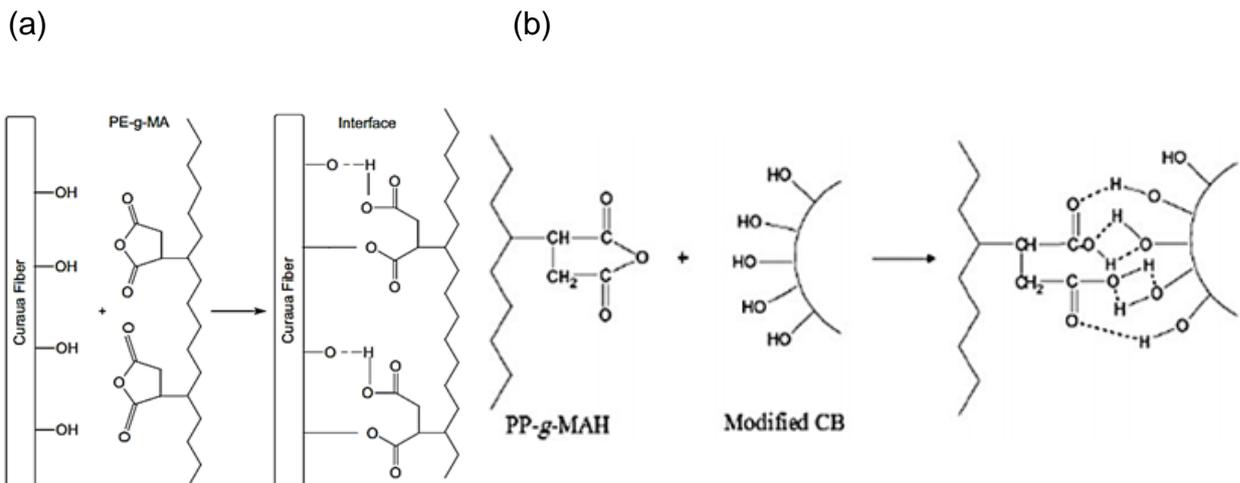
É importante notar que após o procedimento de modificação apresentado na Figura 8, os TTNT permaneceram com as suas características morfológicas originais, ou seja, os tamanhos do diâmetro interior e exterior continuaram sendo os mesmos (MANCIC et al.,2015).

4.9 INTERAÇÕES ENTRE CARGAS HIDROFÍLICAS E POLIETILENO MALETIZADO (PE-g-MA)

Poliiolefinas modificadas com anidrido maléico, tais como polietileno maleitizado (PE-g-MA) ou polipropileno maleitizado (PP-g-MA), tem sido utilizada principalmente para funcionalizar as matrizes termoplásticas e torna-las mais compatíveis com fibras naturais hidrofílicas visando melhorar a compatibilidade entre ambos os componentes (ARAÚJO et al., 2008).

Duas possíveis reações entre os grupos anidrido maléico do PE-g-MA e as hidroxilas das fibras têm sido propostas na literatura: reação de esterificação para formar ligações covalentes, e interações secundárias, como apresentado na Figura 9(a) para o caso da fibra de curaua (ARAÚJO et al., 2008).

Figura 9. Possíveis mecanismos de reação entre uma poliolefina modificada com anidrido maléico e grupos –OH de (a) fibras de curaua e (b) negro de fumo modificado com fenol 300



Fonte: (ARAÚJO et al., 2008; LI & WU, 2011).

Entretanto, para cargas inorgânicas como o negro de fumo modificado com fenol 300, Figura 9(b), ou argilas modificadas com sais quaternárias de amônio, as interações apresentadas nos modelos entre os grupos funcionais da matriz e da carga, são basicamente secundárias (LI & WU, 2011; KATO et al., 1997).

Pollanen et al. (2013) relataram a fabricação de compósitos de matriz PEAD reforçados com argilas organofilizadas (incorporadas em porcentagens de 3 e 6%p.), com adição de PE-g-MA (9%p.) durante o processo de micro-extrusão. Estes autores relataram incrementos no módulo de Young de 17 e 33% para aqueles compósitos reforçados com 3 e 6% p. de argilas organofílicas, respectivamente, quando comparados com o PEAD virgem, o que demonstra o efeito de compatibilização do PE-g-MA. A adição das argilas organofílicas, levou a um pequeno decréscimo no CET na direção do fluxo de injeção, enquanto não houve variações significativas no CET na direção normal ao fluxo. Embora o PE-g-MA incremente o CET do PEAD na direção do fluxo, o CET dos compósitos foi menor do que aquele do PEAD virgem, devido ao baixo CET das nanoargilas e sua dispersão homogênea na matriz (POLLANEN et al., 2013).

5.0 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

TTNT na forma protonizada foram sintetizados pelo método hidrotérmico alcalino segundo o procedimento descrito por Morgardo et al. (2006). Pó submicrônico de $Y_2W_3O_{12}$ (0,60 a 0,7 μm) foi sintetizado pelo método de coprecipitação reversa modificado (“*modified reverse strike coprecipitation*”) sob as condições indicadas por Pontón et al. (2016), as nanocargas foram sintetizadas no laboratório de Fotocatálise na PUC/ RJ e disponibilizados pela mesma para a realização deste trabalho. PEAD IA59U3, fornecido pela Braskem, foi empregado como matriz. Para funcionalizar a matriz foi utilizado PE-g-MA da Sigma Aldrich, que possui um número de acidez (NA) de 32-36 mg KOH/g PE. CTAB (Sigma Aldrich), 99 % de pureza também foi utilizado na modificação da superfície das nanocargas híbridas. Os outros reagentes foram de grau analítico. Os materiais descritos acima também foram disponibilizados pela PUC/ RJ.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Modificação da Superfície da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) com CTAB

O procedimento seguido para a modificação de TTNT com CTAB é descrito a seguir. Foram pesados 0,4 g de TTNT e adicionados em 2 L de água destilada, com o objetivo de manter uma razão massa de TTNT: volume de solução de CTAB igual a 0,02 g: 100 mL, valor definido previamente por Mancic et al. (2015) para a modificação de TTNT com CTAB. A suspensão formada foi agitada mecanicamente durante 5 min, utilizando o dispersor Ultra Turrax IKA, modelo T25, a uma velocidade de 5000 min^{-1} . Posteriormente o pH desta suspensão foi ajustado na faixa de 8-9 com adição de uma solução de NaOH 0.1 N, para garantir que o potencial zeta dos TTNT seja altamente negativo (Figura 8) e portanto, a sua carga

superficial também. Foram incorporados 0.33 g de CTAB na suspensão de TTNT, que correspondem a uma concentração de CTAB igual à metade da sua concentração micelar crítica (CMC=0.91 mM na temperatura ambiente (MATA et al., 2005) conforme relatado por Mancic et al. (2015). O pH foi ajustado novamente na faixa antes mencionada. A suspensão aquosa CTAB-TTNT foi agitada durante 60 min utilizando o dispersor Turrax, operando a uma velocidade de 5000 min⁻¹. As quantidades de TTNT e CTAB utilizadas nesta modificação química são resumidas na Tabela 4:

Tabela 4. Quantidades de TTNT e CTAB utilizadas no presente estudo.

Massa da TTNT (g)	Volume da solução de CTAB (mL)	Concentração de CTAB (mM)	Quantidade de CTAB (mol)	Massa de CTAB (g)
0.4	2000	0.455	0.00091	0.33

Fonte: (Autor, 2017)

O mesmo procedimento foi utilizado para realizar a modificação da superfície das partículas de Y₂W₃O₁₂ com CTAB.

5.2.2 Preparação dos Compósitos

A carga híbrida (Y₂W₃O₁₂/TTNT) foi previamente seca numa estufa com circulação de ar, a 170°C durante 10 dias. Os corpos de prova do PEAD virgem e dos compósitos foram fabricados em uma micro-extrusora de dupla rosca co-rotante DSM Xplore 5 cc. Foi utilizada uma temperatura de 190°C nas três zonas de aquecimento do barril da micro-extrusora. A velocidade de rotação das roscas foi de 50 rpm durante os 5 primeiros min e depois foi incrementada a 100 rpm durante os seguintes 5 min. O material extrudado foi alimentado a uma micro-injetora DSM Xplore 5,5 cc nos laboratórios da PUC/RJ, para obter corpos de prova segundo a norma ASTM D638-10 para ensaios de tração. A pressão de injeção foi configurada em 7 bar, enquanto as temperaturas da peça *melt* da injetora (que coleta o material extrudado) e de moldagem foram 185 e 80°C, respectivamente.

Conforme mencionado anteriormente, a carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) foi adicionada em uma proporção de 2% p. em relação à matriz PEAD.

As razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ são descritas na Tabela 5. Inicialmente, tanto a matriz como as duas cargas foram usadas sem nenhuma modificação química.

Tabela 5. Razões em massa de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) utilizada na preparação dos compósitos

$Y_2W_3O_{12}/TTNT$			
Razões mássicas	1:1	2:1	1:2
2 % p. de $Y_2W_3O_{12}/TTNT$	1 % p : 1 % p	1,34 % p: 0,66 % p	0,66 % p: 1,34 % p

Fonte: (Autor, 2017)

Tabela 6. Nomenclatura dos compósitos preparados.

Teor de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) (% p. em relação à matriz)	Razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$	Razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ (% p. em relação à matriz)	Modificação química	Nomenclatura
0	0	0	Nenhuma	Matriz
2	1:1	1 % p: 1 % p	Nenhuma	Série 1:1
2	2:1	1,34 % p: 0,66% p	Nenhuma	Série 2:1
2	1:2	0,66 % p: 1,34 % p	Nenhuma	Série 1:2
2	Ótima* (1:2)	0,66 % p: 1,34 % p	Modificação da carga híbrida com CTAB	Série 1:2 CTAB
2	Ótima* (1:2)	0,66 % p: 1,34 % p	Modificação da matriz com 3 % p. de PE-g-MA	Série 1:2 PE-g-MA

* A razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ ótima, correspondente a 1:2, é apresentada na seção 6 "Resultados e Discussão".

Fonte: (Autor, 2017)

A razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ ótima foi definida neste trabalho como aquela razão que permite obter compósitos que apresentem as melhores propriedades mecânicas e o maior decréscimo no CET dos compósitos.

O mesmo procedimento foi utilizado para a fabricação dos compósitos de PEAD, cuja matriz foi modificada com PE-g-MA e que foram reforçados com a carga híbrida virgem, incorporada na razão mássica $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ ótima. Assim sendo, a nova matriz foi constituída por 97% p. de PEAD e 3% p. de PE-g-MA. A relação carga híbrida/matriz modificada de 2,0: 98,0 p/p foi mantida. De igual maneira, foram fabricados compósitos de PEAD reforçados com a carga híbrida modificada com CTAB. A nomenclatura dos compósitos fabricados é apresentada na Tabela 6.

5.2.3. Caracterização da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$)

A carga híbrida foi caracterizada por termogravimetria (TGA), a fim de determinar a quantidade de CTAB adsorvida na superfície dos TTNT e do $Y_2W_3O_{12}$. A análise foi efetuada no equipamento Perkin-Elmer Simultaneous Thermal Analyzer (STA-6000). Aproximadamente 10 mg de amostra foram colocados num cadinho de alumina e aquecidos em fluxo de ar (20 mL/min), na faixa de temperatura 25 a 600°C, a uma taxa de 20°C/min.

Espectroscopia Ramam foi realizada para conferir a presença dos grupos funcionais relativos ao CTAB na superfície de ambas as cargas. A análise foi efetuada no microscópio micro-Raman (Horiba, modelo XploRA), para um comprimento de excitação de 638 nm, com resolução espacial de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na faixa de 50 a 4000 cm^{-1} .

5.2.4. Caracterização dos Compósitos

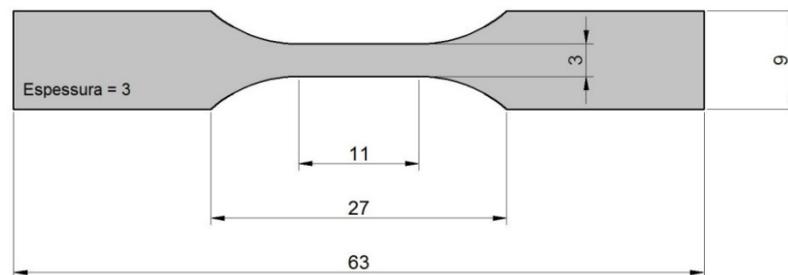
O PEAD virgem e os compósitos preparados foram caracterizados através de 6 (seis) ensaios mecânicos, 3 (três) ensaios de TGA e DSC, 3 (três) dilatométricas,

assim como de análises de condutividade térmica e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.2.5 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi efetuado na UERJ, situada na cidade de Resende/RJ, em uma máquina de ensaio universal, modelo EMIC DL 10000, segundo a norma ASTM D638 para o caso de plásticos rígidos e semi-rígidos do Tipo V (quando a quantidade de material disponível é limitada para a avaliação), Figura 10. A célula de carga utilizada foi de 5 kN, e a velocidade de separação das garras de 50 mm/min.

Figura 10. Dimensões em mm do corpo de prova fabricado na micro-injetora.



Fonte: (ASTM, 2017)

5.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de TGA e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no mesmo analisador térmico simultâneo descrito na seção 5.2.3, na faixa de 25 a 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e em atmosfera de N₂ (50 mL/min) para evitar possíveis reações de oxidação colaterais. A partir das curvas de TGA foi calculada a temperatura de início da degradação da matriz (T_{onset}) e a temperatura de máxima taxa de degradação térmica ($T_{\text{max.degrad.}}$), enquanto o grau de

cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão (T_f) foram calculados a partir das curvas de DSC .

O grau de cristalinidade (X_c) da matriz PEAD e dos compósitos preparados foram obtidos considerando a Equação 1, que relaciona as variações entálpicas (ΔH) das amostras e a variação entálpica de uma amostra padrão (ΔH^*) de valor igual a $293,6 \text{ Jg}^{-1}$ para um PEAD 100% cristalino e W_f é a porcentagem em massa da carga híbrida (SOARES et al., 2014):

Equação 1. Grau de Cristalinidade

$$XC = \frac{\Delta H}{\Delta H^*(1 - W_f)}$$

5.2.7 Dilatometria

As análises de dilatometria foram realizadas na PUC/RJ utilizando um equipamento NETZSCH DIL 402C na faixa de temperatura de 30 a 70°C, com uma taxa de aquecimento de 4°C/min. As amostras foram confeccionadas a partir da região central dos corpos de prova injetados, que corresponde ao formato de uma barra prismática de dimensões ~3.3 x 3.2 x 11 mm. Foram avaliados três corpos de prova por cada série de compósito fabricada.

5.2.8 Condutividade Térmica

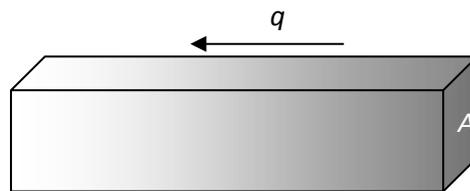
A condutividade térmica (κ) de vários compósitos selecionados (série 1:2, série 1:2 CTAB, série 1:2 PE-g-MA), foi medida na faixa de temperatura de 0 até 300 K (-273 até 27°C) e sob um vácuo de 10^{-4} Torr, utilizando o equipamento Quantum Design Physical Properties Measurement System na *Dalhousie University*, Canadá. Entre duas e quatro medições foram realizadas dependendo da amostra, usando a técnica de estado estacionário, a qual considera a seguinte relação:

Equação 2. Relação de estado estacionário

$$q = K\Delta T_{\infty}$$

Onde q é o fluxo de calor que passa através da amostra, ΔT_{∞} é a diferença de temperatura entre os extremos quente e frio da amostra, e K é a condutância térmica, igual a $\kappa A/L$, onde A e L correspondem à seção transversal e ao comprimento da amostra, respectivamente (Figura 11).

Figura 11. Geometria de uma amostra utilizada para os ensaios de condutividade térmica, onde se indica a seção transversal A e o fluxo de calor q .



Fonte: (Autor, 2017)

5.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os compósitos selecionados anteriormente (série 1:2, série 1:2 CTAB, série 1:2 PE-g-MA) também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio JEOL-2010, equipado com uma câmera Gatan CCD, operando a 200 kV. As amostras foram preparadas utilizando um ultramicrôtom, para obter fatias de compósito de ~ 50 nm de espessura.

6.0 RESULTADOS E DISCUSÃO

6.1. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CARGA HÍBRIDA ($Y_2W_3O_{12}$ /TTNT) COM CTAB

A presença dos cátions CTAB adsorvidos na superfície da carga híbrida foi conferida através das curvas de TGA apresentadas na Figura 12.

A perda de massa inicial da carga híbrida virgem até 200°C é atribuída à saída da água fisicamente adsorvida e da água da intercamada para o caso dos TTNT puros (MANCIC et al., 2015), enquanto para as partículas de $Y_2W_3O_{12}$ sem modificar, essa perda corresponde tanto à liberação da água fisicamente adsorvida, assim como das moléculas de água de hidratação presentes nos microcanais da estrutura cristalina (que ocorre na faixa de 60 até 120°C, e permanece praticamente constante até 200°C, Figura 12(b) (SUMITHRA & UMARJI, 2005).

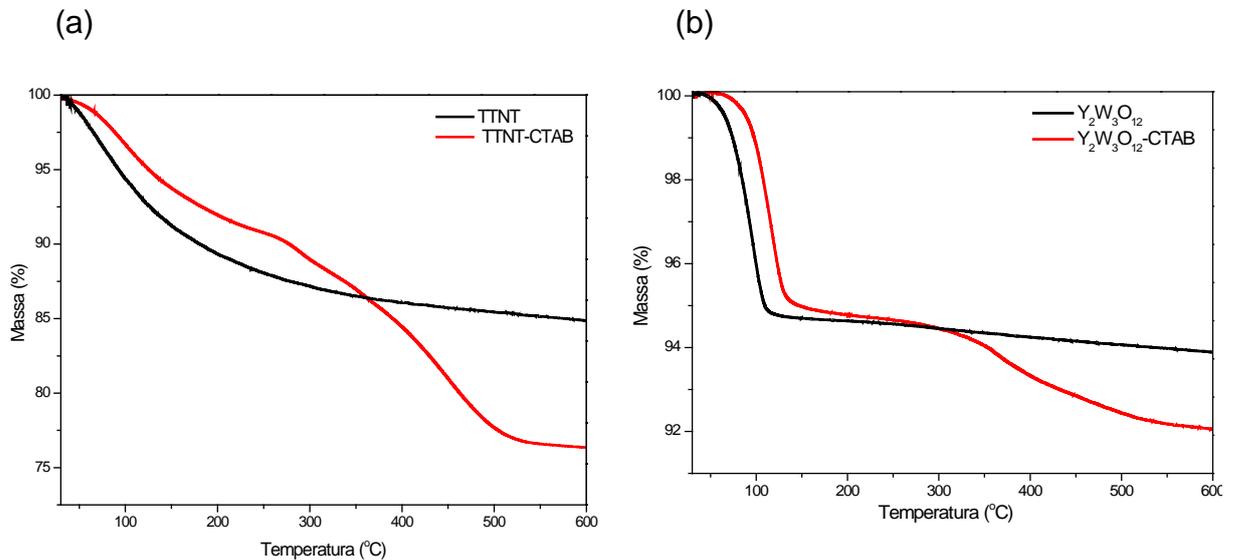
Após a modificação da superfície da carga híbrida, tanto as partículas de $Y_2W_3O_{12}$ quanto os TTNT tornaram-se menos hidrofílicos (especialmente estes últimos), como mostrado na Figura 12, e indicado na Tabela 7, onde são apresentadas as perdas de massa para a carga híbrida virgem e modificada com CTAB na faixa de 30 até 200°C.

A perda de massa da carga híbrida virgem em temperaturas superiores a 200°C, também detalhada na Tabela 7, é devida unicamente à saída das hidroxilas (-OH).

Já no caso da carga híbrida modificada com o surfactante, essa perda é atribuída além da saída dos grupos -OH, à decomposição dos cátions CTAB adsorvidos na superfície, a mesma que acaba em aproximadamente 500°C tanto para as amostras TTNT-CTAB e $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB (Figura 12).

Assim sendo, a quantidade de cátions CTAB adsorvida na superfície da carga híbrida foi calculada como a diferença entre a perda de massa da carga híbrida depois e antes da modificação com o surfactante catiônico, na faixa de temperatura de 200 – 600°C, que corresponde a aproximadamente 11 e 2% para as amostras TTNT-CTAB e $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB, respectivamente.

Figura 12. Curvas de TGA da carga híbrida antes e depois da modificação com CTAB das amostras (a) TTNT e TTNT-CTAB; e (b) $Y_2W_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB



Fonte: (Autor, 2017)

Tabela 7. Perda de massa da carga híbrida antes e depois da modificação com CTAB.

Faixa de temperatura (C)	Perda de massa (%)			
	TTNT puro	TTNT-CTAB	$Y_2W_3O_{12}$ puro	$Y_2W_3O_{12}$ -CTAB
30 - 200	10,7	8	5,4	5,2
200 - 600	4,5	15,5	0,7	2,7
Quantidade de cátions CTAB adsorvida (%)	-	11	-	2

Fonte: (Autor, 2017)

A adsorção dos cátions CTAB na superfície da carga híbrida também foi verificada através dos espectros Raman apresentados na Figura 13, na faixa de números de onda de 50 a 4000 cm^{-1} . As bandas características atribuídas aos TTNT virgens aparecem em 145, 265, 450, 640, 835 e 900 cm^{-1} (marcadas com o símbolo* na Figura 13a) (TORRENTE-MURCIANO et al., 2010). Porém, a banda em 145 cm^{-1} é típica do TiO_2 na fase anatásio.

De fato, também observaram esta banda no espectro de TTNT protonizados e sugeriram que uma quantidade extremamente pequena de TTNT pode ter sido transformada em anatásio durante o processo de troca iônica, sendo que a intensidade desta banda aumenta com o teor de sódio presente nos TTNT (GAJOVIC et al., 2009).

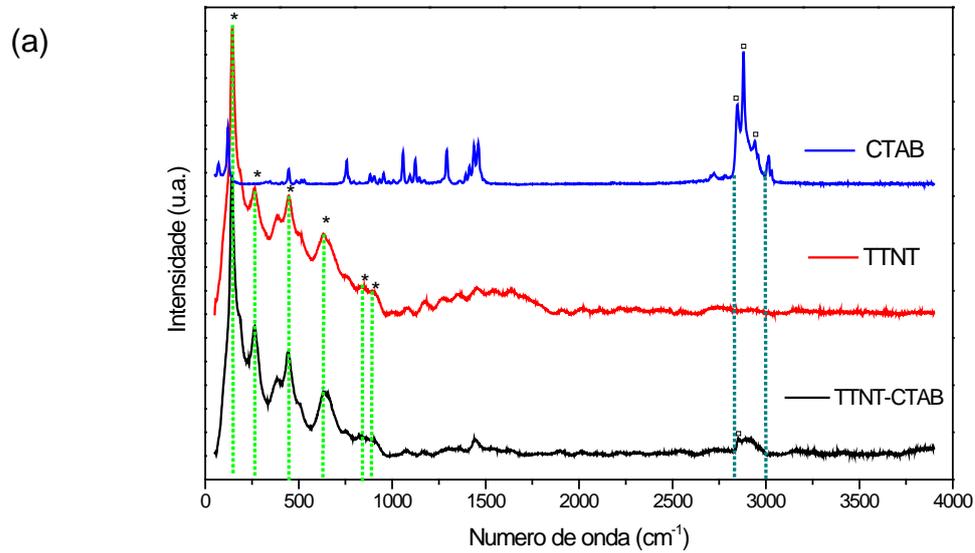
Já as bandas ao redor de 265, 450 e 640 cm^{-1} , correspondem a três modos simétricos das vibrações Ti-O-Ti típicas de titanatos lamelares, enquanto as bandas em 835 e 900 cm^{-1} são devidas aos modos de estiramento simétrico das ligações Ti-O-H na estrutura dos titanatos (KITANO et al., 2013).

No caso da amostra TTNT-CTAB não houve um deslocamento das bandas características dos titanatos lamelares, como mostrado na Figura 13(a). Porém, foi identificada a presença de uma banda adicional compreendida entre 2822 e 3000 cm^{-1} , a mesma que não aparece no espectro dos TTNT virgens. Precisamente nessa faixa de números de onda, surgem as bandas características das vibrações dos grupos funcionais pertencentes à cabeça dos cátions CTAB (Figura 6b).

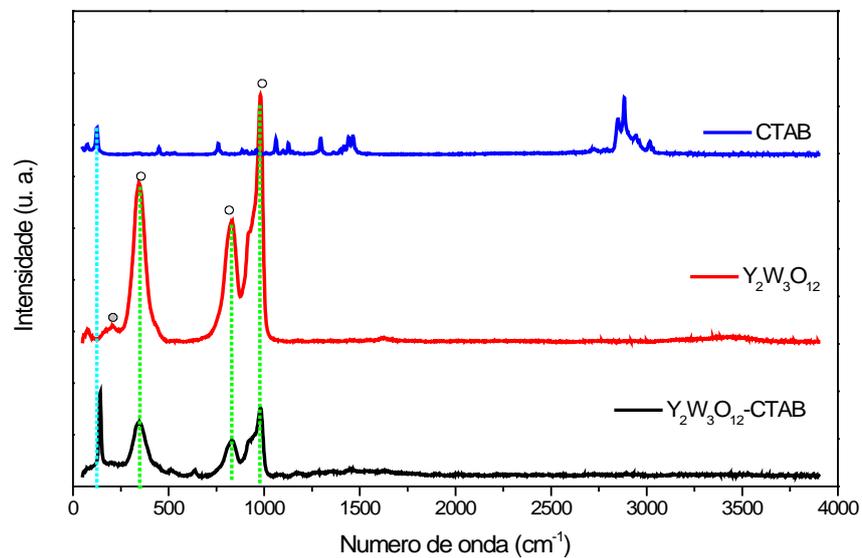
Assim sendo, no espectro do CTAB sólido, o pico em 2850 cm^{-1} é atribuído ao modo de estiramento simétrico C-H do CH_3 , enquanto as bandas em 2875 e 2940 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétrica do CH_3 e de estiramento simétrico do $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, respectivamente (bandas marcadas com o símbolo \square na Figura 13(a)). Isto sugere, que a banda alargada compreendida entre 2822 e 3000 cm^{-1} da amostra TTNT-CTAB, resultaria da superposição das três bandas típicas da cabeça dos cátions CTAB, refletindo a interação química entre a superfície dos TTNT e o CTAB^+ .

Para o caso da amostra $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ -CTAB também não houve um deslocamento das três bandas características do $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ após a adsorção do CTAB^+ na superfície das partículas (Figura 13b). Estas bandas apareceram em 342, 830 e 976 cm^{-1} (marcadas com o símbolo \circ na Figura 13(b)), e correspondem aos modos de vibração de dobramento simétrico, estiramento assimétrico e estiramento simétrico do tetraedro WO_4^{2-} , respectivamente (KARMAKA et al., 2004).

Figura 13. Espectros Raman obtidos na temperatura ambiente para as amostras (a) TTNT e TTNT CTAB; e (b) $Y_2W_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$ CTAB. Também é mostrado o espectro do CTAB sólido.



(b)



Fonte: (Autor, 2017)

No entanto, as bandas atribuídas aos grupos funcionais da cabeça dos cátions CTAB não apareceram no espectro da amostra $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB, ao contrário do observado na amostra TTNT-CTAB, o que poderia ser explicado pela pequena quantidade de $CTAB^+$ adsorvido na superfície das partículas de $Y_2W_3O_{12}$ (aproximadamente 2% p.). Desta forma, a adsorção química do surfactante na superfície da amostra foi verificada unicamente pela presença de uma banda adicional em 142 cm^{-1} , que está deslocada para números de onda maiores em relação à banda apresentada no espectro do CTAB sólido em 130 cm^{-1} , atribuída ao modo longitudinal acústico (“longitudinal accordion mode”, pelas siglas em inglês) (FOUCAULT et al., 2003).

De fato, a banda em 142 cm^{-1} no espectro do $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB, derivasse da interação entre a banda exibida em 209 cm^{-1} no espectro do $Y_2W_3O_{12}$ virgem (ausente no espectro do $Y_2W_3O_{12}$ -CTAB) e a banda mostrada em 130 cm^{-1} no espectro do CTAB puro, demonstrando assim, a interação química entre a superfície do $Y_2W_3O_{12}$ e o $CTAB^+$.

6.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

O módulo de Young dos compósitos preparados foi calculado a partir das curvas tensão-deformação apresentadas no Anexo 1. O efeito da incorporação da carga híbrida virgem no módulo de Young da matriz PEAD é mostrado na Tabela 8, onde pode se observar um aumento nesta propriedade para todos os compósitos produzidos, quando comparados ao PEAD puro.

De maneira particular, a série 1:2 apresentou o maior incremento no módulo de Young (aproximadamente 20%). É importante notar, que no caso dos compósitos $Y_2W_3O_{12}$ /PEAD relatados na literatura, reforçados com 1,4 e 2,8% p. das mesmas partículas submicrônicas de $Y_2W_3O_{12}$ utilizadas neste trabalho, o módulo de Young incrementou 11 e 20%, respectivamente (Pontón, 2017). Assim sendo, a incorporação dos TTNT na proporção $Y_2W_3O_{12}$: TTNT de 1:2 (0,66 % p $Y_2W_3O_{12}$: 1,34% p TTNT) levou a um incremento análogo no módulo de Young obtido quando

adicionado 2,8% p de $Y_2W_3O_{12}$ puro, demonstrando a grande vantagem do uso da carga híbrida, especialmente pelo alto módulo de Young dos TTNT.

Por outra parte, vale a pena indicar que o incremento no módulo de Young obtido para a série 1:2 é superior ao alcançado nos compósitos de PA 11 reforçados com 2% p. de TTNT virgens obtidos Mancic et al. (2015) que exibiram um aumento de apenas 10% no módulo de Young em comparação ao PA 11 puro.

Tabela 8. Módulo de Young da matriz PEAD e das séries de compósitos reforçados com a carga híbrida virgem adicionada em distintas razões em massa $Y_2W_3O_{12}$ /TTNT.

Carga híbrida virgem	Módulo de Young (MPa)
Matriz PEAD	824,3 ± 25,9
1:1	915,1 ± 57,8
2:1	930,1 ± 53,8
1:2	1027,9 ± 69,1

Fonte: (Autor, 2017)

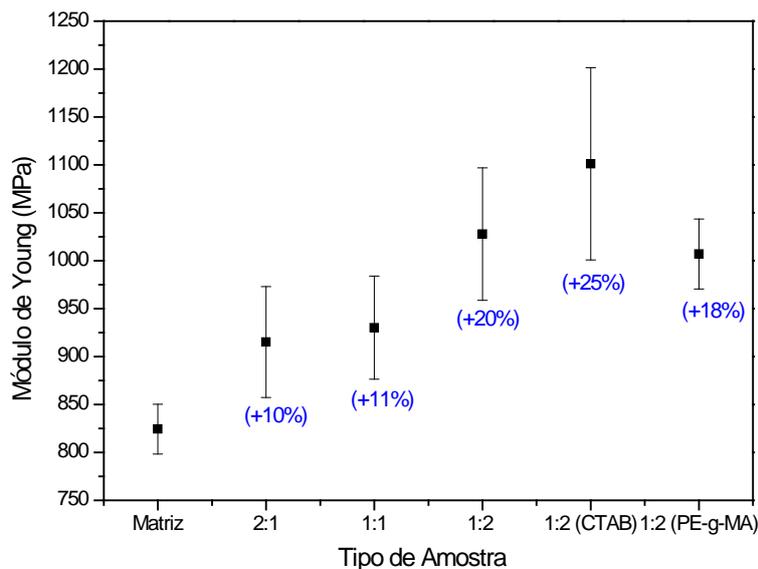
Devido a que a razão mássica $Y_2W_3O_{12}$:TTNT de 1:2 permitiu obter o maior incremento no módulo de Young, assim como o maior decréscimo no CET, como indicado posteriormente na seção 5 correspondente a “Propriedades térmicas”, foi definida como a razão mássica ótima, e utilizada tanto para fabricar os compósitos reforçados com a carga híbrida modificada com CTAB, quanto para a série preparada com a carga híbrida virgem e a matriz modificada com o PE-g-MA.

Assim sendo, os valores do módulo de Young para as duas novas séries de compósitos preparadas (1:2 CTAB e 1:2 PE-g-MA), assim como para o PEAD puro e as séries de compósitos preparadas com a carga híbrida virgem são apresentados na Figura 14. Com base nestes resultados, pode se inferir que a presença do CTAB na superfície das partículas de $Y_2W_3O_{12}$ e dos TTNT permitiu melhorar a compatibilidade entre estas cargas e o PEAD, e provavelmente o estado de

dispersão das mesmas na matriz, já que levou a um acréscimo de aproximadamente 25% no módulo de elasticidade, que foi o maior incremento exibido nesta propriedade comparando todas as séries produzidas.

Porém, a série 1:2 PE-g-MA apresentou um aumento no módulo de Young similar com aquele da série 1:2 sem modificações químicas, sugerindo que a quantidade adicionada (3% p em relação à matriz PEAD) não foi a ideal para produzir o efeito de compatibilização entre a fase contínua e a fase dispersa, ou que provavelmente o comprimento das cadeias de PE-g-MA selecionado (incluindo seu peso molecular) e número de grupos anidridos não foi o apropriado.

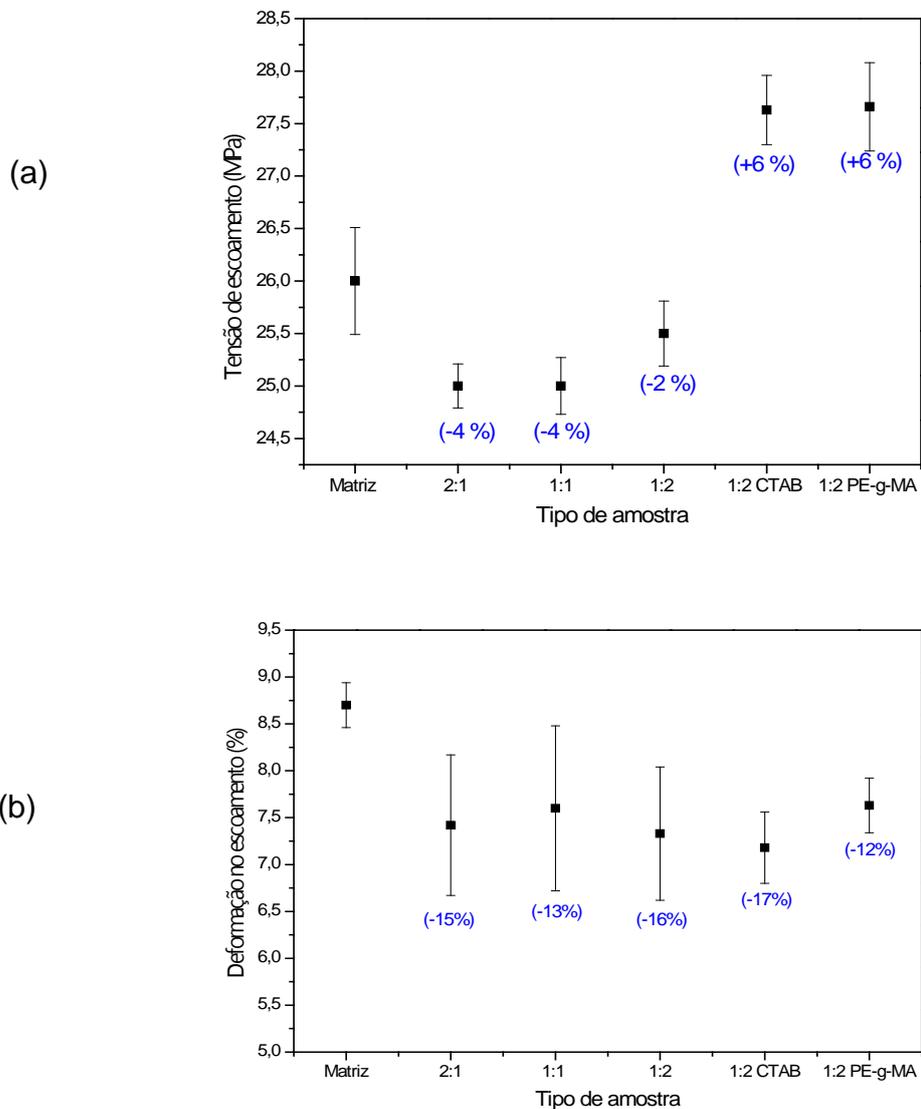
Figura 14. Módulo de Young da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados.



Fonte: (Autor, 2017)

Em relação à tensão no escoamento, houve um decréscimo desta propriedade (de aproximadamente 4%) para as séries preparadas com a carga híbrida virgem na proporção de $Y_2W_3O_{12}$: TTNT de 1:2, como indicado na Figura 15(a).

Figura 15.(a) Tensão no escoamento e (b) Deformação no escoamento da matriz PEAD e das séries de compósitos produzidas.



Fonte: (Autor, 2017)

Porém, a tensão no escoamento da série 1:2 é comparável com aquele valor do PEAD puro, levando em consideração o desvio padrão. Já no caso das séries 1:2 CTAB e 1:2 PE-g-MA houve um incremento de aproximadamente 6% nesta

propriedade mecânica, que foi similar a aquele relatado por SOARES et al.(2014), para compósitos de matriz PE de média densidade reforçados com nanopartículas de $Al_2Mo_3O_{12}$ em teores de até 4%p.

A deformação no escoamento de todas as séries de compósitos produzidos (Figura 15b) diminuiu na faixa de 12 a 17%, fato que é condizente com o aumento na rigidez destes compósitos.

6.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A Tabela 9 mostra os resultados das análises DCS dos compósitos preparados no presente trabalho.

Tabela 9. Resultados da análise de DSC da matriz polimérica e dos compósitos preparados

Carga	(Massa %)	$\Delta H (J.g^{-1})$	$X_c (%)$
Matriz PEAD	0,0	113,6	38,6
1:1	2,0	120,91	42,0
2:1	2,0	128,84	44,7
1:2	2,0	128,30	44,5
1:2 CTAB	2,0	155,5	54,0
1:2 PE-g-MA	5,0	154,98	55,0

Fonte: (Autor, 2017)

Soares et al. (2014) observaram que a adição das cargas de $Al_2Mo_3O_{12}$, até 4% p, modificadas com viniltrimetoxisilano (VTMS) não afetavam de forma significativa o grau de cristalinidade de polietileno de média densidade, sendo essa variando em torno de 73%.

Já Pontón, (2017), ao incorporar as partículas de $Y_2W_3O_{12}$ na matriz de PEAD, obteve aumentos de até 16% na cristalinidade para adições de carga de até 5,6% p. Segundo Pontón, (2017) esse aumento foi devido a incorporação das cargas que atuaram como sítios de nucleação heterogêneos, aumentando o grau de cristalinidade da matriz. No entanto, no caso dos compósitos reforçados com a carga híbrida modificada com CTAB ou aqueles preparados com a matriz modificada pelo PE-g-MA, o aumento no grau de cristalinidade atinge 42,5%. No caso das cargas híbridas virgens esse aumento é em torno de 15%. Observa-se que, porém, o grau de cristalinidade é maior para o PEAD (46,5%) obtido por Pontón, (2017), quando comparado ao PEAD confeccionado neste trabalho (38,6%).

Os principais parâmetros extraídos das curvas de TGA estão representados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados das análises TGA das séries com proporções de 1:1, 2:1, 1:2, 1:2 (CTAB) e 1:2 (PE-g-MA)

Carga	(Massa %)	T_{onset} (°C)	T_{max.degrad.} (°C)
Matriz PEAD	0,0	471,70	490,80
1:1	2,0	474,29	494,39
2:1	2,0	463,48	492,92
1:2	2,0	473,33	495,34
1:2 CTAB	2,0	477,49	496,56
1:2 PE-g-MA	5,0	473,32	495,16

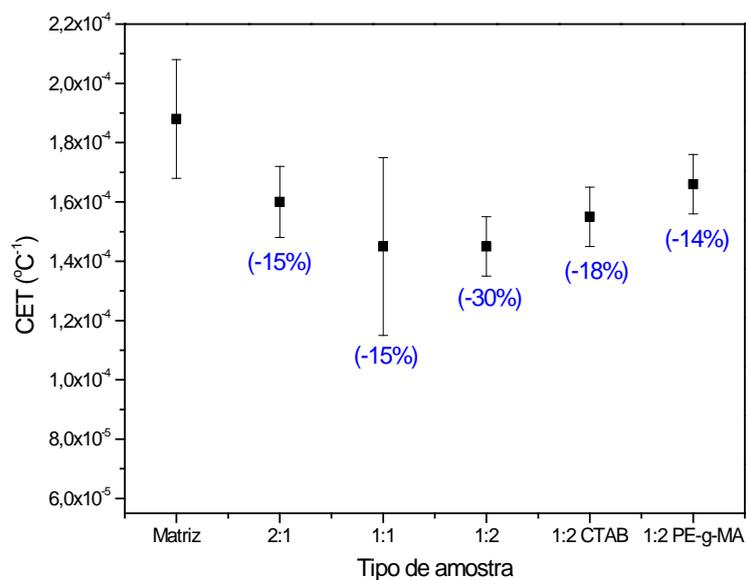
Fonte: (Autor,2017)

As propriedades de degradação térmica dos compósitos de PEAD com as proporções de cargas híbridas, sem ou com modificações de suas superfícies ou da

matriz, variando entre 1:1, 1:2, e 2:1, representadas pelas temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e de degradação máxima ($T_{\text{max.degrad}}$) não apresentaram alterações significativas após a incorporação de cargas híbridas. O mesmo comportamento foi demonstrado no trabalho de Pontón, (2017).

Os coeficientes de expansão térmica (CETs) dos compósitos 2:1, 1:1 e 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) nos ciclos 2 e 3, e na faixa de temperatura de 30 a 70°C junto com o da matriz pura, são ilustrados na Figura 16. Na mesma figura são apresentados os CETs dos compósitos com as modificações químicas. A Tabela 11 reúne todos os CET.

Figura 16. CETs da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados calculados a partir do segundo ciclo de aquecimento



Fonte: (Autor, 2017)

De acordo com os resultados apresentados, Figura 16 e Tabela 11, os compósitos com as proporções de cargas de 1:1 e 1:2 obtiveram o mesmo CET, com uma redução de 30% em relação à matriz de PEAD. Já o compósito com a proporção 2:1, obteve uma redução de 15. No intuito de comparação, um nanocompósito de $Al_2Mo_3O_{12}$ (tendo sua superfície modificada com VTMS) e matriz de PE, apresentou uma redução na ordem de 46% durante o primeiro ciclo de

aquecimento para as adições de 4% p, conforme demonstrado, recentemente, por SOARES et. al.(2014).

Tabela 11. CETs da matriz PEAD e das séries de compósitos preparados calculados para o segundo ciclo de aquecimento.

Material	CET Temperatura: 30 a 70° C
PEAD puro	$1,88 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$
2:1	$1,60 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$
1:1	$1,45 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$
1:2	$1,45 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$
1:2 CTAB	$1,55 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$
1:2 PE-g-MA	$1,66 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$

Fonte: (Autor, 2017)

Por outro lado, Anjana et al. (2010) mostram para o compósito CeO₂-PEAD uma redução do CET em torno de 30% em relação à matriz apenas com as adições de 45% p (20% vol) do CeO₂. A mesma redução do CET da mesma matriz (PEAD) foi alcançada com apenas 2%p da carga híbrida.

Já Sahebian et al. (2010) com um compósito de CaCO₃-PEAD, pré-tratado com ácido esteárico, obtiveram reduções significativas no CET com adições de altas quantidades das cargas (10% vol). Os autores ressaltaram também que quanto menor forem os tamanhos de partículas de CaCO₃, mais eficiente será a diminuição dos CETs (SAHEBIAN et al., 2010).

Já Pontón, (2017) mostrou que os compósitos à base de PEAD com 1,4, 2,8 e 5,6 de Y₂W₃O₁₂ tiveram uma redução de até 25% no CET no segundo ciclo.

Desta forma, é notável o efeito extraordinário de cargas híbridas num conteúdo de apenas 2% p sobre o CET de PEAD. Este efeito é uma consequência

das propriedades intrínsecas das cargas híbridas tais como alto CET negativo da fase $Y_2W_3O_{12}$ e alta rigidez dos TTNT. Além disso, seria esperado, com base no efeito observado, que estas cargas híbridas estivessem dispersas na matriz, formando interfaces sólido-sólido fortes com a matriz.

6.4. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica (κ) dos compósitos pertencentes às séries 1:2,1:2 CTAB e 1:2 PE-g-MA é mostrada na Figura 17 na faixa de temperatura de 0 até 300K (-273 até 27 °C).

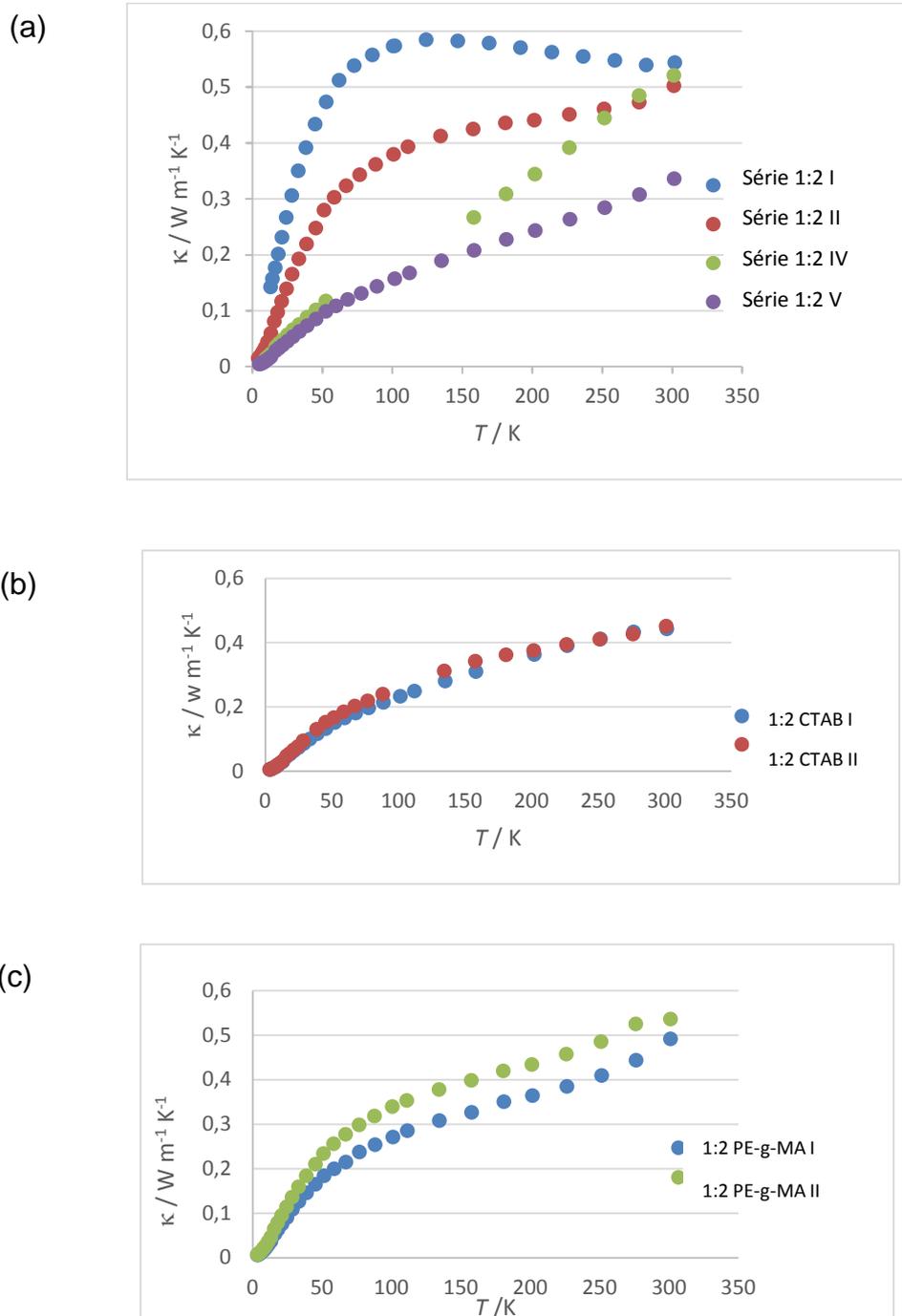
A condutividade térmica do PEAD puro não foi medida, mas o valor relatado na literatura é de aproximadamente $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para uma temperatura de 25°C (YE et al., 2006).

Com base nos resultados da Figura 17 pode se notar que a condutividade térmica dos compósitos está em torno desse valor e que não houve um incremento significativo nesta propriedade para as três séries produzidas. No entanto, os resultados obtidos permitem inferir sobre o estado de dispersão da carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}$ e TTNT) na matriz PEAD.

De fato, 4(quatro) amostras da série 1:2 foram testadas (Figura 17a) e as curvas experimentais foram diferentes, revelando que as cargas virgens não estariam dispersas de forma homogênea na matriz. Já para a série 1:2 CTAB, as curvas obtidas para as duas amostras avaliadas foram praticamente coincidentes, sugerindo que as modificações químicas realizadas permitiram obter uma distribuição mais homogênea da carga híbrida na matriz, o que condiz com os resultados das propriedades mecânicas (maior módulo de Young e tensão no escoamento obtidos entre os compósitos produzidos).

No caso da série 1:2 PE-g-MA, as curvas de condutividade térmica das duas amostras avaliadas foram similares, indicando um estado de dispersão da carga híbrida mais heterogênea do que aquele da série 1:2 CTAB, mas melhorado quando comparado com a série 1:2.

Figura 17. Condutividade térmica (κ) das séries 1:2, 1:2 CTAB e 1:2 PE-g-MA na faixa de temperatura de 0 até 300 K (-273 até 27°C).



Fonte: (Autor, 2017)

Apesar de que as propriedades mecânicas da série 1:2 CTAB foram largamente incrementadas como resultado da interface melhorada pela modificação química da carga híbrida com o surfactante, e que o estado de dispersão homogênea foi conferido pelas análises de condutividade térmica, o CET destes compósitos foi reduzido em apenas 18% quando comparado com a série 1:2 (decréscimo de 30% no CET). Isto sugere que os grupos interfaciais do cátion CTAB presentes na superfície também poderiam apresentar certo grau de expansão, ao igual que as cadeias de PE-g-MA no caso da série 1:2 PE-g-MA, cujo CET foi também reduzido em apenas 14%.

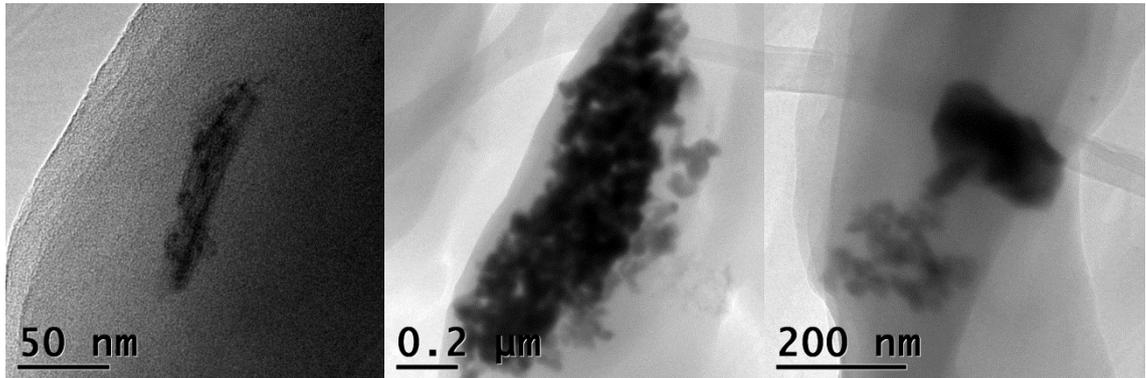
De fato, a série 1:2 PE-g-MA apresentou um aumento no módulo de elasticidade similar ao obtido com as cargas virgens sem modificar (18%), o que reflete de alguma maneira o grau de dispersão heterogênea da carga híbrida na matriz, mas esta série exibiu um acréscimo na tensão no escoamento de 6%, mostrando um desempenho superior nesta propriedade em relação à série 1:2.

Assim sendo, diferentes mecanismos governariam as propriedades mecânicas e a expansão térmica dos compósitos, conforme indicado por Sharma et al. (2012), estes autores preparam compósitos de matriz poliamida reforçados com nanopartículas de ZrW_2O_8 virgens e compósitos com interface melhorada utilizando um agente de acoplamento silano e um oligômero de poliamida. Neste caso, o incremento nas propriedades mecânicas dos compósitos com interface melhorada foi superior ao experimentado pelos compósitos reforçados com cargas virgens. Porém, o CET dos compósitos não foi afetado pela presença dos grupos interfaciais e os autores chegaram à conclusão que as propriedades mecânicas e térmicas são regidas por mecanismos distintos como já mencionado.

6.5. MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DA 1:2

Nas microscopias a seguir (Figura 18) observam-se aglomerados, geralmente separados entre si, de nanotubos de titanato e tungstato de ítrio, cujo tamanho varia de algumas dezenas até centenas de nanômetros.

Figura 18. Imagens de MET da amostra 1:2 ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$).

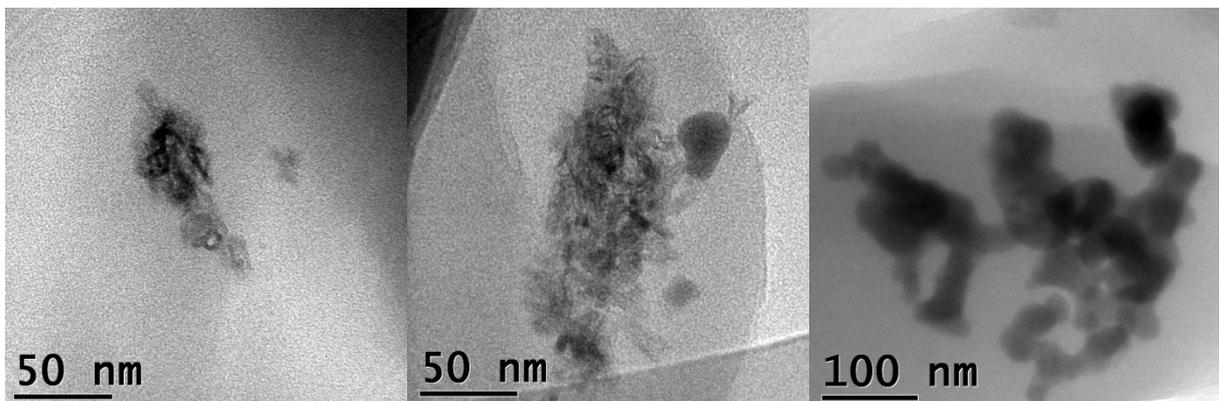


Fonte: (Autor, 2017)

Desta forma, pode-se inferir que embora a dispersão não seja no nível de nanotubos e nanopartículas individuais, uma grande parte da carga híbrida está dispersa em aglomerados nanométricos (≤ 100 nm) ou sub-micrônicos (≤ 500 nm). Nota-se, também, que a interface entre as fases dispersa e contínua não apresenta defeitos, tais como trincas e poros, no nível nanométrico, assegurando, desta forma, uma boa interação entre dois componentes.

As imagens de MET da amostra 1:2 com CTAB (Figura 19) mostram aglomerados também, porém, menores, na média, dos observados para a 1:2. Estes aglomerados são de dimensões nanométrica e, também, apresentam boas interações, sem defeitos aparentes na escala nanométrica, observada nestas imagens.

Figura 19. Microscopia de Transmissão da amostra 1:2 CTAB.



Fonte: (Autor, 2017)

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1. CONCLUSÕES

- De acordo com os estudos e os ensaios realizados, o material que apresentou ser mais promissor foi com as proporções 1:2 $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ com o surfactante CTAB.
- Compósitos de matriz PEAD reforçados com 2% p de carga híbrida ($Y_2W_3O_{12}/TTNT$) foram preparados por “micro-compounding”, utilizando três razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ (1:1, 2:1 e 1:2). A razão $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ ótima que levou ao maior incremento no módulo de Young (25%) e ao maior decréscimo no CET (30 %) foi 1:2. As propriedades térmicas dadas pelas temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e de degradação máxima ($T_{max.degrad}$) não apresentaram alterações significativas após a incorporação das cargas virgens para as três razões em massa $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ testadas.
- Para a razão mássica ótima $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ 1:2, a carga híbrida foi modificada com o surfactante catiônico CTAB e a adsorção química do cátion CTAB na superfície de ambas as cargas foi conferida pela análise de TGA e espectroscopia Raman, o que demonstrou que a modificação da superfície da carga híbrida foi bem-sucedida. A quantidade de $CTAB^+$ adsorvida na superfície dos TTNT foi de 11 % p. enquanto para o caso das partículas de $Y_2W_3O_{12}$ foi de 2% p.
- O efeito da modificação química da matriz PEAD através do uso do PE-g-MA adicionado em uma porcentagem de 3% em relação à matriz, também foi avaliado para compósitos reforçados com a carga híbrida virgem na razão mássica ótima $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ 1:2. Estes compósitos apresentaram um aumento no módulo de Young de 18 % e de 6% na tensão no escoamento, enquanto as propriedades térmicas da matriz foram preservadas.
- Os compósitos preparados com a carga híbrida modificada com CTAB apresentaram o maior incremento no módulo de Young (25%) e na tensão no escoamento (6%) de todos os compósitos produzidos, o que reflete a influência das interfaces melhoradas e da dispersão homogênea de ambas as

cargas, como sugerido pelas curvas de condutividade térmica. As análises de MET permitiram identificar aglomerados de dimensões nanométricas dispersos na matriz polimérica. No caso da série 1:2 a dispersão não foi no nível de nanotubos e nanopartículas individuais, mas uma grande parte da carga híbrida está dispersa em aglomerados nanométricos (≤ 100 nm) ou sub-micrônicos (≤ 500 nm).

- Com base nas análises de condutividade térmica pode se inferir que o grau de dispersão da carga híbrida $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ foi superior para a série 1:2 CTAB, intermédio para a série 1:2 PE-g-MA e inferior para a série 1:2 (dispersão não homogênea).
- Embora as propriedades mecânicas da série 1:2 CTAB foram largamente incrementadas como resultado da interface melhorada pela modificação química da carga híbrida com o surfactante, e que a dispersão das cargas no PEAD foi homogênea, o CET destes compósitos foi reduzido em apenas 18% quando comparado com a série 1:2 (que apresentou o maior decréscimo no CET, correspondente a 30%). Portanto, diferentes mecanismos governam as propriedades mecânicas e a expansão térmica.

7.2 TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da incorporação da carga híbrida $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ a outras matrizes poliméricas, especialmente matrizes termofixas, tais como poliéster ou epóxi, para estabelecer comparações com os efeitos que produzem as partículas de ZrW_2O_8 , que apresentam expansão térmica negativa e que são utilizadas por excelência para controlar e reduzir a expansão térmica deste tipo de matrizes.
- Empregar a carga híbrida $Y_2W_3O_{12}/TTNT$ para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas de outras matrizes termoplásticas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P., SCHADLER, S. & BRAUN, V., 2003. Nanocomposite Science and Technology. Wiley VCH.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 2003. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics D638-2a.

ANJANA, P. et al., 2010 . Dielectric, thermal, and mechanical properties of CeO₂ Filled HDPE composites for microwave substrate applications.. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, Volume 48, p. 998–1008.

ARAÚJO, J. R., WALDMAN, W. R. & PAOLI, M. A., 2008. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. Polym. Degrad. Stabil., Volume 93, pp. 1770-1775.

BAGLARI, S., KOLE, M. & DEY, K. T., 2011. Effective thermal conductivity and coefficient of linear thermal expansion of high-density polyethylene-fly ash composites. Indian J. Phys, Volume 85, pp. 559-573.

BRAVO, P., 2017 . Co-precipitation synthesis of Y₂W₃O₁₂ and Al₂W₃O₁₂ submicronic powders and their application in polymer matrix composites. Tese de Doutorado, Issue PUC - RJ.

BRNARDIC, I., HUSKI, M., UMEK, P. F. A. & GRGURC, H., 2013. Synthesis of silane functionalized sodium titanate nanotubes and their influence on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposite. Phys. Status Solidi A, 210(11), p. 2284–2291.

BYRNE, T. O. M. et al., 2007. Chemical functionalization of titania nanotubes and their utilisation for the fabrication of reinforced polystyrene composites. Journal of Materials Chemistry, 17(22), pp. 2351-2358.

CHANDA, M. & ROY, K. S., 2009. Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications. 4 ed. s.l.:CCR Press Taylor e Francis Group .

COUTINHO, M., MELLO, L. & SANTA MARIA, C. L., 2013. Polietileno:Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Volume 13, pp. 1-13.

EL-SHEIKHY, R. & AL-SHAMRANI, A., 2017. Interfacial bond assessment of clay-polyolefin nanocomposites CPNC on view of mechanical and fracture properties. Advanced Powder Technology, 28(3), pp. 983-992.

ESTEVEZ, A., BARROS-TIMMONS, A. & TRINDADE, T., 2004. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. Química Nova,, 27(5), pp. 798-806.

FEREIRA, V. et al., 2016. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. *Applied Surface Science*, 389(15), pp. 921-929.

FERREIRA, I., 2008. Nanocompósitos PP/GRAFITE OBTENÇÃO E PROPRIEDADES. PORTO ALEGRE : s.n.

FOGELSTROM, L., 2010. Polymer nanocomposites in thin film applications. Madrid.

FOSTER, P. & SLEIGHT, A. S., 1999. Negative thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$. *International Journal of Inorganic Materials*, Volume 1, pp. 123-127.

FOUCAULT, R., BRINKE, R. L. & LOBARDI, J. R., 2003. SERS of surfactants in monolayer and multilayer forms on an electrified Ag surface. *Langmuir*, Volume 19, pp. 8818-8827.

GAJOVIC, A., FRISCIC, I., PLODINEC, M. & IVERKOVIC, D., 2009. High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. *Journal of Molecular Structure*, Volume 183-191, pp. 924-926.

HUMAR, M., ARCON, D. U. P. S. M., MUSEVIC, I. & BREGAR, G., 2006. Mechanical properties of titania-derived nanoribbons. *Nanotechnology*, 17(15).

HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M. & GORGA, R., 2006. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17), pp. 1511-1575.

IJIMA, M. & KOBAYAKAWA, M. a. K. H., 2009. Tuning the stability of TiO_2 nanoparticles in various solvents by mixed silane alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 12 Maio, Volume 337, pp. 61-65.

KAHAR, M. B., ISMAIL, A. H. & OTHAN, N., 2012. "Effects of Polyethylene-Grafted Maleic Anhydride as Compatibilizer on the Morphology and Tensile Properties of (Thermoplastic Tapioca Starch)/ (High-Density Polyethylene)/(Natural Rubber)". *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18(1), pp. 65-70.

KARMAKAR, S.;DEB, S. K.; TYAGI, A. K. & SHARMA, S. M., 2004. Pressure-induced amorphization in $Y_2(WO_4)_3$: in situ X-ray diffractin and Raman studies. *Journal of Solid State Chemistry* , Volume 177, pp. 4087-4092.

KASUGA, T. et al., 1998. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, Volume 14, p. 3160–3163.

KATO, M., USUKI, A. & OKADA, A., 1997. Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. *J. Appl. Polym.Sci* , Volume 66, pp. 1781-1785.

KAWASUMI, M., 2004. The Discovery of Polymer-Clay Hybrids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Volume 42, p. 819–824.

KITANO, M. et al., 2013. Protonated titanate nanotubes with Lewis and Bronsted acidity: relationship between nanotube structure and catalytic activity. *Chemistry of Materials*, Volume 25, pp. 385-393.

KRALOVA, M. D., KLEMENTOVA, R. M., KUZEL & R. and KELNAR, I., 2010. Preparation of gram quantities of high-quality titanate nanotubes and their composites with polyamide 6. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 124, pp. 652-657.

LAN, T. & P. KAVIRATNA, P. D. & T. J. P., 1995. *Proceedings of the American Society for Composites, Seventeenth Technical Conference*. s.l.:s.n.

LEBARON, P., WANG, Z. & PINNAVAIA, T., 1999. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview", *Applied Clay Science*, Volume 15, pp. 11-29.

LEE, J. & SHOFNER, M., 2017. Tensegrity-inspired polymer nanocomposites. *Polymer*, Volume 24, pp. 9-19.

LIND, C., COLEMAN, R., L., K. & SHARMA, R. G., 2011. Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: Challenges and opportunities. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 248(1), p. 123–129.

LIN, F., 2006 . Preparation and characterization of polymer TiO₂ nanocomposites via in-situ polymerization. Waterloo.

LI, Q., WU, C. & ZHU, P., 2011. Effect of maleic-anhydride-grafted polypropylene as a compatibilizer on the properties of polypropylene/(modified carbon black) composites. *J. Vinyl Addit. Techn.*, 17(4), pp. 260-264.

MAA, X.-K., NAM-HEE, L., HYO- JIN, O. & JAE-WOO, K. C. -K. R., 2010. The surface of silica nanoparticle was modified with cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 358, p. 172–176.

MANCIC, L. et al., 2015. Thermal and mechanical proprieties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. *Materials & Design*, Volume 83, pp. 459-467.

MANCIC, L. et al., 2016 . Application of silane grafted titanate nanotubes in reinforcing of polyamide 11 composites. *Composites Part B: Engineering*, Volume 93, pp. 153-162.

MANU, M., ANANTHAKUMAR, S. & SEBASTIAN, T. M., 2013. Electrical and thermal properties of low permittivity Sr₂Al₂SiO₇ ceramic filled HDPE composites. *Ceram. Int.*, Volume 39, pp. 4945-4951.

MA, P.-C., SIDDIQUI, N. A., MAROM, G. & Kim, J.-K., 2010. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 41, pp. 1345-1367.

MARINKOVIC, A. B., JARDIM, M., AVILLES, R. & RIZZO, F., 2005. Negative thermal expansion in $Y_2Mo_3O_{12}$. *Solid State Sci*, Volume 7, pp. 1377-1383.

MATA, J., VARADE, V. & BAHADUR, P., 2005. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta*, Volume 428, pp. 147-155.

MA, X. & KIM, S.-J., 2012. Synthesis and Characterisation of Silica/Polyamide-Imide Composite Film for Enamel Wire. In: *Scanning Electron Microscopy*. Viacheslav Kazmiruk/ INTECH, p. 842.

MA, X.-K., LEE, N.-H. & al, e., 2010. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 358, pp. 172-176.

MONTEIRO, F. W., SANTOS, B. A. C., EINLOFT, S. & OBERSON, M., 2016 . Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecular Symposia* , 368(1), p. 93–97.

MORGADO, J. E. et al., 2006. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, 8(8), pp. 888-900.

MORGAN, D., LIU, H., FROST, R. & WACLAWIK, E., 2010 . Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/Titanate Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, Volume 114, pp. 101-110..

OKADA, A. & USUKI, A., 1995. The Chemistry of Polymer-Clay Hybrids. *Materials*, Volume C3, pp. 109-115.

OKADA, A. & USUKI, A., 2006. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 201(12), p. 1449–1476.

OZKOC, G., BAYRAM, G. & QUAEDFLIEG, M., 2008. Effects of microcompounding process parameters on the properties of ABS/Polyamide-6 blends based nanocomposites,. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 107, pp. G. Ozkoc, G. Bayram and M. Quaedflieg, "Effects of microcompounding process parameters on the properties of ABS/Polyamide-6 blends based 3058-3070.

PAVLIDOU, S. & PAPASPYRIDES, C. D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, Volume 33, pp. 1119-1198.

PEIXOTO, L. S., 2012. *Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos* IN. Rio de Janeiro: COPE- UFRJ.

PERALE, G. et al., 2008. Nondegradative microextrusion of resorbable polyesters for pharmaceutical and biomedical applications: the cases of poly-lactic-acid and polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 108, pp. 1591-1595.

PLODINEC, M. et al., 2014. Study of thermal stability of (3-aminopropyl)trimethoxy silane-grafted titanate nanotubes for application as nanofillers in polymers. *Nanotechnology*, Volume 43560, p. 13.

POLLANEN, M. et al., 2013. Morphological, mechanical, tribological, and thermal expansion properties of organoclay reinforced polyethylene composites. *Polym. Eng. Sci.*, Volume 53, pp. 1279-1286.

PONTÓN, I. P. et al., 2016. Co preparation synthesis of $Y_2W_3O_{12}$ submicron powder. *Ceramics International*

PONTÓN, I. P., 2017. Co-precipitation synthesis of $Y_2W_3O_{12}$ and $Al_2W_3O_{12}$ submicronic powders and their application in polymer matrix composites. Rio de Janeiro: Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

PRISCO, L. P. et al., 2013. The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed $Al_2Mo_3O_{12}$. *J. Mater. Sci.*, Volume 48, pp. 2986-2996.

RAJESHWARI, P. & DEY, T., 2017. Novel HDPE nanocomposites containing aluminum nitride (nano). *Materials Chemistry and Physics*, Volume 190, pp. 175 - 186.

RAMOS, D. V. & COSTA, M., 2007. PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE/MONTMORILONITA. [Online] [Acesso em 15 Julho 2017].

ROCHA, J., MACÊDO, J., MATOS, J. & VIANA N., B., 2012. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITANATO OBTIDOS POR MEIO DE UM PRECURSOR SINTÉTICO. Recife.

RONG, Z., ZHANG, Z. & RUAN, H., 2006. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer composites: a review. *Mater. Sci. Tech*, Volume 22, pp. 787-796.

SAHEBIAN, S., ZEBARJAD, M. & SAJJADI, A., 2010. Role of surface active agent on dimensional stability of HDPE/ $CaCO_3$ nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater*, Volume 53, pp. 583-596.

SHARMA, G.; LIND, C. & COLEMAN, M. R., 2012. Preparation and properties of polyimide nanocomposites with negative thermal expansion nanoparticle filler. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 137, pp. 448-457.

- SHCHIPUNOC Y. A. Shchipunov, T. Y. K. a. A. V. K. ", 2005. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing. *Composite interfaces*, 11(8-9), pp. 587-607.
- SILVA, A. M. T. L., 2010. Análise da camada interna de um tubo flexível submetido a carregamentos externos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFF).
- SOARES, R. A. et al., 2014. $Al_2Mo_3O_{12}$ / polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion. *Journal of Materials Science*, 49(22), pp. 0022-2461.
- SPENCER, W., CUI, L., YOO, Y. & PAUL, D., 2010. Título: Morphology and properties of nanocomposites based on HDPE/HDPE-g-MA blends. *Polymer*, 51(5), pp. 1056-1070.
- SUMITHRA, S. & UMARJI, M., 2005. Hygroscopicity and bulk thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$. *Materials Research Bulletin*, Volume 40, p. 167–176.
- SWARUP, S. & SCHOFF, C. K., 1993. A survey of surfactants in coatings technology, pp. 1-22, 1993.. *Prog. Org. Coat*, Volume 23, pp. 1-22.
- TANAHASHI, M., 2010. Development of fabrication methods of filler/polymer nanocomposites: with focus on simple melt-compounding based approach without surface modification of nanofillers. *Materials*, Volume 3, pp. 1593-1619.
- TJONG, S. C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, Volume 53, pp. 73-197.
- TORRENTE -MURICIANO, L.; LAPKIN , A. A. & CHADWICK , D., 2010. Synthesis of high aspect ratio titanate nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 20, pp. 6484-6489.
- TRIPATHI, M. & DEY, K., 2010 . Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites," *Thermochim. Acta*, vol. 502, pp. 35-42, 2010.. *Thermochim. Acta*, Volume 502, pp. 35-42.
- UMEK, P., HUSIK, M. & SKAPIN, S., 2008. Structural and mechanical properties of polystyrene nanocomposites with 1D titanate nanostructures prepared by an extrusion process. *Polymer Composites*, 30(18), pp. 1-8.
- WINEY, K. & VAIA, R., 2007. Polymer nanocomposites. *MRS Bulletin*, pp. 314-322.
- WU, Y., SONG, L. & Y., H., 2011. Fabrication and Characterization of TiO_2 Nanotube–Epoxy Nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res*, 50(21), p. 11988–11995.
- XAVIER, L., 2006. Instalação de dutos flexíveis em águas ultraprofundas. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPE .

Xplore, 2017. Xplore. [Online] Available at: <http://www.xplore-together.com/>[Acesso em 06 Setembro 2017].

YANASE, I., MYYAGI, M. & KOBAYASHI, H., 2009. Fabrication of zero-thermal-expansion $ZrSiO_4/Y_2W_3O_{12}$ sintered body. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(15), pp. 3129-3134.

YE, C.-M.; SHENTU, B.-Q. & WENG, Z. X., 2006. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 101, pp. 3806-3810.

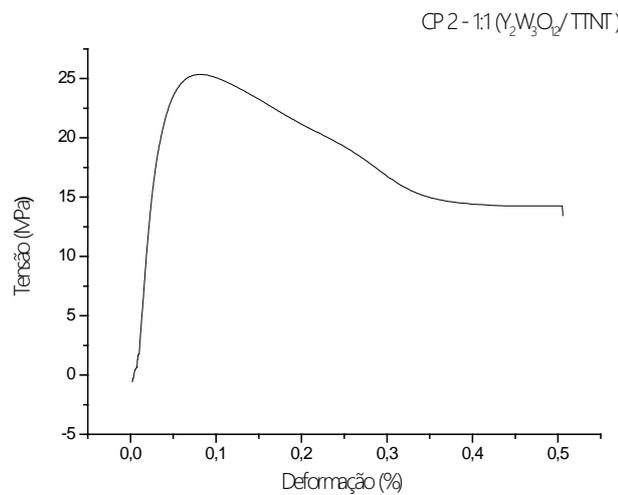
ZHU, H. Y. et al., 2005. Phase Transition between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 27(18), p. 6730–6736.

ZOU, H., WU, S. & SHEN, J., 2008. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications. *Chemical Reviews*, Volume 108, pp. 3893-3957.

ANEXO 1

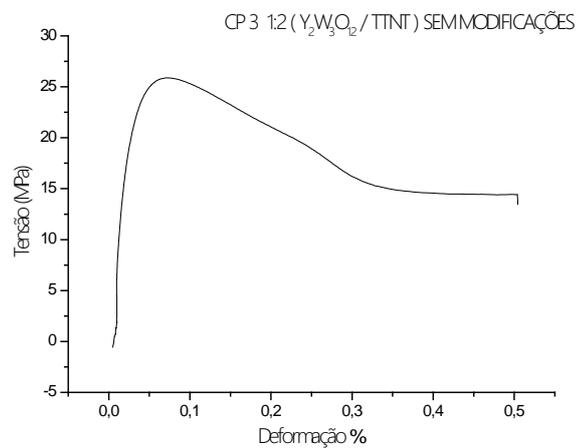
Curvas de Tensão/ Deformação das séries realizadas neste trabalho.

Figura A1. Curva tensão deformação CP2 Série 1:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) sem modificações



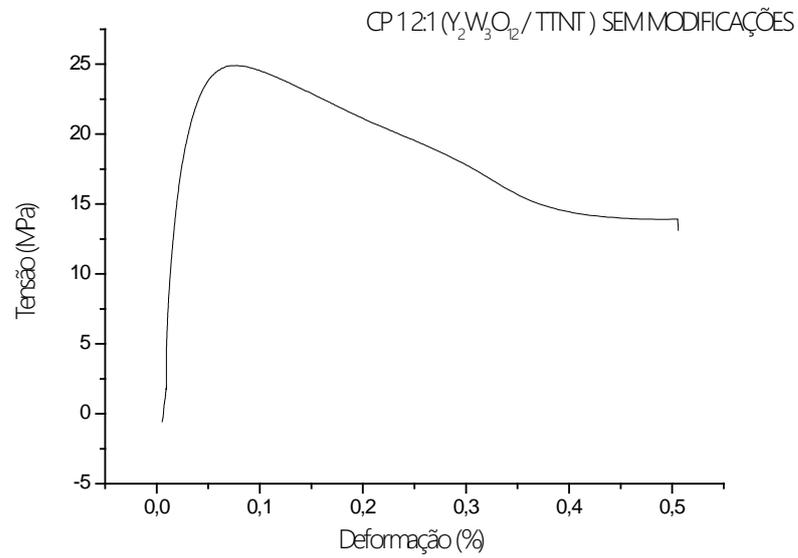
Fonte: (Autor, 2017)

Figura A2. Curva tensão deformação CP3 Série 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) sem modificações



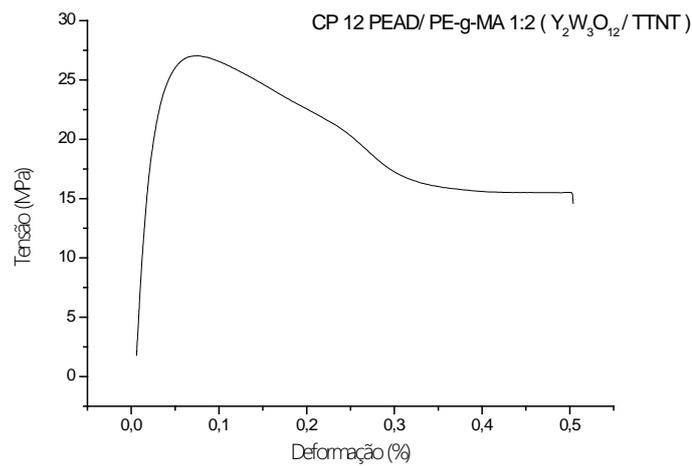
Fonte: (Autor, 2017)

Figura A3. Curva tensão deformação CP1 Série 2:1 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) sem modificações



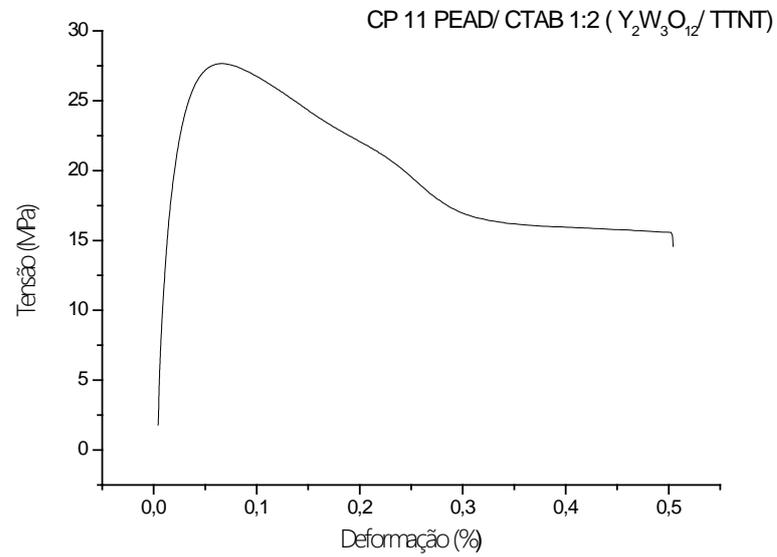
Fonte: (Autor, 2017)

Figura A4. Curva tensão deformação CP 12 Série 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) com PE-g-MA



Fonte: (Autor, 2017)

Figura A5. Curva tensão deformação CP11 Série 1:2 ($Y_2W_3O_{12}$ / TTNT) com CTAB



Fonte: (Autor, 2017)