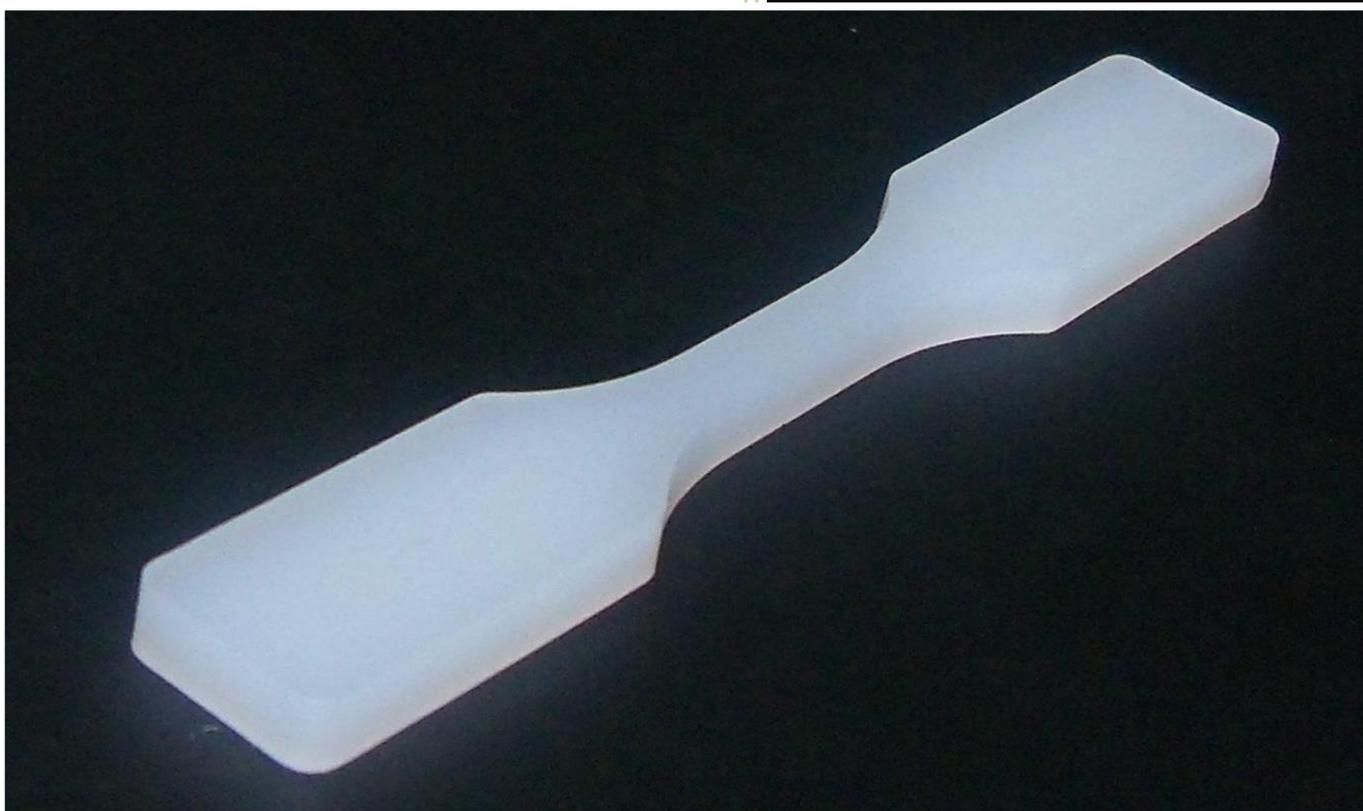




**2013**

# **MANUAL DE DESENVOLVIMENTO DO PRODUTO**



Alexandre Roberto Soares

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

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

**AGRADECIMENTOS**

**Prof.Dr. Bojan Marinkovic**

**Profa.Dra Maria Ismênia**

**Profa.Dra Daniela Regina Mulinari**

**Prof. Dr. Clodoaldo Saron**

**Profa.Dra Paula Mendes Jardim**

**Prof. Dr. Claudinei dos Santos**

**Secretaria Ana Maria Oliveira**

## SUMÁRIO

<b>1.0 INTRODUÇÃO E FUNDAMENTOS DO PRODUTO.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 ASPECTOS DE INTERESSE DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>5</b>
<b>2.0 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 JUSTIFICATIVAS PARA APLICAÇÃO DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO....</b>	<b>6</b>
<b>3.0 DESENVOLVIMENTO DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO - MATERIAIS.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 NANOCARGAS DE <math>Al_2Mo_3O_{12}</math>.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD.....</b>	<b>8</b>
<b>3.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO VINILTRIMETOXISILANO <math>C_5H_{12}O_3Si</math>.....</b>	<b>8</b>
<b>3.4 ETAPAS DA FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS DO PRODUTO.....</b>	<b>9</b>
<b>4.0 PROCESSAMENTO DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>10</b>
<b>4.1 CONDIÇÕES DA EXTRUSÃO E INJEÇÃO DO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>13</b>
<b>4.2 CORPOS DE PROVA DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>14</b>
<b>5.0 MÉTODOS DE ANÁLISES PARA OS NANOCOMPÓSITOS.....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DE VARREDURA.....</b>	<b>15</b>
<b>5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....</b>	<b>15</b>
<b>5.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....</b>	<b>15</b>
<b>5.4 ENSAIOS MECÂNICOS.....</b>	<b>16</b>
<b>6.0 ALGUNS RESULTADOS IMPORTANTES E DISCUSSÃO SOBRE O PRODUTO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>17</b>
<b>6.1 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....</b>	<b>17</b>
<b>6.2 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS ANÁLISES TÉRMICAS.....</b>	<b>20</b>
<b>6.3 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....</b>	<b>24</b>
<b>6.4 AVALIAÇÕES DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DO NANOCOMPÓSITO....</b>	<b>28</b>
<b>7.0 CONCLUSÕES SOBRE O PRODUTO NANOCOMPÓSITO.....</b>	<b>30</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO E FUNDAMENTOS DO PRODUTO

Materiais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos, perto de zero, estão sendo estudados ao longo de nossa história recente. Atualmente tais materiais estão sendo testados onde existem exigências para aplicações especiais ou incomuns, em aplicações altamente funcionais que podem apresentar incompatibilidades de expansão térmica entre constituintes, causando dano mecânico e desvios de posicionamento de peças, como em dispositivos eletrônicos, ópticos e para altas temperaturas, ou seja, onde tais materiais serão submetidos a choques térmicos, onde é necessário alta resistência e estabilidade dimensional, em aplicações na forma de cargas para redução das tensões térmicas induzidas em compósitos e gerenciamento das distorções térmicas decorrentes de processamento durante a fabricação. Exemplos dessas aplicações são encontrados em tubos para vácuo com revestimentos metálico-cerâmicos, compósitos odontológicos, células combustíveis, isoladores elétricos de algumas turbinas, sensores magneto-elétricos e pacotes eletrônicos.

Com essa perspectiva e potencialidade de aplicações, seguido do conhecimento de que existem pesquisas exaustivas e crescentes sobre diversas correntes e linhas de desenvolvimento, tal área mostra-se muito promissora e inovadora, impondo naturalmente aos meios técnico-científicos e industriais a necessidade de um melhor entendimento, com estudos aprofundados, análises e avaliações de suas aplicações no desenvolvimento de produtos, principalmente em compósitos e nanocompósitos, uma vez que essas propriedades térmicas incomuns estão relacionadas intrinsecamente com outras propriedades extensivas e conjugadas, originando-se prioritariamente da estrutura dos materiais e seus comportamentos. Contudo as suas relações e efeitos em compósitos e nanocompósitos ainda não foram muito bem entendidos, estudados e descritos de forma ampla e satisfatória, fato que evidencia uma grande oportunidade de desenvolvimento e exploração comercial em longo prazo, principalmente na forma de nanomateriais dispersos em matrizes poliméricas.

## 1.1 ASPECTOS DE INTERESSE DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO.

O produto nanocompósito aqui desenvolvido e descrito é fabricado pela aplicação de nanomateriais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos do composto  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  em uma matriz polimérica termoplástica de polietileno de alta densidade - PEAD, formando um nanocompósito especial sob o aspecto térmico prioritariamente. O interesse desse produto é que ocorra a melhoria da propriedade de expansão térmica (redução da expansão térmica positiva do nanocompósito durante solicitações térmicas) sem que haja obviamente degradação de outras propriedades térmicas e mecânicas.

Esse produto nanocompósito foi elaborado com etapas adicionais de tratamentos superficiais das nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  por meios químicos de funcionalização com Viniltrimetoxisilano - VTMS ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ ).

## 2.0 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS DO NANOCOMPÓSITO

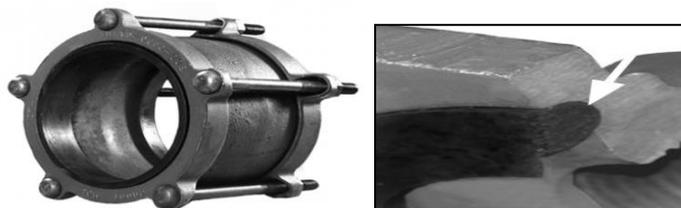
O fenômeno de expansão térmica negativa ou baixa entendido em seu aspecto fenomenológico apresenta desafios científicos de descrição, delimitação e controle para aplicações, como em nanocompósitos. Em termos mercadológicos desafios de aplicabilidade viável, além de uma insuficiente difusão nos meios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

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

A aplicação de materiais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos da fase  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  nanométrica, tanto funcionalizadas quanto não funcionalizadas em uma matriz polimérica de PEAD formando o produto nanocompósito com os coeficientes de expansão térmica positivos reduzidos. Que sejam produtos desenvolvidos por processo de extrusão e injeção de termoplásticos e que sejam bem caracterizados em suas formas micro e nanoestrutural e em suas propriedades térmicas e mecânicas.

## 2.1 JUSTIFICATIVAS PARA O PRODUTO NANOCOMPÓSITO

O desenvolvimento e estudo do produto nanocompósito de PEAD com nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  não funcionalizadas e funcionalizadas com VTMS -  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$  justifica-se na medida em que o polietileno é um material com ampla utilização industrial, inclusive em equipamentos e instrumentos sujeitos a grandes variações térmicas. As nanocargas são materiais com comportamentos térmicos específicos e o VTMS é um silano específico para poliolefinas como o PEAD. Essa combinação de constituintes visa reduzir a expansão térmica do produto nanocompósito, o que pode evitar inclusive elevadas variações dimensionais, devido solicitações térmicas cíclicas que o material possivelmente estaria submetido quando em trabalho durante as intempéries ou situações anormais, implicando objetivamente na segurança e sob o aspecto econômico na redução da utilização de sobressalentes. O Polietileno de Alta Densidade também é utilizado em aplicações especiais de junções e acoplamentos onde a estabilidade térmica e dimensional é um fator chave para o correto funcionamento do material, ver Figura 1 abaixo.



Fonte: JCM Industries catalogue

Figura 1 – PEAD - Aplicação com estabilidade térmica-dimensional

Sob o aspecto de desenvolvimento, o nanocompósito apresenta características especiais que não foram exploradas economicamente até o momento, é um material único se pensarmos em termos de inovação. Não são conhecidas patentes ou pesquisas difundidas para este nanocompósito especificamente, ou seja, para esta matriz de PEAD, com esta nanocarga,  $Al_2Mo_3O_{12}$  e o material funcionalizante, o Vinitrimetoxisilano.

### 3.0 DESENVOLVIMENTO DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO - MATERIAIS

#### 3.1 NANOCARGAS DE $Al_2Mo_3O_{12}$

As nanocargas utilizadas no produto ( $Al_2Mo_3O_{12}$ ) são oriundas de uma família com fórmula geral  $A_2M_3O_{12}$ , são materiais cerâmicos termomioticos (do grego "termo" para aquecimento e "mio" contração) i.e., reduzem seu volume quando aquecidos em consequência dos movimentos dos poliedros formadores de suas estruturas cristalinas que se interligam pelos vértices, octaedros de  $AO_6$  e tetraedros  $MO_4$ . Esta família constitui-se de A= metal de transição trivalente, e  $M=Mo^{+6}$  ou  $W^{+6}$ , sendo deste modo compostos que possuem grande flexibilidade química, além de apresentarem transições de fase da estrutura monoclinica para a ortorrômbica quando solicitados termicamente.

As nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  funcionalizadas com  $C_5H_{12}O_3Si$  e não funcionalizadas foram produzidos utilizando-se o pó nanométrico obtido pelo método de co-precipitação. A quantidade de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  utilizadas durante a fabricação do produto nanocompósito (5,250 gramas) foi estimada pelo seu percentual efetivo em cada compósito, na tabela 1 abaixo são demonstrados os totais de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  ..

Tabela 1 – Total de Nanocargas e de PEAD usados

$Al_2Mo_3O_{12}$ (%)	Massa de $Al_2Mo_3O_{12}$ (g)	Massa de PEAD (g)	PEAD (%)
0,50%	0,250	49,75	99,50%
1%	0,500	49,50	99,00%
2%	1,000	49,00	98,00%
3%	1,500	48,50	97,00%
4%	2,000	48,00	96,00%
PEAD	0,000	50,00	100,00%
Totalizando			
	5,2500	294,75	

### 3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE - PEAD

O polietileno de alta densidade - PEAD, resina IA59U3, usado no processamento do produto nanocompósito foi adquirido da empresa Braskem. Trata-se de um homopolímero de distribuição da massa molar estreita que foi produzido por processo em solução contendo aditivos antioxidantes e estabilizantes à luz. O material foi peletizado para comercialização e destina-se principalmente a moldagem por injeção. É um material que apresenta boa processabilidade, baixos empenamentos e elevadas resistências ao impacto e rigidez. Sua especificação técnica comercial prescreve algumas propriedades termomecânicas importantes e seus limites. As propriedades foram levantadas por meio de ensaios de uma placa padrão moldada por compressão pelo método da norma ASTM D4703 e seus valores foram registrados como orientação para a utilização correta do material. Dentre as propriedades de referência listadas para o produto destacam-se a temperatura máxima de processamento, onde se recomenda uma faixa de trabalho entre 160° e 230°C, o índice de fluidez de 7,3 g/10min, densidade de 0,960 g/cm<sup>3</sup>, tensão de escoamento máxima de 28 MPa, tensão de ruptura de 25 MPa.

### 3.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO VINILTRIMETOXISILANO C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Si

O silano escolhido para a funcionalização das nanocargas de Al<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> foi o viniltrimetoxisilano (VTMS) - 100ML 98% que é um silano desenvolvido para utilização em oleolefinas especificamente, como no caso do polietileno de alta densidade. O silano foi adquirido da Evonik Industries filial Brasil que representa a Aldrich Chemistry em alguns de seus produtos. Esse silano possui código CAS 2768-02-7, pode ser chamado também de trimetoxivinilsilano ou eteniltrimetoxisilano, possui a fórmula química C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Si e apresenta a massa molar de 148,23 g/l. Seu estado físico é líquido, possui cor amarelo claro, ponto de ebulição inicial em 123°C, temperatura de ignição em 28°C e temperatura de autoignição em 235°C. Sua densidade é de 0,968 g/cm<sup>3</sup> a 25°C. Sua viscosidade é de 0,6 cSt. Dentre suas limitações especificadas, temos que esse material apresenta incompatibilidade com agentes oxidantes fortes e

ácidos fortes, não deve ser utilizado em temperaturas extremamente altas, chamas e faíscas, além de não ser tolerante à incidência direta da luz do sol.

### 3.4 ETAPAS DA FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOCARGAS DO PRODUTO

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

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

Massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (g)	Massa de VTMS (g)	Silano %	Volume de VTMS (mL)	Volume de VTMS ( $\mu\text{L}$ )	Volume de solução: 5% H <sub>2</sub> O -95% etanol (mL)
2,135	1,068	50	1,101	1100,515	108,951
2,350	1,175	50	1,211	1211,340	119,923
<b>Totalizando</b>					
4,485	2,243	50	2,312	2311,856	228,874

Abaixo tem-se a indicação das nanocargas obtidas na funcionalização, pois foi considerada uma perda de 11-12% médios em massa após a centrifugação, secagem e pesagem das nanocargas,  $4,485 - 12\% = 3,95 \text{ g}$

Abaixo na Figura 2 são apresentadas as nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  funcionalizadas.



Figura 2 – Nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  funcionalizadas e não funcionalizadas

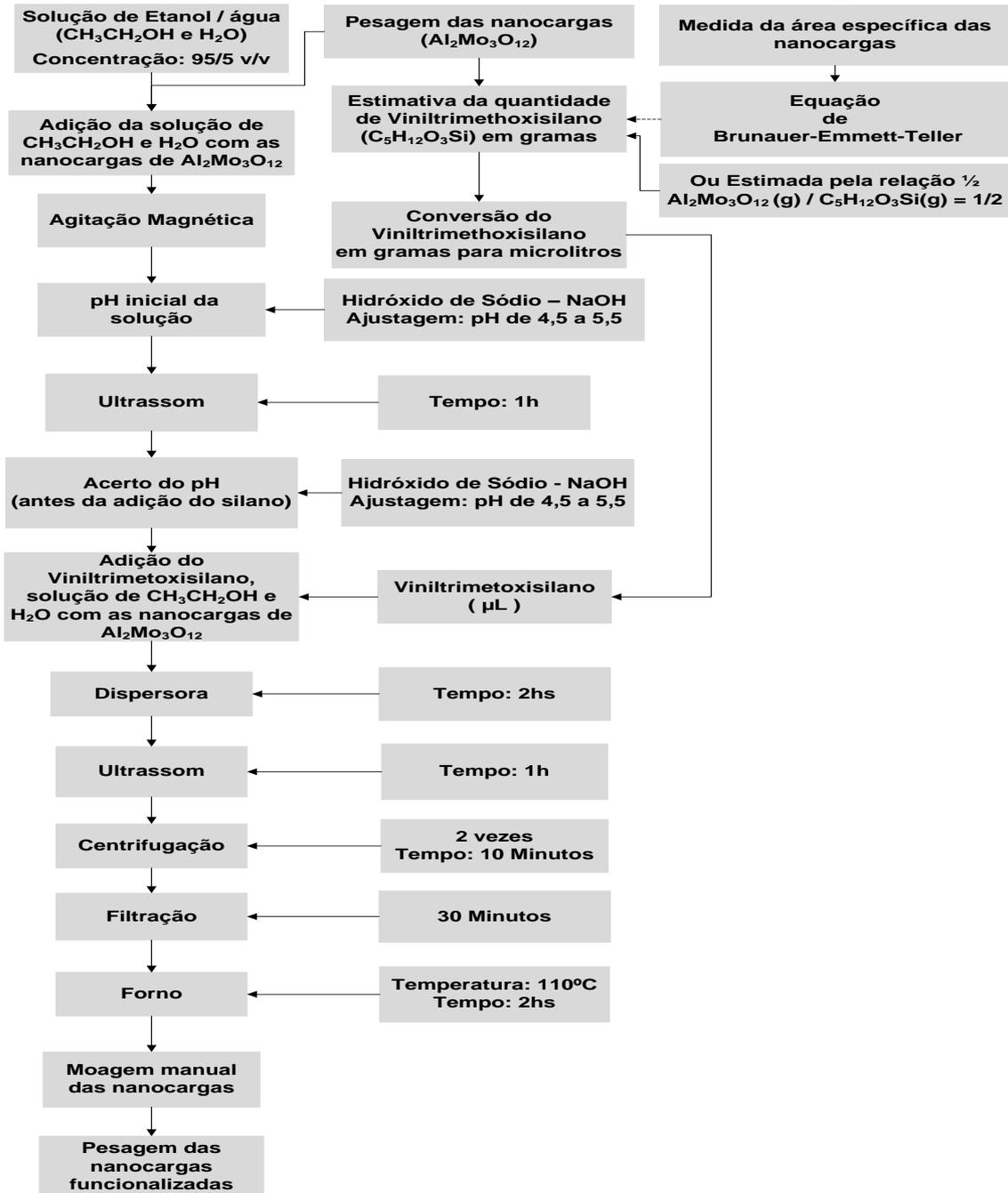


Figura 3 – Processo de funcionalização das nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

#### 4.0 PROCESSAMENTO DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO

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

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

O procedimento foi realizado através da introdução do material no funil da microextrusora e em seguida foi transferido manualmente para dentro do barril aquecido onde foi fundido e misturado pelas roscas durante um tempo de 5 minutos. Após esse intervalo foi realizada a coleta do material para injeção na microinjetora. O transporte do material da microextrusora para microinjetora foi realizado com uma operação simples e manual, então através de um processo pneumático o pistão ou êmbolo do transportador de material foi acionado, introduzindo assim o material no molde dos corpos de prova previamente aquecido. Após o tempo de 30 segundos o corpo de prova formado é retirado do molde da injetora. A Figura 4 abaixo ilustra esquematicamente as etapas do processo de extrusão e injeção.

Nota: Os processamentos para os produtos nanocompósitos com as nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas são exatamente os mesmos para cada tipo de nanocargas.

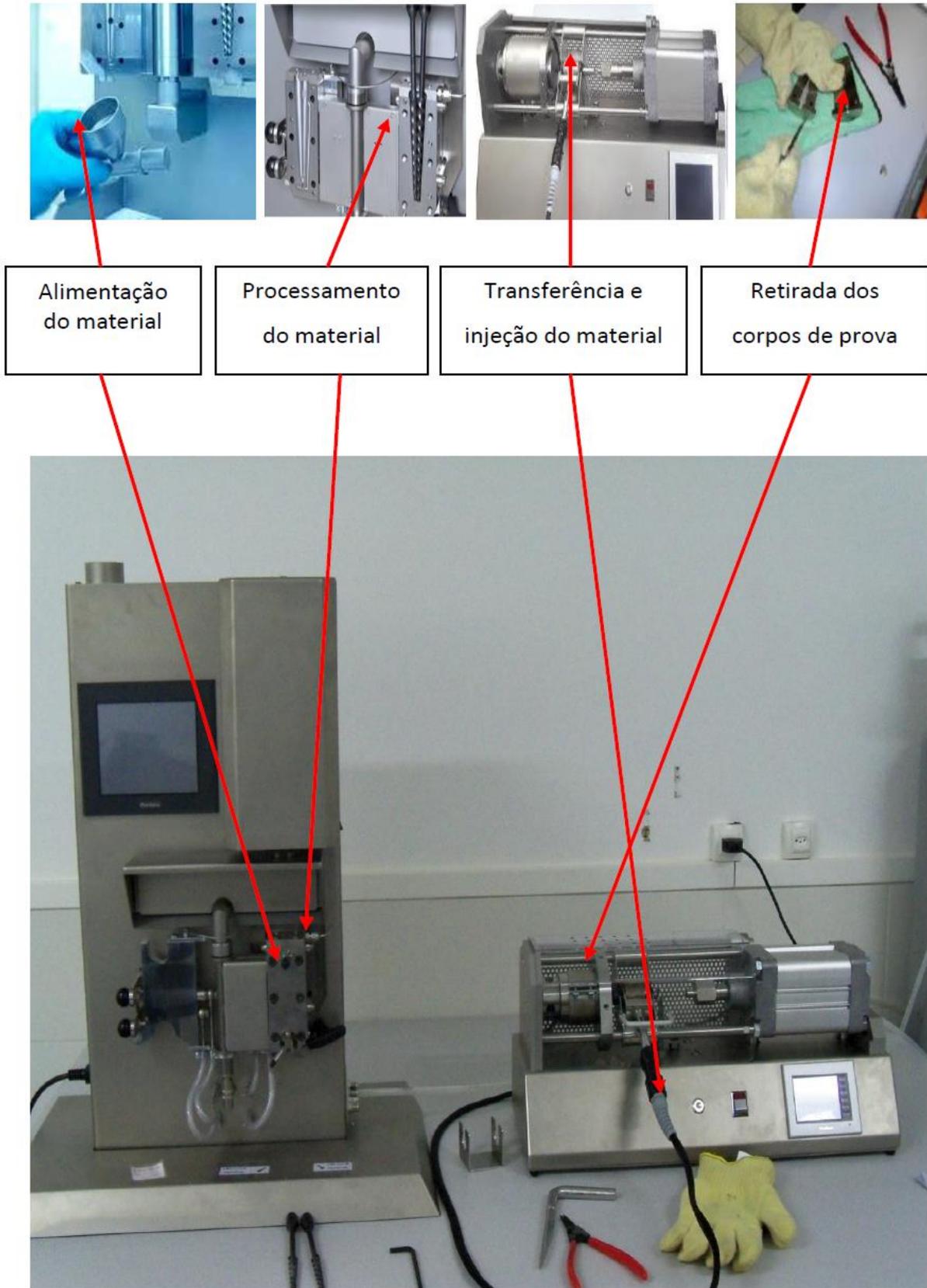


Figura 4 – Etapas do processo de extrusão/ injeção

#### 4.1 CONDIÇÕES DA EXTRUSÃO E INJEÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

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

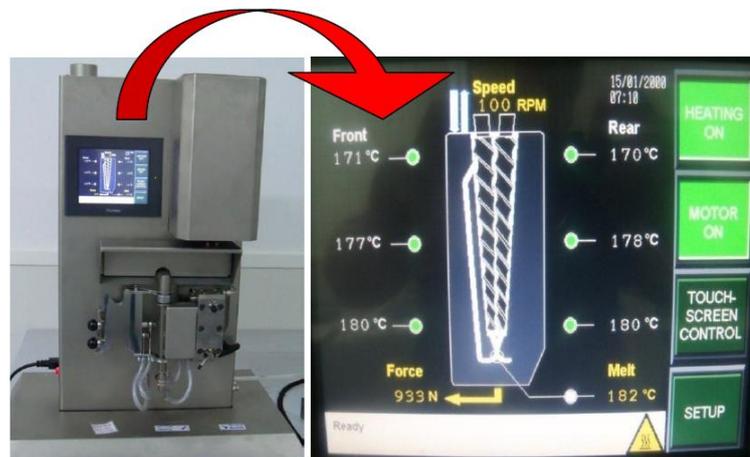


Figura 5 – Condições Operacionais da Microextrusora

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

## 4.2 CORPOS DO PRODUTO NANOCOMPÓSITO

Os corpos de prova dos produtos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados processados possuem aparências similares, salientando apenas que conforme aumentamos o percentual da nanocargas os corpos de prova tendem a escurecer. Os aspectos para as séries não funcionalizadas e as séries funcionalizadas estão nas Figuras 6 e 7 abaixo.



Figura 6 – Nanocompósito com o material  $Al_2Mo_3O_{12}$  não funcionalizado

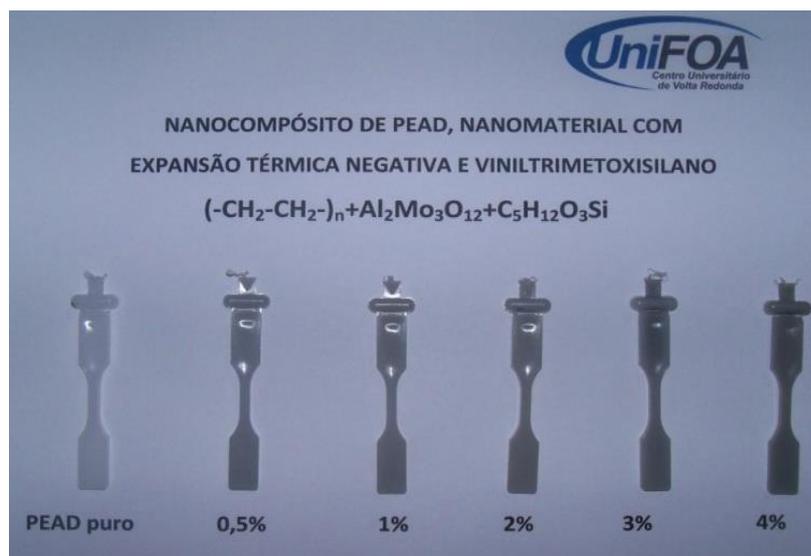


Figura 7 – Nanocompósito com o material  $Al_2Mo_3O_{12}$  funcionalizado

## 5.0 MÉTODOS DE ANÁLISES PARA OS NANOCOMPÓSITOS

### 5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DE VARREDURA

O estudo da morfologia das amostras de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  não funcionalizadas e funcionalizados podem ser realizados com um microscópio eletrônico de transmissão.

Os estudos das regiões e superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração, podem ser realizados com um microscópio eletrônico de varredura.

### 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

As caracterizações por difração de raios-x podem ser realizadas nas nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  e nos produtos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados. Na caracterização das nanocargas pode-se utilizar um difratômetro operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40kV e 35mA, varrendo  $2\theta$  na faixa de 5 a 80° a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 12s, os difratogramas podem ser ajustados pelo método de refinamento Le Bail [147] utilizando o TOPAS [148], já as análises dos nanocompósitos podem ser realizadas pelo método do pó com o difratômetro Bruker D8 Advantage, operando com a radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40kV e 40mA, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2s.. A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR pode ser realizada num equipamento espectômetro na faixa do espectro de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à região do infravermelho médio para caracterização dos nanocompósitos.

### 5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Dentre algumas técnicas termoanalíticas para levantamento de propriedades, destacam-se para os nossos propósitos deste produto as técnicas de TGA ou DTG, DSC e TD por fornecerem medidas diretas de determinados parâmetros e propriedades térmicas dos materiais. As análises por TGA e DSC podem ser realizadas por exemplo em um equipamento analisador térmico simultâneo, na faixa de temperatura de 25 a 650°C.

A análise por TD pode ser realizada em um dilatômetro como o da marca NETZSCH modelo DIL 402C. Os ensaios podem ser realizados na faixa de 25 a 100 °C. As amostras podem ser submetidas a um ciclo térmico controlado de aquecimento e resfriamento, contudo as análises térmicas geralmente são focadas e realizadas apenas durante o aquecimento para a observação das curvas de dilatação térmica e para os cálculos dos coeficientes de expansão térmica associados. Na Figura 8 abaixo é apresentada a foto do Dilatômetro da NETZSCH modelo DIL 402C.



Figura 8 – Dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C

As amostras podem ser cortadas em formato de sólidos prismático com as dimensões médias de (11 mm x 3,3 mm x 3,2 mm), a Figura 9 abaixo mostra uma fotografia dos corpos de prova usados e uma comparação visual de suas dimensões com a ponta e cabeça de um lápis comum.

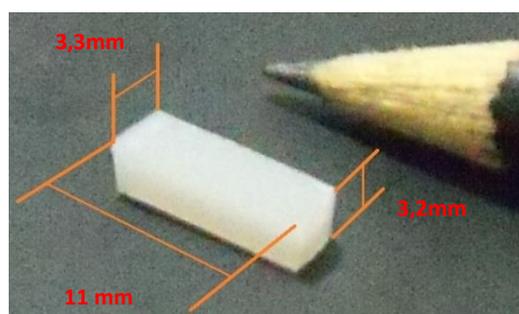


Figura 9 – Corpo de prova para os ensaios termodilatométricos

#### 5.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal da EMIC, modelo DL 1000, com célula de carga de 1000 kgf e

velocidade de ensaio definida em 30 mm/min. Na Figura 10 é mostrada a máquina universal utilizada para os ensaios.



Figura 10 – Máquina Universal EMIC utilizada nos ensaios

As caracterizações dimensionais dos corpos de prova podem ser realizadas por três medições das seções úteis, largura e espessura. Para essas medições utiliza-se um paquímetro, essa área transversal medida permite o cálculo das tensões a partir de cada valor de força registrado pelo equipamento. Através dos ensaios desses corpos de prova e a construção das curvas tensão-deformação será possível identificar a tensão de escoamento, a tensão na ruptura, as deformações no escoamento e ruptura e o módulo de elasticidade, além da ductilidade, do módulo de resiliência e do módulo de tenacidade de cada amostra. As dimensões do corpo de prova correspondem às dimensões toleráveis especificadas na norma ASTM D638 para o Tipo V.

## **6.0 ALGUNS RESULTADOS IMPORTANTES E DISCUSSÕES SOBRE O PRODUTO NANOCOMPÓSITO**

### **6.1 CARACTERIZAÇÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

#### **Nanocompósito não funcionalizados e funcionalizados.**

A matriz de PEAD é um polímero semicristalino ao qual no presente estudo adicionamos nanocargas cerâmicas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  com características cristalinas que quando conjugadas com a matriz podem mudar a cristalinidade dos nanocompósitos. Dessa forma faz-se necessário investigar essas estruturas amorfas e cristalinas, suas quantidades relativas nos nanocompósitos, entendermos os efeitos que as nanocargas promovem nos

nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados lançando mão dos recursos da difração de raios-x.

Para essa análise aplicou-se o método de Rietveld através de análise quantitativa do conteúdo amorfo com padrão interno ( $\text{TiO}_2$  cristalino na forma de Anatásio da Milenium), cuja análise foi realizada com o auxílio do software TOPAS 4.2. O  $\text{TiO}_2$  como padrão interno foi adicionado em 30% em massa e suas linhas de difração mais intensas aparecem em 2 theta igual a  $25,35^\circ$  (índice de Miller: 101), Figura 11, depois em  $37,02^\circ$  (103),  $37,85^\circ$  (004) e  $38,6^\circ$  (112), o que está de acordo com a ficha pdf (powder diffraction file 39-4921). Como podemos observar na Figura 11, as linhas estreitas do padrão interno de  $\text{TiO}_2$  são facilmente distinguidas das linhas de difração relacionadas com o PEAD cristalino PDF (Powder Diffraction Files) 53-1859 apresentando linhas largas em  $21,65$  (110) e  $24,6$  (200) e sobrepostas sobre uma corcova referente ao PEAD amorfo. A estrutura cristalina utilizada no refinamento do Anatásio  $\text{TiO}_2$  provém da ficha 076173 do banco de dados ICSD (International Crystal Structure Database) e a estrutura cristalina utilizada para o PEAD de fontes bibliográficas. Nas Figuras 11, 12, e 13 são apresentados os difratogramas das amostras do PEAD, dos nanocompósitos e a reunião de todas as curvas, respectivamente, junto com as porcentagens em peso das frações cristalina e amorfa do PEAD.

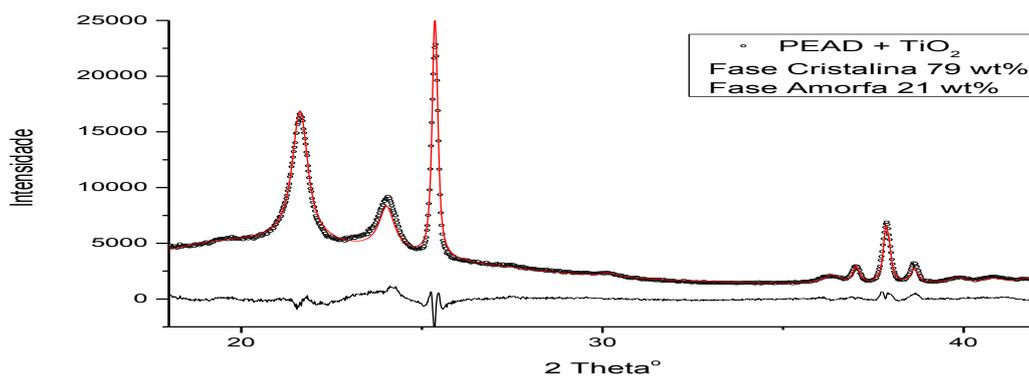


Figura 11 – DRX - Caracterização do PEAD puro

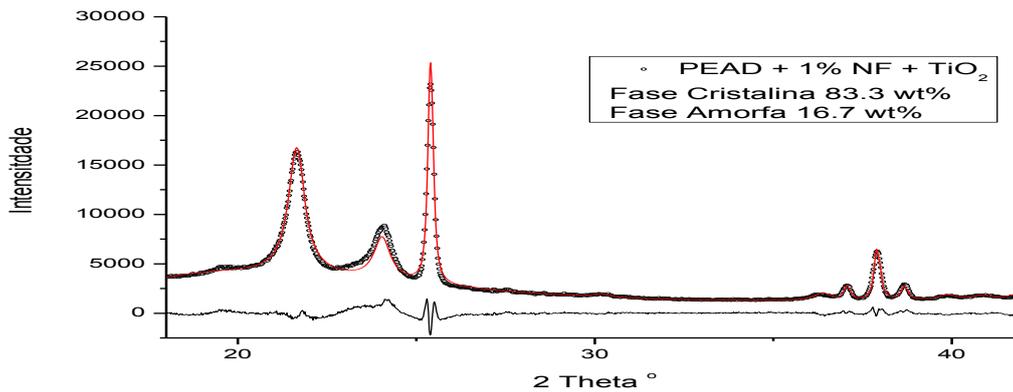


Figura 12 – DRX - Caracterização do nanocompósito não funcionalizado

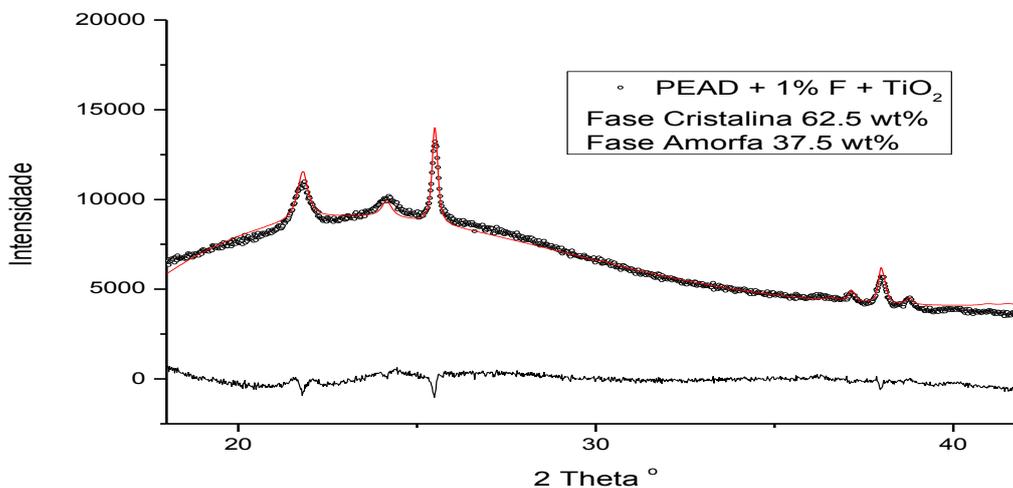


Figura 13 – DRX - Caracterização do nanocompósito funcionalizado

As análises de DRX com o método de Rietveld e os resultados dos refinamentos através do padrão TiO<sub>2</sub> revelaram que a cristalinidade do PEAD quando nos nanocompósitos aumenta com a adição da nanocargas de Al<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> não funcionalizadas e diminui com a adição de nanocargas de Al<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> funcionalizadas, ou seja, por essa indicação experimental podemos inferir que os nanocompósitos cujas nanocargas de Al<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> sofreram o processo de funcionalização com o VTMS C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Si apresentam uma característica mais amorfa do que aqueles não funcionalizados, ver Figura 13.

## 6.2 RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS ANÁLISES TÉRMICAS

### Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

#### Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Nas tabelas 3 e 4 abaixo estão resumidos os valores encontrados para as temperaturas de fusão das amostras ensaiadas por DSC, nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados. Estes valores estão registrados também nos gráficos experimentais do Apêndice A.

Tabela 3 – DSC - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

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

Tabela 4 – DSC - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

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

Outra avaliação possível com a análise de DSC é o cálculo do grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Para isso utiliza-se uma equação que relaciona as variações entálpicas das amostras e a variação entálpica de uma amostra padrão com teoricamente 100% de cristalinidade [151]. Essa equação pode ser expressa com uma pequena correção através de regra de 3 para o %

de PEAD que efetivamente está contido em cada corpo de prova e que participa dos ensaios, como:

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

Nas tabelas 5 e 6 estão resumidos os valores encontrados dos graus de cristalinidade das amostras ensaiadas e relativas ao PEAD dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados. Para esse cálculo foi utilizada a fórmula acima e os valores de pico entálpico associados às temperaturas de fusão descritas acima.

Tabela 5 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos não funcionalizados.

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

Tabela 6 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos funcionalizados.

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

Das tabelas 3 e 4 acima tem-se que as temperaturas de fusão aumentaram para 0,5% e 3% de nanocargas dos nanocompósitos não funcionalizados e para 0,5, 1 e 2 % dos nanocompósitos funcionalizados, com

aumento de cerca de 1,6% para 1% em massa das nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  dos nanocompósitos não funcionalizados e uma redução de 1,2% para 3% de nanocargas dos nanocompósito funcionalizados. Vale salientar que a variação de temperatura de fusão das amostras foi muito pequena, da ordem de 3,5°C para os nanocompósitos não funcionalizados e 3 °C para os nanocompósitos funcionalizados. Das tabelas 5 e 6 tem-se que os graus de cristalinidades do PEAD diminuíram com o aumento de nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , com exceção a 0,5 % de nanocargas não funcionalizadas que teve um aumento do grau de cristalinidade da ordem de 1%, a maior redução do grau de cristalinidade foi de 21,55 % para a amostra de 4% de nanocargas não funcionalizadas.

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

### Análise Termodilatométrica (TD)

Alguns registros dos ensaios termodilatométricos estão descritos e construídos abaixo para alguns corpos de prova, Figura 14, salientando que a amostragem total é composta por 24 corpos de prova.

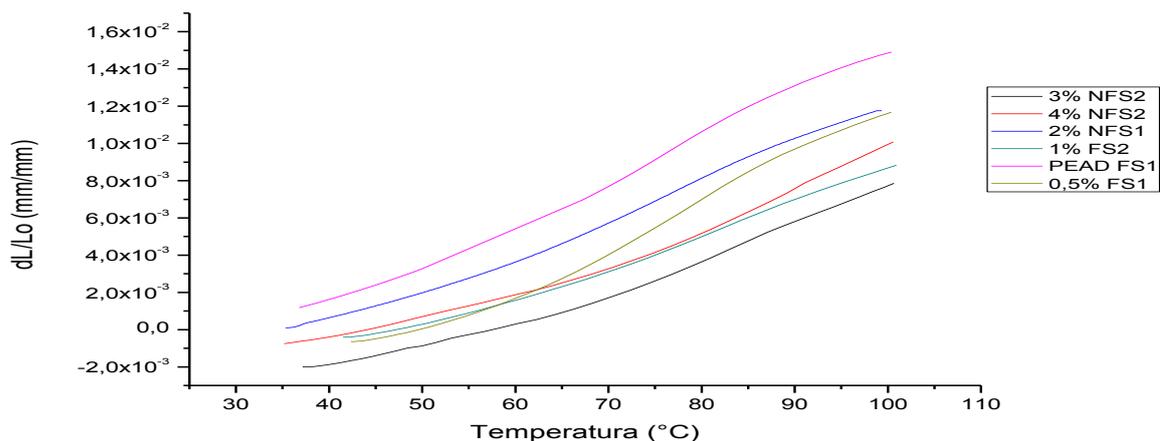


Figura 14 – TD - PEAD e alguns Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Na Tabela 7 abaixo estão resumidos os valores médios encontrados para todos os 24 corpos de prova efetivamente ensaiados para os nanocompósitos de nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas.

Tabela 7 – TD - Nanocompósitos funcionalizados (NF) e não funcionalizados (NNF).

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

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

### 6.3 ALGUNS RESULTADOS E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

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

As análises desses resultados e suas conseqüentes propriedades mecânicas foram realizadas com base nos valores médios dos ensaios das 5 séries das amostras. Cada série é composta por 6 corpos de prova, totalizando 30 corpos de prova que foram efetivamente ensaiados. Algumas propriedades foram analisadas com base em valores relativos ao PEAD puro, pois o PEAD é o material padrão para a análise comparativa. Na Figura 15 é mostrado o gráfico das tensões de escoamento médias para os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados em função do percentual de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  e suas respectivas comparações ao PEAD puro que está representado por 0% de  $Al_2Mo_3O_{12}$ , no gráfico a abreviação NNF significa "Nanocompósitos Não Funcionalizados" e NF significa "Nanocompósitos Funcionalizados".

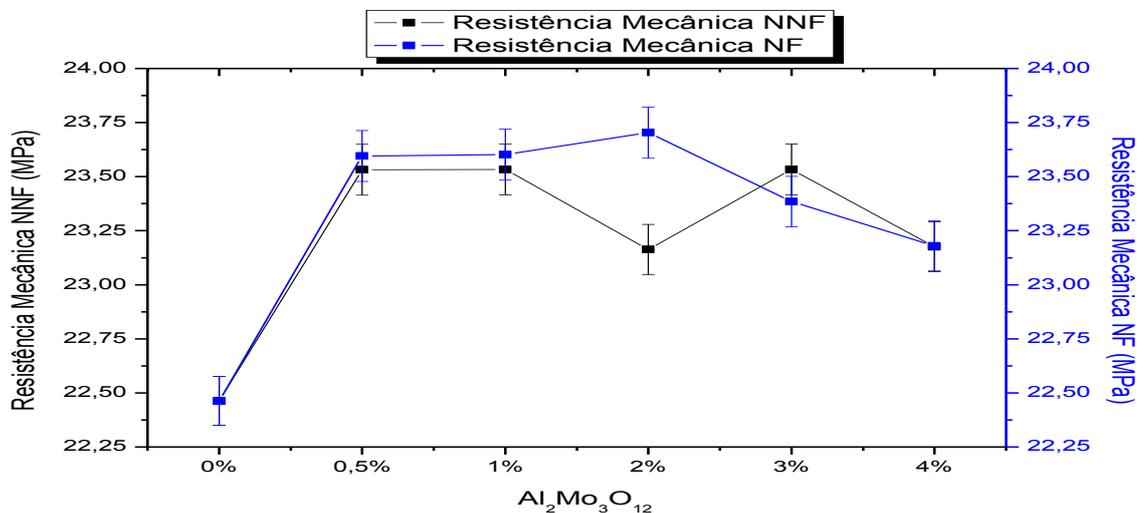


Figura 15 – Resistência Mecânica Média por % de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$

É notório que os patamares das tensões de escoamento médias dos nanocompósitos são superiores às tensões de escoamento do PEAD puro, tal fato demonstra que as nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  estão realizando um trabalho cooperativo com as microestruturas do PEAD. Além disso, também demonstra

a interação entre nanocargas e matrizes. Para o caso dos nanocompósitos funcionalizados três tensões de escoamento médias foram inclusive maiores do que as três tensões de escoamento médias dos nanocompósitos não funcionalizados, nos percentuais de 0,5, 1 e 2 % em massa de  $Al_2Mo_3O_{12}$ . Uma tensão de escoamento média dos nanocompósitos funcionalizados foi menor do que a dos nanocompósitos não funcionalizados com 3%, porém tal fato não chega a ser preocupante, pois as tensões estão com ordens de grandeza muito próximas o que permite inferir inclusive se tratar possivelmente de um comportamento decorrente de alguma variação de propriedade local. Por fim com 4% em massa as tensões de ambos nanocompósitos tiveram praticamente o mesmo comportamento. Para quantificar esses comportamentos devemos realizar uma análise dos aumentos e reduções percentuais das propriedades, assim abaixo está descrita a tabela 8 com os valores percentuais relativos ao PEAD puro e as comparações com os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

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

É fácil observar que as tensões de escoamento médias foram maiores para os nanocompósitos funcionalizados com aumentos de até 5,5% em relação ao PEAD puro. As deformações dos nanocompósitos não funcionalizados foram maiores do que aquelas dos funcionalizados. A redução das deformações dos nanocompósitos funcionalizados chegou até 23,15%; outro fato muito importante é que apesar dos módulos de Young de todos os nanocompósitos apresentarem valores maiores do que o do PEAD, ou seja, com uma rigidez maior do que a do PEAD puro.

Podemos observar que a funcionalização das nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$  e adição ao PEAD aumentou a rigidez dos nanocompósitos funcionalizados,

reduziu as deformações específicas médias e aumentou as tensões de escoamento médias, pois foram superiores a do PEAD e a dos nanocompósitos não funcionalizados, ou seja, conseguimos melhorar os limites das tensões de escoamento, reduzir as deformações específicas e ainda manter uma rigidez maior e mais próxima a da matriz de PEAD funcionalizando as nanocargas. Abaixo nas Figuras 16 e 17 são mostrados os comportamentos médios dos módulos de Young e das deformações de acordo com o percentual das nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$ .

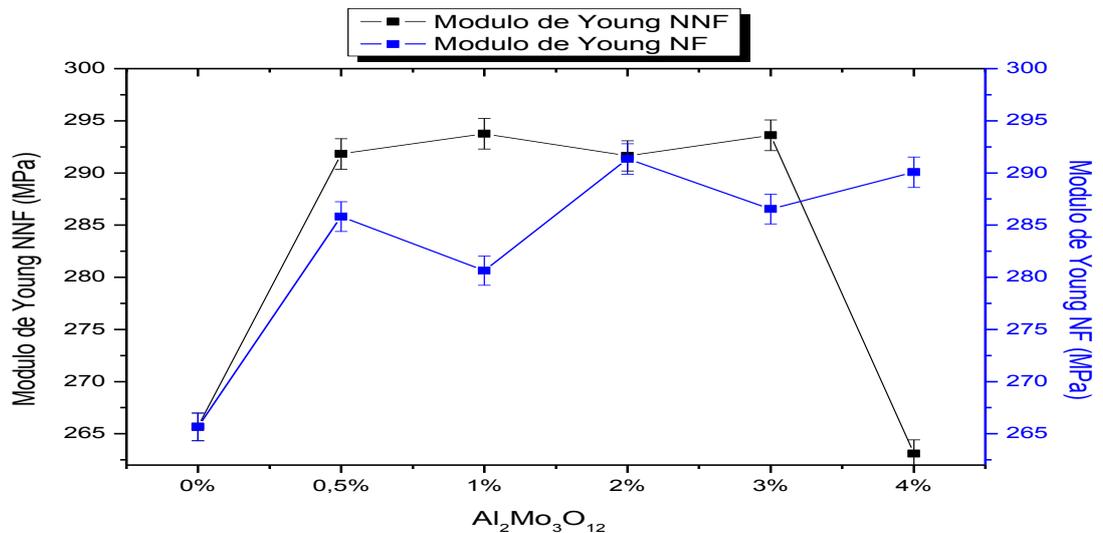


Figura 16 – Módulos de Young Médios por % de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$

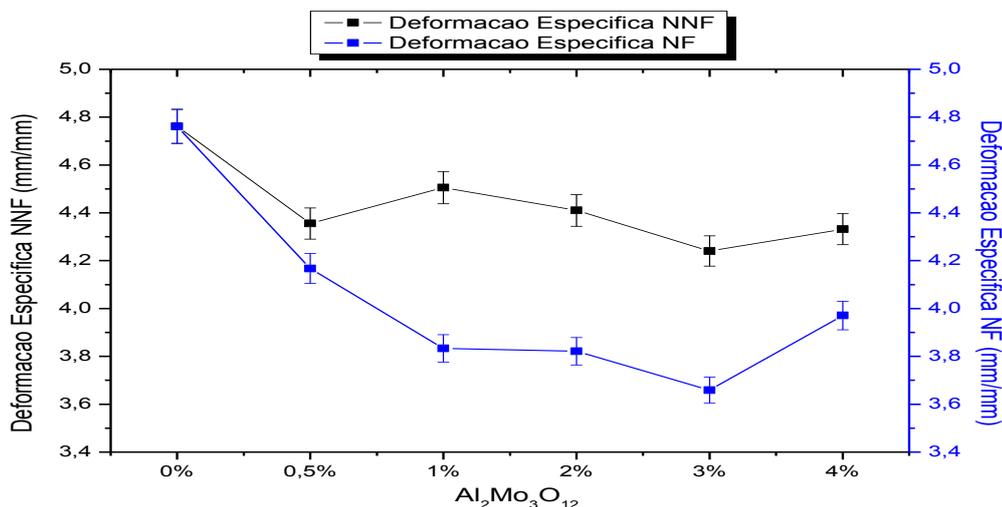


Figura 17 – Deformações Médias por % de nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$

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

avaliada pela razão entre as ductibilidades dos nanocompósitos e do PEAD puro, se essa razão for menor do que 1, isso significa que a ductilidade dos nanocompósitos é menor do que a do PEAD. Na Figura 18 é apresentado o comportamento de ductibilidade dos nanocompósitos em relação ao PEAD puro.

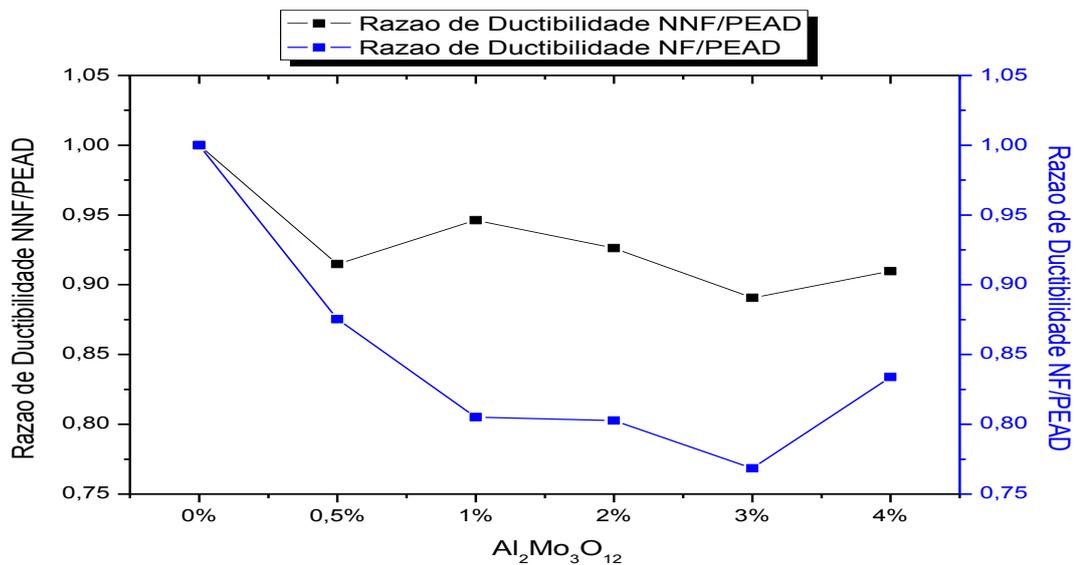


Figura 18 – Razão da Ductibilidade entre PEAD e nanocompósitos

Analisando o gráfico da razão de ductibilidade entre o PEAD e os nanocompósitos, Figura 18 acima, podemos concluir que em ambos os casos, nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados, as ductibilidades foram reduzidas com a adição das nanocargas de  $Al_2Mo_3O_{12}$ , ou seja, o grau de deformação permitido para os nanocompósitos estão sendo reduzidas com o aumento das nanocargas e silanos, principalmente para os nanocompósitos funcionalizados que tiveram uma razão de ductibilidade em patamares superiores em até 0,76. Como visto acima, tal concepção de redução da ductibilidade faz completo sentido, uma vez que as deformações específicas médias foram menores para os nanocompósitos funcionalizados e existe uma relação direta entre as deformações e ductibilidades dos nanocompósitos.

## 6.4 AVALIAÇÕES DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DO NANOCOMPÓSITO

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

Na Figura 19 é mostrada uma parte da superfície de fratura do nanocompósito funcionalizado com 1% de nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Nesta superfície é possível observar as ondulações superficiais decorrentes das tensões ou linhas das tensões de forma mais evidente. A extremidade na região do rompimento apresentou-se mais dobradas que o PEAD puro, foi possível identificar também que as nanocargas se aglomeraram formando inclusões no PEAD.

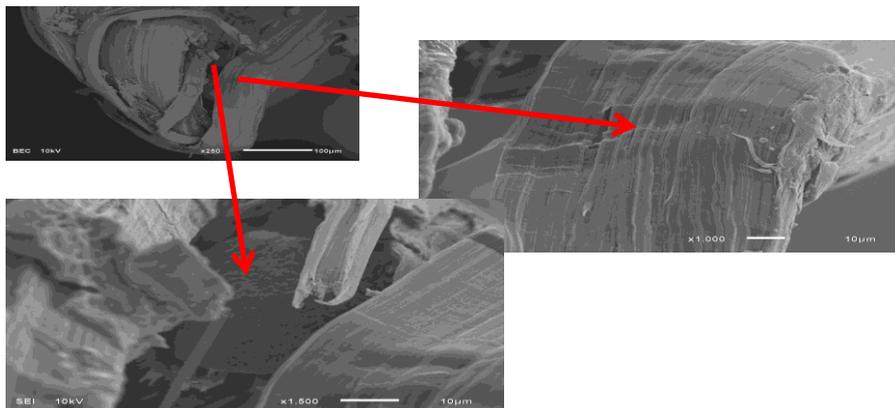


Figura 19 – Superfície de fratura e uma inclusão funcionalizada do nanocompósito com 1% de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

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

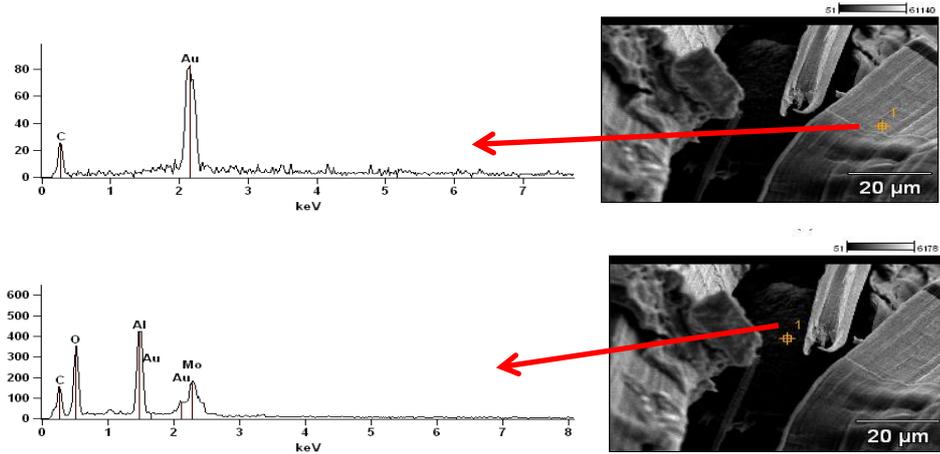


Figura 20 – EDS do PEAD puro e da inclusão de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  no nanocompósito com 1% de nanocarga

Na Figura 21 também foi realizada a análise de EDS de dois pontos dessas inclusões confirmando a presença do Silício do VTMS ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ ).

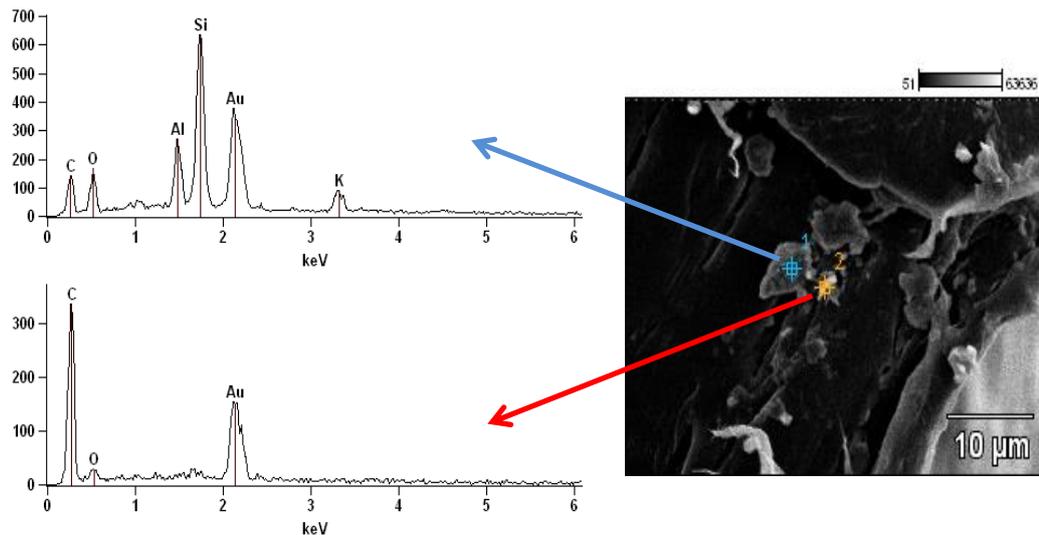


Figura 21 – EDS de duas inclusões no nanocompósito com 4% de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Por fim na Figura 22 encontramos uma região onde houve uma grande interação entre a matriz de PEAD e as nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  funcionalizadas no nanocompósito com 4% de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Na figura é notável a distribuição das nanocargas numa região com aparência até mesmo de certa forma homogênea, as dimensões observadas foram bem inferiores a 10 μm.

A análise por EDS, Figura 22, dessas regiões revelaram que as nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  estão recobertas pela matriz de PEAD e foram encontrados traços do elemento Alumínio - Al proveniente das nanocargas.

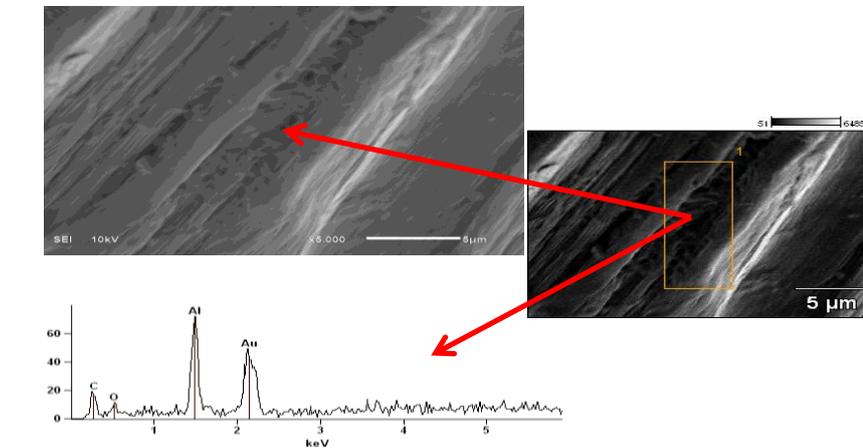


Figura 22 – EDS de uma região com de nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

## 7.0 CONCLUSÕES SOBRE O PRODUTO NANOCOMPÓSITO

Foram avaliados os produtos denominados de nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados de PEAD com nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , esses nanocompósitos foram avaliados com suas nanocargas contendo agentes de compatibilização da classe dos silanos, VTMS, e sem tais agentes para que houvesse uma base comparativa de desempenhos. Os resultados quando comparados permitiram diferenciações importantes a respeito das propriedades alcançadas com cada tipo de nanocompósito processado e ensaiado.

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

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

Para tornar nítidas as conclusões com as melhorias alcançadas, evidenciou-se que as nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  não funcionalizadas e funcionalizadas apresentaram uma distribuição bimodal com dimensões nanométricas que fora comprovada pela análise do MET e da difração de raios-x. Apresentaram graus de cristalinidade quase idênticos quando medidos pela técnica de difração de raios-x e pela calorimetria diferencial de varredura. Apresentaram indícios através da espectroscopia de infravermelho, da termogravimetria e da análise de fratura por MEV / EDS de que as nanocargas que passaram pelo processo de funcionalização apresentam a fase  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  com traços de VTMS ou seus elementos formadores, contudo ainda não podemos concluir que houve ligações covalentes, os indícios levantados ainda são incipientes e não permitem conclusões definitivas. A termodilatometria revelou reduções dos coeficientes de expansão térmica até maiores que 46%, valor este bastante expressivo quando comparado aos padrões de pesquisa atuais.

As propriedades mecânicas apresentaram aumentos das tensões de escoamento, reduções das deformações, aumentos dos módulos de Young, reduções das ductilidades, reduções e aumentos dos módulos de resiliência e reduções dos módulos de tenacidade conforme discussão acima e as análises das fraturas dos corpos de prova ensaiados por tração revelaram a presença das nanocargas, inclusive com a presença do VTMS e sua interação com a matriz de PEAD.

Em suma os desenvolvimentos dos produtos nanocompósitos de PEAD com nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  virgem e funcionalizadas com  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$  foram bem sucedidos e os materiais foram bem caracterizados. Tais nanocompósitos demonstraram boa capacidade de processamento e um bom rendimento termomecânico, apresentaram algumas propriedades bastante superiores ao esperado, tal fato potencializa e imprime a necessidade de um maior aprofundamento dos nanocompósitos de matrizes termoplásticas com as nanocargas de  $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

*Dedico este trabalho à Deus.*

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

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

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

*Obrigado por acreditarem em mim!*

*25 de Maio de 2013,*

*Alexandre Roberto Soares*