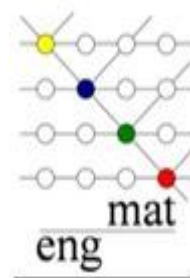




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS



Trabalho de Conclusão de Curso

Desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de Poliamida 6 e quasicristal por *Spin Coating*

Antonia Pamela de Sousa

Engenharia de Materiais/ Centro de Tecnologia

Orientador(a): **Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante**

Co-orientador: **Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros**

Departamento de Engenharia de Materiais/ Centro de Tecnologia

João Pessoa,
Setembro de 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S725d Sousa, Antonia Pamela de.

Desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de Poliamida 6 e Quasicristal por Spin Coating / Antonia Pamela de Sousa. - João Pessoa, 2019.

58 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes de Lima Cavalcante.

Coorientação: Eliton Souto de Medeiros.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Poliamida 6, Quasicristal, Spin Coating, Revestimento.
I. Cavalcante, Danielle Guedes de Lima. II. Medeiros, Eliton Souto de. III. Título.

UFPB/BC

ANTONIA PAMELA DE SOUSA

Desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de Poliamida 6 e quasicristal por Spin Coating

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante

Co-orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

João Pessoa -PB

2019

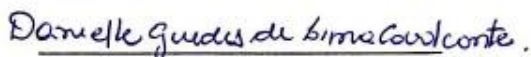
Antonia Pamela de Sousa

**Desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de
Poliamida 6 e quasicristal por *Spin Coating***

Data de defesa: 20 de setembro de 2019.

Período: 2019.1

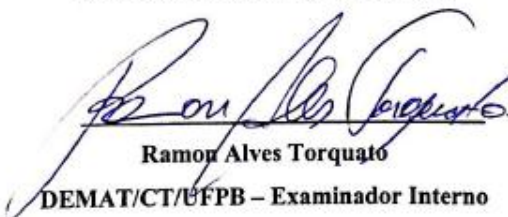
Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



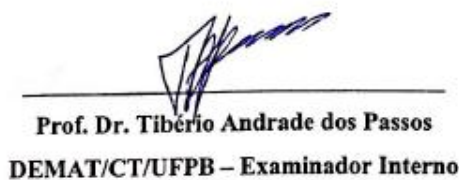
Profa. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante
DEMAT/CT/UFPB – Orientadora



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
DEMAT/CT/UFPB – Co-orientador



Ramon Alves Torquato
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno



Prof. Dr. Tiberio Andrade dos Passos
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno

*“Enquanto eu puder navegarei para o leste no Peregrino da Alvorada.
Quando ele me falhar, remarei para o leste no meu barquinho de vime.
Quando ele afundar, remarei para o leste com minhas quatro patas.
Então, quando não mais conseguir nadar, se ainda não O tiver atingido,
afundarei com meu nariz apontando para o nascer do sol.
Mas não desistirei!”*

C.S. Lewis

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus por todo amor que dedicou a mim, por jamais me deixar desistir e por ter permitido com que cada pequena coisa que eu sonhei para esse momento fosse infinitamente melhor do que eu poderia imaginar. Aos meus pais, Marcelino José de Sousa e Antônia Zita Sobrinho, que com a simplicidade de pessoas do campo, esforço, caráter, dedicação e amor incondicional me apoiaram, incentivaram-me, viveram comigo essa conquista e essa jornada, mesmo estando longe.

Às minhas irmãs, Maria Talita de Sousa, que sempre esteve comigo em todos os momentos e acreditou em mim nas situações mais difíceis e Paloma Motta, que mesmo longe sei torce por mim. A todos os meus familiares e amigos, que sempre torceram por minhas conquistas.

A todos os meus colegas de curso que assim como eu sonharam com cada pequena coisa que o curso podia nos oferecer e amam o que fazem, tomando Engenharia de Materiais não como uma opção e sim como escolha de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre está ao meu lado e me permitir viver todas as situações maravilhosas e incríveis durante a graduação, por jamais me deixar desacreditar e por permitir todas as conquistas até aqui e as demais que estão por vir.

Agradeço imensamente aos pais por terem se empenhado tanto na minha educação e da minha irmã, por todo amor, incentivo, cuidado e carinho. Por terem deixado a vida pacata da cidade do interior e se aventurado no turbilhão da vida na capital para permitir que eu e minha irmã conquistássemos o mundo (e é isso que estamos empenhadas a fazer!).

Agradeço demasiadamente a meu imã, Maria Talita de Sousa por todo amor, cumplicidade e companheirismo.

Agradeço de coração aos meus avós paternos e maternos por desde quando eu era bem pequena e mesmo sem saberem ao certo sobre o que representava o doutorado, dizerem: “A minha neta vai ser doutora “. Isso ficou como um lembrete na minha cabeça e serviu de inspiração para que eu quisesse lecionar.

As minhas sinceras gratidões aos meus primos e primas por serem incentivadores das minhas conquistas e da pessoa que sou, em especial a Anderlon Arrais, Antônio Marcos, Brenda Arrais, Jessica Fernandes e Jacilene Alencar. E mesmo estando eles tão longe sempre se fazerem presente, pois parafraseando o ditado do meu primo: “eu não poderia ter nascido em outra família e se eu tivesse nascido pediria para ser adotada, por que a família que eu tenho é boa demais e incrível”.

Agradeço também a todos os meus familiares por mesmo sem saber muito sobre o curso que escolhi para minha vida acreditaram em mim e no meu sucesso.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus amigos, que em sua grande maioria estão distantes, mas se fazem presentes e me incentivam a ser sempre melhor e a conquistar meus objetivos. Em especial gostaria de agradecer a Dayanne Fernandes, Manuella Cardoso, Rebeka Colaço, Douglas Henrique, Ewerton Fernandes, Stephanie, Tarcísio

Alencar, Danilo, Diogo Alencar, Wilker Fonseca, Jessika Amarante e Meyre. Amo vocês e sei que esse é um sentimento recíproco.

Agradeço de coração aos meus colegas e companheiros de curso, que vivenciaram comigo essa jornada e sempre torceram pelas minhas conquistas. Em especial a Matheus Ferreira, Eliandro Teles, Daniel Barreto, Vinicius Gomes e Caio Lopes pelo carinho, por acreditarem na minha capacidade quando nem eu acreditava. Amo muito vocês e vocês conquistarão o mundo, pois são pessoas maravilhosas e representam fielmente a palavra Engenheiro.

Agradeço a minhas companheiras de apartamento, Thais Liane e Claudiana Nobrega por sempre terem uma palavra de apoio, por todos os momentos alegres que vivemos e pelos inúmeros aprendizados que passamos juntas. Tenho imensa admiração, carinho, amor e respeito por vocês.

Agradeço também a todos os meus colegas de almoço e frequentadores do Centro Acadêmico. Em especial a Anderson Lima, Julia Almeida e todos os meus colegas do “grupo do almoço”, que sempre me proporcionaram dias mais alegres e discussões sobre os mais variados assuntos, que tornaram meus dias mais felizes.

Agradeço muito aos meus colegas do Karatê e todas as amizades que construir lá. Em especial Alex, Rafael, Patrícia, Renata, Sandro e ao meu Sensei, Aluísio de Paula, que sempre teve imensa admiração e compreensão com todas as escolhas e as faltas que tive nos treinos para estudar para as provas. Vocês são exemplos do que é amizade, equipe e força, “OSS”!

Agradeço do fundo do coração aos meus professores do IFPE por acreditarem na minha “vocação” para Engenharia e por serem grandes influenciadores da minha escolha e da profissional que escolhi ser. Em especial a professora Andrezza Carolina por me orientar e ser inspiração para as conquistas que quero fazer.

Agradeço infinitamente ao DEMAT, todos os meus professores da graduação por terem tornado todo o aprendizado prazeroso, por serem grandes profissionais e por cada

palavra de incentivo. Em especial a alguns professores, que marcaram minha caminhada como aluna, entre eles:

A minha orientadora, Danielle Guedes, que me deu a primeira oportunidade de me encontrar na pesquisa, de aprender, de crescer como profissional e como pessoa; por ter me incentivado a persistir quando o início do TCC não estava sendo satisfatório e por acreditar no meu potencial.

Ao meu co-orientador, Eliton Souto, que aceitou prontamente a tarefa de me coorientar, que me incentivou a persistir quando não tínhamos muitos resultados e por de algum motivo já saber que eu trabalharia com polímeros na vida, mesmo desde o início eu não sendo uma fã assídua (srsrs). Agradeço de coração por acreditar em mim e nesse trabalho.

Ao professor Tibério Passos por sempre está pronto para ajudar em todas as situações de dúvidas durante a graduação.

Ao professor Dannel Oliveira por tornar todas as Mecânicas compreensível e por nos apoiar tanto durante a criação da Caracterizze.

Ao professor Ramon Torquato por ser um incentivador e visionário das conquistas de todos os seus alunos e ter aceitado a difícil missão de ser nosso professor orientador no projeto da Caracterizze.

A professora Carina e a Coordenadora Amélia por terem sido grandes fomentadoras da Caracterizze e do curso de Engenharia de Materiais.

Agradeço demasiadamente ao projeto de extensão Laboratório Lean-UFPB, em especial a professora Lígia por sempre ser impulsionadora dos alunos e inspiração para minha identificação com a área de Gestão.

Gostaria de agradecer a Luiz Grimberg por ter estado comigo durante grande parte da graduação e ser um incentivador dessa jornada.

Agradeço a todos os fundadores da Caracterizze por terem me convidado para esse projeto e trabalhado comigo para fazê-lo criar asas.

Minha imensa gratidão a Aline Karla por ter me ajudado nos ensaios e por ter me recebido tão bem como ajudante em suas pesquisas de Mestrado.

Agradeço também a Lucas Figueiredo, por ter me ajudado tanto na produção desses filmes e por todas as dicas.

Agradeço à Amanda Leite por toda parceria e envio do polímero utilizado na pesquisa desse trabalho.

Agradeço ao Laboratório Integrado de Biomateriais, do Centro de Ciências da Saúde -UFPB por ter ajudado no ensaio de perfilometria.

E por fim, agradeço a cada pessoa que passou pela minha vida e me ajudou a ser um pouco melhor durante esses 4 anos cursando Engenharia de Materiais.

RESUMO

As poliamidas são polímeros amplamente utilizados na indústria mundial, sendo conhecidos como polímero de engenharia devido às suas propriedades como resistência térmica, durabilidade e rigidez, e suas mais variadas aplicações, desde filmes até carcaças de motor. Os materiais poliméricos estão sendo amplamente aplicados como matrizes para fabricação de compósitos devido sua fácil processabilidade, custo e leveza. Dentre esses compósitos, o uso de cargas metálico em matrizes poliméricas com objetivo de aumentar resistência mecânica e/ou conferir propriedades específicas como revestimentos especiais, vem ganhando espaço em pesquisas. Nesse contexto, o uso de ligas metálicas quasicristalinas (QC) vem sendo estudada como cargas para matrizes poliméricas. Associadas às suas características microestruturais diferenciadas estão suas propriedades de elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa energia de superfície e alta dureza. Essa soma de características associada a matrizes dúcteis torna viável uma infinidade de possibilidade para aplicações potenciais. O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de filmes de Poliamida 6 com partículas quasicristalinas (QC) via técnica de *Spin Coating*.

A produção das ligas quasicristalinas de Al-Cu-Fe foram obtidas via fundição por indução com resfriamento lento fazendo uso de alumínio reciclado, cobre e ferro como materiais precursores. As ligas foram tratadas e cominuídas via moagem de alta energia. Para fabricação dos compósitos, este pó foi diluído em uma matriz polimérica de poliamida 6, com adições de pó de 0, 1, 3 e 5% (%peso). Os revestimentos foram obtidos via técnica de *Spin Coating*. Tanto os pós quanto os revestimentos foram caracterizados microestruturalmente através de DRX, TG/DTA. Nos filmes foram realizados ensaios de perfilometria, ângulo de contato, além de análise a partir de microscopia ótica. Foi possível a fabricação de revestimentos de poliamida 6/QC. As partículas quasicristalinas ficaram dispersas na matriz polimérica, porém com o aumento de cargas quasicristalinas gerou-se alguns aglomerados. Através da análise de TG foi possível observar que com o aumento de cargas quasicristalinas houve mudanças na estabilidade térmica do compósito. Por outro lado, o acréscimo das cargas quasicristalinas não influenciaram as temperaturas de fusão cristalina da poliamida 6. Observou-se que o à medida que se aumentou a quantidade de pós quasicristalinos houve redução na rugosidade média (Ra) das amostras compósitas. Por outro lado, nas análises de molhabilidade, com água salina, os revestimentos com maior quantidade de cargas apresentaram-se mais hidrofóbicos, resultado oposto para análise do ângulo de contato com óleo.

Palavras-Chave: Poliamida 6, Quasicristal, *Spin Coating*, Revestimento.

ABSTRACT

Polyamides are polymers widely used in the industry worldwide, being known as engineering polymer due to its properties such as heat resistance, durability and stiffness, and its varied applications, from films to motor housings. Polymeric materials are being widely applied as composites matrices due to their easy processability, cost and lightness. Among these composites, the use of metallic fillers in polymeric matrices aiming to increase mechanical strength and / or confer specific properties such as special coatings has been gaining ground in research. In this context, the use of quasicrystalline metal alloys (QC) has been studied as fillers for polymeric matrices. Associated with their different microstructural characteristics are their properties of high mechanical strength, wear resistance, low coefficient of friction, low surface energy and high hardness. This sum of features associated with ductile matrices makes a plethora of possibilities feasible for potential applications. The objective of this work was the development of polyamide 6 films with quasicrystalline particles (QC) via Spin Coating technique. The production of quasicrystalline alloys of Al-Cu-Fe was obtained by slow cooling induction casting using recycled aluminum, copper and iron as precursor materials. The alloys were treated and comminuted via high energy milling. For the manufacture of the composites, this powder was diluted in a polyamide 6 polymer matrix with powder additions of 0, 1, 3 and 5% (wt.%). The coatings were obtained via Spin Coating technique. Both powders and coatings were microstructurally characterized by XRD, TG / DTA. In the films, profilometry, contact angle tests and optical microscopy analysis were performed. It was possible to manufacture 6 / QC polyamide coatings. The quasicrystalline particles were dispersed in the polymeric matrix, but with the increase of quasicrystalline charges some clusters were generated. Through TG analysis it was possible to observe that with the increase of quasicrystalline loads there were changes in the thermal stability of the composite. On the other hand, the increase of quasicrystalline fillers did not influence the crystalline melting temperatures of polyamide 6. It was observed that as the quasicrystalline powders increased, there was a reduction in the average roughness (Ra) of the composite samples. On the other hand, in the wettability analyzes with saline water, the coatings with the largest amount of loads were more hydrophobic, the opposite result for oil contact angle analysis.

Keywords: Polyamide 6, Quasicrystal, *Spin Coating*, Coating.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Objetivos	21
1.1.1. Objetivo Geral	21
1.1.2. Objetivos Específicos	21

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1. Poliamidas	22
2.2. Materiais Quasicristalinos	23
2.3. Estudo da Arte: Compósitos Poliméricos/QC	24
2.4. <i>Spin Coating</i>	27

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. Materiais	30
3.2. Método	31
3.2.1. Fabricação da Liga quasicristalina AlCuFe	31
3.2.2. Tratamento térmico da liga quasicristalina AlCuFe	32
3.2.3. Moagem das carrapetas de liga quasicristalina AlCuFe	32
3.2.4. Caracterização do pó das ligas quasicristalina	33
3.2.4.1. Difração de Raio X (DRX)	33
3.2.4.2. Granulometria a laser	33
3.2.5. Fabricação dos filmes de Compósito de Poliamida 6/ QC	33
3.2.6. Caracterização dos filmes compósitos de Poliamida 6/QC	36
3.2.6.1. Análise termogravimétrica (TG)	36
3.2.6.2. Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	36
3.2.6.3. Perfilometria	37

3.2.6.4. Molhabilidade	37
3.2.6.5. Microscopia ótica	38

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO	39
4.1.1. Difratoograma de Raio X do pó quasicristalino	39
4.1.2. Análise Granulométrica	40
4.2. COMPÓSITO POLIAMIDA 6/QC	41
4.3. CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6/ QC.....	42
4.3.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)	42
4.3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
4.3.1.3. Rugosidade média (Ra)	45
4.3.1.4. Molhabilidade	47
4.3.1.5. Microscopia ótica	50

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES	52
---------------------	----

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS	53
----------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da poliamida 6.....	23
Figura 2. Estruturas dos quasicristais formada por poliedros (a) icosaedral e (b) dodecagonal.....	24
Figura 3. Representação da matriz e do reforço em materiais compósitos.....	25
Figura 4. Representação dos ângulos de contato.....	26
Figura 5. Técnica de <i>Spin Coating</i> , (a) substrato e equipamento em rotação, (b) deposição da solução no substrato, (c) espalhamento da solução pelo substrato e (d) formação do filme....	28
Figura 6. Fluxograma das etapas do trabalho	29
Figura 7. Amostras das ligas quasicristalina após fusão.....	31
Figura 8. Solução da Poliamida 6.....	34
Figura 9. Solução Poliamida 6/QC.....	35
Figura 10. Equipamento de <i>Spin Coating</i> utilizado na fabricação dos filmes.....	36
Figura 11. Software utilizado para análise de ângulo de contato.....	38
Figura 12. DRX do pó quasicristalino antes do tratamento térmico	39
Figura 13. DRX do pó quasicristalino após tratamento térmico.....	40
Figura 14. Distribuição de partículas do pó quasicristalino.....	41
Figura 15. Filmes compósitos de poliamida 6/QC.....	41
Figura 16. Analise termogravimétrica (TG) das amostras de compósitos 6/QC em diferentes formulações.....	42
Figura 17. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de poliamida 6 e seus respectivos compósitos. (a) poliamida pura, (b) 1(0,05g QC), (c) 3(0,15g de QC) e (d) 5(0,25g QC).....	44
Figura 18. Gráfico da rugosidade média (Ra) das amostras de poliamida 6 pura e dos compósitos com 1(0,05g QC), 3(0,15g de QC) e 5(0,25g QC)	45
Figura 19. Imagens de rugosidade, (a) poliamida 6 pura, (b) 1 (0,05g QC), (c) 3 (0,15g de QC) e (d) 5 (0,25g QC).....	46
Figura 20. Gráfico de ângulo de contato formado pela gota de água destilada nas amostras de poliamida puro, 1(0,05g QC), 3 (0,15g de QC) e 5 (0,25g QC)	47
Figura 21. Gráfico representando o ângulo de contato formado pelo óleo na superfície das amostras com diferentes teores de cargas quasicristalinas.....	49
Figura 22. Microscopia ótica das amostras (a) Poliamida 6 pura, 1 (0,05g QC), 3 (0,15g de QC) e 5 (0,25g QC).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações técnicas da Poliamida 6.....	30
Tabela 2. Peso dos elementos precursores da liga quasicristalina.....	31
Tabela 3. Parâmetros utilizados na moagem	32
Tabela 4. Formulação QC/ solução de Poliamida 6	34
Tabela 5. Análise de temperatura de degradação. temperatura de degradação inicial (Ti), degradação máxima (T máx.) e temperatura de degradação final (Tf) para todas amostras.....	43
Tabela 6. Parâmetros de Fusão das amostras de poliamida 6 e compósitos 1, 3 e 5 com de cargas quasicristalinas.....	45
Tabela 7. Análise de Rugosidade da Poliamida 6 puro e dos compósitos com 1, 3 e 5 com cargas quasicristalinas.....	46
Tabela 8. Valores dos ângulos de contato formado pela gota de água destilada na superfície das amostras com diferentes quantidades de cargas quasicristalinas, nos tempos de 0 e 45s.....	48
Tabela 9. Valores dos ângulos de contato formados pela gota de óleo na superfície das amostras com diferentes quantidades de cargas quasicristalinas, para os tempos de 0 e 45 segundos.....	49

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Uma das contribuições da engenharia foi o desenvolvimento e melhoramento dos polímeros para substituição de outros materiais de uso já consagrados, porém com custo mais elevado e/ou mais densos e/ou produzidos a partir de matérias-primas escassas. O uso dos materiais poliméricos isoladamente, porém, não foram suficientes para suprir todas as necessidades dos avanços tecnológicos da atualidade. Mesmo apresentando boas características e alguns polímeros apresentando boas propriedades térmicas, mecânicas e tribológicas essas não eram eficientes para utilizações em aplicações mais complexas (BISCAINHO, 2017). Com isso se faz necessário o desenvolvimento de materiais com combinações dos materiais habitualmente utilizados como materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos, que se adeque as necessidades requeridas e que permita uma combinação de propriedades, os chamados materiais compósitos.

Dentre os materiais compósitos que estão em crescente desenvolvimento de aplicações é possível mencionar os polímeros com cargas metálicos ou cerâmicos (SILVA, 2018). Os materiais poliméricos são aplicados, na maioria das vezes, como matriz devido suas propriedades e condições de fabricação (FIGUEIREDO, 2013). Um dos polímeros mais utilizados na indústria mundial, são as poliamidas ou nylon, como é chamado popularmente, suas aplicações são as mais variadas, desde filmes até carcaças de motor, devido suas excelentes características de resistência térmica, durabilidade, rigidez, entre outras, que as tornam um polímero de engenharia versátil (MARCOS, 2012).

O estudo de cargas no desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica tem sido crescente, seja com o intuito de redução de custos ou melhoria de suas propriedades (FIGUEIREDO, 2013). Há uma classe de materiais, as ligas quasicristalinas (QC), que apresentam boas características superficiais com baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito e elevada dureza, resistência ao desgaste, e vem sendo pesquisada de maneira a substituir cargas de materiais cerâmica ou metálicos em matrizes poliméricas (SILVA, 2018; BARROS, 2015). Os quasicristais (QC) são materiais que se diferem das estruturas cristalinas por não apresentarem ordem periódica na repetição quase infinita, não apresentarem uma periodicidade de translação e ser compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais,

decagonais ou dodecaedrais, estruturas incomuns para as classes de materiais cristalinos mais conhecidos (CARACELLI, 2011).

Mesmo apresentando diversas propriedades diferenciadas, como mencionadas anteriormente, as ligas quasicristalinas apresentam fragilidade, devido sua ausência de sistemas de deslizamento à temperatura ambiente, restringindo seu uso isolado para aplicações que requerem grandes solicitações mecânicas, entretanto suas propriedades são bem aproveitadas quando utilizadas nas aplicações como reforços de matrizes dúcteis (CAVALCANTE, 2011).

Mesmo com o grande progresso na Ciência de Engenharia de materiais, ainda há desafios, no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados, como por exemplo, materiais de alta resistência e baixa massa específica e, ainda, materiais que suportem elevadas temperaturas. Apesar de todos os avanços, ainda há a necessidade de fazer uso dos recursos já existentes de forma mais eficaz e inovadora e os materiais tem um papel significativo nesse avanço (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2017).

É possível perceber o importante estudo no desenvolvimento de novos materiais e na utilização de materiais já existentes de forma inovadora. Alguns estudos demonstram a viabilidade na utilização de cargas quasicristalinas (QC) para fabricação de compósitos com matrizes poliméricas com variados tipos de polímeros, dentre eles a epóxi, o PTFE, o polietileno de ultra alto peso molecular, entre outros, no entanto pouco se sabe a respeito da interação entre as poliamidas e as cargas quasicristalinas, mesmo ambos materiais apresentando características interessantes para desenvolvimento tecnológicos e diversas aplicações potenciais. Dessa forma, é possível perceber a importância da fabricação de compósitos poliamida 6/QC para estudo de suas interações e propriedades finais do produto.

Para este trabalho foram desenvolvidos compósitos de poliamida 6 com adição de pós de ligas metálicas quasicristalinas de Al-Cu-Fe. Os pós de segunda fase foram adicionados e diluídos na matriz polimérica com frações mássicas crescentes, de modo a observar a evolução microestrutural bem como avaliar as características superficiais dos compósitos. A técnica de *spin coating* foi utilizada para a produção destes filmes compósitos. Observou-se uma diminuição na rugosidade à medida que os pós foram adicionados, e uma tendência a hidrofobicidade em água salina. Por outro lado, os compósitos com maior proporção de pós quasicristalinos apresentaram uma tendência a uma maior lubrificidade em óleo.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em desenvolver filmes compósitos com matriz polimérica de Poliamida 6 e quasicristal (QC) via técnica de *Spin Coating* e avaliação de suas interações e características superficiais.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Produção das ligas quasicristalinas (QC);
- Caracterização microestrutura dos pós quasicristalinos (QC);
- Caracterização pó polimérico;
- Preparação filmes do compósito por *Spin Coating*;
- Avaliação da rugosidade e ângulo de contato em função do teor de QC;
- Análise da morfologia dos filmes através de microscopia óptica

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Poliamidas

Os materiais poliméricos estão se destacando nos variados campos, desde instrumentos musicais, peças, arquiteturas, até equipamentos médicos, sendo também bastante aplicado como matriz, em materiais compósitos, devido suas propriedades e condições de fabricação (LEVY NETO e PARDINI 2018; FIGUEIREDO, 2013). Dentre esses polímeros, pode se destacar na indústria mundial, as poliamidas ou nylon, como é chamado popularmente, suas aplicações são as mais variadas, desde filmes até carcaças de motor, isso se deve a suas excelentes características de resistência térmica, durabilidade, rigidez e resistência a impacto, tornando-a um polímero de engenharia versátil, sendo seu consumo, na produção de peças no Brasil, de 24000 toneladas / ano (MARCOS, 2012).

O desenvolvimento de poliamidas se iniciou em 1935 pela DuPont, sendo amplamente sintetizada e difundida em 1950 (FACTORI, 2009; ARAÚJO, 2002)

As poliamidas são materiais poliméricos termoplásticos, que apresentam em sua composição a repetição do grupo amida (-CONH-), intercalado pelo grupo (-CH₂-) ao longo de sua cadeia (QUEVEDO, 2018; ARAÚJO, 2002). Ligações do tipo pontes de hidrogênio entre as carbonilas e o hidrogênio da amida proporcionam uma de suas excelentes propriedades, que é a resistência mecânica (CANEVAROLO JR, 2010). Há uma variedade na composição de poliamidas, que se diferenciam pela quantidade de carbono em sua molécula, permitindo suas características específicas. As poliamidas mais comuns são a poliamida 6 e a poliamida 6,6(MARCOS, 2012).

A poliamida 6, é constituída por 6 carbonos dispostos ao longo de sua cadeia, Fig.1, e é produzido a partir de polimerização da Caprolactama (PIRAMIDAL, 2018; LEITE, 2011). Essa poliamida apresenta temperatura de fusão acima de 200°C, boa resistência mecânica e boa tenacidade em baixas temperaturas, boa resistência química, elevada resistência a abrasão e ao desgaste, além de baixa densidade e custo reduzido, tornando-as um

material excelente para diversas aplicações na engenharia. Podendo ser empregada em engrenagens, roletes de correia, guias, mangueiras, entre outras aplicações (LEITE, 2011; ARAÚJO, 2002; PLASTFERA, 2019).

Náilon 6 ou Poliamida 6

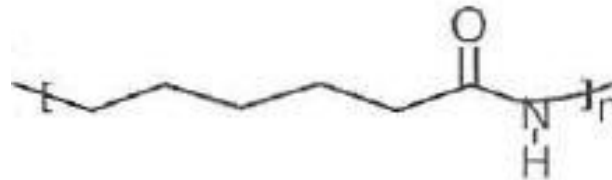


Figura 1- Estrutura da poliamida 6.

2.2. Materiais Quasicristalinos

Foi na década de 80 que se descobriu uma nova classe de materiais, as chamadas ligas quasicrísticas ou quasicristais. Durante seus trabalhos, o Professor–Pesquisador Dan Shechtman se depara com uma simetria de difração de ordem 5, iniciando nesse momento a descoberta surpreendente que renderia o prêmio Nobel em 2011 (BARROSO, 2009; GRATIAS, 2012).

Os cristais são caracterizados pela presença de átomos em um arranjo atômico periódico, ou seja, há na sua estrutura um padrão tridimensional que se repete em uma ordem de longo alcance. Já os quasicristais não apresentam uma ordem de repetição a longo alcance (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2017; FIGUEIREDO, 2013).

Os quasicristais apresentam uma unidade repetitiva, uma ordenação de crescimento, porém não apresentam periodicidade ao longo de grandes distâncias atômicas, de modo que sua estrutura preenche o espaço, entretanto não tem um padrão de repetição e apresentam por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais, Fig. 2. (MARTINS et al, 2016; BARROSO, 2009).

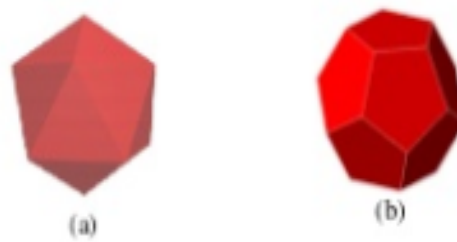


Figura 2- Estruturas dos quasicristais formada por poliedros (a) icosaedral e (b) dodecagonal.

Foi na Rússia que se encontrou a primeira liga quasicristalina de composição Al-Cu-Fe e atualmente várias ligas de quasicristais são pesquisadas e desenvolvidas, principalmente as de composição de alumínio devido a facilidade de se encontrar seus elementos precursores, facilidade de processamento e não toxicidade (MARTINS et al, 2016).

Os quasicristais podem ser fabricados através de técnicas de solidificação rápida ou lenta, deposição a vapor, desvitrificação de uma fase amorfa, entre outros métodos (INOUE, 2008)

Essas ligas quasicristalinas apresentam elevada dureza, alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito. Além dessas propriedades, apresentam baixa condutividade elétrica e térmica e ainda são resistentes a corrosão. Apesar de serem materiais com elevada dureza são materiais frágeis, característica essa atrelada sua estrutura atômica não periódica (GRATLAS, 2017; INOUE, 2008).

Devido suas características, as aplicações para esses materiais são limitadas, apresentando destaque seu uso para revestimentos resistentes ao desgaste e revestimento para frigideiras, entretanto os quasicristais tem atraído muita atenção de pesquisadores para ser utilizado como reforço de matrizes dúcteis, permitindo assim uma exploração e desempenho de suas melhores propriedades (CAVALCANTE, 2011; INOUE, 2008) .

2.3. Estado da Arte: Compósitos poliméricos/QC

Com os avanços tecnológicos, os estudos e desenvolvimento de novos materiais se fizeram necessários para suprir as carências da atualidade e atenderem a aplicações cada vez mais complexas, que requeressem melhores propriedades mecânicas, desgaste, além de

custos menores e facilidade de processamento, culminando com o desenvolvimento de uma classe materiais chamada de materiais compósitos (BISCAINHO, 2017; BARROS, 2015 e MOREIRA, 2008).

Essa classe de materiais compósitos pode ser definida como a mistura de dois ou mais materiais, que apresentem categorias distintas ou ainda de fases distintas de um mesmo material, que possuam propriedades diferentes e quando combinadas proporcionem propriedades superiores, melhoradas ou não existente nos materiais ou fases progenitores (CALLISTER, 2017; MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

Os materiais compósitos são compostos por uma matriz e uma fase dispersa ou reforço, conforme visto na Fig. 3. A matriz representa a fase continua, que envolve a fase dispersa, conferindo estrutura e preenchendo os espaços vazios que ficam entre os reforços ou fase dispersa, além disso também transfere os esforços para a fase dispersa. A fase dispersa ou reforço, que confere força, rigidez e resistência ao material (LEVY NETO e PARDINI 2018; VENTURA 2009; MOREIRA, 2008 e PAOLI, 2008).

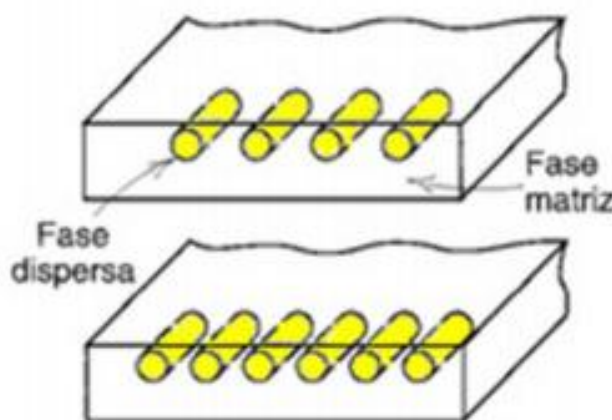


Figura 3- Representação da matriz e do reforço em materiais compósitos.

O fato de não haver uma dissolução entre os componentes, matriz/reforço, permite que existência de uma região intermediária entre eles. Essa região intermediária entre a matriz e o reforço é conhecida como interface e é um dos fatores de extrema importância quando se deseja obter boas propriedades mecânicas nos compósitos, de modo que uma baixa adesão interfacial entre os componentes provoca redução nas propriedades do compósito e consequentemente redução de sua vida útil (ALMEIDA, 2012; SMITH, 2012). Nos materiais compósitos, cada sistema gerando matriz/reforço vai apresentar características especificar em sua interface, de modo que a força ou energia gerada nessa região é resultado direto das forças

intermoleculares existentes entre seus componentes. Para medir as alterações superficiais desses materiais faz-se uso das caracterizações de ângulo de contato, que é influenciado diretamente pela rugosidade, energia livre da superfície e forças de adesão (LEVY NETO e PARDINI 2018).

A molhabilidade é uma caracterização em que se analisa a facilidade ou não do sólido de ser molhado por um fluido, através da medição do ângulo de contato. E dependendo da interação e interface sólido/líquido o ângulo de contato (θ) formado pela gota do líquido no sólido pode ser $\theta > 90^\circ$, $\theta = 90^\circ$ ou $\theta < 90^\circ$, Fig. 4, de modo que ângulos de contato grandes ($\theta > 90^\circ$) representa baixa molhabilidade, uma superfície superhidrofóbica e ângulos de contato pequenos ($\theta < 90^\circ$) representam elevada molhabilidade (BARROS, 2015).

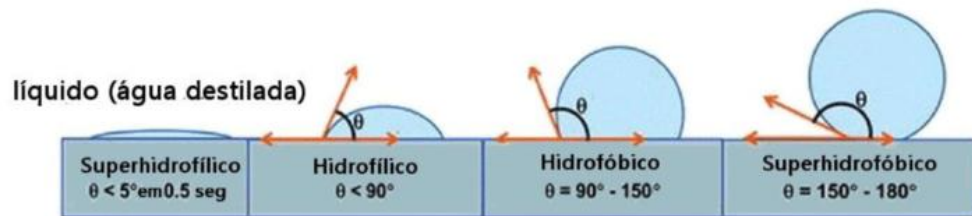


Figura 4- Representação dos ângulos de contato.

Há uma gama de combinações de materiais compósitos com as mais variadas aplicações possíveis indo desde a indústrias aeronáuticas, aviação e indústria automobilística até artigos esportivos (CALLISTER, 2017).

Os materiais compósitos mais comumente estudado e usados nas mais variadas aplicações são constituídos de matrizes poliméricas reforçadas com pós metálicos ou cerâmicos e atualmente tem sido estudado a viabilidade da utilização de cargas quasicristalinas, em função de suas propriedades, facilidade no processo e custo. (SILVA, 2018; CALLISTER, 2017).

Algumas teses e artigos tem utilizado resinas termoplásticas como epóxi em que são incorporadas cargas quasicristalinas visando avaliar suas propriedades superficiais e tribológicas. Os autores concluem que é possível aumentar dureza, proporcionar uma boa interface resina/QC e ainda manter as propriedades superficiais (BARROS *et al*, 2018 e BARROS, (2015). Segundo ALTIDIS *et. al* (2011), a resina epóxi juntamente com as cargas quasicristalinas são utilizadas com o intuito de melhorar propriedades adesivas, de modo que em seu trabalho mostra a influência do percentual de cargas quasicristalinas na aderência do compósito em superfícies metálicas.

Há também estudos sobre compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular com partículas quasicristalinas como aplicação para prótese acetabulária, em que os autores, ANDERSON *et. al* (2002) mostram uma boa avaliação tribológica para o compósito em comparação ao polímero puro.

A incorporação de cargas quasicristalinas no polietileno de ultra alto peso molecular é estudada em tese para avaliação da influência das cargas quasicristalinas no desempenho térmico e mecânico do compósito. E o autor FIGUEIREDO (2013) conclui que há melhoria na estabilidade térmica do compósito com o aumento de cargas quasicristalinas e são melhoradas propriedades mecânicas de tração.

Há ainda, estudo sobre as propriedades tribológicas e mecânicas de compósitos de PTFE/ QC em que a autora mostra que os compósitos apresentaram melhor resistência ao desgaste, aumento de dureza e boas propriedades superficiais em comparação ao polímero puro (SILVA, 2018).

Dessa forma, é possível perceber o crescente estudo a respeito da utilização de quasicristal como cargas nos mais variados polímeros.

2.4. *Spin Coating*

A técnica de *Spin Coating* é muito utilizada para fabricação de filmes poliméricos, conferindo a esses materiais uma espessura uniforme. Essa técnica também possibilita a fabricação de diversos materiais, dentre eles dispositivos eletrônicos como transdutores e células solares, assim como também pode ser utilizada para materiais compósitos de filmes polímeros com cargas metálicas ou cerâmicas (SANTOS, 2015e OLIVEIRA et al, 2012).

Spin Coating ou deposição por centrifugação é uma técnica que consiste em depositar um material em solução no centro de um substrato que estará em alta rotação. A aceleração possibilitará o espalhamento da solução por todo o substrato e a remoção do solvente, formando assim uma película, visto na Fig. 5. Vários parâmetros definirão a espessura do filme e suas propriedades, sendo os principais a velocidade de rotação, viscosidade da solução e taxa de secagem ou evaporação (NGUYEN, 2012 e OLIVEIRA et al, 2012).

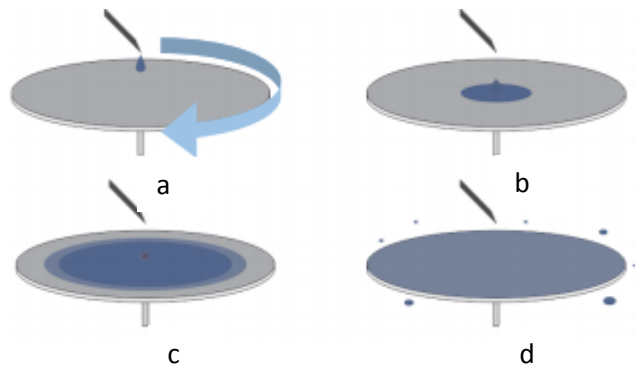


Figura 5- Técnica de *Spin Coating*, (a) substrato e equipamento em rotação, (b) deposição da solução no substrato, (c) espalhamento da solução pelo substrato e (d) formação do filme.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Fig.6 representa as etapas da metodologia utilizada para esse trabalho.

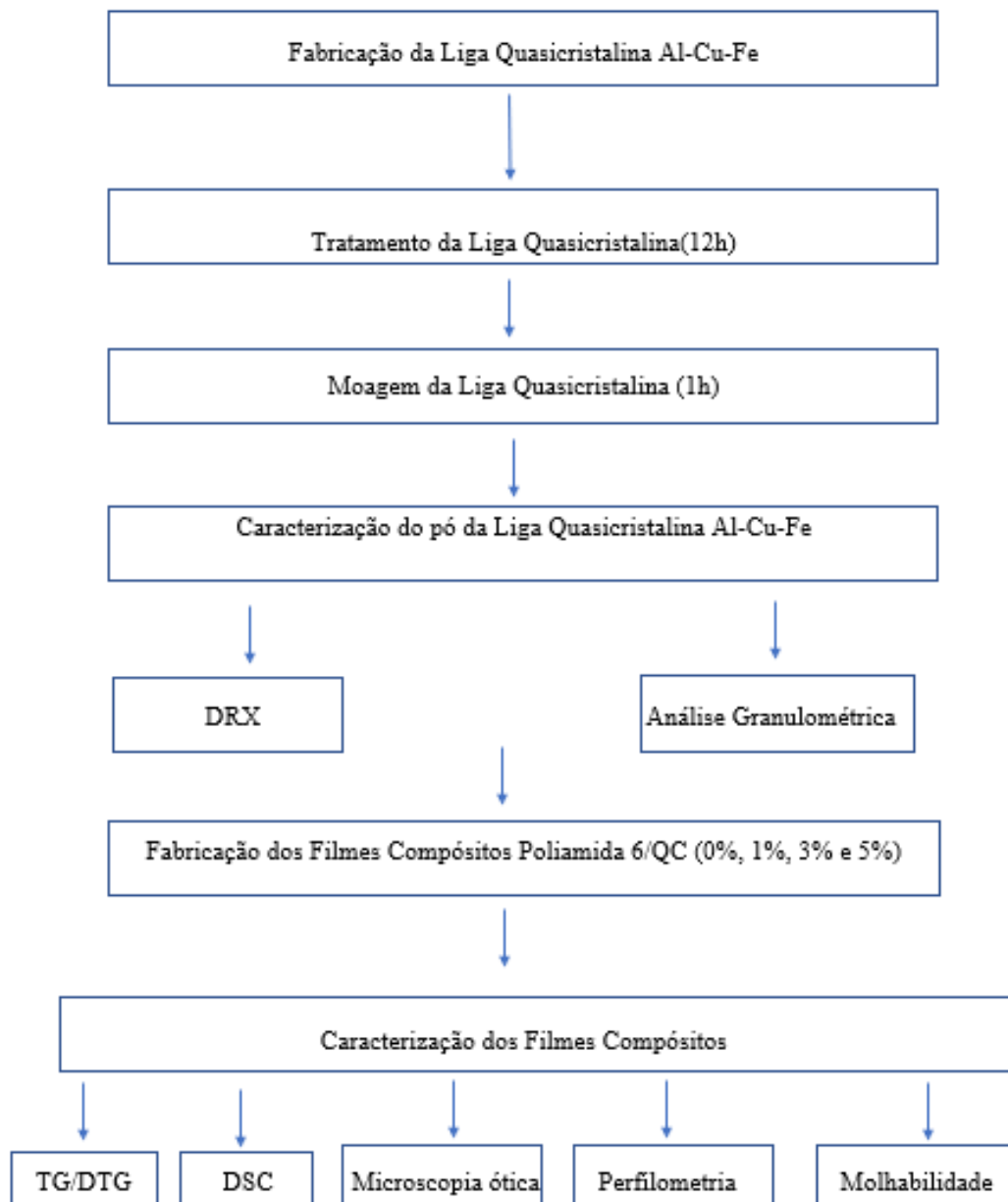


Figura 6- Fluxograma das etapas do trabalho.

3.1. Materiais

Poliamida 6, que foi cedida pela Professora Amanda Leite da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O pó foi solubilizado em Ácido Fórmico para formar a solução com a poliamida 6. Na Tab. 1 estão algumas informações técnicas da Poliamida 6.

Tabela 1- Informações técnicas da Poliamida 6

PROPRIEDADES FÍSICAS	UNIDADES	MÉTODO NA	VALORES TÍPICOS
DENSIDADE	g/ cm ³	1183	1,13
NÚMERO DE VISCOSIDADE	ml/ g	307	140 – 160
ABSORÇÃO DE UMIDADE (EQUILÍBRIO)	%	-	2 – 4
CONTRAÇÃO APÓS MOLDAGEM	%	-	0,5 – 0,65
PROCESSAMENTO	UNIDADES	MÉTODO NA	VALORES TÍPICOS
TEMPERATURA/ TEMPO DE ESTUFAGEM	° C/ Hs	-	80 – 100/ 2 – 6
TEMPERATURA DE INJEÇÃO	° C	-	220 – 260
TEMPERATURA DE MOLDE	° C	-	60 – 80
HIDRATAÇÃO	° C/ Hs	-	60 – 100/ 4 – 6

Os pós de ligas quasicristalina com composição nominal Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3} (QC), que foram produzidos no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2. Método

3.2.1. Fabricação da Liga quasicristalina AlCuFe

Para produção da liga quasicristalina foram utilizados alumínio reciclado, ferro e cobre, cedidos pelo LSR- UFPB, como materiais precursores. A quantidade dos componentes, conforme Tab. 2, foram pesadas e direcionadas ao cadinho de cobre do forno de indução do laboratório LSR-UFPB, para produção de carrapetas com 10g, Fig. 7. Foi realizado duas lavagens no forno utilizado uma atmosfera de gás argônio antes da fusão da liga com o propósito de evitar contaminantes na liga. E em seguida as carrapetas foram levadas para realização do DRX para análise de fase quasicristalina.

Tabela 2- Peso dos elementos precursores da liga quasicristalina.

Elemento	Quantidade (g)
Alumínio Reciclado (Alr)	4,210837
Ferro (Fe)	1,72349
Cobre (Cu)	4,065672
Total	10



Figura 7- Amostras das ligas quasicristalina após fusão

3.2.2. Tratamento térmico da liga quasicristalina Al-Cu-Fe

Durante o processamento há formação da fase quasicristalina e de fase cristalina, ou seja, há uma heterogeneidade na liga produzida, típica do processo de solidificação utilizado, sendo necessário a realização do tratamento térmico para homogeneizar a fase quasicristalina na liga (BARROS, 2015).

As carrapetas da liga quasicristalina de Al-Cu-Fe foram tratadas termicamente por 12h, com temperatura de 750 °C, no forno Radiante NA8000 (ANALOGICA INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE). Foi utilizada atmosfera de argônio no tratamento térmico, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

3.2.3. Moagem da liga quasicristalina AlCuFe

As amostras de liga quasicristalinas foram cominuídas no moinho de bolas (FRITSCH), para obter-se o pó da liga quasicristalina e os parâmetros utilizados na moagem são apresentados na Tab. 3.

Tabela 3- Parâmetros utilizados na moagem.

Velocidade (rpm/min)	Massa da liga quasicristalina (g)	Tempo (min)
150	24,6106	30
200	24,6106	30

Durante a realização da moagem com baixa rotação (150rpm) observou-se formação de partículas mais grosseiras, desta maneira, foi necessário aumentar a rotação para melhor refino do pó.

3.2.4. Caracterização do pó da liga quasicristalina

3.2.4.1. Difração de Raio X (DRX)

A difração de raio X é utilizada com intuito de observar a evolução da fase quasicristalina, sendo realizada nas amostras moídas após a realização do tratamento térmico.

O Equipamento utilizado foi o Difratorômetro D5000 da SIEMENS, cujos parâmetros empregados para análise foram: ângulo de 2θ variando de 20° até 100° , passo de $0,01^\circ$, radiação $K\alpha$ de $1,5406\text{ \AA}$, com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

3.2.4.2. Análise Granulométrica a laser

A análise granulométrica foi realizada com intuito de avaliar o tamanho médio das partículas após a moagem, sendo utilizando o equipamento CILAS DB1 e uma faixa de $0,10\text{ }\mu\text{m}$ à $500\text{ }\mu\text{m}$ / 100 classes.

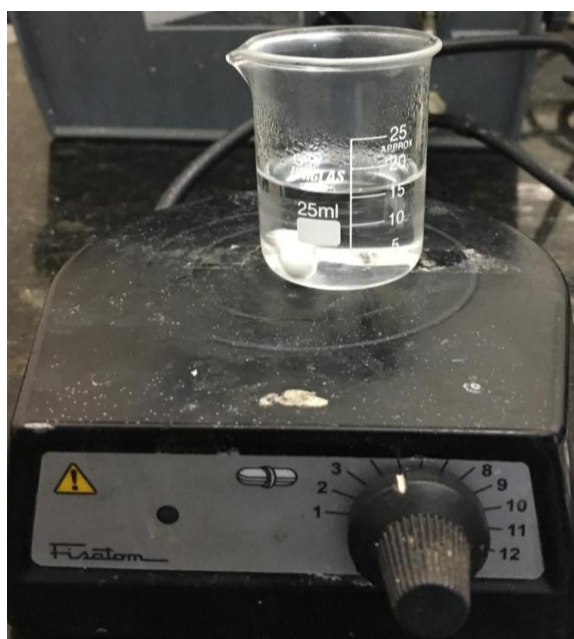
3.2.5. Fabricação dos filmes de Compósito de Poliamida 6/ QC

Para a fabricação dos filmes compósitos foram utilizados de 15 ml de ácido fórmico para solubilizar 2g da poliamida 6, esses valores foram baseados em testes de experimentais de proporções que melhor se adequavam em um tempo considerável de solubilização. Foram formuladas 4 amostras, em duplicata, para cada formulação, no total 8 amostras. As amostras de filme foram realizadas com 5 ml de solução, valor selecionado com base em experimentos anteriores de 2 ml e 3 ml, que geravam filmes menos espessos dificultando um pouco a remoção do substrato. A formulação percentual e em massa de quasicristal / solução de Poliamida 6, conforme Tab. 4.

Tabela 4- Formulação QC/ solução de Poliamida 6.

SOLUÇÃO DE POLIAMIDA 6 (ml)	AMOSTRAS	MASSA DE QC (g)
5	0	0
5	1	0,05
5	3	0,15
5	5	0,25

Os 15 ml de ácido fórmico foram depositados em béquer em seguida foi acrescentado 2 g da poliamida 6, previamente pesada, esses materiais foram agitados utilizando um agitador magnético da marca FISATOM, do Laboratório Multiusuário de Materiais e Biosistemas (LAMAB-UFPB) conforme Fig. 8, por 2h, sendo assim realizada a solubilização da poliamida.

**Figura 8-** Solução da Poliamida 6.

Em seguida, 5ml da solução foi transferida para outro béquer em que foi acrescentado as cargas quasicristalinas (QC), antecipadamente pesados, para cada amostra, conforme a formulação da Tab.4.

Após o acréscimo de quasicristal (QC) a solução de cada amostra foi agitada em um agitador magnético, Fig. 9, por 15min.

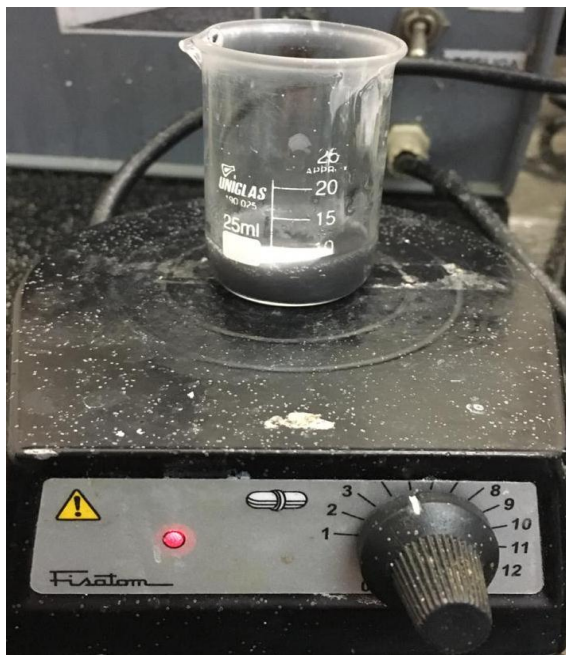


Figura 9- Solução Poliamida 6/QC.

Posteriormente, foi utilizado o equipamento de *Spin Coating* do LAMAB- UFPB para fabricação dos filmes, conforme Fig. 10, cujos parâmetros foram: rotação de 1200 rpm e tempo de espera para retirada completa do solvente entre 1-1,5 min. Utilizou-se uma micropipeta automática para depositar a solução no substrato do equipamento de *Spin Coating*.

100µl da solução de Poliamida 6/ QC é retirada do béquer na pipeta e será posicionada no centro do substrato do equipamento de *Spin Coating*. À medida que o substrato rotaciona o material vai sendo depositado lentamente até os 5ml da solução seja completamente depositado sobre o substrato. Após o tempo espera para retirada do solvente o filme está formado e é removido do substrato.



Figura 10- Equipamento de *Spin Coating* utilizado na fabricação dos filmes.

3.2.6. Caracterização dos filmes compósitos de Poliamida 6/QC

3.2.6.1. Análise termogravimétrica (TG)

Análise de termogravimétrica (TG) foi realizada no LSR-UFPB. Utilizou-se o equipamento DTG 60H- SHIMADZU.

As amostras ensaiadas tinham massas entre 5,1941-2,1903 mg. A atmosfera utilizada foi Nitrogênio, com uma taxa de 50ml/min. E temperatura variou de 30°C até 900°C, com uma taxa de 10°C/. O equipamento é conectado a um computador, que permite salvar os dados. Em seguida foi utilizado o programa Origin Pro para plotar os gráficos.

3.2.6.2. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calor exploratória foi realizada no LAMAB-UFPB. Os parâmetros utilizados foram: temperatura variando da temperatura ambiente até 250 °C, taxa de aquecimento de 10°C / min e atmosfera controlada de Nitrogênio. Utilizou-se o equipamento DSC 60 Plus. O equipamento é conectado a um computador, que permite salvar os dados. Em seguida foi utilizado o programa Origin Pro para plotar os gráficos.

3.2.6.3. Perfilometria

A análise de perfilometria foi realizada no Laboratório Integrado de Biomateriais, do Centro de Ciências da Saúde -UFPB. Utilizou-se o equipamento óptico sem contato (CCI MP, Taylor Hobson, Inglaterra), da marca AMETEK. Conectado a uma unidade computadorizada que permite a obtenção dos dados.

A análise de perfilometria foi utilizada com o intuito de observar características superficiais de rugosidade das amostras.

As amostras foram posicionadas em uma placa de vidro e o leitor óptico percorreu 5 pontos diferentes e equidistantes da amostra para realização da análise.

3.2.6.4. Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado LSR-UFPB. O equipamento utilizado para realização do ensaio consiste em: uma micropipeta automática, luz fixa e um suporte para amostra e uma câmera de 13 MP.

Utilizou-se dois fluidos, com gotas de 0,50 μm , sendo esses fluidos a água destilada e o óleo sintético MOBIL SUPER (API SN 5W-40). Foram realizadas três medidas em cada amostra com os diferentes fluidos utilizados e em diferentes regiões, em uma temperatura controlada de 22°C.

As amostras foram ensaiadas para analisar o efeito da adição do QC na molhabilidade.

Para as medições dos ângulos de contato é utilizado o software Surftens, em que são realizadas 5 medidas em 7 pontos da gota, conforme Fig. 11.

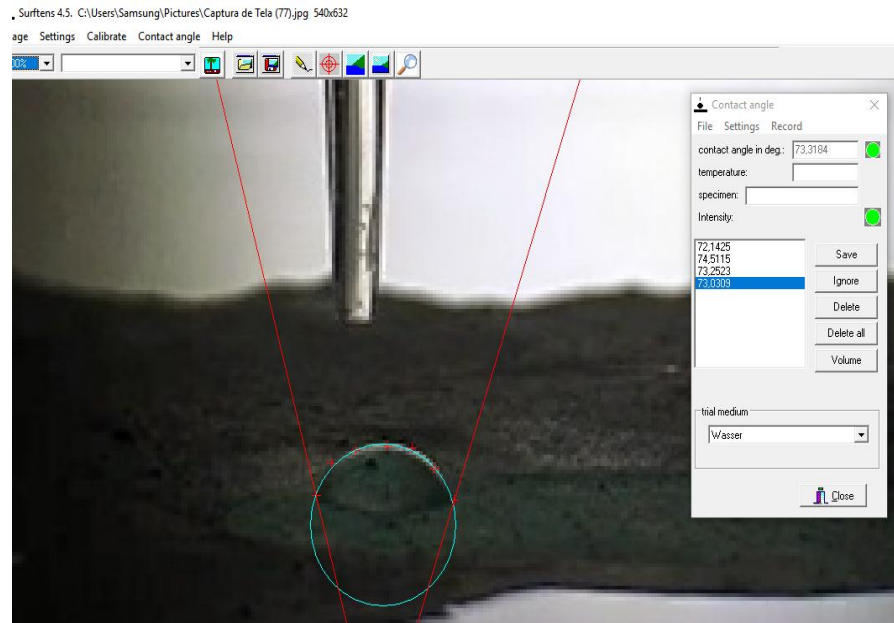


Figura 11- Software utilizado para análise de ângulo de contato

3.2.6.5. Microscopia ótica

A análise de Microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR). O intuito da análise é proporcionar a visualização da morfologia dos revestimentos compósitos.

Utilizou-se o equipamento da marca COLOR VIEW. As amostras foram posicionadas em uma placa e alocada próximo as lentes do microscópio.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO

4.1.1. Difratoograma de Raio X do pó quasicristalino

É possível observar a análise de DRX da amostra antes do tratamento térmico na Fig. 12 e após o tratamento térmico na Fig. 13.

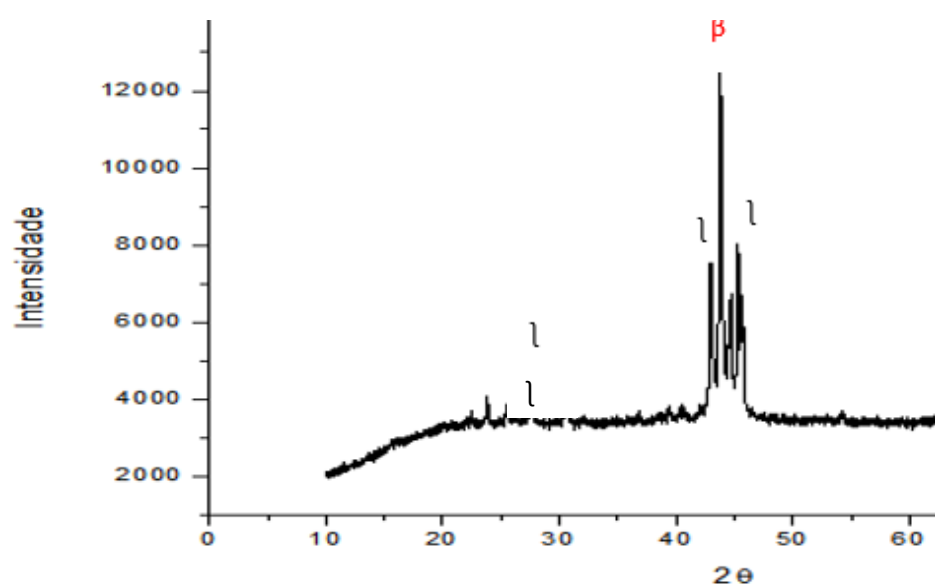


Figura 12- DRX do pó quasicristalino antes do tratamento térmico.

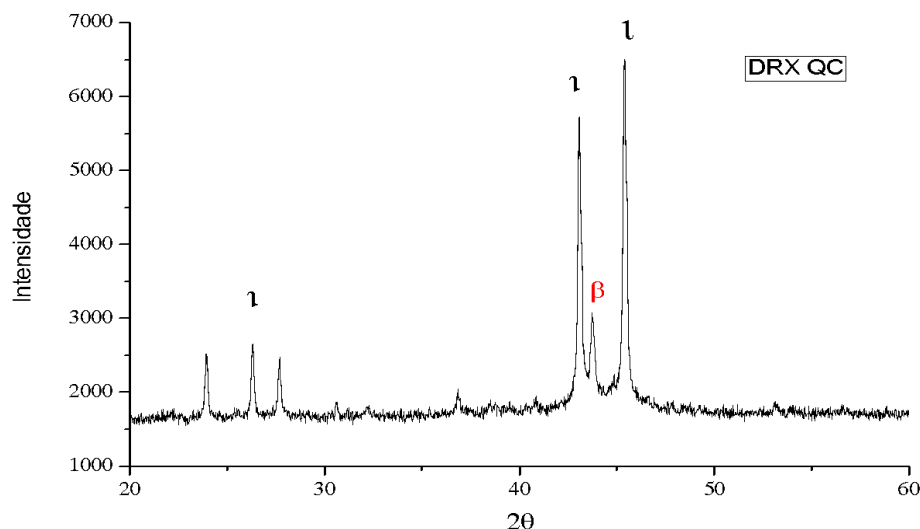


Figura 13- DRX do pó quasicristalino após tratamento térmico.

Na Fig.12 é possível observar uma mistura de fases quasicristalinas e um pico de fase cristalina β , em 2θ aproximadamente 43° . Após a realização do tratamento térmico, Fig.13, observa-se uma sensível diminuição de fase cristalina β , entretanto é visível a predominância de picos bem definidos de fase quasicristalina (γ). De acordo com CAVALCANTE (2011) a fase β e a fase quasicristalina coexistem quando não há condições termodinâmicas para que haja total transformação da fase quasicristalina. Entretanto, segundo BARROS (2015) um percentual de fase β menor que 1% não vai interferir nas propriedades da liga quasicristalina, visto que a fase β e a quase quasicristalina são fases próximas, o que possibilita a existência de um percentual de fase β mesmo após o tratamento.

4.1.2. Análise Granulométrica

Observa-se na Fig. 14 a análise granulométrica dos pós após a realização da moagem.

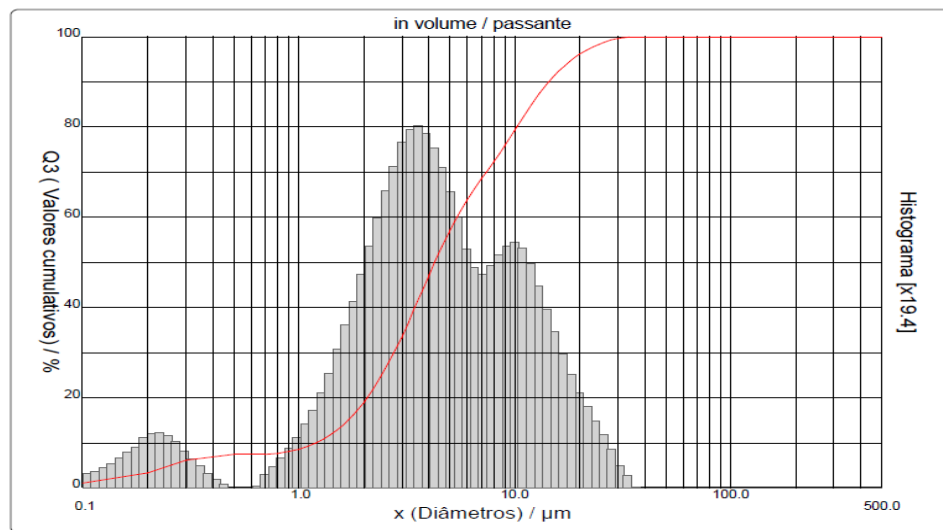


Figura 14- Distribuição de partículas do pó quasicristalino.

Analisando a curva da Fig. 14, é possível observar que o pó de cargas quasicristalinas apresentou uma distribuição de partículas que variam entre 0,1 e 30 μm , com diâmetro médio das partículas quasicristalinas foi de 6,33 μm . Esta variável irá influenciar diretamente nas propriedades do compósito. Para que se tenha uma qualidade efetiva do reforço as partículas devem ser finas (BARROS, 2015)

4.2. COMPÓSITO POLIAMIDA 6/QC

Na Fig. 15 é possível observar as amostras de revestimento de Poliamida 6 reforçado com as cargas quasicristalinas em suas diferentes formulações

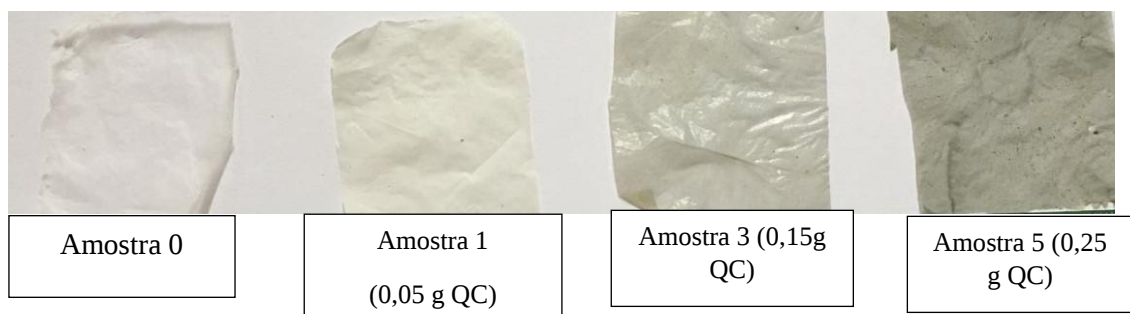


Figura 15- Filmes compostos de poliamida 6/QC.

Analisando as imagens dos filmes na Fig. 15 vê-se que a coloração mais escurecida, que é característica das cargas quasicristalinas.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6/ QC

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A Fig. 16 ilustra a perda de massa das amostras de poliamida 6 pura e com diferentes teores de cargas quasicristalinas.

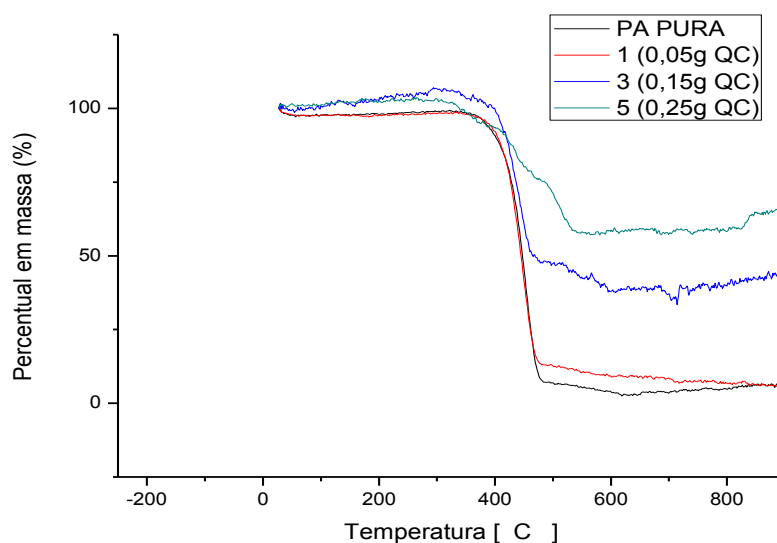


Figura 16- Análise termogravimétrica (TG) das amostras de compósitos 6/QC em diferentes formulações. (a) poliamida pura, (b) 1(0,05g QC), (c) 3(0,15g de QC) e (d) 5(0,25g QC).

Analisando os dados da Fig. 16, observa-se que em todas as formulações há uma primeira perda de massa na faixa de 95 -100°C, correspondente a perda de água, pois de acordo com CANAVEROLO (2013) as poliamidas são polímeros polares e permitem que as partículas de água do meio externo penetrem as suas cadeias amorfas. E uma segunda perda de massa, que se inicia em uma temperatura por volta de 350 °C e finaliza na em torno de 520°C, correspondente ao início e fim da degradação térmica da poliamida, apresentando resultados semelhantes aos de PERONDI *et al* (2017) com poliamida 6, e resultados próximos aos encontrados no trabalho de BENADUCCI E BRANCIFORTI (2016) com poliamida 6,6.

Na Tab. 5 são apresentados os valores de temperatura de degradação inicial (Ti), degradação máxima (T máx.) e temperatura de degradação final (Tf) para todas amostras.

Tabela 5- Análise de temperatura de degradação. temperatura de degradação inicial (Ti), degradação máxima (T máx.) e temperatura de degradação final (Tf) para todas amostras.

Amostras	Ti (°C)	T máx. (°C)	Tf (°C)	(%) de perda de massa
Poliamida 6 Puro (0)	350	450	520	96,8962
1	350	450	520	95,6262
3	360	470	570	57,2406
5	380	480	580	33,5

É visível, que a medida que aumenta o teor de carga quasicristalina a temperatura de degradação varia e perda de massa diminui, isso se deve ao fato de a densidade do quasicristal ser de 4, 24 g/cm³, cerca de 4 vezes superior à da poliamida, de modo que o quasicristal contribuiu para estabilidade térmica do polímero. Esse comportamento é observado nos trabalhos de BARROS (2015) e em FIGUEIREDO (2013), entretanto os autores trabalhavam com matrizes poliméricas de epóxi e polietileno de ultra alto peso molecular, respectivamente, além de teores superior de cargas quasicristalina.

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Fig. 17 observa-se os termogramas das amostras de poliamida 6 pura e dos compósitos de 1, 3 e 5 . É possível visualizar dois picos endotérmicos com relação a poliamida pura, porém o pico inicial é reduzido à medida que aumenta teores de cargas quasicristalinas.

O pico endotérmico inicial, correspondente a temperatura de 211°C está relacionado a forma cristalina γ e o segundo pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão de 219.73 °C está relacionado a forma cristalina α , corroborando com os resultados

adquiridos por OLIVEIRA *et al* (2011) e LEITE (2011). Entretanto, apesar de os autores fazerem uso de matriz polimérica de poliamida 6 as cargas correspondem a material argilosos.

Segundo LEITE (2011) a presença de silicatos na composição dos compósitos podem favorecer ao aumento dos picos de forma γ , entretanto como para fabricação dos compósitos desenvolvidos nesse trabalho não apresentarem cargas de materiais argilosos contendo silicatos e sim partículas quasicristalinas de Al-Cu-Fe é compreensível que a forma γ desapareça a medida que aumenta-se os teores de quasicristais. LEITE (2011) também menciona em seu trabalho que a variação na altura dos picos das diferentes amostras pode ser relacionada a espessura de cada amostra e a recristalização da poliamida 6 devido a sua dissolução no ácido.

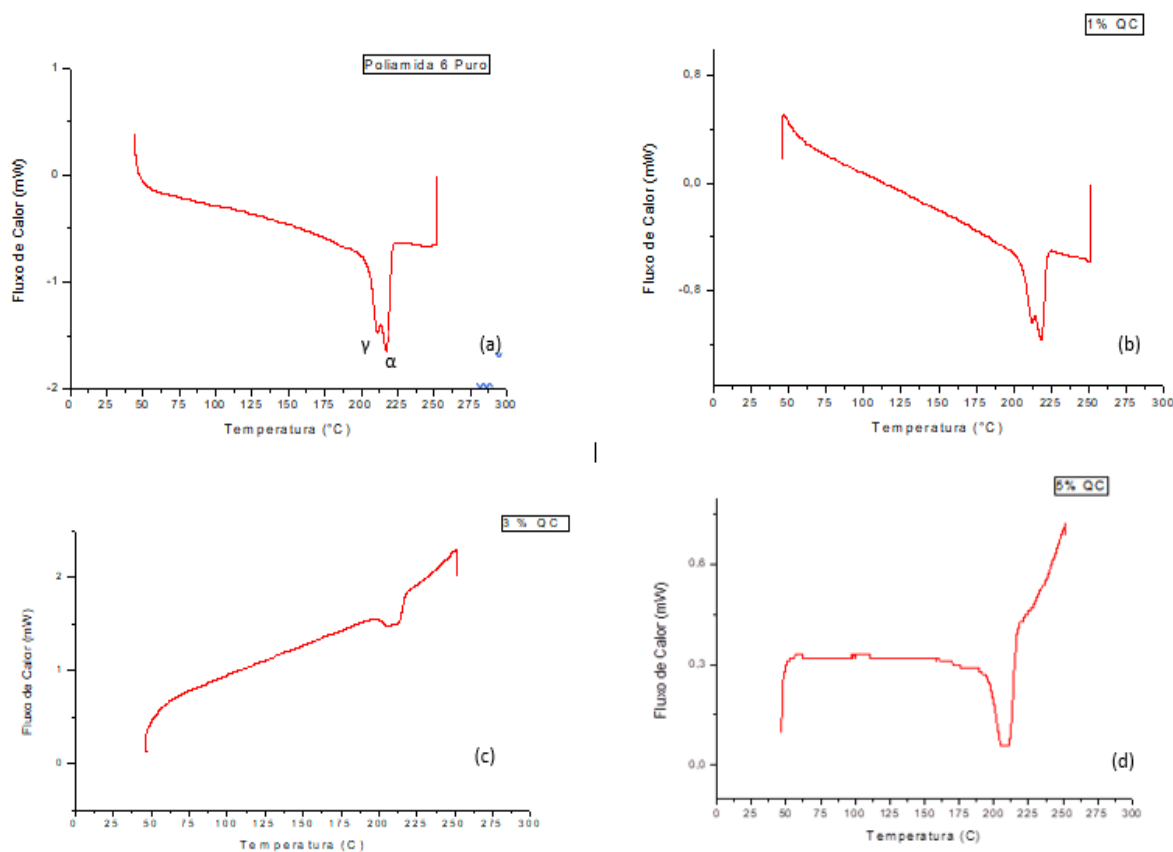


Figura 17- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de poliamida 6 e seus respectivos compósitos. (a) poliamida pura, (b) 1(0,05g QC), (c) 3(0,15g de QC) e (d) 5(0,25g QC).

A Tab. 6 traz os valores de temperatura de fusão para α ($T_m \alpha$) e valores de calor de fusão (ΔH_m) para amostras em análise.

Sendo possível observar que não há variações extremas entre as temperaturas de fusão cristalina da poliamida 6 e dos compósitos com diferentes teores de quasicristal, de

modo indicar que não há interferência das cargas quasicristalinas nas fases cristalinas da poliamida 6.

Tabela 6- Parâmetros de Fusão das amostras de poliamida 6 e compósitos 1, 3 e 5 com de cargas quasicristalinas.

Amostras	Tm α (°C)	ΔH_m (J/g)
0	217,24	5,86
1	217,73	19,42
3	218,57	11,45
5	219,33	10,29

4.3.3. Rugosidade média (Ra)

O gráfico da Fig. 18 ilustra o comportamento da rugosidade media (Ra) das amostras.

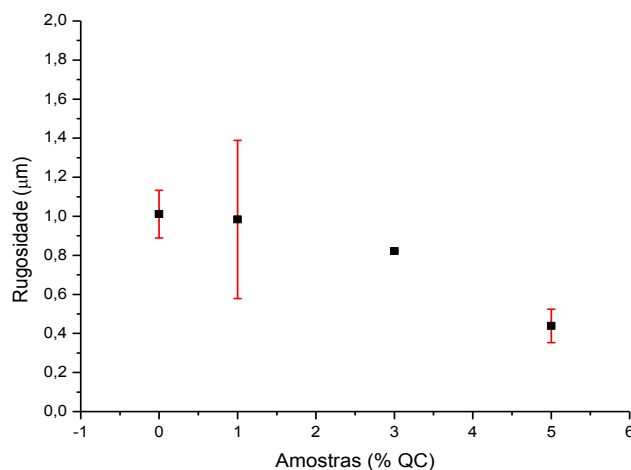


Figura 18- Gráfico da rugosidade média (Ra) das amostras de poliamida 6 pura e dos compósitos 1(0,05g QC), 3(0,15g de QC) e 5(0,25g QC).

Como se pode ver na Fig. 18, com o aumento do percentual de cargas quasicristalina observa-se que há uma tendência à diminuição na rugosidade da amostra de 5 (0,25g QC) em relação a amostra de poliamida 6 pura (0g QC).

De acordo com OLIVEIRA *et al* (2015) a granulometria média das partículas e a técnica utilizada para fabricação das amostras têm uma influência significativa na rugosidade de materiais compósito. Dessa forma, como se pode observar nos resultados de análise granulométrica, as partículas de cargas quasicristalinas apresentam diâmetro médio de partículas de 6,33 μm , o que pode ter contribuído para essa redução de rugosidade média dos compósitos, juntamente com técnica, fazendo uso do polímero em solução, permitindo que as partículas menores ocupem os espaços intersticiais existentes no polímero. Trata-se de um resultado animador pois indica uma boa homogeneidade, integridade e, conseqüente, viabilidade na produção deste tipo de compósito.

Na Tab. 7 é possível observar de forma mais detalhada os valores da rugosidade média (Ra) das amostras de poliamida 6 puro e dos compósitos com diferentes percentuais de cargas quasicristalinas, juntamente com os seus respectivos desvios padrões.

Tabela 7- Analise de Rugosidade da Poliamida 6 puro e dos compósitos com 1, 3 e 5 com cargas quasicristalinas.

AMOSTRAS	PURO (0)	1	3	5
RUGOSIDADE MÉDIA (μm)	1,0110	0,9837	0,8220	0,4387
DESV. PADRAO	0,1222	0,4053	0,0036	0,0857

A diferença de rugosidade tornasse evidente quando se compara as imagens das amostras, com suas respectivas formulações, geradas pelo perfilometro, vistas na Fig. 19. Em que se nota a presença de picos e vales mais acentuados para as amostras poliamida 6 pura, Fig. 19 (a), e para amostra (b) 1 (0,05g QC), (c) 3 (0,15g de QC) e (d) 5 (0,25g QC), respectivamente.

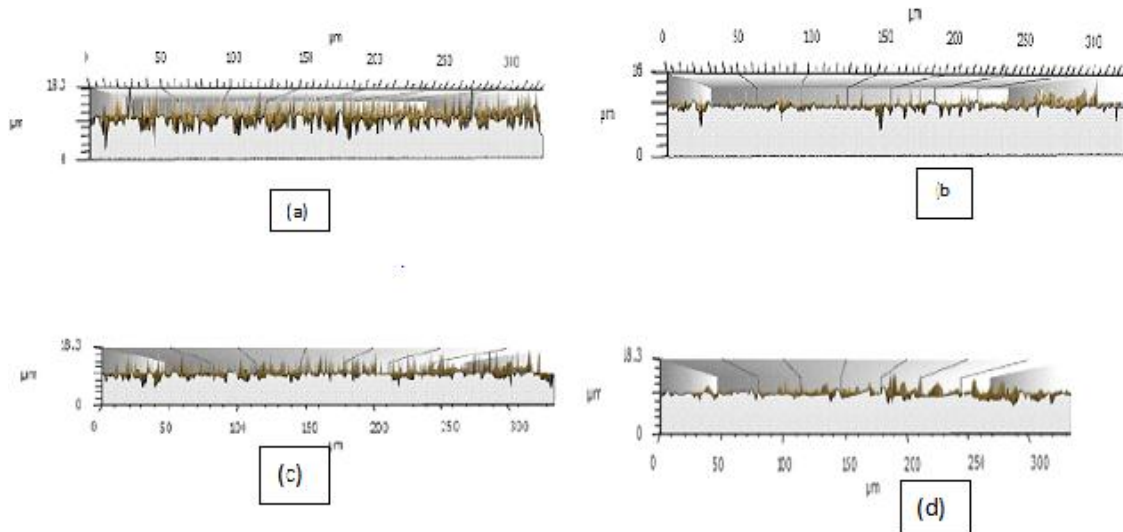


Figura 19- Imagens de rugosidade, (a) poliamida 6 pura, (b) 1 (0,05g QC), (c) 3 (0,15g de QC) e (d) 5 (0,25g QC).

4.3.4. Molhabilidade

O gráfico da Fig.20, apresenta as medidas dos ângulos de contato formado pela gota de água destilada ao entrar em contato com as amostras nos tempos de 0 e 45 segundos.

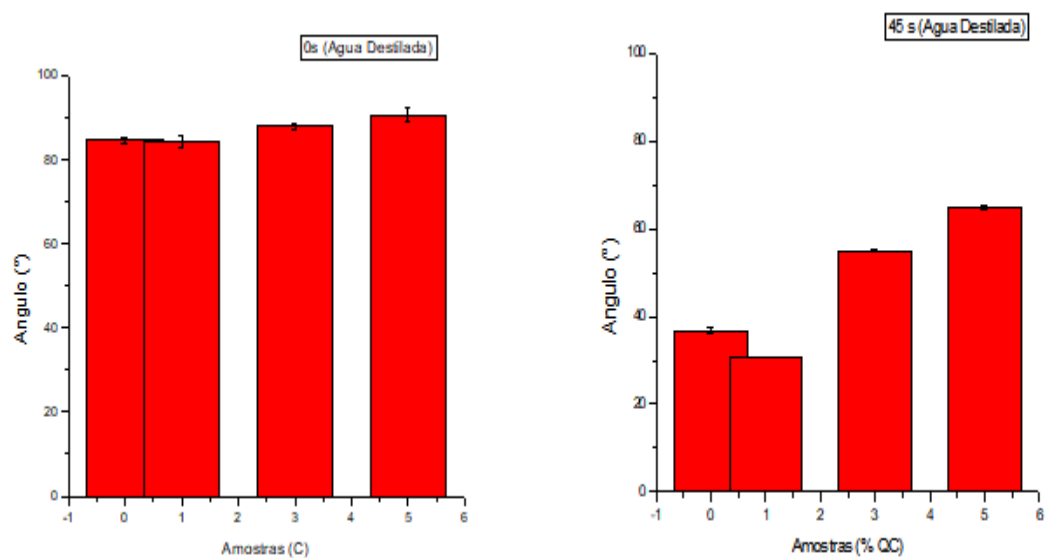


Figura 20 – Gráfico de ângulo de contato formado pela gota de água destilada nas amostras de poliamida puro, 1(0,05g QC), 3 (0,15g de QC) e 5 (0,25g QC).

É possível observar que à medida que se aumenta a quantidade de cargas quasicristalinas há um aumento no ângulo de contato formado pela gota. E que mesmo após o tempo de 45s esse padrão permanece. Esse resultado pode ser referente a mais um mecanismo de interação líquido/sólido. O primeiro seguindo o pressuposto de Wenzel de “Molhamento Homogêneo” e “Molhamento Heterogêneo”. No “molhamento homogêneo” acredita-se que maior rugosidade pode levar a uma maior molhabilidade do líquido sobre a superfície do sólido, já de acordo com o “molhamento heterogêneo”, dependente das condições superficiais, maior rugosidade pode reduzir a molhabilidade. O segundo mecanismo de interação entre o líquido e o sólido pode estar associado à baixa energia de superfície inerente as ligas quasicristalinas, de acordo com NOHARA e REZENDE (2002) e BARROS (2011).

Segundo CANAVEROLO (2013) as poliamidas 6 são materiais poliméricos que apresentam grande afinidade com a água, sendo capazes de absorver umidade. E de acordo com LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C (2018) quanto maior os ângulos de contato mais indícios de hidrofobicidade da superfície do sólido. Como se pode observar nos resultados de molhabilidade com água destilada, mesmo após 45 segundos a redução no ângulo de contato da amostra com 5% de QC é de apenas 28,4 % , de modo que podemos inferir que o aumento de percentual de cargas quasicristalinas na matriz de poliamida 6 pode reduzir a hidrofilicidade do polímero.

Na Tab. 8 é possível observar os valores detalhados dos ângulos de contato formado pela gota de água destilada nas amostras e seus respectivos desvios padrões para os tempos de 0 e 45 segundos (s).

Tabela 8- Valores dos ângulos de contato formado pela gota de água destilada na superfície das amostras com diferentes quantidades de cargas quasicristalinas, nos tempos de 0 e 45s.

0 s			45 s		
Amostras	Ângulo (°)	Desv. Padrão	Amostras	Ângulo (°)	Desv. Padrão
0	84,6	0,7	0	36,8	0,6
1	84,4	1,5	1	30,7	0,01

3	87,9	0,9	3	54,9	0,3
5	90,6	1,7	5	64,9	0,4

No gráfico da Fig. 21 é possível observar a reação do ângulo de contato formado pela gota de óleo na superfície das amostras nos tempos de 0 e 45 segundos. Percebe-se que há uma redução do ângulo de contato das amostras 0 e 5 para os tempos de 0 segundos e 45 segundos, da gota em contato com a superfície. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos por BARROS (2018). Segundo a autora, o aumento de cargas quasicristalina proporciona um comportamento mais oleofílico, nos compósitos, mesmo o trabalho da autora utilizando uma matriz polimérica diferente. Entretanto as amostras 1 e 3 não apresentam o mesmo padrão, de modo que inicialmente, para o tempo de 0 segundos não há uma grande variação no valor do ângulo de contato. Já para o tempo 45s há um aumento do ângulo de contato em relação a amostra de poliamida 6 pura. De modo que não é visível um comportamento padronizado para todas as amostras como acontece quando se fez uso das gotas de água destilada. Sendo necessário um estudo mais aprofundado nos intervalos de cargas quasicristalinas acrescentados a matriz polimérica, para consolidar melhor os resultados.

A Tab. 9 traz os valores dos ângulos de contatos formados pela gota de óleo com relação ao aumento de cargas quasicristalinas, nos tempos de 0 e 45 segundos, com seus respectivos desvios padrões.

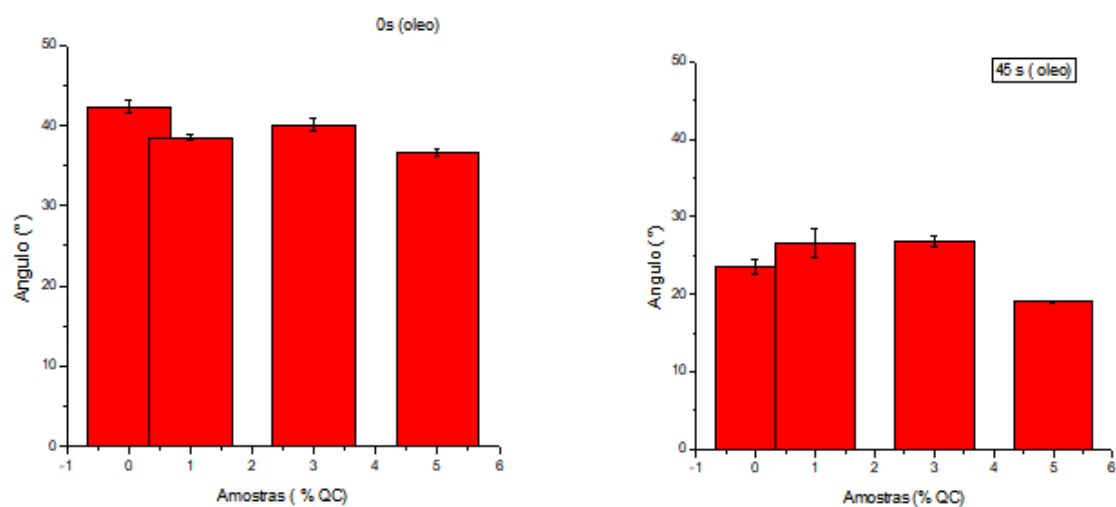


Figura 21- Gráfico representando o ângulo de contato formado pelo óleo na superfície das amostras com diferentes teores de cargas quasicristalinas.

Tabela 9- Valores dos ângulos de contato formados pela gota de óleo na superfície das amostras com diferentes quantidades de cargas quasicristalinas, para os tempos de 0 e 45 segundos.

0 s			45 s		
Amostras	Ângulo (°)	Desv. Padrão	Amostras	Ângulo (°)	Desv. Padrão
0	42,3	0,7	0	23,5	0,9
1	38,5	0,3	1	26,4	1,8
3	40,0	0,7	3	26,7	0,6
5	36,6	0,4	5	19,0	0,07

4.3.5. Microscopia ótica

A Fig. 22 retrata a morfologia superficial das amostras de poliamida 6 pura e dos compósitos de 1, 3 e 5% de cargas quasicristalinas.

É possível notar a presença de alguns poros, Fig. 22 (b) e (c), e a presença de partículas quasicristalinas mais aglomeradas, de acordo com SOUSA (2013) são as regiões mais claras, brancas, Fig. 22 (d).

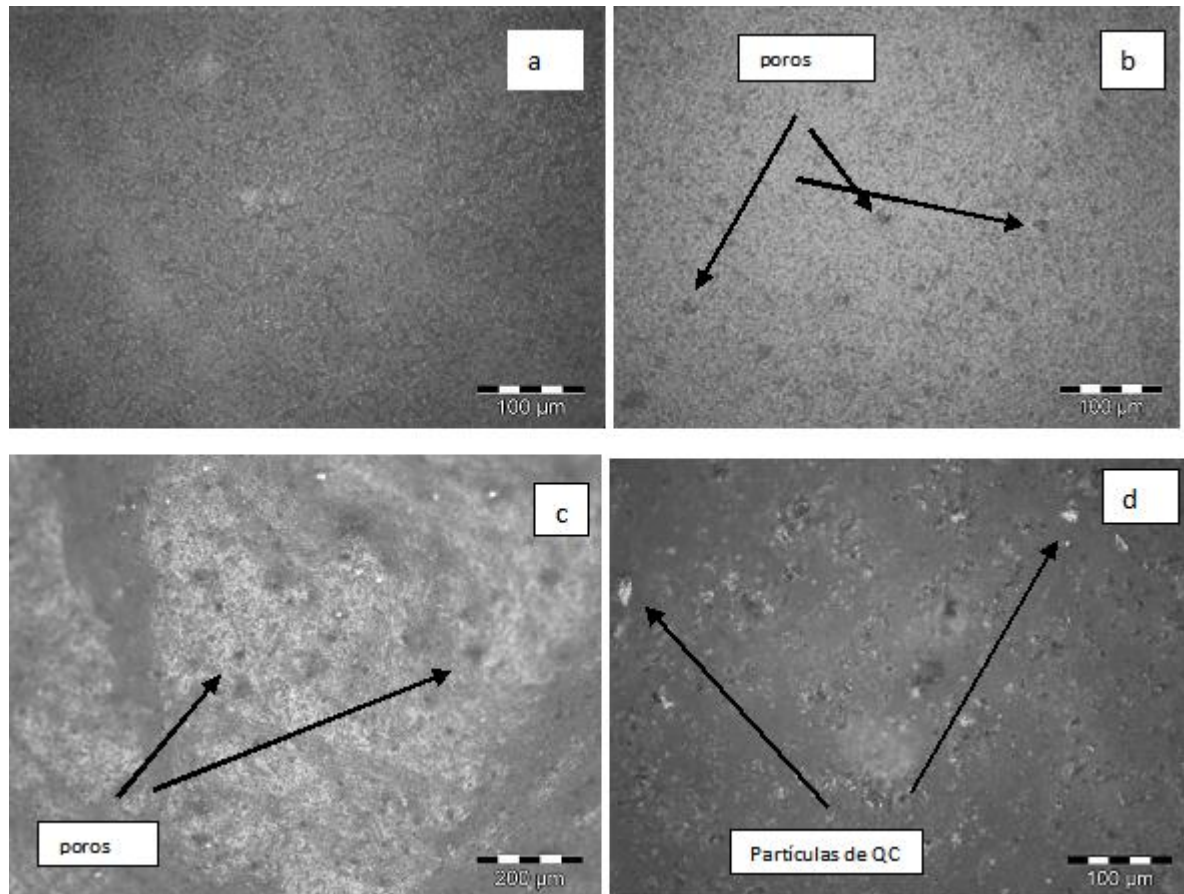


Figura 22- Microscopia ótica das amostras (a) Poliamida 6 pura, 1 (0,05g QC), 3 (0,15g de QC) e 5 (0,25g QC).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

- Foi possível produzir filmes de PA6/QC utilizando a técnica de *Spin Coating*, ampliando assim a aplicabilidade das cargas quasicristalinas em compósitos de matriz polimérica.
- O acréscimo e aumento das cargas quasicristalinas não influenciaram a temperatura de fusão cristalina (fase α) da poliamida 6.
- Com aumento do percentual de cargas quasicristalinas pode-se notar um aumento estabilidade térmica do material polimérico.
- O aumento percentual de carga quasicristalina levaram a uma redução na rugosidade média (Ra) das amostras compósitas que pode estar associado a um processamento e uma boa relação entre finura, distribuição e diluição do pó na matriz.
- Os filmes compósitos com diferentes teores de cargas quasicristalina apresentaram uma coloração característica dessas ligas, de forma visível.
- As partículas quasicristalinas ficaram dispersas na matriz polimérica, porém com o aumento de percentual de cargas quasicristalinas gerou-se alguns aglomerados e há presença de certa porosidade.
- Os filmes apresentaram uma tendência à hidrofobicidade em água destilada que pode estar associada a uma sobreposição de mecanismos, teoria do “molhamento homogêneo” e “heterogêneo” e influência das características hidrofóbicas do pó quasicristalino.
- Os compósitos produzidos, mediante os resultados de caracterizações superficiais, microestruturais e térmicos, são possíveis candidatos a usos potenciais como revestimentos em painéis ou ainda revestimentos em peças com movimentos relativos dadas suas características de baixa molhabilidade e tendência à lubrificidade.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Nino Miguel Bastos Gomes. Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta. **Tese de Mestrado** (Engenharia Mecânica), Porto, jul. de 2012.

ALTIDIS J.D., LIMA S.J.G., GOMES R.M., SAMPAIO E.M. , TORRES M S. e DE BARROS, S., Adhesion Tests Using Epoxy Quasicrystal Composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, p. 1443-1451, jul. de 2012.

ANDERSON, B.C, BLOOM, P.D., BAIKERIXAR, K.G., SHEARES, V.V, MALLAPRAGADA, S.K. “Al–Cu–Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetic”, *Biomaterials*, v. 23, p. 1761–1768, Abr. 2002.

ARAÚJO, Rogério Gomes. Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4,6/poliamida 6. **Tese de Mestrado** (Engenharia de Materiais), Florianópolis, março de 2002.

BARROSO, Maria das Dores Bandeira. Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe. **Tese de doutorado**, João Pessoa, Out. de 2009.

BARROS, Thayza Pacheco dos Santos. Estudo de Dureza e Propriedades Superficiais do Compósito epóxi/ quasicristal. **Tese de Mestrado** (Engenharia Mecânica), João Pessoa, Abril de 2015.

BENADUCCI, D. e BRANCIFORTI, M.C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Revista Matéria**, v.21, n.1, pp. 898 – 905, 2016.

BISCAINHO, Clarissa Alves. BEQ- Materiais Compósitos: um dos maiores avanços, 2017. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2017/05/19/materiais-compositos/>. Acesso em: 09 jun. 2019.

CARACELLI, Ignez. Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma nova Classe de Sólidos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 206-210, nov. 2011. Disponível em: http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc33_4/206-AQ-8911.pdf.

Acesso em: 30 mai. 2019.

CAVALCANTE, Danielle Guedes de Lima. Desenvolvimento de compósitos auto lubrificantes de ligas quasicristalinas/bi, sn. **Tese de Doutorado** (Engenharia Mecânica), João Pessoa, Dez. de 2011.

CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**, LTC, 4ª Ed. Rio de Janeiro, 2017.

CALLISTER JR, W. D. e RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, LTC, 9 Ed, p 584. Rio de Janeiro, 2016.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo. Artliber Editora.3ª Ed. 2013

FACTORI, I. M. **Processamento E Propriedades De Compósitos de Poliamida 6.6 Reforçada com Partículas de Vidro Reciclado**. p. 64, 2009

FIGUEIREDO, Lucas Ricardo Fernandes. Compósitos de Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e quasicristal (AlCuFe): Comportamento Térmico e Mecânico. 2013. **Tese de Mestrado** (Engenharia de Materiais), João Pessoa, 2013.

GRATIAS, D. Les quasicristaux : une recherche pluridisciplinaire exemplaire. **Reflets de la physique**, n. 29, p. 12–16, Paris, Maio de 2012.

INOUE, A. Formation and Properties of Quasicrystals. **Annual Review of Materials Research** , Vol.38, p. 403- 423, Tohoku University, Senday, Ago. de 2008.

Disponível

em:

<<https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130318>>.

Acesso em 24 de jul. de 2019.

LEVY NETO. F. e PARDINI.L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. Blucher Ltda, 1ª Ed. Digital. p. 168- 180, 2018.

MARCOS, H. Poliamidas , Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos : uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna. **Polímeros**, v. 22, n. Figura 2, p. 107–110, São Paulo, s.d. 2012.

Disponível

em:

http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282012000200003&script=sci_abstract&tlng=pt.

Acesso em: 10 jun. 2019.

M. A. MARTINS*, T. A. DOS PASSOS, D. G. L. CAVALCANTE, S. J. G. DE LIMA, R. M. GOMES. Caracterização Microestrutural De Ligas Quasicristalinas AlcuFe (Mn = 0.5, 1, 3, 5). **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio Grande do Norte**, nov.2016.

MOREIRA, A. M. Materiais de construção I. Materiais Compósitos. Instituto Politécnico de Tomar e Escola Superior de Tomar. Tomar do Geru, p.1-5, s.d. 2008. Disponível em: http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf. Acesso em: 10 jun.2019.

MATTHEWS, F.L. e RAWLINGS, R.D. **Composite Materials: Engineering and Science**. 1994.

NOHARA, L.B. e REZENDE, M.C. Estudo da morfologia da interface/interfase de compósitos fibra de carbono/matriz termoplásticas. **CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio Grande do Norte**, 2002.

NGUYEN.N.T. Fabrication Technologies. Micromixers (Second Edition), 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/12/551-14010.html>>. Acesso em: 29 de jul. de 2019.

OLIVEIRA et al. Técnica de baixo custo para deposição de filmes finos de materiais geopoliméricos. CBQ, 2012. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/12/551-14010.html>>. Acesso em: 29 de jul.2019.

OLIVEIRA *et al.* Avaliação da microdureza e da rugosidade de compósitos resinosos de uso direto e indireto. **RFO**, Passo Fundo, v. 20, n. 1, p. 28-33, jan./abr. 2015

OLIVEIRA *et al.* Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, vol. 21, nº 1, p. 78-82, 2011.

PERDONI, D., DANIELLE, R., CHISTIAN, M., JUNGES, J., MARCELO, G. e VILELA, A.C.F. Degradação térmica dos principais constituintes do resíduo de um triturador de sucatas (RTS) brasileiro. **57º Congresso Brasileiro de Química**, Gramado (RS), out. 2017. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/10816-24375.html>>. Acesso em: 31 de ago. de 2019.

PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão on-line (revisada), 2008, p. 135-141.

PLASFERA. Poliamida (PA). Disponível em: < <https://www.plastfera.com/produtos/materia-prima/poliamida-pa-/>>. Acesso em: 23 de jul. de 2019.

PIRAMIDAL. Nylon 6 para aplicações de engenharia. Disponível em: <http://www.piramidal.com.br/blog/resinas-termoplasticas/nylon-6-para-aplicacoes-de-engenharia>. Acesso em: 22 de jul. de 2019.

SANTOS, J. L.P. Compósitos de polímero-cerâmica para condensadores incorporados. **Tese de Mestrado** (Engenharia Física), Aveiro, s.d. 2015.

SILVA, A. K. B. Estudo das Propriedades Tibomecânicas de Compósitos de Politetrafluoretileno com Quasicrital. **Tese de Mestrado** (Engenharia Mecânica), João Pessoa, 2018.

SMITH.W E HASHEMI. J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. AMGH, 5ª Ed. Digital. p. 451-484, 2012.

SOUSA. F.L.V. Estudo das variáveis do processo de produção de Compósito alumínio – quasicristal por extrusão a quente. **Tese de Doutorado**, p 73-80, 2013.

VENTURA, A.M.F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, Vol. 21, n.º 3/4, 2009.