



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Amanda Legnani

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO E GRAFENO**

**Belo Horizonte
2024**

Amanda Legnani

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO E GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

Co-orientador: Prof. Dr. André Luís Marcomini

Agência Financiadora: CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior

Belo Horizonte

2024

Legnani, Amanda.
L515e Estudo das propriedades tribológicas de nanocompósitos de poliuretano termoplástico e grafeno / Amanda Legnani. – 2025.
113 f. : il.
Orientador: João Paulo Ferreira Santos.
Coorientador: André Luís Marcomini.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Poliuretanos. 2. Grafeno. 3. Nanocompósitos (Materiais). 4. Tribologia. I. Santos, João Paulo Ferreira. II. Marcomini, André Luís. III. Título.

CDD: 620.118



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 39 / 2024 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.051975/2024-52

Belo Horizonte-MG, 25 de Outubro de 2024

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO E GRAFENO

Autora: Amanda Legnani

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 28 de outubro de 2024 esta Dissertação:

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. André Luis Marcomini (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Ernane Rodrigues da Silva (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof.^a Dr.^a Adelina Pinheiro Santos (EXAMINADORA EXTERNA)
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear ? CDTN

(Assinado digitalmente em 01/11/2024 11:47) (Assinado digitalmente em 31/10/2024 08:53)

ANDRE LUIS MARCOMINI
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DCMNP (11.62.05)
Matrícula: ###472#9

ERNANE RODRIGUES DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
CEMAT (11.51.06)
Matrícula: ###23#8

(Assinado digitalmente em 30/10/2024 10:52) (Assinado digitalmente em 30/10/2024 18:18)

JOAO PAULO FERREIRA SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: ###579#0

ADELINA PINHEIRO SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.336-##

“Muitas pessoas devem a grandeza de suas vidas aos problemas e obstáculos que tiveram de vencer.”

Robert S. S. Baden-Powell

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar os obstáculos, permitindo concluir o trabalho.

Agradeço a minha família, minha base, meus maiores incentivadores desde o começo da escolha pela Engenharia. Aos meus pais, Lesia e Idamir, pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu esposo e melhor amigo, Ricardo Delgado, meu eterno agradecimento por estar ao meu lado em todos os momentos de dificuldade e angústia. Por sempre me mostrar que estava no caminho certo e que era capaz de enfrentar qualquer obstáculo. Seu incansável apoio foi definitivo em todos os momentos deste trabalho.

Ao meu professor orientador João Paulo Ferreira Santos, pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho. Ao meu co-orientador, André Luís Marcomini, pelo apoio, paciência, incentivo e por todos os ensinamentos.

Aos professores da banca, Dra. Adelina Pinheiro Santos e Dr. Ernane Rodrigues da Silva, por aceitarem o convite e pela disposição em corrigir e contribuir para o trabalho. Além disso, fizeram-se presentes durante meus anos de estudo, sendo com incentivos, conversas e por ajudar com alguns obstáculos que apareceram durante a jornada.

Aos meus colegas, Milena, Lorena, Barbara, Claudiomar e Rafael pelo convívio, aprendizados e momentos de descontração. Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Matérias do CEFET-MG, em especial ao técnico do laboratório de caracterização, Jorge, pelo grande suporte.

Ao professor Rodrigo Lambert Oréfice, Ricardo Sousa e Witor Wolf da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) que possibilitaram a utilização dos equipamentos necessários para execução desta pesquisa. Ao Philipe Augusto Pocidonio Silva e Anderson Junior dos Santos por toda ajuda na parte experimental, paciência e ensinamentos.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), pela oportunidade e infraestrutura.

À CAPES pelo financiamento da pesquisa. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.”

RESUMO

No presente trabalho, foi desenvolvido um nanocompósito por meio da incorporação de grafeno multicamadas (mG) ao poliuretano termoplástico (TPU) via extrusão, de modo a obter um nanocompósito com desempenho tribológico superior ao TPU puro. O estudo investigou o comportamento tribológico do nanocompósito, correlacionando-o com suas propriedades mecânicas, reológicas e sua morfologia. Para isso, foram produzidos nanocompósitos de TPU e mG com frações mássicas de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1% e 2%, os quais foram caracterizados por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio de tração, análise dinâmica-mecânica (DMA), e reometria. Os resultados indicaram que a incorporação de mG melhorou significativamente as propriedades tribológicas dos nanocompósitos, especialmente nas frações mássicas de 0,1% e 0,25% de mG, onde foram observadas reduções no coeficiente de atrito e no volume desgastado. Além disso, as análises reológicas mostraram que as menores concentrações de mG favoreceram a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em uma redução na viscosidade do material. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos também foram impactadas positivamente pelas frações de 0,1% e 0,25% de mG, que exibiram um aumento na capacidade de absorção de energia com o aumento da temperatura, em comparação ao TPU puro. Essas mesmas concentrações de grafeno também promoveram maior deformação nos ensaios de tração que corroboram com a baixa formação de aglomerados e poros apresentados no MEV. Estes resultados sugerem que as concentrações de 0,1% e 0,25% de grafeno multicamadas são ideais para melhorar o desempenho de nanocompósitos de TPU em aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste.

Palavras-chave: Poliuretano termoplástico; grafeno multicamadas; nanocompósitos; tribologia.

ABSTRACT

In this study, a nanocomposite was developed by incorporating multilayer graphene (mG) into thermoplastic polyurethane (TPU) via extrusion to obtain a nanocomposite with superior tribological performance compared to pure TPU. The research investigated the tribological behavior of the nanocomposite, correlating it with its mechanical, rheological properties, and morphology. For this purpose, TPU and mG nanocomposites were produced with mass fractions of 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1%, and 2%, and characterized using techniques such as scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), tensile testing, dynamic mechanical analysis (DMA), and rheometry. The results indicated that the incorporation of mG significantly improved the tribological properties of the nanocomposites, particularly at mG mass fractions of 0.1% and 0.25%, where reductions in the coefficient of friction and wear volume were observed. Furthermore, rheological analyses revealed that lower mG concentrations enhanced the mobility of polymer chains, resulting in reduced material viscosity. The mechanical properties of the nanocomposites were also positively impacted at 0.1% and 0.25% mG fractions, which exhibited increased energy absorption capacity with rising temperature compared to pure TPU. These same graphene concentrations also promoted greater deformation in tensile tests, corroborating the low formation of agglomerates and pores observed in the SEM analysis. These findings suggest that multilayer graphene concentrations of 0.1% and 0.25% are ideal for improving the performance of TPU nanocomposites in applications requiring high wear resistance.

Keywords: Thermoplastic polyurethane; multilayer graphene; nanocomposites; tribology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de processamento nas zonas de extrusão utilizadas no processamento dos nanocompósitos TPU-grafeno.....	55
Tabela 2 - Condições utilizadas nos ensaios tribológicos do TPU e nanocompósitos.	60
Tabela 3 - Temperaturas das transições térmicas e suas respectivas entalpias e grau de cristalinidade.	66
Tabela 4 - Temperaturas das transições térmicas e suas respectivas entalpias e grau de cristalinidade.	75
Tabela 5 - Valores referentes ao Crossover do TPU e os nanocompósitos.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Estrutura química de um poliuretano termoplástico, b) Representação dos segmentos rígido e elastomérico e c) Representação dos domínios formados pela separação de fases.....	22
Figura 2 – Imagens de tubos metálicos com revestimento interno em poliuretano...	25
Figura 3 - Representação da estrutura do grafite hexagonal.	26
Figura 4 - Representação de nanomateriais de carbono, sendo a) Grafeno, b) Fulereo, c) Nanotubos e d) Grafite.	27
Figura 5 - As diferentes técnicas de incorporação de reforço na matriz polimérica, sendo a) polimerização in situ, b) processamento via polímero fundido e c) mistura por solução.....	32
Figura 6 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para polímeros fundidos.	36
Figura 7 - Análises Reológicas para verificação de formação de uma rede percolada no material.	37
Figura 8 - Distribuição das zonas coesiva e interfacial de um polímero em contato com uma aspereza.	40
Figura 9 - Interações tribológicas em polímeros.....	41
Figura 10 - Micrografia ilustrando o desgaste por fadiga.....	42
Figura 11 - Desgaste por abrasão através: (a) do deslizamento da partícula e (b) do rolamento da partícula.	42
Figura 12 - Interação física entre a partícula abrasiva e a superfície do material.	43
Figura 13 - Desgaste abrasivo em PA, analisado sob diferentes velocidades de deslizamento e com uma carga normal de 5N. As setas destacam o material removido por sulcamento.	44

Figura 14 - Aparência da reação triboquímica.....	45
Figura 15 - O processo de remoção de material por desgaste adesivo, (a) durante a formação da junção; (b) quando o material mais macio é o A; (c) quando os materiais possuem dureza semelhante; e (d) quando ambos os materiais têm propriedades idênticas.....	46
Figura 16 - Micrografia de uma superfície de desgaste predominantemente adesivo em um material polimérico.....	46
Figura 17 - Primeiras observações das chamadas bandas de Schallamach.	48
Figura 18 - Sistemática dos componentes estruturais dos compósitos.....	49
Figura 19 - Aparência microestrutural de compósitos típicos (a) particulados, (b) particulados finos e (c) nanoparticulados.	50
Figura 20 - Fluxograma das etapas 1 e 2 do projeto.....	52
Figura 21 - Fluxograma das etapas 3, 4 e 5 do projeto.	53
Figura 22 - Protocolo de preparação dos nanocompósito e dos corpos de prova. ...	57
Figura 23 - Curva termogravimétrica do poliuretano termoplástico (TPU).	63
Figura 24 - Derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) do (TPU).	63
Figura 25 - Calorimetria exploratória diferencial do TPU, na rampa de primeiro aquecimento.	65
Figura 26 - Calorimetria exploratória diferencial do TPU, na rampa de resfriamento e segundo aquecimento.....	66
Figura 27 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o TPU puro (a-b) e nanocompósitos TPU/grafeno: c-d) TPU+0,1% <i>mG</i> , e-f) TPU+0,25% <i>mG</i> , após extrusão.	68

Figura 28 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para nanocompósitos TPU/grafeno: a-b) TPU+0,50%, c-d) TPU+1% <i>mG</i> , e-f) TPU+2% <i>mG</i> , após extrusão.	69
Figura 29 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o TPU puro (a-b) e nanocompósitos TPU/grafeno: c-d) TPU+0,1% <i>mG</i> , e-f) TPU+0,25% <i>mG</i> , após a prensagem.	70
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o nanocompósitos TPU/grafeno: a-b) TPU+0,50%, c-d) TPU+1% <i>mG</i> , e-f) TPU+2% <i>mG</i> , após a prensagem.	71
Figura 31 - Curvas DSC do TPU e dos nanocompósitos TPU- <i>mG</i> : a) rampa do primeiro aquecimento, b) rampa de resfriamento e segundo aquecimento.	73
Figura 32 - DSC do TPU puro e os nanocompósitos na rampa de segundo aquecimento.	74
Figura 33 - a) Curva tensão versus deformação e b) Módulo Elástico versus concentração de <i>mG</i> .	76
Figura 34 - a) <i>E</i> e <i>E''</i> versus temperatura e b) Tan delta versus temperatura.	78
Figura 35 - Curvas de viscosidade (η) para o TPU puro e nanocompósito em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).	80
Figura 36 – Curvas do TPU puro e nanocompósito: a) Curva <i>G'</i> versus frequência, b) <i>G''</i> versus frequência.	81
Figura 37 - Curvas <i>G'</i> e <i>G''</i> versus frequência para o TPU puro.	82
Figura 38 – Curvas de viscosidade complexa versus frequência para o TPU puro e nanocompósito.	83
Figura 39 – Curvas de deformação versus tempo para o TPU puro e nanocompósitos.	84

Figura 40 - Curva de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento obtidos em ensaio de pino sobre disco para o TPU puro e nanocompósito.....	86
Figura 41 - Coeficiente de atrito médio para o TPU puro e os nanocompósitos nas diferentes frações de mG obtidos em ensaio pino sobre disco.	87
Figura 42 - Volume desgastado do TPU puro e dos nanocompósitos nas diferentes frações de mG.	88
Figura 43 - Imagens dos perfis 3D obtidos por perfilometria: a) TPU puro; b) TPU+0,1% mG; c) TPU+0,25% mG; d) TPU+0,50% mG; e) TPU+1% mG e TPU+2% mG.	89
Figura 44 - Imagens feitas por MEV das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de: a-b) TPU puro; c-d) TPU+0,1% mG; e-f) TPU+0,25% mG.	91
Figura 45 - Imagens feitas por MEV das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de: a-b) TPU+0,50% mG; c-d) TPU+1% mG; e-f) TPU+2% mG.	92

LISTA DE ABREVIações

1D: Unidimensional

3D: Tridimensional

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

CEFET-MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CNT: Nanotubos de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

CVD: Deposição química da fase vapor

D: Distância de deslizamento

DEMAT: Departamento de Engenharia de Materiais

DEMET: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DMA: Análise dinâmica-mecânica (do inglês, *dynamic mechanical analysis*)

DSC: Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *differential scanning calorimetry*)

DTG: Termogravimetria derivada

E': Módulo de armazenamento

E'': Módulo de perda

F_{at}: Força de atrito

F_N: Força normal

FLG: Grafeno poucas camadas

G': Módulo de armazenamento

G'': Módulo de perda

GNP: Nanoplaquetas de grafeno

GO: Óxido de grafeno

Gr: Grafite

GrO: Óxido de grafite

HMWPE: Polietileno de alta massa molecular

m: Índice de consistência do material

mG: Grafeno multicamadas

mGO: Óxido de grafeno multicamadas

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MWCNT: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

n: Índice de pseudoplasticidade

N₂: Nitrogênio

PU: Poliuretano

R_t : Raio de trilha de desgaste

rGO: Óxido de grafeno reduzido

SWCNT: Nanotubos de carbono de parede simples

T_m : Temperatura de fusão

T_c : Temperatura de cristalização

TPU: Poliuretano termoplástico

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular

V : Velocidade de deslizamento

X_c : Grau de cristalinidade

η : Viscosidade

τ : Tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento

μ : Coeficiente de atrito

ω : Frequência

ϕ : Concentração de carga

ΔH_m : Entalpia de fusão

ΔH_c : Entalpia de cristalização

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivos Específicos.....	20
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Poliuretano	21
3.1.1	<i>Utilização de poliuretano em aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste.</i>	23
3.2	Nanomateriais de carbono.....	25
3.2.1	<i>Grafite e família de nanomaterias de carbono sp^2</i>	25
3.2.2	<i>Técnicas de obtenção do grafeno.....</i>	28
3.2.3	<i>Grafeno como aditivo para o aprimoramento de propriedades tribológicas</i>	29
3.3	Nanocompósito polimérico.....	30
3.4	Propriedades Reológicas de Nanocompósitos	33
3.4.1	<i>Propriedades reológicas em regime permanente</i>	34
3.4.2	<i>Propriedades reológicas em regime oscilatório</i>	36
3.4.3	<i>Propriedades reológicas em regime transiente</i>	37
3.5	Tribologia.....	38
3.5.1	<i>Comportamento tribológico de nanocompósitos</i>	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	Materiais	52

4.2	Metodologia.....	52
4.2.1	<i>Etapa 1: Caracterização do URETHANE® TPU 598A.....</i>	53
4.2.2	<i>Etapa 2: Processamento do Nanocompósito</i>	54
4.2.3	<i>Etapa 3: Produção dos corpos de prova</i>	55
4.2.4	<i>Etapa 4: Caracterização do nanocompósito</i>	56
4.2.5	<i>Etapa 5: Análises dos nanocompósitos</i>	58
5	RESULTADOS	62
5.1	Caracterização do URETHANE® TPU 598A.....	62
5.1.1	<i>Termogravimetria</i>	62
5.1.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	64
5.2	Caracterização do Nanocompósito	66
5.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	67
5.2.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	72
5.3	Análises do Nanocompósito	75
5.3.1	<i>Propriedades Mecânicas.....</i>	75
5.3.2	<i>Reologia</i>	79
5.3.3	<i>Tribologia</i>	85
5.3.4	<i>Análise das superfícies desgastadas.....</i>	89
6	CONCLUSÃO.....	93
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

APÊNDICE A: Espectro Raman da amostra de grafeno HP50 Powder fornecido pela empresa Hexo Graphene Indústria Química LTDA. A análise foi realizada em triplicada.....	110
---	------------

APÊNDICE B: Curva G' e G'' versus frequência para o TPU puro e nanocompósito.	111
---	------------

1 INTRODUÇÃO

O termo tribologia tornou-se amplamente utilizado após a publicação do "The Jost Report" em 1966, que destacou o alto custo econômico gerado pelo fenômeno do desgaste no Reino Unido (JOST, 1966). Desde então, muitos estudos foram realizados para avaliar o impacto global do atrito e desgaste no consumo de energia. O atrito é um processo físico comum que consome uma quantidade significativa de energia, e o desgaste induzido pelo atrito contribui para a deterioração de componentes mecânicos, gerando um custo indesejável para a indústria (YANG et al., 2020; MAO et al., 2023; WANG et al., 2024).

Os prejuízos causados pelo desgaste podem ser reduzidos com novas tecnologias de superfície e materiais. Os polímeros tradicionais têm sido amplamente explorados para controlar o atrito e o desgaste em diversas aplicações, como engrenagens, rolamentos, componentes automotivos, revestimento de tubulações, devido ao seu baixo custo e leveza em comparação com outros materiais, como metais e cerâmicas. Além disso, os polímeros podem ser apresentados na forma de compósitos, transformando suas propriedades inicialmente ineficientes em algo promissor, como resistência à corrosão, aumento da dureza, condutividade térmica e flexibilidade para produzir peças com designs complexos, tornando-os aptos para ambientes operacionais hostis (ZHANG et al., 2023; HUANG et al., 2023; WANG et al., 2023; FU et al., 2022; REINICK et al., 1998; ZHANG et al., 2005).

Dentre as matrizes poliméricas, o poliuretano (PU) se destaca pela fácil processabilidade e versatilidade, ampliando as possibilidades de moldagem e aplicações (VALIM, 2021). O poliuretano forma uma classe bastante versátil de materiais utilizados em diversos segmentos da ciência e tecnologia, apresentando-se em diferentes formas, dependendo de sua composição química e forma de obtenção (DELPECH, 1996; DONELLY et al., 1991; VALIM, 2021; SILVA, 2017).

Estudos têm demonstrado propriedades mecânicas promissoras quando nanomateriais são incorporados em matrizes poliméricas (REINICK et al., 1998). Dentre as cargas incorporadas aos polímeros, as nanoestruturas de carbono (grafite, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, grafeno, entre outras) são atrativas devido a um conjunto único de propriedades, tais como altas condutividades elétrica e térmica, alta mobilidade eletrônica, elevadas resistência e rigidez mecânicas e alta

flexibilidade (HAN et al., 2022; YANG et al., 2016; VALIM, 2021). A dimensão dessas cargas na escala nanométrica (1-100 nm) também é de grande interesse, pois esses materiais apresentam elevada área superficial específica, o que permite a adição de menores quantidades de carga em comparação com os compósitos convencionais para alcançar as propriedades desejadas (HOLMBERG et al., 2017; VALIM, 2021; LIU et al., 2020; GONG et al., 2022; MULQUEEN et al., 2023). Muitos estudos relataram que polímeros contendo materiais de carbono também podem proporcionar um aumento significativo da resistência ao atrito e ao desgaste, possibilitando sua aplicação em sistemas tribológicos sujeitos a condições adversas (RUAN et al., 2020; LEE et al., 2022; CUI et al., 2022; WANG et al., 2024).

Assim, o desenvolvimento e otimização de tribossistemas, bem como a busca por materiais e tecnologias de baixo desgaste, são de grande valor acadêmico e industrial (YI et al., 2022; CHEN et al., 2023; FERREIRA et al., 2021). Neste contexto, este trabalho avaliou o comportamento tribológico de nanocompósitos de TPU com grafeno multicamadas e correlacionou esse comportamento com sua morfologia, propriedades reológicas e propriedades mecânicas. Essa correlação permitiu mapear a influência da presença do grafeno na base de TPU, identificando as composições adequadas para a produção posterior dos nanocompósitos e sua futura utilização em aplicações de engenharia, visando melhorar o desempenho de componentes industriais.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um nanocompósito de poliuretano termoplástico com grafeno multicamadas, com o intuito de avaliar seu comportamento tribológico e correlacioná-lo com as suas propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas, a fim de determinar a concentração ideal para maximizar a resistência ao desgaste e minimizar o coeficiente de atrito.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver nanocompósitos de TPU contendo diferentes concentrações de grafeno multicamadas (mG);
- Analisar a morfologia do nanocompósito após os processos de extrusão e moldagem por compressão, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar as propriedades mecânicas do nanocompósito através dos ensaios de tração e DMA;
- Avaliar os efeitos da adição de mG nas propriedades reológicas do nanocompósito;
- Investigar o comportamento tribológico dos nanocompósitos em ensaios de desgaste por deslizamento e caracterizar as superfícies desgastadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Perfilometria;
- Correlacionar o comportamento tribológico dos nanocompósitos com suas propriedades reológicas e mecânicas e com a sua morfologia, a fim de identificar os efeitos da presença da nanocarga na matriz polimérica.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliuretano

O poliuretano (PU) foi descoberto por Otto Bayer em 1937. Porém, as primeiras produções à base de poliuretano, utilizando poliéster e polióis foram realizadas na década de 50. Essas produções deram origem às primeiras espumas que serviram de base para as tecnologias atuais (SILVA, 2017).

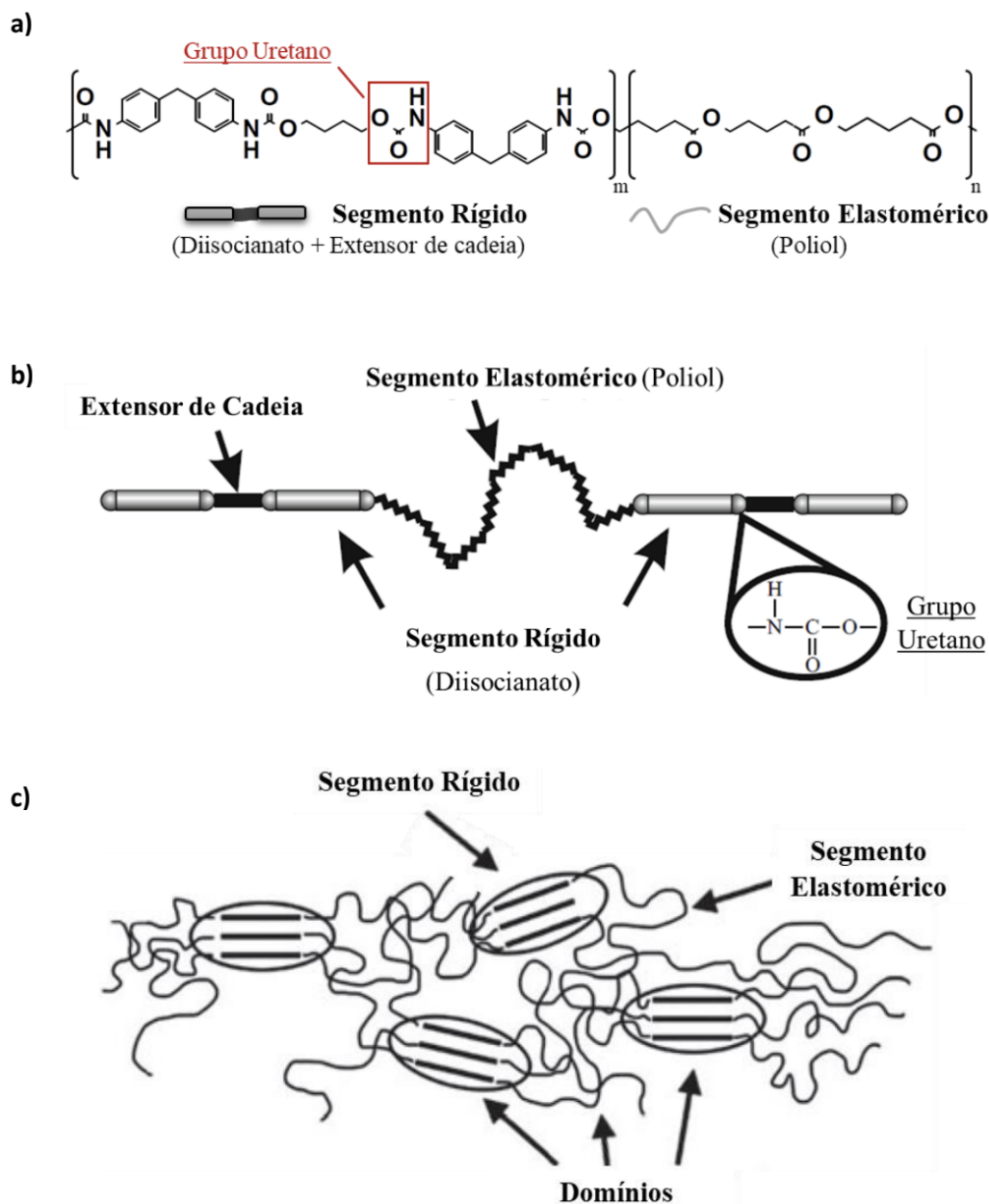
Durante esse período, houve uma ampla comercialização e produção desse tipo de material, destacando suas vantagens em relação a outros polímeros. O poliuretano, dependendo de sua composição química e do método de obtenção, pode originar uma variedade de tipos de produtos, tais como: (i) PU termoplástico, (ii) PU termofixo, (iii) espuma elastomérica e (iv) fibra. Dentre esses, o poliuretano termoplástico se destaca especialmente por sua excelente processabilidade (VALIM, 2021).

O poliuretano termoplástico é um copolímero em bloco, definido como macromoléculas compostas de segmentos ou blocos de dois homopolímeros puros, com características e pesos moleculares diferentes que se alternam na cadeia polimérica através de ligações uretânicas. Os dois blocos distintos, definidos como segmentos flexíveis e segmentos rígidos, exercem efeitos críticos sobre a morfologia e as propriedades do copolímero (ALMEIDA, 1999).

Na Figura 1a pode-se observar que os blocos rígido e flexível (elastomérico) são obtidos pela associação de três elementos: o polioli ou diol de cadeia longa, um extensor de cadeia ou diol de cadeia curta e o diisocianato; podendo os elementos serem de diferentes origens, e se combinarem de diferentes formas, o que colabora para a variabilidade de propriedades deste polímero (VALIM, 2021).

Os polióis mais utilizados como segmento flexível em poliuretano termoplástico são os polióis poliésteres e poliéteres (VILAR, 2002). O segmento rígido se refere a intercalação de um diisocianato e um extensor de cadeia, conforme ilustrado na Figura 1b (HAN, 2007; DROBNY, 2007). Esses elementos, em conjunto, dão origem a domínios rígidos que controlam as propriedades do material em elevadas temperaturas e suas propriedades termomecânicas (VILAR, 2002; PIZZATTO, 2009; LI et al., 2011).

Figura 1 - a) Estrutura química de um poliuretano termoplástico, b) Representação dos segmentos rígido e elastomérico e c) Representação dos domínios formados pela separação de fases.



Fonte: Valim (2021).

Os segmentos rígido e flexível são imiscíveis entre si, em razão dos parâmetros termodinâmicos de cada mero, e consequentemente, em sua morfologia é formada uma estrutura com separação de fases, denominada de domínios (Figura 1c) (JI et al., 2007). Desta forma, o segmento rígido tende a manter um estado de ordem entre si e acaba se assemelhando a uma cristalinidade, enquanto o segmento flexível é o responsável pela flexibilidade do material (HAN, 2007; DROBNY, 2007)

As propriedades físicas e mecânicas do TPU dependem, da composição dos segmentos rígidos e flexíveis, do comprimento dos segmentos flexíveis e da sua distribuição, das ramificações que podem ou não existir, das ligações cruzadas, e da massa molar. Já os fatores que afetam a morfologia e conseqüentemente o comportamento reológico do TPU são a fração volumétrica e a estrutura química dos segmentos rígidos e flexíveis, a existência ou não de ligações de hidrogênio, a massa molar e o histórico térmico ao qual o material foi submetido (LI et al., 2011).

Por conta da variedade de combinações e proporções de segmentos flexíveis e rígidos, que se reflete nas propriedades mecânicas e térmicas, o TPU é um material amplamente versátil, tanto em relação aos métodos de processamento, quanto ao conjunto de propriedades físicas. O processamento do poliuretano termoplástico, em condições apropriadas, ocorre no estado fundido através das técnicas de extrusão, injeção e sopro, sem que ocorra degradação dos grupos uretanos (VALIM 2021).

Devido à ampla gama de propriedades e à excelente processabilidade, os poliuretanos são considerados materiais extremamente versáteis, com a capacidade de serem aplicados em diversas áreas da ciência e tecnologia. Essa versatilidade, aliada ao seu desempenho superior em diversas condições, tem impulsionado um crescimento significativo no consumo de poliuretanos, especialmente o poliuretano termoplástico (TPU). Com isso, novas oportunidades de aplicações e avanços tecnológicos continuam a emergir, expandindo ainda mais o seu uso (OKAMOTO, 2006; VALIM 2021).

3.1.1 Utilização de poliuretano em aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste.

Os polímeros, especialmente o poliuretano (PU), têm ampla aplicação em diversos setores industriais, como mineração, agricultura, construção civil e, particularmente, na indústria de petróleo e gás, devido ao seu baixo custo de produção e excelente desempenho. Além de substituir materiais convencionais, o PU destaca-se por suas propriedades protetoras em ambientes severos. De acordo com Ligier, Olejniczak e Napiórkowski (2021), a corrosão e o desgaste em componentes e dutos são fatores críticos que contribuem significativamente para falhas e vazamentos na indústria de petróleo e gás. Combustíveis fósseis, como petróleo bruto, gás natural e

areias betuminosas, possuem alta corrosividade, e durante o processo de extração, partículas abrasivas, como a areia, podem se misturar ao fluido em movimento, criando misturas multifásicas de sólidos e líquidos. Esse fluxo abrasivo provoca erosão nos dutos e equipamentos, além de intensificar o processo de corrosão. A interação entre desgaste e corrosão acelera a degradação dos equipamentos, comprometendo significativamente sua durabilidade e desempenho.

Embora seja impossível eliminar completamente esses processos em ambientes tão agressivos, a aplicação de revestimentos protetores, como os poliméricos, pode prolongar a vida útil dos equipamentos e prevenir falhas prematuras. Para grandes estruturas, como oleodutos, revestimentos poliméricos são frequentemente escolhidos por suas múltiplas propriedades, que permitem uma maior proteção contra os impactos combinados de erosão e corrosão. Assim, o uso de poliuretano como revestimento protetor tem se mostrado uma solução eficaz para aumentar a longevidade dos equipamentos e reduzir custos operacionais associados à manutenção e substituição frequente (LIGIER; OLEJNICZAK e NAPIÓRKOWSKI, 2021).

Segundo Silva (2017), o poliuretano encontrou suas primeiras grandes aplicações na mineração em componentes como raspadores e guias de correias transportadoras, graças ao seu excelente desempenho em ambientes de alta abrasão. Com o sucesso dessas aplicações, novas oportunidades foram exploradas, levando ao desenvolvimento de revestimentos de rotores de células de flotação, rotores de bombas de polpa e telas de peneiras. Além disso, o PU passou a ser amplamente utilizado no revestimento de tubulações de polpa, essenciais para o transporte de materiais abrasivos nas minas. Essa combinação de alta resistência e versatilidade fez do poliuretano uma escolha preferencial para soluções de proteção em ambientes industriais severos, contribuindo para maior durabilidade e eficiência operacional dos equipamentos. A Figura 2 mostra alguns tubos revestidos com poliuretano, projetados para uso na indústria de mineração.

Figura 2 – Imagens de tubos metálicos com revestimento interno em poliuretano.



Fonte: Silva (2017).

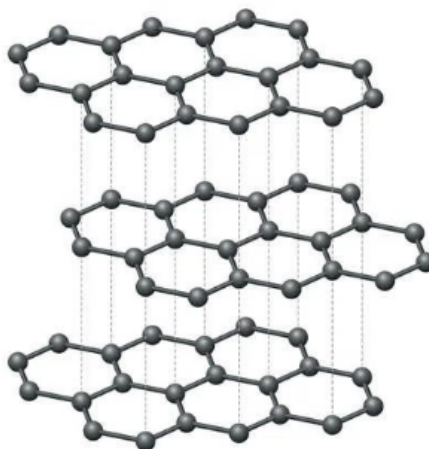
3.2 Nanomateriais de carbono

A descoberta do fulereno em 1985 por Kroto et al., seguida da identificação dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima et al., e do isolamento e caracterização do grafeno em 2004 por Novoselov et al., marcou um avanço significativo nos estudos de química e física do carbono. Esses marcos não apenas expandiram o entendimento sobre os nanomateriais de carbono, como também impulsionaram o interesse científico nessa área, fomentando o desenvolvimento de novas aplicações industriais.

3.2.1 Grafite e família de nanomateriais de carbono sp^2

O grafite é um material tridimensional, formado por folhas de grafeno que se encontram paralelamente empilhadas entre si compondo uma estrutura cristalina, podendo ser o grafite um material sintético ou natural. O grafite é um exemplo clássico de sólido com estrutura lamelar, onde cada átomo de carbono com hibridização sp^2 está ligado a outros três átomos. Os átomos de carbono estão dispostos em um padrão hexagonal, formando uma estrutura semelhante a uma folha (Figura 3), e as folhas estão ligadas umas às outras por ligações fracas, permitindo um certo deslizamento ou deslocamento dos planos (SHABBIR, 2022).

Figura 3 - Representação da estrutura do grafite hexagonal.



Fonte: <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/structure-of-graphite-and-uses/>. Acesso: 25/02/2023

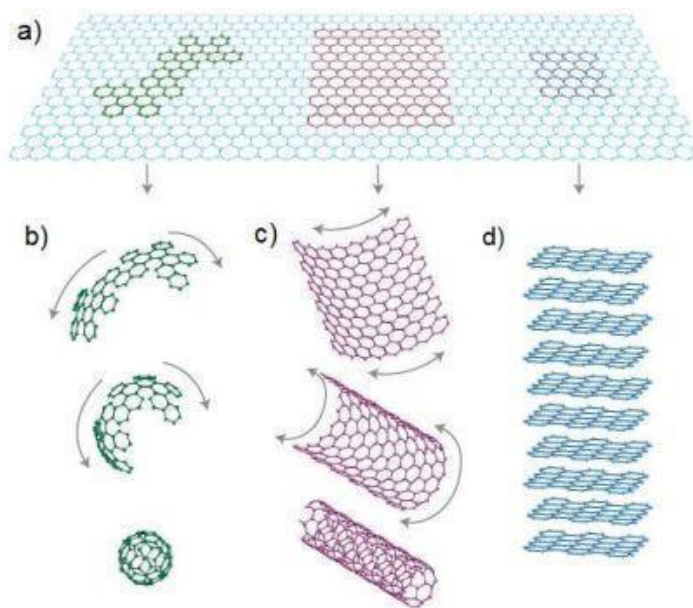
O grafite já é conhecido na indústria por umas das suas principais aplicações como lubrificante sólido, podendo ser utilizado como carga para contribuir significativamente nas propriedades tribológicas de compósitos poliméricos em aplicações de deslizamento e resistência ao desgaste, prevalecendo-se de sua propriedade lubrificante devido às fracas ligações de van der Waals em sua estrutura. Na prática, sob condições de deslizamento, a força de cisalhamento pode facilmente quebrar a estrutura de grafite. Por conta disso, os flocos de grafite são distribuídos simetricamente na superfície de deslizamento, o que reduz o contato direto das superfícies (SURESHA et al., 2008).

Além do grafite, outros reforços formados por estruturas de carbono podem ser usados para melhorar as propriedades tribológicas, especialmente quando o tamanho das partículas é reduzido à nanoescala, como por exemplos os nanomateriais de carbono (CHAUHAN et al., 2013).

Os nanomateriais apresentam pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (tamanho, largura ou altura), entre 1 e 100nm (JEEVANANDAM et al., 2018). Geralmente, as propriedades dos nanomateriais variam de acordo com o tamanho, morfologia e o meio ao qual o material está incorporado, sendo parâmetros importantes a serem controlados durante a síntese das nanopartículas (GILBERTSON et al., 2015).

Na Figura 4 estão representadas as estruturas derivadas do grafeno e as morfologias mais conhecidas para os nanomateriais de carbono sp^2 : grafeno, fulereno, nanotubos e grafite.

Figura 4 - Representação de nanomateriais de carbono, sendo a) Grafeno, b) Fulereno, c) Nanotubos e d) Grafite.



Fonte: Adaptado de Novoselov et al. (2004).

Os fulerenos são produzidos via evaporação de descarga por arco de carbono, e com essa técnica lijima (1991) reportou pela primeira vez os nanotubos de carbono (CNT). Os nanotubos de carbono são materiais unidimensionais (1D) por possuir baixa dimensão de seu diâmetro, quando comparado ao seu comprimento (na ordem de micrômetros à centímetros), resultando em uma elevada razão de aspecto (BURCHELL, 1999). Esta nanoestrutura apresenta hibridização sp^2 que lhe confere excelentes propriedades elétricas (como elevada condutividade elétrica na ordem de $10^5 - 10^9$ S/m (SU et al., 2013), elevada resistência mecânica (módulo de Young = 0,8 - 1,8 TPa (PAPAGLORGIDE et al., 2020), alta flexibilidade e estabilidade química (PAPAGLORGIDE et al., 2020; POPOV, 2004).

Os nanotubos de carbono, do ponto de vista estrutural, possuem formato tubular, que podem se formar em uma única folha de grafeno, chamados de parede simples (*single-walled carbon nanotube* - SWCNT), ou vários nanotubos concêntricos

estabilizados por forças de Van der Waals, chamados de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotube* - MWCNT) (PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2013).

O mais recente alótropo de carbono, também representante da família dos nanomateriais, é exatamente o grafeno. Em 2004, Novoselov et al., conseguiram isolar com sucesso o grafeno, o qual acabou se tornando um material de grande interesse para diversas áreas da engenharia devido às suas excelentes propriedades mecânica, óptica, de condução térmica, e elétrica. O grafeno é um material bidimensional, aonde os átomos de carbono estão ligados entre si em uma estrutura hexagonal como uma folha de espessura equivalente a um átomo de carbono. Entre as folhas de grafeno também atuam forças de van der Waals, responsáveis pela tendência de empilhamento. O grafeno foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado, e seu longo sistema π conjugado, onde os elétrons estão confinados em duas dimensões, lhe confere propriedades excepcionais (NOVOSELOV et al., 2004).

Dentre as alotropias do carbono, o grafeno possui uma elevada área específica teórica de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo maior do que a área encontrada nos nanotubos de carbono e no negro de fumo (KAUSAR, 2019). Porém, o módulo de Young do grafeno ($1,0 \pm 0,1 \text{ TPa}$) é semelhante ao dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas ($0,8 - 1,8 \text{ TPa}$) (PAPAGLORGIDE et al., 2020). Os grafenos de poucas camadas (*few-layer graphene* - FLG) são definidos por possuir de 3 a 10 camadas empilhadas, já as nanoplaquetas de grafeno (*graphene nanoplatelets* - GNP), apresentam de 1 a 3 nanômetros de espessura e de 100 nm a 100 μm de tamanho lateral (LEE et al., 2019; ISO, 2017).

3.2.2 Técnicas de obtenção do grafeno

As três principais técnicas de obtenção do grafeno reportadas na literatura são: a deposição química de vapor (*chemical vapor depositon* - CVD), esfoliação micromecânica e esfoliação líquida. Na técnica de CVD, é possível obter grafeno com elevada razão de aspecto e baixo índice de defeitos na estrutura basal, entretanto, o elevado custo e baixa escalabilidade desta técnica inviabiliza a produção de grafeno em aplicações de nanocompósitos (LEE et al., 2019). Na esfoliação micromecânica, as camadas bidimensionais do grafeno são destacadas mecanicamente do grafite, podendo ser utilizado uma fita adesiva, sendo uma técnica de baixo custo, porém sua escalabilidade é limitada (ISO, 2017; IUPAC, 1995). A partir dessa técnica que foi

concedido aos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, o Prêmio Nobel de Física, em 2010 (NOVOSELOV et al., 2004; LEE et al., 2019; GEIM et al., 2007). Na técnica de esfoliação líquida, o grafite é adicionado no solvente, orgânico ou iônico, e a esfoliação das folhas de grafeno ocorrem por forças de cisalhamento que podem ser geradas por vários métodos, incluindo cavitação ultrassônica. Essa técnica é mais explorada por conta do baixo custo e possível produção em larga escala e é comumente utilizado um surfactante para aumentar a estabilidade da dispersão (HERNANDEZ et al., 2008).

Outra alternativa discutida na literatura é a oxidação do grafite, para a obtenção do óxido de grafite (GrO). Neste processo ocorre a modificação oxidativa do plano basal, assim a distância entre as folhas de grafeno aumenta significativamente, facilitando a esfoliação entre as camadas via esfoliação líquida (DREYER et al., 2010). Quando esse material, oriundo desse processo, possui uma única camada, recebe o nome de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO). Reduções químicas e térmicas podem ser empregadas para obter o óxido de grafeno reduzido (rGO) (STANKOVICH et al., 2007; MCALLISTER et al., 2007).

3.2.3 *Grafeno como aditivo para o aprimoramento de propriedades tribológicas*

Nos últimos anos, os nanomateriais de carbono têm sido considerados reforços promissores em matrizes poliméricas, metálicas e cerâmicas. Além de suas excelentes propriedades mecânicas, esses materiais também se destacam como lubrificantes sólidos, o que melhora significativamente o desempenho tribológico, reduzindo o coeficiente de atrito entre as superfícies em contato. Isso tem aberto novas possibilidades para o uso desses materiais em condições adversas, como em ambientes de altas temperaturas e sob cargas intensas (FERREIRA, 2021).

O grafeno, em particular, tem se mostrado eficaz na lubrificação devido ao comportamento de suas camadas, que deslizam umas sobre as outras, superando as forças de van der Waals que as mantêm unidas, como descrito por Liu et al. (2020). Esse efeito lubrificante ocorre pela formação de uma fina camada entre as superfícies de contato, resultado de reações triboquímicas induzidas pelo atrito. Durante o deslizamento, essa camada age como um terceiro corpo, criando uma barreira protetora que impede o contato direto entre as superfícies, reduzindo significativamente o coeficiente de atrito e o desgaste. Além disso, a resistência ao

cisalhamento dessa camada protetora é extremamente baixa, contribuindo para a eficiência do grafeno como um lubrificante sólido em sistemas tribológicos desafiadores.

O grande desafio na obtenção de nanocompósitos é impedir a aglomeração da carga no momento da incorporação na matriz polimérica em virtude da elevada área superficial apresentada pelas nanopartículas esfoliadas (YOUNG et al., 2013). Sabe-se que os aglomerados atuam como um defeito no polímero, impedindo a incorporação total da carga pelo polímero e sendo a principal causa de fratura prematura durante testes mecânicos (TEKAY, 2020; ROMASANTA et al., 2015). Porém, Ferreira et al., 2021 observaram que a presença de uma grande quantidade de aglomerado de óxido de grafeno multicamada (mGO) na matriz polimérica, em vez de ser prejudicial, foi crucial para o bom desempenho tribológico dos nanocompósitos devido ao fenômeno da superlubricidade. Os autores produziram um nanocompósito de polietileno de alto peso molecular (HMWPE) e HMWPE- UHMWPE (80/20) contendo uma baixa quantidade de mGO e relataram que os nanocompósitos apresentaram aglomerados, no entanto, os desempenhos mecânicos e tribológicos foram superiores aos dos polímeros puros.

3.3 Nanocompósito polimérico

Os compósitos surgiram em meados do século XX com a fabricação de compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro. Os materiais compósitos consistem em uma matriz, dentro da qual ocorre uma dispersão de um ou mais materiais, já os nanocompósitos, a fase dispersa consiste em um nanomaterial de dimensão menor que 100 nm (MULLER et al., 2017). As formas mais comuns utilizadas como reforço e fase dispersa são fibras longas, fibras curtas e materiais particulados (MENG et al., 2013; MARTIN, 2006).

Os nanocompósitos poliméricos são materiais multifuncionais que são desenvolvidos conforme a área de interesse (FRIEDRICH et al., 2017). Sendo que a combinação das propriedades de cada componente resulta em um material final com propriedades superiores aos dos seus constituintes isolados (CALLISTER et al., 2009; MARTIN, 2006).

De acordo com Samir et al. (2005) o método de obtenção dos compósitos e seus parâmetros de processamento influenciam na dispersão e distribuição do reforço

na matriz. As técnicas de incorporação da carga ou fase dispersa na matriz polimérica se resumem em basicamente três tipos: polimerização *in situ*, mistura por solução (*casting*) e processamento via polímero fundido. Para obter uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica, pode-se combinar as técnicas entre si (VALIM, 2021).

A polimerização *in situ* ocorre quando a nanopartícula é dispersa no monômero da matriz polimérica antes da polimerização. Esta técnica geralmente resulta em nanocompósitos com melhores interações entre a carga e a matriz, visto que o crescimento da cadeia polimérica parte da nanoestrutura, evitando a sua reaglomeração. No entanto, essa técnica necessita da utilização de um reator para o controle da polimerização, que acaba tornando o processo mais complexo (PAPAGLORGIDE et al., 2020; UNALAN et al, 2014).

Na incorporação das cargas na matriz polimérica via mistura por solução, o reforço é disperso em um solvente ao qual a matriz é solúvel. O solvente acaba evaporando em condições controladas formando os filmes de nanocompósitos (UNALAN et al, 2014). A desvantagem deste método é a utilização de uma quantidade elevada de solvente, o qual, seu descarte pode acarretar problemas ambientais (PAPAGLORGIDE et al., 2020). Contudo, esta é uma técnica de baixa complexidade que não exige equipamentos específicos e que permite a utilização de pouco material.

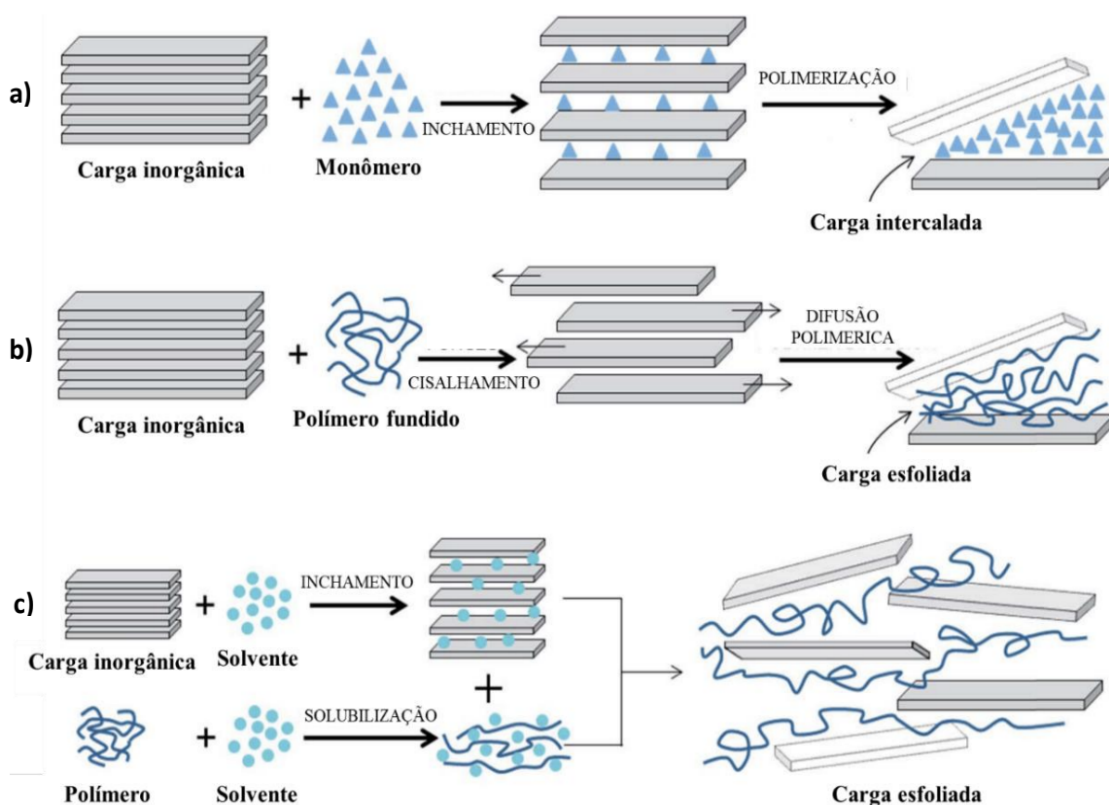
O processamento via polímero fundido é utilizado em polímeros termoplásticos. Neste método o material precisa atingir o estado de um fluido viscoso, que então é misturado mecanicamente com a nanopartícula em temperaturas elevadas. Esta técnica é interessante para as indústrias pois possui vantagens como a aplicação de altas taxas de cisalhamento, rapidez de processamento, versatilidade na forma de adição da carga e escalabilidade. No entanto, o processamento via polímero fundido exige um controle na produção para evitar a degradação da cadeia polimérica, que poderia levar a um baixo desempenho nas propriedades finais do nanocompósito além da necessidade de utilização de grandes quantidades de material (PAPAGLORGIDE et al., 2020; UNALAN et al., 2014).

Na Figura 5a-c a seguir, estão ilustrados os mecanismos de incorporação de nanomaterial em uma matriz polimérica termoplástica para cada tipo de procedimento relatado anteriormente.

As propriedades dos nanocompósitos depende da interação polímero/carga e carga/carga, das propriedades intrínsecas do reforço e da matriz, da fração volumétrica utilizada e da formação ou não de uma rede de percolação onde os

reforços constituem uma estrutura rígida, em forma de rede, reforçando a matriz (VALIM, 2021).

Figura 5 - As diferentes técnicas de incorporação de reforço na matriz polimérica, sendo a) polimerização in situ, b) processamento via polímero fundido e c) mistura por solução.



Fonte: Valim (2021).

Chen et al. (2006, 2005) obtiveram resultados interessantes de propriedades mecânicas de nanocompósito TPU com nanotubos de carbono produzido via solução. Os autores relataram que houve orientação dos segmentos flexíveis do nanocompósito e correlacionaram a interação solvente/polímero, onde a adição de um solvente polar tendeu a orientar os segmentos flexíveis. Com isso, observou-se que o módulo de elasticidade do nanocompósito dobrou de valor com a adição de apenas 0,5% de carga em relação ao polímero puro.

Barick et al. (2010) estudaram a variação das propriedades do TPU devido a inclusão de nanofibras de carbono funcionalizadas, porém neste caso o nanocompósito foi preparado por solução seguido de moldagem por compressão. As frações de reforço utilizadas na matriz polimérica foram de 1, 4, 7, 10 e 15% em massa. Eles observaram que o sistema apresentou reticulação e as nanofibras

estavam dispersas (com exceção ao sistema com 15% de nanofibra, onde foi possível visualizar pequenos aglomerados do reforço). Com isso, as propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e elétricas apresentaram melhoras significativas.

Valim (2021) produziu nanocompósitos por meio da incorporação de nanomateriais de carbono ao poliuretano termoplástico via mistura por solução, de modo a obter nanocompósitos com propriedades elétricas superiores e ganho no efeito de memória de forma. A autora verificou um aumento em condutividade elétrica para os compósitos com nanoplaquetas de grafeno (TPU+GNP) e grafite (TPU+Gr).

3.4 Propriedades Reológicas de Nanocompósitos

A reologia, termo originado do grego "rheo" (escoamento), é o campo de estudo que investiga a deformação e o fluxo dos materiais (MORRISON, 2001). A reologia surge com o objetivo de compreender o comportamento de materiais que não se enquadram inteiramente na classificação de "líquido" ou "sólido" (MALKIN, 1994). O conjunto de técnicas e procedimentos utilizados para medir propriedades reológicas é denominado Reometria (BARNES, 2000).

A reologia de polímeros estuda o comportamento de materiais poliméricos quando submetidos a tensões ou deformações. O objetivo é classificar esses materiais em três categorias: (i) materiais elásticos, que armazenam toda a energia do trabalho aplicado; (ii) materiais viscosos, que dissipam completamente essa energia e (iii) materiais viscoelásticos, que armazenam parte da energia e dissipam o restante. Devido à sua estrutura macromolecular, os polímeros no estado fundido são considerados materiais viscoelásticos (DEALY; WISSBRUN, 1990; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Os nanomateriais de carbonos podem possuir um efeito significativo nas propriedades reológicas dos polímeros fundidos nos quais são incorporados. Estes efeitos relacionam-se principalmente com: (i) as características das cargas, como a sua forma, o seu tamanho e a sua área superficial; (ii) a concentração; e (iii) as interações existentes entre a carga e o polímero (XANTHOS et al., 2010).

Além do reforço na estrutura do nanocompósito, muitas publicações mostraram que a incorporação de nanocargas em polímeros fundidos aumenta significativamente sua viscosidade (THOMAS et al., 2016; JOUAULT et al., 2009; EL ACHABY et al., 2013; CHAUDHRY et al., 2012; SONG et al., 2010). Essa observação foi prevista por

Einstein em 1906, quando ele demonstrou, através de uma expressão linear empírica, que a viscosidade de um fluido aumenta conforme o volume de partículas adicionadas (EINSTEIN, 1906). No entanto, algumas publicações observaram resultados opostos ao adicionar nanoestruturas de carbono aos polímeros (MACKAY et al., 2003; FERREIRA et al., 2019; FERREIRA et al., 2021). Yip et al. (2000) e Kazatchkov et al. (2000) relataram que cargas do tipo plaquetas (planos empilhados) podem atuar como aditivos lubrificantes durante a deformação do polímero no estado fundido. Recentemente, outros autores estudaram polímeros contendo nanomateriais de carbono e demonstraram as ações lubrificantes dessas cargas durante o fluxo do polímero no estado fundido. Ferreira et al. (2019) apresentaram o fenômeno da superlubrificação como resposta para a redução da viscosidade do compósito com mGO e como esse fenômeno influencia nas propriedades tribológicas. Os autores sugeriram que duas redes cristalinas em contato fora de registro (contato incomensurável) conduzem ao desaparecimento do atrito, tornando a resistência ao escorregamento praticamente nula entre esses contatos. Dessa forma, correlacionaram a redução da viscosidade com a redução do coeficiente de atrito.

A análise reológica pode ser usada como uma ferramenta analítica altamente útil no desenvolvimento e otimização de nanocompósitos de diferentes polímeros e diversos tipos de cargas. Além disso, pode ser usado para a rotina e controle preparação de nanocompósitos, a fim de identificar as amostras promissoras em um estágio inicial de sua preparação e para verificar a estrutura do nanocompósito (INAVOV et al., 2017). As principais medidas reológicas apresentadas na literatura que podem ser utilizadas são: propriedades em regime permanente, propriedades em regime oscilatório e propriedades em regime transiente (DUTRA, 2014).

3.4.1 Propriedades reológicas em regime permanente

As propriedades reológicas em regime permanente são aquelas em que a taxa de cisalhamento depende apenas da tensão de cisalhamento, sendo assim, independentes do tempo. Nessa condição, o material exibe uma resistência ao fluxo, medida pela viscosidade (η). A viscosidade é uma propriedade que está diretamente ligada à taxa de deformação do material (DEALY; WISSBRUN, 1990; BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Ela é descrita como uma função da tensão cisalhante e da taxa de cisalhamento, conforme mostrado na equação 1.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde, τ é a tensão cisalhante; η é a viscosidade; e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

A relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante é linear para materiais com viscosidade constante, conhecidos como fluidos Newtonianos. No entanto, polímeros no estado fundido não seguem essa relação descrita pela equação 1, sendo classificados como fluidos não-Newtonianos. A Figura 6 apresenta a curva de viscosidade versus a taxa de cisalhamento para polímeros fundidos, no qual se observa que em baixas taxas de cisalhamento tem-se um comportamento de fluido Newtoniano onde a viscosidade é constante e a taxas de cisalhamento intermediárias apresentam um comportamento não-Newtoniano onde a viscosidade do polímero cai progressivamente com o aumento da taxa de cisalhamento (DEALY; WISSBRUN, 1990; BIRD et al., 1987). Essa região é chamada de região de Lei das Potências, de acordo com a equação 2 (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

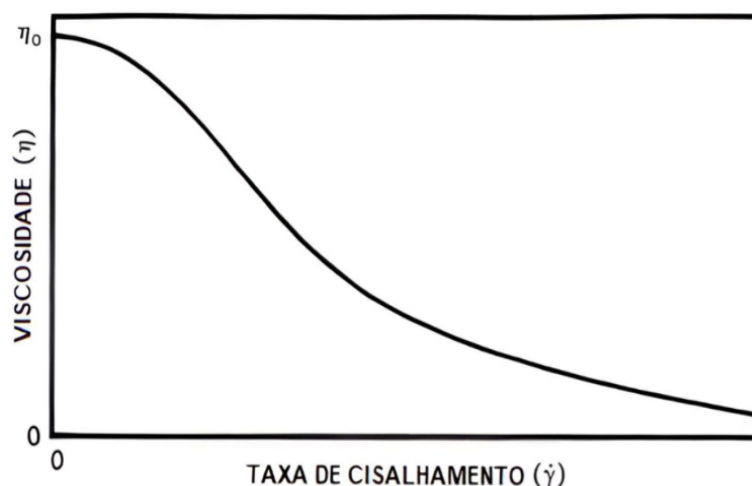
$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{ou} \quad \log \eta = \log m + (n - 1) \cdot \log \dot{\gamma} \quad (2)$$

onde, η é a viscosidade; m é o índice de consistência do material; $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; n é o índice de pseudoplasticidade.

O valor de n indica o grau de pseudoplasticidade de um polímero. Quando $n < 1$, o material é mais pseudoplástico, apresentando uma redução na viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Se $n > 1$, o material exibe comportamento dilatante, no qual a viscosidade aumenta com a elevação da taxa de cisalhamento. Já no caso de $n = 1$, tanto a viscosidade quanto a taxa de cisalhamento permanecem constantes, caracterizando o comportamento típico de um fluido Newtoniano (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Os estudos reológicos de nanocompósitos são cruciais para compreender o comportamento dos materiais poliméricos, que dependem da interação e dispersão das cargas nas matrizes poliméricas. As propriedades de fluidez podem ser mensuradas e analisadas, pois têm uma relação direta com a processabilidade dos materiais.

Figura 6 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para polímeros fundidos.



Fonte: Adaptado de Dealy et al., (1990).

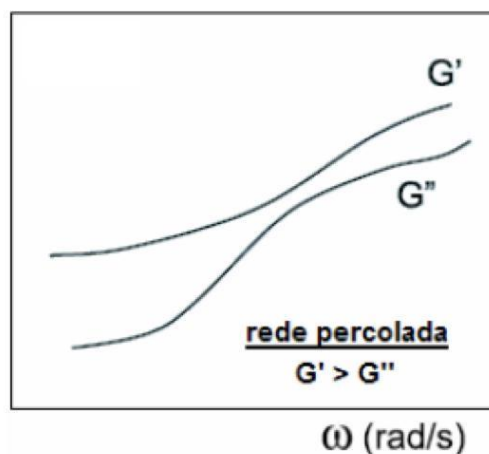
As características reológicas variam de acordo com o formato, o tamanho e a composição química das cargas. Assim, a combinação entre a química e a morfologia das cargas, juntamente com as propriedades reológicas, contribui o desenvolvimento de nanocompósitos, proporcionando melhorias no processo de produção e nas propriedades dos materiais (PARK et al., 2020).

3.4.2 Propriedades reológicas em regime oscilatório

As propriedades reológicas em regime oscilatório, são medidas em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear (CANEVAROLO, 2006).

No caso de nanocompositos, o seu estudo permite analisar interações entre a nanopartículas e a matriz. As curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência têm sido utilizadas em diversos trabalhos para tentar explicar o comportamento pseudoplástico e a formação da rede de percolação de nanocompositos (PRATAVIERA, 2014). Na Figura 7 tem-se um exemplo de um teste oscilatório no qual é possível observar que o material apresenta a formação da rede de percolação (PRATAVIERA, 2014).

Figura 7 - Análises Reológicas para verificação de formação de uma rede percolada no material.



Fonte: Adaptado de PrataViera (2014).

Para confirmar a formação de uma rede percolada em nanocompósitos, pode-se acompanhar o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') do material, em função da frequência (ω) com o aumento da concentração de carga (ϕ). Com a formação da rede percolada, a curva de $G'(\omega)$ passa a ser maior que a de $G''(\omega)$, e o nanocompósito passa a ter um comportamento elástico, semelhante ao de um sólido, recebendo o nome de pseudoplástico (PRATAVIERA, 2014). Conforme Zhao et al., (2005), tanto o número de carga por volume quanto o grau de dispersão no polímero são os fatores principais para formação de uma rede percolada.

3.4.3 Propriedades reológicas em regime transiente

Em regime transiente, as propriedades reológicas são medidas quando a tensão de cisalhamento varia com o tempo até encontrar o estado de equilíbrio. Um dos ensaios realizados em regime transiente o polímero é sujeito a uma taxa de cisalhamento constante e a tensão de cisalhamento é medida em função do tempo até que o material atinja o regime permanente. Na maioria dos polímeros, observa-se que a curva de tensão versus tempo atinge um máximo para depois decrescer e atingir um valor constante. Esse fenômeno é conhecido como *stress overshoot*. Em nanocompósitos observa-se a mesma tendência de aumento no pico de *stress overshoot* com o aumento da taxa de cisalhamento verificada para polímeros puros,

porém, a presença de maiores forças atrativas em um nanocompósito disperso faz com que as intensidades dos picos sejam maiores (RIVA et al., 2002).

Nas propriedades reológicas em regime transiente é possível avaliar a relaxação de tensões do material após interromper o cisalhamento constante. Nos nanocompósitos as interações do reforço com a matriz influenciam o comportamento de relaxação de tensão depois de cessado o cisalhamento. Por conta dessas interações (matriz/reforço), observa-se um maior tempo de relaxação para o sistema com formação de rede percolada (DUTRA, 2014; BEATRICE, 2008).

Um fator importante a ser destacado com relação às propriedades reológicas é que é possível avaliar o comportamento pseudoplástico com estrutura de rede percolada em regime permanente, oscilatório ou transiente (DUTRA, 2014).

3.5 Tribologia

A tribologia é definida como a ciência e tecnologia dedicada ao estudo do atrito, desgaste e lubrificação entre superfícies em contato que se movem relativamente umas às outras (HUTCHINGS, 1992).

O desgaste é a principal causa de perda de material e redução no desempenho mecânico, e qualquer diminuição no desgaste pode gerar economias significativas. O atrito é um dos principais responsáveis pelo desgaste e pela dissipação de energia. Controlar o atrito de forma mais eficiente pode resultar em consideráveis economias. A lubrificação é um meio eficaz de controlar o desgaste e reduzir o atrito (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

Em geral, os processos de atrito e desgaste envolvem interações complexas entre os materiais em contato, que não se limitam apenas às propriedades intrínsecas dos materiais. Esses processos também são fortemente influenciados pelas condições de deslizamento, como velocidade, carga aplicada e temperatura, que afetam diretamente o comportamento e a durabilidade das superfícies em interação. Desta forma, as propriedades tribológicas são determinadas pelo tribossistema em que o material está inserido, sendo o tribossistema definido pela combinação de fatores como os materiais e as geometrias das superfícies em contato, os elementos presentes na interface, além das condições operacionais do sistema (GAHR, 1987; BALARIM, 2015; BERTHOLDI, 2016). Esses elementos desempenham um papel

crucial no comportamento tribológico dos polímeros, alterando suas respostas durante o atrito e desgaste.

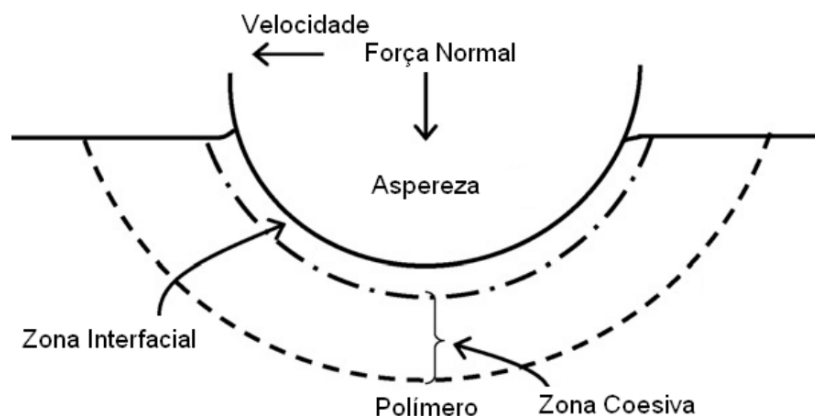
Quando se analisa o comportamento tribológico de materiais poliméricos, a compreensão dos mecanismos de desgaste é fundamental para explicar como ocorrem a degradação e a falha das superfícies em contato. Os mecanismos de desgaste são classificados em dois grandes grupos de interações: coesivo e interfacial. O desgaste coesivo está relacionado a interações físicas, enquanto o desgaste interfacial decorre de interações químicas (BRISCOE, 1981).

O desgaste coesivo resulta das ações das asperezas da contraface na superfície do polímero, gerando interações físicas. A energia necessária para romper essa coesão depende principalmente das propriedades mecânicas do polímero, como resistência à tração e deformação na ruptura, bem como da geometria do contato com a contraface. Nesse tipo de desgaste, a energia é dissipada por atrito em um volume relativamente grande do material adjacente, como ilustrado na Figura 8. Isso ocorre devido à distribuição das tensões causadas pela carga aplicada ou pelo bloqueio geométrico de contatos inter-relacionados, gerados pelos fragmentos de desgaste. Mecanismos típicos de desgaste coesivo incluem o desgaste abrasivo e a fadiga de contato (BRISCOE e SINHA, 2013; BALARIM, 2015; BERTHOLDI, 2016). Em elastômeros, que possuem um módulo de elasticidade baixo, a deformação no contato tende a ser predominantemente elástica, resultando em predominância do mecanismo de fadiga. Em contraste, polímeros com módulo elevado, como os termofixos, exibem uma deformação plástica significativa devido ao contato com asperezas e estão sujeitos a desgaste por abrasão (SILVA, 2010).

O desgaste interfacial resulta de interações adesivas, de natureza química, e é influenciado por diversos fatores, como dureza, estrutura molecular, temperatura de transição vítrea, cristalinidade do polímero, rugosidade da superfície da contraface, além das interações químicas e eletrostáticas entre o polímero e a contraface. No desgaste interfacial, a dissipação de energia ocorre em uma área significativamente menor da amostra (Figura 8), o que resulta em um aumento expressivo da densidade de energia e elevação da temperatura na região de contato. Esse aumento de temperatura, especialmente em polímeros termoplásticos, pode não apenas intensificar a afinidade química entre as superfícies, mas também provocar o amolecimento do material na área de contato, modificando as condições de atrito. Nessa situação, é fundamental levar em consideração as propriedades físico-

químicas dos materiais envolvidos. Exemplos típicos de desgaste interfacial incluem o desgaste adesivo e o desgaste triboquímico, que pertencem a essa categoria devido às intensas interações químicas na interface (BRISCOE e SINHA, 2013; BALARIM, 2015; BERTHOLDI, 2016).

Figura 8 - Distribuição das zonas coesiva e interfacial de um polímero em contato com uma aspereza.



Fonte: Adaptado de Briscoe (1981).

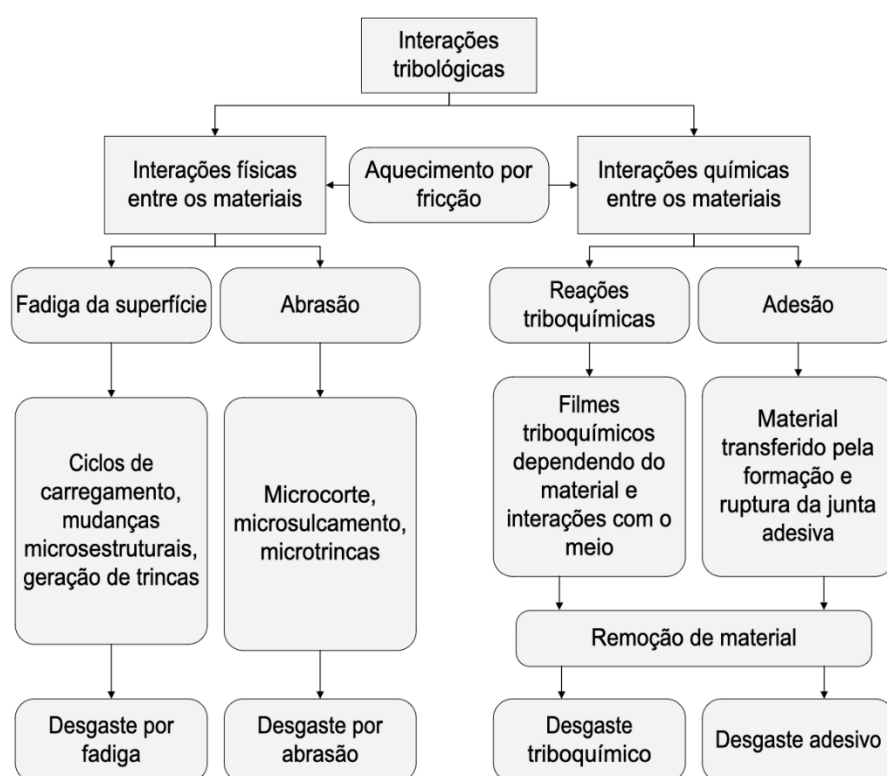
Apesar dessa distinção de componentes coesivos e interfaciais, é raro em experimentos convencionais de deslizamento separar os dois componentes, e a maioria dos resultados na literatura apresenta um efeito combinado desses dois fatores. Tanto a interação interfacial quanto as forças coesivas são influenciadas por fatores externos, como temperatura e velocidade relativa entre as superfícies, entre outros (BALARIM, 2015).

Assim como ocorre com a fricção, o desgaste é significativamente afetado pelo tipo de polímero. As propriedades críticas incluem módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação na ruptura. Em geral, um elevado nível de resistência à tração combinado com uma alta deformação na ruptura contribui para uma boa resistência ao desgaste. Com todos os outros fatores mantidos constantes, alguns termoplásticos semicristalinos tendem a ter um desempenho superior em termos de resistência ao desgaste em comparação com termofixos e termoplásticos amorfos. Altos valores de deformação na ruptura indicam que a tensão de cisalhamento durante o deslizamento pode ser atenuada pela deformação elástica de uma fina camada próxima à interface. Dessa forma, a camada interfacial absorve a maior parte da dissipação de energia, resultando em mínima deformação ou desgaste da massa polimérica. O calor gerado

na interface devido ao atrito é um dos principais fatores que limita a vida útil do polímero sob condições de desgaste (BRISCOE e SINHA, 2013).

Os principais mecanismos que causam desgaste em polímeros e seus compósitos incluem abrasão, adesão, fadiga e desgaste triboquímico (BAHADUR, 2000). Esses mecanismos representam diferentes formas de transferir material de uma superfície para outra ou para fora do sistema de fricção. A Figura 9 ilustra essa classificação dos mecanismos de desgaste.

Figura 9 - Interações tribológicas em polímeros.



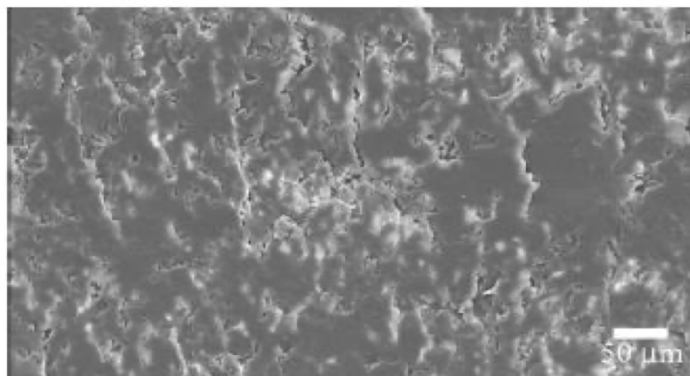
Fonte: Adaptado de Balarim (2015).

O mecanismo de **fadiga**, é o processo de geração e propagação de trincas na superfície, ou abaixo dela, causadas pelo carregamento cíclico imposto a uma superfície (ZUM GAHR, 1987). Esse tipo de desgaste leva à formação de buracos, trincas e delaminação. Os detritos gerados são originados pela expansão e formação de pequenas trincas superficiais que se orientam perpendicularmente à direção do deslizamento (BALARIM, 2015).

A Figura 10 apresenta uma micrografia mostrando desgaste por fadiga em uma amostra de epóxi testada contra uma esfera de nitreto de silício, com uma velocidade

de 0,1 m/s, carga normal de 5N e uma distância total de 500 metros (DASARI, 2007). É importante notar que nenhum dos mecanismos de desgaste pode ocorrer isoladamente, sem a influência de outros (BRISCOE e SINHA, 2013).

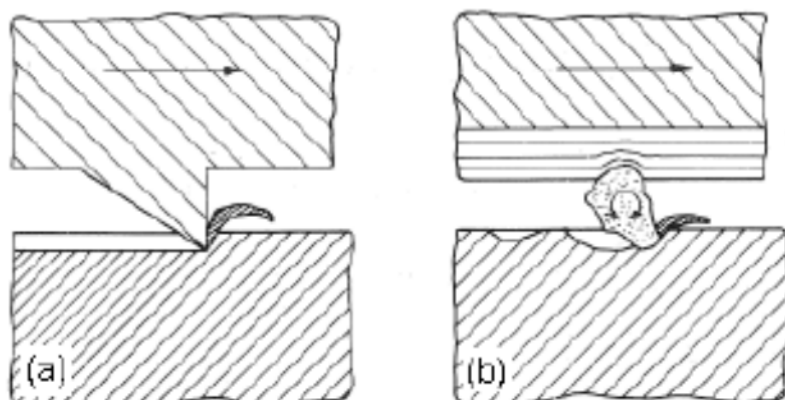
Figura 10 - Micrografia ilustrando o desgaste por fadiga.



Fonte: Dasari (2007).

O desgaste por **abrasão** é o tipo mais significativo de desgaste coesivo em polímeros. Esse processo ocorre quando as asperezas de uma superfície contrária ou partículas duras entram em contato e se movem sobre a superfície do polímero, resultando em desgaste. Este processo é categorizado em desgaste por deslizamento e por rolamento de partículas, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Desgaste por abrasão através: (a) do deslizamento da partícula e (b) do rolamento da partícula.



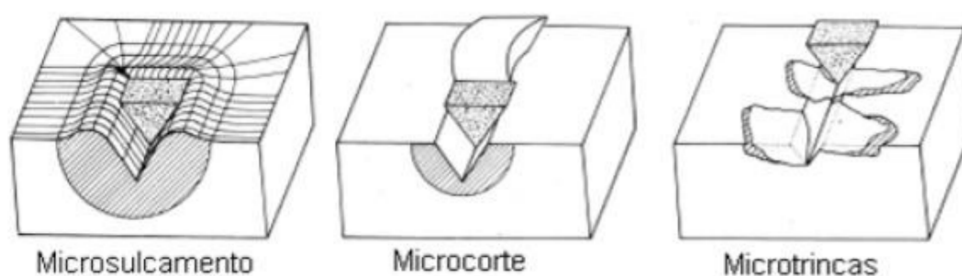
Fonte: Zum Gahr (1987).

A abrasão por deslizamento acontece quando a partícula abrasiva é parte integrante de um dos corpos em contato ou está firmemente fixada a ele. Em

contraste, a abrasão por rolamento ocorre quando o abrasivo é um fragmento de desgaste de um dos corpos ou um contaminante externo (HUTCHINGS, 1992; DASARI et al., 2009).

No desgaste abrasivo, aspectos importantes incluem a dureza dos materiais, a geometria das partículas abrasivas, a distância percorrida e a força normal aplicada. O desgaste abrasivo se manifesta por meio de processos como microsulcamento, microcorte e microtrincamento, conforme ilustrado na Figura 12. No microsulcamento, o material é deslocado para fora da trilha deixada pelo abrasivo. Em contraste, no microcorte, o material é removido diretamente, resultando na formação de fragmentos de desgaste ou detritos. Para materiais frágeis, a tensão concentrada pode provocar a propagação de trincas, resultando em fragmentos de desgaste que podem ser maiores que a largura do risco. No entanto, na maioria dos casos, observa-se uma combinação desses mecanismos físicos (ZUM GAHR, 1987; DASARI et al., 2009).

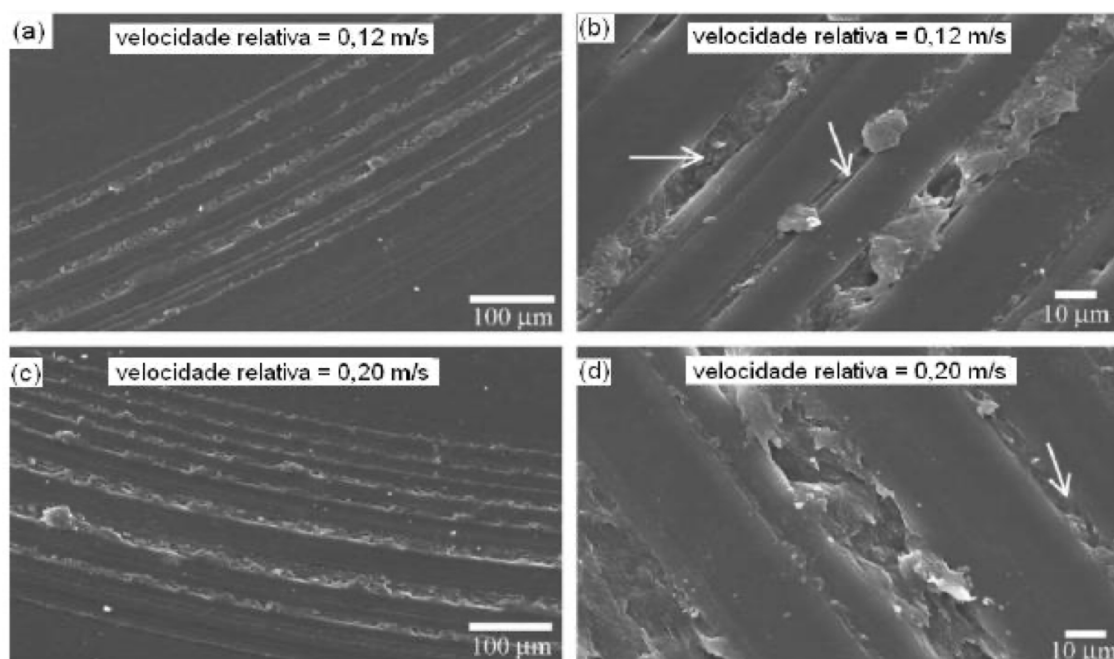
Figura 12 - Interação física entre a partícula abrasiva e a superfície do material.



Fonte: Zum Gahr (1987).

Dasari et al., (2005) apresentaram vários modelos para quantificar o desgaste abrasivo em materiais poliméricos. Contudo, essas relações frequentemente não se mostraram adequadas para compósitos com matriz polimérica, pois não correlacionaram bem com os dados experimentais, sendo que a grande maioria dependente da dureza do material. Além disso, a dissipação de calor durante o contato pode alterar as propriedades dos polímeros, especialmente dos elastômeros, como discutido anteriormente. No entanto, essa influência não é considerada nos modelos atualmente disponíveis (BERTHOLDI, 2016). Na Figura 13, são apresentadas micrografias de amostras de PA6 submetidas ao ensaio de pino sobre disco, revelando que o desgaste é predominantemente abrasivo (DASARI et al., 2005).

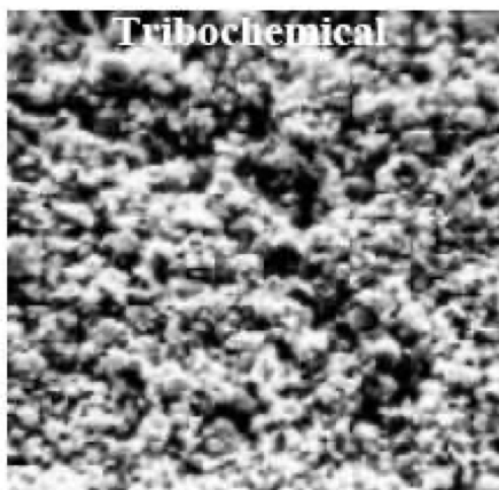
Figura 13 - Desgaste abrasivo em PA, analisado sob diferentes velocidades de deslizamento e com uma carga normal de 5N. As setas destacam o material removido por sulcamento.



Fonte: Dasari et al., (2005).

O desgaste **triboquímico** é um exemplo de desgaste interfacial. Sua ocorrência depende crucialmente da reatividade química dos materiais em contato no tribossistema. Esse mecanismo envolve reações de oxidação e interações químicas entre os materiais em contato. Quando ocorre atrito entre polímeros e metais, podem ser gerados radicais devido ao rompimento das cadeias poliméricas. Esses radicais podem reagir com o oxigênio para formar peróxidos, resultando na formação de compostos organometálicos. Se os fragmentos de desgaste gerados por esse processo não forem removidos, eles podem aumentar a pressão de contato (ZUM GAHR, 1987). O desgaste químico em polímeros ocorre quando há uma reação entre as superfícies em contato, no próprio material ou entre o material e o ambiente. A Figura 14 ilustra uma característica típica desse tipo de reação triboquímica (SILVA, 2010).

Figura 14 - Aparência da reação triboquímica.

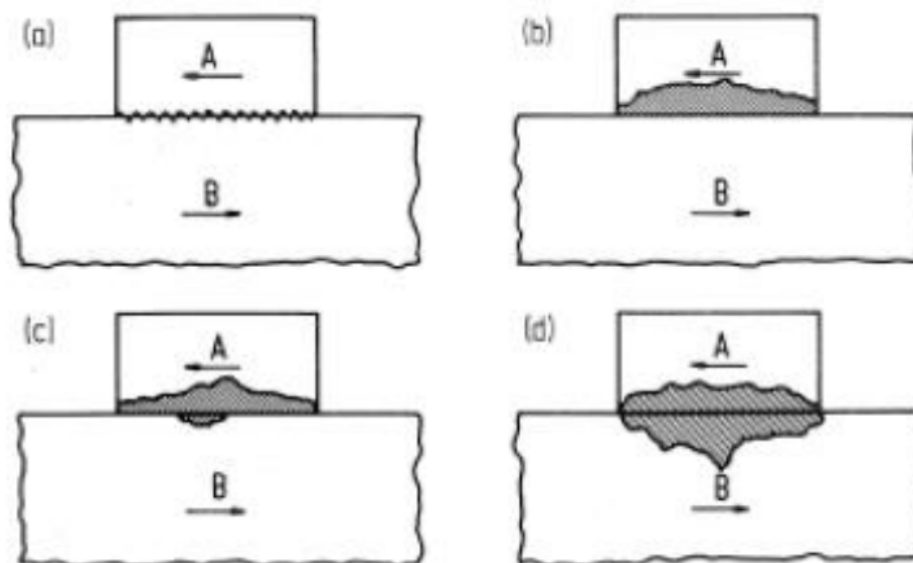


Fonte Adaptado de Silva (2010).

Conforme Hutchings (1992), a **adesão** é o mecanismo de desgaste interfacial mais significativo em polímeros. O mecanismo de desgaste adesivo ocorre quando polímeros deslizam sobre uma superfície externa, onde a resistência das ligações adesivas entre as superfícies é maior do que a resistência do próprio polímero. Como consequência, o polímero falha entre a massa e a camada superficial. Parte do material separado é transferida para a superfície oposta, formando o denominado filme de transferência. A forma do fragmento transferido pode variar dependendo das características do polímero e das condições de fricção (FRIEDRICH e SCHLARB, 2015).

Segundo Zum Gahr (1987), a adesão é resultado da atração entre os materiais em contato, e a taxa de desgaste é determinada pelo desprendimento dos filmes poliméricos que aderem ao contra-corpo. De acordo com Dasari et al. (2009), em polímeros, o fenômeno de adesão é impulsionado pelas forças de van der Waals e/ou pontes de hidrogênio. O processo de remoção de material por adesão depende do ponto em que a junta formada é rompida, como ilustrado na Figura 15. Além disso, o autor destaca que fatores como temperatura, velocidade e carga excessiva promovem a ancoragem mecânica, a principal forma de adesão na interface polímero/metal, o que aumenta o coeficiente de atrito e o desgaste associado a esse mecanismo.

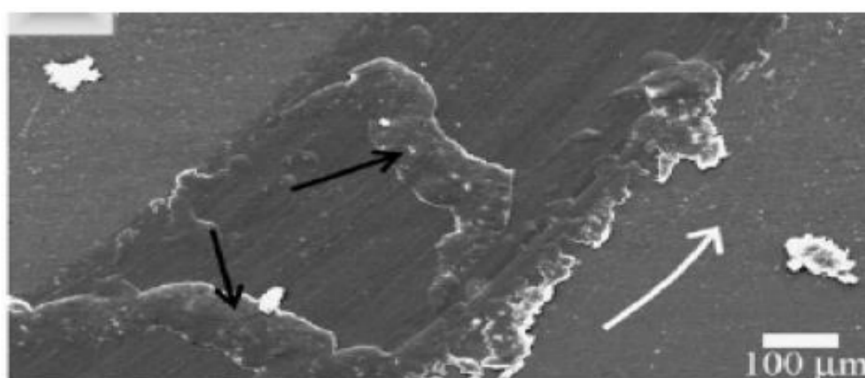
Figura 15 - O processo de remoção de material por desgaste adesivo, (a) durante a formação da junção; (b) quando o material mais macio é o A; (c) quando os materiais possuem dureza semelhante; e (d) quando ambos os materiais têm propriedades idênticas.



Fonte: Zum Gahr (1987).

A micrografia apresentada na Figura 16 ilustra uma superfície exibindo evidências de desgaste por adesão em um polímero.

Figura 16 - Micrografia de uma superfície de desgaste predominantemente adesivo em um material polimérico.



Fonte: Bertholdi (2016).

Um fenômeno importante que pode ocorrer também nos tribossistemas envolvendo materiais poliméricos e característico do desgaste adesivo é a formação do chamado "filme de transferência", que resulta do intertravamento mecânico dos detritos deformados plasticamente, da adesão ou da ligação química entre o polímero e a contraface. Esses filmes são fundamentais para o desempenho tribológico, pois

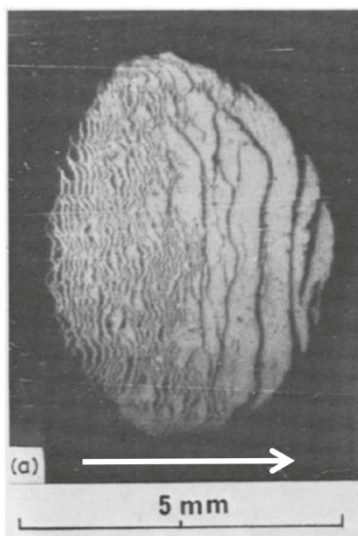
agem como uma camada protetora, evitando o contato direto do polímero com superfícies mais duras e ásperas, o que reduz o desgaste. Além disso, eles ajudam a diminuir a fricção, proporcionando menores taxas de cisalhamento durante o deslizamento entre as superfícies (FRIEDRICH e SCHLARB, 2008).

Em muitos polímeros, a resistência da junção adesiva formada entre o polímero e o metal é comparável à resistência interna do próprio polímero. Como resultado, o cisalhamento leva ao destacamento de fragmentos do polímero, que acabam aderindo à superfície do metal. Estudos indicam que a criação e o crescimento desses filmes de transferência geralmente resultam em uma redução do atrito ao longo do tempo (SILVA, 2010).

Uma outra importante observação sobre os mecanismos de desgaste de polímeros foi feita por Schallamach (1971), que estudou o comportamento dos elastômeros durante o desgaste. O autor verificou que, quando uma esfera rígida se desloca sobre um elastômero, não ocorre apenas o deslizamento puro. Em vez disso, surgem ondas perpendiculares à direção do movimento, fenômeno que passou a ser conhecido como "Bandas de Schallamach" (*Schallamach Waves*) (SCHALLAMACH, 1971; FUKAHORI et al., 2010).

Fukahori e colaboradores (2010) demonstraram que as bandas de Schallamach aparecem periodicamente, com frequências entre 1 e 20 Hz, indicando que sua formação está relacionada à velocidade e à amplitude do deslizamento. Essas ondas surgem na frente da zona de contato e se movem para a parte posterior com uma velocidade ligeiramente superior à de deslizamento. Os autores também observaram que, em baixas velocidades, as ondas se tornam mais finas e tendem a se dividir após o centro da amostra, como mostrado na Figura 17. Existe, portanto, uma velocidade crítica abaixo da qual essas ondas não se formam, sendo que esse valor crítico aumenta com a aplicação de força normal e com a temperatura.

Figura 17 - Primeiras observações das chamadas bandas de Schallamach.



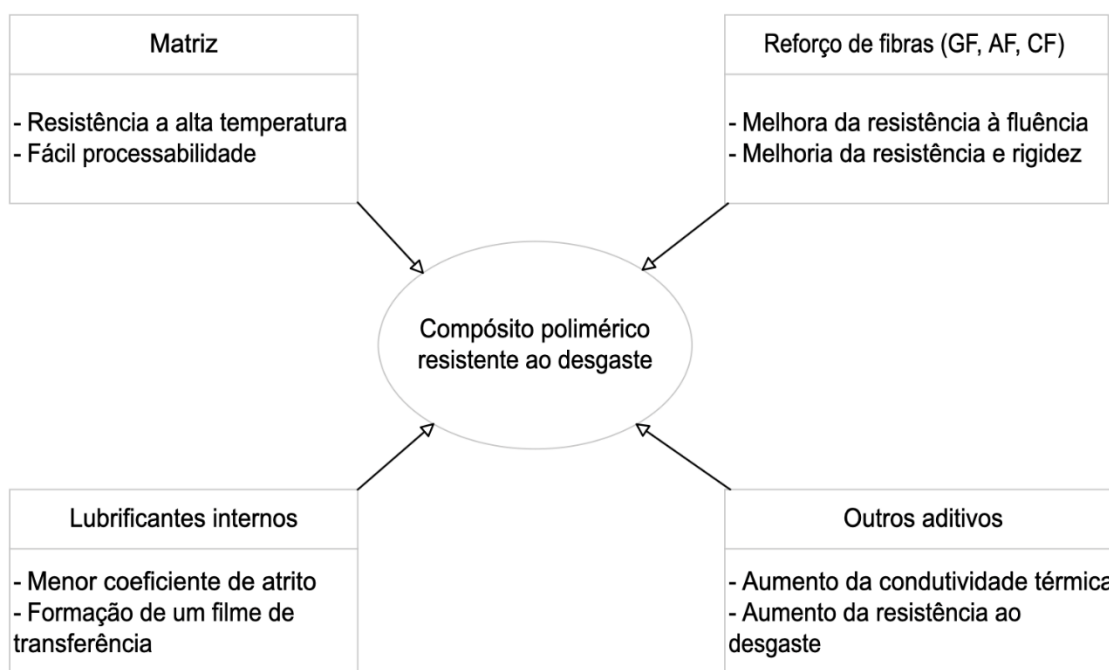
Fonte: Schallamach (1971) apud Bertoldi (2016).

Materiais poliméricos têm mostrado excelente desempenho tribológico em diversas áreas da engenharia, embora apenas alguns polímeros atendam à maioria das exigências tribológicas, como o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e certos tipos de poliamida (BRISCOE e SINHA, 2013). No entanto, compósitos e materiais híbridos à base de polímeros costumam oferecer vantagens em relação a outros materiais, como metais e cerâmicas. Assim, para otimizar as propriedades tribológicas e controlar melhor as respostas em aplicações específicas, os polímeros são frequentemente modificados com a adição de cargas apropriadas (BELARIM, 2015).

3.5.1 Comportamento tribológico de nanocompósitos

Estudos demonstram que nenhum polímero isoladamente consegue alcançar uma taxa de desgaste suficientemente baixa aliada a um coeficiente de atrito ideal. Por esse motivo, torna-se essencial modificar a maioria dos polímeros por meio da adição de um aditivo apropriado. Esse aditivo tem o potencial de reduzir o desgaste e, conforme as demandas do projeto, pode tanto aumentar quanto diminuir o coeficiente de atrito, dependendo da aplicação necessária (BRISCOE e SINHA, 2013). Na Figura 18 pode-se ver um diagrama representando aditivos e modificações que são utilizados para criar compósitos poliméricos com alta resistência ao desgaste.

Figura 18 - Sistemática dos componentes estruturais dos compósitos.



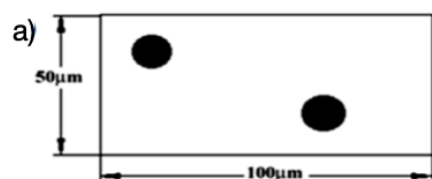
Fonte: Adaptado de Chang et al. (2013).

O uso de nanopartículas em matrizes poliméricas formando nanocompósitos para otimizar o desempenho tribológico dos polímeros tem sido estudado recentemente, à medida que novos nanomateriais são fabricados de forma mais econômica e contínua (BRISCOE e SINHA, 2013). Em diversas situações, os nanocompósitos mostram aprimoramento significativo em suas propriedades tribológicas e mecânicas, especialmente quando há uma boa compatibilidade entre a matriz polimérica e a carga, como nanopartículas ou nanofibras. Esse comportamento é superior tanto em relação aos compósitos convencionais quanto às matrizes puras. Uma das principais justificativas para esse efeito positivo está na alta área superficial das nanopartículas, que promove uma interação mais eficiente entre as fases, resultando em melhor resistência. Alguns estudos evidenciam que as propriedades do nanocompósito melhoram conforme o tamanho das partículas incorporadas diminui (FRIEDRICH et al., 1993; FRIEDRICH e SCHLARB, 2008; BALARIM, 2015).

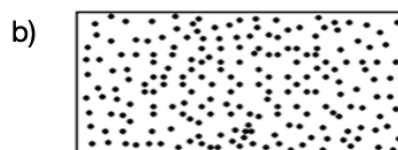
As nanopartículas, por suas características dimensionais, oferecem uma densidade significativamente maior de partículas e uma ampliação expressiva da área de superfície. Isso resulta em uma maior capacidade de alterar as propriedades da matriz, inclusive suas características tribológicas, utilizando uma quantidade menor

de material de reforço do outros que aditivos de dimensão maior (FRIEDRICH e SCHLARB, 2008). A Figura 19 ilustra como a transição de partículas em escala micrométrica para nanométrica gera um aumento substancial na quantidade de partículas e, conseqüentemente, na área de superfície de contato.

Figura 19 - Aparência microestrutural de compósitos típicos (a) particulados, (b) particulados finos e (c) nanoparticulados.



3% de volume de partículas com 10 μm de diâmetro (2 partículas em uma área de $5000\mu\text{m}^2$)



3% de volume de partículas com 1 μm de diâmetro (200 partículas em uma área de $5000\mu\text{m}^2$)



aumento de 9x

3% de volume de partículas com 0,1 μm = 100 nm de diâmetro (20000 partículas em uma área de $5000\mu\text{m}^2$)

Fonte: Adaptado de Balarim (2015).

Diversos tipos de nanocargas têm sido exploradas com o objetivo de melhorar as características tribológicas de compósitos poliméricos. Entre os materiais utilizados estão partículas nanométricas, nanotubos de carbono e fibras, assim como grafeno em estrutura monocamada (CHANG et al., 2013). Estudos revelam que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante na otimização tanto das propriedades mecânicas quanto das tribológicas de compósitos poliméricos (RONG et al., 2001). De modo geral, partículas de menor dimensão apresentam um desempenho superior na melhoria das características tribológicas sob condições de desgaste por deslizamento, em contraste com partículas de maior tamanho. No entanto, é evidente que concentrações elevadas de nanocargas podem levar à diminuição das propriedades de resistência ao desgaste, possivelmente devido à tendência de aglomeração das partículas. Para garantir um bom desempenho, é fundamental que as nanopartículas estejam uniformemente distribuídas, evitando-se

a formação de aglomerados. A aglomeração é um desafio recorrente em nanocompósitos poliméricos, especialmente quando o conteúdo de nanocargas é elevado (CHANG et al., 2013).

Em diversos estudos, foi possível identificar concentrações ideais de nanopartículas nas quais se observou o melhor desempenho em resistência ao desgaste desses polímeros. Notou-se que o conteúdo ótimo de partículas menores estava geralmente na faixa de 1 a 6% em volume (CHANG et al., 2013). Zhang et al. (2002), conseguiram dispersar nanopartículas de forma eficaz na matriz de epóxi por meio de um método de *irradiation grafting*. Os resultados dos trabalhos dos pesquisadores indicaram que o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do material foram significativamente reduzidos com a adição de nanopartículas tratadas em baixos teores de carga (<1% em volume) (SHI et al., 2003; ZHANG et al., 2002).

Estudos na literatura sugerem que a melhoria na resistência ao desgaste de nanocompósitos pode também estar associada ao aumento da condutividade térmica. Uma maior condutividade térmica favorece a dissipação do calor gerado na interface de atrito, resultando em um menor incremento de temperatura (FRIEDRICH e SCHLARB, 2008). Um aumento significativo da temperatura de contato devido ao calor gerado pelo atrito, pode culminar em falhas termo-mecânicas no material, acelerando o desgaste (CHANG et al., 2013).

Durante o deslizamento de polímeros contra superfícies metálicas ou outras superfícies mais duras, é comum ocorrer transferência de material, e em certos processos de desgaste, podem se formar filmes contínuos. Como mencionado anteriormente, esses filmes funcionam como proteções suaves, protegendo os polímeros das irregularidades rígidas das contrafaces, o que pode resultar em uma redução significativa da perda de material devido ao desgaste do polímero (BAHADUR, 2000). No entanto, a influência das nanopartículas na modificação das propriedades do filme de transferência ainda não é totalmente compreendida. Alguns estudos indicam que a presença de nanopartículas pode tornar o filme mais fino e resistente. Contudo, as interações químicas e mecânicas que ocorrem no filme de transferência são complexas e necessitam de mais pesquisas para serem completamente compreendidas (BALARIM, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

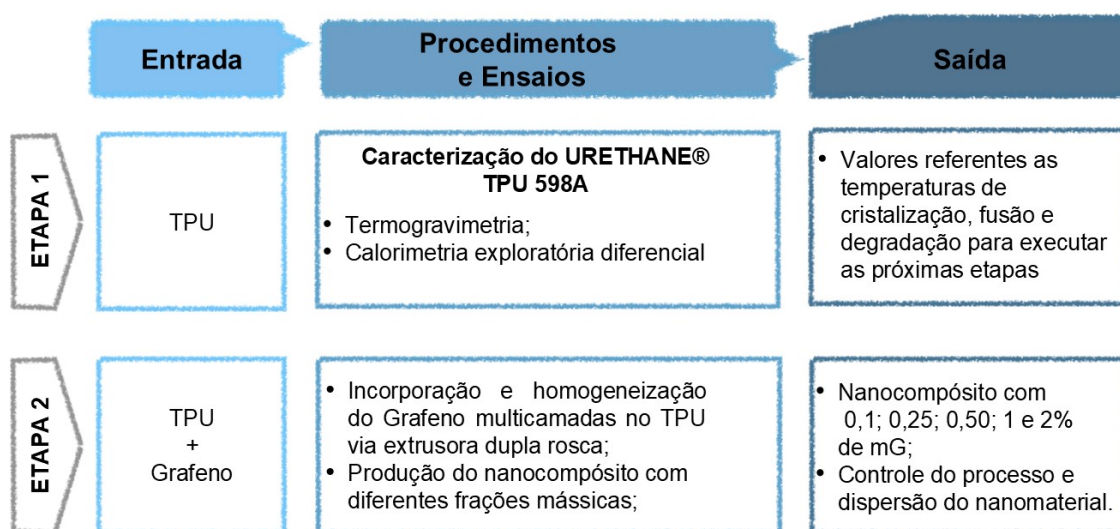
4.1 Materiais

O poliuretano termoplástico utilizado neste estudo é o URETHANE® TPU 598A cedido pela empresa Saint-Gobain na forma de *pellets*. O grafeno usado foi o HP50 Powder fornecido pela empresa Hexo Graphene Indústria Química LTDA. Conforme o espectro Raman do grafeno apresentado no Apêndice A, o pico D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) está associado a defeitos na estrutura do material. A amostra apresenta uma quantidade significativa de defeitos, porém mantém uma estrutura de grafeno relativamente bem preservada. A presença de um pico G bem definido ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) indica que os átomos de carbono estão organizados em anéis hexagonais. O pico 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), característico das camadas de grafeno, sugere que a amostra é composta por múltiplas camadas.

4.2 Metodologia

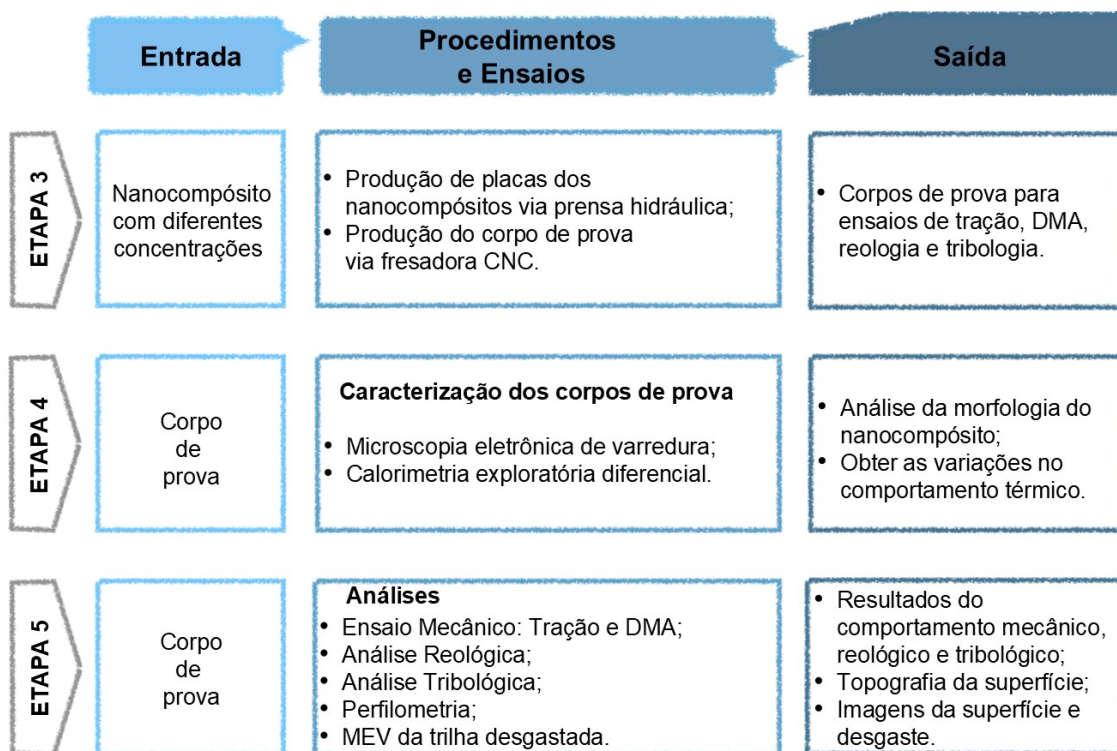
A metodologia aplicada para o desenvolvimento deste trabalho é composta de 5 etapas que estão representadas nos fluxogramas da Figura 20 e Figura 21 e posteriormente detalhada nos itens 4.2.1 a 4.2.5.

Figura 20 - Fluxograma das etapas 1 e 2 do projeto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 21 - Fluxograma das etapas 3, 4 e 5 do projeto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.1 Etapa 1: Caracterização do URETHANE® TPU 598A

O URETHANE® TPU 598A é um produto registrado pela empresa Saint-Gobain. Para avançar nas etapas do estudo foi necessário caracterizar o material com Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial.

4.2.1.1 Termogravimetria

Para o ensaio de termogravimetria, a amostra de TPU foi analisada no Laboratório de Análises Térmicas/CEFET-MG no analisador térmico da marca SHIMADZU DTA – 60H. O ensaio foi executado com taxa de aquecimento de 20°C/min com faixa de temperatura compreendida entre 25 até 800°C na atmosfera de nitrogênio utilizando 4,267mg.

4.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada no laboratório de caracterização do DEMAT/CEFET-MG no equipamento modelo DSC 822, da marca SHIMADZU. Através do ensaio de DSC foram obtidas as temperaturas de eventos endotérmicos associados à ordem de longo alcance de regiões de segmento rígido (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do polímero puro e dos nanocompósitos, bem como a entalpia envolvida em cada transformação.

Para a realização do ensaio, foram cortados pequenos fragmentos de até 9 mg de *pellets*. O ensaio foi realizado sob atmosfera de nitrogênio (N_2). O intervalo de temperaturas do ensaio foi de 30°C a 275°C. Foram realizados três ciclos térmicos: i) primeiramente, foi realizada uma rampa de aquecimento de 30°C até 275°C, com finalidade de eliminar o histórico térmico; ii) em seguida, o material foi resfriado até 30°C; iii) por fim, foi novamente aquecido até 275°C. Em todos os ciclos foi aplicada uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. Para essas condições, foram usados cadinhos de alumínio.

4.2.2 Etapa 2: Processamento do Nanocompósito

Para o processamento do nanocompósito, foram necessários 2 procedimentos, sendo:

- **Procedimento 1:** O TPU é um material higroscópico com uma alta taxa de absorção de umidade, devendo passar por um processo de secagem antes do processamento. Por essa razão, o TPU antes do processamento via extrusão foi colocado durante 24 horas na estufa a 60°C. Inicialmente produziu-se o *masterbatch* com 10% de mG com TPU via extrusora dupla rosca. Nesse processo, o material passou pela extrusora apenas 1 vez. A extrusora de laboratório utilizada é do modelo DR.16:40.AX da empresa AX Plásticos. Trata-se de uma extrusora dupla rosca, sendo que cada rosca possui o diâmetro de 16mm e 640mm de comprimento ($L/D = 40$) e são fabricadas em aço 8550 assim como o cilindro. O aquecimento é gerado através de resistências elétricas divididas em sete zonas de controle, sendo seis no cilindro e um no cabeçote. As condições de processamento (Tabela 1), foram definidas

conforme as recomendações do fabricante do TPU, que estabelece a faixa de temperatura de 180 a 225°C.

Tabela 1 - Condições de processamento nas zonas de extrusão utilizadas no processamento dos nanocompósitos TPU-grafeno.

Motor da Extrusora (rpm)	Motor tracionado (Hz)	Temperaturas das zonas (°C)						
		1	2	3	4	5	6	Água
100	14	190	200	210	220	210	200	30

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

- **Procedimento 2:** A partir da obtenção do *masterbatch*, um novo processo via extrusão foi realizado para a produção dos *pellets* com cinco diferentes frações mássicas de grafeno multicamada: 0,1; 0,25; 0,50; 1 e 2%. As frações foram definidas com o objetivo de se fazer um trabalho investigativo do comportamento tribológico em diferentes frações de mG, identificando as frações que promovem o melhor desempenho para os nanocompósitos. A maioria dos trabalhos reportados na literatura utiliza frações mássicas de nanomateriais de carbono acima de 0,01% até 5%, por isso, foram definidas frações entre esse intervalo para o trabalho. (FERREIRA et al., 2021; SOARES, 2021; VALIM, 2021). Para obter o nanocompósito homogêneo, cada concentração percorreu a extrusora por duas vezes sendo, por fim, levado à peletizadora.

4.2.3 Etapa 3: Produção dos corpos de prova

Para a produção dos corpos de prova, foram necessários 2 procedimentos, sendo:

- **Procedimento 1:** Como mencionado anterior, em razão do TPU ser um material higroscópico, e de cada etapa ter sido executada em ambientes diferentes, as amostras com diferentes concentrações foram colocadas novamente na estufa por 24 horas em temperatura de 100°C antes do próximo processo. Com as 6 amostras em formato de *pellet* e secas, foram produzidas

placas de 150 x 100 x 3mm por moldagem por compressão sob temperatura de 225°C e 5 toneladas-força de pressão. Esse processo ocorreu durante 15 minutos, sendo que os 10 primeiros minutos sem pressão aplicada, deixando o nanocompósito fundir, e os 5 minutos finais com 5 toneladas-força de pressão aplicada.

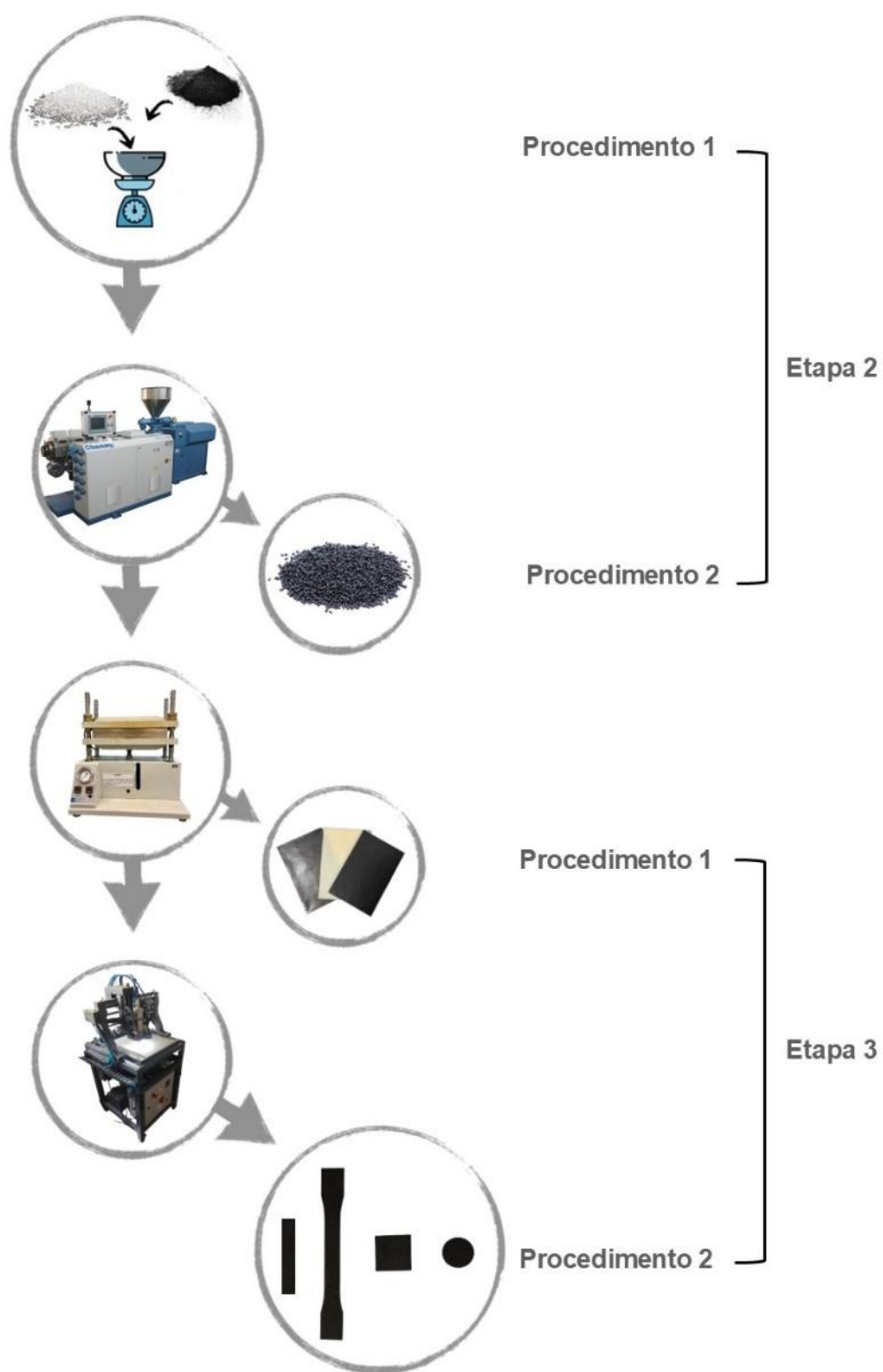
- **Procedimento 2:** Para a produção dos corpos de prova para o ensaio de tração, DMA, reologia e tribologia, foi utilizado uma fresadora CNC de bancada conforme a norma de cada ensaio. Na Figura 22 é apresentada uma ilustração do protocolo de preparação do nanocompósito e dos corpos de prova das Etapas 2 e 3.

4.2.4 Etapa 4: Caracterização do nanocompósito

4.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o equipamento SSX-550 Superscan, da marca Shimadzu, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais, do DEMAT/CEFET-MG. Para as amostras obtidas, foi realizada a etapa de fratura das amostras de forma criogênica em nitrogênio líquido. As amostras foram previamente recobertas a vácuo com uma fina camada de ouro por *sputtering*, usando o metalizador SC701 Quick Coater, da marca Sanyu Electron, com corrente de 1,5 mA durante 2 minutos, pois as amostras poderiam não ser compostas por materiais condutores. Essa técnica é importante para garantir que não haja acúmulo de cargas que podem deteriorar o material ou provocar alterações nas imagens.

Figura 22 - Protocolo de preparação dos nanocompósito e dos corpos de prova.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada no mesmo equipamento citado no item 4.2.1.2.

O intervalo de temperaturas do ensaio foi de 30°C a 230°C. Foram realizados três ciclos térmicos: i) primeiramente, foi realizada uma rampa de aquecimento de 30°C até 230°C, com finalidade de eliminar o histórico térmico; ii) em seguida, o material foi resfriado até 30°C; iii) por fim, foi novamente aquecido até 230°C. Em todos os ciclos foi aplicada uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

4.2.5 Etapa 5: Análises dos nanocompósitos

4.2.5.1 Ensaios Mecânicos

4.2.5.1.1 Ensaio de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado na máquina de ensaios universal da marca INSTRON, modelo AG-X, com célula de carga de 10kN, e uma velocidade de 200 mm/min e usando um sistema de controle e obtenção de dados através do *software* Trapezium X. o ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D638. O equipamento está localizado no Departamento de Engenharia dos Materiais do CEFET-MG.

4.2.5.1.2 Análise Dinâmica-mecânica (DMA)

A influência da nanocarga nas propriedades viscoelásticas do TPU foi realizada por meio da análise dinâmica-mecânica em um equipamento Discovery DMA 850, da marca TA Instruments, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais, do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, no modo de flexão aplicando uma frequência de 1Hz em uma amplitude de 0,02mm. A faixa de temperatura utilizada foi de 30 a 130°C com rampa de 2°C/min. Foram utilizadas amostras de dimensões equivalentes a 60 x 15 x 3mm, conforme instruções do fabricante do equipamento.

4.2.5.2 *Análise Reológica*

As análises reológicas foram realizadas em reômetro de placas paralelas marca TA Instruments, modelo Ar 2000 EX, localizado no Departamento de Engenharia Química da UFMG.

Avaliou-se o nanocompósito com a curva de deformação versus tempo com uma tensão de 0,005MPa durante 700s. Em regime oscilatório foi analisado o módulo de armazenamento, perda e viscosidade complexa em função da frequência angular utilizando uma faixa de frequência de oscilação de 0,01 até 100rad/s e amplitude de deformação de 1%. Também foi obtida a viscosidade em função da taxa de cisalhamento utilizando uma faixa de taxa de 0,01 até 10s⁻¹. As análises foram executadas à temperatura de 225°C, a mesma temperatura utilizada na produção das placas via prensa e as amostras foram produzidas em formato de disco com o diâmetro de 25mm e 3mm de altura.

4.2.5.3 *Análise Tribológica*

O comportamento tribológico do nanocompósito e do polímero puro foram avaliados através de ensaios de desgaste pino sobre disco, segundo a norma ASTM G99 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM G99), 2018).

O tribômetro encontra-se no laboratório de tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) / UFMG.

O ensaio fornece as curvas do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento. O μ é determinado durante o ensaio através da medida da razão entre a força de atrito (F_{at}), que se trata da força de resistência tangencial no deslizamento entre os dois corpos em contato, medida pela célula de carga, e a força normal aplicada (F_N). Os valores do μ em função da distância são gerados a partir do *software* Nanovea. Os parâmetros de ensaio são: força normal aplicada (F_N), velocidade de deslizamento (V), distância de deslizamento (D) e raio da trilha de desgaste (R_t), os quais estão apresentados na Tabela 2. Um pré-teste com o TPU puro e o TPU+2% mG foi necessário para definir os parâmetros de ensaio mais adequados.

Tabela 2 - Condições utilizadas nos ensaios tribológicos do TPU e nanocompósitos.

Raio da trilha (mm)	Distância de deslizamento (m)	Velocidade de deslizamento (m/s)	Força normal aplicada (N)
4	150	0,085	10

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As esferas utilizadas acopladas ao pino foram confeccionados em material compósito de Aço e Cromo de diâmetro de 6mm, sendo utilizadas uma nova esfera a cada ensaio.

4.2.5.4 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica experimental aplicada para extrair informações topográficas de uma superfície. A técnica é realizada através de um equipamento denominado perfilômetro, que pode ser óptico ou de contato (SOARES, 2021). No presente trabalho foi utilizado um perfilômetro de contato que, através da varredura de uma sonda em contato com a superfície, realizou o mapeamento de suas características topográficas com resolução micrométrica, com foco na região da trilha de desgaste.

O ensaio foi realizado no laboratório de tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) / UFMG, no perfilômetro Hommelwerke LV-100, tendo a ponta da sonda ângulo de 90 graus e raio de 5µm. Os resultados correspondentes aos mapas topográficos foram gerados e tratados pelo *software* Hommel Map Expert 3.0, próprio do equipamento. Para a análise quantitativa, os volumes desgastados foram calculados a partir das áreas da seção transversal das trilhas de desgaste obtidas por meio de cálculos do *software*.

Para a análise qualitativa do desgaste, foram obtidos os perfis tridimensionais da região das trilhas de desgaste, cujas características são indícios dos mecanismos de desgaste ocorridos, assim como feito por Soares (2021).

4.2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através do MEV foram obtidas imagens das trilhas de desgaste. Com as imagens ampliadas, foi possível observar as características das superfícies internas às trilhas de desgaste do TPU puro e dos nanocompósitos. Esse é um tipo de análise

qualitativa complementar do desgaste. As imagens foram feitas com o mesmo equipamento usado no item 4.2.4.1, porém nessa etapa não foi necessário a fratura das amostras de forma criogênica em nitrogênio líquido.

5 RESULTADOS

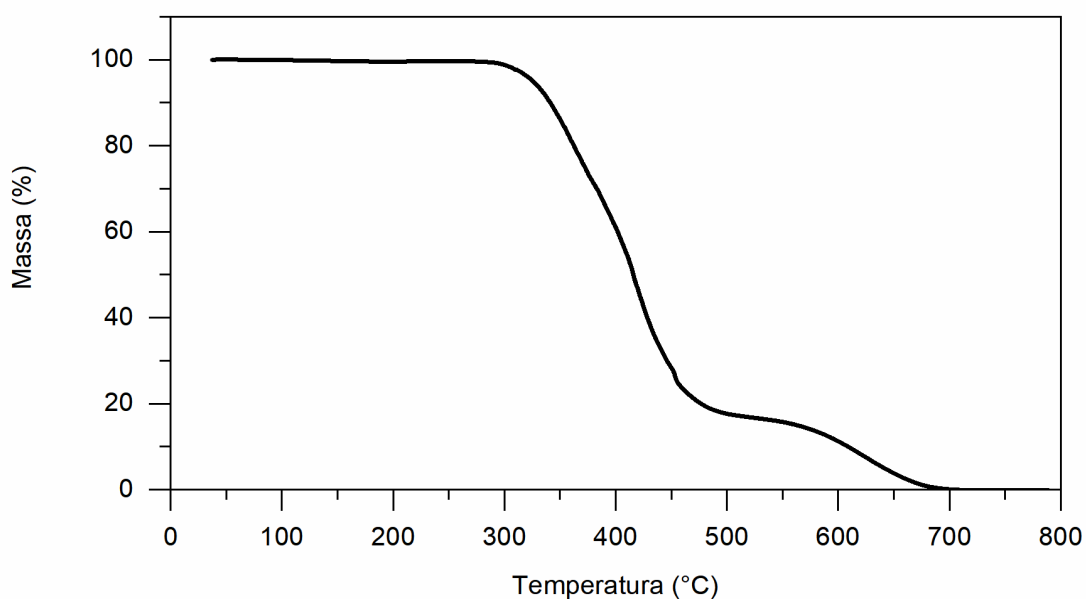
5.1 Caracterização do URETHANE@ TPU 598A

5.1.1 Termogravimetria

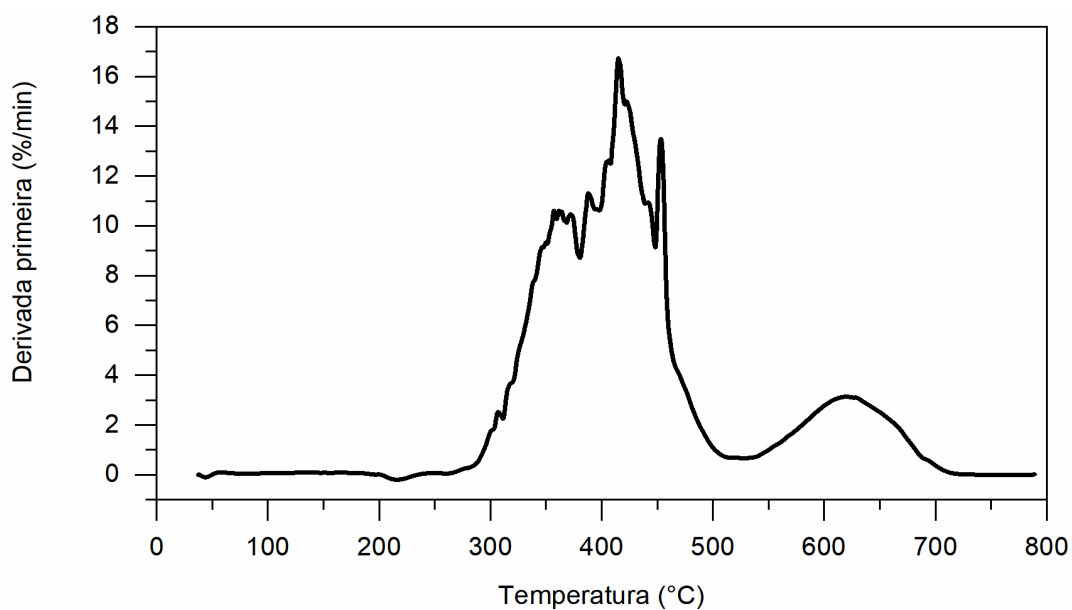
Inicialmente foi realizada a análise termogravimétrica do poliuretano termoplástico (TPU) para verificar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição deste material.

Pela curva termogravimétrica, mostrada na Figura 23, é possível verificar que o TPU apresenta estabilidade térmica até 296°C, não sendo verificada perda de massa em temperaturas menores. Estudos mostram que a resistência térmica inicial de TPU pode ser influenciada pela composição dos segmentos macromoleculares do polímero. Entre aproximadamente 296°C e 470°C, ocorre a maior perda do percentual de massa, indicando a decomposição dos componentes principais do TPU. Esta etapa é caracterizada pela quebra dos segmentos macromoleculares do poliuretano, incluindo os segmentos rígidos (como o diisocianato) e os segmentos flexíveis (como os poliésteres ou polióis). A análise revela que essa fase de decomposição é crítica para entender a estabilidade do material em aplicações de alta temperatura. Próximo de 700°C, a taxa de perda de massa diminui atingindo um platô, indicando que a maior parte do material se decompôs.

Na Figura 24, a análise da curva DTG (derivada termogravimétrica) do poliuretano termoplástico revela detalhes importantes sobre as etapas de degradação do material e destaca picos que correspondem às taxas máximas de degradação. Conforme reportado na literatura, os primeiros picos, entre aproximadamente 296°C e 415°C, apresentados na DTG correspondem à dissociação ou despolimerização do segmento rígido, resultando na formação de dióxido de carbono (CO₂) durante a degradação do diisocianato e do diol. Este comportamento corrobora com estudos que mostram a decomposição dos segmentos rígidos a essas temperaturas. Na segunda etapa, um segundo pico maior aparece entre cerca de 415°C e 500°C. Nesta etapa é consistente com pesquisas que destacam a decomposição do segmento flexível do TPU a temperaturas mais elevadas (KANNAN et al., 2012; ZELLER et al., 2024).

Figura 23 - Curva termogravimétrica do poliuretano termoplástico (TPU).

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 24 - Derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) do (TPU).

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Além das temperaturas mencionadas anteriormente, observa-se o início da degradação desses materiais em torno de 296°C. Portanto, foram realizados ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial com aquecimento até 275°C.

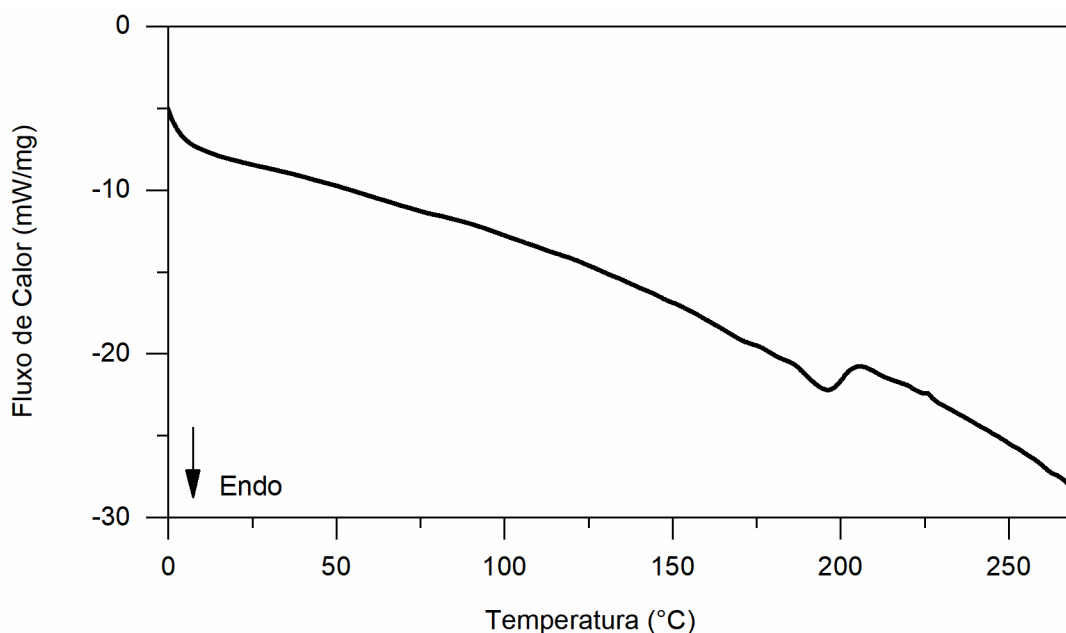
5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma análise inicial com uma faixa de temperatura mais ampla foi realizada para o TPU puro de forma a conhecer seus principais eventos térmicos.

Além das características relacionadas à composição do TPU, a temperatura desempenha um papel crucial nas propriedades finais desse polímero. Quando submetido ao calor, o TPU pode passar de uma morfologia desorganizada para uma mais ordenada, especialmente durante um processo de resfriamento lento ou ao ser exposto a um tratamento térmico, o que favorece a formação de domínios. Esse fenômeno ocorre devido às várias transições térmicas que o TPU experimenta durante o aquecimento. Além da transição vítrea do segmento flexível, que ocorre em temperaturas inferiores a 0°C, a literatura, por meio de estudos com DSC, aponta três principais transições térmicas: I – transição vítrea do segmento rígido em conjunto com o flexível, acompanhada de uma relaxação entálpica da estrutura (em torno de 70°C); II – um evento endotérmico relacionado à desordenação de curto alcance do segmento rígido (por volta de 160°C); e III – eventos endotérmicos associados à desordenação das regiões cristalinas do segmento rígido (aproximadamente 185°C) (VALIM, 2021).

A Figura 25 apresenta o comportamento térmico do TPU durante o primeiro ciclo de aquecimento. Devido à limitação do equipamento, não foi possível observar eventos que ocorrem a temperaturas abaixo de 0°C nesta análise. No material analisado, não foram detectadas a transição vítrea do segmento rígido com o segmento flexível (I), nem o evento endotérmico associado à desordenação de curto alcance do segmento rígido (II). Apenas foi possível identificar um evento endotérmico relacionado à desordenação das regiões cristalinas do segmento rígido (III), em torno de 196°C.

Figura 25 - Calorimetria exploratória diferencial do TPU, na rampa de primeiro aquecimento.

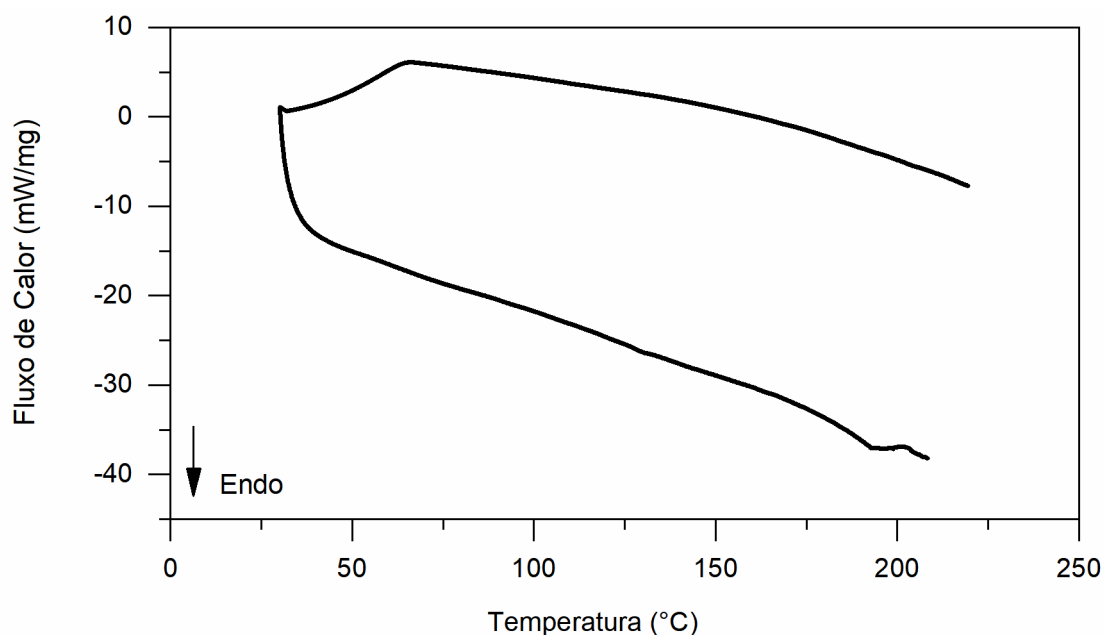


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Durante o processo de resfriamento (Figura 26), observa-se um pico de cristalização próximo a 66°C. Já no segundo aquecimento, nota-se um evento endotérmico bastante sutil que ocorre em uma faixa de temperatura, com um pico em 194°C, indicando a dissociação das novas estruturas ordenadas formadas devido à taxa lenta de cristalização, como mencionado por Valim (2021). De acordo com Cong Li et al. (2012), o desaparecimento das transições correspondentes às regiões I e II é explicado pelo aumento na organização do segmento rígido, o que acaba limitando sua mobilidade.

A Tabela 3 apresenta os valores da temperatura de eventos endotérmicos associados à desordenação das regiões cristalinas do segmento rígido (T_m) e cristalização (T_c), e as entalpias envolvidas em cada transição obtidos a partir das medidas do primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento.

Figura 26 - Calorimetria exploratória diferencial do TPU, na rampa de resfriamento e segundo aquecimento.



Fonte:

Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 3 - Temperaturas das transições térmicas e suas respectivas entalpias e grau de cristalinidade.

Amostra	T _m	T _c	ΔH _m	ΔH _c
TPU	196 °C	66 °C	3,73 J/g	7,07 J/g

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após a realização das análises termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial, foi possível sintetizar os nanocompósitos e proceder à sua caracterização detalhada, cujos resultados serão discutidos nas seções subsequentes.

5.2 Caracterização do Nanocompósito

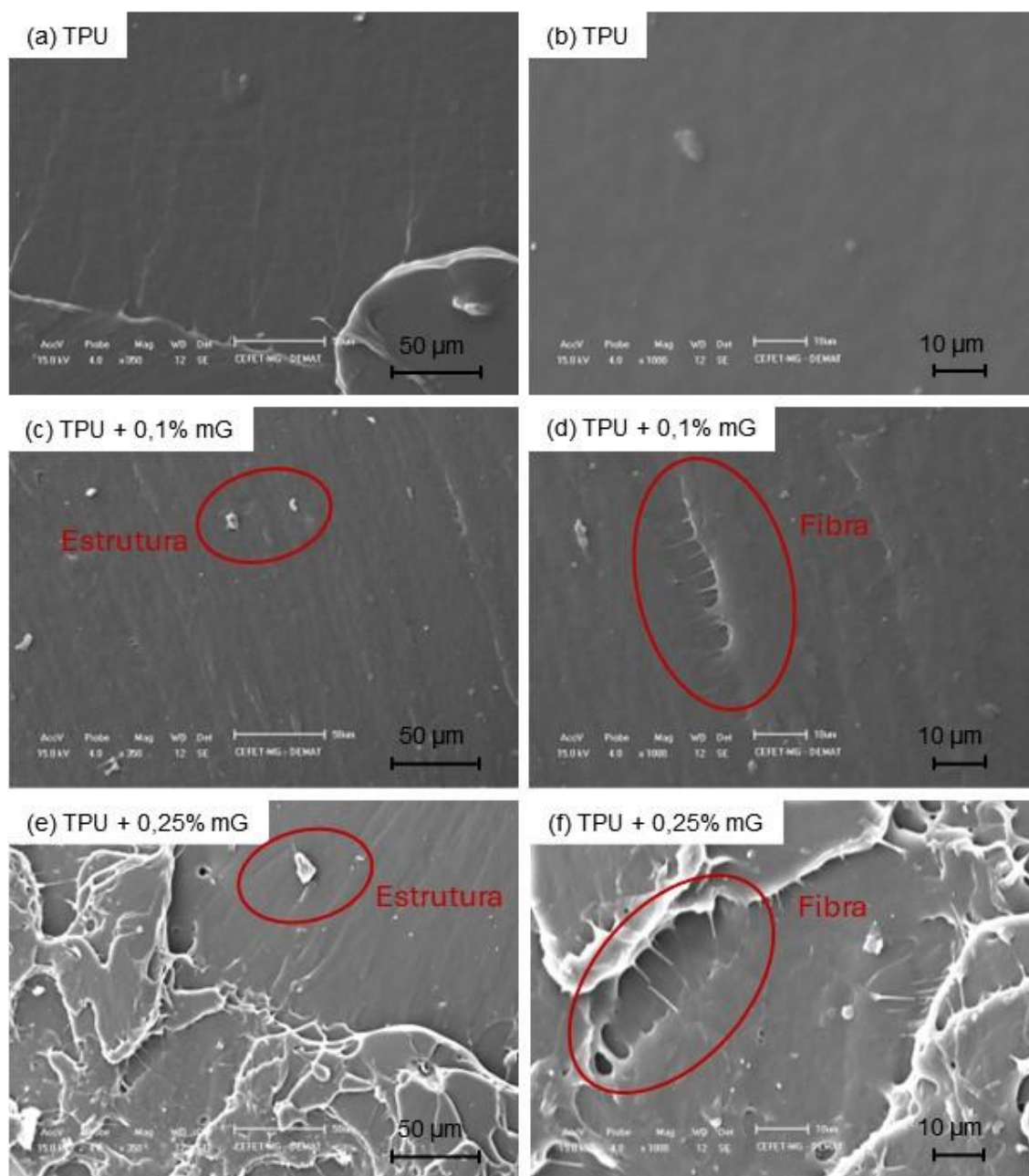
Nessa primeira etapa foram analisados os processos para a produção do nanocompósito. Inicialmente foi produzido um *masterbatch* com 10% de carga e em seguida o *masterbatch* foi diluído em concentrações de 0,1, 0,25, 0,50, 1,0 e 2,0% em massa de grafeno multicamadas (mG). No total foram produzidas 6 amostras, pois o TPU puro também passou pela extrusora para ser analisado. Após a passagem pela extrusora e prensa, o primeiro passo foi realizar a análise de Microscopia Eletrônica

de Varredura (MEV). É importante observar as alterações morfológicas em função do aumento da concentração de grafeno.

5.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

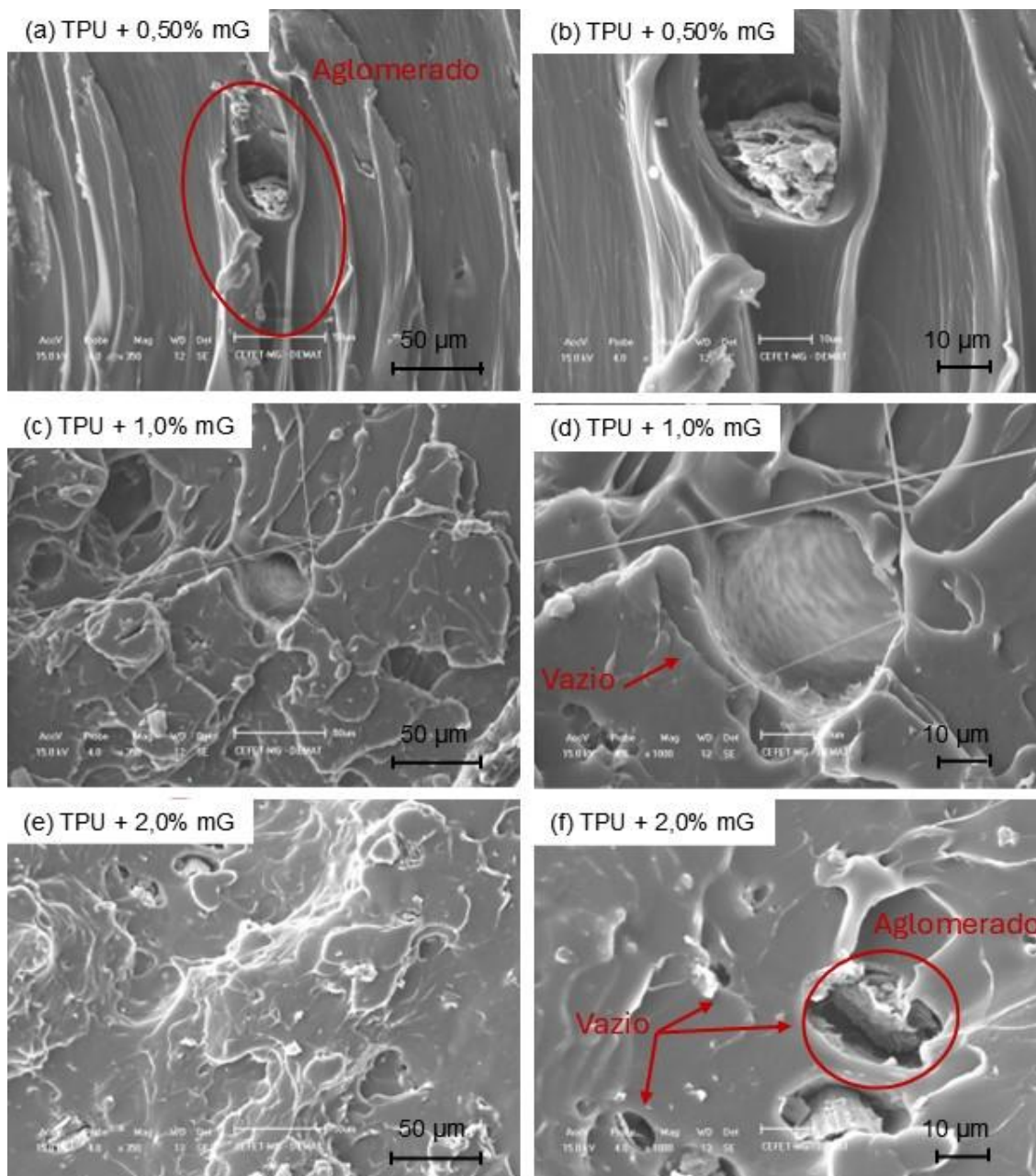
Os nanocompósitos de TPU com diferentes teores de grafeno multicamadas (mG), apresentam características distintas em termos de dispersão e de interação com a matriz polimérica. Nas Figura 27a e 27b, observa-se a superfície do TPU puro, que apresenta uma estrutura relativamente lisa e homogênea, sem a presença de cargas. Com uma baixa concentração de grafeno (0,1%), há uma ligeira alteração na morfologia, com o início da formação de pequenas estruturas e fibras (Figura 27c e 27d). Com o aumento da concentração de mG para 0,25% (Figuras 27e e 27f), observa-se que o material mostra estruturas maiores e um aumento nas quantidades de fibras. Com o aumento da concentração para 0,5%, observa-se o aparecimento de aglomerados de grafeno, como pode ser visto nas imagens das Figuras 28a e 28b. Nessa concentração, a superfície do TPU começa a apresentar uma textura rugosa e com desprendimento de aglomerados de mG. A textura da superfície se torna ainda mais complexa, com maior evidência de aglomerados de mG e interações com a matriz polimérica na concentração de 1%, apresentando maiores números de poros causados pelo desprendimento dos aglomerados (Figura 28c e 28d). Em altas concentrações de mG, as quebras são mais acentuadas indicando seu baixo grau de dispersão na matriz polimérica e a formação de aglomerados (Figura 28e e 28f).

Figura 27 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o TPU puro (a-b) e nanocompósitos TPU/grafeno: c-d) TPU+0,1% mG, e-f) TPU+0,25% mG, após extrusão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

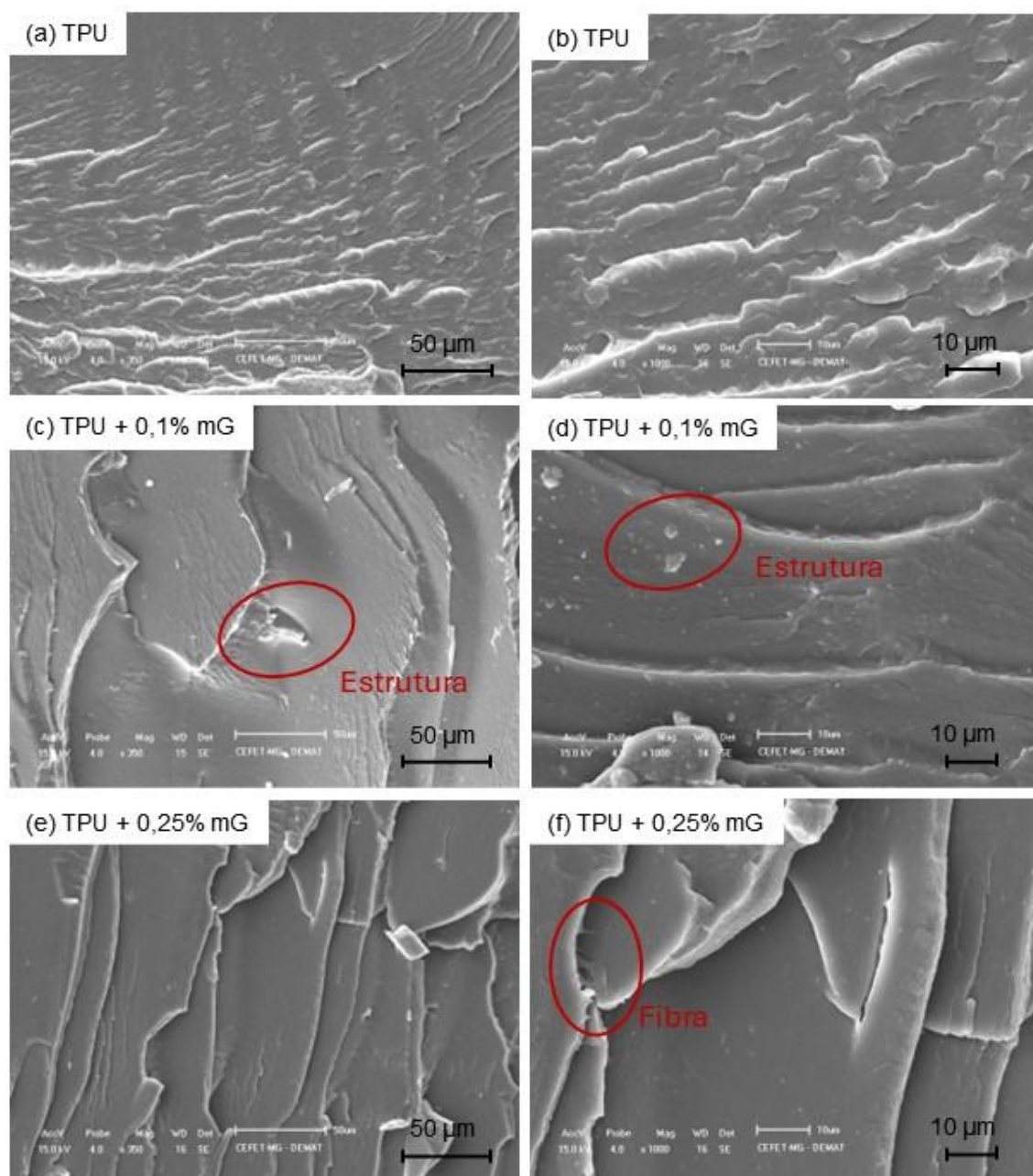
Figura 28 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para nanocompósitos TPU/grafeno: a-b) TPU+0,50%, c-d) TPU+1% mG, e-f) TPU+2% mG, após extrusão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

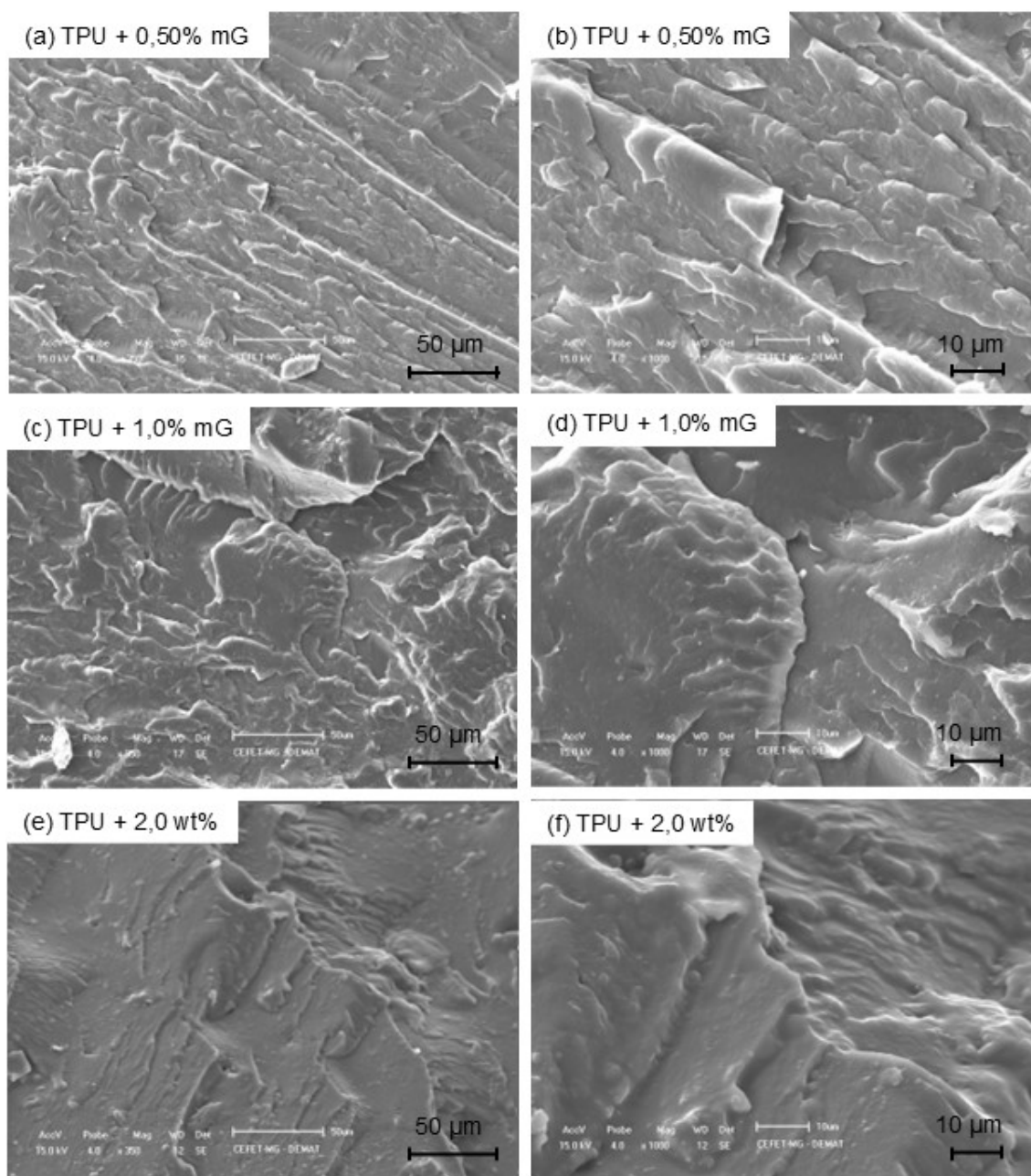
Após a passagem do nanocompósito pela extrusora, ocorreu a prensagem dos *pellets* para a produção dos corpos de prova. Após o processo de moldagem por compressão, foi possível verificar alterações significativas no material, conforme apresentado na Figura 29 e Figura 30.

Figura 29 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o TPU puro (a-b) e nanocompósitos TPU/grafeno: c-d) TPU+0,1% mG, e-f) TPU+0,25% mG, após a prensagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV em diferentes magnitudes para o nanocompósitos TPU/grafeno: a-b) TPU+0,50%, c-d) TPU+1% mG, e-f) TPU+2% mG, após a prensagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

No nanocompósito de poliuretano termoplástico (TPU) com mG, observam-se alterações morfológicas significativas ao comparar os processos de extrusão e prensagem. Zhou et al. (2017) demonstraram que a morfologia do TPU pode ser consideravelmente afetada pela inclusão de grafeno, resultando em mudanças estruturais que variam de acordo com o método de processamento utilizado. Como discutido anteriormente, é visível a presença de poros nas amostras processadas por extrusão, o que pode ser atribuído ao deslocamento de aglomerados de mG,

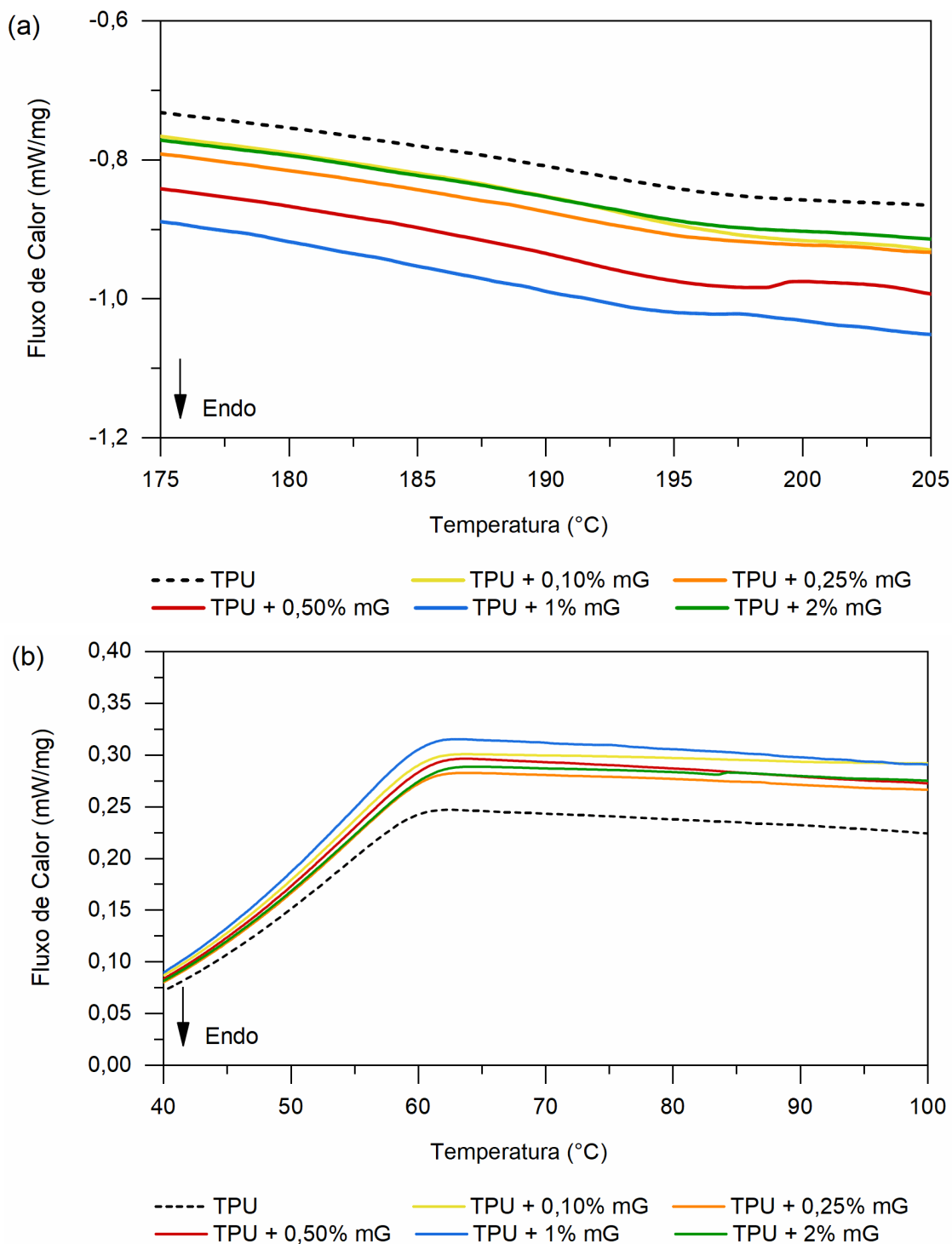
especialmente em concentrações mais elevadas. Em contrapartida, no material submetido ao processo de prensagem, observa-se uma maior homogeneização da amostra, resultando na redução desses poros.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com os corpos de provas produzidos, após o processo de moldagem por compressão, foram realizadas as caracterizações para avaliar o comportamento do material conforme a concentração de mG na matriz polimérica. Na Figura 31 são apresentadas as curvas DSC para o TPU puro e nanocompósitos contendo 0,10; 0,25; 1 e 2% de mG no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento (Figura 31a) e no segundo ciclo de aquecimento (Figura 31b). Como já mencionado no item 5.1.2, no material analisado, não foram detectadas a transição vítrea do segmento rígido com o segmento flexível (I) nem o evento endotérmico associado à desordenação de curto alcance do segmento rígido (II). Apenas foi possível identificar um evento endotérmico relacionado à desordenação das regiões cristalinas do segmento rígido (III) em um nível muito baixo. Pode ser observado que os nanocompósitos contendo 0,25% e 2% de mG apresentam comportamento semelhante ao TPU puro. Na literatura, observa-se um aumento expressivo na entalpia de fusão, atribuído, em grande parte, ao fenômeno de cristalização após a submissão da amostra a um processo térmico. Contudo, no TPU puro e nos nanocompósitos avaliados neste estudo, observou-se o comportamento inverso. Dessa forma, as amostras investigadas demonstram características predominantemente amorfas, com uma menor tendência à cristalinidade (THAKUR e HU, 2017; ZHAO et al., 2015; JI et al., 2007).

A comparação dos perfis de resfriamento do TPU puro e dos nanocompósitos é apresentada na Figura 31b, onde ambos exibem comportamento semelhante, bem como temperaturas de cristalização (T_c) próximas.

Figura 31 - Curvas DSC do TPU e dos nanocompósitos TPU-mG: a) rampa do primeiro aquecimento, b) rampa de resfriamento e segundo aquecimento.

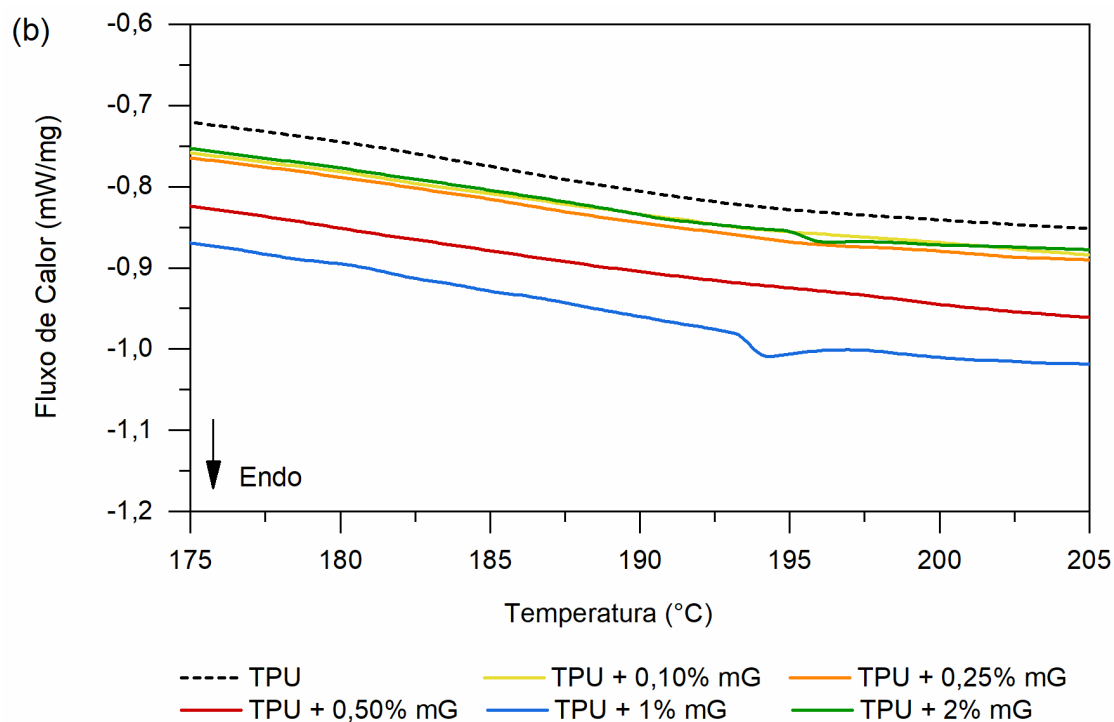


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 32, referente ao segundo ciclo de aquecimento, observa-se um aumento no pico de fusão nos nanocompósitos contendo 1% e 2% de mG. Esse aumento pode indicar a influência da presença de mG no crescimento dos cristais de

TPU, bem como a formação de sítios de nucleação nas amostras com maior teor de mG.

Figura 32 - DSC do TPU puro e os nanocompósitos na rampa de segundo aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Analisando os dados da Tabela 4, poucas alterações foram observadas em relação às temperaturas T_m e T_c dos materiais. A inclusão de grafeno não parece causar uma alteração significativa na T_m . A adição de grafeno tende a aumentar a T_c em relação à amostra pura de TPU. A entalpia de fusão (ΔH_m) diminui inicialmente com a adição de grafeno, como observado na amostra com 0,1% de mG, mas aumenta novamente em concentrações mais elevadas. As amostras com maior concentração de grafeno, como 2%, mostram uma entalpia de fusão mais alta (1,52J/g) e uma entalpia de cristalização mais baixa (6,52J/g). Isso pode ser explicado pela interação entre o mG e a matriz de TPU, onde o grafeno pode estar restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em menor entalpia de cristalização.

Tabela 4 - Temperaturas das transições térmicas e suas respectivas entalpias e grau de cristalinidade.

Amostra	T_m	T_c	ΔH_m	ΔH_c	X_c (%)
TPU puro	199 °C	63 °C	1,51 J/g	11,09 J/g	0,72
TPU+0.1%	202 °C	64 °C	0,76 J/g	20,72 J/g	0,36
TPU+0.25%	202 °C	64 °C	1,31 J/g	12,97 J/g	0,63
TPU+0.50%	200 °C	64 °C	1,21 J/g	14,57 J/g	0,58
TPU+1%	198 °C	63 °C	1,21 J/g	13,42 J/g	0,58
TPU+2%	202 °C	65 °C	1,52 J/g	6,52 J/g	0,74

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

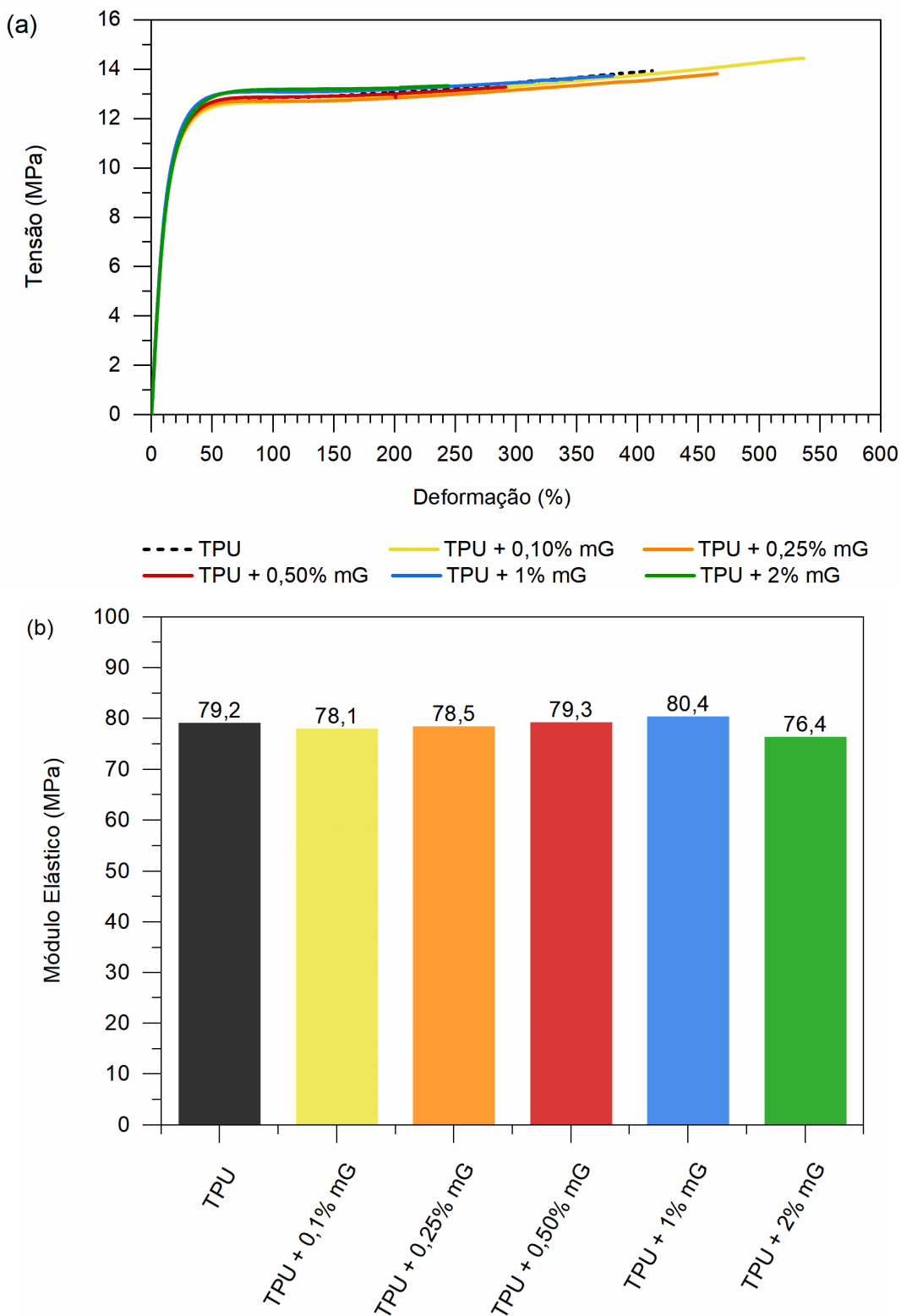
O grau de cristalinidade (X_c) calculado mostra uma tendência não linear em função da concentração de mG. A amostra com 0,1% de grafeno apresenta uma cristalinidade significativamente menor (0,36%) em comparação com as demais amostras. Entretanto, a cristalinidade aumenta novamente em concentrações maiores de grafeno, atingindo 0,74% para a amostra com 2% de grafeno. Zhou et al. (2017) relataram que a inclusão de grafeno pode levar a uma variação na cristalinidade do TPU, dependendo da concentração e da dispersão do material de reforço.

5.3 Análises do Nanocompósito

5.3.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do TPU puro e nanocompósitos foram investigadas por meio dos ensaios de resistência à tração e da análise dinâmico-mecânica, conforme resultados apresentados nas Figura 33 (a) e (b).

Figura 33 - a) Curva tensão versus deformação e b) Módulo Elástico versus concentração de mG.



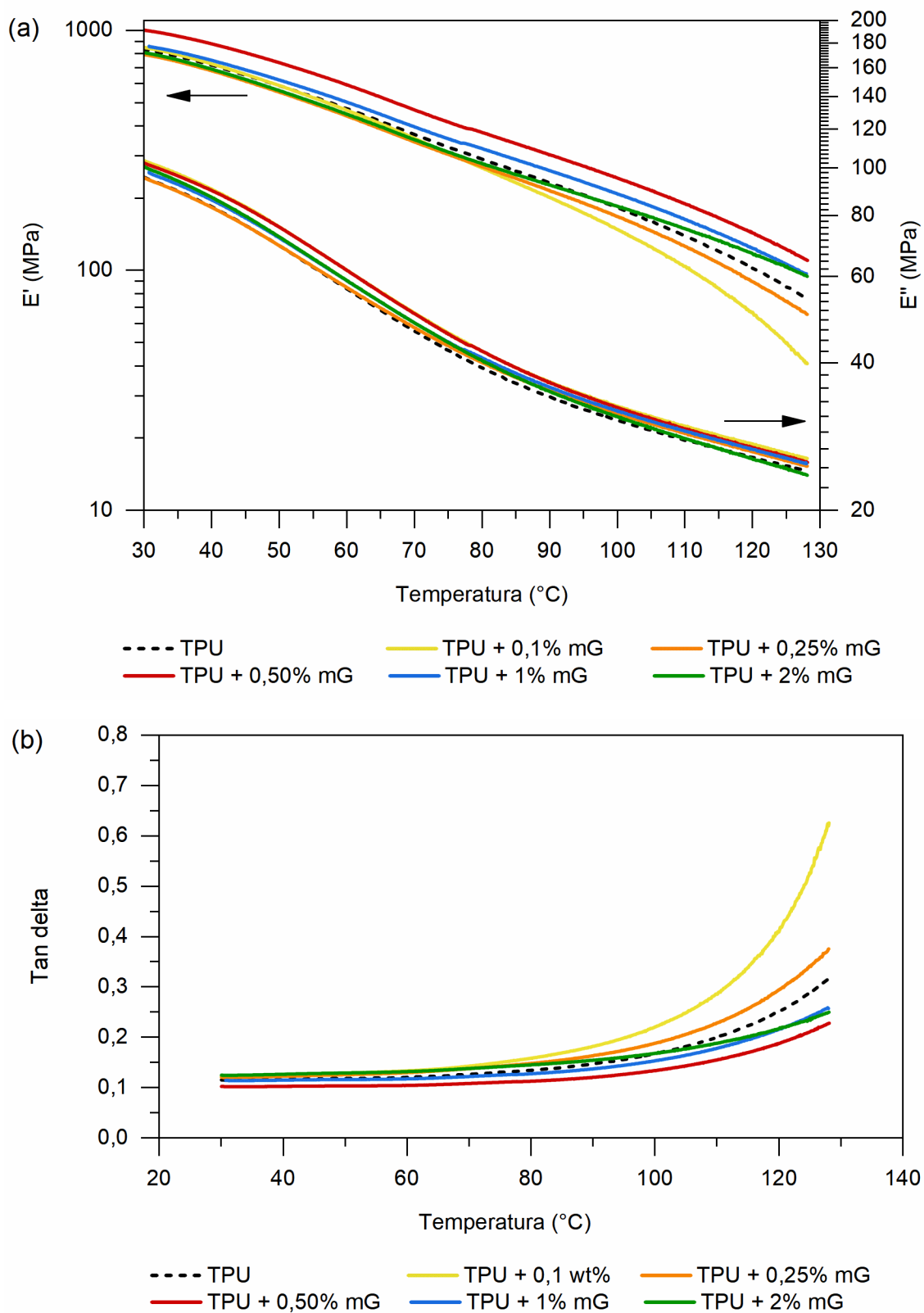
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Conforme demonstrado por Huang et al., 2020, a adição de cargas pode reforçar a matriz polimérica, resultando em uma melhora da resistência mecânica

quando o material está bem disperso. Essa informação corrobora com o resultado da Figura 33a, em que a adição de mG ao TPU melhora inicialmente a deformação de ruptura, com a concentração observada para 0,1% de mG. No entanto, à medida que a concentração de mG aumenta, possíveis aglomerados começam a afetar as propriedades mecânicas, reduzindo a eficácia do mG como reforço. O módulo elástico, entretanto, não apresentou variações significativas em nenhuma concentração, indicando baixa influência na propriedade (Figura 33b).

Os ensaios de DMA foram realizados na faixa de temperatura de 30 a 130°C e foram avaliados os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') para os nanocompósitos e TPU puro e seus respectivos tan deltas (Figura 34a-b). O módulo de armazenamento (E') representa a energia absorvida e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, correspondendo à resposta elástica do material (MENARD et al., 2015). Analisando a curva nas temperaturas de 40°C e 100°C, observa-se que o módulo de armazenamento reduz com o aumento da temperatura, e na amostra de 0,1% essa redução é mais significativa quando comparada com as demais amostras que seguem uma tendência. Em comparação ao TPU puro, os nanocompósitos de TPU com 0,1% e 0,25% de mG, em 40°C apresentam um aumento em E' , porém 100°C a sua redução é expressiva. O módulo de perda (E''), entretanto, não apresentou variações significativas em nenhuma temperatura analisada, indicando baixa influência do mG na energia dissipada durante o relaxamento da cadeia. Ao comparar as curvas de E' e E'' , nota-se uma diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza entre elas, com predomínio do módulo de armazenamento.

Figura 34 - a) E e E'' versus temperatura e b) Tan delta versus temperatura.



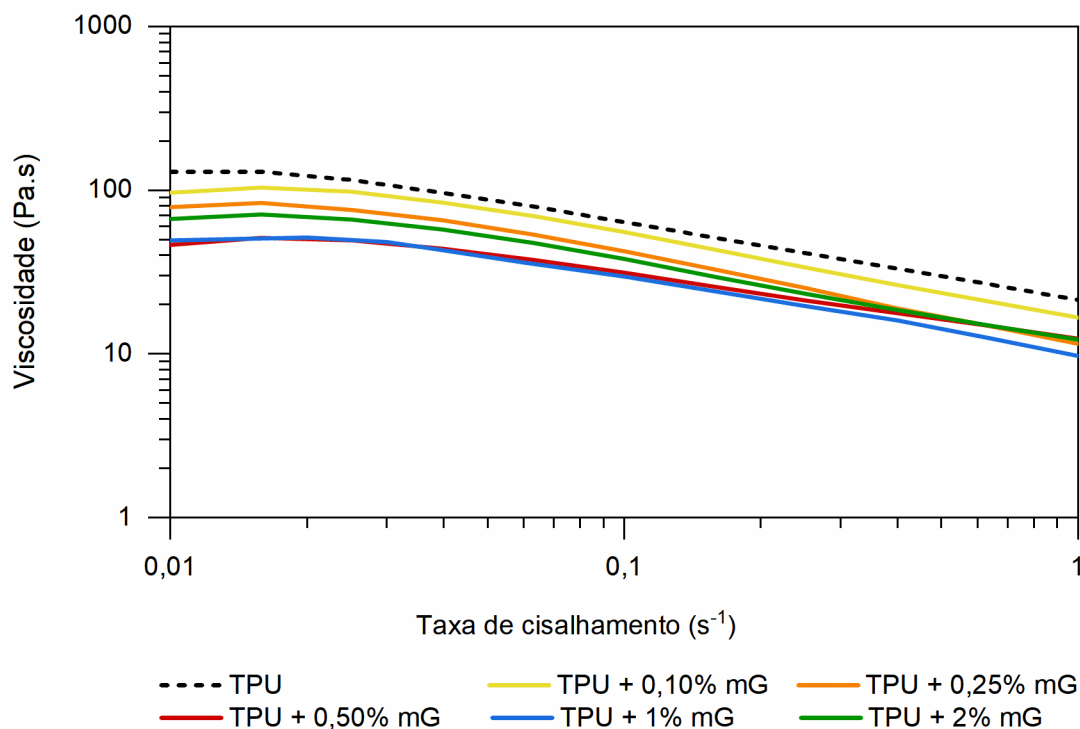
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A medida $\tan \delta$ está relacionada à perda de energia viscosa durante a deformação cíclica dissipada pelo atrito viscoso, e um acréscimo nessa grandeza indica um aumento na absorção de energia convertida em calor (PETROVIÉ et al., 2017). Sendo assim, os nanocompósitos de TPU com 0,1% e 0,25% de mG apresentam um aumento na absorção de energia conforme o aumento da temperatura quando comparado com o TPU puro.

5.3.2 Reologia

Os resultados reológicos do TPU e dos nanocompósitos serão apresentados para avaliar a influência da carga no estado fundido do material. A primeira análise foi realizada em regime permanente, com a obtenção das curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). As curvas do TPU puro e dos nanocompósitos exibem um primeiro platô newtoniano em baixas taxas de cisalhamento, seguido por uma diminuição da viscosidade, característica de um comportamento pseudoplástico. Nesse contexto, a taxa de cisalhamento aplicada promove o desentrelaçamento molecular, reduzindo, assim, a viscosidade do polímero (Ferreira et al., 2021). Na Figura 35, os resultados corroboram com os resultados encontrados por Ferreira et al. (2021). Na região do platô newtoniano (baixas taxas de cisalhamento), associada às interações de atrito hidrodinâmico entre as moléculas, observa-se uma redução significativa na viscosidade dos nanocompósitos em comparação ao TPU puro, evidenciando a contribuição do mG. Isso sugere que as cargas atuam como partículas lubrificantes, diminuindo o atrito intermolecular. Esse efeito lubrificante persiste em todas as taxas de cisalhamento aplicadas, resultando em viscosidades inferiores para os nanocompósitos em relação à matriz polimérica. Esses resultados contrastam com os de Aubry et al. (2005), que afirmam que, em baixas taxas de cisalhamento, o comportamento é predominantemente influenciado pelas cargas no sistema, enquanto em altas taxas de cisalhamento, o desentrelaçamento molecular da matriz polimérica prevalece, resultando em viscosidades similares entre nanocompósitos e polímeros.

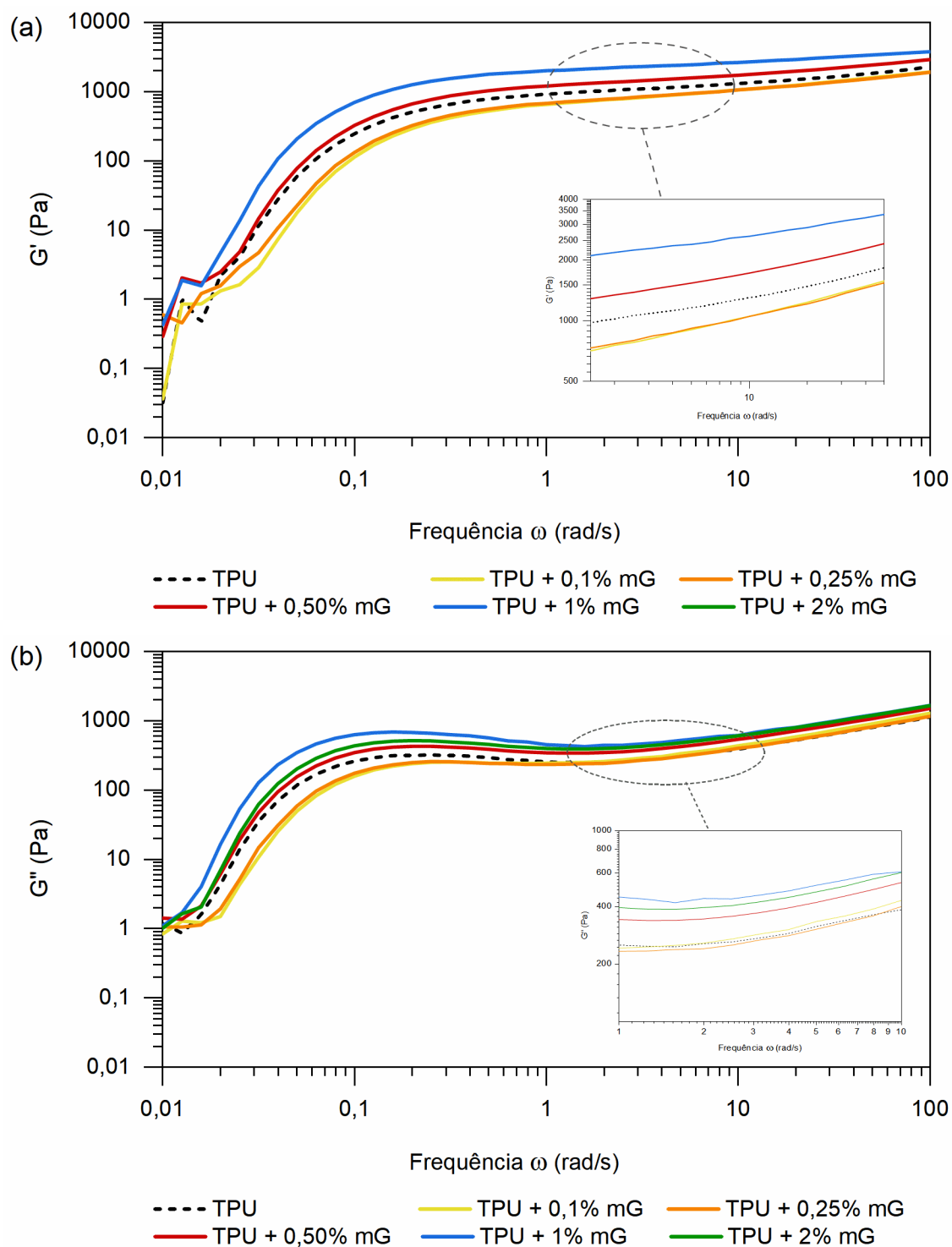
Figura 35 - Curvas de viscosidade (η) para o TPU puro e nanocompósito em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

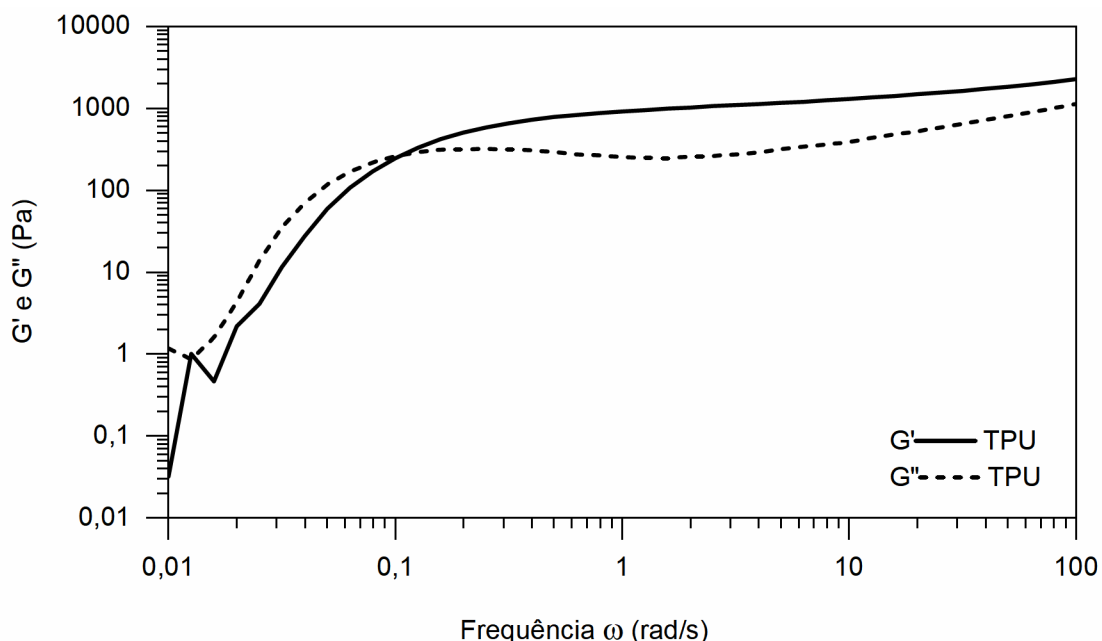
As Figura 36a-b apresentam o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), que são propriedades reológicas sensíveis à influência das cargas. Observou-se que a curva G' (Figura 36a) da amostra com 0,1% de mG se sobrepõe à curva da amostra contendo 0,25% de mG para frequência acima de 1rad/s, o que mostra que o mesmo comportamento, não sofrendo influência da quantidade de carga. Fenômeno similar é apresentado na Figura 36b, onde nota-se que as amostras 0,1% e 0,25% de mG se sobrepõem à curva do TPU puro. Entretanto, nesse caso, o resultado indica que o efeito lubrificante do mG não é perceptível a essas frequências. A Figura 37 apresenta os módulos de armazenamento (G') e os módulos de perda (G'') em função da frequência (ω) para as amostras de TPU puro, enquanto as demais amostras com diferentes concentrações de mG estão compiladas no APÊNDICE A.

Figura 36 – Curvas do TPU puro e nanocompósito: a) Curva G' versus frequência, b) G'' versus frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 37 - Curvas G' e G'' versus frequência para o TPU puro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

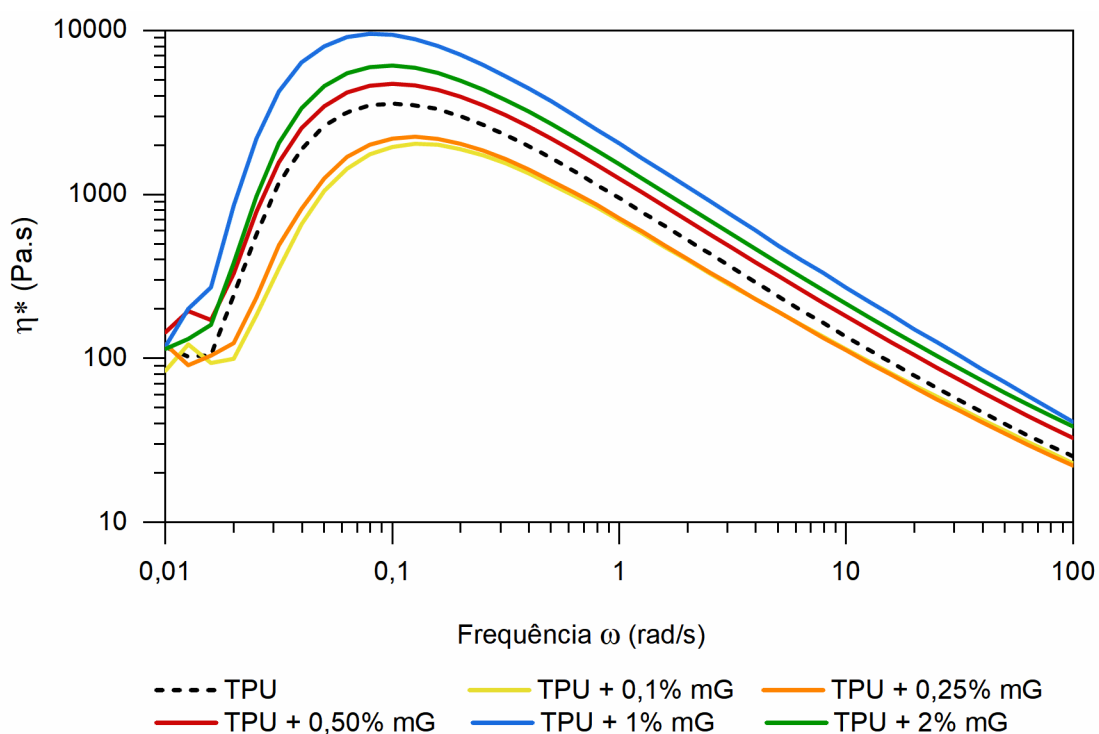
Como esperado, os módulos aumentam com o incremento da frequência oscilatória (ω). Observa-se que, em baixas frequências, G' supera G'' , caracterizando o "fenômeno de *crossover*". Este ponto de *crossover* é relevante, pois fornece informações sobre as propriedades do material em diferentes escalas temporais. Materiais com o ponto de *crossover* em frequências mais baixas, como observado no TPU, tendem a ser mais elásticos, e uma taxa de cisalhamento relativamente baixa é suficiente para que a elasticidade prevaleça sobre a viscosidade (TAN et al., 2011). O fenômeno de *crossover* foi identificado em todos os nanocompósitos, com um comportamento semelhante ao TPU puro, conforme ilustrado na Figura 37. A Tabela 5 apresenta as frequências nas quais o *crossover* ocorreu para o TPU e os nanocompósitos. Observa-se que, para as amostras com 0,1% e 0,25% de mG, o ponto de *crossover* ocorreu em frequências mais baixas em comparação ao TPU puro e às demais concentrações. Consequentemente, essas menores concentrações induzem um comportamento mais elástico ao material, em relação tanto às outras concentrações quanto à matriz polimérica.

Tabela 5 - Valores referentes ao Crossover do TPU e os nanocompósitos.

Amostra	Crossover	Frequência (rad/s)
TPU puro	0,1063	266,19
TPU+0.1%	0,1513	214,84
TPU+0.25%	0,1382	215,98
TPU+0.50%	0,1089	359,90
TPU+1%	0,0881	587,41
TPU+2%	0,1007	432,63

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 38, observa-se um aumento de aproximadamente duas ordens de grandeza na viscosidade, o que não foi registrado no teste de regime permanente.

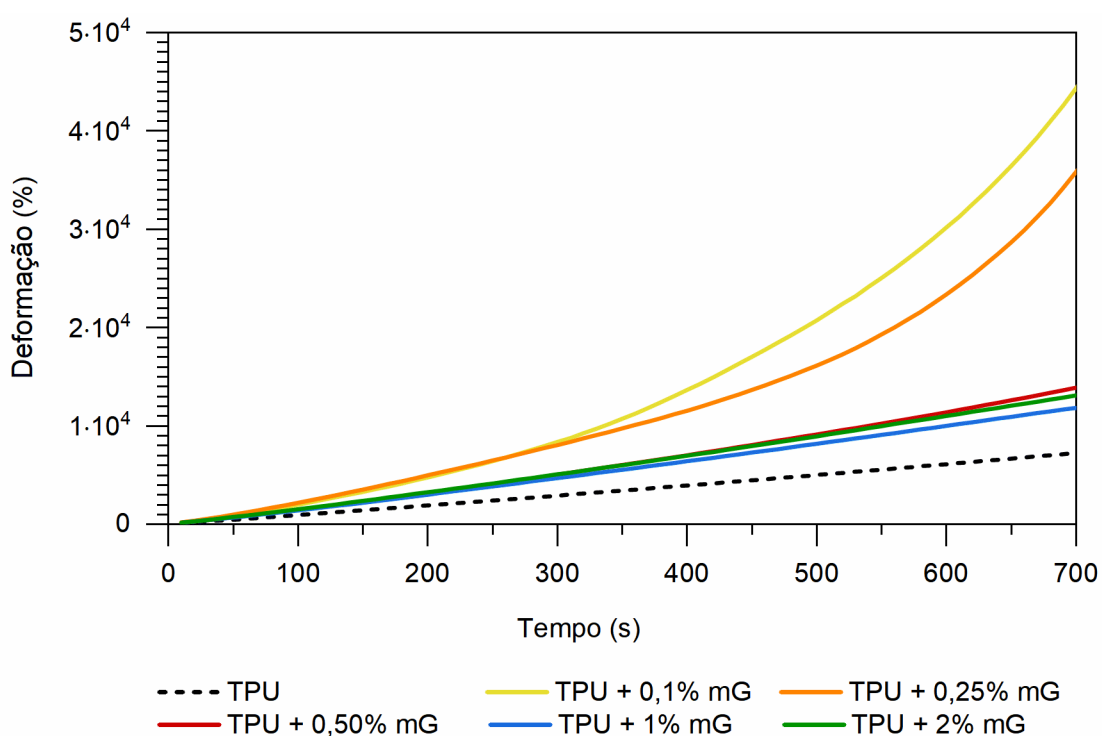
Figura 38 – Curvas de viscosidade complexa versus frequência para o TPU puro e nanocompósito.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Esse fenômeno pode estar associado à necessidade de um tempo maior para a mobilidade das cadeias poliméricas do TPU e dos nanocompósitos em baixas frequências. À medida que a frequência aumenta, ocorre o desentrelaçamento molecular, resultando na diminuição da viscosidade. As curvas dos nanocompósito de TPU com 0,1% e 0,25% de mG estão abaixo do TPU puro, apresentando uma

viscosidade menor. Acredita-se que esse comportamento ocorra devido ao efeito da boa dispersão das cargas na matriz, aumentando a mobilidade das cadeias e levando a um relaxamento mais rápido e diminuindo a resistência ao fluxo cisalhante. Além desse fenômeno, o escorregamento da cadeia polimérica sob a carga, devido à fraca adesão entre eles, pode também ser um fenômeno que esteja influenciando a redução dos módulos e da viscosidade. Esse mecanismo induz a deformação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, a diminuição da viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e perda (FERREIRA, 2021). Ferreira et al. (2021) reportaram que se uma tensão cisalhante muito baixa for aplicada, o efeito lubrificante das cargas pode não ocorrer. Nesse caso, foi realizado teste de fluência sob uma tensão de cisalhamento de 5×10^{-4} MPa (Figura 39).

Figura 39 – Curvas de deformação versus tempo para o TPU puro e nanocompósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

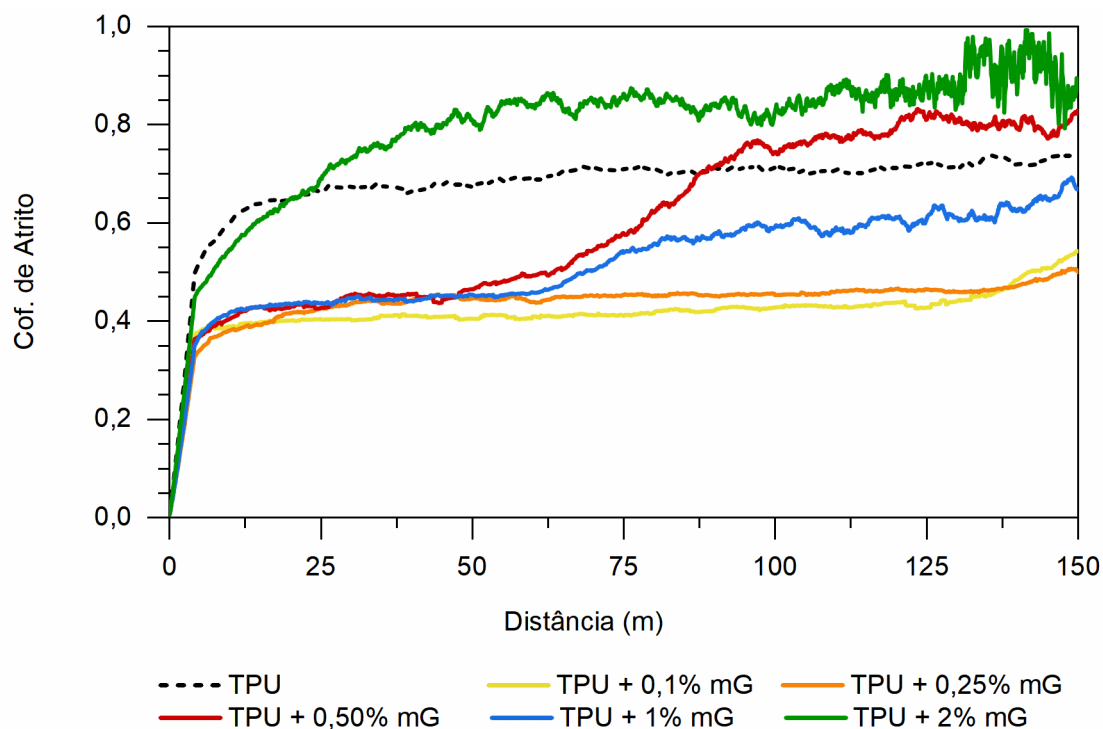
Mesmo com uma tensão baixa, um efeito lubrificante pode ser observado na Figura 39 para os nanocompósito contendo 0,1 e 0,25% de mG, levando a maiores deformações quando comparados ao polímero puro e às demais concentrações. Para os nanocompósitos contendo 0,5; 1,0 e 2,0% de mG, possivelmente os aglomerados agiram como partículas rígidas, reduzindo a mobilidade molecular e a deformação.

5.3.3 Tribologia

Para dar início aos ensaios pino sobre disco foi realizado um trabalho investigativo das influências das condições de ensaio sobre o coeficiente de atrito (μ) do tribossistema envolvendo a face do TPU puro e a contra-face da esfera de aço cromo, com objetivo de definir as condições mais adequadas para avaliação do comportamento tribológico dos nanocompósitos. A partir dos comportamentos observados para as curvas do μ em diferentes condições de ensaio, chegou-se à conclusão de que os parâmetros mais adequados seriam: $F_N = 10\text{N}$ e $V = 0,085\text{m/s}$ e deslizamento de 150m. Após definição das condições de ensaios, foram realizados os ensaios de pino sobre disco para avaliação do comportamento tribológico dos nanocompósitos poliméricos. As curvas médias e os valores de μ em função da distância de deslizamento para o TPU puro e nanocompósitos com as diferentes frações de mG estão presentes na Figura 40.

De forma geral, as curvas de μ exibiram dois estágios principais: i) o estágio inicial (*running-in*); ii) estado estacionário de deslizamento. No estágio *running-in* ocorrem vários processos na interface de contato entre as faces e contrafaces até que se atinja uma condição de área de contato real estável. Dois comportamentos diferentes foram observados no *running-in* das amostras ensaiadas. No caso do TPU puro e os nanocompósitos com 0,1 % e 0,25% de mG, as curvas indicam um μ inicialmente crescente até se tornar estável no estágio de estado estacionário, nos primeiros 25m, constituindo 16,7% da distância total de deslizamento. Além disso, pode ser visto na Figura 40 que os nanocompósitos com 0,1% e 0,25% de mG atingem o estágio de estado estacionário para menores distâncias em relação aos demais materiais em estudo. Porém, para os nanocompósitos com frações acima de 0,25% de mG, pode ser vista uma instabilidade para atingir o estágio estacionário, sendo observado dois platôs. Para fim de comparativos, neste trabalho foi considerado o segundo platô como estado estacionário pois o acréscimo brusco observado no coeficiente de atrito pode ser atribuído aos aglomerados de mG contido nas amostras.

Figura 40 - Curva de coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento obtidos em ensaio de pino sobre disco para o TPU puro e nanocompósito.



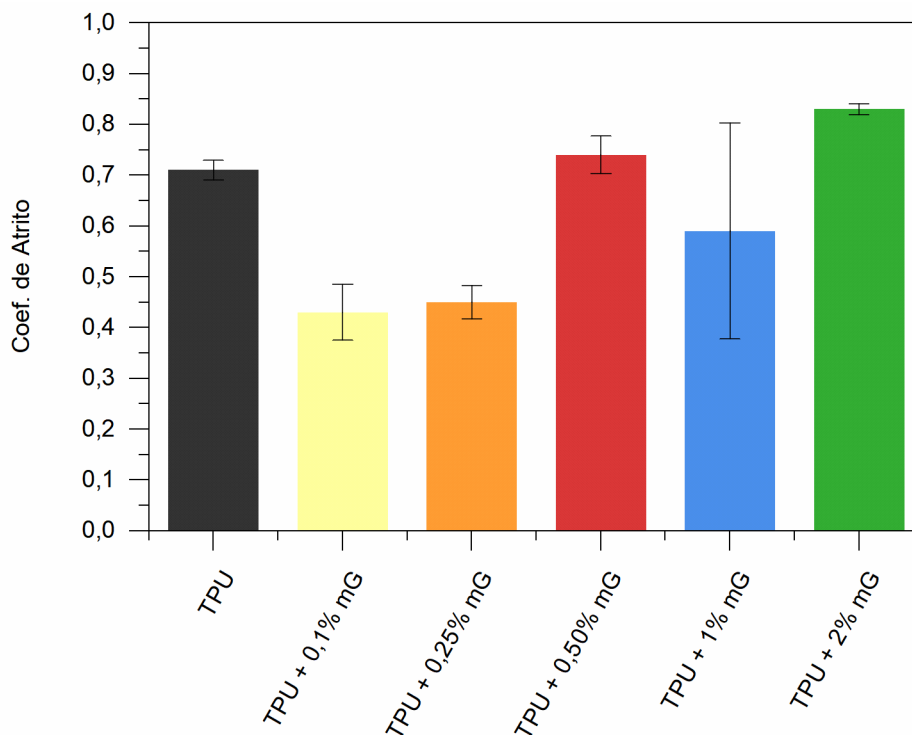
Fonte:

Elaborado pelo autor (2024).

Pode ser observado que os valores médios do μ diminuem progressivamente com o aumento da fração de mG na matriz polimérica até 0,25%, chegando a uma redução de até 36% em relação ao TPU puro (Figura 41).

A redução do μ em tribossistemas envolvendo polímero reforçado com nanocarga de carbono foi observado em vários trabalhos na literatura, como nos trabalhos de Wang et al. (2024) e Liu et al. (2020). Os autores explicaram que o efeito da nanocarga na redução do μ foi efetivo nos casos em que se comprovou sua elevada dispersão na matriz polimérica. Sendo assim, a adição do grafeno multicamadas utilizado nesse estudo nas concentrações de 0,1% e 0,25% mostraram-se eficiente para promover efeitos lubrificantes e de resistência ao desgaste para a matriz de TPU em estudo, possivelmente devido à dispersão eficiente da nanocarga nessas concentrações.

Figura 41 - Coeficiente de atrito médio para o TPU puro e os nanocompósitos nas diferentes frações de mG obtidos em ensaio pino sobre disco.

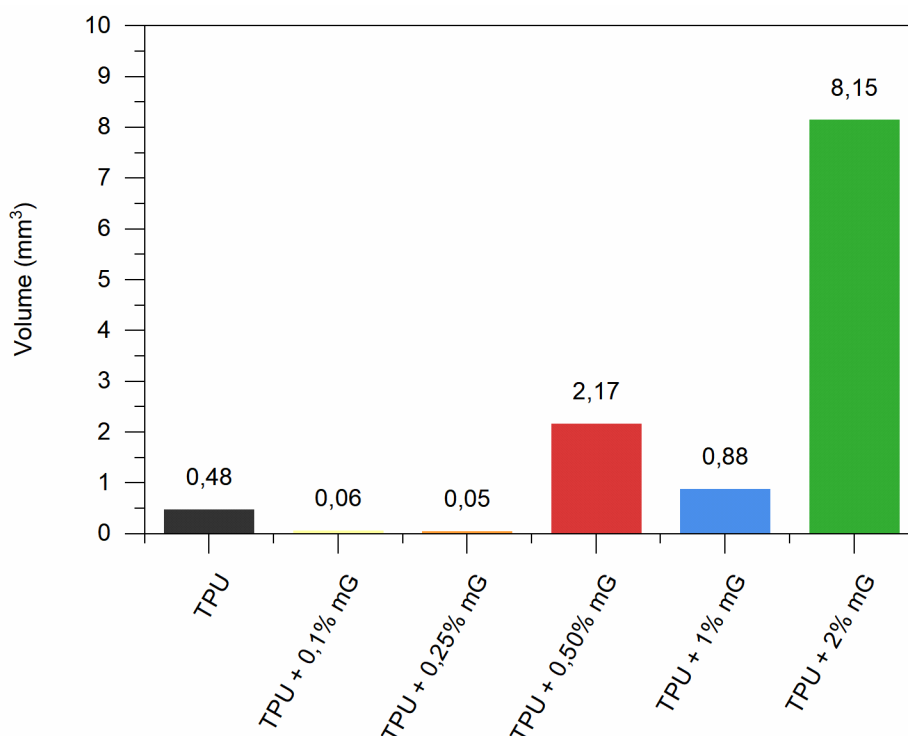


Fonte:

Elaborado pelo autor (2024).

O volume desgastado dos nanocompósitos e do TPU puro no ensaio pino sobre disco foi calculado através das análises de perfilometria. Os valores aferidos estão apresentados na Figura 42. Observa-se que a adição de mG ao TPU diminuiu consideravelmente a perda de volume desgastado, especialmente para o teor de 0,1% em massa de mG adicionado, apresentando reduções de cerca de 87,5% em relação ao TPU puro. Os nanocompósitos com teor de carga acima de 0,25% tiveram um aumento expressivo, principalmente o nanocompósito com 2% de mG.

Figura 42 - Volume desgastado do TPU puro e dos nanocompósitos nas diferentes frações de mG.



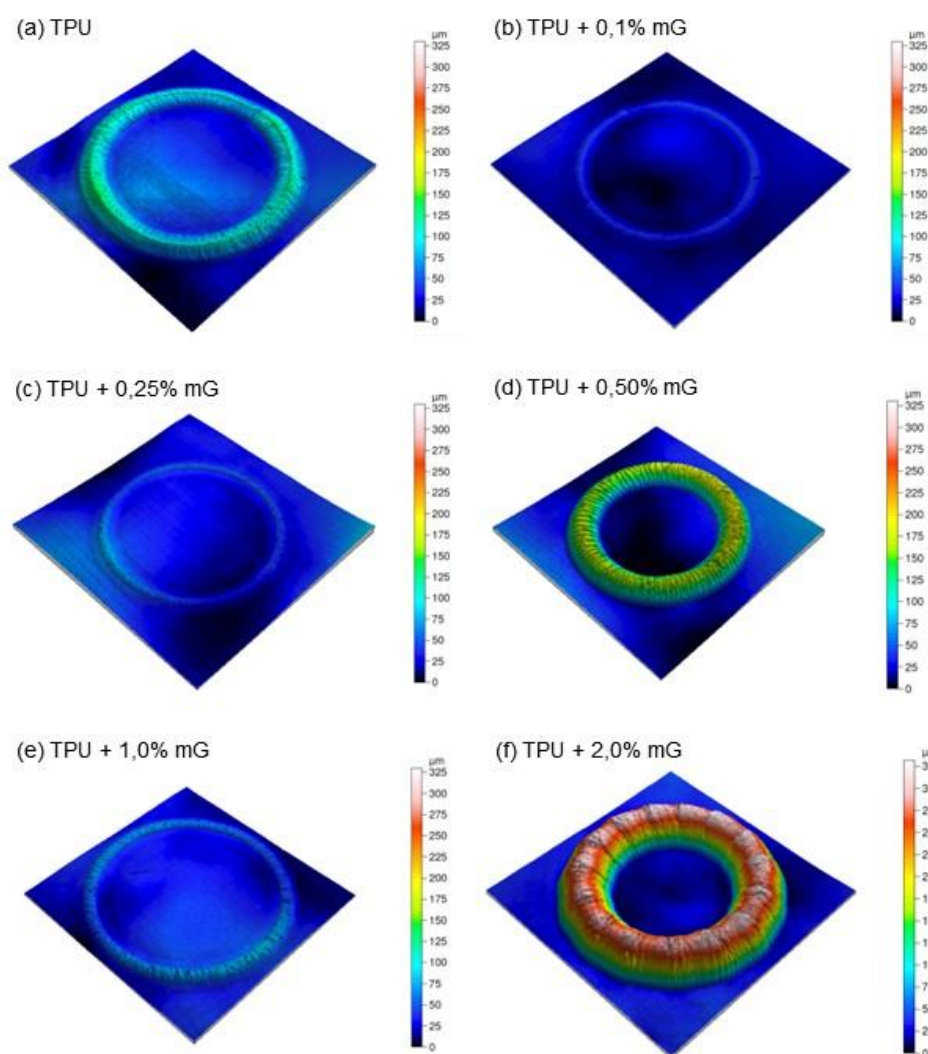
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A redução do volume desgastado após a adição de nanocargas também foi relatada por alguns autores em ensaios de desgaste por deslizamento. Ferreira et al. (2021) realizaram ensaios de desgaste com nanocompósitos de UHMWPE reforçados com nanocarga derivadas de grafeno e relataram que existe uma forte correlação entre a tensão e deformação de ruptura e a resistência ao desgaste dos nanocompósitos. Baseado em seus resultados, os autores mencionaram que a melhor estratégia para alcançar melhor resistência ao desgaste do polímero, através da adição de carga, é aumentando sua tenacidade à tração e não a sua rigidez. SOARES et al. (2022) também trabalharam com nanocompósitos de UHMWPE reforçados com nanocarga derivadas de grafeno e relataram um aumento de quase 50% na resistência ao desgaste para as concentrações de 0,10 e 0,25% em massa de óxido de grafeno reduzido. É importante mencionar que Zhang et al. (2002) dispersaram nanopartículas na matriz de epóxi e obtiveram a redução do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste para teores abaixo de 1%.

5.3.4 Análise das superfícies desgastadas

Na Figura 43 nota-se as imagens dos perfis 3D das trilhas de desgaste obtidos pela análise de perfilometria das superfícies desgastadas dos nanocompósitos e do TPU puro. As trilhas de desgaste estão apresentadas com uma escala colorida indicando a profundidade (0 – 325 μm) e plano positivo para obter melhores informações, onde um respectivo vale corresponde ao pico na representação positiva.

Figura 43 - Imagens dos perfis 3D obtidos por perfilometria: a) TPU puro; b) TPU+0,1% mG; c) TPU+0,25% mG; d) TPU+0,50% mG; e) TPU+1% mG e TPU+2% mG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

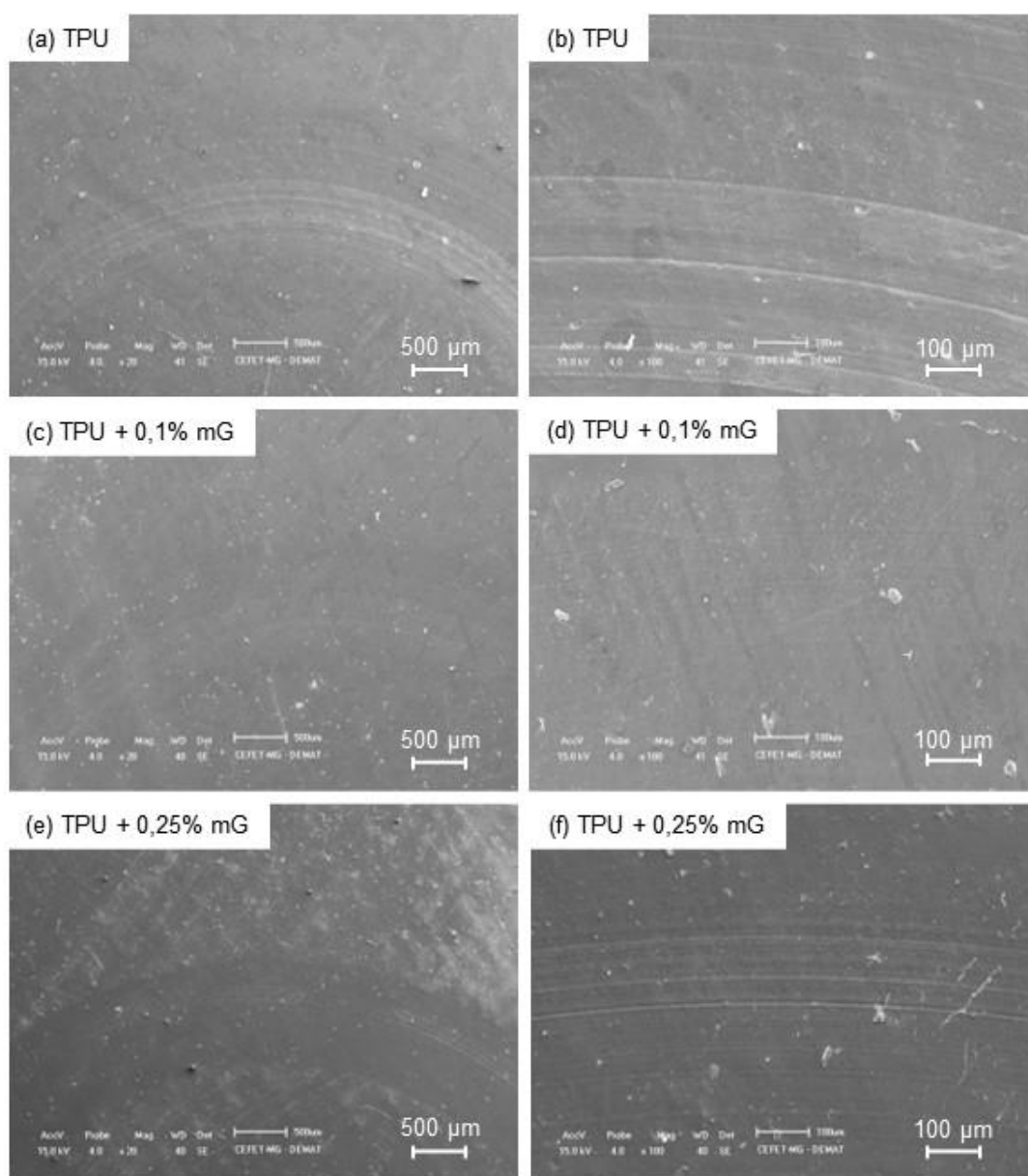
Nas Figura 43 a, d e f pode ser visto a coloração se alterando, indicando o aumento da profundidade do trilho, chegando a aproximadamente 325 μm para

amostra de TPU com 2% de mG. Por outro lado, a profundidade das trilhas de desgaste está presente em muito menor intensidade para os nanocompósitos com frações de 0,10%, 0,25% e 1% de mG (Figura 43b, c e e).

As superfícies internas às trilhas de desgaste das amostras dos nanocompósitos e do polímero puro foram caracterizadas por MEV e as imagens estão apresentadas na Figura 44 e Figura 45. Características específicas observadas nas superfícies desgastadas permitem a identificação dos possíveis mecanismos de desgaste ocorridos. Foram observadas marcas com duas características principais nas superfícies desgastadas para os materiais em estudo: (1) ranhuras provenientes de desgaste abrasivo; (2) ondulações provenientes de desgaste adesivo. A intensidade dessas marcas variou de acordo com a fração de mG presente na amostra polimérica. As ranhuras podem ser identificadas em maior quantidade e com maiores profundidades aparentes no TPU puro (Figura 44a-b), e nos nanocompósitos com 0,10% (Figura 44c-d) e 0,25% de mG (Figura 44e-f) são quase inexistentes em comparação com os demais. Nota-se que este desgaste ocorreu, possivelmente, sobre fragmentos ou impurezas aderidos sobre a superfície.

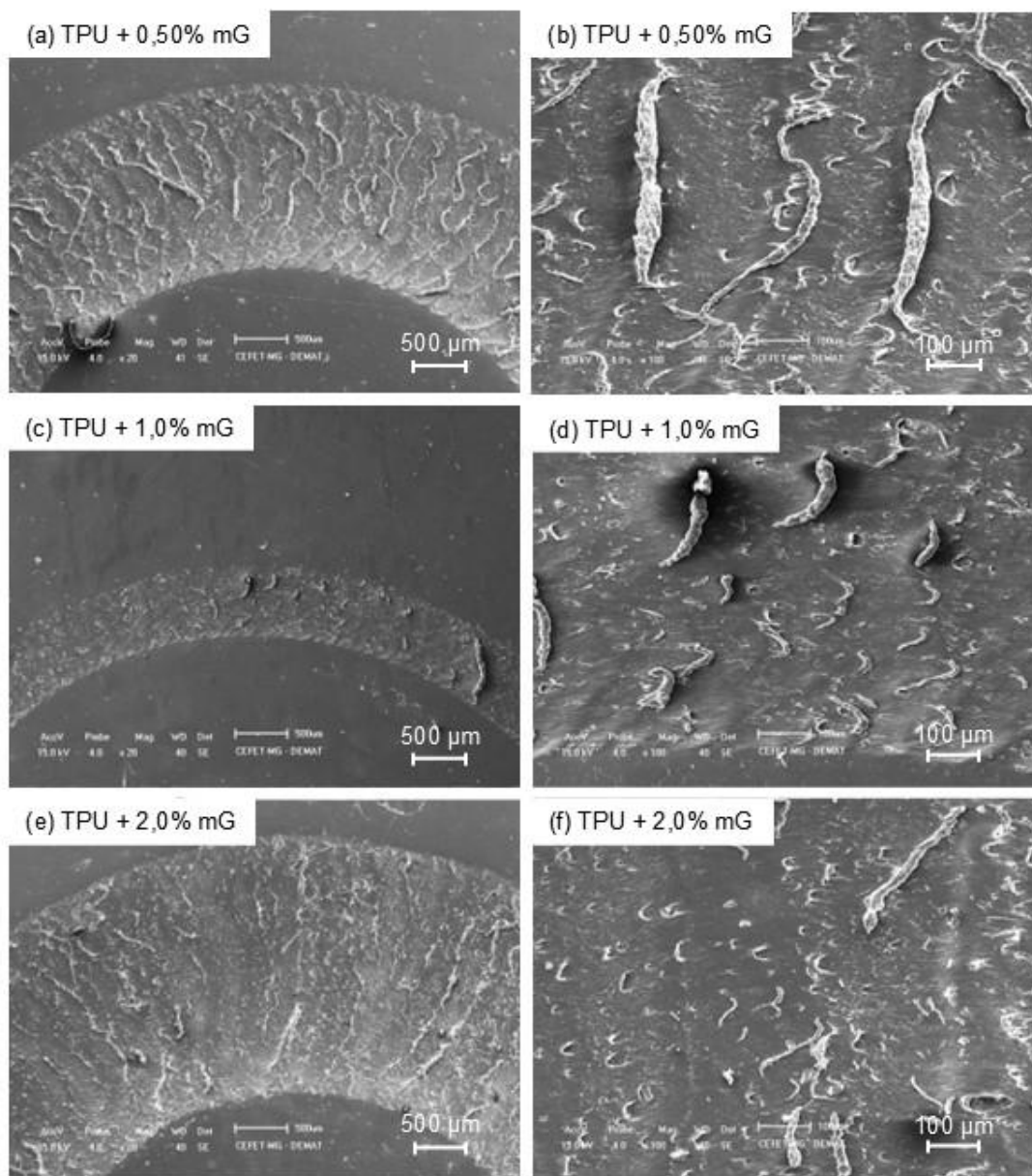
Elevadas interações adesivas entre as superfícies em contato levam ao desprendimento do material mais mole (polímero) e sua transferência para a contra-face do material mais duro, o que caracteriza o mecanismo de desgaste adesivo em polímeros (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017). Uma característica similar foi identificada na superfície desgastada do nanocompósito com adição de 0,50% e 2% de mG, como pode ser visto nas Figura 45a-b e Figura 45e-f. Nota-se que a superfície apresenta rugosidade aparentemente mais elevada em relação às concentrações mais baixas, a qual pode ter sido gerada pelo mecanismo de desgaste adesivo. Schallamach (1971) observou o comportamento dos elastômeros no processo de desgaste. O autor notou que quando uma esfera rígida é deslocada, parte do elastômero se adere temporariamente à superfície rígida, e essa adesão é seguida por um deslocamento brusco, o que cria a ondulação característica que vieram a ser conhecidas como "bandas de Schallamach" (*Schallamach Waves*) (SCHALLAMACH, 1971; FUKAHORI et al., 2010)

Figura 44 - Imagens feitas por MEV das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de: a- b) TPU puro; c-d) TPU+0,1% mG; e-f) TPU+0,25% mG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 45 - Imagens feitas por MEV das superfícies das trilhas de desgaste das amostras de: a- b) TPU+0,50% mG; c-d) TPU+1% mG; e-f) TPU+2% mG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A investigação tribológica de nanocompósitos poliméricos ainda se encontra em estágio inicial, sendo esperado que numerosos estudos inovadores sejam desenvolvidos nesta área nos próximos anos. Ademais, pode ser necessário reavaliar o conceito de compósitos híbridos, utilizando nanopartículas ou nanofibras como agentes de reforço, com o intuito de aprimorar as propriedades autolubrificantes dos materiais.

6 CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado, pode-se concluir que a incorporação de grafeno multicamadas em uma matriz de poliuretano termoplástico influenciou de forma significativa a morfologia, propriedades mecânicas, reológicas e tribológicas dos nanocompósitos.

Os resultados mostraram que a adição de mG ao TPU promoveu uma redução considerável no desgaste e na perda de volume durante os ensaios, especialmente para as concentrações de 0,10% e 0,25% de mG. Essas frações possivelmente proporcionaram uma boa dispersão das nanocargas na matriz polimérica, o que contribuiu para o aumento da resistência ao desgaste e a diminuição do atrito, devido ao efeito lubrificante do grafeno. Contudo, concentrações maiores de mG resultaram na formação de aglomerados que prejudicaram o desempenho tribológico, evidenciando a importância de se controlar a homogeneidade da dispersão da nanocarga na matriz polimérica.

Além disso, as análises reológicas indicaram que as frações mais baixas de grafeno contribuíram para a melhoria da mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a viscosidade do material e facilitando o processamento. O comportamento mecânico dos nanocompósitos também foi positivamente influenciado pelas frações de 0,10% e 0,25% de mG, que apresentaram um aumento na absorção de energia conforme o aumento da temperatura quando comparado com o TPU puro. Esse mesmo teor de grafeno foi também responsável por aumentar a deformação do nanocompósito no ensaio de tração.

Dessa forma, conclui-se que a adição de grafeno com multicamadas ao TPU é promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades tribológicas aprimoradas. Em conjunto, esses resultados sugerem que teores de grafeno multicamadas entre 0,1% e 0,25% são ideais para otimizar as propriedades de TPU em diversas aplicações industriais. É importante salientar que o teor ideal de grafeno varia conforme o tipo específico de grafeno empregado, bem como a natureza da matriz de TPU utilizada.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do desenvolvimento deste estudo, foram identificadas oportunidades para aprimorar os resultados obtidos, entre as quais se destacam:

- Repetir o estudo para os nanocompósitos via mistura por solução;
- Utilização de híbridos como reforço na matriz polimérica, como exemplo: Grafeno + Nanotubo de carbono;
- Desenvolver blendas poliméricas compatíveis baseando-se no desempenho tribológico;
- Realizar estudos sobre a microestrutura dos nanocompósitos através da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para verificar a influência das nanocargas na mudança microestrutural da matriz polimérica.
- Avaliar o comportamento tribológico dos nanocompósitos em diferentes modos de desgaste, em condições o mais próximas possíveis de aplicações reais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA C. L.; AKCELRUD C. L., **Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado**. parte 1 preparação e caracterização dos materiais, *Polímeros* 9 (2), 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM G99) (2018) ASTM G99: **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. 05 (2016).

AUBRY, T., RAZAFINIMARO, T. & MÉDÉRIC, P. **Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite**. *J. Rheol.* (N. Y. N. Y) 49. 425-440 (2005).

BAHADUR, S., **"The development of transfer layers and their role in polymer tribology"**, *J.Wear*, Vol. 245, pp.92-99, 2000.

BALARIM, C. V. M., **Desenvolvimento de nanocompósitos poliamida 11 / dióxido de titânio para aplicação na indústria petrolífera**. Universidade Federal de São Carlos Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos, 2015.

BARICK, A. K., TRIPATHY, D. K., **Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocompósitos prepared by melt compounding**, *Comp. Part A*, v. 41, p. 1471-1482, 2010.

BARNES, Howard A. **A handbook of elementary rheology**. Dyfed, Wales: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Department of Mathematics, SY23 3BZ. 2000.

BEATRICE, C. A. G., **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCAR, São Carlos, 2008.

BERTHOLDI, J., **Comportamento tribológico de poliuretanos elastoméricos no desgaste por deslizamento contracapa de Poliamida 11 de dutos flexíveis**. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2016.

BIRD, R. B et al., **Dynamics of Polymeric Liquids**. Vol. 1, 6nd ed., John Wiley and Sons: New York, USA. 1987.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, 2a Edição. n. São Carlos: edUFSCAR, 2005.

BRISCOE, B. J., **Wear of polymers: an essay on fundamental aspects**. Tribology International, 14(4), 231–243. [https://doi.org/10.1016/0301-679x\(81\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0301-679x(81)90050-5), 1981.

BRISCOE, B. J., **Material aspects of polymer wear**. Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 24, p. 839-844, 1990.

BRISCOE, B. J.; SINHA, S. K., **Tribological applications of polymers and their composites – past, present and future prospects**. In Elsevier eBooks (pp. 1–22). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59455-6.00001-5>, 2013.

BURCHELL, T. D., **Carbon Materials for Advanced Technologies** (Pergamon), 1999.

CALLISTER, Jr. W. D.; RETHWISCH D. G., **Composites Materials Science and Engineering: An Introduction**, pp 627–8, 2009.

CANEVAROLO JR., S.V., **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 280 p., 2006.

CHANG L., et al., **Synergistic effects of nanoparticles and traditional tribofillers on sliding wear of polymeric hybrid composites**. In Elsevier eBooks (pp. 49–89). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59455-6.00003-9>, 2013

CHAUDHRY, A.; MITTAL, V., **High-Density Polyethylene Nanocomposites Using Masterbatches of Chlorinated Polyethylene/Graphene Oxide**. Polym. Eng. Sci. 53, 78-88, 2012.

CHAUHAN S.R., THAKUR S., **Effects of particle size, particle loading and sliding distance on the friction and wear properties of chemosphere particulate filled vinyl ester composites**, Mater. Des. 51, 2013.

CHEN, W., XIAOMING, T., **Self-organizing alignment of SWNT in thermoplastic polyurethane**, Macromol. Rapid Commun., v. 26, p. 1763- 1767, 2005.

CHEN, W., XIAOMING, T., **Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes**, Appl. Surf. Sci., v. 252, p. 3547-3552, 2006.

CHEN Z.; et al., **Synergistic effect of novel hyperbranched polysiloxane and Ti₃C₂T_x MXene/MoS₂ hybrid filler towards desirable mechanical and tribological performance of bismaleimide composites**. Compos. Part B: Eng. 248 (2023) 110374.

CONG L. et al., **Studies of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol (BDO) based TPUs by in situ and moving-window two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Understanding of multiple DSC endotherms from intermolecular interactions and motions level Polym. (United Kingdom) 53** 5423-35, 2012.

CUI Y.; et al., **Trade-off between interface stiffening and Young's modulus weakening in graphene/PMMA nanocomposites**, Compos. Sci. Technol. 225, 2022, 109483.

DASARI, A.; et al., **Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes**, Composites Science and Technology, vol. 65, pp. 2314- 2328, 2005.

DASARI, A., **On Toughening and Wear/scratch Damage in Polymer Nanocomposites**, Sydney, 2007.

DASARI, A.; YU, Z.-Z.; MAI, Y.-W., **Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites**, Materials Science and Engineering, vol. 63, n. 2, pp. 31-80, 2009.

DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing: Theory and applications**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

DELPECH, M. C.; **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Obtidos como Dispersões Aquosas**. Tese de Doutorado; Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano- IMA/UFRJ; Rio de Janeiro, RJ; 1996.

DONELLY, M. J.; STANFORD, J. L.; STILL, R. H.; **Carbohydrate Polymers**; Volume 14; Páginas 221-240; 1991.

DREYER D. R.; et al., **The chemistry of graphene oxide**. Chem. Soc. Rev. 39 228–40, 2010.

DROBNY J. G., **Thermoplastic Polyurethane Elastomers Handbook of Thermoplastic Elastomers**, Elsevier Science, 2007.

DUTRA, R. D., **Estruturação da blenda de PP/PVMS na presença de nanopartículas**, Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCAR, São Carlos, 2014.

EINSTEIN, A. **On the theory of Brownian movement**. Hm. Phys. 19, 371-381, 1906.

EL ACHABY, M.; QAISS, A. **Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nano sheets and carbon nanotubes**. Mater. Des. 44, 81-89, 2013.

FERREIRA, E., H., C.; ANDRADE, R., J., E.; FECHINE, G., J., M. **The "Superlubricity State" of Carbonaceous Fillers on Polyethylene-Based Composites in a Molten State**. Macromolecules, 52, 24, 9620–9631. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01746, 2019.

FERREIRA, E. H. C. et al., **High-Tribological-Performance Polymer Nanocomposites: An Approach Based on the Superlubricity State of the Graphene Oxide Agglomerates**. Polymers 13, 2237. <https://doi.org/10.3390/polym13142237>, 2021.

FRIEDRICH, K.; HÄGER L. a. A. M., **Overview on polymer composites for friction and wear application**, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, vol. 19, pp. 1-11, 1993

FRIEDRICH, K.; SCHLARB, A. K., **Tribology of Polymeric Nanocomposites – Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings**, Elsevier – Editor: B. J. Briscoe, pp. 1-100, 2008.

FRIEDRICH K., CHANG L., **Carbon fibers in tribo-composites**, in: P.W.R. Beaumont, C. Soutis (Eds.), The Structural Integrity of Carbon Fibre Composites, Springer Int. Publ., Switzerland, 2017.

FU Y.; et al., **Recent process of multimode stimuli-responsive flexible composites based on magnetic particles filled polymers: characteristics, mechanism and applications**, Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 163, 2022.

FUKAHORI, Y.; GABRIEL, P.; BUSFIELD, J. J. C. **How does rubber truly slide between Schallamach waves and stick-slip motion?**, Wear, v. 269, n. 11-12, p. 854-866, 2010.

GAHR Z. K-H., **Microstructure and wear of materials**. 1 ed. New York: Elsevier, p. 559, 1987.

GEIM A. K.; NOVOSELOV K. S., **The rise of graphene**. Nat. Mater. 2007.

GILBERTSON, L. M; et al. **Designing nanomaterials to maximize performance and minimize undesirable implications guided by the Principles of Green Chemistry**. Chem Soc Rev, v. 44, p. 5758-5777, 2015.

GONG L.; et al., **Improving the damping properties of carbon fiber reinforced polymer composites by interfacial sliding of oriented multilayer graphene oxide**, Compos. Sci. Technol. 224, 2022.

HAN C. D., **Rheology of Thermoplastic Polyurethanes Rheology and Processing of Polymeric Materials**, (Oxford University Press), 2007.

HAN T.; ZHANG S.; ZHANG C., **Unlocking the secrets behind liquid superlubricity: a state-of-the-art review on phenomena and mechanisms**, Friction, 2022.

HERNANDEZ Y; et al., **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite** Nat. Nanotechnol. 3 563–8, 2008.

HOLMBERG K.; ERDEMIR A., **Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions**, Friction, 2017.

HUANG, X.; et al., **Thermoplastic polyurethane/graphene nanosheets composites with reduced microplastics release and enhanced mechanical properties**. Polymer Composites, 42(2), 652–660. doi:10.1002/pc.25855, 2020.

HUANG C.; et al., **Advances in atomic oxygen resistant polyimide composite films**, Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 168, 107459, 2023.

HUTCHINGS, I. M.; **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**. Cambridge: British Library Cataloguing and Publication Data, 1992-a. 273p.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P., **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, p.412, 2017.

IJIMA, S., **Helical microtubules of graphite carbon**. Nature, v. 354, p.56–8, 1991.

(ISO) I O for S, ISO/TS 80004-13:2017: **Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials**, 2017.

IUPAC, I union of pure and applied chemistry, **Recommended terminology for the description of carbon as a solid**, 1995.

JEEVANANDAM, J.; et al., **Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations**. Beilstein J Nanotechnol, v. 9, p. 1050-1074, 2018.

JI F. L.; et al., **Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes**. Part I: With crystalline reversible phase Polymer (Guildf). 48 5133–45. 2007.

JOST H. P., **Lubrication (Tribology) - a Report on the Present Position and Industry's Needs**, Department of Education and Science, H.M. Stationary Office, London, UK, 1966.

JOUAULT, N.; et al., **Well-Dispersed Fractal Aggregates as Filler in Polymer - Silica Nanocomposites: Long-Range Effects in Rheology**. Macromolecules 42, 2031-2040, 2009.

KANNAN, M.; et al., **Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric studies on nanoclay-filled TPU/PP blends**. J Therm Anal Calorim, Hungary, DOI 10.1007/s10973-012-2693-8, 2012.

KAUSAR A., **Shape memory polyurethane/graphene nanocomposites: Structures, properties, and applications.** Journal of Plastic Film & Sheeting. 36(2):151-166. doi:10.1177/87560879198652962019, 2019.

KAZATCHKOV, I. B.; YIP, F.; HATZIKIRIAKOS, S. G., **The effect of boron nitride on the rheology and processing of polyolefins.** Rheol. Acta 39, 583-594, 2000.

KROTO, H. W.; et al., **Buckminsterfullerene.** Nature, 318:162-3, 1985.

LEE, X. J.; et al., **Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation.** J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 98 163–80, 2019.

LEE P.-C.; et al., **Tribological properties of polyamide 46/graphene nanocomposites,** Polymers 14 (6) 1139, 2022.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J., **Cellulose nano whiskers as areinforcing filler in polyurethanes,** cap. 2, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, 2011.

LIGIER, K.; OLEJNICZAK, K.; NAPIÓRKOWSKI, J., **Wear of polyethylene and polyurethane elastomers used for components working in natural abrasive environments.** Polymer Testing, 100, 107247. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107247>, 2021.

LIU, Y.; et al., **Graphene lubrication.** Applied Materials Today, v. 20, 2020.

MACKAY, M.; HORN, B. A. **Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity.** Nat. Mater. 2, 2003.

MALKIN, A. Y., **Rheology fundamentals.** Toronto, Canada: ChemTec Publishing. 1994.

MAO, L.; et al., **Understanding friction and wear properties of carbon fiber/epoxy stitched composites,** Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 107501, 2023.

MARTIN, J., **Materials for engineering**. Woodhead Publishing, 2006.

MCALLISTER, M. J.; et al., **Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite**, Chem. Mater. 19 4396–404, 2007.

MENARD, K. P.; MENARD, N. R., **Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers**, 2015.

MENG, H.; LI, G., **A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites** Polymer, Guildf. 54 2199–221, 2013.

MORRISON, F. A., **Understanding rheology**. New York, USA: Oxford University Press, Inc. 2001.

MULLER, K.; et al., **Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields**. Nanomaterials, 2017.

MULQUEEN, D. W.; SATTAR, S.; KRAVCHENKO, O. G., **Mechanical and thermal properties of carbon fiber epoxy composite with interlaminar graphene at elevated temperature**, Compos. Part B: Eng. 255 110609, 2023.

NOVOSELOV, K. S.; et al., **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. Science, v. 306, p. 666-669, 2004.

OKAMOTO, M., **Polymer/layered silicate Nano-composites**. Structure Development and Processing Operations. Intern. Polymer Processing XXI, p. 487 - 496, 2006.

PAPAGLORGIDE, D. G.; et al., **Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites**. Nanoscale 12 2228–67, 2020.

PARK, I. H.; et al., **Melt rheology and mechanical characteristics of poly (Lactic acid)/alkylated graphene oxide nanocomposites**. Polymers, v. 12, n. 10, p. 1–16, 2020.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; et al., **Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono!**. Química 128 21–7, 2013.

PETROVIC', Z. S.; et al., **Fast-responding bio-based shape memory thermoplastic polyurethanes**. Polymer (Guildf). 121 26-37, 2017.

PIZZATTO, L., **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) com argila**, Dissertação de mestrado, 2009.

POPOV, V. N., **Carbon nanotubes: Properties and application**. Mater. Sci. Eng. R Reports 43 61–102, 2004.

PRATAVIERA, R., **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliuretano termoplástico reforçados com nanocristais de celulose**, Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCAR, São Carlos, 2014.

REINICK, R.; et al., **On the tribological behavior of selected, injection molded thermoplastic composites**, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 29, 1998.

RIVA, A.; et al., **Thermal degradation and rheological behavior of EVA/montmorillonite nano composites**. Polymer Degradation and Stability, v. 77, p. 299-304, 2002.

ROMASANTA, L. J.; et al., **Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective**. Prog. Polym. Sci. 51 188–211, 2015.

RUAN, H.; et al., **Enhancing tribological, mechanical, and thermal properties of polyimide composites by the synergistic effect between graphene and ionic liquid**, Mater. Des. 189 108527, 2020.

SAMIR, A. S. A.; et al., **Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field**. Biomacromolecules, v. 6, p. 612- 626, 2005.

SCHALLAMACH, A., **How does rubber slides?** Wear, v 17, p. 301-312, 1971.

SHABBIR, M.; et al., **Recent progress in graphenes: synthesis, covalent functionalization and environmental applications**. J Nanostruct Chem 12, 1033–1051. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00467-w>, 2022.

SHI, G.; et al., **Friction and wear of low nanometer Si₃N₄ filled epoxy composites**, Wear 254, 784–796, 2003.

SILVA, R. C. L., **Desgaste de polímeros estruturais de engenharia em contato de deslizamento com cilindro metálico**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Engenharia Mecânica, 2010.

SILVA, V. A., **Desgaste de poliuretano por erosão úmida: desenvolvimento de um ensaio tecnológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

SOARES, P. H V., **Efeito do óxido de grafeno reduzido sobre o comportamento tribológico do UHMWPE em condições de contato por deslizamento**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, Belo Horizonte, 2021.

SOARES, P. H. V.; et al., **Effect of the reduced graphene oxide on the tribological behavior of UHMWPE/rGO nanocomposites under sliding contact conditions**. Polym Eng Sci.;1–16. DOI: 10.1002/pen.26047, 2022.

SONG, Y.; ZHENG, Q., **Linear viscoelasticity of polymer melts filled with nano-sized fillers**. Polymer (Guildf). 51, 3262-3268, 2010.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W., **Engineering Tribology**, Butterworth & Heinemann, Sidnei 2013.

STANKOVICH, S.; et al., **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide**, Carbon N. Y. 45 1558–65, 2007.

SU, Y.; et al., **Large-scale synthesis of few-walled carbon nanotubes by DC arc discharge in low-pressure flowing air**, Mater. Res. Bull. 48 3232-5, 2013.

SURESHA, B., **Mechanical and three-body abrasive wear behavior of SiC filled glassepoxy composites**, Polym. Compos. 29, 2008.

TAN, L.; WAN, A.; PAN, D., **Viscoelasticity of concentrated polyacrylonitrile solutions: Effects of solution composition and temperature**. Polymer International, v. 60, n. 7, p. 1047–1052, 2011.

TEKAY, E., **Preparation and characterization of electro-active shape memory PCL/SEBS-g-MA/MWCNT nanocomposites**, Polymer (Guildf). 209 122989, 2020.

THAKUR, S.; HU, J., **Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP)**. Aspects of Polyurethanes. InTech. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69992>, 2017.

THOMAS, S.; MULLER, R.; ABRAHAM, J., **Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites**. DOI: 10.1002/9781118969809, 2016.

UNACADEMY, Disponível: <https://unacademy.com/content/jee/study-material/chemistry/structure-of-graphite-and-uses/>. Acesso: 25/02/2023

UNALAN, I. U., et al., **Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): Current applications and future opportunities in the food packaging sector**, RSC Adv. 4 29393–428, 2014.

VALIM, F. C. F., **NANOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ESTRUTURAS DE CARBONO: Estudo das propriedades elétricas e do efeito de memória de forma.** Tese de doutorado apresentada à Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.

VILAR, W. D., **Química e tecnologia dos poliuretanos**, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 3a Ed., 2002.

XANTHOS, M., **Modification Of Polymer Properties With Functional Fillers**, Functional Fillers For Plastics, 2.a ed., Ed. Weinheim, Alemanha: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

WANG, Q.; PEI, X., **The influence of nanoparticle fillers on the friction and wear behavior of polymer matrices.** In: Tribology of Polymeric Nanocomposites - Friction Wear of Bulk Materials and Coatings. [s.l.] Elsevier B.V., p. 91–118, 2013.

WANG L.; et al., **Advances in polymers and composite dielectrics for thermal transport and high-temperature applications**, Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 164, 107320, 2023.

WANG, R.; et al., **Important contributions of carbon materials in tribology: From lubrication abilities to wear mechanisms.** Journal of Alloys and Compounds 979, 173454, 2024.

YANG, K.; et al., **The study of the preparation and tribological behavior of TiAl matrix composites containing 1 wt% multi-walled carbon nanotubes**, RSC Adv. 6 (35) 29334–29341, 2016.

YANG, K.; et a., **Analysis of friction interfaces with sinusoidal microchannels and the hybrid lubrication mechanisms of a tribo-film**, Appl. Surf. Sci. 525, 146502, 2020.

YI, S.; et al., **Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient nanoadditive for achieving superlubricity under ultrahigh pressure**, Friction 11, 369–382. <https://doi.org/10.1007/s40544-022-0597-6>, 2023.

YIP, F.; DIRADDI, R.; HATZIKIRIAKOS, S. G., **Effect of Combining Boron Nitride with Fluoroelastomer on the Melt Fracture of HDPE in Extrusion Blow Molding**. J. Vinyl Addit. Technol. 6, 196-204, 2000.

YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A., **Graphene and graphene-based nanocomposites**, Nanoscience 1 145–79, 2013.

ZELLER, M.; et al., **Thermogravimetric studies, kinetic modeling and product analysis of the pyrolysis of model polymers for technical polyurethane applications**, Journal of analytical and applied pyrolysis, Germany, 2024.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K., **Tribological characteristics of micro- and nanoparticle filled polymer composites**, Polymer Composite: from Nano- to Macro-scale, Springer, New York, 2005.

ZHANG, M.; et al., Improvement of tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano-inorganic particles, Macromolecular Materials and Engineering 287, 111–115, 2002.

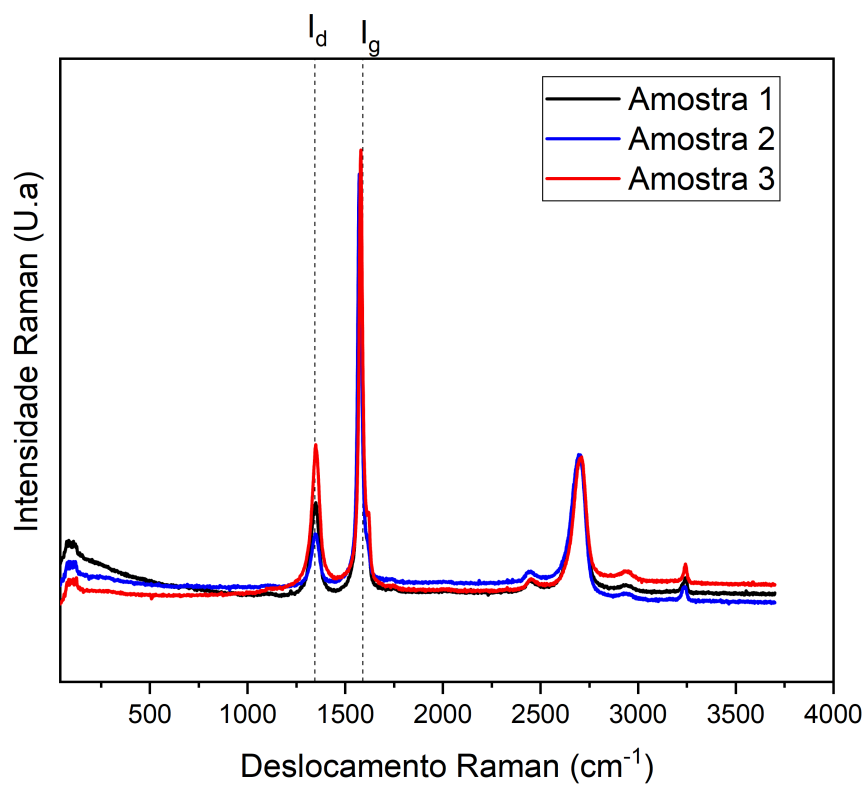
ZHANG L.; et al., **Upcycling of carbon fiber-reinforced polymer composites**, Compos. Sci. Technol. 231 109824, 2023.

ZHAO, J.; et al., **Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion**. J. Poly., v.46, p. 8641-8660, 2005.

ZHAO, Q.; QI, H. J.; XIE, T., **Recent progress in shape memory polymer. New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding**. Prog. Polym. Sci. 49-50 79-120, 2015.

ZHOU, X.; et al., **Morphology and properties of shape memory thermoplastic polyurethane composites incorporating graphene-montmorillonite hybrids.** Journal of Applied Polymer Science, 135(15), 46149. doi:10.1002/app.46149, 2017.

APÊNDICE A: Espectro Raman da amostra de grafeno HP50 Powder fornecido pela empresa Hexo Graphene Indústria Química LTDA. A análise foi realizada em triplicada.



APÊNDICE B: Curva G' e G'' versus frequência para o TPU puro e nanocompósito.

