CLARISSA DANIELLE MENDONÇA DE OLIVEIRA GUIMARÃES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI CARREGADOS COM REJEITO DE SCHEELITA

> São Paulo 2019

# CLARISSA DANIELLE MENDONÇA DE OLIVEIRA GUIMARÃES

# DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI CARREGADOS COM REJEITO DE SCHEELITA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Guimarães, Clarissa Danielle M. O.

Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Resina Epóxi Carregados com Rejeito de Scheelita / C. D. M. O. Guimarães -- São Paulo, 2019.

113 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais 2.Materiais compósitos poliméricos 3.Resinas epóxi I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Ao meu filho, Bernardo, pelo amor que me fez ser mais forte, Ao meu marido, Ives, pelo companheirismo e carinho, Aos meu Pais por todo esforço e dedicação, Aos meus Irmãos pelo apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

Ao Pai celestial por me conceder a vida e a sabedoria necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao grande mestre João Telésforo que em 2010 me ajudou a iniciar essa caminhada e, durante todos esses anos, me incentivou e me deu todo suporte necessário para fechar esse ciclo.

Aos meus sogros, Ricardo e Leci, por todo apoio.

Aos meus amigos e compadres Bárbara e Rodrigo pela amizade e companheirismo, e pelos mesmos motivos aos grandes amigos Anna e Cadu.

À minha tia, Conceição, por cuidar com tanto carinho do meu filho enquanto me dedicava ao trabalho.

À minha tia, Edite, e toda sua família, pelo apoio e carinho.

Ao meu querido orientador, professor Paco, por toda paciência, dedicação e incentivo que me sustentaram durante essa caminhada.

À Dra. Juliana Ricardo que me co-orientou e me deu todo apoio necessário para a conclusão deste trabalho.

Ao professor André Tschiptschin por ter me ajudado a iniciar essa caminhada.

Aos alunos de iniciação científica do Grupo de Estudos de Tribologia da UFRN, Gustavo Henriques, Mariza Fernandes, Gabriela e Felipe.

Ao Professor João Wanderley do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRN.

À professora Salete, coordenadora do PPGEM-UFRN.

Ao técnico Sandro do Laboratório de Concreto da UFRN.

Ao técnico Hudson do Laboratório de Ensaios Mecânicos da UFRN.

A Igor Zumba do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFRN.

À professora Amanda Melissa e aos técnicos, Marcos e Maxwell, do Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da UFRN.

A Joadir Humberto do Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas do Instituto de Química da UFRN.

Ao senhor Ricardo e Todos os integrantes do Grupo de Estudos de Tribologia.

Aos amigos Kellen, Geny, Ornélio, Carlos Bruno e Dion por compartilharem momentos importantes com total companheirismo.

Muito obrigada!

"...e aqueles que foram vistos dançando foram julgados insanos por aqueles que não podiam escutar a música". Friedrich Nietzsche

#### RESUMO

Compósitos desenvolvidos a partir da incorporação de rejeitos industriais além de serem mais uma opção disponível às mais diversas aplicações, podem promover a redução de passivos ambientais gerados durante anos. Visando atender à essas questões, foram desenvolvidos compósitos com matriz de resina epóxi carregados com rejeito de scheelita nas proporções de 1%, 5%, 10%, 20 % e 30%. Para tanto, o rejeito de scheelita foi, inicialmente, caracterizado por meio de FRX, DRX e MEV. Já a resina epóxi foi analisada por meio de FTIR antes e após a cura. Duas condições de cura foram adotadas para a confecção dos corpos de prova, uma realizada somente a temperatura ambiente e outra executada à temperatura ambiente com uma etapa de pós cura térmica realizada a 80°C por 5 horas. Os corpos de prova foram moldados por casting em molde de silicone e as proporções foram calculadas em volume. A massa específica dos compósitos foi determinada. Para caracterizar o desempenho mecânico das composições foram realizados ensaios de tração e ensaios de dureza os quais evidenciaram que as frações de carga mineral influenciam positivamente o módulo de elasticidade e a dureza e afetam negativamente a resistência à tração. Os parâmetros Ra, Rq e Rz foram medidos e considerados na caracterização do acabamento superficial. Ensaios de deslizamento com a configuração pino contra disco foram realizados para caracterizar o desempenho tribológico dos compósitos que geraram respostas de coeficiente de atrito e profundidade da trilha do desgaste. Os corpos de prova em forma de disco foram confeccionados com os diferentes compósitos e como pinos foram utilizadas esferas de aço AISI 52100. O compósito com 10% de carga apresentou o melhor desempenho tribológico com coeficiente de atrito variando entre 0,1 e 0,4 e profundidade da trilha do desgaste entre 25 e 50 µm. As imagens de MEV realizadas nas superfícies de ruptura dos corpos de prova de tração e nas superfícies desgastas dos discos utilizados nos ensaios pino contra disco revelaram desprendimento de material e partículas soltas sugerindo baixa adesão interfacial carga/matriz. De modo geral, as respostas obtidas estão de acordo com o que expressa a literatura.

Palavras-chave: Compósitos, Resina Epóxi, Rejeito de Scheelita, Tribologia

#### ABSTRACT

Composites that incorporate industrial waste are an option for a wide range of applications and can also reduce the environmental passive generated over years. To address these issues, composites of epoxy resin loaded Scheelite Tailings in proportions of 1%, 5%, 10%, 20% and 30% were developed. For this, the Scheelite Tailings was characterized by XRF, XRD and SEM. The epoxy resin was analyzed by FTIR before and after curing. Two curing conditions were used for the preparation of the test specimens, at ambient temperature and the other at room temperature with a post-curing step at 80 ° C for 5 hours. The specimens were molded by casting in silicone mold and the proportions were calculated by volume. The specific mass was determined. The mechanical performance of the compositions was characterized by tensile and hardness tests which, the results showed that the mineral filler fractions generate positive effect on the Young's modulus and hardness and negative effect on the tensile strength. The parameters Ra, Rq and Rz were measured and considered as characterization of the surface finishing. Sliding tests with the pin on disk configuration were performed to characterize the tribological performance of the composites that generated friction coefficient responses and depth of the wear track. The disk specimens were made with the different compositions and the pins were AISI 52100 steel balls. The composite with 10% of scheelite tailings presented the best tribological performance with coefficient of friction varying between 0.1 and 0.4 and depth of the wear track between 25 and 50 µm. The SEM images performed on the tensile test specimen rupture surfaces and on the wear surfaces of the disks used in the pin to disk tests indicate release of material and loose particles suggesting low interfacial adhesion of mineral filler/matrix. In general, the answers obtained are in agreement with what is expressed in the literature.

Keywords: Composites, Epoxy Resin, Tailings of Scheelite, Tribology

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aeronave B-2 da Força Aérea Americana e a representação dos materia	is
utilizados na sua construção	16
Figura 2 - Foto panoramica da mina Brejui na cidade de Currais Novos/RN	
evidenciando a pilha de rejeito de Scheelita a céu aberto, faixa branca acima das	
imagens das casas e árvores	17
Figura 3 - Carta da Rigidez específica (Módulo de Elasticidade específico) versus	
resistência específica para diferentes sistemas de materiais	18
Figura 4 - Etapas consideradas no desenvolvimento de um sistema tribológico	19
Figura 5 - Estrutura química da resina DGEBA.	23
Figura 6 - Estrutura química da resina CAE.	23
Figura 7 - Estrutura guímica da resina epóxi trifuncional	23
Figura 8 - Estrutura guímica da resina epóxi tetrafuncional	23
Figura 9 - Estrutura guímica da resina epóxi novolaca (fenol-formaldeído)	23
Figura 10 - Pontos das medidas da dureza Shore	25
Figura 11 - Espectros de FTIR na região de absorção de 4000 a 600 cm-1 de um	
sistema de resina enoxídica pura, antes e após a cura	26
Figura 12 - TGA de uma resina enóxi curada com irradiação em micro-ondas	27
Figura 12 - TGA de uma de resina enóxi	27
Figura 14 - DSC de amostras de resina epóxi (a) curadas (b) pós curadas	28
Figura 15 - DSC de amostras de resina epóxi curadas com diferentes porcentados	20
do agonto do cura	າດ ເ
Eigure 16 – Bopresenteção esquemático (a) partículos eslomorados em matriz	20
nolimárica: (b) partículas disparase no motriz	20
Figure 47 Vericeão de persos na mainz	50
figura 17 - Vanação do parametro 6 que representa a interação particula/matriz en	11 04
Figure 40 Varia e a la registância à tracé a de serve écite serve a fracé a incompany	31
Figura 18 - Vanação da resistência a tração do composito com a fração incorporada	a
de diamante, para diferentes valores de phr	32
Figura 19 - Modulo de elasticidade de compositos resina epoxi/oxi-amino triazina	~ ~
(OAT)	33
Figura 20 - Curva força-espaçamento interatómico para dois materiais, mostrando a	а
relação entre módulo de elasticidade e ligação atômica, a inclinação ingreme	
promove altos módulos	33
Figura 21 - Dureza média, profundidade de penetração, dos compósitos epóxi/OAT	•
	34
Figura 22 - Módulo de elasticidade de compósitos de resina epóxi com diferentes	
tipos de carga	35
Figura 23 - Micro dureza dos compósitos com diferentes porcentagens de carga	36
Figura 24 - Variação da dureza Shore D em relação a porcentagem de haloisita	38
Figura 25 - TGA de compósitos resina epóxi/pó de basalto em diferentes	
porcentagens	39
Figura 26 - TGA dos compósitos de resina epóxi + partículas de AC	40
Figura 27 - TGA dos compósitos epóxi/grafite expandido	41
Figura 28 - TGA dos compósitos de epóxi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nano e micropartículas	41
Figura 29 - TGA dos compósitos de epóxi + SiO2, nano e micropartículas	42

Figura 30 - Coeficiente de atrito versus distância de deslizamento (a) resina epóxi
pura e (b) compósito epóxi + alumínio.
Figura 31 - Osculação do contato, na definição de Da VINCL (a) contato conforme:
(b) limiar entre os contatos conforme e não-conforme: (c) contato não-conforme 45
Figura 32 - Mecanismo de desgaste abrasivo por sulcamento "ploughing"
Figure 22 - Dissingere de energie em função de volume de meterial removido para
Figura 33 - Dissipação de energia em lunção do volume de material removido para
compositos epoxi/grafeno, epoxi/mo52 e epoxi/grafeno/mo5247
Figura 34 - Desenho esquematico do processo de desgaste de compositos
epóxi/grafite
Figura 35 – Curva de Raio X do rejeito de scheelita53
Figura 36 - a) resina; b) agente de cura55
Figura 37 - Rejeito de Scheelita depois do peneiramento a) rejeito grosso; b) rejeito
pulverizado56
Figura 38 - Figura 38: Espectrômetro utilizado na análise FRX
Figura 39 - Corpos de prova em forma de disco para as diferentes proporções59
Figura 40 - Esfera de aco AISI 52100 utilizada como contra corpo nos ensaios
tribológicos
Figura 41 - Densímetro digital utilizado na determinação da massa específica 60
Figura 12 - Representação esquemática dos pontos de indentação feitos pas
amostras do compósitos
Figure 42 Dimensãos dos comos do provo dos enecios do tração
Figura 43 - Dimensões dos corpos de prova dos ensaios de tração
Figura 44 - Rugosimetro portatil, marca Taylor Hobson, modelo Suttronic 25
Figura 45 - Representação esquemática do procedimento de medição da rugosidade
nos corpos de prova dos compositos62
Figura 46 - Montagem do ensaio pino-disco. A) Porta disco e porta pino (esfera); B)
Pino contra o disco, ensaio montado; C) Equipamento; D) Vista superior do
equipamento63
Figura 47 - MEV do rejeito de scheelita como adquirido66
Figura 48 - Difratograma do Rejeito de Scheelita67
Figura 49 - Espectro FTIR da resina epóxi sem cura
Figura 50 - Espectro FTIR da resina epóxi sem cura, da resina curada a temperatura
ambiente e da resina com pós cura térmica
Figura 51 - TGA das amostras de compósitos submetidos a condição de cura 170
Figura 52 - TGA das amostras de compósitos submetidos a condição de cura 271
Figura 53 - Massa específica em função da quantidade de carga 72
Figura 54 - Resultados do ensaio de dureza. Shore D. realizados nos compósitos. 73
Figura 55 – Resistância à tração versus Percentagem de Poioite de Schoolita o
applia 55 - Resistencia a tração versus Porcentagem de Rejeito de Scheelita e
Concepto de cura
Figura 56 - Modulo de elasticidade versus porcentagem de rejeito de scheelita76
Figura 57 - Resistencia a tração da resina epoxí pura
Figura 58 - Modulo de elasticidade da resina epóxi pura
Figura 59 - MEV das superficies de ruptura dos compósitos: a) 1% de rejeito sem
cura térmica; b) 1% de rejeito com cura térmica; c) 30% de rejeito sem cura térmica;
d) 30% de rejeito com cura térmica79
Figura 60 - Parâmetros Ra, Rq e Rz dos compósitos com 1% e 5% de rejeito de
scheelita80

Figura 61 - Parâmetros Ra, Rq e Rz dos compósitos com 10% e 20% de rejeito de scheelita	31
Figura 62 - Parâmetros Ra, Rq e Rz do compósito com 30% de rejeito de scheelita.	31
Figura 63 - Coeficiente de atrito em função do percentual de carga mineral	32 ə 33
Figura 65 - Representação esquemática da variação do contato durante o ensaio. 8 Figura 66 - MEV da pista do desgaste do compósito com 30% evidenciando a	33
presença de debris	34
68 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 10% de carga8 Figura 69 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 20% de carga8	36 37 37
Figura 70 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 20% de carga	38 m 39
	5

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grau de cura final e dureza Shore	25
Tabela 2 - Parâmetros obtidos na TGA para os compósitos, reforço e matriz	40
Tabela 3 - Composição química dos elementos presentes em cada fração	51
Tabela 4 - Resultado da análise de FRX do rejeito de scheelita	51
Tabela 5 - Análise química semiquantitativa do rejeito de scheelita	52
Tabela 6 - Nomenclatura dos corpos de prova	58
Tabela 7 - Parâmentros utilizados nos ensaios pino-disco	64
Tabela 8 - Resultado da análise de FRX realizada no rejeito de scheelita	67
Tabela 9 - Massa específica dos compósitos	72
Tabela 10 - Perda mássica dos compósitos	90

1.	INTRODUÇÃO	15
	1.1. Objetivo Geral	20
	1.1.1 Objetivos específicos	20
2.	REVISÃO DA LITERATURA	22
	2.1. Resina Epóxi: características e aplicações	22
	2.2. Compósitos com matriz de Resina Epóxi	29
	2.2.1. Propriedades mecânicas de compósitos com matriz de resina epóxi	31
	2.2.2. Comportamento térmico de compósitos com matriz de resina epóxi	38
	2.2.3. Tribologia de compósitos com matriz de resina epóxi	43
	2.3 Tungstato de Cálcio – Scheelita	49
	2.3.1. O Rejeito de Scheelita: caracterizações e possíveis aplicações	50
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	55
	3.1. Materiais	55
	3.2. Caracterização dos materiais	56
	3.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) do rejeito de scheelita	56
	3.2.2. Difração de Raios X (DRX) do rejeito de scheelita	56
	3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourrier (FTIR) da res epóxi	sina 57
	3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC resina epóxi	C) da 57
	3.2. Confecção dos compósitos	57
	3.3 Caracterização dos Compósitos	59
	3.3.1. Determinação da Massa Específica	59
	3.3.2. Dureza	60
	3.3.3. Ensaios de Tração	61
	3.3.4. Análise da Rugosidade	62
	3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.	RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÕES	66
	4.1. Caracterização do Rejeito de Scheelita	66
	4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
	4.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	66
	4.1.3. Difração de Raios-x (DRX)	67
	4.2. Caracterização da Resina Epóxi	68
	4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourrier (FTIR)	68

# SUMÁRIO

4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)	70
4.3. Resultados da caracterização dos compósitos	71
4.3.1. Massa Específica	71
4.3.2. Dureza	73
4.3.3. Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade	74
4.3.4. Acabamento superficial	80
4.3.5. Pino contra disco: Coeficiente de atrito e desgaste	81
5. CONCLUSÕES	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICE A	101
APÊNDICE B	
APÊNDICE C	114

## 1. INTRODUÇÃO

A recorrente e crescente demanda das mais diversas áreas da engenharia para otimização dos projetos de máquinas e equipamentos, impulsiona, cada dia mais, a ciência dos materiais no que tange o desenvolvimento de novos materiais com desempenho ainda melhores do que os já aplicados. Nesse contexto, os materiais compósitos se destacam, considerando que é possível reunir baixo custo e tempo de produção, baixo peso específico, além de elevado desempenho mecânico e tribológico. Essa combinação de propriedades resulta de uma estrutura multifásica composta por uma fase contínua, a matriz, e uma fase dispersa, o reforço ou carga, em diferentes composições e formas de materiais, e em escala micrométrica ou nanométrica.

De acordo com a *Transparency Market Research* (2018), as indústrias automobilísticas e aeronáuticas, são as principais responsáveis pelo crescimento de pesquisas relacionadas a materiais compósitos. Uma das principais motivações é a necessidade de otimizar o consumo de combustível com o objetivo de atingir metas de emissão de carbono, o que gera uma demanda por materiais inovadores que ofereçam benefícios estruturais e reduzam o peso. Destaca-se ainda que, entre 2018 e 2026, o mercado global de compósitos experimentará uma expansão considerável, atribuída a rápida industrialização e urbanização da Ásia-Pacífico.

Uma breve análise da história da ciência dos materiais permite observar que os materiais compósitos ganharam um maior destaque durante a Segunda Guerra Mundial quando a indústria aeroespacial buscava produzir materiais com valores específicos de resistência e rigidez, significativamente, maiores que os já existentes. Foram, então, criados os primeiros Compósitos de Matriz Orgânica ou CMOs, com o objetivo de superar a corrosão e os danos por fadiga experimentados pelas ligas de alumínio já utilizadas, além de uma melhor resposta estrutural. Com o tempo, depois de se tornarem comprovadamente vantajosos, os CMO passaram a ser utilizados em outras indústrias, como a automobilística e a naval, e essa expansão aumentou os investimentos em pesquisas e fez surgir novos tipos de compósitos com propriedades totalmente adaptadas para a aplicação. A Figura 1 mostra um desenho esquemático de uma aeronave modelo B-2 *bomber*, projetado e fabricado na década de 80. Observa-se que sua estrutura é constituída, em grande parte, por diferentes materiais compósitos, sendo o seu diferencial, o uso de materiais compostos em posições

chaves, além do revestimento da superfície que absorve sinais de radar. (ASM Handbook, 2011).

Figura 1 - Aeronave B-2 da Força Aérea Americana e a representação dos materiais utilizados na sua construção.



. Fonte: ASM Handbook (2001).

No cenário atual, além de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais, pesquisas acerca do aproveitamento de rejeitos industriais também fomentam investimentos nas grandes áreas da ciência dos materiais como mostram os trabalhos desenvolvidos por Farzi (2019), Galvão (2018), Souza (2015). Assim, compósitos elaborados com adição de rejeitos, em que esses são aproveitados como reforços nas mais diversas matrizes, estão, cada vez mais, disponíveis. A pesquisa de Souza (2015) desenvolveu compósitos com matriz polimérica termoplástica carregada com rejeito de scheelita e evidenciou que este possui potencial para utilização como carga em compósitos poliméricos. Esses resultados estimularam a

investigação do desempenho da carga em matriz polimérica termorrígida, cerne deste trabalho.

Uma rápida busca sobre o tema Compósitos de Matriz Orgânica, mais especificamente matrizes termorrígidas, permite observar que uma das matrizes mais utilizadas é a Resina Epóxi. Sendo, esta, base para compósitos utilizados em aplicações diversas das indústrias aeroespacial, automobilística, construção civil, de componentes para geração de energia, entre outras. Para atender as mais variadas solicitações mecânicas, químicas e térmicas, aquela base é reforçada com cargas de diferentes geometrias, diferentes tipos de materiais (cargas metálicas, cargas cerâmicas, cargas orgânicas) e dispersas na matriz de diferentes formas. A grande quantidade e variedade de compósitos com base de resina epóxi evidencia que este tipo de matriz foi e é bastante utilizado.

Os trabalhos de Kwon *et al* (2019) e Kumar *et al* (2017) são exemplos que demonstram a versatilidade e o presente interesse em compósitos com base de resina epóxi. O primeiro estuda a resina carregada com fibras de carbono enquanto o segundo propõe uma matriz de resina epóxi carregada com grafite e grafeno.

Figura 2 - Foto panorâmica da mina Brejuí na cidade de Currais Novos/RN evidenciando a pilha de rejeito de Scheelita a céu aberto, faixa branca acima das imagens das casas e árvores.



Fonte: Souza (2015).

A Figura 3 mostra a relação entre rigidez específica (relação entre módulo de elasticidade e massa específica) e resistência específica para alguns materiais compósitos, relacionando os sistemas de materiais com a orientação do reforço. Observa-se que o melhor e o pior desempenho são do sistema resina epóxi carregado

com grafite, diferenciados apenas pela orientação do reforço em relação a aplicação do carregamento suportado. Essa análise nos permite observar que a disposição em um compósito pode mudar totalmente uma determinada propriedade, para melhor ou pior. Na análise em questão, a otimização da relação rigidez específica *versus* resistência específica resulta em um material estrutural de baixo peso específico, como é o caso do compósito resina epóxi – grafite (0°) que chega a ser superior aos sistemas metálicos apresentados. Esses tipos de materiais estruturais com baixo peso específico são sempre de grande interesse para as indústrias de fabricação de máquinas e equipamento, pois o baixo peso específico significa redução do consumo de energia para o funcionamento, enquanto as propriedades mecânicas otimizadas significam maior tempo de vida útil.





Fonte: ASM Handbook (2001).

Porém, além do peso específico e bom desempenho mecânico, o desempenho tribológico, ou seja, a interação entre as superfícies que estão em contato com movimento relativo entre si, também delimitam o consumo de energia e o tempo de vida útil de uma máquina ou um equipamento. Pois, o atrito, que pode significar

aumento no consumo energético, e o desgaste, tempo de vida útil das peças, são parâmetros tribológicos governados, em grande parte, pela interação entre as superfícies.

Considerando a importância do desempenho tribológico, Hutchings (1992) propõe uma sequência de etapas (Figura 4) a ser seguida durante a concepção de um sistema como forma de garantir um bom desempenho mecânico e tribológico, argumentando que durante a concepção da maioria dos sistemas, a escolha do material é baseada em propriedades determinadas em relação ao volume sendo desconsideradas as propriedades da superfície.

Figura 4 - Etapas consideradas no desenvolvimento de um sistema tribológico.



Fonte: Hutchings (1992).

A Figura 4 mostra que a última etapa a ser considerada durante o desenvolvimento de um sistema é a avaliação do desempenho que significa caracterizar a resposta tribológica e mecânica do sistema com vistas a otimizar esse desempenho.

O comportamento tribológico e mecânico de um compósito de matriz polimérica pode ser melhorado a partir da adição de partículas cerâmicas, por exemplo, considerando que essa adição aumenta a dureza que por sua vez possibilita o aumento da resistência ao desgaste, reduzindo a facilidade de remoção de material. Stachowiak e Batchelor (1996).

As indústrias de beneficiamento de minérios estão entre as que mais geram rejeitos e, consequentemente, colecionam grandes passivos ambientais. Entre outros motivos, os processos pouco modernizados e com técnicas rústicas contribuem para a consolidação do problema. Um exemplo a ser citado é o processo de beneficiamento da scheelita, o Tungstato de Cálcio, no interior do estado do Rio Grande do Norte, onde somente 0,8% do total extraído representa a scheelita, enquanto 99,2% é desperdiçado. No ano de 2014 foi estimado um acúmulo de, aproximadamente, 4,5 milhões de toneladas de rejeito grosso e 2,5 milhões de toneladas de rejeito fino (Figura 2). [Gerab, 2014].

Dessa forma, considerando a versatilidade da resina epóxi como matriz na elaboração de compósitos com propriedades otimizadas e o aproveitamento do rejeito de scheelita como carga, com vistas a redução do passivo ambiental, este trabalho propõe o desenvolvimento de compósitos com matriz de resina epóxi carregados com rejeito de Scheelita oriundos do processo de beneficiamento, nas proporções 99:1, 95:5, 90:10, 80:20 e 70:30 e a caracterização em termos de desempenho tribológico e mecânico.

### 1.1. Objetivo Geral

Desenvolver compósitos com matriz de resina epóxi carregada com diferentes proporções de micropartículas de rejeito de scheelita e caracterizar o desempenho mecânico e tribológico.

## 1.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar o rejeito de scheelita por meio das análises químicas de FRX, DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Analisar a influência da adição de carga na resistência à tração, módulo de elasticidade e dureza dos compósitos;

- Avaliar o comportamento do atrito e do desgaste em função do aumento da quantidade de carga;
- Identificar os mecanismos de desgaste nos corpos de prova dos compósitos após os ensaios pino-disco.

# 2. REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1. Resina Epóxi: características e aplicações

A alta resistência, alta adesão a substratos, boa isolação elétrica, baixa toxicidade, baixo custo e alta adaptação a vários processos e aplicações, tornam os vários tipos de resina epóxi excelentes materiais de matrizes, aplicadas no desenvolvimento de materiais compósitos avançados. [Bello *et al*, 2015]

As resinas epóxi são resinas termofixas que podem ser curadas utilizando-se uma ampla variedade de agentes de cura de forma que suas propriedades finais são determinadas pela combinação específica do tipo de resina e agente de cura utilizados. [Jin *et al*, 2015]. Destacam-se os sistemas epóxi:

- Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA): produzida pela reação entre epicloridrina e bisfenol A. O número de unidades de repetição define as propriedades da resina, assim como definem o alto ou baixo peso molecular e, consequentemente, a viscosidade do produto final (Figura 5);
- Resina epóxi cicloalifática (CAE): sintetizada pela reação entre o dióxido de vinil-ciclo-hexano e o dióxido de diciclopentadieno. Essa resina possui uma estrutura principal alifática e uma estrutura molecular completamente saturada (Figura 6);
- Resina epóxi trifuncional: pode ser sintetizada pela reação entre trimetilol propano e epicloridrina e tem como características principais a baixa viscosidade, plasticidade e pode ser curada a baixas temperaturas (Figura 7);
- Resina epóxi tetrafuncional: obtidas pela reação entre diaminobenzeno ou metano aminodifenílico com epicloridrina, como característica principal destaca-se a alta densidade de ligações cruzadas (Figura 8);
- Resina epóxi novolaca (fenol-formaldeído): são éteres glicidílicos de resina fenólica do tipo novolaca sintetizadas pela reação desta com epicloridrina. A alta densidade de ligações cruzadas que favorece a utilização em inúmeras aplicações (Figura 9). [Jin *et al*, 2015].

Figura 5 - Estrutura química da resina DGEBA.



Fonte: Jin et al, 2015

Figura 6 - Estrutura química da resina CAE.



Fonte: Jin et al, 2015

Figura 7 - Estrutura química da resina epóxi trifuncional.



Fonte: Jin et al, 2015

Figura 8 - Estrutura química da resina epóxi tetrafuncional.



Fonte: Jin et al, 2015

Figura 9 - Estrutura química da resina epóxi novolaca (fenol-formaldeído).



Fonte: Jin et al, 2015

As mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma determinada formulação resina/endurecedor regem o processo de cura de uma resina termorrígida. Durante esse processo ocorre um fenômeno macroscópico chamado de gelificação, a etapa inicial é mais rápida e corresponde à formação de uma rede de peso molecular infinito onde a viscosidade aumenta gerando o comportamento viscoelástico do fluido. Em seguida, em virtude do aumento da densidade de ligações cruzadas a mobilidade do sistema diminui e tem-se um acréscimo na temperatura de transição vítrea. Logo, é possível modificar propriedades e melhorar a qualidade dos produtos através de um maior controle do processo de cura, ressaltando-se as melhores condições de reação que não necessariamente estão relacionadas as maiores temperaturas de cura e maiores taxas de conversão. [Costa *et al*, 1999; Ferrari *et al*, 2011].

A alta densidade de ligações cruzadas das resinas epóxi são responsáveis por gerar as propriedades que as tornam tão atrativas para uma diversidade de aplicações. A alta estabilidade térmica e química, além de elevada resistência e módulo de elasticidade, são exemplos. Porém, ao mesmo tempo que promovem essas características, as ligações cruzadas produzem naqueles materiais, pouca resistência ao impacto e a propagação de trincas, e ainda pequena elasticidade, isto é, constituem um material intrinsecamente frágil. [Bakar *et al*, 2007; Miwa *et al*, 1998]

Em geral, o módulo de elasticidade de resinas epóxi, obtidos em testes conduzidos em temperatura ambiente, variam em relação à quantidade e tipo de agente de cura, assim como em relação à taxa de deformação. De forma que o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da taxa de deformação como resultado da ativação térmica dos espaçamentos moleculares que existem nas cadeias. (Yamini e Young, 1980)

O aumento da temperatura de ensaio reduz sensivelmente o módulo de elasticidade. Este, depende da rede de ligações covalentes formadas durante a cura, não só do número de ligações constituintes e da tipologia, mas também da configuração e da eficiência do empacotamento dos segmentos da rede que também determina a sequência pela qual as ligações entre os segmentos são formadas. Isso significa que para um determinado grau de cura, geralmente o máximo, a rede epóxi formada exibe algumas propriedades mecânicas, independente da taxa de cura. (Aldridge *et al*, 2014).

O tipo e a quantidade de agente de cura promovem variações nos resultados de módulo de elasticidade e resistência à tração, em uma resina, assim como para

cada tipo de resina (Figuras 5, 6, 7, 8 e 9) tem-se respostas diferentes em relação à essas propriedades com valores médios de resistência à tração variando de 10 MPa a 55 MPa e valores de módulo de elasticidade variando entre 1,4 e 3 GPa. [Carvalho 2015; Gonçalves 2010; Opelt *et al*, 2014].

O desempenho mecânico do material, a resistência e módulo de elasticidade, também é determinado pela dureza do material e, em relação as resinas epóxi, essa propriedade está relacionada a história térmica durante o processo de cura. Testes de dureza Shore em diferentes regiões de amostra de resina epóxi do tipo DGEBA mostram que cada região possui um valor de dureza. Cada região apresenta um grau de cura diferente e, também, observa-se que o aumento não está relacionado ao grau de cura da amostra (Figura 10; Tabela 1). [Zhang *et al*, 2009]

Tabela 1 - Grau de cura final e dureza Shore.

Posição	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	Ponto F
Grau de cura final [10-3]	926.115	926.104	926.091	926.040	925.874	925.346
Dureza Shore	76	76	82	90	80	74

Fonte: Zhang et al, 2009

### Figura 10 - Pontos das medidas da dureza Shore.



Fonte: Zhang et al, 2009

O aumento na resistência a indentação em testes de dureza está relacionado ao aumento da rigidez da rede curada da resina que é explicado pela concentração e pelo arranjo regular das subunidades de anéis aromáticos que levará a forças de Van der Walls mais fortes em virtude do empilhamento de ligações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos da rede de epóxi curada. [Wan, 2016]

Análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) podem ser utilizadas na identificação do grau de cura da resina epóxi e, assim, elucidar possíveis propriedades adquiridas pelo material. A Figura 11 mostra espectros de uma resina epóxi pura do tipo DGEBA antes e após a cura. Destaca-se a região de absorção de 1000 a 850 cm<sup>-1</sup>, mais especificamente a região próxima de 915 cm<sup>-1</sup>, pois essa banda é atribuída à presença de anéis epoxídicos e indica o grau de cura da resina, uma vez que quanto maior a quantidade de anéis epoxídicos reagidos, menor é a intensidade dessa banda e maior é o grau de cura da resina. A observação dos espectros da resina não curada e da resina curada, permite notar a diferença na intensidade da banda entre os dois estágios, evidenciando um elevado grau de cura para a resina em questão. [Silva *et al*, 2013]

Figura 11 - Espectros de FTIR na região de absorção de 4000 a 600 cm-1 de um sistema de resina epoxídica pura, antes e após a cura.



Fonte: Silva et al, 2013.

A Figura 12 mostra uma Análise Termogravimétrica (TGA) realizada em uma amostra de resina epóxi do tipo DGEBA curada por irradiação de micro-ondas onde observa-se uma perda de massa inicial, entre 200°C e 350°C, em torno de 5,74%,

seguido por uma etapa de maior perda mássica, aproximadamente 85%, que ocorre entre 330°C e 480°C. [Kersting *et al*, 2016]



Figura 12 - TGA de uma resina epóxi curada com irradiação em micro-ondas.

Fonte: Kersting et al, 2016.

Na Figura 13 é apresentada uma TGA realizada em uma resina curada termicamente por processo convencional, em forno, onde a principal perda mássica inicia-se a, aproximadamente, 200°C indo até, aproximadamente, 310°C, onde 85% ou mais de massa é perdida em uma única etapa. Essas respostas indicam que o processo de cura pode influenciar a resposta de degradação térmica do material positivamente aumentando as temperaturas de degradação térmica o que pode indicar um alto grau de ligações cruzadas e, indiretamente, altos valores de Tg. [Amaral *et* al, 2001; Kesrting *et al*, 2016].







O processo de cura e a proporção do agente de cura/resina também podem alterar o grau de cura da resina como mostram as Figuras 14 (a) e (b) e 15. A primeira, 14 (a), mostra curvas obtidas em processo de cura conduzido por irradiação em microondas em diferentes níveis de potência e observam-se picos de liberação de calor que indicam que a cura completa não foi alcançada, a 14 (b) apresenta curvas referentes a uma etapa de pós cura realizada em forno e não se observa picos de liberação de calor o que indica que a cura completa foi atingida. Já a segunda, Figura 15, mostra como diferentes porcentagens de agente de cura influencia no grau de cura e, dependendo da porcentagem, na Tg do material. [Adroja *et al*, 2013; Kersting *et al*, 2016]



Figura 14 - DSC de amostras de resina epóxi (a) curadas (b) pós curadas.

Fonte: Kersting et al, 2016.

Figura 15 - DSC de amostras de resina epóxi curadas com diferentes porcentagens de agente de cura.



Fonte: Adroja et al, 2013.

#### 2.2. Compósitos com matriz de Resina Epóxi

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em compósitos, principalmente os reforçados com fibras, devido às suas propriedades mecânicas e térmicas. As propriedades mecânicas podem ser ajustadas, variando-as de intensa flexibilidade para alta potência e dureza, com modificações na cinética de cura e composição química. Além disso, resultados promissores, em níveis distintos de desenvolvimento e controle de características mecânicas, têm sido observados ao se utilizar partículas inorgânicas como reforço. Nesse caso, o polímero pode ligar-se bem à superfície da partícula e transferir as tensões, otimizando, assim, as propriedades mecânicas. [Rafique *et al*, 2016]

As propriedades dos compósitos são governadas pela aderência interfacial matriz/reforço que por sua vez é controlada por cinco diferentes mecanismos que podem ocorrer de forma isolada ou combinada (Aquino, 1993):

 adesão por adsorção ou molhabilidade – caracterizada pela total cobertura de uma superfície sólida por um líquido;

2) adesão por difusão – configurada pela difusão nos retículos macromoleculares durante a união entre dois polímeros;

 adesão por atração eletrostática – quando entre duas superfícies, uma portadora de cargas positivas e a outra de cargas negativas ocorrem forças de atração eletrostática;

 adesão por ligação química – constituída entre grupamentos químicos dos componentes;

5) adesão mecânica – dá-se pelo simples contato superficial.

As propriedades das matrizes dos compósitos poliméricos são importantes para o comportamento como um todo; entretanto o reforço é a chave para a determinação das propriedades finais. [Farzi *et al*, 2019]

A alta energia de ligação e partículas de pequenos tamanhos, são duas das principais condições necessárias para a utilização de partículas como reforço em resinas epóxi curadas a temperatura ambiente, sendo a segunda limitada pela diminuição da trabalhabilidade da mistura, além de favorecer a formação de aglomerados, prejudicando a dispersão e afetando as propriedades finais do compósito (Figura 16). [Lerchenthal and Brenman, 1977]







Características básicas positivas como dispersão do reforço na matriz e adesão interfacial matriz/reforço são necessárias para um reforço eficiente. Sendo a última, a mais importante entre essas e categorizada pela tensão de cisalhamento na qual a interface falha. [Kausar *et al*, 2016]

Cargas inorgânicas estruturadas em camadas, quando dispersas em matriz polimérica podem gerar três possíveis configurações: aglomerado, intercalado e esfoliado. A primeira não é desejada, pois além de terem suas áreas superficiais reduzidas criam pontos de concentração de tensão que tendem a fragilizar o material, por isso, é interessante conceber a intercalação ou esfoliação que refletirá em uma maior área superficial efetiva e consequentemente melhor interação matriz/reforço, além de otimizar a transferência de carga. [Silva *et al,* 2013]

Turcsányi *et al* (1987) propôs uma relação para quantificar a interação interfacial carga/matriz, Eq. 1:

$$\sigma_c = \frac{1-\Phi}{1+A\Phi} \sigma_m \exp\{B\Phi\}$$
(1)

Onde  $\sigma_c$  é a resistência do compósito,  $\sigma_m$  é a resistência da matriz,  $\Phi$  é a fração volumétrica da matriz, o parâmetro A está relacionado a forma e distribuição das partículas e o parâmetro B está relacionado as propriedades da interface, ou seja, representa à adesão partícula/matriz. [Turcsányi *et al* 1987].

A Figura 17 mostra a variação do Parâmetro B (Eq. 1) em relação à dose de agente de cura em um sistema de resina epóxi carregado com partículas de diamante.





Nesse caso, o valor do parâmetro A adotado foi 2,5, considerando que as partículas possuem forma esférica. Valores de B > 3, representam uma boa adesão partícula/matriz, valores entre 0 < B < 3 representam fraca adesão e quando  $B \le 0$  não existe adesão. Os resultados apresentados mostram que o aumento da proporção estequiométrica resina/agente de cura não influencia o parâmetro B e, consequentemente, a interação interfacial carga/matriz. (Figura 17).

A polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas que constituem a cadeia da resina inicial e rede do sistema curado são responsáveis por gerar a alta adesão apresentada pelas resinas epóxi. A polaridade cria forças de interação entre a molécula epóxi e a superfície adjacente de forma que a existência desses grupos tende a minimizar problemas relativos a interface resina/reforço. (Pires, 2005)

# 2.2.1. Propriedades mecânicas de compósitos com matriz de resina epóxi

A avaliação do comportamento mecânico de compósitos matriz epóxi reforçados com carga inorgânica variando-se a porcentagem de carga e a proporção resina/agente de cura, em sua maioria, revela que o aumento da fração em peso de

carga tende a reduzir a resistência à tração, enquanto o aumento da proporção de agente de cura na resina tende a aumentar a resistência. [Monteiro *et al,* 2006] Figura 18 - Variação da resistência à tração do compósito com a fração incorporada de diamante, para diferentes valores de phr.



Fonte: Fonte: Monteiro et al, 2006.

A redução da resistência à tração como consequência da incorporação de partículas pode ser atribuída à fraca ou nenhuma adesão destas com a matriz, que deslocamento da interface, pode gerar um provocando uma falha е, consequentemente, concentrando tensões que levam à propagação de trincas em solicitações mecânicas com tensões menores que a resistência da própria matriz e ao colapso do material. O aumento nas proporções percentuais de agente de cura, aumento do phr, favorece o aumento da tenacidade do compósito e, assim, minimiza a influência dos fatores deletérios na resistência, mesmo com a adição de partículas, como pode ser notado na Figura 18, onde os maiores valores de resistência foram alcançados para 17 e 21 phr. [Monteiro et al, 2006]

A Figura 19 mostra os resultados de módulo de elasticidade obtidos para um compósito de resina epóxi carregado com partículas de oxi-amino triazina, resíduo proveniente da indústria petroquímica, relacionando-os com a porcentagem de carga.





Fonte: Farzi et al, 2019.

O módulo de elasticidade aumenta com o aumento de carga até a adição de 30% e diminui nas adições de 40% e 50%. O primeiro comportamento é atribuído ao aparecimento de forças de Van der Waals relativamente fortes entre as fases de resina epóxi e a carga OAT.

Figura 20 - Curva força-espaçamento interatômico para dois materiais, mostrando a relação entre módulo de elasticidade e ligação atômica, a inclinação íngreme promove altos módulos.



Fonte: Padmavathi, 2011.

O módulo de elasticidade de um material compósito é proporcional à inclinação da curva de força versus separação interatômica no espaçamento de equilíbrio conforme mostra a Figura 20. Quanto mais inclinada a curva, mais rígido é o material e quanto menos inclinada mais flexível é o material [Farzi *et al*, 2019; Padmavathi, 2011].

O segundo comportamento (Figura 19) relacionado as proporções de 40% e 50%, ou seja, a redução do módulo de elasticidade, pode ser atribuído ao fato de que o aumento do teor de OAT na resina epóxi favorece o desenvolvimento de aglomerados, os quais agem como concentradores de tensão e, consequentemente, reduz a resistência final do compósito.







O mesmo comportamento é observado em testes de dureza Rockwell (Figura 21) conduzidos no mesmo compósito, os quais evidenciam um aumento da mesma até 30% de carga seguido de dimunuição proporcional ao aumento da carga nas adições de 40% e 50%. Essa resposta também explicada pela formação de regiões de aglomerados formados na matriz. [Farzi *et al*, 2019]

Sugiman & Salman (2019) estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi com diferentes tipos de carga: epóxi + cinza volante, epóxi + CaCO<sub>3</sub> e epóxi + cimento Portland. Para uma mesma porcentagem em massa de reforço na resina, os resultados obtidos para o módulo de elasticidade das amostras expressam uma considerável diferença entre todos os compósitos, de forma que a
adição de CaCO<sub>3</sub> e cimento Portland aumentam mais o módulo de elasticidade do que a cinza volante quando comparados com o módulo da resina epóxi pura. A resposta para isso pode estar na interação formada entre a matriz e o reforço, que pode ser forte ou fraca dependendo do tipo e da ligação que se forma.



Figura 22 - Módulo de elasticidade de compósitos de resina epóxi com diferentes tipos de carga.

Fonte: Sugiman & Salman, 2019.

Jagdev *et al* (2018) conduziram um estudo sobre a adição de partículas de vidro em matriz de resina epóxi nas proporções 70/30, 60/40 e 50/50 (epóxi/vidro) e evidenciaram que a resistência à tração e à compressão e a dureza aumentam com o aumento da adição de partículas de vidro. Em relação a dureza, o aumento chega a ser de quase 90% quando aumenta-se a adição para 40%. Destacam ainda que o tratamento do reforço pode melhorar sua interação com a matriz e, consequentemente, melhorar as propriedades mecânicas.

Rout e Satapathy (2012) investigaram o comportamento mecânico de compósitos com matriz de resina epóxi + 40% de pó de vidro e adições de resíduo de casca de arroz nas proporções 5%, 10% e 15% e comprovaram que em todas as proporções há uma redução na resistência à tração atribuídas as reações químicas e, consequentemente, ligações entre a matriz e o reforço que se configuram fracas para a transferência da tensão e, ainda, a concentração de tensão formada nas extremidades das partículas do resíduo de casca de arroz por possuírem formato irregular.



Figura 23 - Micro dureza dos compósitos com diferentes porcentagens de carga.

Os valores de micro dureza dos compósitos vidro-epóxi com adições de casca de arroz em diferentes proporções são apresentados na Figura 23. A dureza dos compósitos aumenta em função do aumento da quantidade de carga e, portanto, o valor máximo de dureza é registrado para o compósito de vidro-epóxi preenchido com 15% em peso de casca de arroz. A redução na resistência à tração e a melhora na dureza com incorporação de cargas podem ser explicadas pela redução da resistência da interface entre o reforço e a matriz em consequência da quebra da ligação interfacial quando submetida a uma força de tração, enquanto em testes de dureza, a matriz epóxi e reforço sólido de resíduo de casca de arroz são pressionados juntos e tocam-se com maior interação e a tensão é transferida de forma mais eficaz, embora a força de ligação interfacial seja menor e isso pode ter resultado no aumento da dureza. [Rout e Satapathy, 2012]

Zhang e Qi (2014) elaborou compósitos com matriz de resina epóxi carregados com nitreto de alumínio com e sem tratamento variando a adição de carga a cada 5% até a proporção 30/70 (Resina/Nitreto de Alumínio). Os resultados obtidos mostraram que as propriedades mecânicas são melhoradas até a adição de 5% de carga, depois disso diminuem proporcionalmente ao aumento da quantidade de carga. O mesmo comportamento é observado para as amostras elaboradas com reforço sem e com tratamento, mas com a diferença que os valores dos parâmetros estudados, por exemplo módulo de elasticidade, aumentam para todas as proporções. Pequenas quantidades de nitreto de alumínio (AIN) podem suportar a tensão transferida e evitar a propagação de tricas dentro do matriz epóxi. Já "excessiva" adição de reforço,

Fonte: Rout e Satapathy, 2012.

podem favorecer a formação de mais defeitos internos e, consequentemente, pontos de concentração de tensão, e, assim, contribuírem para a diminuição das propriedades mecânicas. O tratamento do nitreto de alumínio proporciona uma melhor compatibilidade interfacial entre o mesmo e a resina epóxi, o que pode aumentar a força de adesão da interface nos compósitos. O tratamento da superfície do AIN também pode contribuir para uma dispersão mais uniforme na matriz e aumentar as propriedades mecânicas dos compósitos. [Zhang e Qi, 2014]

Ngo (2007) *et al*, estudou o comportamento da dureza, na escala Shore D, de compósitos com diferentes matrizes de resina epóxi carregados com nanopartículas de argila organofílicas e comprovou que a dureza aumenta com a adição da carga.

Srivastava e Pandey (2019) desenvolveram compósitos com matriz de resina epóxi carregada com partículas de haloisita nas proporções de 1, 2, 3, 4, 5%. Os valores de dureza Shore D obtidos para os compósitos variaram de forma proporcional à quantidade de carga como é possível observar na Figura 24. Isso pode ser atribuído ao efeito da densidade de reticulações que tende a aumentar a ligação do reforço com a matriz epóxi. Partículas de reforço menores apresentam uma maior tendência para a reticulação. Os resultados obtidos para as outras propriedades mecânicas consideradas no estudo, tração, impacto e flexão, mostram que houve uma melhora nas mesmas com a adição de até 3% em peso haloisita e uma diminuição considerável dessas propriedades para as adições de 4% e 5% em peso da carga. Essa resposta é explicada pela formação de aglomerados, confirmada pelo resultado de dureza onde as maiores quantidades de carga geram maiores valores de dureza, mas afeta adversamente as outras propriedades mecânicas. Entretanto, foi constatado um aumento significativo na resistência à tração, no módulo de elasticidade, na resistência ao impacto e na resistência à flexão em todos os compósitos destacandose as amostras carregadas com 3% em peso de haloisita, pois apresentaram o maior ganho quando comparados com a resina epóxi pura.

A transferência de tensão da matriz para o reforço é um dos fatores que contribui para a otimização das propriedades mecânicas de compósitos. Neste contexto, a transferência efetiva de tensão depende da interação interfacial da matriz polimérica com o reforço bem como da dispersão das partículas na matriz polimérica. Dessa forma, possíveis deslocamentos que ocorram na interface carga-polímero irão reduzir a eficiência da transferência de tensão devido à grande deformação gerada. [Srivastava e Pandey, 2019].



Figura 24 - Variação da dureza Shore D em relação a porcentagem de haloisita.

Fonte: Srivastava e Pandey, 2019.

Subhash *et al* (2018) analisou a influência da adição de 10%, 20% e 30% de pó de granito em matriz de resina epóxi, em relação a dureza, e constatou um aumento na mesma, considerado não significativo em relação a dureza da resina epóxi pura e atribuiu o desempenho a baixa adesão interfacial reforço-matriz.

Krishna *et al* (2018) investigou o desempenho, em relação a dureza, de compósitos híbridos de resina epóxi/cinza volante/serragem em diferentes proporções e evidenciou que a dureza diminui com o aumento da carga em todas as proporções. Esse comportamento é justificado pela baixa dureza do reforço que contribui negativamente para a resposta da dureza do material.

D'Almeida e Manfredini (2001), analisou a influência da adição de resíduos minerais em matrizes de resina epóxi no aumento da dureza e conclui que tanto o tamanho de partícula quanto a quantidade de adição influenciam no aumento da dureza, onde o aumento tendeu a uma linearidade em função do aumento da quantidade de carga para o tamanho de partícula de #65 *mesh*.

## 2.2.2. Comportamento térmico de compósitos com matriz de resina epóxi

A introdução de carga inorgânica com boa estabilidade térmica em matriz de epóxi tende a reduzir sua taxa de degradação. Os processos de decomposição de

compósitos desse tipo, em geral, ocorrem em uma única etapa sem influência da quantidade de carga, como mostra a Figura 25. [Matykiewicz *et al,* 2019].



Figura 25 - TGA de compósitos resina epóxi/pó de basalto em diferentes porcentagens.

Fonte: Matykiewicz et al, 2019.

Os valores de energia de ativação do processo de degradação térmica aumentam simultaneamente com o grau de conversão das amostras. A introdução de grandes quantidades de carga mineral (30 e 40% em peso) melhora a resistência térmica do material epóxi, corroboradas pelos seus altos valores de energia de ativação. Este efeito pode ser causado pela formação de uma camada grossa de carvão sobre a superfície do material degradado e pela presença de uma quantidade elevada da carga que possui boa estabilidade térmica. [Matykiewicz *et al*, 2019].

Shah *et al* (2019) desenvolveram compósitos de resina epóxi + partículas de acácia catechu (AC), um resíduo proveniente de uma planta muito consumida na China e que é considerada um bio reforço. O uso de bio reforços em matrizes termorrígidas pode apresentar limitações, uma vez que, as bio cargas se degradam termicamente em temperaturas relativamente baixas e, em geral, as temperaturas de cura das resinas são altas, em torno de 150°C a 250°C, o que dificulta as condições de processamento. Portanto, a estabilidade térmica do reforço torna-se importante.

[Shah *et al*, 2019]. A Figura 26 mostra as curvas obtidas na análise termogravimétrica para o epóxi puro, para as partículas de AC e para os compósitos e a Tabela 2 mostra os parâmetros obtidos na mesma análise.



Figura 26 - TGA dos compósitos de resina epóxi + partículas de AC.

Fonte: Shah et al, 2019.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos na TGA pa	ara os compósitos, reforço e matriz.
---	--------------------------------------

	T <sub>5%</sub> ( <sup>O</sup> C)	Т <sub>10%</sub> ( <sup>О</sup> С)	<i>Т</i> <sub>20%</sub> ( <sup>О</sup> С)	Т <sub>50%</sub> ( <sup>О</sup> С)	Y <sub>c</sub> (%) a 800 °C	DTG Pico (°C)
Pó de AC	311	428	_	_	81.9	305
Epóxi puro	360	374	387	410	10.8	403
AC 0.5%	364	379	392	424	11.6	414
AC 1.0%	365	380	395	435	11.2	424
AC 1.5%	367	383	400	445	12.3	435
AC 2.0%	370	386	404	450	11.4	442

Fonte: Shah et al, 2019.

Os compósitos apresentaram valores de estabilidades térmicas ligeiramente superiores em comparação à amostra de epóxi puro, devido à melhor estabilidade térmica das partículas de AC. Isto mostra que as misturas formadas eram homogêneas e a quebra de ligações na estrutura ocorreram simultaneamente. A reticulação química do esqueleto epoxídico com a estrutura fenólica da AC aumenta as estabilidades térmicas dos compósitos. Análises de Calorimetria Diferencial (DSC) no mesmo compósito evidenciam que as temperaturas de início de reação e os picos

exotérmicos foram reduzidos com o aumento da porcentagem de partículas AC. [Shah et al, 2019]

Yang *el al* (2019) adicionaram grafite expandido em matriz de resina epóxi, formando compósitos nas proporções 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 Epóxi/Grafite, e verificaram a estabilidade térmica dos mesmos.



Figura 27 - TGA dos compósitos epóxi/grafite expandido.

Fonte: Yang el al, 2019.

As curvas de TGA são apresentadas na Figura 27 e por elas infere-se que o aumento da quantidade de carga aumenta a temperatura de decomposição e, consequentemente, a estabilidade térmica dos compósitos. O desempenho é atribuído a estabilidade térmica do reforço que contribui positivamente para as dos compósitos. [Yang *el al*, 2019]





Liang e Wong (2017) estudaram a influência do tamanho de partícula na estabilidade térmica de compósitos com matriz de resina epóxi + 1% de

Fonte: Liang e Wong, 2017.

nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, matriz de resina epóxi + 1% de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, matriz de resina epóxi + 20% de micropartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e matriz de resina epóxi + 20% de micropartículas de SiO<sub>2</sub>. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos para os compósitos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a Figura 29 mostra os resultados dos compósitos com SiO<sub>2</sub>.

As temperaturas de início de degradação dos compósitos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano e micropartículas, não apresentam diferenças significativas quando comparados com as do epóxi puro, entretanto, as taxas de degradação do micro compósito e do nanomicro-compósito são menores que a do epóxi puro. As amostras de micro compósito e nano-micro-compósito, tanto com sílica quanto com alumina apresentam taxas e temperaturas de degradação melhoradas. A taxa de degradação aumenta com o aumento do percentual de carga. As amostras de nano compósitos apresentam uma característica muito diferente: uma taxa de início de degradação relativamente baixa, quando comparados com o epóxi puro, e uma taxa de degradação máxima semelhante à do epóxi puro. Os compósitos carregados com SiO2 exibiram um padrão muito semelhante aos carregados com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sem muita diferença na temperatura de início de degradação, mas com uma menor taxa de degradação para micro compostos e nano-micro-compostos. O comportamento térmico do nano compósito SiO<sub>2</sub> é semelhante ao do epóxi puro. Logo, as micropartículas em ambos os compósitos apresentam um melhor desempenho em relação ao aumento da estabilidade térmica. [Liang e Wong, 2017].



Figura 29 - TGA dos compósitos de epóxi + SiO2, nano e micropartículas.

Fonte: Liang e Wong, 2017.

#### 2.2.3. Tribologia de compósitos com matriz de resina epóxi

Assim como o desempenho mecânico, o desempenho tribológico de um material se torna importante nas aplicações que envolvem movimento relativo entre superfícies. Qualificar e quantificar aquele desempenho significa monitorar as variáveis que influenciam o atrito e o desgaste. O monitoramento do atrito durante ensaios de desgaste pode auxiliar na identificação dos fenômenos de transição do desgaste, mas as tendências observadas do desgaste não são necessariamente as mesmas do atrito e a distinção entre essas tendências pode ser feita pela consideração da energia dissipada pelo sistema, onde o atrito pode ser relacionado à energia total dissipada pelo sistema, sendo essa energia constituída de duas partes: energia na forma de calor e energia na forma de desgaste. [Bayer, 1994; Hutchings, 2016; Stachowiak e Batchelor, 1996]

Cada sistema tribológico possui características únicas, ou seja, cada sistema funciona sob uma determinada carga ou variações destas, com um tipo de contato diferente, em temperaturas variadas, sob rolamento, deslizamento ou, até, os dois, enfim, muitos parâmetros podem variar e todos influenciam o contato e geram a grande dificuldade em se modelar o atrito e o desgaste gerados e de correlaciona-los, pois baixo atrito não implica em baixa taxa de desgaste, ou seja, não existe uma relação direta entre ambos. [ASM Handbook, 2001]

Souza (2015) destaca que as propriedades tribológicas não são parâmetros dos materiais, mas sim dos sistemas e os ensaios tribológicos são partes do processo de desenvolvimento de tribomateriais e da seleção de materiais para aplicações que envolvam atrito e desgaste.

O comportamento em relação a atrito e desgaste de compósitos epóxi + partículas de alumínio foi investigado por Vasconcelos *et al* (2006) em ensaios de deslizamento do tipo pino contra disco. Testes conduzidos à temperatura ambiente mostram que, inicialmente, a resina epóxi pura exibe coeficiente de atrito ( $\mu$ ) constante, de cerca de 0,16. No entanto, após cerca de 30 m de distância, o  $\mu$  começa a aumentar em taxa lenta. Este comportamento é atribuído ao amolecimento térmico da resina, como resultado da pressão e do calor gerado na área de contato real que é pontual inicialmente, pois tem-se uma esfera sobre um plano, ou seja, um contato não conforme. Quando a distância de deslizamento aumenta, a esfera penetra mais profundamente na superfície epóxi, aumentando a zona de deformação por

sulcamento (*ploughing*) da superfície e, consequentemente, a área de contato real o que aumenta a força de atrito. A melhor condutividade térmica contribui para uma dissipação mais eficiente do calor gerado na área de contato o que pode reduzir os danos. A adição de carga ao sistema epóxi pode melhorar a rigidez do material e a condutividade térmica em uma ordem de grandeza. [Vasconcelos *et al*, 2006]

Dois cenários de desgaste são possíveis em compósitos de matriz epóxi: a abrasão em três corpos e desgaste adesivo que é associado aos mecanismos de deformação térmica e a adesão propriamente dita. O primeiro é caracterizado pela presença de micro e macro ranhuras e ausência de transferência de material. O segundo é definido por uma adesão de material compactado na superfície da pista e sua transferência para o contracorpo. A alta adesão resulta em material arrancado e em pequenas partículas perpendiculares a direção de deslizamento. Em paralelo a transferência de material ocorre aumento da temperatura do contato. O primeiro cenário é esperado que aconteça em baixas velocidades de deslizamento e baixas cargas normais, enquanto o segundo está mais relacionado a altas velocidades de deslizamento e independe da magnitude da carga normal. Entretanto, a chave para diferenciar os dois cenários está no calor que envolve a deformação na superfície e nas camadas da subsuperfície do polímero. [Smerdova *et al*, 2014]







Em geral as taxas de desgaste do compósito são mais elevadas do que as da matriz de resina epóxi, e, na maioria das vezes é atribuída à formação de grande quantidade de detritos (*debris*) derivados da retirada de partículas da matriz durante os ensaios tribológicos. O bom desempenho da resina pura é atribuído a dissipação

de energia de atrito na deformação e no aquecimento da zona de sulcamento. É possível que os *debris* sejam formados, também, pelo desgaste do contra corpo. A presença daqueles inferem que a integridade do material ficou comprometida e adesão interfacial partícula/matriz não foi suficiente. Partículas com geometrias equiaxiais provocam baixa adesão interfacial e, nesse caso, quando as partículas são mais duras, quando liberadas atuam com terceiro corpo e provocam desgaste por abrasão aumentando a taxa de desgaste. Além da baixa adesão interfacial, uma possível fadiga na matriz pode provocar micro trincas e, assim, promover a liberação de partículas. [Vasconcelos *et al*, 2006]

O contato, que do ponto de vista macroscópico se dá por completo, é conhecido como área aparente de contato. Ao submeter o contato a uma carga normal, as superfícies se aproximarão e mais asperezas se tocarão, proporcionando uma maior área de contato. A Área Real de Contato e a Pressão de Contato são função da rugosidade da superfície, que é formada pela flutuação da topografia da superfície (Hutchings, 2016; Yu e*t al*, 1996). No entanto, é a área real de contato influencia a magnitude da pressão de contato que também é afetada pela osculação do contato. A Figura 31 apresenta as variações de osculação de contato entre dois corpos sólidos definidas por Da Vinci e citada por Lima da Silva (2009).

Figura 31 - Osculação do contato, na definição de Da VINCI. (a) contato conforme; (b) limiar entre os contatos conforme e não-conforme; (c) contato não-conforme.



Fonte: Lima da Silva, 2009.

A força de atrito surge de duas fontes: uma *força de adesão* desenvolvida na área real de contato (as junções das asperezas) e uma *força de deformação* necessária para que haja o sulcamento das asperezas da superfície mais mole pelas asperezas da superfície mais dura. O *ploughing* ou sulcamento é caracterizado pela deformação do material de forma que este é empurrado por uma partícula e "flui" sob a mesma. O material não é removido, mas pode levar ao surgimento de micro trincas como resultado da alta tensão de tração envolvida (Figura 32). [Hutchings, 2016]



Figura 32 - Mecanismo de desgaste abrasivo por sulcamento "ploughing".

Fonte: Stachowiak e Batchelor, 1996.

A eficácia da adição de partículas no desempenho em relação ao desgaste de compósitos poliméricos, depende da concentração em peso das mesmas na matriz, pois, deve existir uma concentração nominal de carga que é eficiente em reduzir a taxa de degaste em função do aumento da dureza, enquanto que quaisquer incrementos adicionais naquele valor de concentração, aumenta a taxa de desgaste e diminui a dureza em virtude do fenômeno de aglomeração das partículas. [Upadhyay e Kumar, 2019].

Upadhyay e Kumar (2019) destacam que o mecanismo tribológico depende dos materiais do contato e de seu comportamento intrínseco. As consequências do atrito presente na superfície podem ser diretamente correlacionadas à sua energia, que altera a estrutura do material na forma de desgaste. Os pesquisadores destacam ainda que o modelo *Archard*, Eq. 2, para o desgaste por deslizamento, pode ser usado para determinar a dissipação de energia do sistema e quando igualada a lei do atrito de *Coulomb*, Eq. 3, revela que o volume de material mais mole removido é diretamente proporcional ao trabalho realizado pela força de atrito, Eq. 4.

$$V = k \frac{SN}{H}$$
(2)

Onde k é o coeficiente de desgaste, S é a distância de deslizamento, N representa a carga normal e H a dureza do material.

$$F = \mu N \tag{3}$$

Onde F é a força de atrito, µ é o coeficiente de atrito e N é a carga normal.

$$V = FS \frac{k}{\mu H} \tag{4}$$

Upadhyay e Kumar (2019) conduziram ensaios de deslizamento em compósitos epóxi/grafeno, epóxi/MoS<sub>2</sub> e epóxi/grafeno/MoS<sub>2</sub> e estabeleceram o comportamento do volume de material removido em função da dissipação de energia. O resultado está apresentado na Figura 33, onde se observa que a dissipação de energia na superfície tende a aumentar linearmente com o volume removido. Compósitos binários epóxi/grafeno e epóxi/MoS<sub>2</sub>, com menor concentração de partículas apresentaram valores maiores de dissipação de energia quando comparados aos compósitos ternários de epóxi grafeno/MoS<sub>2</sub>. A dissipação de energia obtidas para os compósitos binários sugerem que ocorreu efeito similar ao que ocorre em superfícies mole, onde a quantidade de trabalho realizado é completamente transformada em altas taxa de desgaste. No entanto, a perda de energia diminui com maior concentração de carga e menores volumes de desgaste. Em geral, em todos os compósitos, uma maior concentração de carga provoca uma drástica redução na dissipação de energia. Resultados anteriores mostram que a dissipação de energia estimada também se relaciona com o coeficiente de atrito. Os mecanismos de desgaste são diretamente afetados pela adição e quantidade de carga.

Figura 33 - Dissipação de energia em função do volume de material removido para compósitos epóxi/grafeno, epóxi/MoS2 e epóxi/grafeno/MoS2.



Fonte: Upadhyay e Kumar, 2019.

Qi *et al* (2019) apontam que o comportamento tribológico de compósitos com matriz de resina epóxi podem estar relacionados ao desempenho da transferência de filme entre corpo-de-prova e contra-corpo. Por meio de tribotestes realizados em corpos-de-prova de compósitos epóxi/SiO<sub>2</sub>/grafite e contra-corpo de AISI 100Cr6 constataram que o aquecimento no contato provocado pelo atrito gera uma camada de oxidação. A camada de oxidação "polida" pode levar a uma forte adesão entre o par em deslizamento devido à maior área de contato real e, portanto, aumenta as forças de Van der Waals. Assim, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste aumentam quando a superfície do aço é severamente oxidada. E a oxidação aumenta com o aumento da pressão de contato.

A formação de filme transferido do polímero sobre o contra-corpo metálico duro é uma das principais características da tribologia polímero-metal, ao mesmo tempo que caracteriza o desgaste adesivo, onde um material é transferido de uma superfície para a outra antes de ser liberado como partícula de desgaste. A resistência do filme, muitas vezes é comparada a resistência interna do próprio polímero. [Stachowiak e Batchelor, 1996].

Pan et al (2010) investigaram o comportamento tribológico de compósitos epóxi/grafite nas proporções 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 55/45, 50/50 e algumas considerações foram pontuadas: o mecanismo de desgaste muda com a variação da estrutura dos compósitos em função do aumento da carga. Para as amostras com adição de carga inferior a 30%, a resina epóxi forma uma fase contínua e consegue promover força de ligação suficiente com as partículas de grafite. Desgaste adesivo foi evidenciado, caracterizado por lascas de resina em quase todos os compósitos, com exceção das amostras com 20% de grafite, onde foi comprovada a ocorrência de desgaste abrasivo. A diminuição da aderência e a deterioração do desempenho mecânico são os principais fatores que afetam as características do desgaste, e resulta em uma fragmentação mais rápida, aumento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste em função do aumento da quantidade do reforço. Nas amostras com adições de até 30%, ficou comprovado que o desgaste adesivo não foi preponderante, o processo de desgaste incluiu fragmentação e transferência do revestimento, formação de um novo filme lubrificante dinâmico e a fragmentação dos debris abrasivos, Figura 34. Nas amostras com 10% de carga, a formação de um filme lubrificante dinâmico produzido pelo equilíbrio estabelecido entre a transferência de material compósito e fragmentação dos debris, levou a redução do coeficiente de atrito

e da taxa de desgaste. Na adição de 50%, o equilíbrio não foi mantido e a fragmentação do filme transferido e de *debris* foi mais rápida e levou ao aumento da taxa de desgaste, o que justifica o aumento desta em função do aumento de carga.

De acordo Hutchings (2016) a rugosidade média e o nível de tensão residual são parâmetros relevantes quando se trata de contatos com movimentos relativos entre si, lubrificados ou não, no que diz respeito à geração de danos superficiais. De forma que a aplicação de uma mesma carga em superfícies diferentes pode resultar em diferentes perfis de pressão de contato e área real do contato em virtude da variação das alturas das asperezas e arranjo espacial das mesmas. [Váradi *et al*, 1996]

Figura 34 - Desenho esquemático do processo de desgaste de compósitos epóxi/grafite.



Fonte: Pan et al, 2010.

#### 2.3 Tungstato de Cálcio – Scheelita

O termo scheelita designa a classe de tungstatos que possuem estrutura cristalina tetragonal e cátions bivalentes dos tipos Ca, Ba, Pb e Sr. Assim, o Tungstato de Cálcio é uma forma de scheelita e suas propriedades físico-químicas dependem essencialmente de suas estruturas, da distribuição da composição, da pureza, da fase cristalina e do tamanho. Em geral, são classificados como materiais inorgânicos fotoluminescentes com aplicações tecnológicas em uma vasta gama de dispositivos que produzem luz artificial e em processos catalíticos. [Vieira *et al*, 2013]

Cada combinação dos cátions Ca, Pb, Cd com o ânion tungstato, resulta em propriedades de emissão e excitação distintas no material final, e tais propriedades promovem uma ampla utilização. Entre tantas, destaca-se aplicações em diodos emissores de luz branca e como materiais cintiladores aplicados nos mais diversos tipos de detectores de radiação. [Boyle *et al*, 2014; Morozov *et al*, 2012]

As variações de scheelita podem estar disponíveis naturalmente, em reservas minerais, assim como podem ser sintetizadas. Inúmeras pesquisas relatam a obtenção e otimização de nanocristais de tungstatos por meio de técnicas como coprecipitação, reação do estado sólido, tratamentos hidrotérmicos, entre outras. [Shan *et al*, 2009; Su *et al*, 2008; Vieira *et al*, 2013]

Além da importância tecnológica como mineral, a scheelita é uma das principais fontes de obtenção de tungstênio, um dos metais refratários mais importantes, amplamente utilizado em diversas indústrias e que, também, se destaca por apresentar elevada dureza. Na China, no ano 2015, a produção de tungstênio aumentou em mais de 80.000 toneladas para atender a demanda, com perspectiva de manutenção desse crescimento. [Li *et al*, 2017]

Os processos de beneficiamento de scheelita, podem favorecer ou não o aumento da quantidade de rejeitos gerados. A falta de controle na etapa de cominuição promove geração excessiva de finos, prejudicando o processo de concentração gravítica, e quando os equipamentos utilizados nessa etapa não eficientes, tem-se como resultado pilhas de rejeitos com grande quantidade de scheelita não aproveitada. [Shepeta *et al*, 2016; Fernandes, 2011]

## 2.3.1. O Rejeito de Scheelita: caracterizações e possíveis aplicações

A chamada província scheelitífera brasileira está localizada no estado do Rio Grande do Norte, na região do Seridó. O munícipio de Currais Novos possui a principal zona mineralizada. A utilização de métodos e equipamentos ineficientes resultou em, ao longo dos anos, quantidades significativas de scheelita desperdiçada a ponto de motivar a reativação das minas da região visando o reaproveitamento das pilhas de rejeito. A implantação de medidas adequadas de contenção e disposição final dos estéreis e rejeitos nas áreas mineradas, além da adoção de métodos e tecnologias mais eficientes para o beneficiamento da scheelita, podem mitigar o aumento do passivo. Este, por sua vez, apresenta predominância de partículas finas com maiores teores de WO<sub>3</sub> nas frações menores, o que demonstra a ineficiência dos equipamentos de concentração gravítica no processamento das partículas finas do minério (Tabela 3). [Fernandes, 2011; Godeiro *et al*, 2010; Nascimento, 2015]

Análise química pré-concentrado por faixa								
	-60# + 80#	-80# + 100#	-100# + 150#	-150# + 200#	-200# + 250#	-250# + 325#	-325# + 400#	-400#
CaO	35,34%	44,63%	44,32%	48,24%	47,72%	33,15%	36,69%	31,94%
SiO <sub>2</sub>	44,25%	34,65%	33,56%	29,76%	31,94%	45,32%	39,86%	38,61%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,62%	7,41%	8,40%	8,81%	7,64%	4,98%	5,10%	6,76%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,74%	7,66%	7,84%	7,50%	8,63%	14,12%	15,42%	19,09%
K <sub>2</sub> O	2,09%	1,74%	1,61%	1,28%	0,89%	0,87%	0,87%	1,00%
TiO <sub>2</sub>	0,43%	0,50%	0,62%	0,68%	0,79%	0,51%	0,53%	0,60%
MnO	0,37%	0,51%	0,53%	0,59%	0,56%	0,29%	0,35%	0,34%
WO <sub>3</sub>	0%	0%	0,08%	0,27%	0,25%	0,40%	0,73%	0,94%
Outros								1,30%

Tabela 3 - Composição química dos elementos presentes em cada fração.

Fonte: Godeiro et al (2010)

Tabela 4 - Resultado da análise de FRX do rejeito de scheelita.

Composição	%
SiO <sub>2</sub>	72.876
CaO	15.069
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.551
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.228
K <sub>2</sub> O	0.396
BaO	0.267
MnO	0.184
SO <sub>3</sub>	0.156
TiO <sub>2</sub>	0.144
WO <sub>3</sub>	0.076
ZrO <sub>2</sub>	0.017
SrO	0.016
ZnO	0.015
Au <sub>2</sub> O	0.005

Fonte: Almeida et al, 2016.

A análise elementar do rejeito de scheelita evidencia a presença de diferentes óxidos justificados pela formação geológica da região, a qual é composta por diferentes tipos de rochas como, por exemplo, os pegmatitos e mármores encontrados associados à scheelita. O resultado indica que mais de 70% da composição química corresponde a SiO<sub>2</sub>, Dióxido de Silício (Tabela 4). Quando misturado à argila, na proporção máxima de 10% em massa, o rejeito de scheelita tende a diminuir a

resistência à flexão das amostras, além de aumentar a absorção de água, tornandoas desconformes em relação aos parâmetros estabelecidos pelas normas. [Almeida *et al*, 2016]

O rejeito de scheelita está associado predominantemente aos minerais calcita, quartzo, albita, anortita e biotita. Amostras analisadas mostram que 50,27%, em média, da composição correspondem a CaO e 25,90% correspondem a SiO<sub>2</sub>. Esses teores, por serem os mais elevados, revelam que o quartzo e a calcita são os minerais mais importantes em quantidade. A partir da análise granulométrica é possível classificar o rejeito como um material fino, considerando que mais de 50% da amostra apresentou tamanho de partículas inferior a 104 µm. Além dessas conclusões, a análise química do rejeito de scheelita mostrou que os maiores teores de WO<sub>3</sub> estão associados às frações menores do rejeito, indicando a ineficiência dos equipamentos de concentração utilizados no processamento de partículas finas de scheelita. [Nascimento, 2015].

Paiva (2013) também concluiu que a calcita e quatzo são os minerais mais importantes em quantidade presentes no rejeito de scheelita, com valores de 40,33% e 30,91%, respectivamente, nas amostras analisadas (Tabela 5).

Substância	Símbolo	Porcentagem (%)
Óxido de Cálcio	CaO	40,33
Dióxido de Silício	SiO <sub>2</sub>	30,91
Óxido de Ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,59
Óxido de Alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,10
Óxido de Magnésio	MgO	2,29
Dióxido de Titânio	TiO <sub>2</sub>	1,12
Óxido de Potássio	K <sub>2</sub> O	1,05
Óxido de Manganês	MnO	0,97
Dióxido de Enxofre	SO <sub>3</sub>	0,55
Trióxido de Tungstênio	WO <sub>3</sub>	0,53
Óxido de Estrôncio	SrO	0,23
Outros	-	0,33

Tabela 5 - Análise química semiquantitativa do rejeito de scheelita.

Fonte: Paiva, 2013.

A predominância de calcita e quartzo também é evidenciada pela análise do difratograma do rejeito de scheelita (Figura 35), identificadas pelos picos de maiores

intensidades. Augita, Grossular e Enstatita também são revelados pela análise. [Paiva, 2013]



Figura 35 – Curva de Raio X do rejeito de scheelita.

Fonte: Paiva, 2013.

Análises do rejeito grosso do beneficiamento de scheelita, com diâmetro máximo de 1,2 mm, para utilização em aplicações rodoviárias, evidenciaram nãoconformidades em relação a granulometria e a compactação inviabilizando sua utilização em camadas de sub-base, reforço de sub-leito e subleito de pavimentos. [Gerab, 2014]. A mistura de 99% de rejeito e 1% de Cimento Portland, confere um valor maior que 60% em relação a Capacidade de Suporte Califórnia (CBR), o que torna a utilização do rejeito viável em camadas de base de pavimentos. [Linhares, 2014]

A utilização do rejeito de scheelita em substituições parciais de agregado miúdo em concretos de alta resistência é viável, considerando que a adição de 10% e 50% de rejeito confere ao concreto resultados de absorção de água e índice de vazios compatíveis com as normas, além de apresentar evolução na resistência à compressão axial até a idade de 91 dias dos traços estudados. No geral, a adição de 60% de rejeito apresentou os melhores resultados, considerando a economia no custo final do metro cúbico de concreto produzido. [Paiva, 2013] Quando adicionado em argamassas de assentamento e revestimento, o rejeito de scheelita tende a aumentar o abatimento das mesmas, modificando a consistência e plasticidade, tornando-as mais fluidas, de forma que quanto mais se adiciona rejeito, mais aumenta-se o abatimento da argamassa, evidenciando que existe uma tendência linear entre quantidade de rejeito e abatimento. [Queiroz Neto, 2016]

Em tijolos do tipo solo-cimento a adição de até 40% de rejeito de scheelita, em substituição parcial da argila, melhora a capacidade de isolamento térmico dos produtos. [Araújo *et al*, 2018]

Compósitos desenvolvidos com matriz de Espuma Rígida de Poliuretano de Mamona (PURM) carregados com micropartículas de rejeito de scheelita podem ser classificados como isolantes térmicos, pois apresentam valores de condutividade térmica inferiores aos de alguns isolantes comercialmente disponíveis como lã de rocha, lã de vidro e EPS. [Galvão, 2018]

Matriz de PTFE carregada com 20% em massa de rejeito de scheelita apresenta um bom desempenho tribológico, em relação ao coeficiente de atrito e desgaste, quando comparado ao desempenho da matriz pura. Nas condições testadas o compósito pode ser considerado tribologicamente eficaz assim como economicamente viável. [Souza, 2015]

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1. Materiais

Para a fabricação dos compósitos foi utilizada uma resina epóxi do tipo AMPREG 26, adquirida comercialmente em embalagens de 4 litros, de baixa viscosidade com sistema endurecedor de cura lenta na proporção de 100:33. A ficha técnica do produto relata que a cura é realizada em temperatura ambiente, entretanto, sugere que uma etapa de pós cura a 80°C por 5 horas pode aumentar a resistência mecânica e rigidez. A Figura 36 mostra a resina e o endurecedor utilizados.

Figura 36 - a) resina; b) agente de cura.



#### Fonte: Autor.

Como carga mineral foi utilizado rejeito de scheelita coletado na mina Brejuí localizada na cidade de Currais Novos, estado do Rio Grande do Norte. Foram coletados 10 Kg de material, dos quais 2 kg foram moídos. O processo de moagem foi executado em moinho de bolas pertencente ao Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN. Foram separadas porções de 200g, misturadas a água na proporção de 1:1 e inseridas no moinho permanecendo por 20 minutos. Em seguida, foram secas em estufa a 100°C por 24 horas e peneiradas. Para a elaboração dos compósitos, foram utilizadas as porções de rejeito passantes na peneira de #400 *mesh*, definido com base na experiência de Souza (2015). A Figura 37 (a) mostra o rejeito de scheelita grosso da forma como foi coletado e a (b) o rejeito já pulverizado, pronto para a caracterização e, posteriormente, elaboração das amostras. Com o objetivo de identificar o aspecto morfológico das partículas, as formas de rejeito apresentadas na Figura 37 foram analisadas por meio de MEV.

Figura 37 - Rejeito de Scheelita depois do peneiramento a) rejeito grosso; b) rejeito pulverizado.



Fonte: Autor.

## 3.2. Caracterização dos materiais

## 3.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) do rejeito de scheelita

A análise elementar do Rejeito de Scheelita foi realizada em espectrômetro, por energia dispersiva, EDX – 720, marca Shimadzu, do Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Figura 38). O equipamento possui uma faixa de detecção que vai do Sódio (Z=11) ao Urânio (Z=92). Foram analisadas 3 amostras a partir do rejeito pulverizado.



Figura 38 - Figura 38: Espectrômetro utilizado na análise FRX.

Fonte: Autor.

## 3.2.2. Difração de Raios X (DRX) do rejeito de scheelita

A identificação e quantificação das fases minerais do rejeito de scheelita foi obtida por meio de Difratometria de Raio X. O equipamento utilizado foi um modelo XRD 7000, da marca Shimadzu, que tem fonte de radiação de Cu com voltagem de 40 Kv e corrente de 30 mA. A varredura foi de 10° a 80° e velocidade de 2°/min. O difratograma obtido foi analisado pelo software Crystallography Open Data<sup>®</sup>.

## 3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourrier (FTIR) da resina epóxi

Análises de FTIR foram conduzidas em amostras da resina líquida e no endurecedor antes da mistura para tentar identificá-los, uma vez que foram adquiridos comercialmente. A resina epóxi e os compósitos curados também forma analisados com o objetivo de avaliar o grau de cura. Foram obtidos espectros de transmitância em equipamento FT-IR modelo Vertex 70 da marca Bruker pertencente ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 scans.

## 3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) da resina epóxi

Os processos de degradação térmica da resina curada e da resina com pós cura foram avaliados por meio de análises termogravimétrica (TGA) executadas no Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas do Instituto de Química da UFRN. As análises foram conduzidas em analisador térmico simultâneo, modelo SDTQ600, marca TA Instruments, em cadinho de alumina, com razão de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 900°C. O gás de purga foi nitrogênio e a vazão foi de 50 mL/min. A massa da amostra foi aproximadamente 10 mg.

## 3.2. Confecção dos compósitos

Foram desenvolvidos corpos de prova de compósitos Resina Epóxi + Rejeito de Scheelita, nas proporções: 99:1 (RE/RS); 95:5 (RE/RS); 90:10 (RE/RS); 80:20 (RE/RS); 70:30 (RE/RS), proporcionados em volume. As proporções foram definidas com base em experimentos pilotos os quais demonstraram que adições de rejeito maiores que 30% aumentam muito a viscosidade da mistura e impossibilitam a mistura mecânica e, consequentemente, a dispersão das partículas. Como forma de minimizar o efeito do aumento da viscosidade, nas adições com menos de 30% a carga foi

misturada primeiro ao endurecedor que possui menor viscosidade e, após a homogeneização dos componentes, a resina foi adicionada.

A primeira etapa do procedimento de preparação dos corpos de prova consistiu em definir os testes e ensaios de caracterização a serem executados, considerando as diferentes geometrias especificadas em cada norma, além da determinação do método de moldagem. Haja vista o estado físico da resina e endurecedor, a moldagem dos corpos-de-prova foi feita por *casting*, na qual a mistura (resina, endurecedor e carga), executada mecanicamente, foi vertida em moldes de silicone confeccionados com as geometrias estipuladas para cada ensaio de caracterização.

O processo de cura dos compósitos seguiu a recomendação do fabricante da resina. Dessa forma, duas condições de cura foram utilizadas nos corpos de prova. A primeira, chamada de condição de cura 1 e representada pela letra "C", foi realizada à temperatura ambiente por 24 horas. A segunda, chamada de condição de cura 2 e representada por "CT", foi realizada à temperatura ambiente por 24 horas seguida por uma etapa de pós cura térmica em estufa à 80°C por 5 horas. Assim, foram elaborados para cada composição corpos de prova nas duas condições de cura como forma de avaliar a influência dessas no desempenho mecânico e tribológico dos mesmos. A Tabela 6 apresenta a nomenclatura estabelecida para cada composição e condição de cura dos corpos de prova produzidos para essa pesquisa.

Composição – Condição de Cura	Nomenclatura
1% - Condição 1	1 C
1% - Condição 2	1 CT
5% - Condição 1	5 C
5% - Condição 2	5 CT
10% - Condição 1	10 C
10% - Condição 2	10 CT
20% - Condição 1	20 C
20% - Condição 2	20 CT
30% - Condição 1	30 C
30% - Condição 2	30 CT

Tabela 6 - Nomenclatura dos corpos de prova.

#### Fonte: Autor.

A Figura 39 mostra os corpos de prova, tipo discos, com  $35 \pm 0.5$  mm de diâmetro e  $6 \pm 1$  mm e altura, os quais foram confeccionados para serem utilizados nas análises de Rugosidade, Pino contra Disco, Dureza, Densidade e Microscopia

Eletrônica de Varredura. A Figura 40 mostra uma das esferas utilizadas como contra corpo nos ensaios pino contra disco.



Figura 39 - Corpos de prova em forma de disco para as diferentes proporções.

Fonte: Autor.

Figura 40 - Esfera de aço AISI 52100 utilizada como contra corpo nos ensaios tribológicos.



Fonte: Autor.

## 3.3 Caracterização dos Compósitos

## 3.3.1. Determinação da Massa Específica

A massa específica foi determinada por meio de densímetro digital da marca Gehaka, modelo DSL 910, equipado com Becker, sensor de temperatura e cesto convexo, disponível no Laboratório de Mecânica dos Fluidos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Figura 45). Foram utilizados corpos-de-prova com volume de 23,08 cm<sup>3</sup>.

O procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 792 (2013). Dessa forma, os corpos de prova foram, inicialmente, posicionados no prato da balança para determinação da massa seca. Em seguida, foram colocadas no cesto convexo e o conjunto foi imerso no becker com água destilada para a especificação da massa molhada e, posteriormente, determinação da massa específica.

Figura 41 - Densímetro digital utilizado na determinação da massa específica.



Fonte: Autor

## 3.3.2. Dureza

A dureza foi medida por indentação utilizando-se um durômetro baseado no método Shore e escala D da marca Kori Seiki MGF.CO.LTD. O método Shore foi escolhido por ser amplamente utilizado para a medição de dureza em polímeros, sendo a escala D indicada para plásticos rígidos. O procedimento do ensaio foi baseado na norma ASTM D 2240-05.

Figura 42 - Representação esquemática dos pontos de indentação feitos nas amostras de compósitos.



Fonte: Autor.

As medidas foram feitas nos corpos de prova confeccionados em forma de disco com 35 mm de diâmetro e 6 mm de altura, respeitando a distância de 6 mm entre os pontos de indentação e 12 mm da borda da amostra para o centro, de acordo com o esquema apresentado na Figura 42, totalizando 5 medidas em cada amostra. Foram utilizadas 6 amostras de cada composição, das quais 3 foram curadas na condição 1 e 3 curadas na condição 2. Dessa forma, foram geradas 15 medidas para cada composição.

### 3.3.3. Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal da marca Shimadzu, disponibilizada pelo Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D638 (2014) – Metodologia para Ensaios Mecânicos em Plásticos, com a configuração tipo 1, Figura 41, e conduzidos com uma velocidade de 10 mm/minuto. Foram validados 7 ensaios de cada composição (100:0; 99:1; 95:5; 90:10; 80:20; 70:30) em cada condição de cura com o objetivo de avaliar a influência da cura da matriz e, consequentemente, adesão interfacial matriz/carga no desempenho de resistência à tração e módulo de elasticidade das composições. Dessa forma, foram validados 84 ensaios de tração. A superfície de ruptura das amostras com as composições 99:1 e 70:30, menor e maior proporções de rejeito de scheelita, foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Figura 43 - Dimensões dos corpos de prova dos ensaios de tração.

Fonte: Adaptada de ASTM D 638/14.

## 3.3.4. Análise da Rugosidade

As medidas de rugosidade foram realizadas como forma de avaliar o acabamento superficial dos corpos-de-prova dos compósitos. As medições foram realizadas em todos as amostras do tipo disco por meio de rugosímetro portátil baseado em computador da marca Taylor Hobson, modelo Surtronic 25 (Figura 43) do Grupo de Estudos de Tribologia.

Foram realizadas quatro medidas em cada amostra de compósito, seguindo o esquema apresentado na Figura 44, de forma que o apalpador percorresse um comprimento de varredura de 4 mm, seguindo da extremidade ao centro e do centro a extremidade. O comprimento de varredura foi definido de acordo com o *cut-off* e esse foi definido em relação ao valor do Ra, obtido previamente. O valor do *cut-off* utilizado foi 0,8 mm. Foram obtidos resultados de rugosidade média (Ra), rugosidade quadrática (Rq) e Rz.

Figura 44 - Rugosímetro portátil, marca Taylor Hobson, modelo Surtronic 25.



Fonte: Autor. Figura 45 - Representação esquemática do procedimento de medição da rugosidade nos corpos de prova dos compósitos.





#### 3.3.5. Ensaio pino-disco

Para avaliação tribológica dos compósitos foram realizados testes em tribômetro com a configuração pino contra disco, que geraram resultados de coeficiente de atrito e profundidade da trilha do desgaste, medido em µm/km que representa o desgaste, além da temperatura do ensaio. O equipamento utilizado foi fabricado pela empresa Magnum Engineer (Figura 46) e está disponível no Laboratório do Grupo de Estudos de Tribologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

O ensaio consiste em rotacionar, deslizando sem rolar, um disco contra um pino, submetidos a uma carga normal. Neste trabalho, uma esfera de aço AISI 52100, de 10 mm de diâmetro, foi utilizada como pino, enquanto os discos foram feitos com as composições propostas de Resina epóxi e rejeito de Scheelita.

O contato formado entre o pino e o disco é pontual. O atrito dinâmico e a profundidade da trilha do desgaste formada nos discos são monitorados por sensores eletrônicos. Um computador conectado ao equipamento gerencia os ensaios e a coleta dos dados relacionados as variáveis monitoradas.

As trilhas do desgaste geradas no teste são medidas no próprio equipamento e avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), após cada teste. Um computador conectado ao equipamento gerencia os ensaios e a coleta dos dados relacionados as variáveis monitoradas. A taxa de aquisição de dados é 1 ponto a cada 1 segundo.

Figura 46 - Montagem do ensaio pino-disco. A) Porta disco e porta pino (esfera); B) Pino contra o disco, ensaio montado; C) Equipamento; D) Vista superior do equipamento.





Fonte: Autor.

Parâmetros como carga e velocidade de rotação podem ser variados e avaliados. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros utilizados neste estudo. Foram validados 14 ensaios para cada composição dos quais 7 são referentes as amostras curadas na condição 1 e outras 7 na condição 2, totalizando 84 ensaios.

Tabela 7 - Parâmentros utilizados nos ensaios pino-disco.

Parâmetros do equipamento		
Raio da trilha do desgaste 10 mm		
Tempo de ensaio	30 minutos	
Velocidade de rotação	300 RPM	
Carga	15 N	

Fonte: Autor.

## 3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias obtidas por MEV foram utilizadas na identificação da morfologia do rejeito de scheelita, dos mecanismos de desgaste dos discos e esferas utilizados nos ensaios pino contra disco, e na caracterização das superfícies de ruptura dos corpos-de-prova de tração. Foi utilizado um equipamento da marca Hitachi, modelo TM 3000, disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. Caracterização do Rejeito de Scheelita

## 4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 47 apresenta o aspecto morfológico do rejeito de scheelita, como adquirido, obtido por meio de microscopia eletrônica de varredura. Observa-se uma morfologia não uniforme, comprovada pelas diferentes formas e tamanhos de partículas.



Figura 47 - MEV do rejeito de scheelita como adquirido.

## 4.1.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 8 são apresentadas as porcentagens dos elementos presentes na amostra de Rejeito de Scheelita. É possível observar que, aproximadamente, 87% da composição total corresponde a CaO (Óxido de Cálcio), que representa pouco mais de 59% da composição, SiO<sub>2</sub> (óxido de silício) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro). Os resultados mostram que o quatzo e a calcita são os elementos mais importantes em quantidade e comprovam que o rejeito de scheelita está associado a esses minerais. Almeida *et al* (2015), Godeiro *et al* (2010), Nascimento (2015) e Souza (2015) obtiveram resultados próximos, entretanto evidenciaram ainda baixos percentuais de Trióxido de Tungstênio, que não foram detectados na análise apresentada.

Óxidos	Média Final
CaO	59.060 %
SiO <sub>2</sub>	21.851 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.641 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.905 %
MgO	3.161 %
K <sub>2</sub> O	1.481 %
MnO	0.563 %
TiO <sub>2</sub>	0.284 %
SrO	0.150 %

Tabela 8 - Resultado da análise de FRX realizada no rejeito de scheelita.

Fonte: Autor.

## 4.1.3. Difração de Raios-x (DRX)

A Figura 48 mostra o difratograma obtido na análise de DRX realizada no rejeito de Scheelita. É possível observar que foram identificados padrões cristalinos que correspondem a calcita, com pico de maior intensidade, quartzo e grossularia. Paiva (2013) e Souza (2015), analisando o mesmo rejeito, também encontraram esses padrões além de anortita e merwinita.

Figura 48 - Difratograma do Rejeito de Scheelita.



Fonte: Autor.

#### 4.2. Caracterização da Resina Epóxi

# 4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourrier (FTIR)

O espectro de FTIR obtido para a resina epóxi sem cura é apresentado na Figura 49. Os picos referentes as bandas que caracterizam a presença do grupo epóxi estão identificadas como 1, 2 e 3, e são referentes as regiões de 1250 cm<sup>-1</sup>, 950-860 cm<sup>-1</sup> e a 865-785 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Pires *et al* (2005) e Ceron (2012) destacam que primeira banda corresponde à deformação axial simétrica do anel epóxi, a segunda banda representa a deformação axial assimétrica do anel e a terceira banda é atribuída à deformação simétrica no plano da ligação C-0-C.



Figura 49 - Espectro FTIR da resina epóxi sem cura.



A Figura 50 apresenta espectros de FTIR da resina antes da cura (curva azul), da resina curada na condição 1(curva preta) e da resina curada na condição 2 (curva vermelha). A comparação entre as 3 curvas permite observar novas bandas nos espectros relacionados a resina curada, além da diminuição ou ausência de outras bandas.

O processo de cura da resina epóxi envolve a diminuição da concentração de grupos epóxi, portanto, a redução da intensidade das bandas correspondentes aos

anéis epoxídicos, pontos 1, 2 e 3 da Figura 48, indicam o grau de cura da resina. As bandas referentes aos picos 1 e 3 são consideradas impróprias para uma análise qualitativa, por conseguinte, esta deve ser realizada utilizando como referência a região 950-860 cm<sup>-1</sup>, mais especificamente 917-915 cm<sup>-1</sup>, como aponta Pires *et al* (2005).

Figura 50 - Espectro FTIR da resina epóxi sem cura, da resina curada a temperatura ambiente e da resina com pós cura térmica.



Fonte: Autor.

Dessa forma, a análise dos espectros obtidos evidencia a ausência do pico de 916 cm<sup>-1</sup> (área em destaque no espectro) nas curvas que representam a resina curada, indicando que ambos os processos de cura foram eficientes. Ceron (2012) destaca que a maioria dos mecanismos de cura envolvem reações que favorecem o aumento da concentração do grupo hidroxila que está associado à banda 3351 cm<sup>-1</sup> (área em destaque no espectro). É possível notar que as curvas referentes a resina curada, quando comparadas com a resina sem cura, apresentam picos na região de 3351 cm<sup>-1</sup>, embora pouco intensos, mas que também podem indicar a cura da resina por ambos os processos. Ainda em relação a esses, a diferença entre as curvas vermelha e preta podem indicar níveis de cura diferentes. Nesse caso, ao considerar a intensidade do pico 916 cm<sup>-1</sup>, referente a diminuição da concentração de anéis

epoxídicos, o processo realizado somente à temperatura ambiente se mostra mais eficiente em relação à cura, uma vez que apresenta menor intensidade. Entretanto, quando a intensidade da banda 3351 cm<sup>-1</sup> é considerada o processo que inclui a pós cura térmica parece ser mais eficiente.

## 4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas das análises termogravimétricas obtidas para as amostras de compósitos curados à temperatura ambiente (Figura 51) indicam que o início da decomposição térmica ocorre a, aproximadamente, 350 °C com perdas de massa variando de 3% e 5% para ambos os compósitos e resina pura, e, ainda, que a degradação ocorre em uma única etapa. Observa-se que a adição de reforço melhora a estabilidade térmica da resina e dos compósitos em função do aumento da quantidade adicionada, evidenciada pela porcentagem de massa termicamente estável que é de 40% para o compósito com a maior adição de carga e de 10% para a resina epóxi pura. Essa resposta é esperada e pode ser atribuída à boa estabilidade térmica do reforço. (Liang e Wong, 2017; Matykiewicz *et al*, 2019; Yang *el al*, 2019).



Figura 51 - TGA das amostras de compósitos submetidos a condição de cura 1.

Fonte: Autor.
A Figura 52 apresenta as curvas das amostras de compósitos e resina pura curadas sob a condição de cura 2. Um processo de pós cura térmica pode levar a um aumento das ligações cruzadas e, assim, melhorar a estabilidade térmica (Amaral *et al*, 2001). Entretanto, a comparação das curvas dos compósitos curados nas duas condições não permite confirmar uma diferença significativa entre ambas o que demonstra que as condições não influenciaram a estabilidade térmica, sendo esta, neste estudo, modificada apenas pelo aumento da quantidade de carga.

Figura 52 - TGA das amostras de compósitos submetidos a condição de cura 2.





## 4.3. Resultados da caracterização dos compósitos

#### 4.3.1. Massa Específica

Os valores de massa específica de todos os compósitos elaborados, bem como da resina epóxi pura, são apresentados na Tabela 9 e representam as médias das amostras elaboradas para cada composição. O compósito 70:30 (RE:RS) apresentou o maior valor de massa específica 1,57 g/cm<sup>3</sup>, o que significou um aumento de, aproximadamente, 34% em relação a massa específica da matriz, 1,17 g/cm<sup>3</sup>. Já o menor valor, 1,19 g/cm<sup>3</sup>, foi o do compósito 99:1 representando um aumento de 1,7%. Os resultados indicam que a massa específica aumenta proporcionalmente ao aumento da quantidade de carga (Figura 53).

Compósito (RE:RS)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
100:0	1,17
99:1	1,19
95:5	1,24
90:10	1,30
80:20	1,44
70:30	1,57

Tabela 9 - Massa específica dos compósitos.

Fonte: Autor.

Galvão (2018) estudando a influência da adição de rejeito de scheelita e outras cargas em matriz de poliuretano de mamona constatou que o rejeito é o que mais contribui para o aumento da massa específica dos compósitos e atribuiu a resposta à composição química do mesmo considerando que possui, percentualmente, elementos químicos mais densos. Souza (2015) destaca que a scheelita é um mineral de elevada densidade e que, por consequência, o rejeito de exploração também. Pontanto, a adição do rejeito em matrizes poliméricas para a confecção de compósitos contribui para o aumento da massa específica destes.



Figura 53 - Massa específica em função da quantidade de carga.



Fonte: Autor.

#### 4.3.2. Dureza

Os resultados dos ensaios de dureza são apresentados na Figura 54. São mostradas as respostas obtidas para os corpos de prova dos compósitos curados na condição 1, representados pela letra "c" ao lado de cada porcentagem (eixo das abcissas) e na condição 2 representados pelas letras "ct" também ao lado de cada porcentagem.



Figura 54 - Resultados do ensaio de dureza, Shore D, realizados nos compósitos.

É possível observar, em ambos os processos, que a dureza aumenta com o aumento da porcentagem de rejeito de scheelita nos compósitos. Em relação a primeira condição de cura, os valores variaram de 83 a 89, com variações de aumento de 1 a 2 unidades na escala Shore D, entre os compósitos, à medida que a quantidade de rejeito aumenta. Sendo assim, a adição de 30% de carga (70:30 – RE/RS) proporcionou um aumento de 6 unidades na escala de dureza Shore D. Já em relação as amostras submetidas a pós cura térmica, os valores variaram de 84 a 91 com as mesmas variações de aumento. Quando se comparam os valores médios, observase que a pós cura térmica proporciona um aumento de pelo menos uma unidade em todas as composições. Entre os compósitos com 20% de carga e pós cura térmica e 30% sem pós cura, não foi evidenciado diferença significativa.

A dispersão dos resultados mostra que a dureza não é uniforme em toda a área avaliada o que pode estar relacionado à dispersão não uniforme das partículas na matriz, considerando o esquema de medição representado na Figura 42. Srivastava e Pandey (2019) destacam que essa resposta pode ser explicada pela formação de aglomerados, onde as maiores quantidades de carga geram maiores valores de dureza, mas podem afetar adversamente as outras propriedades mecânicas.

Subhash *et al* (2018) destaca que o aumento da dureza de compósitos quando comparados à dureza da matriz pode estar relacionado boa adesão interfacial reforçomatriz.

Krishna *et al* (2018) propõe que o aumento da dureza de compósitos está relacionado a alta dureza do reforço que contribui positivamente para a resposta da dureza do material.

Galvão (2018) estudando a influência da adição de rejeito de scheelita na dureza, em matriz polimérica, constatou que a dureza aumenta com o aumento da adição de rejeito e atribui à contribuição da dureza do mesmo.

Souza (2015), em seu estudo sobre a adição de rejeito de scheelita, com tamanho de #600 *mesh*, em matriz de PTFE, confirmou que as adições de 10%, 20%, 30% e 50% tendem a aumentar a dureza medida na escala Shore D.

## 4.3.3. Resistência à Tração e Módulo de Elasticidade

Os resultados de Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade obtidos para as amostras dos compósitos, são mostrados nas Figuras 55 e 56, respectivamente. Esses resultados representam o comportamento mecânico à tração dos compósitos curados na condição 1, representados pela letra "c" ao lado de cada porcentagem (eixo das abcissas) e curados na condição 2, representados pelas letras "ct" também ao lado de cada porcentagem.

Em relação a Resistência à Tração, o melhor desempenho foi do compósito 99:1 (RE:RS) submetido a segunda condição de cura que apresentou um resultado de, aproximadamente, 62 N/mm<sup>2</sup>, enquanto o pior foi da amostra 70:30 (RE/RS) curada somente à temperatura ambiente com uma resposta de, aproximadamente, 22 N/mm<sup>2</sup>. Esses resultados mostram que, para esse parâmetro, a diferença entre a amostra sem carga e a amostra com a maior quantidade de carga é de, aproximadamente, 64%, ou seja, uma diferença significativa. É possível observar ainda que existe uma tendência a redução da resistência à tração em função do

aumento de carga em ambas as condições de cura. Em relação a essas, é possível inferir que nas amostras do compósito com 1% de reforço, a pós cura térmica promove um aumento de cerca de 21% na resistência à tração. O mesmo comportamento é observado para a adição de 30% de rejeito onde o aumento na resistência proporcionado pela pós cura térmica atinge, aproximadamente, 14%. Nas demais composições os resultados para ambas as condições de cura foram iguais ou muito próximos o que indica que o processo de cura não influenciou a resistência à tração. As amostras com adições de 1%, 5% e 10%, curadas somente à temperatura ambiente, não apresentaram diferença significativa.

Figura 55 - Resistência à tração versus Porcentagem de Rejeito de Scheelita e condição de cura.



Fonte: Autor.

Em relação ao módulo de elasticidade, considerando as médias, o melhor desempenho foi observado para o compósito 70:30 (RE/RS) curado à temperatura ambiente com pós cura térmica, enquanto o menor módulo foi obtido para o compósito 99:1 (RE:RS) submetido a mesma condição de cura, o qual apresentou o maior valor de resistência à tração. Os resultados mostram que as condições geraram respostas diferentes para a maioria das composições. De forma geral, o módulo de elasticidade é afetado negativamente pela pós cura térmica, pois a maioria dos compósitos (99:1,

90:10, 80:20) apresentaram diminuição do módulo quando submetidos a essa condição de cura. Apesar disso, uma tendência de aumento do módulo de elasticidade em função do aumento da carga é observada nos compósitos curados nesta condição, enquanto as amostras curadas somente à temperatura ambiente não apresentam uma tendência de comportamento, além de apresentarem as maiores dispersões de valores. Esse efeito pode ser atribuído a deficiências no processo de fabricação das amostras que pode ter favorecido a formação de aglomerados e a baixa adesão reforço/matriz.



Figura 56 - Módulo de elasticidade versus porcentagem de rejeito de scheelita.



Para observar o efeito da etapa de pós cura térmica nos resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade para a resina pura, os resultados são apresentados na Figura 57 e 58, respectivamente. Comparando os resultados dos compósitos com os da resina pura, esta apresenta, em média, em relação àqueles, os maiores valores de resistência à tração e os menores valores de módulo de elasticidade. Como se observa a condição de cura 2 promove um aumento na resistência à tração da resina pura e uma redução no módulo de elasticidade e, somente o compósito com 30% de carga apresentou o mesmo comportamento. Zhang *et al* (2019) destaca que a resposta mecânica do material pode ser explicada pelo processo de cura da resina e, assim sendo, considerar o histórico térmico do processo

é mais importante do que considerar somente a temperatura de cura, pois o ciclo de aquecimento pode gerar diferentes graus de cura em uma mesma amostra, considerando que a taxa de transferência de calor pode não ser uniforme e assim as reações exotérmicas e, consequentemente a cura, serão favorecidas somente em determinadas partes da peça. Uma cura não uniforme gera um potencial para incorporação de vazios e subprodutos voláteis da reação de cura os quais favorecem o desenvolvimento de deformações e tensões residuais que, por sua vez, tendem a afetar negativamente as propriedades mecânicas da resina e dos compósitos. (Zhang et al 2019). As análises de FTIR da resina não curada e da resina curada nas duas condições são mostradas na Figura 50 e observa-se que ambas foram eficientes em relação a cura, entretanto a pequena diferença observada na intensidade da banda relacionada aos anéis epoxídicos pode significar que a condição 2 foi mais eficiente e pode expressar que grande parte dos anéis reagiram gerando aumento da densidade de ligações cruzadas e, consequentemente, a rigidez molecular levando ao aumento da resistência à tração e redução do módulo de elasticidade. O mesmo comportamento não é observado para a maioria dos compósitos, pois a adição de reforço pode dificultar a reação dos grupos epoxídicos. (Silva et al, 2013; Wan et al, 2016)



Figura 57 - Resistência à tração da resina epóxi pura

Fonte: Autor.

Figura 58 - Módulo de elasticidade da resina epóxi pura.





A adição de partículas de rejeito de scheelita alterou o comportamento da curva tensão-deformação de todos os compósitos, diminuindo a ductilidade em função do aumento da carga e, consequentemente, diminuindo a deformação até ruptura. Assim, a resistência tende a diminuir com o aumento da carga sendo influenciada pelos mesmos parâmetros e, ainda, pela coesão partícula-matriz, que pode gerar um deslocamento da interface, provocando uma falha e concentrando tensões que levam à propagação de trincas em solicitações mecânicas com tensões menores que a resistência da própria matriz e, consequentemente, ao colapso do material. (Dalpiaz, 2006; Monteiro *et al*, 2006).

A adição de cargas minerais pode afetar a mobilidade das moléculas e, consequentemente, a rigidez da cadeia de forma a reduzir a resistência e aumentar o módulo de elasticidade à medida que se aumenta a quantidade de carga, além do efeito da diminuição da ductilidade, pois a resposta deixa de ser totalmente da matriz passando a ser dos dois componentes polímero e cerâmica. (Vidal, 2016; Richeton *et al*, 2006; Chrobak *et al*, 2010).

As superfícies de ruptura dos compósitos com 1% e 30% de rejeito curados em ambas as condições de cura são apresentadas na Figura 57. Essas se referem aos corpos-de prova do compósito com 1% que apresentaram os menores valores de resistência à tração e aos corpos-de-prova do compósito com 10% que apresentaram os menores valores de módulo de elasticidade.

Figura 59 - MEV das superfícies de ruptura dos compósitos: a) 1% de rejeito sem cura térmica; b) 1% de rejeito com cura térmica; c) 30% de rejeito sem cura térmica; d) 30% de rejeito com cura térmica.

As imagens obtidas por MEV evidenciam padrões fraturados pontiagudos semelhantes a rios o que demonstra a natureza frágil do material. (Srivastava, 2019). Em todas as imagens é possível observar além da morfologia irregular das partículas, a baixa adesão interfacial matriz/carga evidenciada pela fratura da matriz entorno das partículas o que justifica à redução na resistência à tração com o aumento da carga. As superfícies rugosas com grandes rachaduras também confirmam a fraca resistência à iniciação e a propagação de trincas. (Sugiman e Salman, 2019). Não foram evidenciadas mudanças na morfologia das superfícies de ruptura em relação às diferentes condições de cura.

Fonte: Autor.



100 um



2019/04/03

D8.3

11:16 HL

×800

×800

Aglomerados

DEMat-UFRN8212





2019/04/03 10:39 HL DEMat-UERN8196 D7.2 V800

#### 4.3.4. Acabamento superficial

Os valores dos parâmetros Ra, Rq e Rz, assim como as direções e sentidos avaliados (3h, 6h, 9h e 12h) durante os ensaios de rugosidade, realizados nas superfícies dos compósitos, são apresentados nas Figuras 60, 61 e 62. A análise do parâmetro Ra, rugosidade média, permite observar que o mesmo variou de 0,4<Ra<1,5 µm, aproximadamente, nos compósitos 95:5 (RE/RS), 80:20 (RE/RS), 70:30 (RE/RS) em todas as direções analisadas. Esse resultado evidencia que o aumento da quantidade de carga mineral, não gerou aumento na rugosidade média das superfícies. Em relação aos compósitos 99:1 (RE/RS) e 90:10 (RE/RS), as direções 9h e 12h apresentaram valores de Ra de, aproximadamente, 4 µm, enquanto as demais seguiram a faixa de valores encontrada para os demais compósitos. Essa diferença significativa entre as direções de um mesmo compósito é um resultado esperado considerando que as amostras foram confeccionadas por meio de mistura mecânica da resina com a carga mineral. Os resultados do Rq e Rz evidenciam uma mesma tendência de resposta confirmando o comportamento do Ra.

Larsen *et al* (2008) alcançou valores de Ra entre 0,26 µm e 0,074 µm para as superfícies de compósitos de resina epóxi carregados com partículas de óxido de cobre e confeccionados por meio de agitação magnética.

Kang *et al* (2012), estudando a adição de partículas de óxido de silício em matriz de resina epóxi, verificou que o aumento da quantidade de carga gerou aumento nos valores de rugosidade média de forma que a amostra de resina sem carga obteve Ra de 0,652  $\mu$ m, enquanto o acréscimo de 20% gerou um Ra da ordem de 4,631  $\mu$ m.









Figura 61 - Parâmetros Ra, Rq e Rz dos compósitos com 10% e 20% de rejeito de scheelita.

Figura 62 - Parâmetros Ra, Rq e Rz do compósito com 30% de rejeito de scheelita.



#### 4.3.5. Pino contra disco: Coeficiente de atrito e desgaste

A Figura 63 apresenta os resultados de variação do coeficiente de atrito em função do percentual de carga mineral e da condição de cura, onde a condição 1 é representada pela letra "c" ao lado de cada porcentagem (eixo das abcissas) e a condição 2, representada pelas letras "ct" também ao lado de cada porcentagem.

O gráfico mostra que todos os compósitos curados sob a condição 1 e o compósito com 30% curado sob a condição 2 apresentaram coeficiente de atrito médio em torno de 0,2. Os valores máximos de coeficiente de atrito, considerando todas as composições, variaram entre 0,35 a 0,8 e comprovam diferenças significativas entre as mesmas em função da variação da quantidade de carga.



Figura 63 - Coeficiente de atrito em função do percentual de carga mineral.

#### Fonte: Autor

Os maiores valores foram obtidos para o compósito com 1% de carga curado sob a condição 1 que também apresentou a maior dispersão comprovada pelo intervalo interquartil. Quando se analisa a resposta da condição de cura percebe-se que a diferença entre os compósitos é menor em relação a primeira condição, embora não se evidencie uma tendência de resposta em função da carga, pois considerando o terceiro quartil, o atrito tende a diminuir do compósito com 1% para o com 5%, em seguida aumenta para o compósito com 10% e tende a reduzir no compósito com 20%.

Com exceção do compósito com 30% de carga, os demais apresentaram aumento no coeficiente de atrito quando submetidos a segunda condição de cura. Em relação a esta, ainda considerando o terceiro quartil, existe uma tendência a redução do atrito em função do aumento da carga. Os melhores desempenhos podem ser atribuídos aos compósitos com 5%, 20% e 30%, curados sob a condição 1, e não se evidencia diferença significativa entre os mesmos.

As curvas referentes ao comportamento do atrito durante todo o ensaio em um dos corpos de prova dos compósitos com 20% e 30% de carga, curados sob a condição 1, os quais apresentaram os menores valores, são mostradas na Figura 64. Como se observa, ambas as curvas são ascendentes em função do tempo de ensaio comprovando que o coeficiente de atrito tende a aumentar com o aumento da distância

percorrida, comportamento corroborado pela curva de temperatura do contato apresentada no Apêndice B, onde também são mostradas as curvas de evolução da temperatura do contato em função do tempo de ensaio para as demais composições.



Figura 64 - Coeficiente de atrito versus tempo de ensaio dos compósitos com 20% e 30% de carga.

Fonte: Autor

De acordo com Souza (2015) esse comportamento é explicado por mudanças na pressão de contato de forma que no início do ensaio tem-se pressão de contato máxima e temperatura do contato mínima, justificados pela osculação do contato que é do tipo limiar, conforme/não conforme (Lima da Silva, 2009) que tende a se conformar no decorrer do ensaio e, consequentemente, diminuir a pressão de contato e aumentar a temperatura uma vez que mais pontos mais asperezas se tocam (Figura 65). As respostas do atrito também podem ser relacionadas a resposta mecânica gerada pela adição de carga e tipo de cura.

Figura 65 - Representação esquemática da variação do contato durante o ensaio.



Fonte: Autor

Embora o comportamento das duas composições seja próximo, é possível observar que o compósito com 30% de carga apresenta maior variação de valores durante o ensaio. Souza (2015) e Araújo Neto (2018) atribuem essa variação de valores ao fenômeno *stick-slip* que pode ser associado a alternância do contato pino/carga mineral e pino/matriz considerando que os mesmos possuem coeficientes de atrito diferentes, pois primeiro se refere ao coeficiente de atrito do contato metal/cerâmica da ordem de 0,8 e o segundo ao contato metal/polímero que variam, em geral de 0,1 a 0,5 (Hutchings, 2016). Esse comportamento também pode justificar os valores *outliers* plotados no gráfico da Figura 63.





Fonte: Autor.

O aumento no coeficiente de atrito também pode ser associado a presença de *debris* na pista de deslizamento formada que, nesse caso, atua como terceiro corpo evidenciado pelas imagens de MEV, Figura 66. Vasconcelos *et al* (2006) destaca que a baixa adesão interfacial carga/matriz pode favorecer a geração de *debris* que influenciará na resposta do atrito em função da atuação de um terceiro corpo.

Os valores de coeficiente de atrito apresentados pelos compósitos com 5%,10%, 20% e 30% em ambas as condições de cura foram característicos de contato metal/polímero, o que pode significar que a resposta da matriz predominou nas porcentagens de carga avaliadas. O compósito com 1% de carga curado sob a condição 2 apresentou no quarto quartil, valores variando entre 0,45 e 0,8 o que significa que menos de 25% da resposta de atrito do compósito não caracteriza um contato metal/polímero. Nesse caso, como os valores apresentados representam as sete repetições de cada compósito, somente pouco mais de um ensaio não seguiu a tendência o que pode não ser representativo.

Qi *et al* (2016) obtiveram, em ensaios pino-disco de compósitos híbridos de resina epóxi carregados com 8% de grafite e 5% de óxido de silício, valores de coeficiente de atrito entre 0,3 e 0,4 e evidenciaram que o coeficiente de atrito aumenta com o aumento da pressão de contato. Shaharpurkar *et al* (2018), ensaiando compósitos de resina epóxi com cinza volante nas proporções de 20%, 40% e 60%, observou que os valores de coeficiente de atrito variaram de 0,2 a 0,55. Essas respostas mostram que os valores obtidos estão de acordo com a literatura.

Os resultados de profundidade da pista de desgaste geradas nos ensaios pino contra disco em todos os compósitos são apresentados na Figura 67 e representa o parâmetro de desgaste avaliado. Como se observa, os menores valores foram obtidos para os compósitos com 10% de carga curado sob a condição de cura 1 e o compósito com 1% de carga curado sob a condição 2, com profundidades da pista de até 50 µm. Considerando todos os compósitos, os valores máximos de profundidade variaram de 50 até 460 µm, o que evidencia uma diferença significativa dos compósitos em função da variação da quantidade de carga mineral. As maiores profundidades foram obtidas para o compósito com 30% de carga curado sob a condiçãos de cura percebe-se que a condição de cura 1 tende a promover redução do desgaste em função do aumento de carga para até 10% de carga e aumento do desgaste para as maiores proporções 20% e 30%. Já a condição de cura 2 tende a aumentar o desgaste em função do aumento da quantidade de carga. Entretanto para o compósito com 5% de carga as condições de cura não geraram diferenças significativas na resposta do desgaste.





#### Fonte: Autor

As diferenças de desgaste geradas pelas condições de cura nos compósitos com 1% e 5% estão coerentes com os resultados de módulo de elasticidade obtidos para as mesmas, pois a condição de cura 2 proporciona redução no módulo de elasticidade do compósito com 1% (Figura 56) o que gera redução da pressão de contato e, consequentemente, redução do atrito como se observa no gráfico da Figura 67. Em relação ao compósito com 5% de carga as condições de cura não provocam alterações significativas no módulo e, consequentemente, também não é possível verificar diferenças significativas na resposta do desgaste. Esse comportamento não foi observado para os demais compósitos em relação as condições de cura, o que evidencia que a resposta do desgaste foi influenciada não somente pela pressão de contato, mas também pelos mecanismos de desgaste. Nesse sentido, Vasconcelos et al (2006); Qi et al (2019) e Pan et al (2010) destacam que as altas taxas de desgastes atribuídas aos compósitos com maiores proporções de reforço são resultantes da alta geração de debris que, por sua vez, pode ser resultado de uma fraca adesão interfacial partícula/matriz. As imagens de MEV realizadas nos corpos de prova dos compósitos com 10%, 20% e 30% após os ensaios pino contra disco são mostradas nas Figuras

68, 69 e 70 respectivamente e comprovam desprendimento de material bem como partículas soltas evidenciando que falhas na interface matriz/carga.



Figura 68 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 10% de carga.

Fonte: Autor

Figura 69 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 20% de carga.



Fonte: Autor



Figura 70 - MEV da superfície de desgaste do compósito com 30% de carga.

DEMat-UFRN9640 2019/05/03 09:01 HL D5.2 ×1.5k 50 um

Fonte: Autor

Smerdova *et al* (2014) descrevem que dois cenários de desgaste são possíveis em compósitos de matriz epóxi: a abrasão em três corpos e desgaste adesivo, sendo este caracterizado por uma adesão de material compactado na superfície da pista e sua transferência para o contra corpo. A alta adesão resulta em material arrancado e em pequenas partículas perpendiculares a direção de deslizamento. Em paralelo à transferência de material ocorre aumento da temperatura do contato. A Figura 71 mostra a imagem de MEV de uma das esferas (contra corpo) utilizadas nos ensaios dos compósitos com 1% e 10% de carga e evidencia-se transferência de material comprovando a ocorrência de desgaste adesivo nas diferentes proporções de carga.

Figura 71 - MEV da superfície das esferas utilizada nos ensaios dos compósitos com a) 1% de carga; b)10% de carga.





Embora não tenham sido evidenciadas diferenças significativas em relação aos valores de profundidade da pista de desgaste obtidos para os compósitos com 1% curado sob a condição 2 e 10% curado sob a condição 1, os comportamentos desses compósitos em função do tempo de ensaio são diferentes, como mostra a Figura 72. O compósito com 1% de carga apresenta um rápido aumento inicial da profundidade da pista de desgaste decorrente da acomodação inicial do contra corpo no corpo de prova, seguida de uma leve diminuição e tendência ao *steady state* (estado estacionário). Já o compósito com 10% não apresenta o rápido aumento inicial de profundidade da pista, resposta esperada, uma vez que possui uma maior quantidade de carga mineral, material mais duro, que promoverá a resistência inicial ao afundamento. Entretanto, no decorrer do ensaio essa resistência é perdida em função do desprendimento do material, como evidenciado nas imagens de MEV e, consequentemente, a profundidade da trilha do desgaste é aumentada.



Figura 72 - Profundidade da pista de desgaste em função do tempo de ensaio.

A Tabela 10 apresenta o resultado de perda mássica dos compósitos em ambas as condições de cura e, assim, comprovam o resultado de profundidade da trilha de desgaste, pois os corpos de prova dos compósitos com 1% curado sob a condição 2 e 10% curado sob a condição 1, apresentaram as menores perdas mássica, enquanto o compósito com 30% curado em ambas as condições apresentaram as maiores perdas mássica.

Compósito	Condição de cura	Perda mássica
1	Sem cura térmica	0,0053
	Com cura térmica	0,0013
5	Sem cura térmica	0,0034
	Com cura térmica	0,0049
10	Sem cura térmica	0,0019
	Com cura térmica	0,0041
20	Sem cura térmica	0,0055
	Com cura térmica	0,0073
30	Sem cura térmica	0,01

Tabela 10 - Perda mássica dos compósitos.

Com cura térmica	0,0102
------------------	--------

Fonte: Autor

## 5. CONCLUSÕES

Compósitos com matriz de resina epóxi carregados com diferentes proporções de rejeito de scheelita foram desenvolvidos e caracterizados. Os resultados evidenciaram potencial para utilização em aplicações mecânicas e tribológicas considerando que:

- A estabilidade térmica do compósito aumenta com o aumento da quantidade de carga adicionada, comprovado pela porcentagem de massa termicamente estável que é de 40% para o compósito com a maior adição de carga e de 10% para a resina epóxi pura, e a etapa de pós cura térmica não promoveu alterações na estabilidade térmica.
- A adição de 30% de carga aumenta em 34% a massa específica quando comparada com a da matriz. A massa específica dos compósitos aumenta com o aumento da quantidade de carga adicionada.
- A dureza Shore D foi alterada pela adição de carga apresentando uma tendência crescente em função do aumento da carga. A pós cura térmica também favoreceu o aumento da dureza em todos os compósitos.
- A resistência à tração é reduzida em função do aumento da carga em todos os compósitos e a etapa de pós cura promove nos compósitos com 1% e 30% de carga melhora no desempenho da resistência. A adição de carga tende a aumentar o módulo de elasticidade dos compósitos e a pós cura térmica tende a afetar negativamente o módulo das composições com 1% e 10% de carga.
- A adição de carga não alterou os parâmetros de rugosidade Ra, Rq e Rz.
- Os maiores coeficientes de atrito foram obtidos para os compósitos com 1% e 5% de carga a. Os valores máximos de atrito variam de 0,35 a 0,8. Todos os compósitos apresentaram coeficiente de atrito médio em torno de 0,2 e apresentam tendência crescente quando submetidos a pós cura térmica.
- A profundidade da trilha de desgaste diminui quando a quantidade de carga é aumentada de 1% a 10% e tende a aumentar nos compósitos com 20% e 30% de carga. A pós cura térmica promove redução da profundidade da trilha nos compósitos com 1% e 5% e gera aumento nos compósitos com 10%, 20% e 30%.
- As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de ruptura nos corpos de prova de tração assim como nas superfícies de desgaste dos

ensaios de pino contra disco evidenciaram partículas de carga expostas sugerindo baixa adesão interfacial matriz/carga. As imagens de MEV dos contra corpos mostraram transferência de filme evidenciando a predominância de desgaste adesivo.

# 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ADROJA, P. P.; GHUMARA, R. Y.; PARSANIA, P. H. Dynamic DSC Curing Kinetic Study of Epoxy Resin of 1,3-Bis(4-hydroxyphenyl) prop-2-en-1-one Using Aromatic Diamines and Phthalic Anhydride. **Journal of Applied Polymer Science.** p. 572-578, 2013

[2] ALDRIDGE, M.; WINEMAN, A.; WAAS, A.; KIEFFER, J. In Situ Analysis of the Relationship between Cure Kinetics and the Mechanical Modulus of an Epoxy Resin. **Macromolecules**, 47, p. 8368-8376, 2014.

[3] ALMEIDA, A. B. D.; SOUZA, M. M.; MENDES, L. B.; FARIAS, D. S. U.; LIMA, T. C.; NÓBREGA, L. F. P. M. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22, 2016, Natal. Anais. Natal: CBCIMAT, 2016.

[4] AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F. L.; SOARES, B. G. Estudo das Propriedades de Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, p. 149-157, 2001

[5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2014. 17 p.

[6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792:** Test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. West Conshohocken, 2013. 6 p.

[7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2240: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. . West Conshohocken, 2005. 13 p.

[8] ARAÚJO, T. M.; CABRAL, K. C.; BATISTA, A. J.; TOSCANO, C. G.; LOPES, J. D. A.; SILVEIRA, J. M.; SOUZA, A. M.; SOUZA, W. R. M.; COSTA, L. A. Análise térmica e quanto à absorção do tijolo de solo-cimento produzido com a substituição parcial da argila por resíduo de scheelita. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23, 2018, Foz do Iguaçu. Anais. Foz do Iguaçu: CBCIMAT, 2018.

[9] 2001 ASM Handbook: composites. ASM International, 2001. 21 v.

[10] BAKAR, M.; KOBUSIN´ SKA, J.; SZCZERBA, J. Mechanical Properties of Epoxy Resin Modified with Polycarbonate and Reactive Polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**, 106, p. 2892–2897, 2007

[11] BASSANI, R.; LEVITA, G.; MEOZZI, M.; PALLA, G. Friction and wear of epoxy resin on inox steel: remaks on the influence of velocity, load and induced thermal state. **Wear**, 247, p. 125-132, 2001

[12] BELLO, S.A.; AGUNSOYE, J.O.; HASSAN, S.B., ZEBASE KANA, M.G.; RAHEEM, I.A. Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review. **Tribology in Industry**, 37, p. 500-524, 2015

[13] BOYLE, T. J.; YANG, P.; HATTAR, K.; HERNANDEZ-SANCHEZ, B. A.; NEVILLE, M. L.; HOPPE, S. Synthesis and Characterization of Solvothermal Processed Calcium Tungstate Nanomaterials from Alkoxide Precursors. **Chemistry of Materials**, 26, p. 965–975, 2014

[14] CERON, L. P. **Desenvolvimento de filtro cartucho de poliimida para altas temperaturas com resina epóxi DGEBA e novo agente de cura**. 2012. 145 p. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

[15] COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura das Resinas Epóxi. **Polímeros: ciência e tecnologia,** p.37-44, 1999

[16] CHROBAK, M.; KUBISZTAL, J.; KUBISZTAL, G.; HANECZOK. Adhesion coefficient and elastic properties of composite coatings on metallic substrate. **Surface & Coatings Technology**, 204, p. 2077–2080, 2010

[17] D'ALMEIDA, J. R. M., MANFREDINI B. H. P. Hardness Evaluation of Epoxy Resin Filled with Mineral Waste. **Journal of Applied Polymer Science**, 84, p. 2178–2184, 2002

[18] DALPIAZ, G. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006. 236 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006

[19] GONÇALVES, J. A. V. **Compósitos à base de resina epóxi reforçados com fibra de coco.** 2010. 60 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2010

[20] FARZI, G., LEZGY-NAZARGAH, M., IMANI, A., EIDI, M., DARABI, M. Mechanical, thermal and microstructural properties of epoxy-OAT composites. **Construction and Building Materials**, 197, p. 12–20, 2019.

[21] FERNANDES, B. R. B. Aproveitamento dos finos de scheelita utilizando concentração centrífuga e lixiviação ácida. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

[22] FERRARI, V. C. G. M.; LOURENÇO, V. L.; DUTRA, R. C.L.; DINIZ, M. F.; AZEVEDO, M. F. P.; DAVID, L. H. Caracterização de um pré-impregnado Aeronáutico por FT-IR e Análise Térmica. **Polímeros**, p. 1-9, 2011

[23] GALVÃO, A. C. P. Estudo dos compósitos de PURM com rejeitos do porcelanato e da scheelita para aplicações em isolantes térmicos. 2018. 91 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

[24] GERAB, A. T. F. S. C. **Utilização do resíduo grosso do beneficiamento da scheelita em aplicações rodoviárias.** 2014. 124 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

[25] GODEIRO, M. L. S.; BORGES JÚNIOR, J. P. FERNANDES, B. R. B.; LEITE, J. Y. P. Caracterização de pré-concentrado do rejeito de scheelita da mina brejuí em concentrador centrífugo. **HOLOS**, 26, p. 81-90, 2010

[26] HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 1 ed. Great Britaing: Editora Edward Arnold, 2016. 273p.

[27] JAGDEV, A.; JENA, B. P.; NAYAK, B. B.; SATAPATHY, S. Preparation and characterization of Mechanical Properties of Epoxy Resin Composites reinforced with Non Bio-degradable Wastes. **Materials Today: Proceedings**, 5, 19723–19727, 2018.

[28] JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, p. 1–11, 2015

[29] KAUSAR, A.; RAFIQUE, I.; MUHAMMAD, B. Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites. Polymer-plastics technology and engineering. 11, p. 1167–1191, 2016

[30]. KERSTING, D. F.; WIEBECK, H.; ESPER, F. J. Emprego de técnicas de análise térmica e ftir na avaliação de resinas epóxi curadas através de irradiação de microondas. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22, 2016, Natal. Anais. Natal: CBCIMAT, 2016.

[31] KRISHNA, M. P.; KIREETI, M. P.; KRISHNA, M. R.; JYOTHI, Y.; SWAMI, G. R. K. Mechanical Properties of Fly Ash/ Sawdust Reinforced Epoxy Hybrid Composites. **Materials Today: Proceedings**, 5, p. 13025–13030, 2018

[32] KUMARA, V.; SINHAB, S. K.; AGARWALA, A. K. Tribological studies of epoxy composites with solid and liquid fillers. **Tribology International**, 105, p. 27–36, 2017

[33] KWON, D. J.; KIM, J. H.; PARK, S. M.; KWON, I. L.; DEVRIES, K. L.; PARK, J. M. Damage sensing, mechanical and interfacial properties of resins suitable for new CFRP rope for elevator applications. **Composites part B**, 157, p. 259-265. 2019

[34] LERCHENTHAL, H.; BRENMAN, M. Inorganic particle-reinforced thermosetting resins. **Composites.** p. 93-99, 1977.

[35] LI, Y.; YANG, J.; ZHAO, Z. Recovery of Tungsten and Molybdenum from Low-Grade Scheelite. **JOM**, 69, p. 1958-1962, 2017

[36] LIANG, M.; WONG, K. L. Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles. **Energy Procedia**, 110, p. 156–161, 2017

[37] LIMA DA SILVA R. C. **Mecanismos de desgaste de poliuretano em ensaios de microabrasão.** 2006. 79p.Dissertação (Mestrado). Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

[38] MATYKIEWICZ, D.; BARCZEWSKI, M.; MICHAŁOWSKI, S. Basalt powder as an eco-friendly filler for epoxy composites: Thermal and thermo-mechanical properties assessment. **Composites Part B,** 164, p. 272–279, 2019.

[39] MIWA, M.; TAKENO, A.; MORI, Y.; YOKOI, T.; WATANABE, A. Effects of Young's modulus of epoxy resin on axial compressive strength of carbon fibre. **Journal of Materials Science**, 33, p. 3885-3890, 1998

[40] MONTEIRO, S. N.; MENEZES, G. W.; SKURY, A. L. D.; LOPES, F. P D.; RODRIGUEZ, R. J. S.; BOBROVNITCHII, G. S. **Revista Matéria**, 4, p. 385 – 394, 2006.

[41] V. MOROZOV, V.; ARAKCHEEVA, A.; REDKIN, B.; SINITSYN, V.; KHASANOV, S.; KUDRENKO, E.; RASKINA, M.; LEBEDEV, O.; TENDELOO. G. V. Na2/7Gd4/7MoO4: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties. **Inorganic Chemistry**, 51, p. 5313–5324, 2012

[42] NEALE, M. J. **The Tribology Handbook**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Niemann, 2001. 290p.

[43] NASCIMENTO, A. R. V. J. Atributos físicos e químicos de áreas degradadas pela mineração de scheelita na região tropical semiárida. 2015. 92p. Dissertação (Mestrado). Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

[44] NGO, T.-D.; TON-THAT, M.-T.; HOA, S. V.; COLE, K. C. Reinforcing Effect of Organoclay in Rubbery and Glassy Epoxy Resins, Part 1: Dispersion and Properties. **Inc. J Appl Polym Sci.** 107, p. 1154–1162, 2008

[45] OPELT, C. V.; CONCEIÇÃO, K.; COELHO, L. A. F. Tenacidade à fratura de resina epóxi dgeba com incorporação de copolímero em bloco (peo-ppo-peo) e grafeno. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21, 2014, Cuiabá. Anais. Cuiabá: CBCIMAT, 2014. p. 7684-7691

[46] PADMAVATHI, D. A. Potential Energy Curves & Material Properties. **Materials Sciences and Applications**, 2, 97-104, 2011

[47] PAIVA, E. H. G. Avaliação do concreto de Cimento Portland com resíduo da produção de scheelita em substituição ao agregado miúdo. 2013. 105p. DIssertação (Mestrado). Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013

[49] PAN, G.; GUO, Q.; DING, J.; ZHANG, W.; WANG, X. Tribological behaviors of graphite/epoxy two-phase composite coatings. **Tribology International**, 43, 1318–1325, 2010.

[50] PIRES, G.; PEREIRA, D.S.; DIAS FILHO, N.L.; VECCHIA, G.D. Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi Dgeba/ Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, 10, p. 317 – 330, 2005.

[51] QI , H. ;ZHANG, G., WETZEL, B. ; ÖSTERLE, W.; WANG, T.; WANG, Q. Exploring the influence of counterpart materials on tribological behaviors of epoxy composites. **Tribology International**, 103. P. 566–573, 2016

[52] QUEIROZ NETO, M. L.; MEDEIROS, M. K. S.; FLORÊNCIO, F. D. C.; SOUZA JÚNIOR, P. L. Uso de resíduos da mineração de scheelita em argamassas de assentamento e revestimento. In. Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7, 2016, Campina Grande. Anais. Campina Grande: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2016.

[53] RAFIQUE, I.; KAUSAR, A.; MUHAMMAD, B. Epoxy Resin Composite Reinforced with Carbon Fiber and Inorganic Filler: Overview on Preparation and Properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering.** 15, p. 1653–1672, 2016

[54] RICHETON, J.; AHZI, S.; VECCHIO, K. S.; JIANG, F. C.; ADHARAPURAPU, R. R. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. International Journal of Solids and Structures, 43, p. 2318–2335, 2006

[55] ROUT, A. K.; SATAPATHY, A. Development and Characterization of Rice Husk-Filled Glass Fiber-Reinforced Epoxy Biocomposites. **Composites: Mechanics, Computations, Applications, An International Journal,** 3, p. 95–106, 2012.

[56] SILVA, D. D.; SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Revista Matéria**, 18, p. 1260-1272, 2013

[57] SHAH, A. H.; XU, X. L. X.; DAYO, A. Q.; LIU, W. B.; BAI. J., WANG, J. Evaluation of mechanical and thermal properties of modified epoxy resin by using acacia catechu particles. **Materials Chemistry and Physics**, 225, p. 239–246, 2019

[58] SHAHAPURKAR, K.; CHAVAN, V. B.; DODDAMANI, M.; MOHAN KUMAR, G. C. Influence of surface modification on wear behavior of fly ash cenosphere/epoxy syntactic foam. **Wear**, 414, p. 327-340, 2018

[59] SHAN, Z.; WANG, W.; DING, H.; HUANG, F. Structure-dependent photocatalytic activities of MWO4 (M= Ca, Sr, Ba). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 302, p. 54–58, 2009

[60] SHEPETA, E. D.; SAMATOVA, L. A.; ALUSHKIN, I. V.; SHCHIPCHIN, V. B.; KORNEEV, I. G. Enhancement of Low-Grade Scheelite Ore Processing Efficiency. Journal of Mining Science, 52, p. 195–200. 2016

[61] SMERDOVA, O.; MAZUYER, D.; CAYER-BARRIOZ, J. Links between energy dissipation and wear mechanisms in solid epoxy/epoxy sliding contact. **Tribology International**, 77, p. 148-159, 2014

[62] SOUZA, J. R. **Desenvolvimento de compósitos tribologicamente eficazes**. 2015. 191 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

[63] SRIVASTAVA, S.; PANDEY, A. Mechanical behavior and thermal stability of ultrasonically synthesized halloysite-epoxy composite. **Composites Communications**, 11, p. 39–44, 2019.

[64] STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR A. W. **Engineering Tribology**. 3 ed. Butterworth Heinemann, 1996. 832 p.

[65] SU, Y.; LI, L.; LI, G. Synthesis and Optimum Luminescence of CaWO4-Based Red Phosphors with Codoping of Eu3+ and Na+. Chemistry of Materials, 20, p. 6060–6067, 2008

[66] SUBHASH, C.; KRISHNA, M. R.; RAJ, M. S.; SAI, B. H.; RAO, S. R. Development of Granite Powder Reinforced Epoxy Composites. **Materials Today: Proceedings**, 5, p. 13010–13014, 2018

[67] SUGIMAN, S. & SALMAN, S. Hygrothermal effects on tensile and fracture properties of epoxy filled with inorganic fillers having different reactivity to water. **Journal of Adhesion Science and Technology.** p. 1568-5616, 2019

[68] TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. 2018. Disponível em: <u>http://www.globenewswire.com</u>. Acessado em: 20 nov.2018.

[69] TURCSANYI, B.; PUKANSZKY, B. TUDOS, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. **Journal of Materials Science Letters**, 7, p. 160 162, 1988

[70] UPADHYAY, R. K.; KUMAR, A. Epoxy-graphene-MoS2 composites with improved tribological behavior under dry sliding contact. **Tribology International**, 130. p. 106–118, 2019.

[71] VASCONCELOS, P. V.; LINO, F. J.; BAPTISTA, A. M.; NETO, R. J. L. Tribological behaviour of epoxy based composites for rapid tooling. **Wear**. 260. p. 30–39, 2006.

[72] VIDAL, S. D. Caracterização mecânica de adesivo de resina epóxi com nanotubo de carbono. 2016. 73 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016

[73] WAN, J.; GAN, B.; LI, C.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.; KALALI, E. N.; WANG, X.; WANG, D. A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: Synthesis, curing kinetics and structure– property relationship. **Chemical Engineering Journal.** 284. p. 1080–1093, 2016.

[74] YAMINI, S.; YOUNG, R. J. The mechanical properties of epoxy resins Part 1 Mechanisms of plastic deformation. **Journal of Materials Science**, 15, p. 1814-1822, 1980.

[75] YANG, W.; XIONG, J., WU, L., DU, Y. Methods for enhancing the thermal properties of epoxy matrix composites using 3D network structures. **Composites Communications**, 12, p. 14–20, 2019

[76] YU M. M-H.; BHUSHAN, B. Contact Analysis of tree-dimensional rough surfaces under frictionless and frictional contact**. Wear**. p. 265-280, 1996

[77] ZHANG, J.; XU, Y. C.; HUANG, P. Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin. **Polymer Letters,** 9, p. 534–541, 2009

APÊNDICE A Análises Termogravimétricas dos compósitos

SR\_SC 100 -2 80 Deriv. massa (%/min) Massa (%) 60 40 -10 20 -12 -14 400 Temperatura (°C) 200 800 0 600 – Massa (%) – Deriv. massa (%/min) Fonte: Autor.

Figura A1 - TGA da resina epóxi pura sem pós cura térmica.

Figura A2 - TGA da resina epóxi pura com pós cura térmica. sr\_ct



Figura A3 - TGA do compósito com 1% de carga sem pós cura térmica. lpc\_5C



Figura A4 - TGA do compósito com 1% de carga com pós cura térmica.





Figura A5 - TGA do compósito com 5% de carga sem pós cura térmica.

Figura A6 - TGA do compósito com 5% de carga com pós cura térmica.



Figura A7 - TGA do compósito com 10% de carga sem pós cura térmica. 10\_sc



Figura A8 - TGA do compósito com 10% de carga com pós cura térmica. 10\_CT





Figura A9 - TGA do compósito com 20% de carga sem pós cura térmica.

Figura A10 - TGA do compósito com 20% de carga com pós cura térmica. 20\_CT







Figura A12 - TGA do compósito com 30% de carga com pós cura térmica. **30\_CT** 








Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.

## APÊNDICE C

## Imagens de MEV da trilha do desgaste geradas nos compósitos



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.