

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**Produção por *dip coating* e caracterização de  
revestimentos compósitos de poliuretano/alumina  
sobre fibras de poliamida 6**

Felipe Antonio Lucca Sánchez

Engenheiro de Materiais

Dissertação para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**Produção por *dip coating* e caracterização de  
revestimentos compósitos de poliuretano/alumina  
sobre fibras de poliamida 6**

Felipe Antonio Lucca Sánchez

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS,  
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM), como parte dos requisitos para exame de qualificação de mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Wypych  
Prof. Dra. Izabel Cristina Riegel  
Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Prof. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

*Este trabalho é dedicado às  
pessoas que acreditam no meu  
potencial e que me querem bem.*

*"Podrán cortar todas las flores, pero no podrán detener la primavera."*

Pablo Neruda

V

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho merece meus sinceros agradecimentos a um grupo muito especial de pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão de mais uma etapa profissional em minha carreira.

Primeiramente, ao Professor e Amigo Bergmann que desde os primórdios da graduação na Engenharia de Materiais sempre esteve disposto a me ajudar e proporcionar ótimas oportunidades para realização dos objetivos que venho traçando.

Ao Professor e Amigo Sandro que, sem dúvida, impulsionou com muita garra e determinação a minha qualificação profissional. Sua contribuição neste trabalho foi de fundamental importância.

Ao querido amigo, o pesquisador Felix Reifler e ao Professor Frank Clemens, que me acolheram da melhor forma possível no EMPA – *Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research* e me ensinaram metodologias adequadas para conduzir uma linha de pesquisa. Da mesma forma, minha gratidão aos colaboradores desta instituição que me fizeram sentir em casa durante o tempo ali despendido.

Agradeço de modo geral, as pessoas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), que tornaram os dias de trabalho mais felizes e agradáveis. Em especial aos amigos e colegas de pós-graduação, alguns já professores, Antonio, Andréa, Annelise Alves, Álvaro, Felipe Fernandes, Felipe Nobre, Rubens e ao bolsista de iniciação científica Frederico Wallauer pela sua colaboração.

Aos colegas e aos Professores do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), que apesar de poucas horas de convivência sempre estiveram dispostos a contribuir com a realização deste trabalho em especial a amiga e colega Cristiane Becker.

Aos queridos amigos de colégio, faculdade e da vida com quem compartilhei, direta ou indiretamente, a elaboração deste trabalho e sempre me estimularam.

A minha amada Família o alicerce de tudo que sou hoje, aos meus Pais, meus Professores, Danilo e Mônica por todo zelo e orientação, ao meu irmão Daniel pela parceria de sempre e a minha companheira, minha amada Angela que esteve ao meu lado incentivando a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço de modo especial ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro cedido para realização desta dissertação de Mestrado Acadêmico.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT .....	XVII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVO GERAL .....	4
2.1 Objetivos específicos .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Do processamento por <i>dip coating</i> .....	5
3.1.1 Histórico e generalidades.....	5
3.1.2 Fundamentos do processo de <i>dip coating</i> .....	7
3.2 Das matérias primas .....	11
3.2.1 Alumina .....	11
3.2.2 Poliuretano (PU).....	13
3.2.3 Fibras de poliamida .....	15
3.3 Desgaste abrasivo de fibras e tecidos .....	17
3.3.1 Generalidades .....	17
3.3.2 Caracterização da resistência ao desgaste.....	18
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Materiais .....	21
4.2 Metodologias.....	22
4.2.1 Preparação das barbotinas .....	22
4.2.2 Caracterização das Barbotinas .....	23
4.2.3 Equipamento para <i>dip coating</i> contínuo .....	23
4.2.4 Caracterização dos revestimentos .....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1 Da preparação das barbotinas.....	33
5.2 Das formulações propostas para as barbotinas.....	36
5.2.1 Influência do tempo de prateleira .....	38
5.2.2 Estabilidade da barbotina com o processamento.....	40
5.3 Caracterização dos revestimentos.....	42



5.3.1	Espessura e Morfologia.....	42
5.3.2	Análise termogravimétrica.....	54
5.3.3	Densidades .....	56
5.3.4	Resistência ao desgaste .....	56
5.3.5	Tecibilidade das fibras revestidas .....	60
6	CONCLUSÕES .....	63
6.1	Quanto à obtenção dos revestimentos.....	63
6.2	Quanto à caracterização dos revestimentos .....	64
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	66
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Processo artesanal de produção de velas baseado na técnica do <i>dip coating</i> . (Adaptado de <sup>27</sup> ). .....	5
Figura 3.2. Uso da técnica do <i>dip coating</i> para revestimento de diferentes artefatos. (a) banho de eletroforese na carcaça de um automóvel, (b) emborrachamento de ferramentas e (c) pintura de grades metálicas. (Adaptado de <sup>29-31</sup> ). .....	6
Figura 3.3. Esquematização geral dos estágios do processo de recobrimento por <i>dip coating</i> em bateladas (a, b, c, d & e) e contínuo (f). (Adaptado de Brinker e Scherer <sup>42</sup> ). .....	8
Figura 3.4. Detalhe do comportamento do fluxo do banho de revestimento na região 3 da Figura 3.3f. (Adaptado de Brinker e Scherer <sup>42</sup> ). .....	9
Figura 3.5. Esquematização do estado estacionário do processo de <i>dip coating</i> , mostrando a seqüência de etapas envolvidas no desenvolvimento estrutural do revestimento. Adaptado de Brinker <i>et al.</i> <sup>44</sup> . .....	10
Figura 3.6. Esquema de formação de um poliuretano (Adaptado de <sup>61</sup> ). .....	13
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.....	20
Figura 4.2. Mistura dos constituintes da barbotina por agitação mecânica de alta velocidade. ....	23
Figura 4.3. Equipamento para <i>dip coating</i> contínuo de fibras construído: (1) local da bobina com a fibra pura, (2) banho de revestimento, (3) forno de secagem, (4) forno de cura e (5) bobina de recolhimento. Largura total: 100 cm; altura total: 180 cm....	24
Figura 4.4. Detalhamento da entrada e saída das fibras por meio à barbotina de revestimento (a) e entrada do forno de cura por onde as fibras são conduzidas três vezes (b).....	25
Figura 4.5. Procedimento de limpeza das fibras de PA 6 com acetona de pureza analítica no equipamento de <i>dip coating</i> contínuo (a). Tipo de bobina utilizada para armazenamento das fibras de PA 6 (b).....	26
Figura 4.6. Microscópio óptico e micrômetro digital acoplado. ....	27
Figura 4.7. Equipamento utilizado para o ensaio de fricção sobre as fibras. ....	29
Figura 4.8. Detalhamento de um teste de fricção em andamento. ....	29
Figura 4.9. Detalhamento do porta-amostras utilizado para prender as fibras submetidas ao teste de fricção (a) e a placa de vidro utilizada como contraparte no teste de fricção. ....	30

Figura 4.10. Porta-amostras e as respectivas marcações utilizadas para estimar as regiões danificadas ou não de cada fibra submetida ao teste de fricção .....	32
Figura 4.11. Equipamento de tecelagem usado para produção de um tecido (a) e detalhamento do cilindro entrelaçador das fibras em funcionamento (b). .....	32
Figura 5.1. Distribuição de tamanho de partículas para as barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura. ....	33
Figura 5.2. Viscosidade aparente das barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.....	34
Figura 5.3. Distribuição de tamanho de partícula para a barbotina B50, a dispersão de PEU e a suspensão de alumina SS. ....	35
Figura 5.4. Viscosidade aparente da barbotina B50, da dispersão de PEU e da suspensão de alumina em água com o surfactante. ....	36
Figura 5.5. Distribuição do tamanho de partículas das barbotinas preparadas com aumento de CMC em massa com relação à BP.....	37
Figura 5.6. Viscosidade aparente das barbotinas preparadas com aumento de CMC em peso em relação à BP. ....	38
Figura 5.7. Distribuição do tamanho de partículas da barbotina B50 medida logo após ser preparada e após três semanas de vida.....	39
Figura 5.8. Viscosidade aparente da barbotina B50 medida logo após ser preparada e após três semanas de preparo.....	40
Figura 5.9. Distribuição de tamanho de partículas da barbotina B50 antes e após 30 h de uso contínuo na confecção de fibras de PA 6 revestidas. ....	41
Figura 5.10. Comportamento reológico da barbotina B50 antes e após 30 h de uso contínuo na confecção de fibras de PA 6 revestidas.....	42
Figura 5.11. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,2 mm de diâmetro pura (a) e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento de 100x).....	43
Figura 5.12. Micrografias de MEV da seção transversal das fibras de PA-6 com 0,2mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento de 200x) .....	43
Figura 5.13. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,4 mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento 100x).....	45

Figura 5.14. Micrografias de MEV da seção transversal das fibras de PA-6 com 0,4mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento 100x) .....	45
Figura 5.15. Micrografias de MEV das fibras de PA 6 revestidas com a solução B0. Fibra de 0,2 mm na seção transversal (aumento 200x) (a) e na seção longitudinal (aumento 70x) (b) e fibras de 0,4mm na seção transversal (aumento 130x) (c) e na seção longitudinal (aumento 50x) (d). .....	46
Figura 5.16. Variação da espessura do revestimento em função da viscosidade da solução de poliéster-uretana (B0) e das barbotinas com diferentes teores de CMC na formulação.....	47
Figura 5.17. Influência da velocidade de bobinamento na espessura dos revestimentos obtidos por <i>dip coating</i> contínuo sobre fibras de PA 6.....	49
Figura 5.18. Micrografias de MEV para as fibras de PA 6 de 0,4 mm revestidas com diferentes velocidades de bobinamento, indicadas no canto inferior direito de cada micrografia. (Aumento 30x). .....	50
Figura 5.19. Representação tridimensional obtida por AFM de uma fibra de PA 6 original com 0,4 mm de diâmetro. ....	53
Figura 5.20. Representação tridimensional obtida por AFM de uma fibra de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro revestida. ....	53
Figura 5.21. Micrografias de MEV para uma fibra de PA 6 de 0,4 mm revestida com a barbotina B50 fazendo um nó (a) e diferentes ampliações da superfície desse revestimento formado(b - f). .....	54
Figura 5.22 Curvas de ATG da matriz polimérica de PEU, da barbotina B50 e do revestimento formado a partir desta barbotina. ....	55
Figura 5.23. Curvas de ATG de um revestimento obtido a partir da barbotina B50 e de um revestimento de PEU puro. ....	56
Figura 5.24. Avaliação da resistência ao desgaste, pelo grau de danificação, para fibras de PA 6 revestidas com as barbotinas de formulação B25 e B50. ....	57
Figura 5.25. Avaliação da resistência ao desgaste, pelo grau de danificação, para fibras de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro revestidas com a barbotina B50. ....	58
Figura 5.26. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,2 mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f) após teste de fricção. (Aumento 100x).....	59

Figura 5.27. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,4mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f) após teste de fricção. (Aumento 100x). .....	59
Figura 5.28. Tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro sem revestimento. ....	60
Figura 5.29. Tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro com revestimento compósito de poliuretano/alumina.....	61
Figura 5.30. Micrografia de MEV para o tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro sem revestimento. ....	61
Figura 5.31. Micrografia de MEV para o tecido produzido com fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro com revestimento compósito de poliuretano reforçado com partículas de alumina .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Diferentes tipos de poliamidas. (Adaptado de <sup>64</sup> ). .....	17
Tabela 4.1. Formulações estudadas (teor percentual em massa).....	22
Tabela 4.2. Conjunto de velocidades usadas no equipamento de <i>dip coating</i> contínuo. ....	25
Tabela 4.3. Condições de temperatura usadas nos fornos de secagem e cura do equipamento de <i>dip coating</i> contínuo.....	25
Tabela 4.4. Parâmetros utilizados no equipamento que realizou os testes de fricção das fibras sintéticas.....	30
Tabela 4.5. Padrões de referência adotados para classificação dos resultados nos ensaio de fricção. ....	31
Tabela 5.1. Análise granulométrica das barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.....	33
Tabela 5.2. Análise granulométrica das barbotinas preparadas com aumento de CMC em massa com relação à BP. ....	37
Tabela 5.3. Análise granulométrica da barbotina B50 antes e após uso por 30 h consecutivas.....	41
Tabela 5.4. Espessura de camada dos revestimentos obtidos a partir das diferentes formulações das barbotinas usadas. Medidas para as fibras de poliamida 6 com 0,2mm de diâmetro. ....	44
Tabela 5.5. Espessura dos revestimentos obtidos a partir das diferentes barbotinas usadas para as fibras de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro.....	46
Tabela 5.6. Espessura de camada dos revestimentos obtidos a partir da solução B0 sobre as fibras de PA 6.....	47
Tabela 5.7. Relação das velocidades de bobinamento e das configurações operacionais adotadas para os fornos de secagem e cura no equipamento de <i>dip coating</i> contínuo utilizando as fibras de PA 6 de 0,1; 0,2 e 0,4 mm de espessura....	52
Tabela 5.8. Densidade do pó de alumina e dos revestimentos compósito (B50) e de PEU obtidos por picnometria de gás hélio. ....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS

MO – Microscopia Óptica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA – Microscopia de Força Atômica

ATG – Análise Termogravimétrica

PU – Poliuretano

PEU – Dispersão aquosa de poliéster-uretano

PA 6 – Poliamida 6 (Nylon 6)

CMC – Carboximetilcelulose

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo produzir, pela técnica de *dip coating* contínuo, revestimentos compósitos poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida 6. Para tanto, foram produzidas suspensões aquosas de poliuretano com partículas de alumina (tamanho médio de partícula de 2,1  $\mu\text{m}$ ) e empregadas fibras sintéticas de poliamida 6 com 0,1, 0,2 e 0,4 mm de diâmetro como substrato. Diferentes parâmetros para produção das suspensões foram avaliados visando a otimização desta etapa processual. A viscosidade das suspensões foi controlada pela adição de carboximetilcelulose e avaliada por reometria rotacional. A distribuição granulométrica das suspensões também foi determinada. Os parâmetros operacionais do equipamento para *dip coating* contínuo (i.e. velocidade de bobinamento e temperatura dos fornos) foram avaliados na busca das condições operacionais ótimas para obter revestimentos uniformes ao longo da fibra. A caracterização morfológica dos revestimentos foi conduzida com auxílio de microscopias óptica, eletrônica de varredura e de força atômica. Os revestimentos foram caracterizados ainda por termogravimetria e sua densidade medida por picnometria de gás hélio. Testes de fricção, sobre as fibras revestidas foram usados para qualificar o revestimento quanto à resistência ao desgaste. Os resultados evidenciaram que o processo adotado possibilita a deposição de um revestimento compósito uniforme. A espessura dos revestimentos variou de acordo com a velocidade de bobinamento, com a viscosidade das suspensões utilizadas e com a espessura da fibra original. Os revestimentos formados mostraram melhorar a resistência ao desgaste das fibras de poliamida 6 e essa propriedade está diretamente ligada à espessura do revestimento obtido. A tecibilidade das fibras revestidas foi avaliada pela produção de tecido com uma máquina de tecelagem convencional. As fibras de poliamida 6 ( $\varnothing = 0,1$  mm) revestidas mantiveram o revestimento aderido mesmo após o processo de tecelagem. Assim, a técnica de *dip coating* mostrou-se promissora para o revestimento de fibras, combinando características de flexibilidade e elasticidade típica de polímeros com a dureza típica de materiais cerâmicos na forma de um revestimento protetor.



## ABSTRACT

The aim of this work was to produce, using a continuous dip coating technique, a polyurethane/alumina composite coating over polyamide 6 fibers. For that, slurries based on aqueous polyurethane with dispersed alumina particles (mean size of 2.1  $\mu\text{m}$ ) were obtained and polyamide 6 synthetic fibers (diameter: 0.1, 0.2 and 0.4 mm) were used as substrate. Different slurry characteristics were evaluated seeking the optimization of the procedure, including particle size distribution and slurry viscosity which was varied using carboxymethylcellulose as filler and evaluated by rotational rheometry. The operational conditions of the dip coating machine (i.e. roll-up speed and temperature of the ovens) were also evaluated seeking to optimize the conditions to obtain a uniform coating over the fibers. Morphological characterization of the coatings was carried out using optical, scanning electron, and atomic force microscopy techniques. The coatings were also characterized by thermogravimetric analysis, density measurement and wear testing on coated fibers. The textile characteristics of the coated fibers were assessed by producing a knitted fabric in a conventional weave machine. The results showed that the adopted process enables the deposition of a uniform composite coating. Thickness of the coatings was a function of the roll-up speed, the slurry viscosity and also the diameter of the original fiber. The composite coating improved the wear resistance of the polyamide 6 fibers and this property was connected to its thickness. Polyamide 6 ( $\varnothing = 0.1$  mm) coated fibers were able to maintain coating integrity even after the knitting process. In all, the dip coating technique showed to be a promising alternative for the production of a composite coating for the polyamide fibers, combining the flexibility and elasticity characteristics of typical polymers with the hardness typical of ceramics.

# 1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos compósitos têm atraído bastante interesse no desenvolvimento de novas propriedades sobre diversos tipos de substratos, sejam eles metálicos, cerâmicos, poliméricos ou até mesmo compósitos. Primordialmente, os revestimentos visam proteger o substrato do meio no qual este se encontra. Entretanto, além dessa característica essencial, os revestimentos compósitos buscam agregar novas propriedades ao material que é recoberto, podendo tornar, por exemplo, um aço muito usado em construção extremamente resistente à abrasão através da deposição de um sistema compósito de carbeto de tungstênio (WC) com cobalto (Co) <sup>1</sup>. A resistência à corrosão também tem sido estudada desenvolvendo uma série de sistemas compósitos como de Ni-SiC-PTFE sobre aço doce <sup>2</sup>, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sobre aço inoxidável <sup>3</sup>, de nitretos de Al e Ti sobre aço martensítico <sup>4</sup> evidenciando melhoria nas propriedades anticorrosivas.

Ainda há outras possibilidades como, por exemplo, tornar o substrato resistente a meios agressivos, funcionando como uma barreira física e química <sup>5</sup>, resistente a meios abrasivos e erosivos <sup>6</sup>, induzir condutividade elétrica e magnética superficial a materiais tipicamente não-condutores <sup>7</sup> ou ainda tornar substratos bactericidas <sup>8</sup>, promotores de reações fotocatalíticas <sup>9-10</sup>, ou ainda superhidrofóbicos <sup>11-12</sup>.

Uma das aplicações de revestimentos está nos materiais têxteis, uma vez que as fibras que compõe os tecidos muitas vezes não têm o desempenho necessário para aplicações que exijam, por exemplo, elevada resistência mecânica <sup>13</sup>, química <sup>14</sup>, à abrasão <sup>15</sup>, à flamabilidade <sup>16</sup>, superfícies com caráter hidrófobo <sup>17</sup>, ou com condutividade elétrica <sup>18</sup>, entre outros.

O uso de revestimentos sobre tecidos para roupas protetoras, agasalhos, cobertores e similares é bastante antigo. Historicamente, os primeiros registros de uso de revestimentos sobre tecidos vêm das civilizações da América do Sul e Central que usavam látex para tornar seus tecidos impermeáveis <sup>19</sup>. Atualmente, revestimentos convencionais para tecidos são normalmente compostos poliméricos devido, principalmente, à similitude das características do substrato e do recobrimento, que são ambos polímeros. Avanços no desenvolvimento tecnológico de polímeros e de fibras têxteis têm conduzido a um notável crescimento nas

aplicações de tecidos revestidos para diversos fins. Tais materiais encontram um importante lugar em meio às técnicas têxteis e agregam importantes processos tecnológicos dentro deste setor da indústria moderna.

São usados vários métodos processuais para fabricar uma extensa gama de revestimentos sobre tecidos, que podem ser classificados como: revestimento por espalhamento (*spread coating*), revestimento por imersão (*dip coating*), revestimento por fusão (*melt coating*) e laminação. Estes métodos não só diferem apenas no tipo de equipamento usado no processamento, mas também no tipo de matérias-primas usadas. Assim, para *spread coating* são utilizadas pastas ou soluções; para *dip coating* soluções ou suspensões (barbotinas); enquanto que para *melt coatings* e laminação usam-se polímeros em forma de pós, grânulos e filmes.

As etapas básicas envolvidas nestes processos incluem a alimentação do material têxtil em rolos sob baixa tensão para zona de revestimento ou laminação, secagem (volatilização do solvente) e cura do revestimento já depositado sobre o substrato em um forno. Por fim, ocorre a passagem do material recoberto por uma zona de resfriamento, quando necessário, e o recolhimento do produto final.

A formação de revestimentos compósitos de matriz polimérica e reforço cerâmico sobre fibras pode ser realizada pela técnica de *dip coating* uma vez que ela possibilita o uso de suspensões constituídas por uma parte líquida, como uma solução polimérica e por uma parte sólida, como partículas cerâmicas homogeneamente dispersas, por exemplo. Com a devida adequação da técnica processual e das matérias-primas usadas, torna-se viável a produção em modo contínuo de um revestimento uniforme sobre fibras monofilamentares<sup>20</sup>.

O processo de recobrimento por *dip coating* pode ser contínuo ou por etapas. Em ambos, os principais parâmetros que governam a qualidade e a espessura do revestimento são a viscosidade da solução ou barbotina (banho de revestimento) e a velocidade de bobinamento (recolhimento do material revestido)<sup>21-22</sup> e se caracteriza por ser uma técnica processual relativamente simples, de baixo custo e de baixo impacto ambiental.

Entre os vários tipos de polímeros usados para recobrir e laminar tecidos e/ou fibras pode-se citar: as borrachas, os policloreto de vinila (PVC) e os poliuretanos (PU)<sup>19</sup>. A produção de um fluido polimérico ideal para recobrimento, que seja compatível com o substrato usado e com a técnica usada para deposição, é uma

grande preocupação para as indústrias de revestimentos e concentra o investimento de recursos no seu desenvolvimento tecnológico.

Por muitos anos, somente tecidos de algodão eram revestidos. Entretanto, com o desenvolvimento de novas fibras têxteis outras fibras têm sido usadas como substrato, tais como as poliamidas, poliésteres, blendas de algodão-poliéster, além de fibras de vidro e de carbono. A escolha do substrato e do tipo de revestimento usado está atrelada às aplicações às quais são destinadas tais fibras revestidas.

Dentro desse panorama, o uso da técnica do *dip coating* revela ser uma alternativa interessante para desenvolver revestimentos compósitos (polímero-cerâmico) sobre fibras sintéticas que compõem tecidos, e, assim, incorporar as propriedades típicas de materiais cerâmicos sobre fibras sintéticas<sup>20, 23-25</sup> melhorando, agregando e/ou modificando as propriedades físicas e químicas do substrato original. No entanto, para que se obtenha sucesso na obtenção de revestimentos por *dip coating* é necessário conhecer a interrelação entre parâmetros processuais e as propriedades finais de interesse. É nesse contexto que se insere o presente trabalho, com foco em um sistema compósito poliuretano/alumina como revestimento sobre uma poliamida 6 na forma de fibra.

## 2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa desenvolver revestimentos uniformes sobre fibras de PA 6 a partir de um sistema compósito de PU, reforçado com partículas de alumina com o uso da técnica de *dip coating* contínuo.

### 2.1 Objetivos específicos

- Estudar a influência que a viscosidade das barbotinas propostas possui em relação à qualidade do revestimento, isto é, na uniformidade e espessura obtidas.
- Estabelecer uma relação entre a velocidade de bobinamento no *dip coating* contínuo e a qualidade (uniformidade) do revestimento obtido.
- Buscar a melhor configuração do equipamento para obtenção de revestimentos uniformes e resistentes ao desgaste sobre fibras de poliamida 6 de diferentes diâmetros.
- Caracterizar as fibras revestidas quanto à espessura, morfologia, decomposição térmica, densidade, resistência ao desgaste e tecibilidade.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Do processamento por *dip coating*

#### 3.1.1 Histórico e generalidades

Os primeiros registros do uso da técnica do *dip coating* tratam da produção de velas (Figura 3.1). Primitivamente, o processo se baseava na produção de camadas sobre camadas, em torno de um pavio, de uma resina inflamável como sebo animal, cera de insetos e sementes substituídos, mais recentemente, por parafinas<sup>26</sup>. A viscosidade da resina era controlada pela temperatura do banho que mantinha o material aquecido, isto é, quanto mais quente o banho, mais fluído (menos viscoso) se apresentava e assim, podia-se controlar a espessura das camadas formadas.



Figura 3.1. Processo artesanal de produção de velas baseado na técnica do *dip coating*. (Adaptado de <sup>27</sup>).

Entretanto, o processo de *dip coating* se tornou importante, industrialmente, quando a demanda por borracha natural superou a produção disponível e, meados de 1910, o PVC foi desenvolvido como substituto. Descobriu-se que com a adição de alguns compostos químicos, chamados de plastificantes, o PVC conseguia manter-se flexível, e reter a flexibilidade adquirida após resfriamento. Com a demanda por novos materiais para suprir às duas grandes guerras mundiais, a indústria de *dip coating* adquiriu significativa importância naquela época <sup>28</sup>.

Este processo ainda é muito usado em diferentes setores como na indústria cerâmica, onde artefatos cerâmicos recebem um tratamento superficial por imersão das peças em banhos chamados de engobe. Esta é uma barbotina cerâmica, que serve para compatibilizar a superfície da peça cerâmica com a cobertura final de esmalte.

No processo de galvanização, isto é, a deposição de um metal no seu estado fundido sobre um substrato, tipicamente metálico, uma das alternativas para recobrimento está baseada na técnica do *dip coating* – os artefatos são imersos no metal fundido e são cuidadosamente retirados formando uma camada protetora. Esse processo é muito usado para proteger substratos contra a corrosão pela adição de um metal, tipicamente uma liga de zinco e alumínio.

Na indústria de tintas e vernizes, muitas peças recebem um pré-tratamento ou acabamento superficial usando banhos contendo uma tinta ou verniz em estado líquido ou sólido (na forma de pó). Dessa forma, há possibilidade de revestir artefatos com formatos simples ou complexos (Figura 3.2) garantindo uma cobertura uniforme sobre todo o substrato.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2. Uso da técnica do *dip coating* para revestimento de diferentes artefatos. (a) banho de eletroforese na carcaça de um automóvel, (b) emborrachamento de ferramentas e (c) pintura de grades metálicas. (Adaptado de <sup>29-31</sup>).

A formação de filmes finos por *dip coating* representa a mais antiga aplicação comercial para a tecnologia de sol-gel. A primeira patente baseada neste processo pertence a Jenaer Glaswerk & Gen. de 1939 para produção de filmes de sílica <sup>32</sup>. Atualmente, revestimentos obtidos por sol-gel estão sendo estudados para diversas

aplicações que incluem revestimentos protetores, camadas de passivação, sensores ferroelétricos e membranas <sup>33</sup>.

No meio científico, diversas pesquisas mostram o uso do *dip coating* como técnica processual para produção de novos revestimentos, como a produção de filmes finos de óxido de zinco <sup>34</sup>, revestimentos de hidroxiapatita <sup>35</sup>, filmes macro porosos de óxido de titânio <sup>36</sup>, membranas cerâmicas de zircônia <sup>37</sup>, microfiltros de alumina com diferentes propriedades e aplicações <sup>38</sup>, ou mesmo no auxílio à produção de nanotubos de carbono <sup>39-40</sup>.

### 3.1.2 Fundamentos do processo de *dip coating*

*Dip coating* é o processo no qual o substrato a ser revestido é imerso verticalmente em um sistema líquido e retirado, ou puxado, com uma velocidade constante bem definida, e posteriormente ocorre a remoção do excesso de solvente por evaporação e/ou escoamento. Esta técnica pode ser contínua ou por bateladas dependendo da geometria das peças. Equipamentos livres de vibrações e movimentos suaves do substrato são essenciais para o sucesso desta técnica de recobrimento, ou seja, para obtenção de um revestimento com espessura específica e uniforme.

A Figura 3.3 apresenta esquematicamente o processo de *dip coating* em bateladas, dividido em 5 etapas, conforme Scriven <sup>41</sup>: (a) imersão do artefato no banho; (b) início da remoção do artefato do banho; (c) deposição e drenagem do revestimento sobre o artefato; (d) escoamento gravitacional do revestimento em excesso e (e) evaporação do solvente do banho. O processo contínuo é mais simples, separando a etapa de imersão das demais. A formação do revestimento ocorre constantemente e, de certa forma, mascara a etapa de drenagem na deposição do filme, conforme mostra a Figura 3.3f.



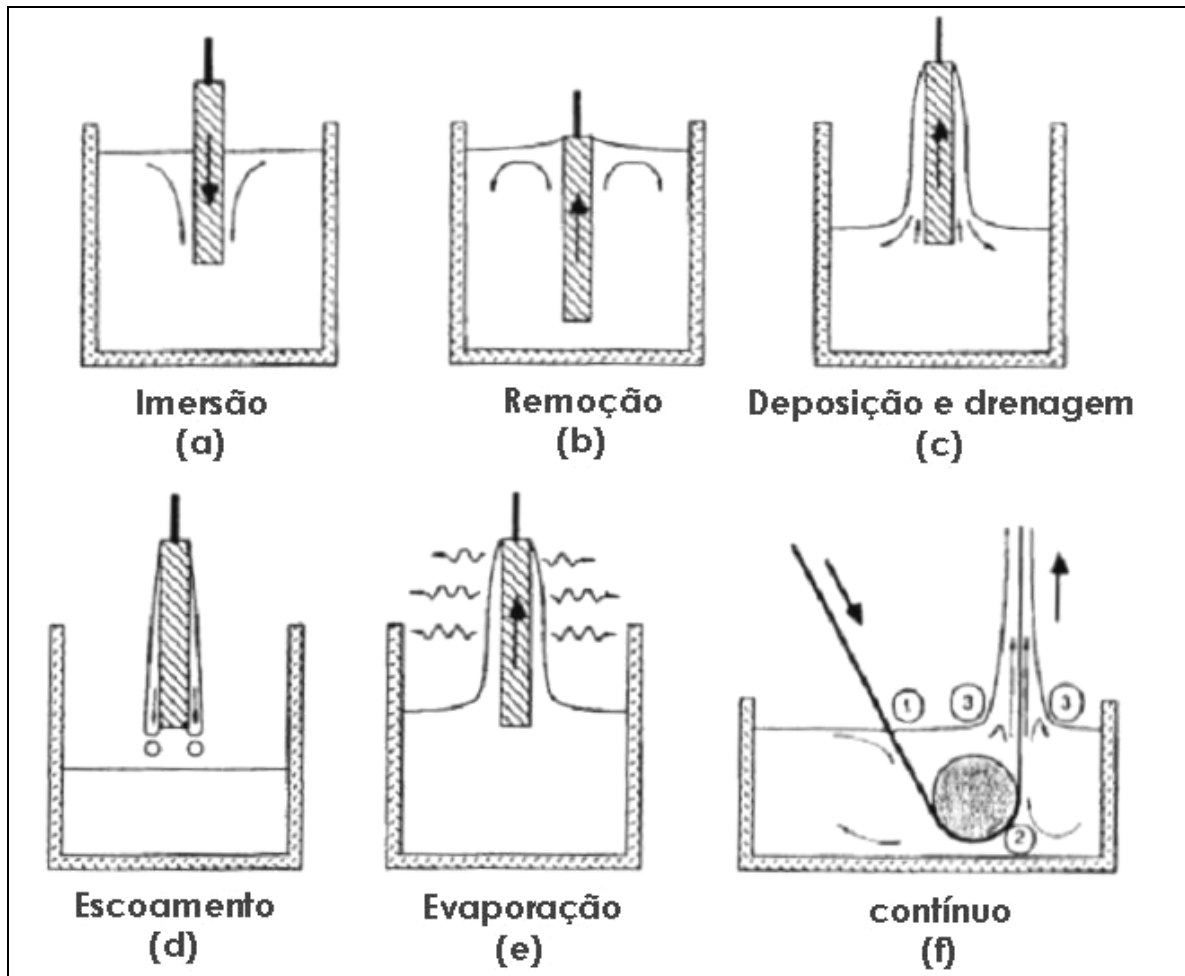


Figura 3.3. Esquematização geral dos estágios do processo de revestimento por *dip coating* em bateladas (a, b, c, d & e) e contínuo (f). (Adaptado de Brinker e Scherer<sup>42</sup>).

O substrato em movimento (entrada e saída do banho líquido) arrasta o líquido e o movimento fluidodinâmico carrega parte do líquido até a região 3 (indicada na Figura 3.3f), onde ocorre uma divisão em duas frentes de fluxo. A camada interna tem um movimento ascendente, enquanto que a camada externa apresenta um movimento descendente que retorna ao banho de revestimento. A Figura 3.4 descreve esse fluxo e o ponto S determina o ponto onde ocorre a diferenciação dos fluxos ascendente e descendente. A espessura do filme depositado está relacionada com o comportamento fluidodinâmico do fluxo que divide o movimento do líquido. Com a evaporação e escoamento do solvente, o filme arrastado adquire o formato do substrato em uma linha bem definida.

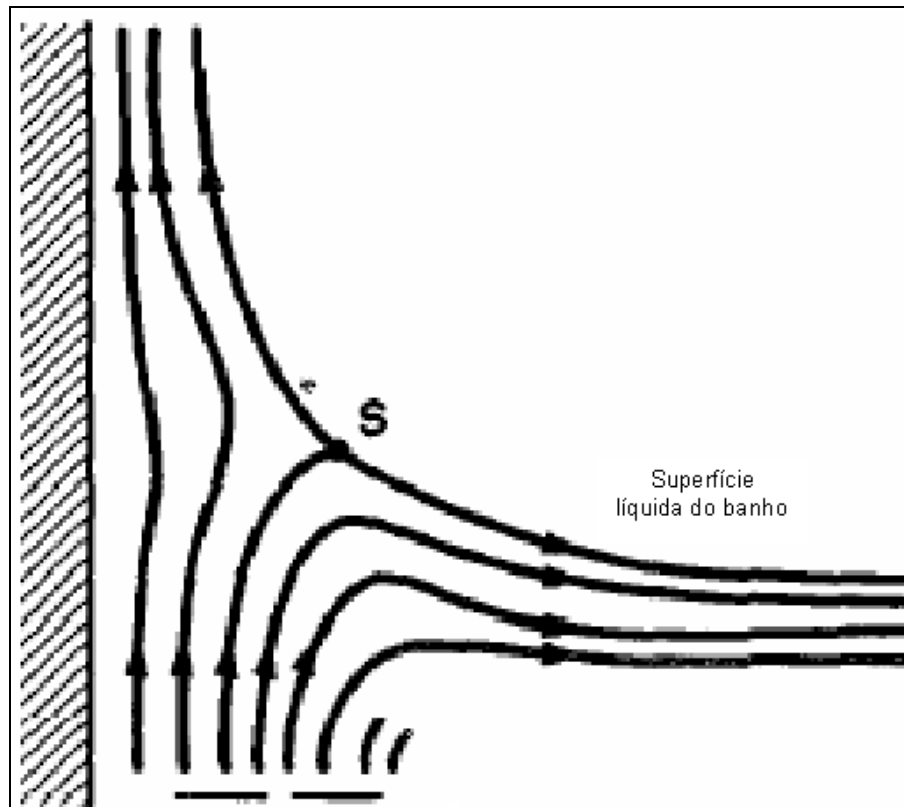


Figura 3.4. Detalhe do comportamento do fluxo do banho de revestimento na região 3 da Figura 3.3f. (Adaptado de Brinker e Scherer<sup>42</sup>).

Acima do ponto de estagnação S, onde o fluxo ascendente é balanceado pelo fluxo descendente e pela evaporação do solvente, a posição e espessura do filme formado permanecem constantes em relação à superfície do banho de revestimento.

A competição entre seis forças na região de deposição do filme governa a espessura do revestimento e a posição do fluxo hidrodinâmico: (a) arraste viscoso ascendente sobre o líquido pelo movimento do substrato; (b) força gravitacional; (c) força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco curvo; (d) força inercial da camada limite líquida proveniente da região de deposição; (e) gradiente de tensão superficial, e (f) pressão de junção ou disjunção (importante para filmes com espessura menor que  $1\ \mu\text{m}$ )<sup>43-44</sup>.

A Figura 3.5 representa esquematicamente o estado estacionário da deposição e formação de um revestimento pela técnica de *dip coating*. As soluções ou suspensões de revestimento se concentram na superfície do substrato graças ao escoamento gravitacional acompanhado por uma intensa evaporação do solvente e colapso do filme formado. Inicialmente, ocorre o arraste do banho, o qual é diretamente relacionado a sua viscosidade. Posteriormente, ocorre a agregação,

gelificação e concentração da solução graças ao escoamento gravitacional e à evaporação do solvente. Por fim, ocorre o colapso do filme e formação de um revestimento com espessura constante.

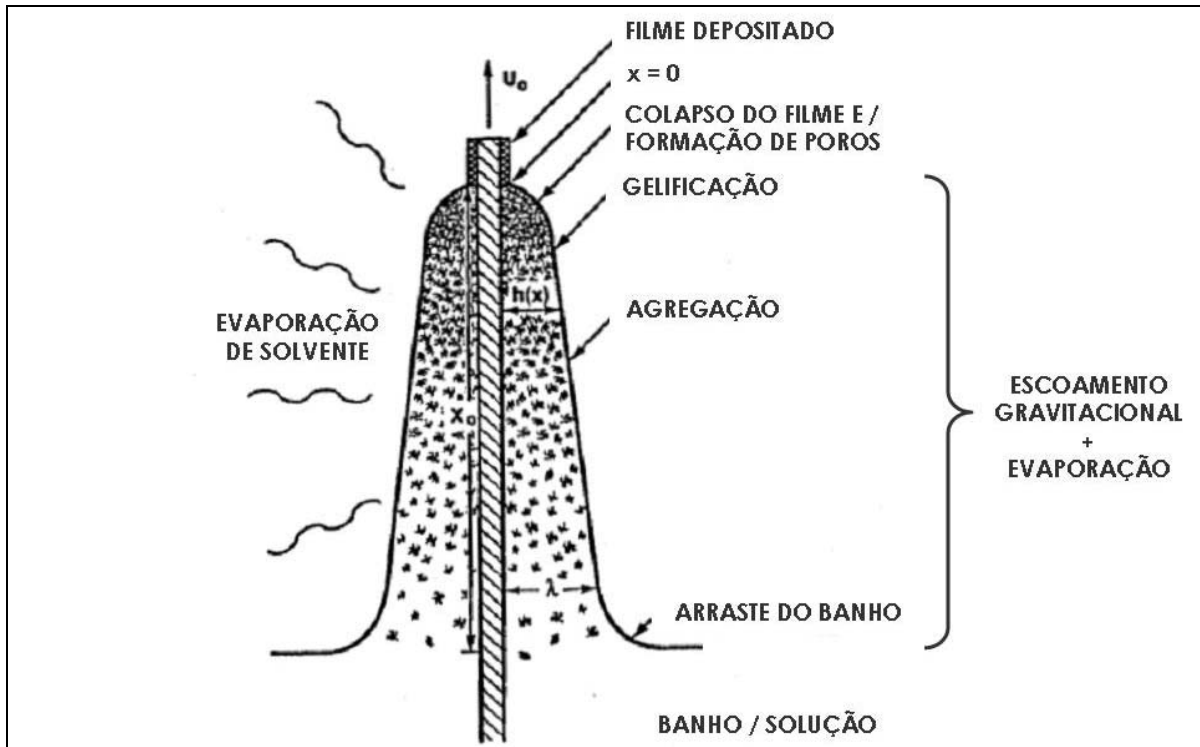


Figura 3.5. Esquematização do estado estacionário do processo de *dip coating*, mostrando a seqüência de etapas envolvidas no desenvolvimento estrutural do revestimento. Adaptado de Brinker *et al.* <sup>44</sup>.

Quando a viscosidade ( $\eta$ ) de um líquido e a velocidade de remoção ( $U_0$ ) de um substrato são suficientemente grandes para diminuir a curvatura do menisco, a espessura ( $h$ ) de um filme depositado é a espessura que equilibra a viscosidade de arraste ( $\propto \eta U_0/h$ ) e a força gravitacional ( $\rho gh$ ) de acordo com a Equação 3.1 <sup>41, 43</sup>.

$$h = c_1(\eta U_0/\rho g)^{1/2} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

onde a constante de proporcionalidade  $c_1$  é aproximadamente 0,8 para líquidos Newtonianos Erro! Indicador não definido.. No entanto, quando a velocidade de remoção do substrato e a viscosidade do líquido não são grandes o suficiente, o balanço é modulado pela razão da viscosidade de arraste e a tensão superficial líquido-vapor

( $\gamma_{LV}$ ) de acordo com a seguinte relação estabelecida por Landau e Levich <sup>21</sup>, mostrado na Equação 3.2.

$$\lambda = 0.94 \frac{(\eta \cdot U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $\lambda$  é a espessura do revestimento,  $\eta$  a viscosidade da solução,  $U_0$  a velocidade de movimentação do substrato no banho,  $\gamma_{LV}$  a tensão superficial do líquido-vapor,  $\rho$  a densidade da solução e  $g$  a aceleração gravitacional.

## 3.2 Das matérias primas

### 3.2.1 Alumina

A alumina, ou óxido de alumínio, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) provém da bauxita que é um mineral de ocorrência natural, composto basicamente por hidróxidos de alumínio e uma mistura de sílica, óxido de ferro, dióxido de titânio, silicato de alumínio e outras impurezas em quantidades menores. A alumina é obtida através do processo Bayer que consiste essencialmente em aquecer a matéria-prima em solução de hidróxido de sódio, ou soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ), para dissolver o alumínio. Logo após, ocorre a separação de óxido de ferro II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança do pH através da passagem de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) pela solução. Em seguida, o hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formado é aquecido a  $1200^\circ\text{C}$  para a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>45</sup>.

A estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina, conhecida como *coríndon*, é a única fase termodinamicamente estável da alumina em todas as temperaturas. Ela apresenta uma estrutura cristalina hexagonal. As outras fases são transientes e aparecem em temperaturas relativamente baixas durante a calcinação e a conversão de hidróxidos de alumínio e outras fases amorfas de materiais precursores <sup>46</sup>.

O óxido de alumínio é muito utilizado na indústria cerâmica, principalmente na área técnica, por apresentar elevado ponto de fusão, sendo preferencialmente usada em situações onde se exige uma elevada temperatura e elevada dureza. Por esta

característica, a alumina é empregada rotineiramente como material refratário e em sistemas de moagem.

Por ser um material, quimicamente de elevada inércia, a alumina é utilizada também na área biomédica como um aditivo, para reforçar a estrutura formada por fosfato de cálcio, principal constituinte do osso humano.

Entre as principais características que este material possui, pode-se citar <sup>46-47</sup>:

- Dureza, resistência ao desgaste;
- Excelentes propriedades dielétricas;
- Forte resistência a ataques ácidos e álcalis em elevadas temperaturas;
- Excelente conformabilidade em diferentes tamanhos e formas;
- Elevada resistência mecânica em compressão;
- Resistência à corrosão (inclusive em altas temperaturas).

Já as aplicações típicas da alumina incluem:

- Materiais refratários e isolantes de alta temperatura e eletricidade;
- Materiais resistentes ao desgaste;
- Isolantes de alta voltagem;
- Anéis de vedação;
- Guia fios e arames;
- Proteção balística;
- Sensores termométricos;
- Cadinhos e porta-amostra de laboratório;
- Meios de moagem.

Além dessas aplicações, o desenvolvimento e a produção de filmes de alumina como revestimentos para aplicações elétricas, óticas e de resistência ao desgaste vêm crescendo consideravelmente nas últimas décadas <sup>47-48</sup>. Muitas técnicas são aplicadas para se preparar tais revestimentos, incluindo deposição física de vapores (PVD), deposição química de vapores (CVD), métodos de aspersão térmica e sol-gel <sup>49-51</sup>. Entre esses, o método de sol-gel é uma alternativa promissora para a obtenção de filmes muito homogêneos <sup>52-53</sup>, que podem ser formados em temperaturas relativamente baixas <sup>54</sup>. Esta técnica de sol-gel se fundamenta na construção de um filme sobre um substrato usando os princípios da

técnica do *dip coating*, e por isso muitas vezes se encontra na literatura a denominação de sol-gel *dip coating*<sup>48</sup>.

### 3.2.2 Poliuretano (PU)

Os PUs constituem uma classe de polímeros bastante ampla com diversas propriedades e aplicações na indústria automobilística, de construção civil, de móveis, têxtil e calçadista<sup>55-56</sup>. Os PUs podem ser encontrados na forma de espumas flexíveis ou rígidas, elastômeros, tintas e vernizes (revestimentos), fibras e adesivos. Ainda é possível encontrar alguns tipos de PUs biodegradáveis os quais têm sido estudados para a produção de diversos tipos de biomateriais e filmes biodegradáveis<sup>57-59</sup>.

Os PUs incluem materiais que incorporam o grupo carbamato  $-(\text{NHCOO})-$ , ou outros grupos funcionais, como ésteres, éteres, amidas e uréias. O nome poliuretano deriva do etil carbamato conhecido como uretano. Os PUs são normalmente produzidos pela reação de polimerização por condensação de um isocianato polifuncional com um macroglicol, genericamente chamado polioliol, ou por outros reagentes contendo dois ou mais grupos reativos com o isocianato. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres com terminação álcool ou a combinação de ambos. Há dois tipos de PUs nomeados de acordo com o polioliol usado na sua síntese, dessa forma, se o polioliol usado para fabricação do PU for um poliéster o produto final será denominado poliéster-uretano e se o polioliol usado for um poliéter será denominado polieter-uretano<sup>60</sup>. A Figura 3.6 ilustra esquematicamente o processo de formação de um poliuretano.

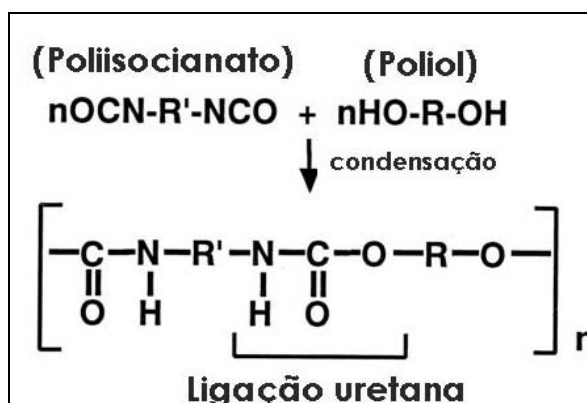


Figura 3.6. Esquema de formação de um poliuretano (Adaptado de<sup>61</sup>).

Os PUs podem ser formados por um grande número de combinações de isocianatos e poliois. Normalmente, estes materiais exibem excelente resistência mecânica e alongamento na ruptura, boa resistência ao ozônio e ótima resistência à abrasão. A combinação de dureza e elasticidade, não obtível com outros sistemas, é possível com alguns PUs variando de uma dureza de 15-30 Shore A (rolos de impressão, compostos enlatados) até 60-90 Shore A (para a maioria das aplicações industriais e mecânicas). Também são bastante resistentes à ação de diferentes compostos químicos tais como solventes alifáticos, álcoois, éteres, alguns combustíveis e óleos, e são normalmente atacados por água quente, solventes polares e ácidos e bases concentradas <sup>62</sup>.

Com o desenvolvimento de poliois de baixo custo, revestimentos à base de PUs abriram as portas para aplicações automotivas. Novas técnicas de processamento assim como formulações apropriadas possibilitaram à indústria de revestimentos um franco crescimento. Atualmente, revestimentos de PUs podem ser encontrados sobre diversos tipos de materiais para melhorar sua aparência e durabilidade. Nos automóveis, por exemplo, estes revestimentos garantem uma aparência brilhosa da parte externa, melhoram a preservação das cores, aumentam a resistência a riscos e à corrosão.

Diferentes tipos de revestimentos à base de PUs também são usados na construção civil. Pisos, estruturas metálicas como treliças e estruturas de concreto são revestidas com tintas à base de PUs tornando tais materiais mais duráveis contra a degradação ambiental natural e assim, reduzindo seus custos de manutenção. O amplo campo de aplicações de revestimentos de PUs se deve à versatilidade na seleção das estruturas monoméricas a partir de uma enorme lista de macrodióis <sup>61</sup>.

As resinas de PUs podem se apresentar em base aquosa. A importância destas dispersões aquosas vem crescendo consideravelmente dentro da indústria de revestimentos, motivada principalmente, por considerações ambientais, tendo encontrado aceitação em aplicações tais como, revestimento de tecidos e não-tecidos, acabamento de couros, adesivos em geral e encimagem de fibras de vidro <sup>63</sup>.

Dispersões aquosas de PU são sistemas coloidais binários nos quais partículas de um tipo de PU estão dispersas em um meio contínuo, no caso, água. O

tamanho da partícula pode variar, aproximadamente, de 0,1 a 1 µm e este tamanho médio de partícula pode estar relacionado com a estabilidade a sedimentações<sup>63</sup>.

As dispersões aquosas de PU foram introduzidas no mercado no final dos anos 60 e desde então essa classe de PU tem desfrutado de considerável interesse, documentado em mais de 1000 patentes nos Estados Unidos assim como em diversos artigos científicos. Hoje em dia é possível encontrar uma extensa gama de dispersões aquosas baseadas em PUs com inúmeras aplicações de mercado<sup>64</sup>.

### **3.2.3 Fibras de poliamida**

#### **3.2.3.1 Histórico**

O desenvolvimento de fibras de poliamida surgiu de uma maneira interessante na história das fibras sintéticas. *Nylon*, o primeiro e mais conhecido nome comercial para as fibras de poliamida, foi comercializado para produção de meias femininas por *E. I. du Pont de Nemours & Company* em 1938. O imediato sucesso do *nylon* fez um negócio caseiro ser conhecido mundialmente e ter um período de 50 anos de grandes lucros. O sucesso desta fibra sintética conduziu à comercialização de outras fibras sintéticas tais como poliésteres, poliacrilonitrilas e fibras de poliolefinas, assim como, fibras inorgânicas de carbono e boro. Esse intenso desenvolvimento foi fundamentado e ocorreu graças ao progresso da química dos polímeros e das fibras assim como o avanço na ciência dos materiais<sup>64</sup>.

#### **3.2.3.2 Principais Características**

Poliâmidas alifáticas são macromoléculas cuja estrutura unitária ou elementar é, caracteristicamente, interligada por uma ligação amida (-NHCO-). A natureza da estrutura elementar constitui a base para classificação dos tipos de poliâmidas as quais derivam, predominantemente, de monômeros alifáticos sendo agrupados dentro de uma genérica classe de *nylons*. Por outro lado, as poliâmidas aromáticas nas quais, ao menos, 85% das ligações amida estão diretamente ligadas a estruturas aromáticas, são designadas aramidas.

A Comissão Federal do Comércio dos Estados Unidos (*The U.S. Federal Trade Commission*) define que fibras de *nylon* são fibras manufaturadas em que a substância formadora da estrutura fibrosa é uma longa cadeia sintética de poliamida



na qual menos de 85% das ligações amina estão diretamente interligadas a dois grupamentos alifáticos <sup>64</sup>.

Embora muitas reações para formação de poliamidas sejam possíveis, comercialmente dois processos são amplamente usados para produção de *nylons*: (i) policondensação de monômeros bifuncionais utilizando tanto aminoácidos ou pares de ácidos carboxílicos estequiométricos e diaminas, (ii) polimerização por abertura de anéis de lactamas. As poliamidas formadas a partir de diácidos e diaminas são geralmente denominadas com formato tipo *AABB* enquanto que as poliamidas derivadas de aminoácidos ou lactamas são denominadas com formato *AB* <sup>64-65</sup>.

De acordo com Wiebeck *et al.* <sup>65</sup>, as poliamidas alifáticas são homopolímeros formados por segmentos lineares unidos por pontes de amida formando cadeias de massa molar numérica média ( $M_n$ ) entre 11.000 e 40.000 g.mol<sup>-1</sup>. São termoplásticos semi-cristalinos facilmente processáveis, com alta resistência térmica, mecânica e química, contendo grupos amida polares espaçados regularmente que, por isso, cristalizam com alta atração inter-molecular. Essas cadeias poliméricas também possuem segmentos alifáticos que levam a uma certa flexibilidade na região amorfa. Deste modo, a combinação da alta atração entre as cadeias nas fases cristalinas e a flexibilidade na fase amorfa tornam esses polímeros tenazes quando estão acima de suas temperaturas de transição vítrea.

As poliamidas alifáticas de cadeias lineares normalmente são identificadas como *nylon X,Y* ou *nylon Z*, onde *X*, *Y* e *Z* significam o número de átomos de carbono na respectiva unidade monomérica. O par *X,Y* refere-se a *nylons* com constituição do tipo *AABB*, em que o primeiro número (*X*) é igual ao número de átomos de carbono na diamina originária e o segundo número (*Y*) representa o número de átomos de carbono no correspondente diácido formador. O número (*Z*) refere-se aos *nylons* com constituição do tipo *AB* e similarmente este número representa a quantidade de átomos de carbono do aminoácido formador. A Tabela 3.1 ilustra uma série de exemplos de composições de poliamidas <sup>66-67</sup>.

Tabela 3.1. Diferentes tipos de poliamidas. (Adaptado de <sup>64</sup>).

Denominação	Composição da unidade monomérica
Nylon-6,10	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-]$
Nylon-6	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]$
Nylon-11	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-]$
Nylon-6,T	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{OCO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OCO}-]$
mXD,6,6	$[-\text{NH}-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3)-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]$
Nylon-6,6-6,10 (60:40)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\{-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\}_{60} / \{-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\}_{40}-]$

### 3.3 Desgaste abrasivo de fibras e tecidos

#### 3.3.1 Generalidades

A resistência ao desgaste abrasivo de fibras poliméricas é uma propriedade fundamental em diversas aplicações de superfícies têxteis onde é importante obter fibras com excelentes propriedades tribológicas <sup>68</sup>. Embora fibras de poliamida ofereçam propriedades tribológicas intrínsecas superiores se comparadas a outras fibras sintéticas ou a fibras naturais, novas exigências de uso requerem o desenvolvimento de novas gerações de fibras de alta *performance* <sup>69-70</sup>.

A abrasão pode ser definida como o desgaste externo de uma substância causada pela fricção ou atrito contra outro material. O dano abrasivo sobre tecidos pode ser causado por atrito ou fricção contra diferentes tipos de superfícies abrasivas, duras e rugosas, assim como, pelo contato com outros tecidos.

A falha ou colapso de um tecido durante uma experiência abrasiva causada por forças externas pode ser explicado por três mecanismos: (i) desgaste por fricção; (ii) corte superficial das fibras e (iii) arrancamento ou desfiamento das fibras.

O desgaste por fricção ocorre quando a superfície abrasiva é relativamente lisa, sendo dependente da carga aplicada ou presente na interface entre os dois materiais. O corte superficial das fibras ocorre quando projeções do material abrasivo são afiadas e as áreas de contato são pequenas em relação à superfície das fibras. O arrancamento ou desfiamento das fibras ocorre quando protuberâncias na superfície do abrasivo são grandes em relação ao diâmetro das fibras e a pressão do abrasivo sobre o tecido é elevada. Tal evento normalmente resulta na ruptura da fibra com o primeiro contato ou no deslizamento da fibra na trama que compõe o tecido.

O corte superficial das fibras e o arrancamento ou desfiamento das fibras podem também ser denominados como formas de desgaste abrasivo <sup>70</sup>.

### 3.3.2 Caracterização da resistência ao desgaste

Embora um ensaio único de abrasão que preveja a durabilidade de um tecido durante o seu uso seja desejado, não há um instrumento que simule todos os tipos de esforços abrasivos aos quais uma fibra ou um tecido são expostos <sup>71</sup>.

A taxa de abrasão causada em um teste de laboratório simula é sempre muito maior que a causada pelo uso real de um artigo de vestuário não permitindo um tempo para que a estrutura do tecido se recupere de um carregamento antes que outro seja aplicado.

Os instrumentos mais comuns para avaliação da resistência à abrasão de tecidos são: *Stoll*, *Schiefer* e *Martindale*. Basicamente estes ensaios de abrasão diferem no tipo de abrasivo usado, na intensidade da carga sobre a amostra contra o abrasivo, no grau de flexibilidade e curvatura que o tecido apresenta durante o ensaio e na uniformidade da tensão aplicada sobre a superfície do espécime testado. Por essas razões, os resultados obtidos em diferentes testes não devem ser diretamente correlacionados entre si.

Uma vez que um ensaio abrasivo tenha sido escolhido e aplicado sobre uma fibra ou um tecido, deve-se avaliar os efeitos causados por este processo. Para isto, vários critérios podem ser adotados:

- Avaliação visual de danos na fibra, como quebras, formação de cavidades, ranhuras ou arrancamento de camadas e mudanças na aparência superficial das fibras (e.g. mudança de coloração);
- Constatação de mudanças nas propriedades físicas das fibras, tais como massa, espessura, permeabilidade ao ar, tensão de ruptura e alongamento na ruptura, entre outros;
- Estudo por microscopia ótica ou por microscopia eletrônica de varredura para um melhor detalhamento de mudanças na superfície das fibras e dos tecidos.
- Avaliação do número de ciclos necessários para causar a ruptura de uma fibra;

- Estipulação do número de ciclos necessários para a deterioração de fibras e tecidos.

Entretanto, dentre os critérios adotados para avaliação da qualidade de tecidos ou fibras a correlação que prevalece num ensaio de abrasão é o número de ciclos abrasivos necessários para causar a formação de cavidades, ranhuras, arrancamento de camadas, diminuição na tensão de ruptura e descontinuidade (ruptura) das fibras durante o ensaio <sup>71</sup>. A maneira mais utilizada para verificação, avaliação e validação de um material têxtil com relação à resistência à abrasão é a análise visual usando padrões pré-estabelecidos, caso a caso, como referências de qualidade.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

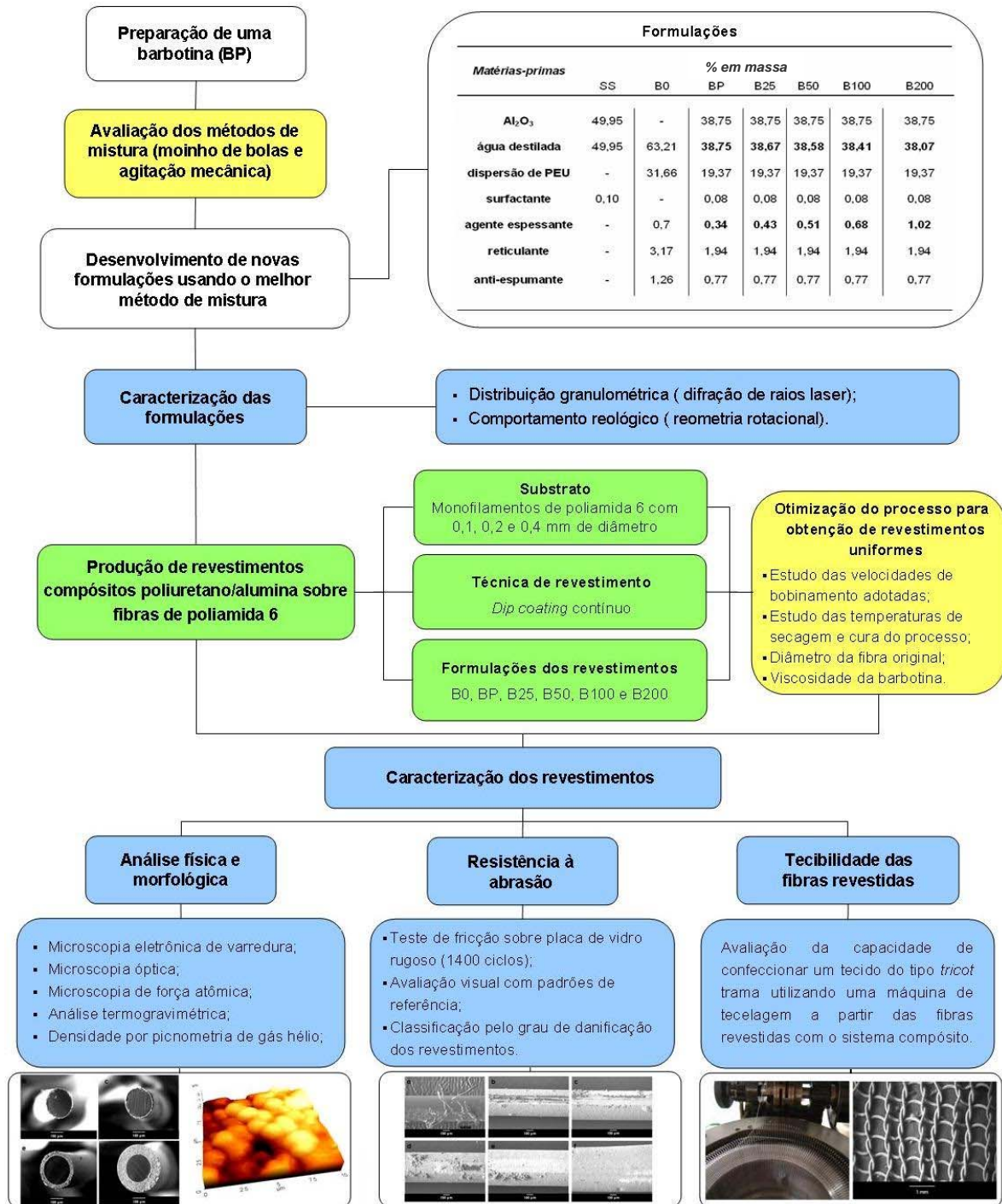


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

## 4.1 Materiais

Como substrato para deposição do revestimento compósito foram usadas fibras sintéticas monofilamentares de PA 6 com diâmetro de 0,1, 0,2 e 0,4 mm, todas produzidas pela Nexis Fibers<sup>TM</sup>.

Como sistema de revestimento foram preparadas suspensões baseadas em uma dispersão aquosa de PU e partículas de alumina formando uma barbotina usada como banho de imersão para recobrimento das fibras sintéticas de PA 6 pelo processo de *dip coating*. As barbotinas foram preparadas com água destilada, alumina (tamanho médio de partícula de 2,2 µm) da Sumitomo Chemical Co., citrato de amônio 99% como surfactante aniônico<sup>72-73</sup> e, como agente espessante e estabilizante das suspensões foi usada carboximetilcelulose (CMC), ambos fornecidos pela FLUKA. Como matriz polimérica e ligante foi usada uma dispersão aquosa de PU, a partir de um poliéster, e então denominada de poliéster-uretano (PEU) (Tubicoat PUS), além de melamina formaldeído (Tubicoat Fixierer HT) um agente reticulante que aumenta o número de ligações cruzadas e um agente anti-espumante (Tubicoat Entschäumer N), todos da marca BEZEMA.

Uma formulação previamente estabelecida por Reifler *et al.*<sup>74-76</sup> foi adotada como referencial, denominada barbotina padrão (BP). O efeito do aumento do teor de CMC na barbotina foi avaliado variando-se sua quantidade em 25, 50, 100 ou 200% em massa acima da quantidade utilizada na formulação original em detrimento da quantidade de água. As denominações B25, B50, B100 e B200 correspondem ao incremento de CMC nas barbotinas preparadas.

Para avaliar a influência que as partículas de alumina têm nas características da barbotina, foi preparada uma solução com todos os componentes da BP com exceção das partículas de alumina e do respectivo surfactante, denominada B0. Também foi preparada uma suspensão de alumina com surfactante, designada SS para comparar o comportamento reológico e a distribuição granulométrica frente à formulação BP e à dispersão aquosa de PEU. O teor em massa das matérias-primas usadas na formulação das barbotinas preparadas, assim como de uma solução B0 e da suspensão de alumina com surfactante, SS, é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Formulações estudadas (teor percentual em massa).

<i>Matérias-primas</i>	<i>% em massa</i>						
	SS	B0	BP	B25	B50	B100	B200
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	49,95	-	38,75	38,75	38,75	38,75	38,75
<b>água destilada</b>	49,95	63,21	<b>38,75</b>	<b>38,67</b>	<b>38,58</b>	<b>38,41</b>	<b>38,07</b>
<b>Dispersão de PEU</b>	-	31,66	19,37	19,37	19,37	19,37	19,37
<b>Surfactante</b>	0,10	-	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>CMC</b>	-	0,7	<b>0,34</b>	<b>0,43</b>	<b>0,51</b>	<b>0,68</b>	<b>1,02</b>
<b>Reticulante</b>	-	3,17	1,94	1,94	1,94	1,94	1,94
<b>anti-espumante</b>	-	1,26	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77

## 4.2 Metodologias

### 4.2.1 Preparação das barbotinas

Dois métodos de mistura foram empregados e comparados com a finalidade de aperfeiçoar o processo de produção das barbotinas. Em ambos, o agente espessante (CMC) foi primeiramente dissolvido em um béquer contendo aproximadamente 60% da água necessária, a 70°C, com agitação magnética constante. Após a dissolução do CMC em água, os demais componentes foram incorporados e acomodados dentro de recipientes (potes) de polietileno adequados para utilizar no processo de mistura. No primeiro método de mistura, foi utilizado um o moinho de bolas com esferas de zircônia ( $\varnothing = 5$  mm) como corpo moedor na proporção de 1 g de zircônia para cada 3,125 g de alumina presente na barbotina, por 2h. No segundo método, foi utilizada agitação mecânica com um agitador da marca CHEMCOL Labor-Mischer, modelo MSO-G operando com duas velocidades de mistura: 1000 rpm e 10000 rpm, durante 1 h (Figura 4.2).



Figura 4.2. Mistura dos constituintes da barbotina por agitação mecânica de alta velocidade.

#### 4.2.2 Caracterização das Barbotinas

As barbotinas foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de partícula, para verificar a homogeneidade das formulações preparadas, quanto ao comportamento reológico, já que este tem influência na espessura final do revestimento formado pela técnica do *dip coating*.

A viscosidade aparente das barbotinas produzidas foi avaliada com um reômetro rotacional da marca Paar Physica – USD 200, operando com taxas de cisalhamento de 1 a 1000 ( $s^{-1}$ ) com o *spindle* # 2 a 25°C. Para cada amostra, o ensaio foi repetido três vezes. A distribuição de tamanho de partícula das barbotinas foi analisada, também em triplicata, pela técnica de difração de raios laser, com o equipamento da Beckman Coulter, modelo LS 230.

#### 4.2.3 Equipamento para *dip coating* contínuo

Um equipamento para produção de fibras revestidas por *dip coating* contínuo foi especialmente desenvolvido, sendo ilustrado na Figura 4.3. Este equipamento é constituído por: sistema de roldanas para condução das fibras, bobina de



alimentação de fibras puras, bobina de recolhimento das fibras revestidas com controlador da velocidade, sistema de posicionamento do banho de revestimento, e dois fornos com controle termostático eletrônico. O primeiro forno (posição vertical) está situado logo após a saída do banho de barbotina por onde as fibras passam (Figura 4.4a), sendo responsável pela remoção do excesso de água do revestimento depositado. Em seguida, as fibras são dirigidas ao segundo forno (posição horizontal) passando três vezes consecutivas (Figura 4.4b) pelo seu interior para garantir um tempo de residência suficiente para promover a polimerização (cura) da matriz do revestimento.

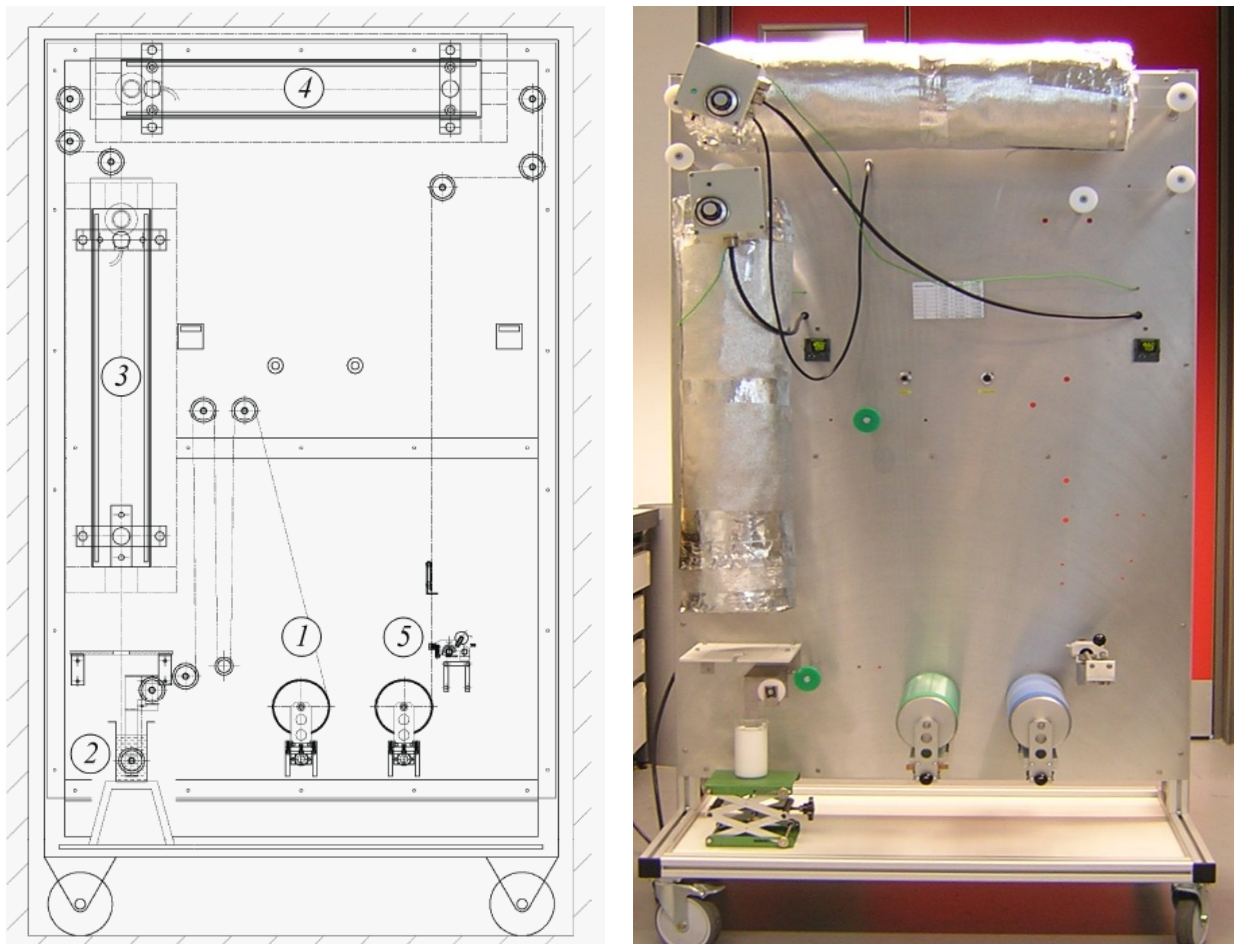


Figura 4.3. Equipamento para *dip coating* contínuo de fibras construído: (1) local da bobina com a fibra pura, (2) banho de revestimento, (3) forno de secagem, (4) forno de cura e (5) bobina de recolhimento. Largura total: 100 cm; altura total: 180 cm.

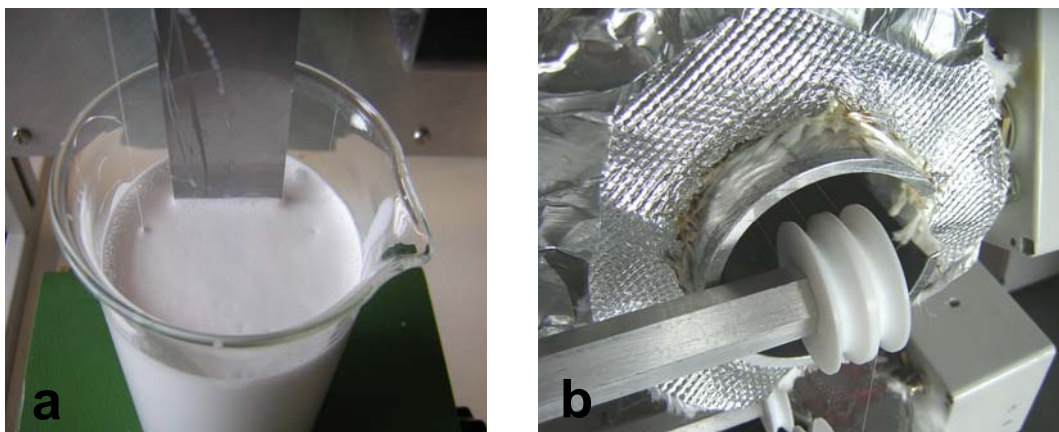


Figura 4.4. Detalhamento da entrada e saída das fibras por meio à barbotina de revestimento (a) e entrada do forno de cura por onde as fibras são conduzidas três vezes (b).

A Tabela 4.2 mostra o conjunto de velocidades usadas, nove ao total, de acordo com a numeração do dispositivo do equipamento de *dip coating* contínuo.

Tabela 4.2. Conjunto de velocidades usadas no equipamento de *dip coating* contínuo.

Numeração do equipamento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Velocidade (m/min)	0,20	0,38	0,56	0,76	0,97	1,20	1,44	1,66	1,90

A temperatura dos fornos de secagem e cura foi controlada e duas condições de temperatura foram estabelecidas e testadas durante o processo (Tabela 4.3) com a finalidade de se obter um revestimento uniforme e explorar o potencial do equipamento na otimização da produção de fibras revestidas por *dip coating*.

Tabela 4.3. Condições de temperatura usadas nos fornos de secagem e cura do equipamento de *dip coating* contínuo.

Configuração	Temperatura de secagem (°C)	Temperatura de cura (°C)
1	120	170
2	140	175

Todas as fibras utilizadas foram previamente limpas com acetona de pureza analítica, visando remover qualquer sujidade oriunda do processo de produção das fibras. O procedimento de limpeza foi realizado no próprio equipamento para *dip coating* contínuo, porém, o banho de revestimento foi substituído por um banho de acetona e as fibras foram conduzidas na menor velocidade de bobinamento possível, isto é, 0,20 m/min (Figura 4.5a). Neste procedimento, tanto o forno de secagem quanto o de cura permaneceram desligados, visto que o solvente evaporara facilmente à temperatura ambiente. As fibras limpas foram armazenadas em bobinas e estas guardadas em sacos plásticos vedados para preservar o estado de limpeza até o uso. As bobinas utilizadas em todos os processos de recobrimento foram iguais (Figura 4.5b), de mesmo diâmetro, para se evitar variações de velocidade linear.

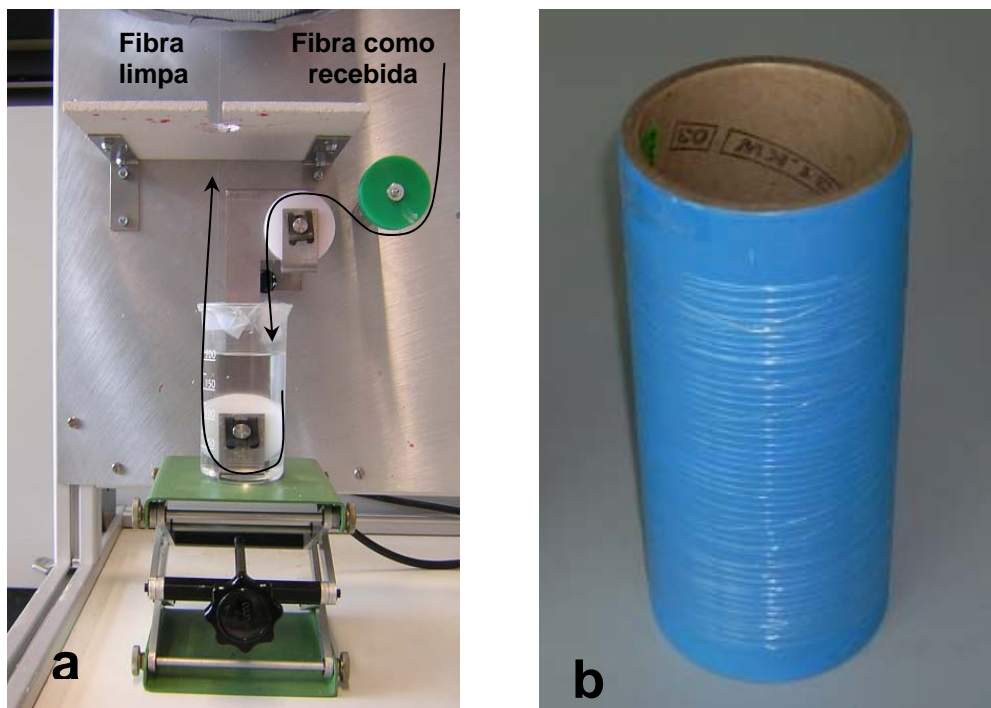


Figura 4.5. Procedimento de limpeza das fibras de PA 6 com acetona de pureza analítica no equipamento de *dip coating* contínuo (a). Tipo de bobina utilizada para armazenamento das fibras de PA 6 (b).

## 4.2.4 Caracterização dos revestimentos

### 4.2.4.1 Espessura e Morfologia

Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à espessura em um microscópio óptico da marca LEICA, modelo Wild M3Z Kombistereio com um micrômetro digital da Mitutoyo acoplado (Figura 4.6), como média de 6 medidas. Este procedimento foi denominado “Método 1”. A espessura do revestimento também foi mensurada a partir de micrografias obtidas por MEV com o auxílio de um *software* de análise gráfico (*Image Access*) para comparação (1 medida), este procedimento foi denominado “Método 2”.

Foi medido o diâmetro das fibras iniciais e das fibras revestidas e pela diferença de diâmetros se inferiu a espessura do revestimento. Foram analisados aproximadamente 5 m de cada fibra revestida, fazendo-se 6 medidas ao longo de cada amostra. Este procedimento também serviu para avaliar a uniformidade do revestimento.



Figura 4.6. Microscópio óptico e micrômetro digital acoplado.

Um microscópio eletrônico de varredura da AMRAY, modelo 3200C, operando no modo ECO-SEM e com baixo vácuo (150 mTorr) foi empregado para avaliar a morfologia superficial das fibras, tanto da secção longitudinal, como da transversal, com o auxílio de porta-amostra apropriado.

Como um estudo complementar da superfície formada, foi utilizado um microscópio de força atômica Nanosurf easyScan 2 (AFM) operando no modo estático, para revelar a topografia das fibras pura e revestida.

#### **4.2.4.2 Análise térmica**

Análises térmicas foram realizadas para investigar as características da decomposição da dispersão aquosa de PEU, da barbotina B50 e de revestimentos obtidos a partir da barbotina B50 e da solução B0, colocando-os em uma placa de vidro e submetendo-as a um tratamento térmico em forno elétrico para simular as condições de temperatura que o revestimento sofreria no equipamento de *dip coating* contínuo. Foi escolhida a configuração 1 (Tabela 4.3), ou seja, temperatura de secagem de 120°C e temperatura de cura de 170°C.

Foi adotada a técnica de análise termogravimétrica (ATG) usando o equipamento TGA-System da Mettler-Toledo, com controlador TA 4000, módulo TG50 e balança M3. As condições usadas para estas análises foram atmosfera de N<sub>2</sub>, aquecimento de 25 a 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e aquecimento de 150 a 650°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. Foi também realizada análise em atmosfera de O<sub>2</sub>, a fim de promover a oxidação da amostra remanescente com aquecimento de 650 a 850°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. A pressão dos gases no equipamento foi mantido em 200 mmHg.

#### **4.2.4.3 Densidade**

A densidade dos revestimentos formados sobre a placa de vidro a partir das composições B0 e B50 e do pó de alumina foram analisadas por picnometria de gás hélio com um picnômetro da MicroMeritics modelo AccuPyc 1330.

#### **4.2.4.4 Resistência ao desgaste**

Para caracterizar a resistência ao desgaste dos revestimentos obtidos foi utilizado um equipamento que estuda a fricção entre tecidos e a pele humana. Neste equipamento, a contraparte fica oscilando horizontalmente sob o porta-amostras e a amplitude, número de ciclos, frequência e aceleração de deslizamento, além da carga aplicada, são programáveis.

A Figura 4.7 ilustra o equipamento para testes de fricção e a Figura 4.8 mostra em detalhes uma amostra sendo ensaiada.

Um porta-amostras foi especialmente adaptado para fixar 4 fibras simultaneamente. Como agente abrasivo ou contraparte foi usado uma placa de vidro com rugosidade média ( $R_a$ ) de 12,57 mm da Fallander VITREX NIPPON, tipo GS2. A Figura 4.9a apresenta o porta-amostras com as fibras e a Figura 4.9b mostra a placa de vidro rugoso utilizada nos testes de fricção.

O equipamento utilizado para os testes de fricção foi programado de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4.4.



Figura 4.7. Equipamento utilizado para o ensaio de fricção sobre as fibras.

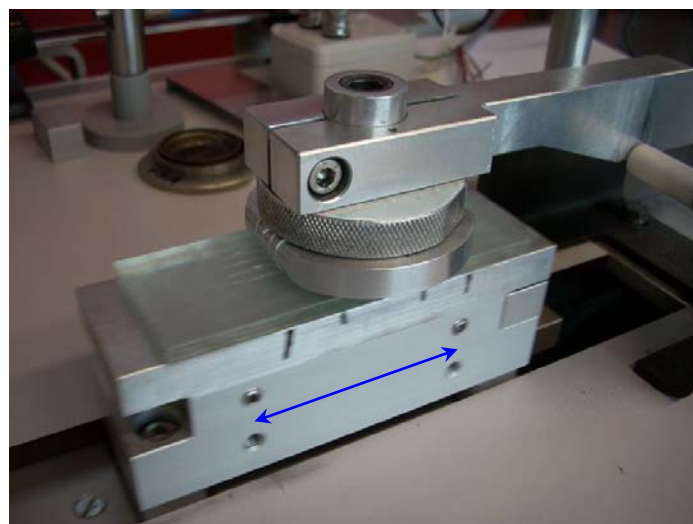


Figura 4.8. Detalhamento de um teste de fricção em andamento.

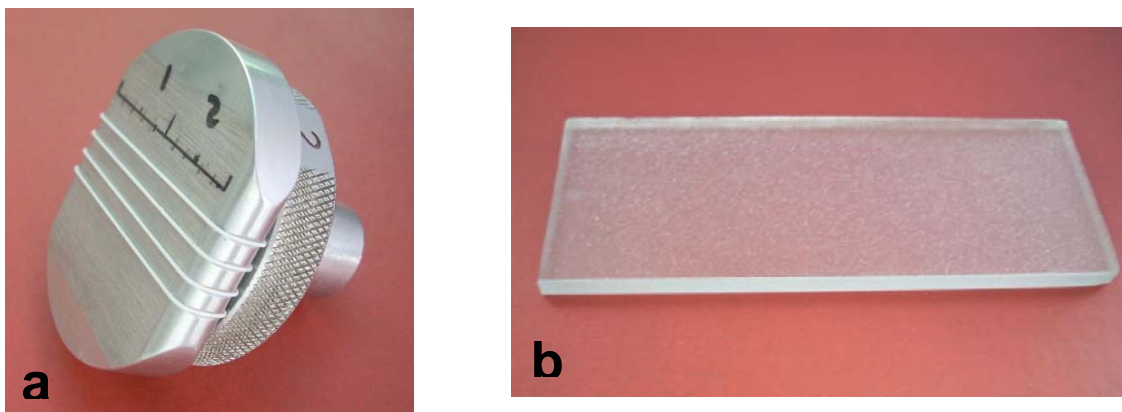


Figura 4.9. Detalhamento do porta-amostras utilizado para prender as fibras submetidas ao teste de fricção (a) e a placa de vidro utilizada como contraparte no teste de fricção.

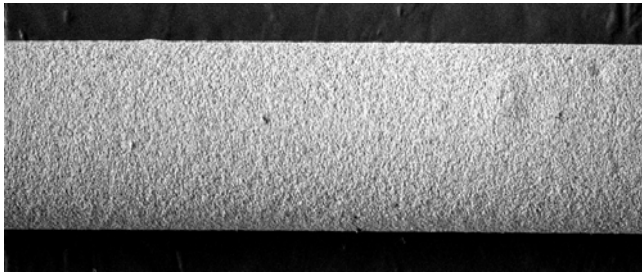
Tabela 4.4. Parâmetros utilizados no equipamento que realizou os testes de fricção das fibras sintéticas.

Carga vertical [N]	3
Numero de ciclos de deslizamento	1400
Frequência de deslizamento [Hz]	631
Aceleração de deslizamento [Hz/m.s]	8
Distância de deslizamento (amplitude) [mm]	20

A metodologia adotada para avaliação da resistência ao desgaste das fibras foi baseada na análise visual das amostras, logo após o teste de fricção, com auxílio de microscópio óptico da LEICA, modelo Wild 10, com aumento de 10x. Foram criados padrões de referência para classificar o nível de desgaste que ocorreu na superfície das fibras (Tabela 4.5.) e, assim, inferir sobre a resistência ao desgaste dos diferentes revestimentos produzidos.

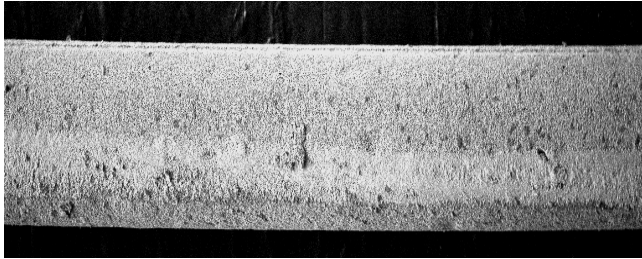
O uso deste tipo de classificação é comum nos setores de controle de qualidade das indústrias têxteis que testam o desgaste por fricção, de tecidos e fibras que compõem tecidos. Na metodologia adotada neste trabalho, o porta-amostras utilizado nos testes de fricção foi dividido em 10 partes iguais (Figura 4.10) para permitir estimar, pela análise visual, a porcentagem de regiões das fibras que não foram danificadas (tipo A) ou as que sofreram danificações dos tipos B, C, D ou E.

Tabela 4.5. Padrões de referência adotados para classificação dos resultados nos ensaio de fricção.



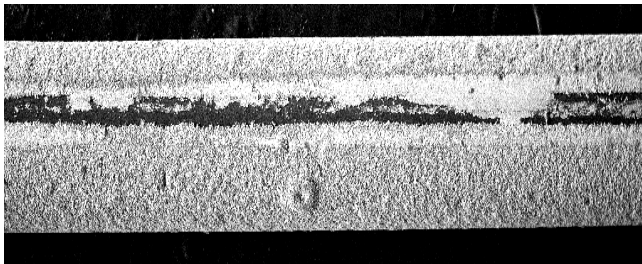
**A**

Não danificado



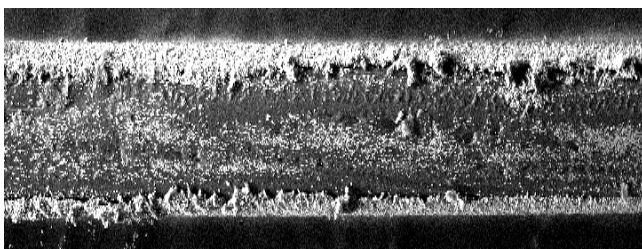
**B**

Pequeno trilho deixado pela fricção sobre o revestimento sem visualização da superfície original da fibra



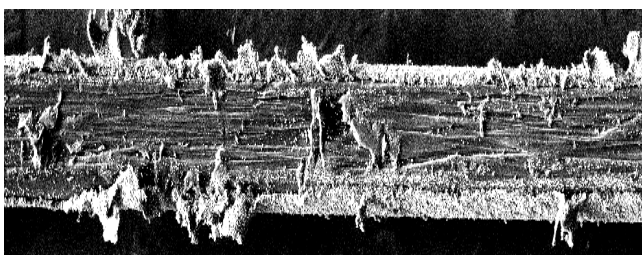
**C**

Discreta ranhura no revestimento expondo o substrato, porém sem dano à superfície da fibra



**D**

Ranhura acentuada no revestimento expondo e iniciando a deterioração do substrato



**E**

Dano total do revestimento e desfibrilamento da superfície da fibra





Figura 4.10. Porta-amostras e as respectivas marcações utilizadas para estimar as regiões danificadas ou não de cada fibra submetida ao teste de fricção

#### 4.2.4.5 Tecibilidade das fibras revestidas

A confecção de tecidos a partir das fibras revestidas foi realizada utilizando uma máquina de tecelagem para tecidos do tipo *tricot* trama da marca Velha Co. modelo H. Lucas apresentada na Figura 4.11a. Neste tipo de tear, é possível utilizar tanto monofilamentos quanto multifilamentos. A máquina possui um cilindro único com velocidade regulável para entrelaçamento das fibras formando uma malha tubular de acordo com a Figura 4.11b.

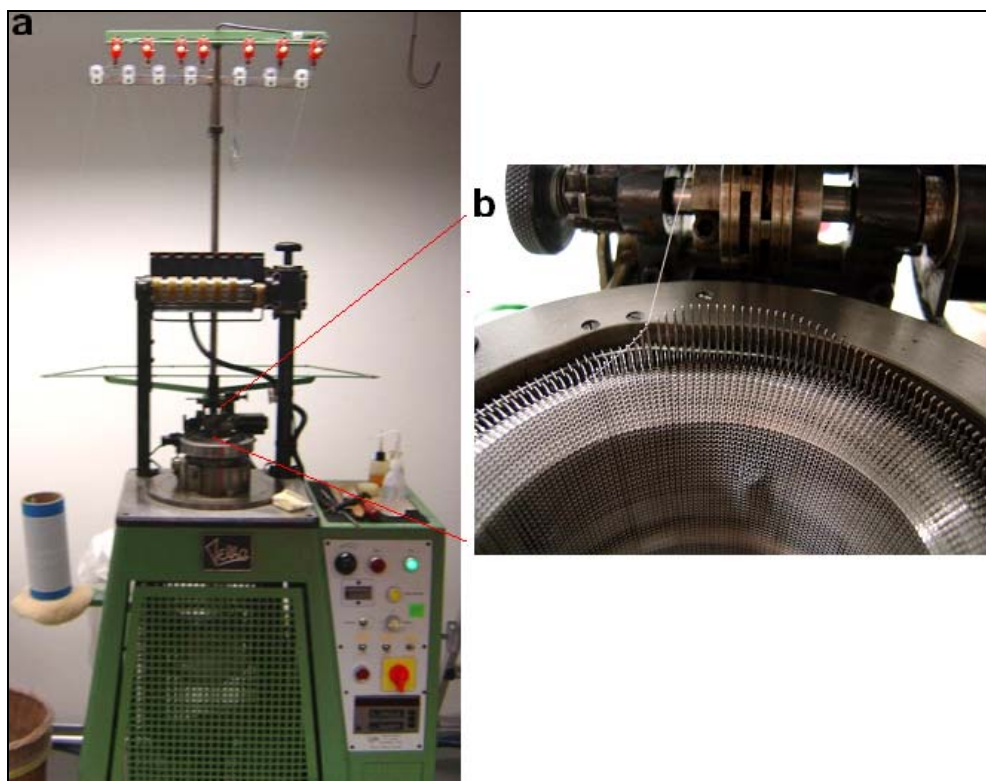


Figura 4.11. Equipamento de tecelagem usado para produção de um tecido (a) e detalhamento do cilindro entrelaçador das fibras em funcionamento (b).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Da preparação das barbotinas

Os três métodos de mistura utilizados foram comparados visando verificar a eficiência no processo de mistura e homogeneização das barbotinas. Para tal, a barbotina BP, apresentada na Tabela 4.1, foi preparada usando um moinho de bolas e uma agitação mecânica de baixa e alta rotação. A Figura 5.1, acompanhada da Tabela 5.1, apresentam a distribuição de tamanho de partícula para as barbotinas em função do método de cominuição.

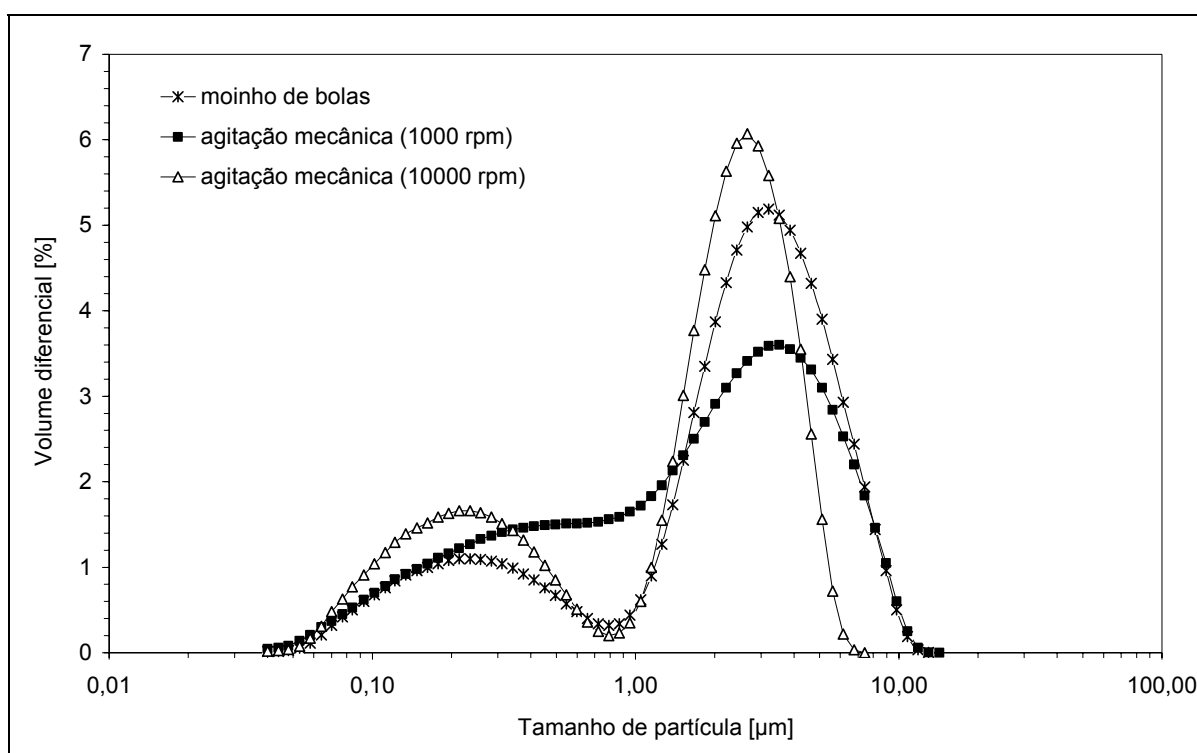


Figura 5.1. Distribuição de tamanho de partículas para as barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.

Tabela 5.1. Análise granulométrica das barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.

Método de mistura	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>médio</sub> (μm)
Moinho de bolas	0,213	2,788	6,935	1,920
Agitação mecânica (1000 rpm)	0,215	2,828	8,023	2,015
Agitação mecânica (10000 rpm)	0,163	2,067	4,057	2,065

A agitação mecânica de baixa velocidade (1000 rpm) não homogeneizou adequadamente a barbotina mostrando uma curva com uma tendência bimodal e

picos muito largos, indicando a presença de aglomerados. A mistura em moinho de bolas resultou em uma homogeneização mais eficiente, com a presença de uma curva bimodal bem definida, porém, mais larga que a curva da distribuição granulométrica da barbotina preparada com agitação mecânica de alta velocidade (10000 rpm). Esta última condição foi então adotada como padrão no preparo das novas composições de barbotinas.

O primeiro pico da distribuição do tipo bimodal das curvas da Figura 5.1, referente ao tamanho médio de aproximadamente  $0,20\ \mu\text{m}$  é, provavelmente, devido à presença de uma pequena fração de partículas menores de alumina, com tamanho médio de  $0,20\ \mu\text{m}$ , inseridas na matriz polimérica de PEU.

A viscosidade aparente das barbotinas também foi investigada e não variou significativamente com as condições de preparo. De fato, a Figura 5.2, que apresenta a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, mostra comportamento bastante similar nos valores de viscosidade para as diferentes amostras.

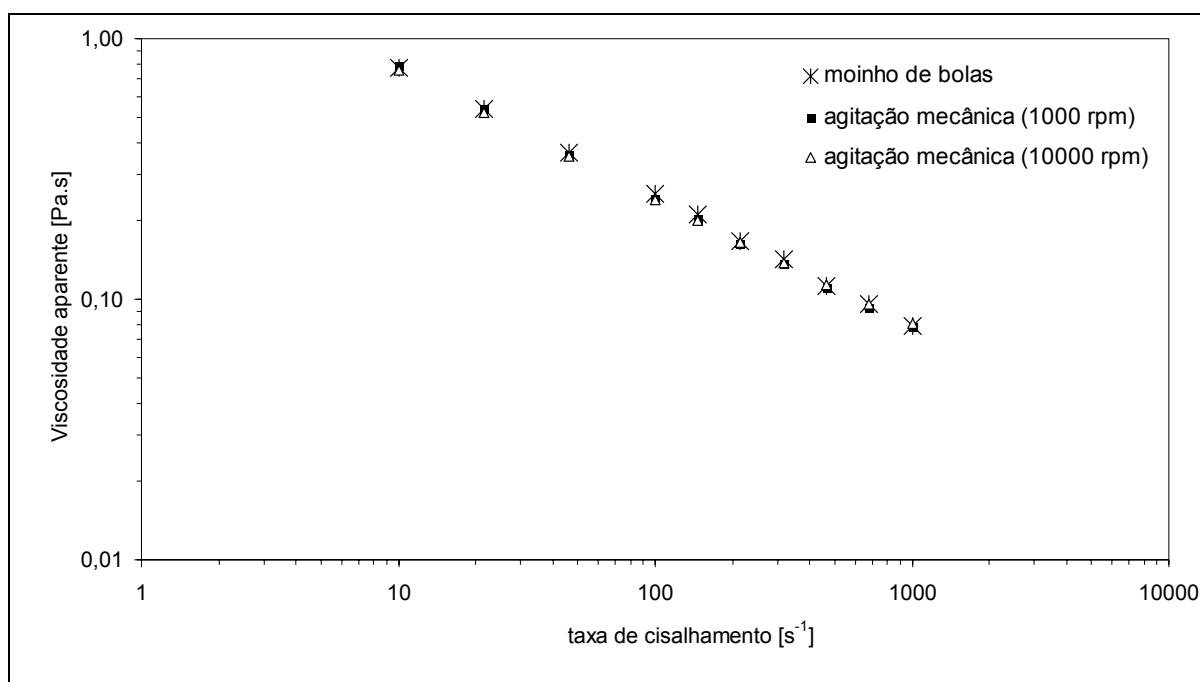


Figura 5.2. Viscosidade aparente das barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam, respectivamente, a distribuição do tamanho de partículas e a viscosidade aparente, comparando a barbotina B50 com a dispersão de PEU e a solução contendo apenas alumina e surfactante (SS), após agitação padrão. Os resultados permitem estimar que a distribuição de tamanho de

partículas da barbotina é influenciada preponderantemente pela suspensão SS, sendo pouco influenciada pela dispersão de PEU. De fato, a distribuição granulométrica da dispersão de PEU após agitação padrão apresenta um grande volume diferencial em torno dos 0,12  $\mu\text{m}$  que corresponde, provavelmente, aos agregados de pré-polímeros de PEU, os quais não são observados após a incorporação e a mistura na formação da barbotina onde o tamanho médio das partículas de alumina é mais significativo e representativo.

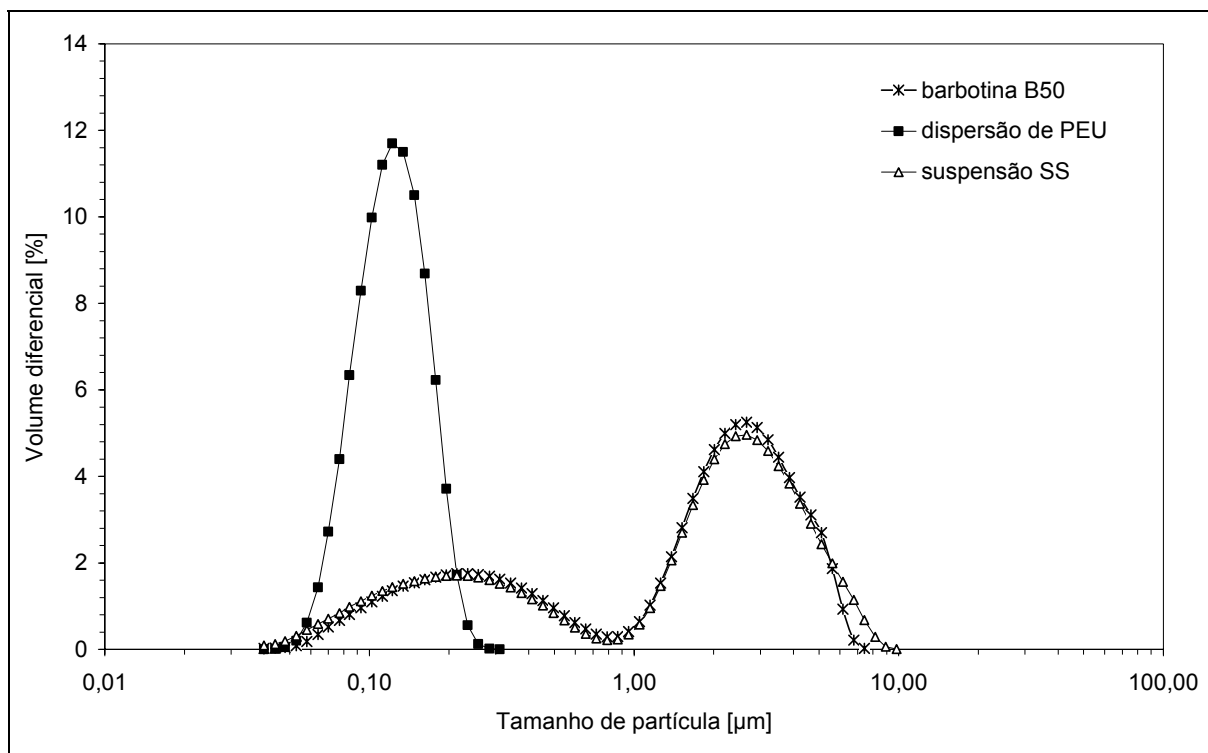


Figura 5.3. Distribuição de tamanho de partícula para a barbotina B50, a dispersão de PEU e a suspensão de alumina SS.

A suspensão SS mostra um segundo pico um pouco mais largo que o correspondente ao da barbotina, indicando que ocorre uma possível sedimentação e aglomeração do pó cerâmico na água. Na barbotina, a distribuição é ligeiramente mais estreita devido à presença da dispersão polimérica e do CMC que também atua como estabilizante das barbotinas minimizando a sedimentação e a aglomeração das partículas cerâmicas.

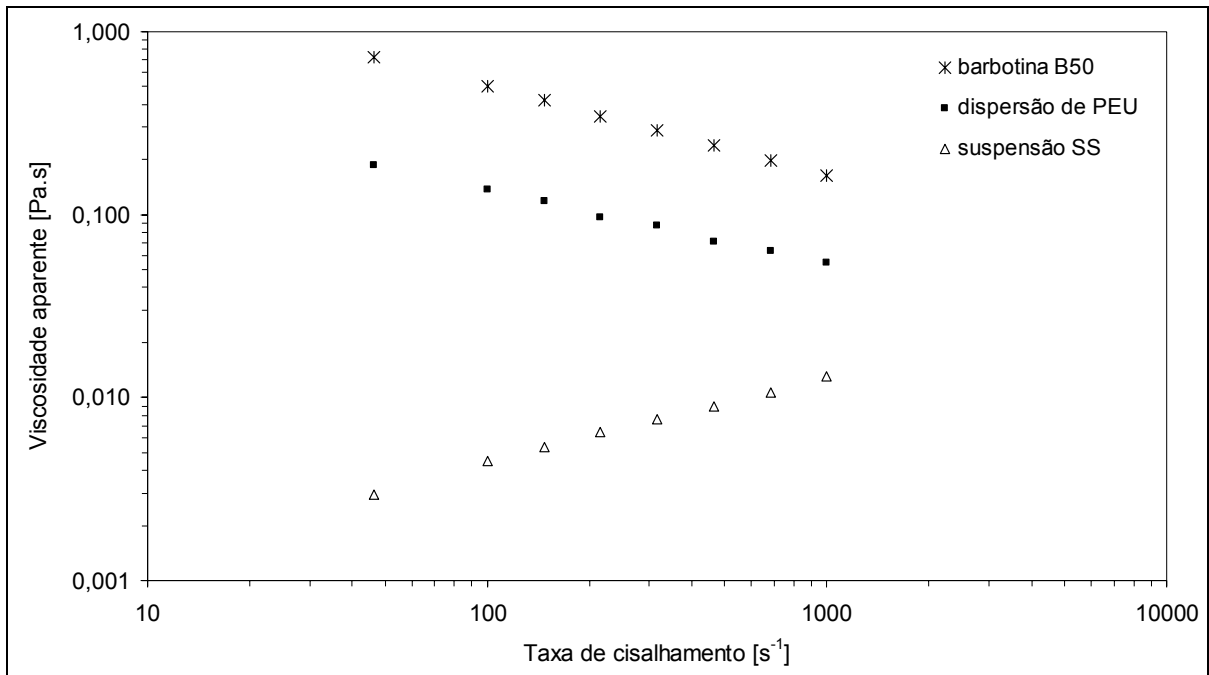


Figura 5.4. Viscosidade aparente da barbotina B50, da dispersão de PEU e da suspensão de alumina em água com o surfactante.

Com relação às características reológicas, tanto a dispersão de PEU quanto a barbotina apresentam um comportamento não-Newtoniano do tipo pseudoplástico, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Já a suspensão de alumina em água com o surfactante apresenta um comportamento não-Newtoniano do tipo dilatante, ou seja, há um aumento da viscosidade com a tensão aplicada.

## 5.2 Das formulações propostas para as barbotinas

As formulações investigadas foram analisadas pela distribuição de tamanho de partícula (Figura 5.5 e Tabela 5.2) para verificar se a adição de um agente espessante (CMC) altera a curva típica da BP. O comportamento reológico das barbotinas também foi avaliado (Figura 5.6) para verificar a influência que o CMC tem sobre a viscosidade aparente das barbotinas. É possível observar que o aumento do teor de CMC na barbotina praticamente não tem influência nos valores e na forma (bimodal) de distribuição de tamanho de partículas resultante.

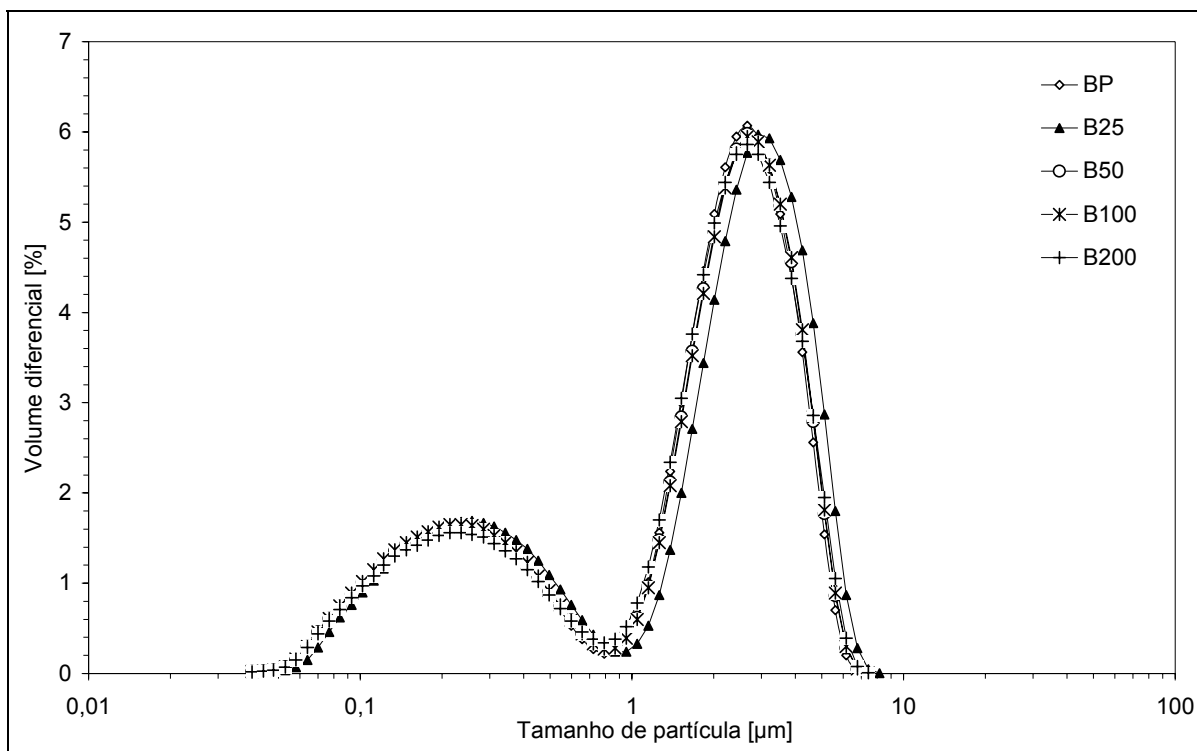


Figura 5.5. Distribuição do tamanho de partículas das barbotinas preparadas com aumento de CMC em massa com relação à BP.

Tabela 5.2. Análise granulométrica das barbotinas preparadas com aumento de CMC em massa com relação à BP.

Formulação da barbotina	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>médio</sub> (μm)
BP	0,163	2,067	4,057	2,065
B25	0,167	2,107	4,273	2,108
B50	0,170	2,100	4,170	2,101
B100	0,163	2,077	4,243	2,078
B200	0,176	2,087	4,213	2,088

O incremento da quantidade de CMC na barbotina e a respectiva diminuição do teor de água acarretam um aumento da viscosidade aparente, preservando, porém, o comportamento não-Newtoniano do tipo pseudoplástico da barbotina, assim como o formato da curva típica destas barbotinas, conforme mostra a Figura 5.6.

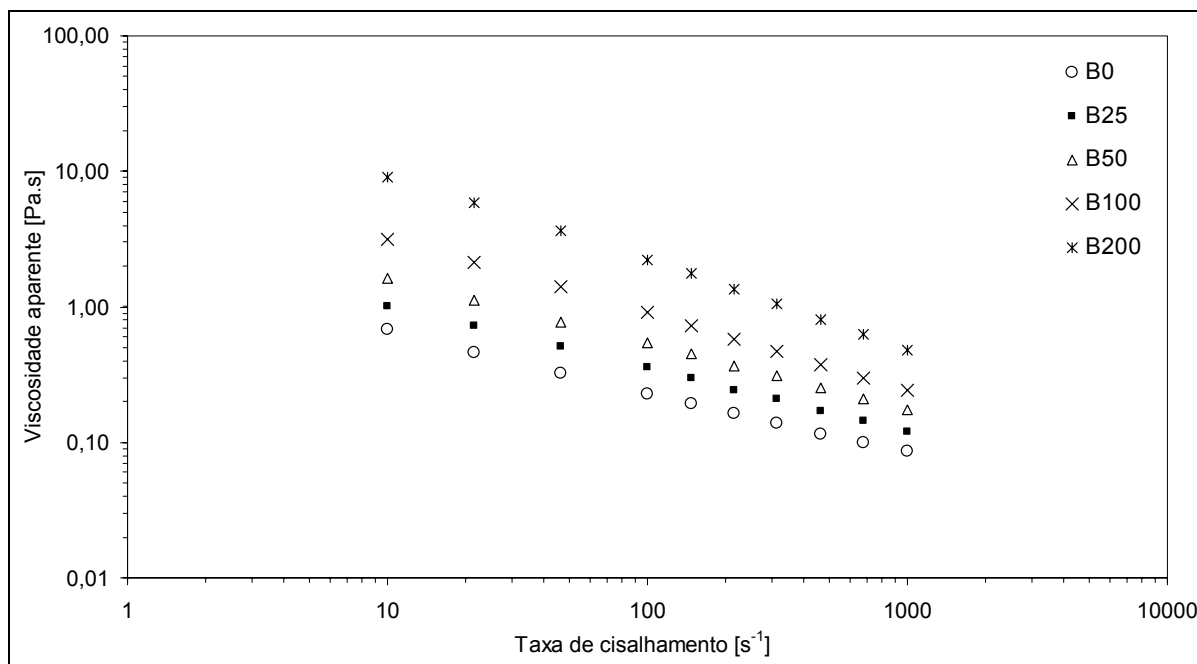


Figura 5.6. Viscosidade aparente das barbotinas preparadas com aumento de CMC em peso em relação à BP.

Experimentalmente, foi constatada uma maior dificuldade em preparar as barbotinas com maior teor de CMC, principalmente as barbotinas B100 e B200, devido à dificuldade de dissolver uma maior quantidade de CMC na água. Mesmo assim, todas as formulações propostas foram utilizadas para recobrir as fibras de poliamida 6 com 0,2 e 0,4 mm de diâmetro.

A barbotina B50 possibilitou a obtenção de revestimentos uniformes com diferentes configurações operacionais propostas. Dessa forma, foram realizados dois estudos complementares para caracterização das barbotinas: a influência das propriedades da barbotina com o tempo de prateleira e com o tempo exposto ao processamento por *dip coating* contínuo.

### 5.2.1 Influência do tempo de prateleira

As barbotinas foram armazenadas em vasilhames de polietileno com vedação da tampa do tipo rosca. Observou-se que após aproximadamente um mês, da sua produção, as barbotinas apresentavam um aspecto diferente, isto é, mais viscosas e gelatinosas. Para estabelecer o tempo de validade, isto é, o tempo em que a barbotina ainda preservava as características iniciais, uma barbotina B50 foi analisada após a sua produção e após três semanas, quando ainda era possível manuseá-la para produzir revestimentos. Depois desse período, as barbotinas

começavam a ficar com uma viscosidade tal que impossibilitava o manuseio, ou seja, era dificultado o despejo da barbotina no recipiente (béquer) acoplado no equipamento para *dip coating* contínuo, assim como, era impossibilitada a análise reológica pelo método adotado. Entretanto, em três semanas de vida, constatou-se que a distribuição granulométrica permaneceu igual como mostra a Figura 5.7.

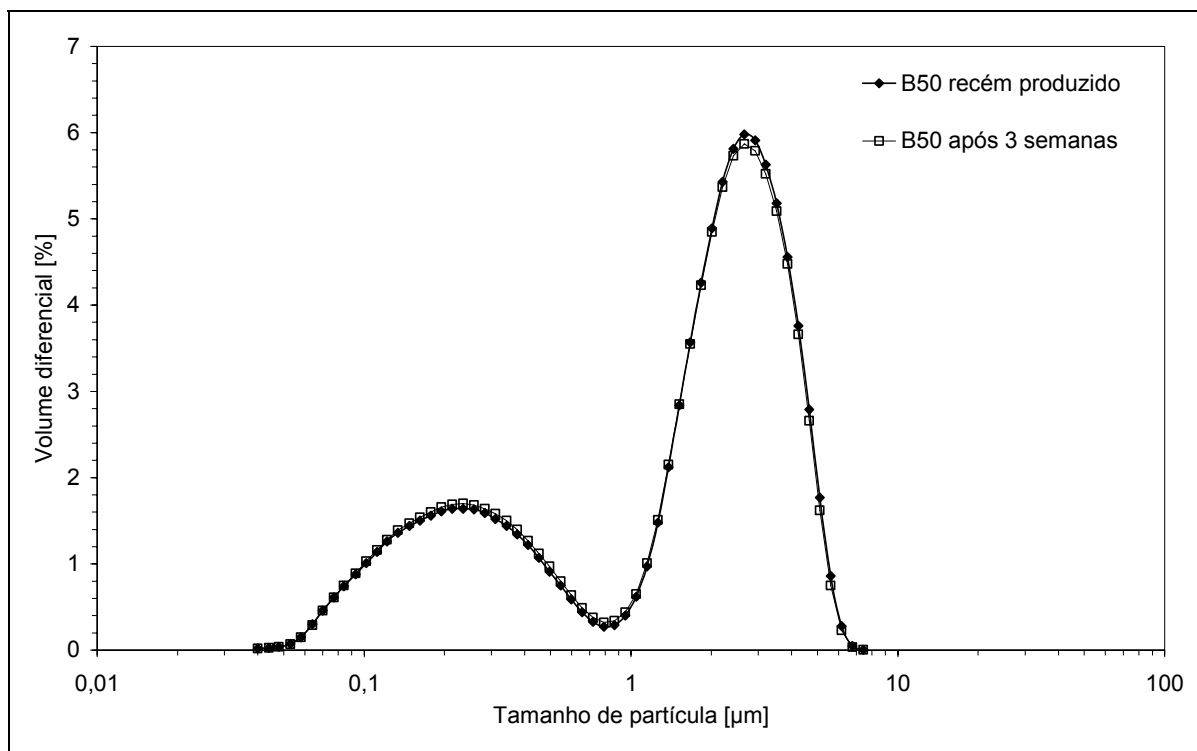


Figura 5.7. Distribuição do tamanho de partículas da barbotina B50 medida logo após ser preparada e após três semanas de vida.

A Figura 5.8 apresenta a curva de viscosidade aparente pela taxa de cisalhamento para as mesmas barbotinas. Com o passar de três semanas, constatou-se uma discreta mudança na curva, revelando um incremento nos valores da viscosidade, possivelmente atrelado a fatores como a evaporação do solvente mesmo dentro do frasco vedado e, mais provavelmente, ao início das reações de polimerização e reticulação do PU que acarretam na solidificação de parte do material.



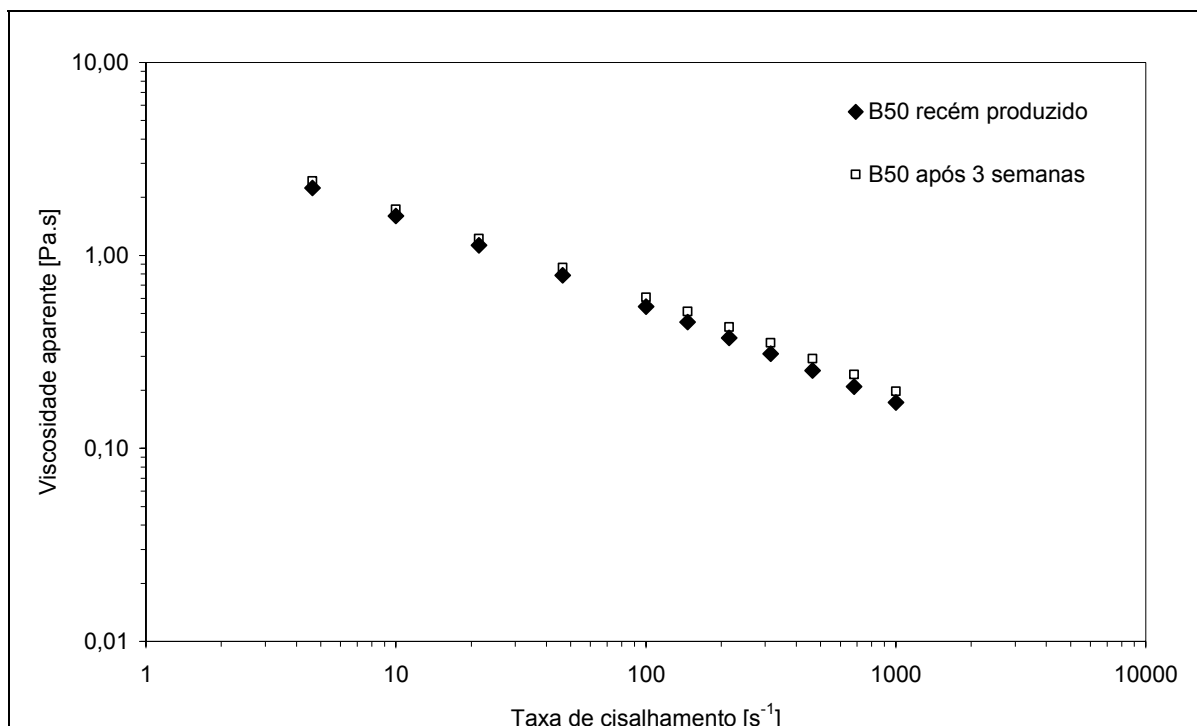


Figura 5.8. Viscosidade aparente da barbotina B50 medida logo após ser preparada e após três semanas de preparo.

### 5.2.2 Estabilidade da barbotina com o processamento

Com o intuito de avaliar a estabilidade reológica da barbotina em função do tempo de uso contínuo na produção de fibras revestidas, foram utilizadas fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro e uma barbotina de composição B50, a qual teve a viscosidade e distribuição granulométrica previamente analisadas. O experimento foi programado para rodar por 30 h ininterruptas com a configuração 1, descrita anteriormente na Tabela 4.3 e com a velocidade de bobinamento constante de 0,38 m/min.

O experimento não foi conduzido por mais tempo para não comprometer a integridade dos fornos e dos dispositivos eletrônicos do equipamento. O béquer contendo a barbotina não foi vedado e o processo foi desenvolvido em ambiente com condições estáveis, isto é, umidade relativa de 65% e temperatura de 21°C.

A Figura 5.9 e a Tabela 5.3 apresentam a distribuição granulométrica para a barbotina B50 antes e após 30h de uso contínuo na produção de fibras com o revestimento compósito. Observa-se que houve um discreto incremento em todos os índices apresentados, o que indica uma tendência de aglomeração das partículas de alumina.

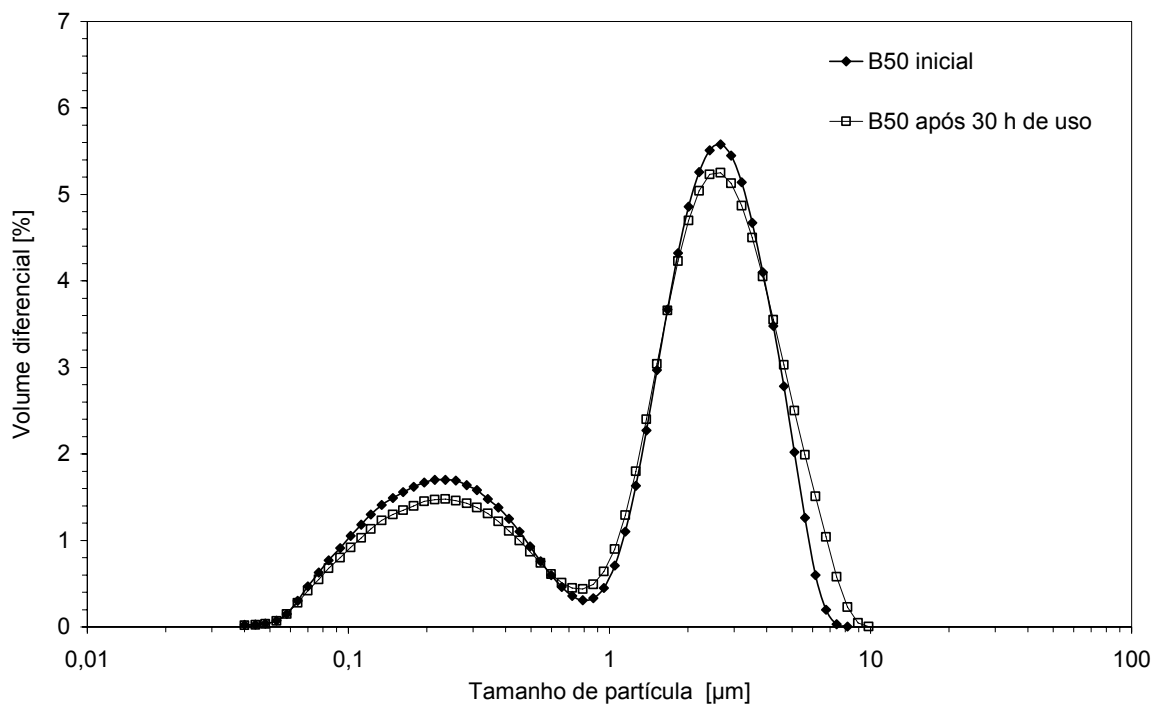


Figura 5.9. Distribuição de tamanho de partículas da barbotina B50 antes e após 30 h de uso contínuo na confecção de fibras de PA 6 revestidas.

Tabela 5.3. Análise granulométrica da barbotina B50 antes e após uso por 30 h consecutivas.

Método de mistura	D <sub>10</sub> (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub> (µm)	D <sub>médio</sub> (µm)
B50 inicial	0,160	2,058	4,289	2,092
B50 após 30 h de uso	0,183	2,157	4,798	2,265

Com relação ao comportamento reológico da barbotina B50 antes e após 30 h de uso, foi possível constatar um aumento nos valores da viscosidade aparente, contudo o perfil da curva foi preservado como mostra a Figura 5.10. O incremento da viscosidade está vinculado à evaporação do solvente e este fenômeno foi facilitado pela constante movimentação da barbotina causada pela entrada e saída da fibra no banho de revestimento. Outro fator a ser considerado é o início da polimerização (reticulação) que podem ocorrer mesmo em temperaturas baixas.

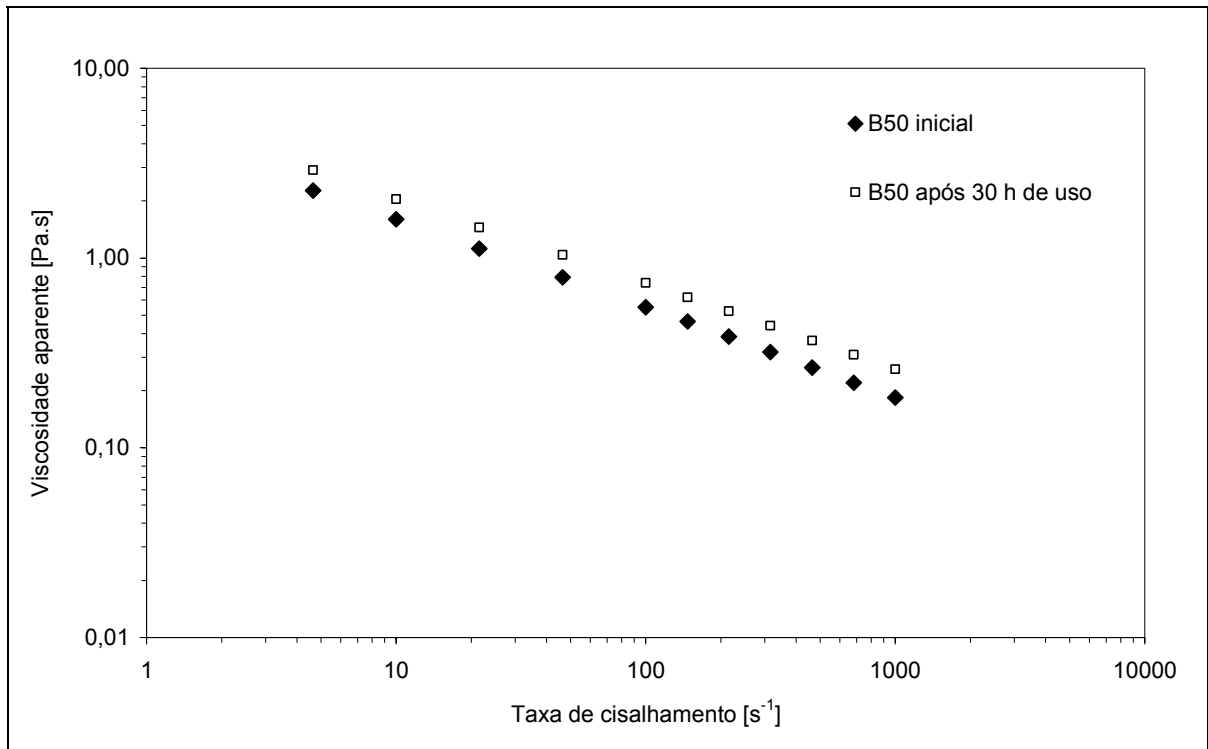


Figura 5.10. Comportamento reológico da barbotina B50 antes e após 30 h de uso contínuo na confecção de fibras de PA 6 revestidas.

### 5.3 Caracterização dos revestimentos

#### 5.3.1 Espessura e Morfologia

##### 5.3.1.1 Revestimentos obtidos com diferentes formulações de barbotinas

As barbotinas preparadas com diferentes teores em massa de CMC foram usadas para revestir fibras de PA-6 de 0,2 e 0,4mm de diâmetro. Para observar a qualidade dos revestimentos obtidos com as diferentes barbotinas, foi utilizada a configuração operacional 1 no equipamento para *dip coating* contínuo e uma velocidade de bobinamento constante de 0,38 m/min.

As micrografias obtidas por MEV das fibras de PA 6 com 0,2 mm de diâmetro, seção longitudinal e da seção transversal são apresentadas nas Figura 5.11 e 5.12, respectivamente.

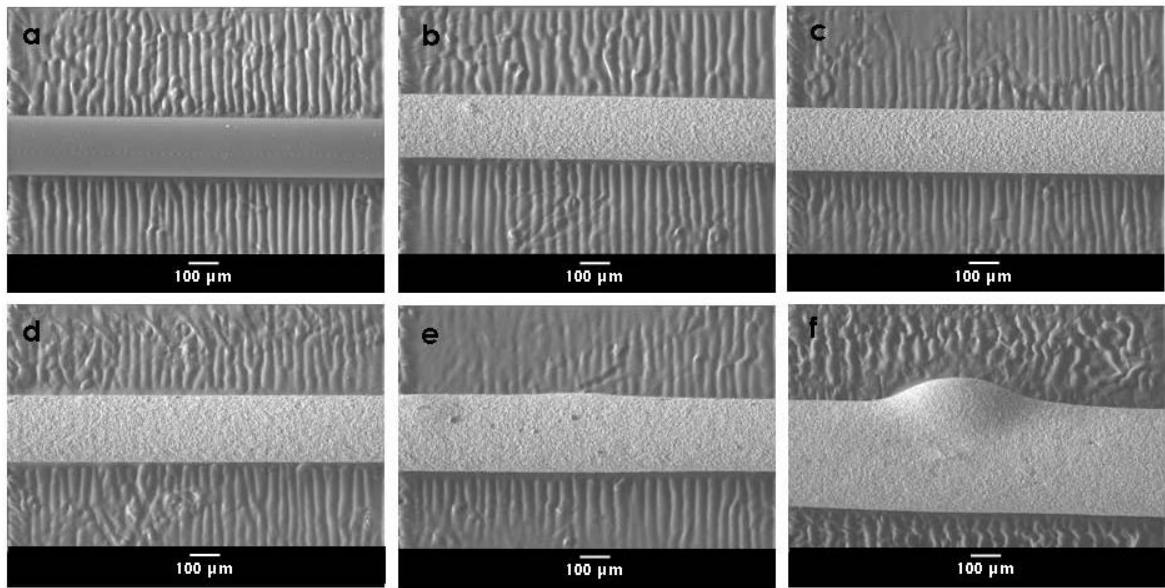


Figura 5.11. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,2 mm de diâmetro pura (a) e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento de 100x)

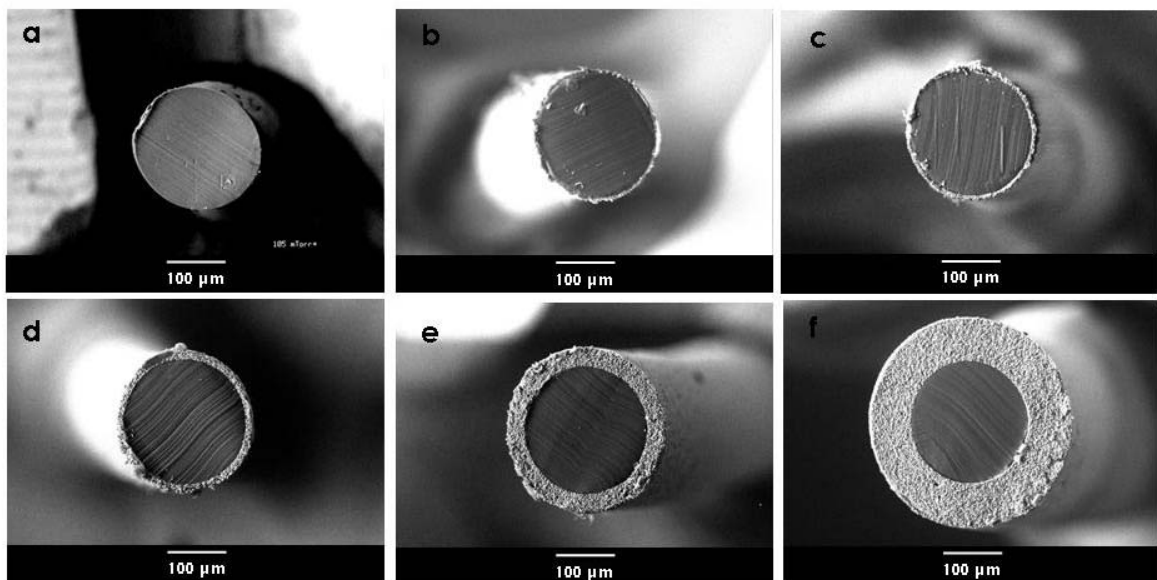


Figura 5.12. Micrografias de MEV da seção transversal das fibras de PA-6 com 0,2mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento de 200x)

As imagens obtidas sugerem que as fibras revestidas a partir das barbotinas BP, B25 e B50, apresentaram uniformidade superficial, isto é, sem maiores imperfeições ou irregularidades na superfície. Já os revestimentos obtidos com a barbotina B100 e B200 apresentam inconstância no revestimento formado. A Tabela 5.4 apresenta as medidas de espessura dos revestimentos obtidos analisados pelos

dois métodos anteriormente descritos. É possível verificar que o coeficiente de variação nas medidas por microscopia óptica (Método 1) é maior nos revestimentos de composição BP e B100, indicando que a viscosidade dessas barbotinas não é a ideal para produzir revestimentos com espessura constante nas condições propostas neste ensaio. É importante salientar que a espessura da camada da fibra recoberta com B200 não foi determinada por nenhum dos métodos por se tratar de uma superfície extremamente irregular sem a possibilidade de ter uma amostragem confiável.

Tabela 5.4. Espessura de camada dos revestimentos obtidos a partir das diferentes formulações das barbotinas usadas. Medidas para as fibras de poliamida 6 com 0,2mm de diâmetro.

<b>Composição do revestimento</b>	<b>BP</b>	<b>B25</b>	<b>B50</b>	<b>B100</b>
<b>Espessura média do revestimento (μm) - Método 1</b>	6,58	8,42	12,92	30,58
<b><i>Coeficiente de variação</i></b> <b><i>Método 1</i></b>	15,9 %	8,9 %	13,1 %	17,9 %
<b>Espessura do revestimento (μm)</b> <b>Método 2</b>	7,36	7,44	13,74	28,93

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam, respectivamente, micrografias obtidas por MEV da seção longitudinal e transversal das fibras de PA 6 de 0,4 mm de diâmetro recobertas com as barbotinas estudadas. As fibras revestidas com as barbotinas de formulação BP, B25, B50 e B100 apresentam uma superfície regular ao longo das fibras recobertas. Já as fibras recobertas com a barbotina mais espessa, B200, apresentaram espessura claramente irregular e presença de acúmulos e distorções da mesma forma que as fibras de 0,2 mm revestidas com esta barbotina.

A Tabela 5.5 apresenta os valores da espessura para as fibras de 0,4 mm de diâmetro analisadas pelos dois métodos adotados. O coeficiente de variação teve um comportamento diferente para estas fibras revestidas, mostrando que à medida que a viscosidade era aumentada, a espessura do revestimento se tornava mais constante, até o limite da viscosidade da barbotina B200, com a qual não foi possível obter um revestimento uniforme nas condições investigadas. Isso mostra que as fibras de maior diâmetro proporcionam um melhor controle da espessura ao longo da fibra recoberta. Da mesma forma que as fibras de 0,2 mm, os revestimentos obtidos

a partir da barbotina B200 não foram mensurados pela irregularidade superficial apresentada.

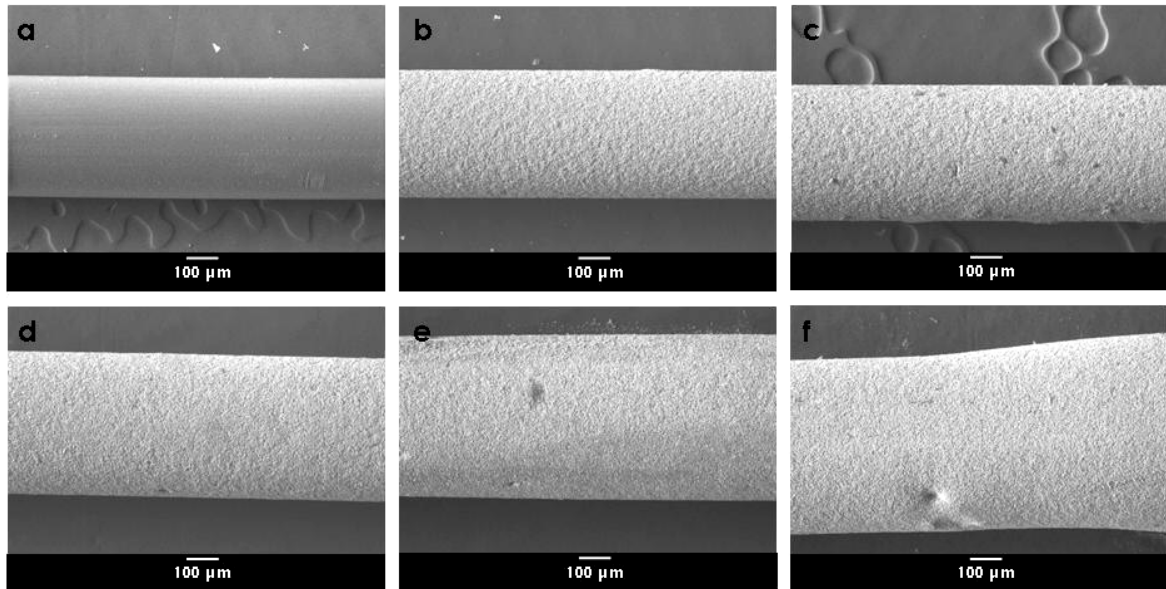


Figura 5.13. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,4 mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento 100x)

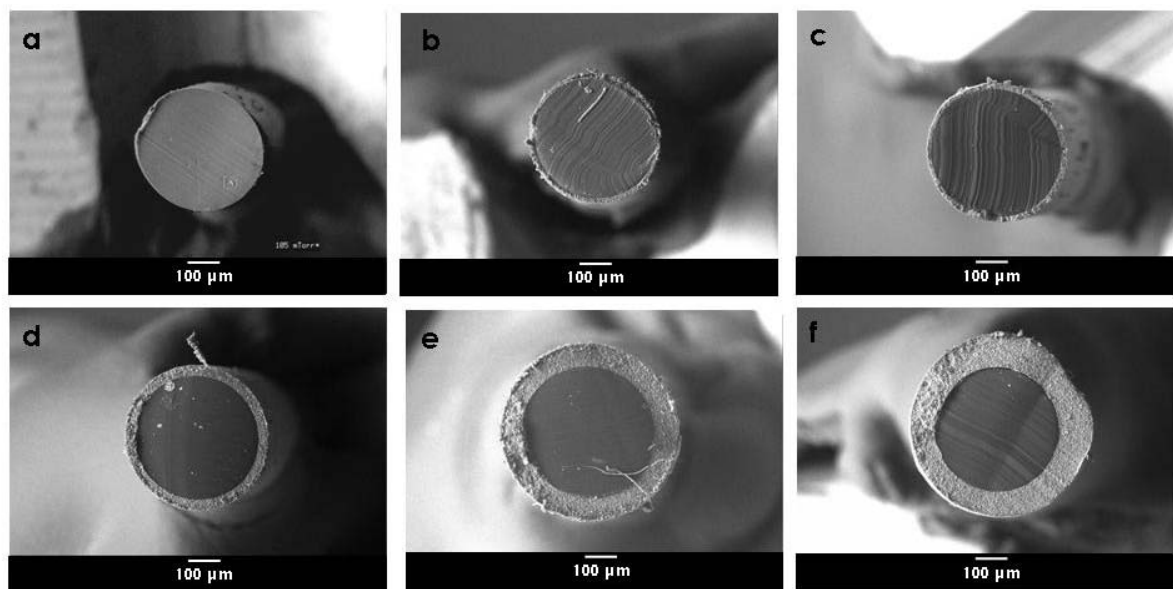


Figura 5.14. Micrografias de MEV da seção transversal das fibras de PA-6 com 0,4mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f). (Aumento 100x)

Foram também produzidos revestimentos com as fibras de PA 6 com 0,2 e 0,4 mm de diâmetro a partir da solução B0, que não continha partículas de alumina, e utilizando as mesmas condições operacionais no processo de *dip coating*

contínuo. A Figura 5.15 mostra as micrografias obtidas por MEV desses revestimentos. Quando do manuseio e análise visual, verificou-se que o aspecto desses revestimentos era incolor e levemente emborrachado, diferentemente das fibras revestidas com as barbotinas, que mostravam uma superfície mais áspera.

Tabela 5.5. Espessura dos revestimentos obtidos a partir das diferentes barbotinas usadas para as fibras de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro.

<b>Composição do revestimento</b>	<b>BP</b>	<b>B25</b>	<b>B50</b>	<b>B100</b>
<b>Espessura média do revestimento (<math>\mu\text{m}</math>) - Método 1</b>	16,08	19,83	37,58	73,08
<i>Coefficiente de variação Método 1</i>	11,4%	8,8%	4,5%	2,9%
<b>Espessura do revestimento (<math>\mu\text{m}</math>) Método 2</b>	13,97	17,46	36,26	71,24

A Tabela 5.6 apresenta os valores da espessura (analisados pelos dois métodos) dos revestimentos formados a partir da solução B0. Nota-se que os revestimentos apresentam coeficientes de variação muito diferentes, ratificando a maior facilidade em manter um revestimento com espessura constante para as fibras de maior diâmetro.

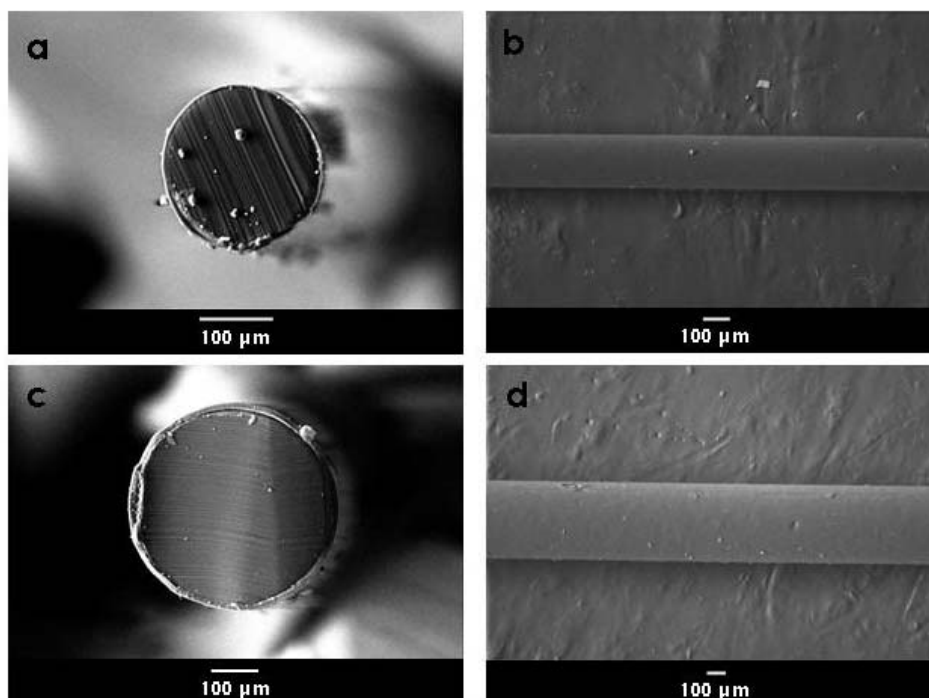


Figura 5.15. Micrografias de MEV das fibras de PA 6 revestidas com a solução B0. Fibra de 0,2 mm na seção transversal (aumento 200x) (a) e na seção longitudinal (aumento 70x) (b) e fibras de 0,4mm na seção transversal (aumento 130x) (c) e na seção longitudinal (aumento 50x) (d).

Tabela 5.6. Espessura de camada dos revestimentos obtidos a partir da solução B0 sobre as fibras de PA 6.

Composição do revestimento	B0 – (Fibra Ø = 0,2 mm)	B0 – (Fibra Ø = 0,4 mm)
<b>Espessura média do revestimento (µm) - Método 1</b>	4,42	15,42
<i>Coeficiente de variação Método 1</i>	41,62%	4,42%
<b>Espessura do revestimento (µm) Método 2</b>	5,34	15,92

A Figura 5.16 apresenta a variação da espessura dos revestimentos obtidos em função da viscosidade da barbotina de  $Al_2O_3$ , que variou de acordo com a quantidade de CMC adicionado e da concentração da solução de PU. Para a comparação, escolheu-se a taxa de cisalhamento de  $1000\text{ s}^{-1}$  e a espessura foi medida pelo Método 1. Pode-se verificar que a espessura de camada do revestimento aumentou com o teor de CMC na barbotina no intervalo investigado.

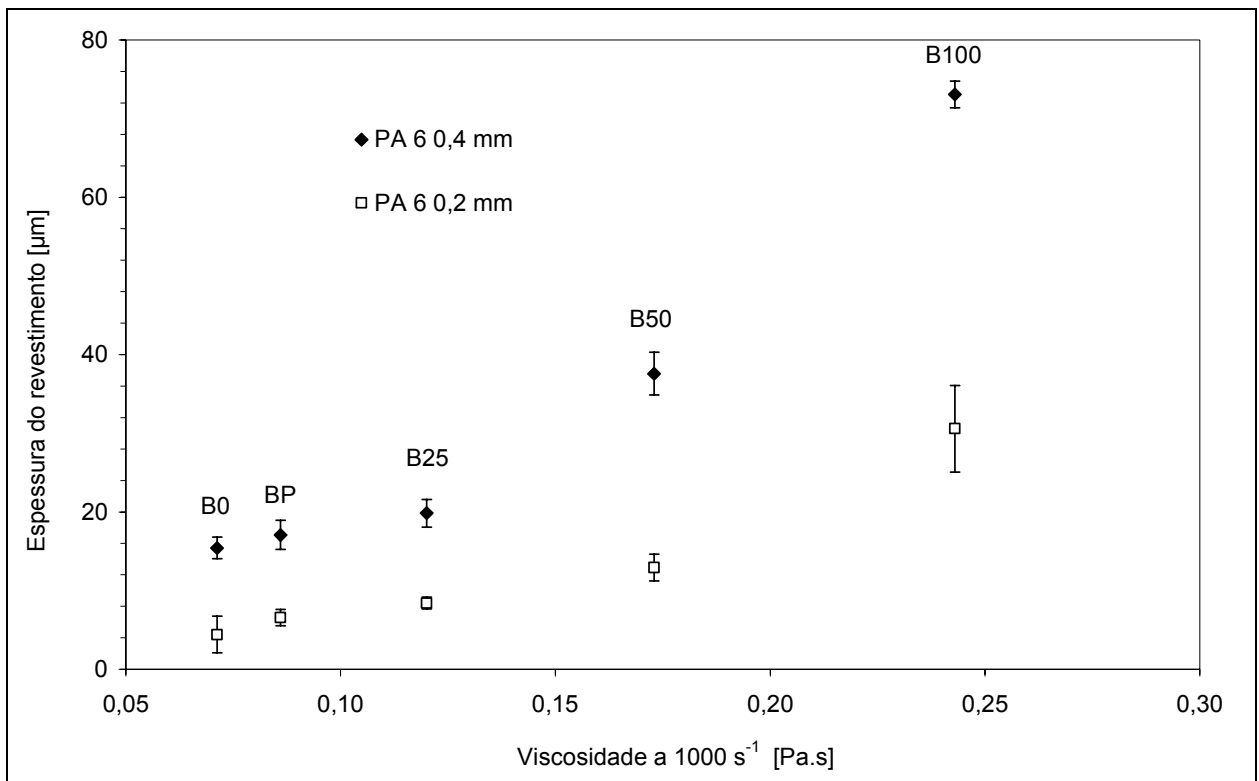


Figura 5.16. Variação da espessura do revestimento em função da viscosidade da solução de poliéster-uretana (B0) e das barbotinas com diferentes teores de CMC na formulação.



### **5.3.1.2 Revestimentos obtidos com diferentes velocidades de bobinamento**

No estudo da influência da velocidade de bobinamento sobre as características dos revestimentos formados, foi utilizada uma barbotina de formulação B50 por apresentar um valor intermediário de viscosidade em relação às demais formulações propostas e por ter possibilitado a obtenção de revestimentos uniformes nos testes preliminares.

Para compreender melhor o efeito da velocidade de bobinamento sobre a formação de revestimentos espessos e uniformes, foram utilizadas fibras de PA 6 de diferentes diâmetros (0,1, 0,2 e 0,4 mm). Apenas os revestimentos que resultaram uniformes foram levados em consideração e a medida dessas espessuras foi realizada por MO. Revestimentos irregulares foram desconsiderados e não são apresentados.

Para as fibras de 0,1 e 0,2 mm, os testes iniciaram com velocidades de bobinamento maiores (0,56 m/min) em relação às fibras de 0,4 mm, pois testes anteriores mostraram que abaixo desta velocidade de bobinamento era possível obter revestimentos uniformes com essas fibras mais finas.

A Figura 5.17 mostra a espessura dos revestimentos obtidos com diferentes velocidades para as diferentes fibras de PA 6 testadas. Para as fibras de 0,4 mm de diâmetro, somente se conseguiu obter revestimentos uniformes entre as velocidades de bobinamento de 0,2 a 0,76 m/min. Acima dessa velocidade de bobinamento, os revestimentos ficaram irregulares.

Para as fibras de 0,1 mm, foram obtidos revestimentos uniformes em todas as velocidades testadas e não foram observados significativos incrementos na espessura do revestimento obtido variando de 4,08  $\mu\text{m}$  (a 0,56 m/min) até 6,75  $\mu\text{m}$  (a 1,9 m/min). Já para as fibras de 0,2 mm, o limite máximo de velocidade de bobinamento para obtenção de revestimentos uniformes foi de 1,66 m/min.

De modo geral, verifica-se que quanto maior o diâmetro da fibra, maior será o incremento na espessura do revestimento obtido. Além disso, a espessura da fibra original está relacionada com a faixa de velocidades de bobinamento utilizáveis para obtenção de recobrimentos uniformes. Nesse caso, quanto maior o diâmetro da fibra, menor a velocidade de bobinamento máxima utilizável para as condições propostas neste experimento.

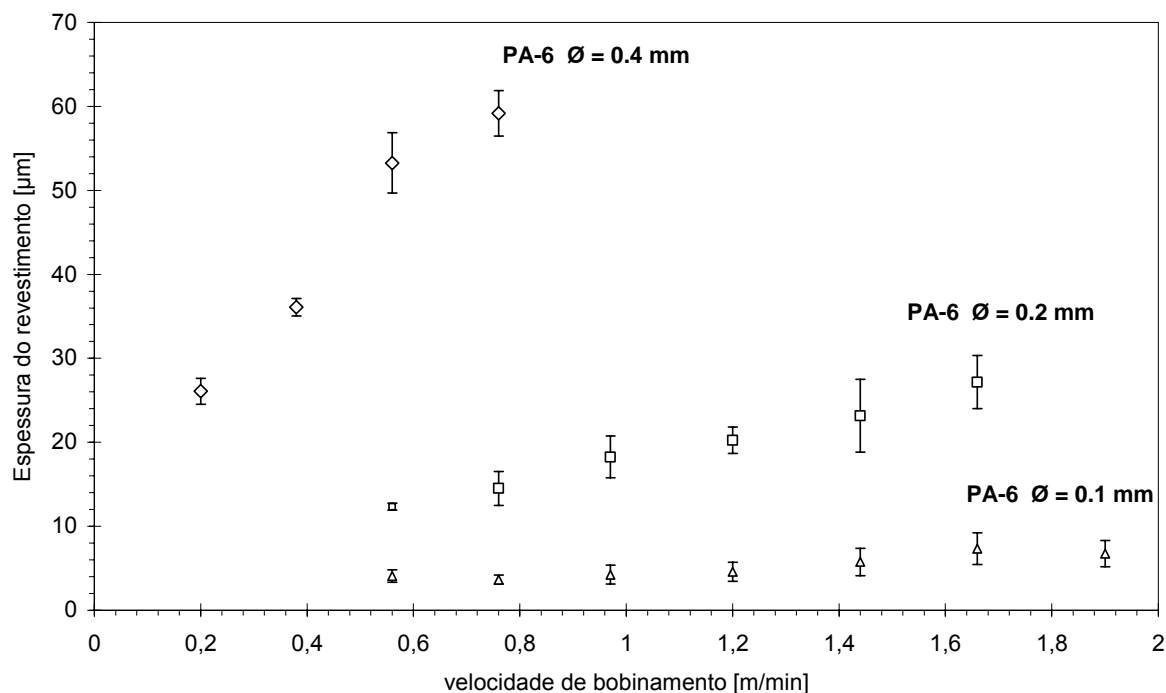


Figura 5.17. Influência da velocidade de bobinamento na espessura dos revestimentos obtidos por *dip coating* contínuo sobre fibras de PA 6.

Como era esperado e de acordo com a relação estabelecida por Landau e Levich <sup>21</sup>, à medida que ocorre um aumento da velocidade de bobinamento, ocorre um aumento na espessura de camada obtida pelo processo de *dip coating* contínuo para fibras.

Contudo, a partir deste experimento, observou-se que o fator mais importante para a má formação dos recobrimentos, principalmente para as fibras mais grossas, está atrelado à grande quantidade de barbotina que foi arrastada pelas fibras que passaram com maior velocidade pelo banho de revestimento. O grande volume de barbotina depositado sobre as fibras não conseguia ser totalmente seco no primeiro forno, assim a fibra chegava às roldanas na saída deste forno com um revestimento parcialmente úmido e gelatinoso que era facilmente deformado pelo contato direto com essas roldanas. As micrografias apresentadas na Figura 5.18 ilustram o aspecto das fibras de poliamida 6 com 0,4 mm de diâmetro, processadas com diferentes velocidades de bobinamento.

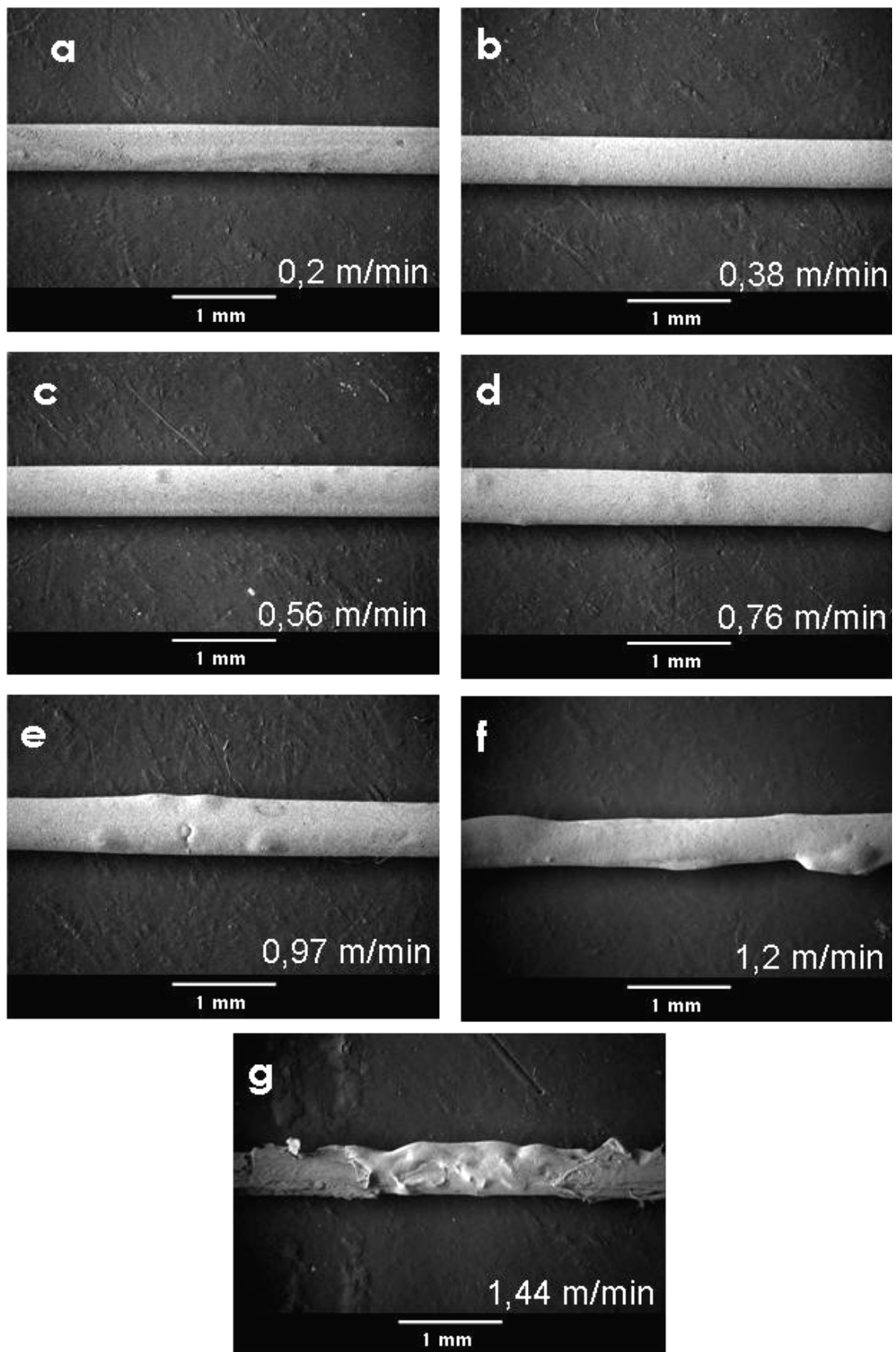


Figura 5.18. Micrografias de MEV para as fibras de PA 6 de 0,4 mm revestidas com diferentes velocidades de bobinamento, indicadas no canto inferior direito de cada micrografia. (Aumento 30x).

### **5.3.1.3 Condições operacionais no processo de dip coating contínuo**

Com base nos resultados encontrados no estudo apresentado na seção anterior, foi feita uma investigação para explorar as condições operacionais necessárias para obtenção de revestimentos uniformes sobre as fibras de PA 6 disponíveis. A Tabela 5.7 associa as velocidades de bobinamento utilizadas para as diferentes fibras de PA 6, assim como as condições de temperatura usadas nos fornos de secagem e cura do equipamento (ver Tabela 4.3). Os testes iniciaram com a condição de temperatura dos fornos na configuração 1 para todos os diâmetros de fibras. Em todos os testes foi utilizada a barbotina B50.

À medida que a velocidade de bobinamento aumentava e eram observadas irregularidades, as condições de temperatura dos fornos era alterada para a configuração 2 com o objetivo de promover a volatilização do solvente.

Para as fibras de 0,1 mm, foi possível obter revestimentos uniformes utilizando a configuração 1 na faixa de velocidades de bobinamento de 0,2 a 1,44 m/min e com a configuração 2 na faixa de velocidades de 1,44 a 1,9 m/min.

Para as fibras de 0,2 mm, pode ser utilizada a configuração 1 até a velocidade de bobinamento 1,20 m/min. Entre 1,20 e 1,66 m/min, a configuração 2 viabilizou a formação de revestimentos uniformes. Contudo, acima desta velocidade de bobinamento, as configurações propostas não lograram a formação de um revestimento uniforme.

Por fim, para as fibras de 0,4 mm, a configuração 1 possibilitou a obtenção de revestimentos uniforme para uma faixa de velocidades de bobinamento até 0,56 m/min. Acima desta velocidade, e até 0,76 m/min, a configuração 2 se adequou ao processo. Para velocidade de bobinamento superiores, não foi possível formar revestimentos uniformes sobre essas fibras. Outras configurações na temperatura dos fornos ainda mais elevadas não foram testadas para preservar a integridade e as características originais das fibras de PA 6.

Estes resultados mostram que a etapa de secagem e evaporação do solvente que constitui o revestimento é fundamental para a obtenção de um revestimento uniforme. Assim, surge uma possibilidade de melhoria na arquitetura do equipamento a fim de proporcionar melhores condições de secagem das fibras no início da formação do revestimento com um maior tempo de residência das fibras nesta primeira etapa.

Tabela 5.7. Relação das velocidades de bobinamento e das configurações operacionais adotadas para os fornos de secagem e cura no equipamento de *dip coating* contínuo utilizando as fibras de PA 6 de 0,1; 0,2 e 0,4 mm de espessura.

Diâmetro das fibras de PA 6 [mm]	Velocidade de bobinamento [m/min]	Configuração dos fornos recomendada para obtenção de um revestimento uniforme
0,1	0,20	Configuração 1
	0,38	
	0,56	
	0,76	
	0,97	
	1,20	
	1,44	
	1,66	Configuração 2
	1,90	
0,2	0,20	Configuração 1
	0,38	
	0,56	
	0,76	
	0,97	
	1,20	
	1,44	
	1,66	
	1,90	
0,4	0,20	Configuração 1
	0,38	
	0,56	
	0,76	Configuração 2
	0,97	Nenhuma configuração satisfaz
	1,20	
	1,44	
	1,66	
	1,90	

#### 5.3.1.4 Morfologia superficial por AFM e MEV

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam ilustrações tridimensionais obtidas por AFM do substrato original e após ser recoberto com a barbotina B50 (usando a configuração 1 e velocidade de bobinamento de 0,38 m/min), respectivamente. É possível observar que a fibra original apresenta as marcas na sua direção longitudinal oriundas do processo de fabricação das fibras de PA 6 (Figura 5.20) e a fibra recoberta mostra uma topografia que revela a presença das partículas de alumina depositadas sobre o substrato original.

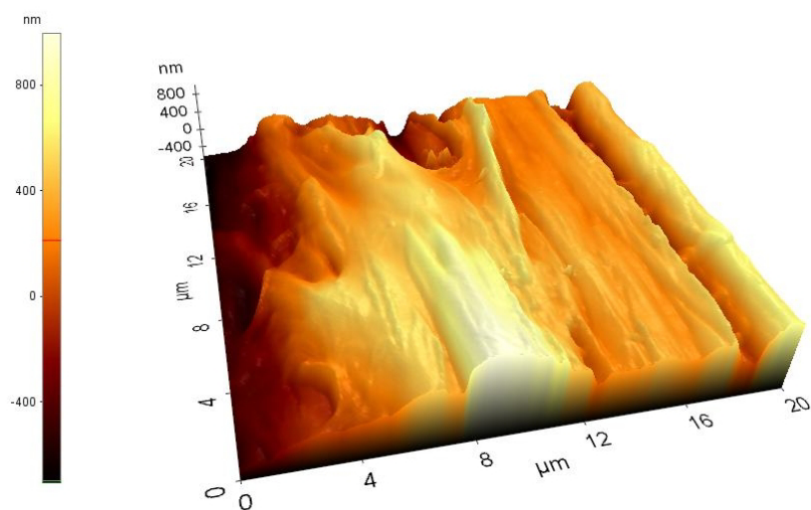


Figura 5.19. Representação tridimensional obtida por AFM de uma fibra de PA 6 original com 0,4 mm de diâmetro.

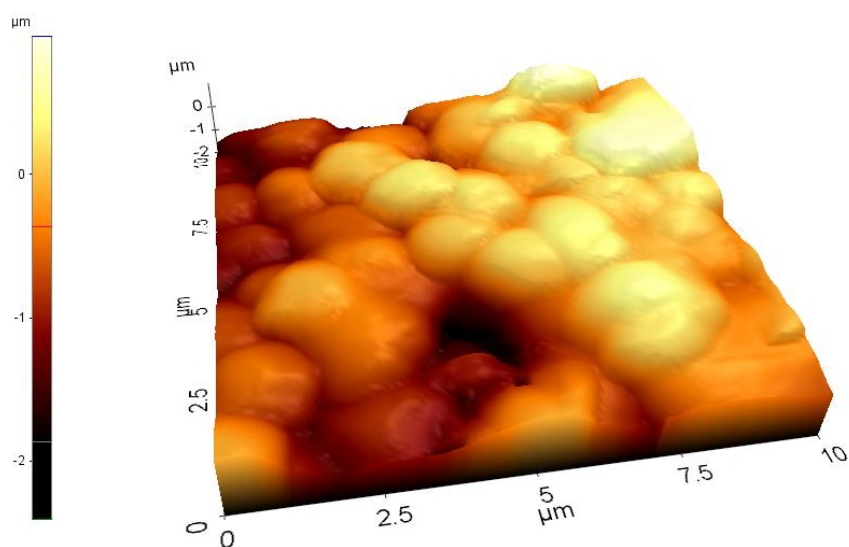


Figura 5.20. Representação tridimensional obtida por AFM de uma fibra de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro revestida.

A seqüência de micrografias de MEV apresentadas na Figura 5.21 mostram uma fibra de PA 6 revestida com a barbotina B50 (usando a configuração 1 e velocidade de bobinamento de 0,38 m/min) formando um nó que evidencia a flexibilidade do revestimento compósito formado. A morfologia superficial obtida em diferentes magnificações mostra que as partículas de alumina se encontram dispersas e embebidas na matriz de PU.

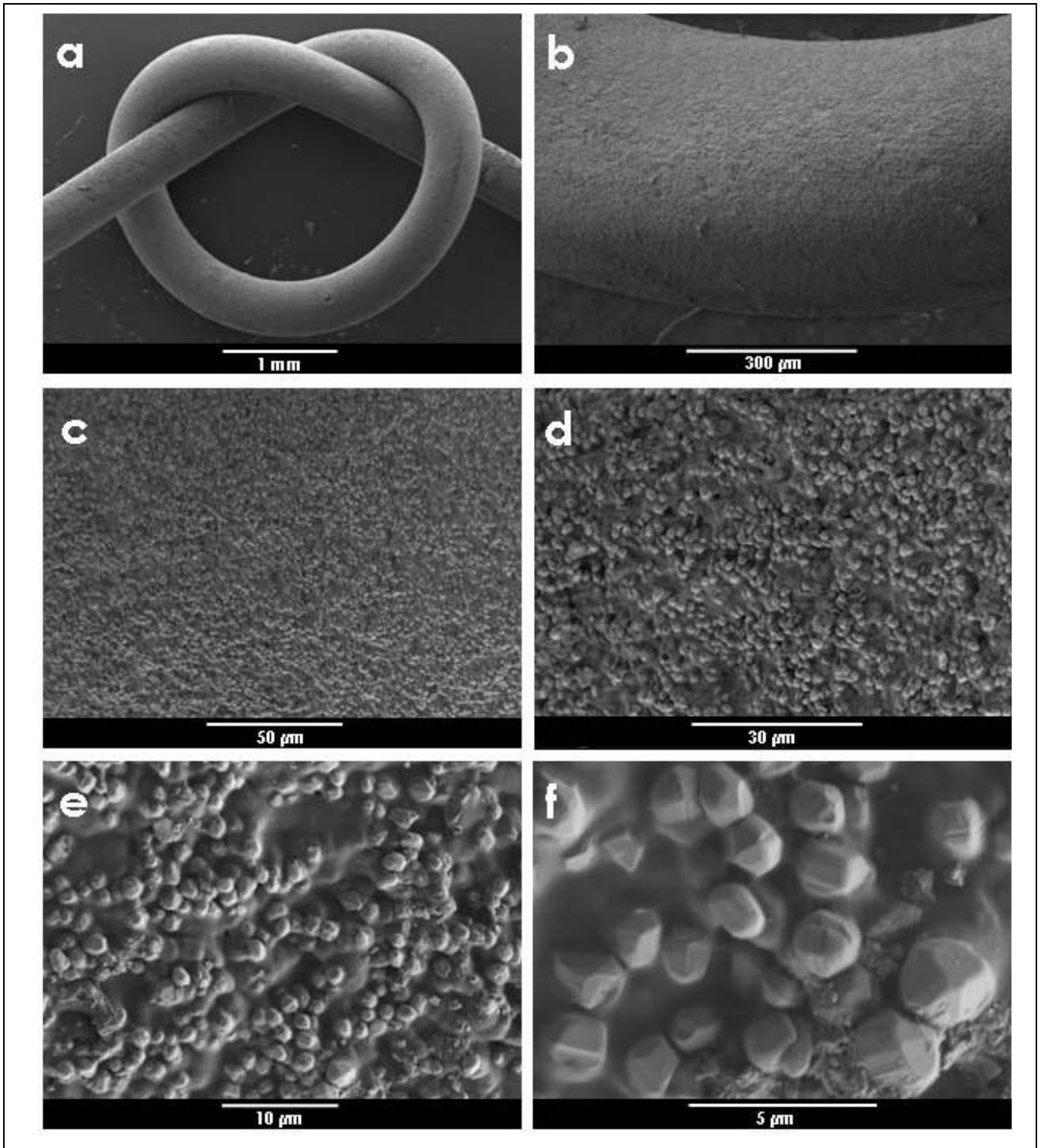


Figura 5.21. Micrografias de MEV para uma fibra de PA 6 de 0,4 mm revestida com a barbotina B50 fazendo um nó (a) e diferentes magnificações da superfície desse revestimento formado(b - f).

### 5.3.2 Análise termogravimétrica

A Figura 5.22 apresenta a ATG conduzida para a dispersão aquosa de PEU, assim como para a barbotina B50 e o respectivo revestimento formado.

É possível observar que tanto a barbotina quanto a dispersão de PEU têm um comportamento semelhante na decomposição térmica atrelado à perda de água que é parte integrante da dispersão aquosa de PEU e, conseqüentemente, da barbotina. A máxima decomposição da PEU ocorre na faixa dos 340°C a 350°C. O revestimento tem uma perda de massa final de aproximadamente 22% remanescendo apenas as partículas de alumina e cinzas da decomposição dos compostos orgânicos. A massa remanescente nas curvas de ATG da barbotina B50 e da dispersão de PEU foram de 41,13% e 1,38% respectivamente. Pela diferença desses valores, chega-se a 39,75%, valor muito próximo ao teor em massa de alumina (38,75%).

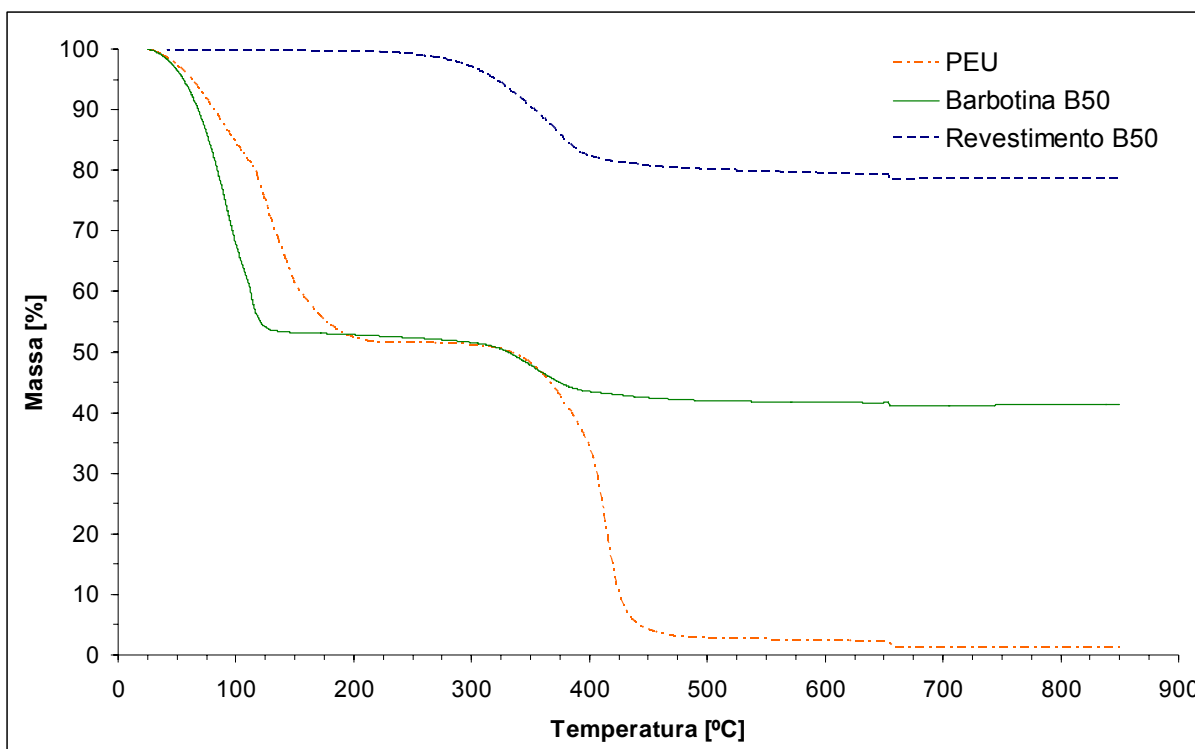


Figura 5.22 Curvas de ATG da matriz polimérica de PEU, da barbotina B50 e do revestimento formado a partir desta barbotina.

O revestimento formado a partir da barbotina B50 foi comparado com um revestimento formado a partir da solução B0 para verificar a influência que as partículas cerâmicas têm sobre as propriedades do revestimento composto (Figura 5.23). Verificou-se que a temperatura de decomposição da PEU era discretamente afetada com a adição de partículas de alumina. De fato, a máxima temperatura de decomposição do revestimento composto foi de 346°C contra 342°C do revestimento formado a partir de B0.



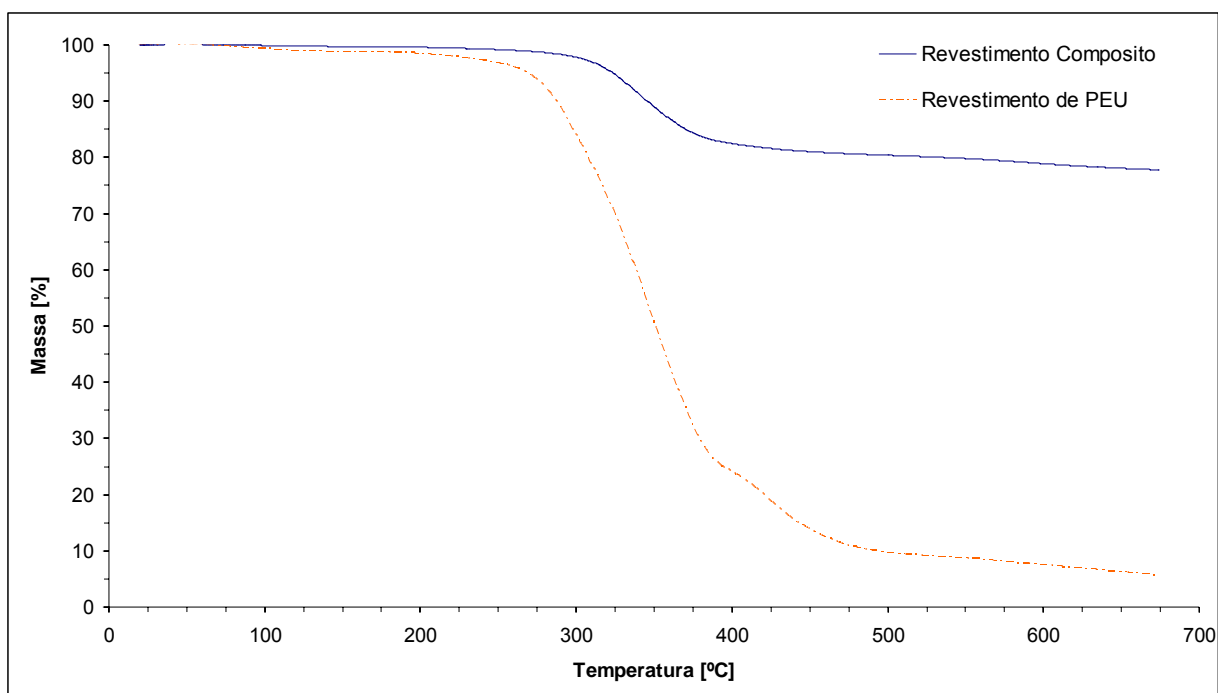


Figura 5.23. Curvas de ATG de um revestimento obtido a partir da barbotina B50 e de um revestimento de PEU puro.

### 5.3.3 Densidades

A Tabela 5.8 ilustra os valores das medidas de densidade do revestimento compósito (a partir da barbotina B50) e do revestimento de PEU (a partir da solução B0), assim como do pó de alumina. Como era de se esperar, o revestimento compósito apresenta um valor intermediário entre o pó de alumina e o PU.

Tabela 5.8. Densidade do pó de alumina e dos revestimentos compósito (B50) e de PEU obtidos por picnometria de gás hélio.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Coefficiente de variação
Pó de alumina	4.02	0,39%
Revestimento compósito (B50)	2.49	0,11%
Revestimento de PEU	1.14	0,18%

### 5.3.4 Resistência ao desgaste

Para a avaliação da resistência ao desgaste das fibras, foram realizados dois testes de fricção sendo que 8 segmentos (quatro por porta-amostra) da mesma fibra foram analisadas separadamente. Com o auxílio de um microscópio óptico e com a

comparação visual utilizando o padrão de referência desenvolvido (ver Tabela 4.5), construíram-se os histogramas apresentados nas Figura 5.24 e na Figura 5.25.

Os resultados apresentados na Figura 5.24 são para fibras de 0,2 e 0,4 mm, revestidas com barbotinas B25 e B50 utilizando duas velocidades de bobinamento (0,38 e 0,76 m/min). Em todos os processos de recobrimento foi adotada a configuração 1 dos fornos do equipamento de *dip coating* contínuo e apenas revestimentos uniformes foram escolhidos neste experimento e, assim, evitou-se que variações na espessura do revestimento influenciassem os resultados obtidos.

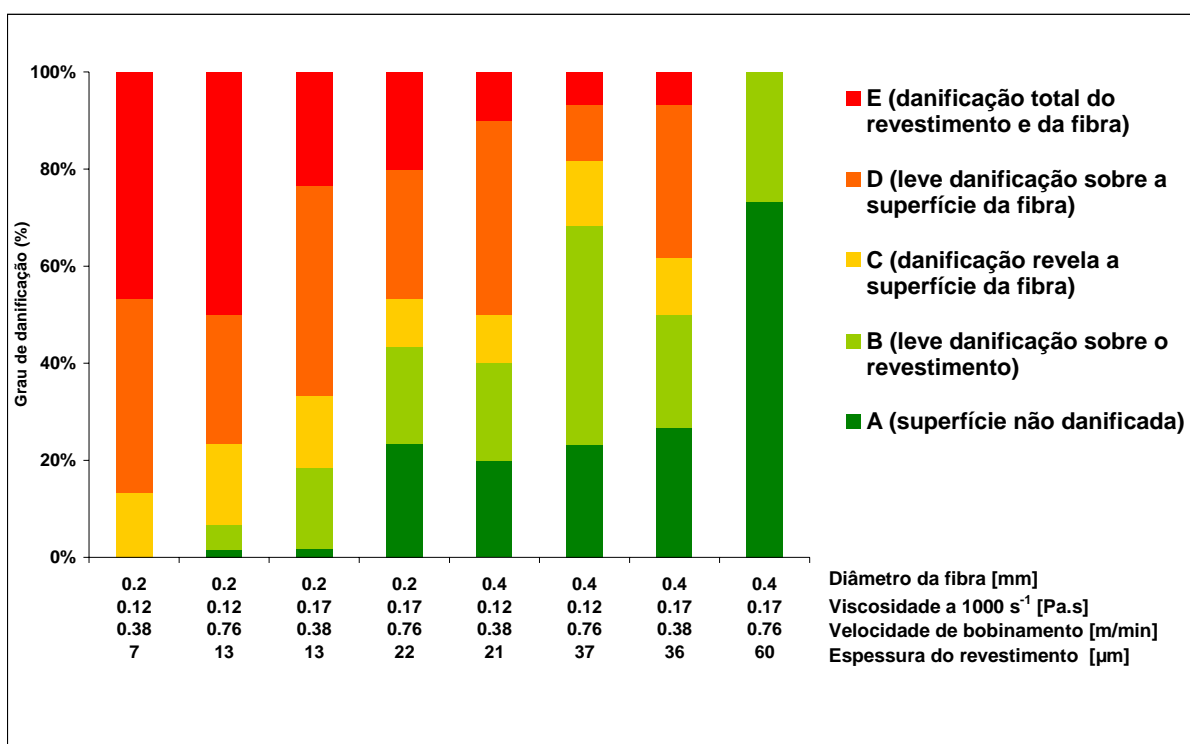


Figura 5.24. Avaliação da resistência ao desgaste, pelo grau de danificação, para fibras de PA 6 revestidas com as barbotinas de formulação B25 e B50.

A partir do histograma da Figura 5.24 é possível destacar que a resistência ao desgaste está relacionada à espessura do revestimento formado, não dependendo do diâmetro das fibras, da composição da barbotina ou da sua viscosidade, assim como dos parâmetros operacionais (velocidade de bobinamento).

Outra relação foi realizada a partir de avaliação feita apenas com fibras de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro preparadas com a barbotina B50, também utilizando a configuração 1 dos fornos. Nesse estudo, foram utilizadas quatro diferentes velocidades de bobinamento (0,20, 0,38, 0,56 e 0,76 m/min) que garantiram um revestimento uniforme ao longo de cada fibra testada. A Figura 5.25 apresenta o

histograma com os resultados obtidos os quais ratificam a influência que a espessura do revestimento tem na melhoria da resistência ao desgaste das fibras de PA 6 revestidas. A espessura dos revestimentos variou de 26  $\mu\text{m}$  para a velocidade de bobinamento de 0,20 m/min até 59  $\mu\text{m}$  para os revestimentos obtidos com a velocidade de bobinamento de 0,76 m/min.

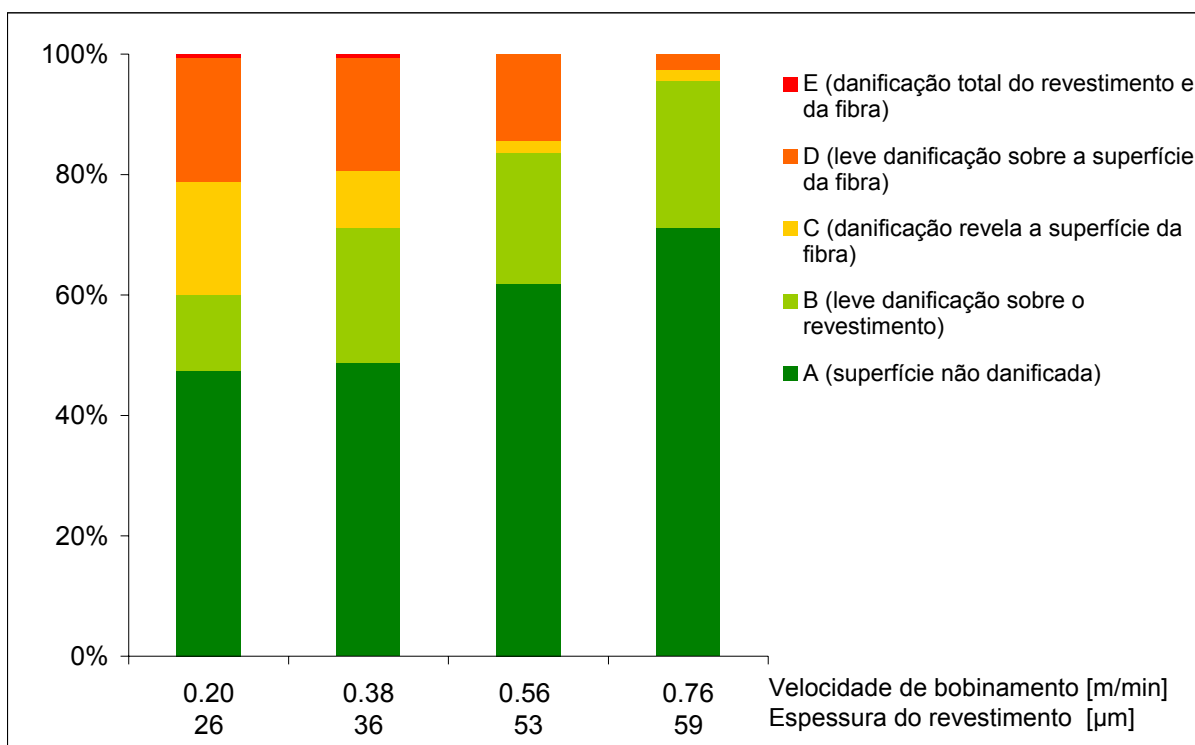


Figura 5.25. Avaliação da resistência ao desgaste, pelo grau de danificação, para fibras de PA 6 com 0,4 mm de diâmetro revestidas com a barbotina B50.

A partir dos dois histogramas apresentados é possível constatar que as fibras com revestimento acima de 50  $\mu\text{m}$  não apresentaram danificações severas do tipo E (Tabela 4.5), indicando que esta espessura serve como uma referência para a obtenção de revestimentos resistentes às condições de fricção propostas.

Ainda para avaliar a aparência das fibras após o teste de fricção, foram tomadas imagens de MEV de revestimentos ensaiados. As amostras analisadas e apresentadas nas Figuras 5.26 e 5.27 representam respectivamente àquelas apresentadas nas Figuras 5.11 e 5.13 que correspondem, respectivamente, às fibras de PA 6 de 0,2 e 0,4 mm de espessura recobertas com as diferentes formulações de barbotinas formuladas, isto é, BP, B25, B50, B100 e B200 nas mesmas condições operacionais adotadas.

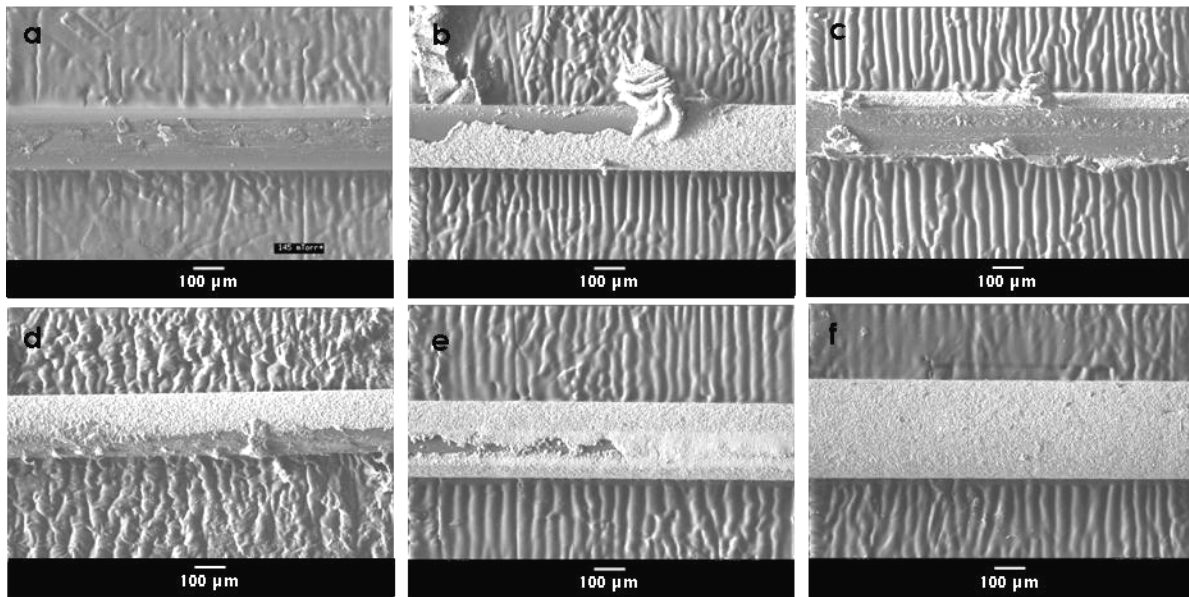


Figura 5.26. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,2 mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f) após teste de fricção. (Aumento 100x).

É possível observar que nos revestimentos mais finos ocorre o desprendimento da camada de revestimento, e à medida que a espessura da camada é maior, a integridade da fibra é preservada, talvez pela coesão estrutural do revestimento. Para as fibras sem revestimento, Figura 5.26a e 5.27a, constata-se uma danificação acentuada com a presença inclusive de desfibrilamento.

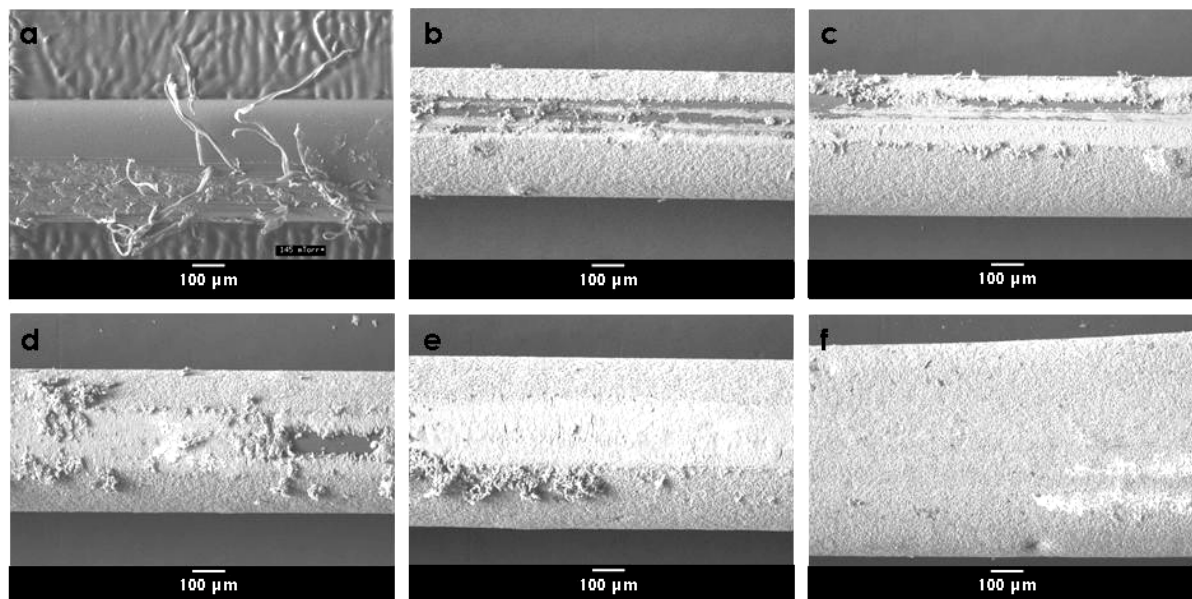


Figura 5.27. Micrografias de MEV da seção longitudinal das fibras de PA-6 com 0,4mm de diâmetro pura (a), e recobertas com a barbotina de composição BP (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f) após teste de fricção. (Aumento 100x).

### 5.3.5 Tecibilidade das fibras revestidas

As primeiras tentativas de confeccionar tecidos a partir das fibras revestidas foram realizadas utilizando as fibras de 0,2 mm de diâmetro revestidas com a barbotina B50, velocidade de bobinamento de 1,44 m/min e a configuração 1 dos fornos do equipamento de *dip coating* contínuo. Entretanto, com estas fibras com espessura de revestimento de 23  $\mu\text{m}$  e diâmetro total de 246  $\mu\text{m}$  espessura, não foi possível passar por algumas das agulhas da máquina de tecelagem.

Uma segunda tentativa foi realizada com as fibras de 0,1 mm revestidas nas mesmas condições das fibras de 0,2 mm. Estas fibras apresentavam uma espessura de camada de 5,75  $\mu\text{m}$  e diâmetro total de 111,50  $\mu\text{m}$ . Com esta condição, obteve-se sucesso na confecção de um tecido do tipo *tricot* trama. Também foi confeccionado um tecido da fibra de 0,1 mm de diâmetro pura para comparação. As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam, respectivamente, o tecido a partir das fibras puras e revestidas, obtidas por microscopia óptica. O aspecto visual do tecido feito com fibras revestidas deixou de ser transparente passando a ser branco com uma superfície levemente aspera em relação ao tecido feito com fibras puras.



Figura 5.28. Tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro sem revestimento.



Figura 5.29. Tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro com revestimento composto de poliuretano/alumina.

Para um maior detalhamento, os tecidos produzidos foram analisados por MEV. As Figuras 5.30 e 5.31 mostram respectivamente o tecido a partir da fibra pura e o produzido com o revestimento composto.

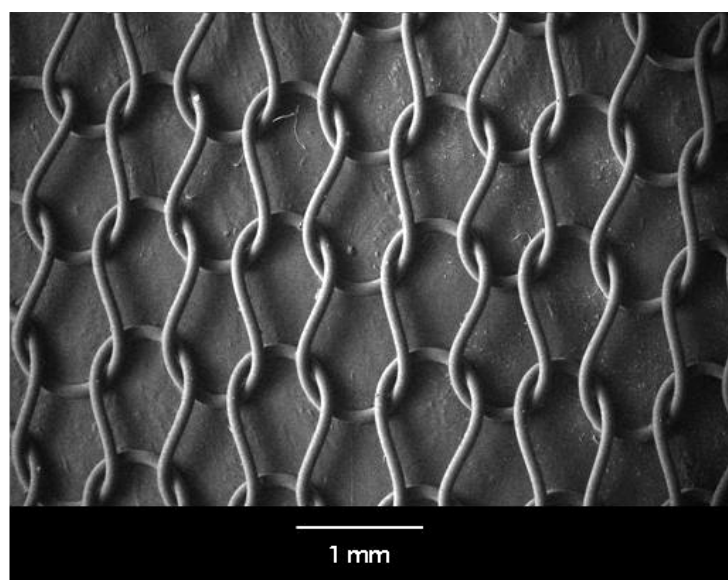


Figura 5.30. Micrografia de MEV para o tecido produzido com as fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro sem revestimento.

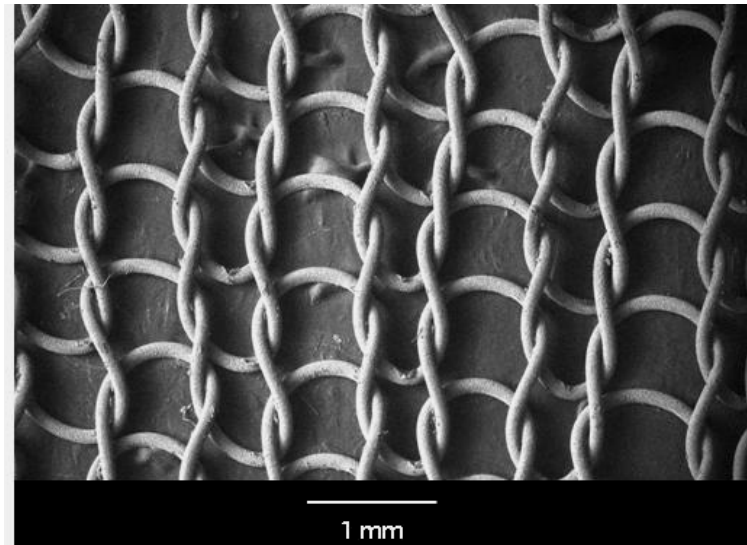


Figura 5.31. Micrografia de MEV para o tecido produzido com fibras de poliamida 6 de 0,1 mm de diâmetro com revestimento composto de poliuretano reforçado com partículas de alumina

O tecido confeccionado a partir das fibras revestidas mostrou que as fibras, mesmo após passar por uma seqüência de agulhas e guias para tecelagem, as quais submetem intensamente as fibras ao dobramento, o recobrimento permaneceu aderido em quase toda a superfície do tecido e as imperfeições não são percebidas a olho nu.

## 6 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos, o processo de revestimento de fibras sintéticas por *dip coating* contínuo apresentou um grande potencial de aplicação tecnológico para sistemas que requerem que as propriedades de flexibilidade e leveza da fibra sintética sejam combinadas com a funcionalidade de partículas cerâmicas.

Especificamente, pode-se inferir a partir da realização do trabalho experimental as seguintes conclusões:

### 6.1 Quanto à obtenção dos revestimentos

- Foi possível obter um revestimento compósito de PU reforçado com partículas de alumina (tamanho médio de partícula 2,1  $\mu\text{m}$ ) sobre fibras sintéticas de PA 6 fazendo uso da técnica de *dip coating* contínua;

- Os revestimentos obtidos mostraram-se bastante dependentes das características reológicas, isto é, da viscosidade da barbotina PU/alumina utilizada.

- As melhores características da barbotina em termos da distribuição de tamanho de partículas e da viscosidade foram obtidas quando se utilizou agitação mecânica de alta velocidade (10.000 rpm), sendo este método o recomendado para o preparo de suspensões desta natureza;

- O comportamento reológico da barbotina foi determinado preponderantemente pela suspensão de alumina, tendo a dispersão de PEU utilizada na formulação um efeito menor. O agente espessante (CMC) aumentou a viscosidade das barbotinas preparadas, contudo não alterou o seu comportamento reológico que foi do tipo não-Newtoniano pseudoplástico;

- As condições operacionais mostraram que, para aumentar a eficiência na produção de fibras revestidas com o sistema compósito proposto, a etapa de secagem deve permitir um longo percurso ou tempo de residência da fibra úmida na etapa de evaporação do solvente. Sendo assim, é possível considerar reformulações no projeto do equipamento proposto para melhorar o desempenho do processo, ou seja, uso de maiores velocidades de bobinamento.

- O diâmetro das fibras sintéticas de PA 6 mostrou influenciar a qualidade do revestimento obtido, sendo que quanto maior o diâmetro da fibra pura, menores



velocidades de bobinamento, no equipamento de *dip coating* contínuo, permitiram a obtenção de um revestimento uniforme.

- Considerando as condições processuais estudadas, constatou-se que a variação da espessura dos revestimentos uniformes, ao longo da fibra, era menor quanto maior o diâmetro da fibra utilizada.

- O incremento do teor de CMC nas barbotinas ocasionou um considerável aumento da viscosidade das mesmas, que refletiu diretamente na espessura dos revestimentos obtidos.

- O aumento na velocidade de bobinamento também influencia a espessura dos recobrimentos formados, sendo que, quanto maior a velocidade de bobinamento, maior a espessura do filme formado. Assim, constatou-se um limite de viscosidade aparente da barbotina (aproximadamente  $0,25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  a  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) para se obter um revestimento homogêneo e espesso a uma velocidade de bobinamento de  $0,4 \text{ m/min}$  para todos os diâmetros de fibras testadas.

## **6.2 Quanto à caracterização dos revestimentos**

- O uso das fibras de PA 6 com  $0,1 \text{ mm}$  de diâmetro resultaram em revestimentos uniformes com uma espessura que variou de  $4$  a  $7 \mu\text{m}$ . Para as fibras de PA 6 com  $0,2 \text{ mm}$  de diâmetro os revestimentos uniformes apresentaram espessuras que variaram de  $12$  a  $27 \mu\text{m}$ . E para as fibras mais grossas, isto é, de  $0,4 \text{ mm}$  de diâmetro a espessura dos revestimentos uniformes variou de  $26$  a  $60 \mu\text{m}$ .

- A análise da morfologia obtida por microscopia de força atômica revelou que a superfície original da fibra foi alterada pela presença do revestimento o qual recobriu as marcas do processo de confecção das fibras originais. Constatou-se também que as partículas de alumina do revestimento compósito se encontram homogeneamente embebidas pela matriz polimérica de poliuretano.

- A análise termogravimétrica mostrou que tanto a barbotina quanto a dispersão de PEU têm um comportamento semelhante na decomposição térmica atrelado à perda de água. A máxima temperatura de decomposição do revestimento compósito foi de  $346^\circ\text{C}$  contra  $342^\circ\text{C}$  do revestimento de poliuretano indicando que as partículas de alumina influenciam, discretamente, na temperatura de decomposição do polímero.

- A densidade do revestimento B50 foi de 2.49 g/cm<sup>3</sup> ficando em uma faixa intermediária entre a densidade do pó de alumina de 4,02 g/cm<sup>3</sup> e do PU de 1,14 g/cm<sup>3</sup>.

- Verificou-se que a resistência ao desgaste das fibras originais foi notavelmente melhorada com o uso do sistema compósito de PEU+alumina e que esta propriedade está diretamente atrelada à espessura do revestimento obtido independente do diâmetro da fibra usada.

- As fibras de PA 6 de 0,1 mm de diâmetro, revestidas com o sistema compósito PEU/ alumina, mostraram uma boa tecibilidade na produção de um tecido do tipo *tricot* trama.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados apresentados neste trabalho, tanto em termos operacionais quanto em termos de propriedades dos revestimentos obtidos, sugerem-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Investigar novas formulações de barbotinas, variando o teor em massa ou a granulometria das partículas cerâmicas usadas, inclusive com o uso de partículas cerâmicas nanoestruturadas;
- Modificar o equipamento usado para dip coating contínuo de modo a permitir um maior tempo de residência das fibras úmidas na etapa de secagem e, conseqüentemente, possibilitar o uso de maiores velocidades de bobinamento;
- Avaliar a resistência ao desgaste por métodos quantitativos;
- Investigar a adesão dos revestimentos formados sobre as fibras de PA 6, ou seja, a interface entre estes materiais, por exemplo, em testes de arracamento de camada (pull-out);
- Investigar a aplicação do revestimento compósito PEU/alumina por *dip coating* contínuo em outras fibras sintéticas, como poliéster, ou naturais, como de algodão;
- Incorporar outras partículas cerâmicas compatíveis e assim agregar outras propriedades ao sistema compósito, para melhorar propriedades de interesse tecnológico como resistência mecânica, resistência química, inflamabilidade, ou mesmo, ação bactericida e/ou fotocatalítica.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Miranda, J. C., Ramalho, A. Abrasion resistance of thermal sprayed composite coatings with a nickel alloy matrix and a WC hard phase. Effect of deposition technique and re-melting. *Tribology Letters*, Vol. 11, nº 1, p. 37-48, 2001.
- <sup>2</sup> Huang, Y.S., Zeng, X.T., Hu, X.F., Liu, F.M. Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings. *Electrochimica Acta*, Vol. 49, p. 4313–4319, 2004.
- <sup>3</sup> Jialiang, Z., Akira, K. Corrosion Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings Sprayed on Stainless Steel Substrates. *Transactions of JWRI*, Vol. 34, nº 2, p. 17-22, 2005.
- <sup>4</sup> Li, M.S., Wang, F.H., Shu, Y.H., Wu, W.T. Composite coatings of titanium-aluminum nitride for steel against corrosion induced by solid NaCl deposit and water vapor at 600 °C. *Materials Research*. Vol. 7, nº 1, p. 27-33, 2004.
- <sup>5</sup> Masahiko, I., Atsushi H., Hiroki O., Yoshiyuki Y., Tetsuya K. Improvement of chemical resistance of apatite/titanium composite coatings deposited by RF plasma-spraying: surface modification by chemical vapor deposition. *Thin solid films*, Vol. 382, nº 1, p. 69-73, 2001.
- <sup>6</sup> Ramm, D.A.J., Hutchings, I.M., Clyne, T W. Erosion resistance and adhesion of composite meta-ceramic coatings produced by plasma spraying. *Journal de Physique IV*, Vol. 3, p. 913-919, 1993.
- <sup>7</sup> Jing, X., Wang, Y., Zhang, B., Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of polyaniline/polyacrylate composite coatings. *Journal of applied polymer science*, Vol. 98, nº 5, p. 2149-2156, 2005.
- <sup>8</sup> Zaporozhchenko, V., Podschun, R., U Schürmann, U., Kulkarni, A., Faupel, F. Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag–Au/PTFE nanocomposite coatings. *Nanotechnology*, Vol. 17, p. 4904-4908, 2006.
- <sup>9</sup> Koichi, U., Tomohiro, F., Nobuyuki, K., Fumio, Y. Development of Ag-TiO<sub>2</sub> (anatase) particle composite coating film for photocatalyst and effect of the matrix metal. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, nº 06, p. 449-454, 2006.
- <sup>10</sup> Jun Chen J., Ponn, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, Vol. 44, nº 08, p. 1899-1906, 2009.
- <sup>11</sup> Zimmermann, J., Reifler, F. A., Fortunato, G., Gerhardt, L., Seeger, S. A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles. *Advanced Functional Materials*, Vol. 18, p. 1-8, 2008.
- <sup>12</sup> Xu, X., Zhang, Z., Liu, W. Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO<sub>2</sub>/polystyrene nanocomposites coating. *Colloids*

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 341, nº 1-3, p. 21-26, 2009.

<sup>13</sup> Luo, Y., Hu, H. Mechanical properties of PVC coated bi-axial warp knitted fabric with and without initial cracks under multi-axial tensile loads. *Composite Structures*, Vol. 89, no 4, p. 536-542, 2009.

<sup>14</sup> Yu, L. D., Aukkaravittayapun, S., Boonyawan, D., Sarapirom, S., Vilaithong, T. Recent development in surface modification of industrial materials by ion beams and plasma at Chiang Mai University. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, nº 17-18, p. 2771-2775, 2009.

<sup>15</sup> Molina, J., Río, A. I., Bonastre, J., Cases, F. Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid. *European Polymer Journal*, Vol. 44, nº 7, p. 2087-2098, 2008.

<sup>16</sup> Yang, H., Yang, C., He, Q. The bonding of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer to nylon fabric using the formaldehyde derivatives of urea and melamine as the bonding agents. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, nº 6, p. 1023-1031, 2009.

<sup>17</sup> Zhang, C., Yang, F., Wang, W., Bin C. Preparation and characterization of hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric by dip-coating PVA (polyvinyl alcohol). *Separation and Purification Technology*. Vol. 61, nº 3, p. 276-286, 2008.

<sup>18</sup> Knittel, D., Schollmeyer, E. Electrically high-conductive textiles. *Synthetic Metals*, in press., 2009.

<sup>19</sup> Sen, A. K. *Coated textiles, Principles and applications*, 1<sup>a</sup> ed., Technomic Publishing Company, Lancaster, Pensilvania, 2001.

<sup>20</sup> Sanchez, F. A. L., Reifler, F. A., Clemens, F., Amico, S. C, Bergmann, C., P. Obtenção de um revestimento composto de poliéster-uretana reforçado com alumina pela técnica de dip coating sobre fibras de poliamida 6. *Cerâmica*, *in press*.

<sup>21</sup> Landau, L. D., Levich, V. G. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica*, Vol. 17, p.42-54, 1942.

<sup>22</sup> Krechetnikova, R., Homsy, G. M. Dip coating in the presence of a substrate-liquid interaction potential. *Physics of fluids*, Vol. 17, p. 102-105, 2005.

<sup>23</sup> Kern, F., Gadow, R. Deposition of ceramic layers on carbon fibers by continuous liquid phase coating. *Surface and Coatings Technology* Vol. 180–181, p. 533–537, 2004.

<sup>24</sup> Kern, F., Gadow, R. Liquid phase coating process for protective ceramic layers on carbon fibers. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 151–152, p. 418–423, 2002.

- <sup>25</sup> Trepte, J., Böttcher, H. Improvement in the Leaching Behavior of Dye-Doped Modified Silica Layers Coated onto Paper or Textiles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 19, p. 691–694, 2000.
- <sup>26</sup> Disponível em: <http://www.candlewic.com/candlemaking-history.asp>. Acessado em 04.04.2009.
- <sup>27</sup> Disponível em: <http://candle-making-101.com/wp-content/uploads/2008/12/candle-making.jpg>. Acessado em 04.04.2009.
- <sup>28</sup> Disponível em <http://www.precisiondipcoating.com/history.htm>. Acessado em 04.04.2009.
- <sup>29</sup> Disponível em [http://www.basf-coatings.de/de\\_DE/news/photo\\_gallery.xml](http://www.basf-coatings.de/de_DE/news/photo_gallery.xml). Acessado em 04.04.2009.
- <sup>30</sup> Disponível em: [http://www.usplasticcoatings.com/tooling\\_services](http://www.usplasticcoatings.com/tooling_services). Acessado em 04.04.2009.
- <sup>31</sup> Disponível em: <http://www.almaplast.be/pages/services/sintering.aspx?print=yes>. Acessado em 04.04.2009.
- <sup>32</sup> Brinker, C. J., Hurd, A. J. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Journal of Physics III, França*, Vol. 44, p. 1231-1242, 1994.
- <sup>33</sup> Brinker, C. J., Scherer, G. W. Sol-gel science, 1<sup>a</sup> ed., Academic Press Inc., San Diego, California, 1990.
- <sup>34</sup> Zhifeng, L., Zhengguo, J., Wei, L., Xiaoxin, L. Ordered porous ZnO thin films formed by dip-coating method using PS templates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 40, p. 25-30, 2006.
- <sup>35</sup> Tuantuan, L., Junhee, L., Takayuki, K., Hideki, A. Hydroxyapatite coating by dipping method, and bone bonding strength. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 7, p. 355-357, 1996.
- <sup>36</sup> Kajihara, K., Nakanishi, K. Macroporous morphology of titania films prepared by sol-gel dip-coating method from a system containing poly(ethylene glycol) and poly(vinylpyrrolidone). *Journal of Materials Research*. Vol. 16, n<sup>o</sup> 6, p. 58-66, 2001.
- <sup>37</sup> Paiva, A.C.L.A., Costa, A.C.F.M., Vieira, L.G.F., Lira, H.L., Leite, A.M.D., Kiminami, R.H.G.A., Maia, D.F. Preparação de membranas cerâmicas de zircônia para separação óleo/água. *Anais do 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, p. 1424-1434, 2006.
- <sup>38</sup> Falamaki, C., Naimi, M, Aghaie, A. Dip-coating technique for the manufacture of alumina microfilters using PVA and Na-CMC as binders: a comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, n<sup>o</sup> 6, p.949-956, 2006.
- <sup>39</sup> Song, Y. I., Kim, G. Y., Choi, H. K., Jeong, H. J., Kim, K. K., Cheol-Min, Y., Lim, S. C., An, K. H., Jung, K.T., Lee, T. Y. Fabrication of Carbon Nanotube Field Emitters

Using a Dip-Coating Method. *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 12, nº 6, p. 375-379, 2006.

<sup>40</sup> Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., Heer, W.A. Carbon Nanotubes: the Route Toward Applications. *Science*, Vol. 297, nº 5239, p. 787-792, 2002.

<sup>41</sup> Scriven, L.E. In: Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich D.R. *Better Ceramics Through Chemistry III*, Materials Research Society Symposium. Materials Research Society, Pittsburgh, p. 717-729, 1988.

<sup>42</sup> Brinker, C., Scherer, J.G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, 1ª ed., Academic Press Inc., San Diego, p. 788-835, 1990.

<sup>43</sup> Spiers, R.P., Subbaraman, C.V., Wilkinson, W.L. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface, *Chemical Engineering Science*, Vol. 29, nº 2, p. 389-396, 1974.

<sup>44</sup> Drinker, C.J., Hurd, A.J., Ward, K.J. In: Ulrich, D.R., Mackenzie, J.D. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, 1ª ed., Wiley Interscience, New York, p. 223, 1988.

<sup>45</sup> Brady, G. S., Clauser, H. R., Vaccari J. A. *Materials Handbook*, 15ª ed., McGraw-Hill Professional, Estados Unidos, 2002.

<sup>46</sup> Feighery, A.J., Irvine, J.T.S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8% mol yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*, Vol.121, p.209-216, 1999.

<sup>47</sup> Disponível em <http://www accuratus.com/alumox.html>. Acessado em 08.04.09

<sup>48</sup> Chengbin J., Xiujian Z., Haizheng T. An approach to predict the solid film thickness possibly yielded from an alumina sol-gel liquid film. *Surface and Coating Technology*, Vol. 201, p. 2655–2661, 2006.

<sup>49</sup> Hirschauer, B., Soderholm, S., Chiaia, G., Karlsson, U.O. Highly oriented  $\alpha$ -alumina films grown by pulsed laser deposition *Thin Solid Films*, Vol. 305, p. 243-247, 1997.

<sup>50</sup> Emmerich, R., Enders, B., Martin, H., Stippich, F. Corrosion protection ability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited with ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 89, nº 1-2, p. 47-51, 1997.

<sup>51</sup> Koh, W., Ku, S.J., Kim, Y. Chemical vapor deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films using highly volatile single sources. *Thin Solid Films*, Vol. 304, p. 222-224, 1997.

<sup>52</sup> Reisfeld, R., Saraidarov, T. Innovative materials based on sol-gel technology. *Optical Materials*, Vol. 28, p. 64-70, 2006.

<sup>53</sup> Pillonnet, A., Garapon, C., Champeaux, C., Bovier, C., Jarezic, H., Mugnier, J. Fluorescence of  $\text{Cr}^{3+}$  doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method. *Journal of Luminescence*, Vol. 87-89, p. 1087-1089, 2000.

- <sup>54</sup> Kobayashi, Y., Ishizaka, T., Kurokawa, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*, Vol. 40, n<sup>o</sup> 2, p. 263-283, 2005.
- <sup>55</sup> Oertel, G. *Polyurethane Handbook*, 1<sup>a</sup> ed., Hanser Publishers, New York, 1995.
- <sup>56</sup> Pizzi, A., Mittal, K.L. *Handbook of Adhesive Technology*, 1<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- <sup>57</sup> Lee, S., Yu, S-C., Lee, Y-S. Degradable polyurethanes containing poly(butylene succinate) and poly(ethylene glycol), *Polymer degradation and stability*, vol. 72, p. 81-87, 2001.
- <sup>58</sup> Moon, S.Y., Park, Y.-D., Kim, C.-J., Won, C., Lee, Y.-S. Effect of chain extenders on polyurethanes containing both poly(butylene succinate) and poly(ethylene glycol) as soft segments, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 24, n<sup>o</sup> 9, p. 1361–1364, 2003.
- <sup>59</sup> Lee, S.-I., Lee, Y.-S., Nahm, K., Hahn, Y., Ko, S.-B. Degradable polyurethanes synthesized from poly(butylene succinate) polyol, poly(ethylene glycol), and 4,4\_-methylene bis (cyclohexyl isocyanate), *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 21, n<sup>o</sup> 11, p. 1145–1148, 2000.
- <sup>60</sup> Chattopadhyay, D.K., Raju K.V.S.N., *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 32, n<sup>o</sup> 3, p. 352-418, 2007.
- <sup>61</sup> Akutsu Y., Nakajima-Kambe T., Nomura N. and Nakahara T.; Purification and Properties of a Polyester Polyurethane- Degrading Enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol 1, p. 62–67, 1998..
- <sup>62</sup> *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2003
- <sup>63</sup> Disponível em: <http://www.bayermaterialssciencenafta.com/resources>. Acessado em 30.03.09
- <sup>64</sup> Lewin, M. *Handbook of fiber chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Taylor & Francis Group, Florida, 2007.
- <sup>65</sup> Wiebeck, H., Harada, J. *Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações*, 1<sup>a</sup> ed., Artliber, São Paulo, 2005.
- <sup>66</sup> Zimmerman, J., Kohan, M.I. Polyamides. Nylon - Selected topics, *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*, Vol. 39, p. 2565–2570, 2001.
- <sup>67</sup> Kohan, M.I. Polyamides. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, p. 179-205, 1992.
- <sup>68</sup> Cayer–Barrioz, J., Mazuyer, D., Kapsa, P., Chateauinois, A., Bouquerel, F. On the mechanisms of abrasive wear of polyamide fibers, *Wear*, Vol. 255, n<sup>o</sup> 1-6, p. 751-757, 2003.



- <sup>69</sup> Cayer-Barrioz, J., Mazuyer, D., Kapsa, P., Chateauinois, A., Robert, G. Abrasive wear micromechanisms of oriented polymers, *Polymer*, Vol. 45, nº 8, p. 2729-2736, 2004.
- <sup>70</sup> Cayer-Barrioz, J., Tonck, A., Mazuyer, D., Kapsa, P., Chateauinois, A. Nanoscale Mechanical Characterization of Polymeric Fibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, nº 3, p.264-275, 2004.
- <sup>71</sup> Galbraith, R. L. Abrasion of textile surfaces. In: Schick, M. J. *Surface characteristics of fibers and textiles, Part I*, Marcel Dekker Inc, New York, p.193-224, 1975.
- <sup>72</sup> Luther E. P., Yanez, J. A., Franks, G. V., Lange, F. E., Pearson, D. S. Effect of Ammonium Citrate on the Rheology and Particle Packing of Alumina Slurries. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 78, nº 6, p. 1495-1500, 1995.
- <sup>73</sup> Yang, Y., Wolfgang, M. S. A new approach to prepare highly loaded aqueous alumina suspensions with temperature sensitive rheological properties. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, p. 253-261, 2003.
- <sup>74</sup> Varga, K., Reifler, F.A., Clemens, F., In: 37th International Symposium of Novelties in Textiles, Ljubljana, Eslovênia, 2006.
- <sup>75</sup> Sánchez, F.A.L., Reifler, F. A., Clemens, F., Bergmann, C. P. In: NanoEurope Fair & Conference. St.Gallen, Suíça, 2007.
- <sup>76</sup> Reifler, F. A., Clemens, F., Sánchez, F. A. L., Varga K., Hufenus, R. Dip coating of synthetic fibers with a composite system; In: The Fiber Society 2008 Spring Conference, Université de Haute Alsace, Mulhouse, França. 2008.