



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LEANDRO RODRIGUES PINTO DA CUNHA

ASPECTOS EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO EM
MICROABRAÇÃO EM POLIUTERANOS

VITÓRIA

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LEANDRO RODRIGUES PINTO DA CUNHA

**ASPECTOS EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO EM
MICROABRAÇÃO EM POLIUTERANOS**

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Mecânica da
Universidade Federal do Espírito Santo,
como requisito parcial de avaliação.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de
Macêdo.

VITÓRIA

2011

LEANDRO RODRIGUES PINTO DA CUNHA

**ASPECTOS EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO EM
MICROABRASÃO EM POLIUTERANOS**

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial de avaliação.

Aprovado em _____ de _____ de 2011

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Orientador

Prof. Dr. Washington Martins da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Examinador

Prof. Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES
Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais, Sebastião Ricciardi e Celi Rodrigues, aos meus irmãos Felipe, Idavan, Rogério, Débora e Luciana, aos meus professores e as amizades permanentes, pelo o apoio e incentivo durante essa jornada para a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tornou possível a realização e conclusão deste trabalho.

A minha mãe, Celi Rodrigues Pinto da Cunha e ao meu pai, Sebastião Ricciardi da Cunha, responsáveis pela formação do meu caráter, moral e acadêmica. Por todo o apoio e incentivo, minha gratidão.

Ao Prof. Dr Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela orientação, pela sua amizade, ajuda e serenidade ao repassar seus conhecimentos e experiências, visto que, foram de grande importância para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Washington Martins da Silva Jr, pela co-orientação, pela amizade, identificando com muita perspicácia a origem de diversas dificuldades, propondo soluções para o problema, ajuda com fontes de pesquisa e pelas diversas colaborações que vieram a enriquecer este trabalho.

Aos Professores Flávio José, Cherlio Scandian, Carlos Loeffler, Antônio Cesar, Magno Branco Alves, Ubiratan de Souza Passos, Ivanor e todos os outros professores pela compreensão e incentivo durante todo o curso.

A todos os colegas, hoje amigos, de Graduação da Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, dentre eles, Higor José, André Miranda, Felipe Egídio, Vitor Boina, Pedro Miranda, Jackson Tavares e tantos outros que mesmo não percebendo, contribuíram positivamente na conclusão deste trabalho.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do “Programa Institucional da UFES para o Setor Petróleo e Gás” – PRH29.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo da resistência ao desgaste abrasivo em 6 formulações de poliuretano. O tipo de ensaio utilizado nesse estudo foi a micro abrasão com esfera fixa. A força normal foi mantida constante a 0,25N. A lama abrasiva foi preparada na proporção 20g de abrasivo para 100 ml de água destilada. O abrasivo utilizado foi a sílica (SiO_2) com tamanho da partícula variando de 0,2 a 5 μm . A imagem da calota formada em cada ensaio foi obtida usando uma lupa ótica e o volume desgastado foi medido usando análise de imagem. Para definir o regime permanente de desgaste foram realizados ensaios nos seguintes intervalos de tempo: 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108 e 120 minutos, este processo constitui uma bateria de ensaios. A calota gerada em cada ensaio foi registrada via imagem óptica. Observou-se que o coeficiente de desgaste permanece constante nos ensaios com tempo de duração maior que 84 minutos, caracterizando o regime permanente de desgaste abrasivo. Foram realizadas três baterias de ensaios em cada amostra. A topografia das calotas foi obtida via análise topográfica tridimensional de superfície, que permitiu avaliar a esfericidade da calota formada. Outros mecanismos de desgaste estão sendo avaliados, tais como: a microscopia eletrônica de varredura e a análise topográfica das calotas. Foi possível observar nesse trabalho que, dentre as seis formulações ensaiadas a que sofreu maior desgaste abrasivo foi a formulação 13 e a que resistiu mais ao desgaste foi a formulação 07.

Palavras Chaves: Poliuretano; Coeficiente de desgaste; Microabrasão

ABSTRACT

This study aims to evaluate the abrasive wear resistance of polyurethane elastomers used in flexible risers. Six different formulations were studied. The change in the formulation has an influence on the mechanical and physical properties of polyurethane. Micro-abrasion tests were conducted in a fixed-ball apparatus. A mixture of SiO₂ particles and water was used as abrasive slurry for this test. Topographical analysis showed that the wear scar reproduced the counter-body shape. The wear scar diameter was measured using an image acquisition system attached to the equipment, which captures an amplified image of the wear scar. The abrasion was evaluated after 84 minutes of testing, regarding a well described steady state criterion. The wear behavior is evaluated in terms of the constituents of the formulation.

Key words: Polyurethane; Wear coefficient; Microabrasion.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura típica de duto flexível	15
Figura 2 - Região de contato no fundo do mar.	15
Figura 3 - Linhas flexíveis submetidas a condições severas de desgaste.	16
Figura 4 - Novelo de uma cadeia polimérica amorfa.	20
Figura 5 - Conformação zig-zag planar de uma sequência etilênica.	20
Figura 6 - Conformação helicoidal.....	21
Figura 7 -Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.	22
Figura 8 - Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas	22
Figura 9 - Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito	23
Figura 10 - Estágios na deformação de um polímero semicristalino.(a) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c).....	26
Figura 11 - Obtenção do Poliálcool poliéster	29
Figura 12 - Etapa da reação de obtenção do PPG.....	30
Figura 13 - Reação de obtenção de PCL	31
Figura 14 - Principais reações dos Isocianatos.	33
Figura 15 - Segmentos rígidos e flexíveis de PU.	35
Figura 16 - Comportamento dos Seguintes de PU antes e depois da cura.....	35
Figura 17 - Representação esquemática: a) desgaste abrasivo por deslizamento de partícula e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.	36
Figura 18 - Morfologia da superfície desgastada, A - escoamento e possível fusão (carga de 3,2N e velocidade de deslizamento de 0,37m/s).	38
Figura 19 - Diâmetro das partículas abrasivas: a) Distribuição granulométrica , b) Curva de porcentagem acumulada. Sílica (SiO ₂).	45
Figura 20 - Ilustração do equipamento de micro abrasão, ao lado uma fotografia do aparelho.	47
Figura 21 - Calota de desgaste gerada pelo ensaio de microabrasão.	48
Figura 22 - Determinação do Regime Permanente para a Formação 05.....	50

Figura 23 - Aspectos Morfológicos da Sílica	53
Figura 24 - Verificação do coeficiente de desgaste dimensional em função do tempo de ensaio para uma amostra de poliuretano.....	54
Figura 25 - a) Topografia 3D de uma calota no ensaio de microabrasão para a formulação 5. b) Perfil transversal para a formulação 5.....	55
Figura 26 - Verificação do coeficiente de desgaste dimensional em função do tempo para para uma amostra de poliuretano	56
Figura 27 - Resultado obtido nas três baterias para a formulação 1.....	56
Figura 28 - comparação do coeficiente de desgaste para as seis formulações.....	57
Figura 29 - Desgaste abrasivo médio em função da dureza Shore A das amostras.....	57
Figura 30 - Desgaste abrasivo médio em função do Alongamento.....	58
Figura 31 - Desgaste abrasivo médio em função da resistência	58
Figura 32 - Desgaste abrasivo médio em função da tensão de ruptura.....	59
Figura 33 - Desgaste abrasivo médio em função da tensão de ruptura e o alongamento.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações dos MDI`s.....	28
Tabela 2 - Constituintes dos Poliuretanos.....	39
Tabela 3 - Característica das amostras.....	43
Tabela 4 - Parâmetros Utilizados nos ensaios de Microabrasão.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 POLÍMEROS.....	18
2.2 CLASSIFICAÇÃO.....	18
2.2.1 Estrutura Molecular.....	19
2.2.2 Comportamento Térmico.....	23
2.2.3 Cristalização	25
2.2.4 Fusão.....	24
2.2.5 Transição Vítreia	25
2.3 POLIURETANOS.....	26
2.3.1 Elastômeros de Poliuretano.....	27
2.3.2 Matérias Primas.....	27
2.4 Aditivos.....	32
3 DESGASTE.....	36
3.1 Desgaste abrasivo de polímeros.....	37
4. METODOLOGIA.....	39
4.1 Amostras	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS ABRASIVAS: DUREZA, FORMA E TAMANHO.....	44
4.3 ENSAIO DE DESGASTE.....	46
4.4 Parâmetros de teste.....	50
4.5 ANÁLISE TOPOGRÁFICA.....	51
4.6 MECANISMOS DE DESGASTE.....	51
5 ABRASIVO.....	52
5.1 MEDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE USANDO O DIÂMETRO DA CALOTA.....	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
7. CONCLUSÃO.....	60
7.1 PARA AS FORMULAÇÕES QUE NÃO FORMAREM CALOTAS TOTALMENTE ESFÉRICAS.....	61

8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	62
9. REFERÊNCIAS:	63

1. INTRODUÇÃO

O aumento significativo que a Petrobrás vem apresentando em sua produção é grande parte pela exploração de petróleo em águas profundas. Desta forma com a grande quantidade de investimentos efetuados nesse setor atualmente a Petrobrás domina a tecnologia de perfuração e extração de submarina em águas profundas (acima de 400 m) e ultra profundas (acima de 2.000 m). Nesse contexto são empregadas tubulações para transportarem o material até a superfície, essas tubulações apresentam diversas camadas para resistirem à agressividade do meio, como carregamento, arraste, corrosão, abrasão entre outros.

As calhas utilizadas nas camadas externas às linhas flexíveis são revestidas com poliuretano. O polímero acaba por ficar no fundo dos oceanos onde é submetido a um desgaste abrasivo acentuado provocado pela correlação entre as correntes de arraste, as cargas a que as tubulações estão expostas, e movimentos das plataformas, que acabam por gerar verdadeiras trincheiras no fundo dos oceanos, e nesse processo o desgaste abrasivo das calhas é intenso uma vez que estão submetidas a condições extremamente favoráveis ao desgaste. Outro fator importante a ser considerados é que os PUs são resistentes à ação de corrosão marinha que também vem a justificar a construção dessas calhas com esse material.⁽¹⁾

Uma classe razoavelmente versátil de polímeros é a dos poliuretanos, caracterizados pela ligação $-NH-CO-O-$. Esses polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termo fixo, elastômero ou fibra. Os elastômeros de poliuretano são copolímeros sintéticos de estruturas macromoleculares, resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O principal grupo é o polioli, dos tipos: poliéter e poliéster.⁽²⁾

Visando a compreensão do desgaste abrasivo pelo quais os poliuretanos são submetidos durante o trabalho dos mesmos, neste trabalho realizaram-se testes de micro abrasão a fim de comparar qualitativamente três tipos de poliuretanos. A

diferença reside, basicamente, na formulação química dos poliuretanos. A partir dos ensaios de microabrasão^(3 4) realizados, foi obtido o coeficiente de desgaste.

Nos últimos anos a Petrobrás tem aumentado gradativamente sua produção de petróleo alcançando auto - suficiência em 2006 atingindo dois milhões de barril por dia, sendo que nessa mesma data o consumo da nação está em torno 1,8 milhões de barril por dia. Em 2008 foi anunciado pela empresa a descoberta de uma bacia enorme com potencial localizada abaixo da camada pré-sal.

A exploração de petróleo em águas profundas (acima de 400 metros) e ultra profunda (acima de 2000 metros), torna cada vez mais importante o conhecimento do desgaste abrasivo que acontece no fundo dos oceanos e contribui para a necessidade de manutenções constantes em toda a linha de dutos flexíveis. Sendo essa profundidade extremamente agressiva para todos os equipamentos utilizados em tais condições como tubos de revestimentos (casing), torres de extração, separadores de petróleo e água, sondas rotativas, bombas multifásicas para o bombeamento de petróleo, gás, água e sólidos ocorrentes, entre outros.

A exploração de petróleo em plataformas é possível devido a mecanismos de compensação que estão presentes nas plataformas além da tecnologia dos dutos flexíveis que suportam a movimentação a que as plataformas estão submetidas. A estrutura dos dutos flexíveis, Figura 1, é basicamente composta de camadas de aços enroladas de forma helicoidal além de camadas de termoplásticos com diferentes composições e geometrias. A camada interna de termoplástico assegura que o fluido transportado (óleo bruto, gás e água) não escoe por entre as paredes dos tubos, ao passo que a externa oferece proteção contra abrasão, corrosão e proteção mecânica. As camadas de aço provêm a resistência mecânica (Souza, et al, 2000).

Visando a compreensão do desgaste abrasivo pelo quais os poliuretanos são submetidos durante o trabalho dos mesmos, neste trabalho realizaram-se testes de micro abrasão a fim de comparar qualitativamente três tipos de poliuretanos. A diferença reside, basicamente, na formulação química dos poliuretanos. A partir dos ensaios de microabrasão^(3 4) realizados, foi obtido o coeficiente de desgaste.



Figura 1 - Estrutura típica de duto flexível
Fonte: (Souza, et al., 2000).

É de suma importância ressaltar, que os dúcteis flexíveis ao tocarem o fundo do mar experimentam um acentuado desgaste por abrasão. Esse desgaste é mais acentuado no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar (Touch Down point – TDP), Figura 2 isso é causado basicamente pelo conjunto de movimentos da plataforma e as correntes marinhas, que determinam a movimentação do duto em relação ao relevo marinho (Santos, 2007).

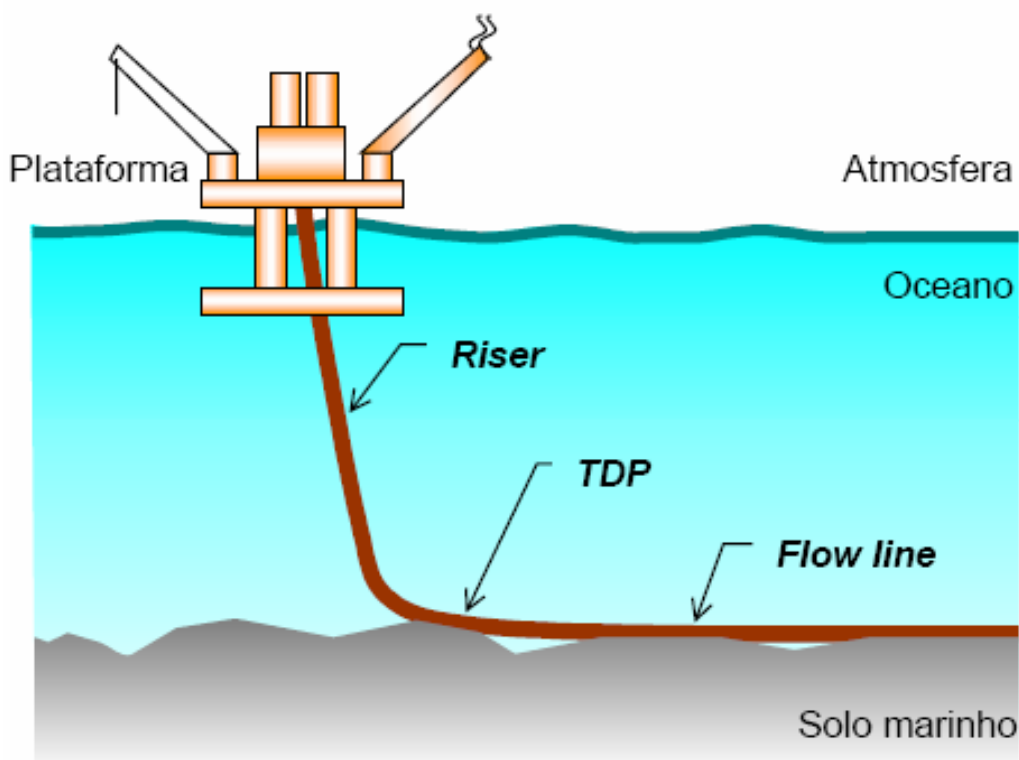


Figura 2 - Região de contato no fundo do mar.
Fonte: (Souza, et al., 2000).

Nesse contexto é importante ressaltar que a substituição de equipamentos em tais condições acarreta custos elevados. Desta forma, a proteção e o reparo de materiais acabam por reduzir custos além de garantirem a produção (Franco et al, 2004).

Este trabalho visa estudar 6 formulações de poliuretano e identificar qual delas apresenta uma maior resistência com relação ao desgaste abrasivo, utilizando o teste de micro abrasão, com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) identificar os diferentes mecanismos de desgaste e com o analisador de superfície por imagem identificar a formação das calotas.

O elevado desgaste gera custos altos à indústria como um todo, devido à dificuldade de manutenção, principalmente em águas profundas. Por isso torna-se cada vez mais importante o investimento em pesquisa com o intuito de prever o comportamento dos materiais utilizados na construção de equipamentos que atuam nesse meio.

Como apresentado na Figura 3 o movimento relativo entre a tubulação e o fundo do mar, geram verdadeiras trincheiras no fundo do mar, o desgaste das tubulações também acentuado gera reposição de equipamentos e junto com essa reposição temos elevado custo. Além da necessidade de mão de obra, parada de equipamentos e produção.

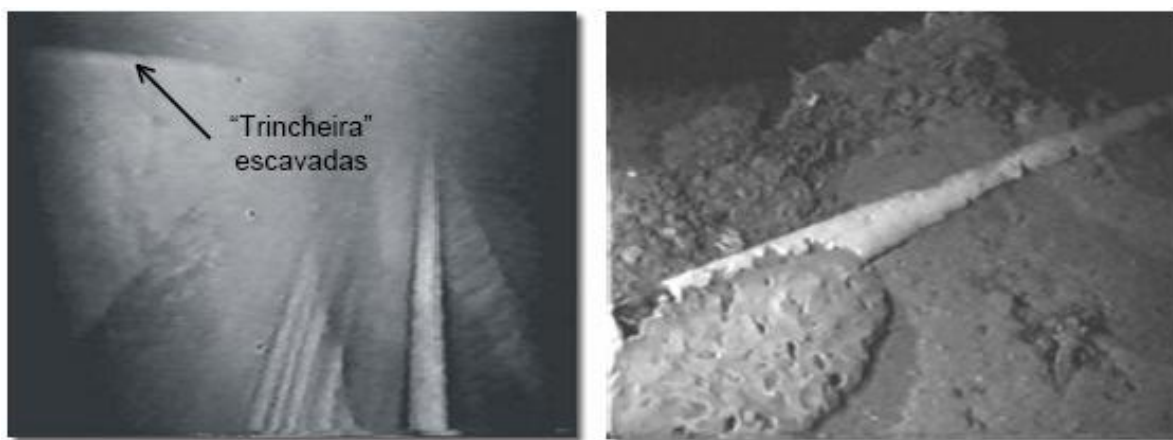


Figura 3 - Linhas flexíveis submetidas a condições severas de desgaste.
Fonte: Santos, 2007.

A presente dissertação é composta de cinco capítulos, sendo que no primeiro capítulo foi feita uma breve introdução a respeito do trabalho, descrevendo o problema e contextualizando a discussão e identificando o problema.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica de fundamental importância tratando principalmente do embasamento teórico para toda a discussão, inclusive fornecendo recurso para os entendimentos e discussões aqui apresentadas além de fornecer a possibilidade de aplicar o trabalho experimental aqui utilizado.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia e descreve como foi realizado o ensaio, as metodologias de determinação das perdas volumétricas, descreve também o processo de medição das partículas do abrasivo e a observação dos mecanismos de desgaste via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados, comparando as oito formulações, em conjuntos diferentes, separando por grupos de isocianato e comparando também os polióis para determinação do melhor desempenho através do coeficiente de desgaste.

O quinto capítulo traz a conclusão e as contribuições advindas do trabalho experimental, além de sugestão para trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVO

A presente dissertação tem como objetivo comparar, através do ensaio de microabrasão a resistência ao desgaste abrasivo de seis formulações de poliuretano e levantar as dificuldades experimentais no estudo de tais materiais também alguns desses empregados como calhas de revestimento utilizadas em tubulação de petróleo. As formulações têm diferenças nos tipos de isocianato e polióis empregados, assim quando possível, a influência destes no comportamento em desgaste foi avaliada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Após a segunda Guerra Mundial houve um potencial desenvolvimento no campo de materiais em relação ao advento do polímero sintético. Em várias aplicações, o metal e a madeira puderam ser substituídos por plásticos, que apresentam propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a um custo relativamente mais satisfatório.

Assim como em polímeros e cerâmicos, as propriedades dos polímeros estão intimamente relacionadas à estrutura do material.

Os polímeros são constituídos de macromoléculas, que podem ser orgânicas, sintéticas ou naturais. Como exemplos de polímeros sintéticos temos os plásticos e borrachas por exemplo. O couro, a seda, a lã, o algodão são constituídas de macromoléculas orgânicas naturais (Padilha 1997). E entre os polímeros inorgânicos temos o diamante, o grafite e a sílica.

2.2 Classificação

As classificações mais comuns dos materiais poliméricos envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico. Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas essas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, etc. Quanto ao método de preparação, são divididos, em linhas, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros, pequenas moléculas, como HCl, H₂O, KCl.

Quando submetidos ao calor os polímeros sofrem modificações quanto à fusibilidade, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos.

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Os termorrígidos ou termofixos quando aquecidos assumem uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, se tornando insolúveis e infusíveis.

2.2.1 Estrutura Molecular

As cadeias poliméricas são formadas por ligações moleculares primárias ou intramoleculares, que ligam os átomos de uma molécula, podendo ser dos tipos: iônicas ou eletrovalentes, metálica e covalente. Esse tipo de ligações entre os átomos influencia na rigidez e flexibilidade da cadeia polimérica e em sua estabilidade térmica, química e fotoquímica.

As cadeias poliméricas podem se apresentar na forma de cadeias lineares que são constituídas apenas de uma cadeia principal partem prolongamentos, cadeias ramificadas que partem prolongamentos e cadeias com ligações cruzadas onde as cadeias poliméricas estão ligadas entre si.

As cadeias poliméricas possuem arranjos espaciais dos seguintes tipos.

Enrodilhada ou em novelo: Cadeia polimérica com total mobilidade tende a se enrolar em um novelo, esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade.



Figura 4 - Nó de uma cadeia polimérica amorfa.

b) Zig – zag planar (Figura 5): No estado sólido, cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, conformando- se em zig- zag.

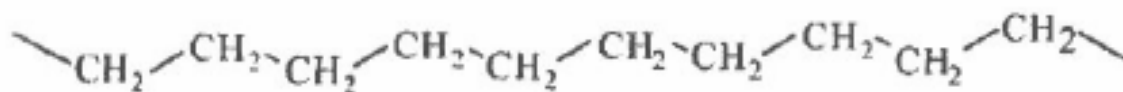


Figura 5 - Conformação zig-zag planar de uma sequência etilênica.

c) Hélice, helicoidal ou espiral (Figura 6): No estado sólido, a presença de grupos laterais na cadeia polimérica tendem a distorcer de forma gradativa a conformação zig-zag planar por efeito estérico.

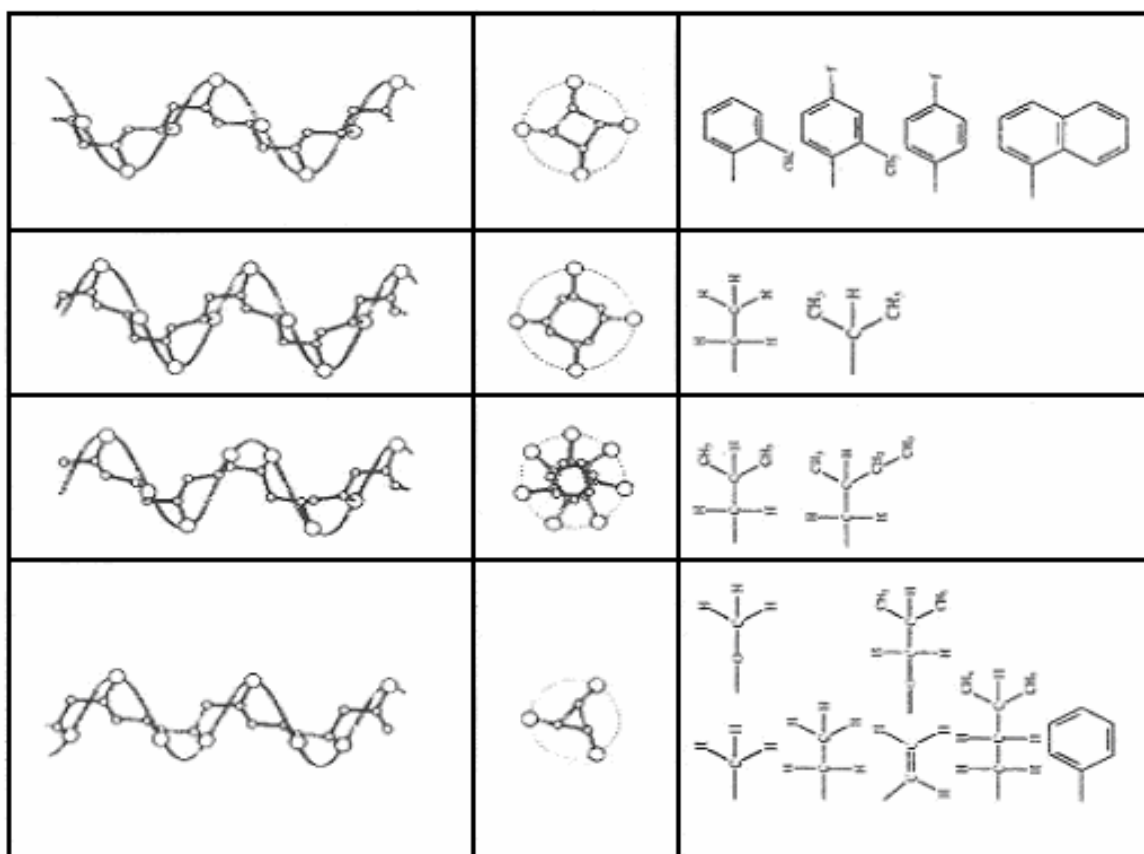


Figura 6 - Conformação helicoidal.

Fonte: Santos, 2007.

O processo de cristalização dos polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos são muito pequenos (Figura 4), eles contêm muitas imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. (Santos, 2006).

Abaixo são apresentados os modelos de morfologia de polímeros semicristalinos:

Miscela Franjada (Figura 7): Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristalinos pequenos, de aproximadamente 100 Å, dispersos numa matriz amorfa.

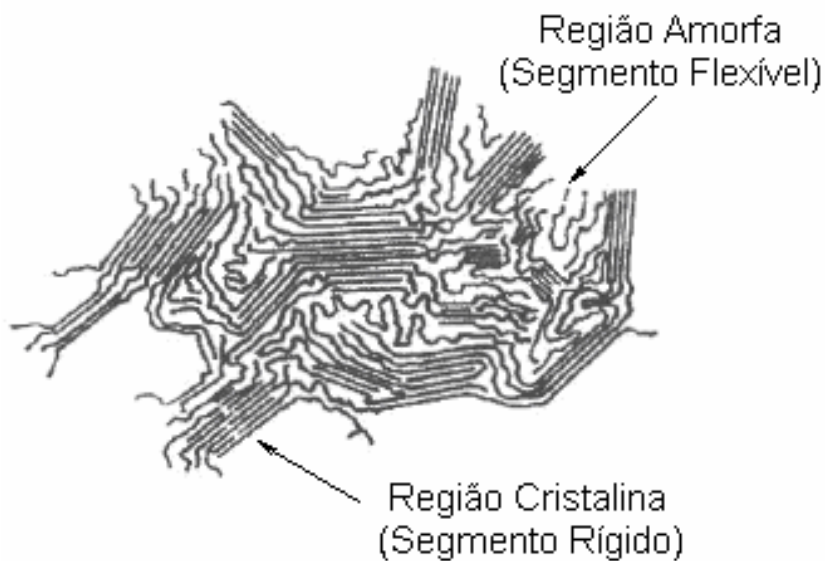


Figura 7 -Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.

Fonte: Callister Jr, 2002.

Teoria das cadeias dobradas, lamelas ou cristais únicos (Figura 8): Segundo esse modelo as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal. Acredita-se que as cadeias moleculares dentro de uma plaqueta se dobram para frente e para trás sobre elas mesmas, com as dobras ocorrendo nas faces. (Callister Junior, 2002).

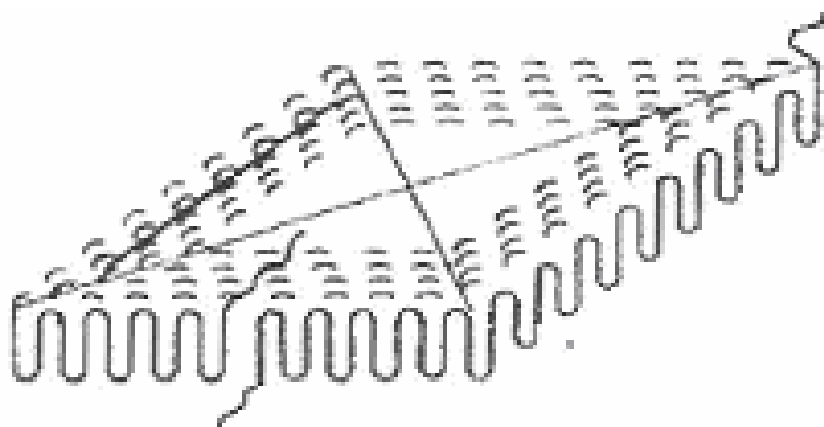


Figura 8 - Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas

Fonte: Callister Jr, 2002.

A esferulite consiste em um agregado de cristalinos com cadeias dobradas e com o formato de uma fita (lamelas). Cada esferulite pode crescer até adquirir uma forma

esférica; uma delas, conforme encontrada na borracha natural, mostrada na Figura 9 (Callister Junior, 2002).

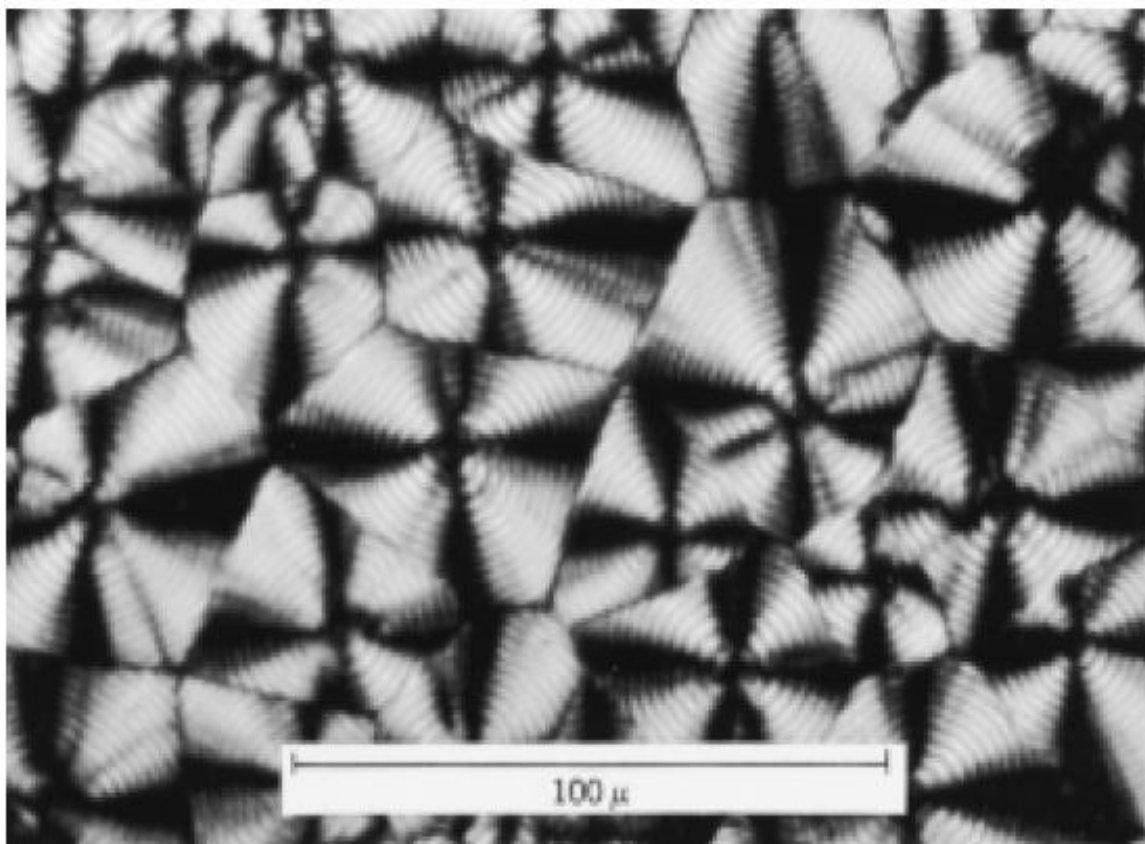


Figura 9 - Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito
Fonte: Callister Jr, 2002.

2.2.2 Comportamento Térmico

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material; são maus condutores de calor. A capacidade, isto é, conduzir calor, é medida pela condutividade e pela difusibilidade térmica. A capacidade de armazenar calor é avaliado pelo calor específico; as alterações de dimensão, devidas as mudanças de temperatura, são estimadas através da expansão térmica. Por outro lado, as modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variação de temperatura são de grande importância e incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g (Callister Junior, 2002)

2.2.3 Cristalização

A cristalização é o processo segundo o qual, mediante resfriamento, uma fase sólida ordenada (isto é, cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular altamente aleatória. A cristalização de um polímero fundido, com o resfriamento através da temperatura de fusão ocorre a formação de núcleos nos pontos onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas. (Callister Junior, 2002).

2.2.4 Fusão

A temperatura de fusão cristalina (T_f) é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, os cristalinos e esferulitos, se degradam e se fundem. Nos termoplásticos, a temperatura máxima de fusão é inferior a 300 °C; os plásticos termorrígidos não apresentam fusão, porém sofrem carbonização por aquecimento. (Santos, 2007).

Os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros quando submetidos a aplicação de calor e não amolecem com um aquecimento subsequente. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas. (Callister Junior, 2002). Os poliuretanos utilizados nesse trabalho são termorrígidos.

2.2.5 Transição Vítrea

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos devido a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. Com o resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material com as características de uma borracha e, finalmente, em um sólido rígido. (Callister Junior, 2002). A temperatura influencia fortemente o comportamento mecânico dos poliuretanos, de forma a apresentarem uma modificação significativa de propriedades com uma variação mínima de temperatura. Sendo verificada uma redução considerável da tensão suportada por esses materiais com uma variação mínima de temperatura. (Boyce e Qi; 2005).

2.2.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são muito variáveis e sofrem forte influência pelo calor, que quando atinge a determinadas temperaturas, por exemplo, Temperatura de Transição Vítrea apresentam um amolecimento considerável tendo uma queda de suas propriedades mecânicas, essa mudança de comportamento é influenciada pelo grau de cristalização dos polímeros, pela composição das cadeias, e também pelo tamanho das cadeias envolvidas no processo. O aumento da temperatura ou a diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria na ductilidade. (Callister Junior, 2002). A presença de ligações cruzadas, aumenta a quantidade de regiões cristalinas e melhora as propriedades mecânicas dos polímeros além de diminuir seu alongamento. (Zhuohong; Jinlian; Yeqiu; Lapyan; 2006).

Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão- deformação. (Santos, 2007) A Figura 10 apresenta a deformação de um polímero semi cristalino quando submetido a tração.

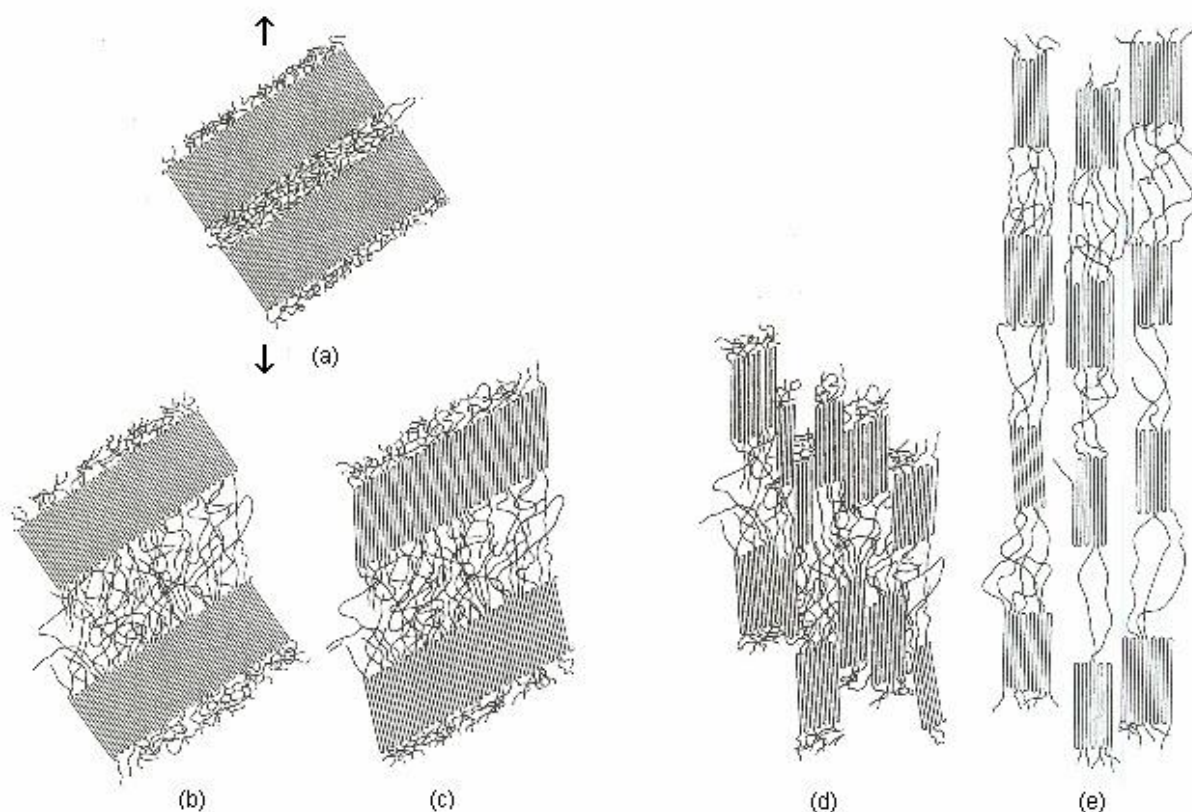


Figura 10 - Estágios na deformação de um polímero semicristalino. (a) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c). Fonte: (Callister Jr, 2002).

2.3 Poliuretanos

Os poliuretanos são uma classe versátil de polímeros, caracterizados pela ligação NH-CO-O- . Os poliuretanos podem se apresentar tanto como termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero (Canevarolo Jr, 2002).

2.3.1 Elastômeros de Poliuretano

Os elastômeros de poliuretano são resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O grupo principal é o poliol, dos tipos: poliéter e poliéster.

Os elastômeros de poliuretano são classificados como plásticos de engenharia pois apresentam ótimas propriedades mecânicas como: resistência a tração, compressão, ao rasgo, ao cisalhamento e a abrasão que possibilitam produzir diversos tipos de peças e revestimentos.

Os elastômeros de poliuretano apresentam uma grande empregabilidade nos mais diversos campos em função da sua grande faixa de atuação com variações de propriedade mecânicas e químicas principalmente. Através dessas variações são empregados nos mais diversos campos.

2.3.2 Matérias Primas

As propriedades mecânicas dos elastômeros de poliuretanos são altamente dependentes das características químicas como isocianatos, polióis e extensores de cadeia ou agentes de cura. Para melhorar as propriedades mecânicas até mesmo a posição e segmentação das cadeias é importante. Para identificar termoplásticos de poliuretanos com boas propriedades eles devem apresentar funcionalidade igual ou superior a 2.

A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção, porém a desvantagem desses isocianatos é o escurecimento causado pela reação de fotólise com as instaurações da molécula. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); parafenileno diisocianato (PPDI – termo na língua

inglesa). Há também os isocianatos alifáticos, que não sofrem fotólise: Isoforona Diisocianato (IPDI), Hexametileno Diisocianato (HDI), 4,4'-Diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e os Isocianatos Bloqueados.

O tolueno diisocianato (TDI) é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80/20 % (TDI-80/20), 65/35 % (TDI-65/35), ou puro (TDI-100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$). TDI na proporção 100% de isômeros 2,4 é utilizado na fabricação de pré-polímeros de poliuretano especiais.

O difenilmetano diisocianato (MDI) apresenta química de complexidade superior ao TDI, o que possibilita maior possibilidade de modificação pelos químicos para atenderem as especificações desejadas para o PU (Tabela 1). Assim os MDI's apresentam uma grande variação de funcionalidade, viscosidade, teor de isômeros, etc.

Tabela 1 - Aplicações dos MDI's.

Funcionalidade	Descrição	Aplicações
2,0	MDI Puro	Preparação de pré- polímeros, adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimentos de couro, selantes.
2,0 – 2,1	MDI Puro modificado, MDI com auto teor de orto, para. Pré polímero de MDI puro	Elastômero modificado por vazamento, elastômeros, vazamento e adesivos flexíveis, espumas microcelulares.
2,1 – 2,5	Poliisocianatos líquidos de baixa funcionalidade, mistura de isômeros com MDI cru.	Espumas flexíveis, semi rígidas em peças automotivas para a absorção de impacto, pisos esportivos, elastômeros moldados por vazamento, encapsulamento elétrico.
2,7 – 2,8	MDI polimérico de baixa viscosidade	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de

		raspas de madeira, adesivos rígidos, pisos.
2,9	MDI polimérico de alta viscosidade	Espumas rígidas de PU e poliisocianurato, espumas resistentes ao fogo para construção

Fonte: Vilar, (2004).

O parafenileno diisocianato (PPDI) com sua simetria molecular e baixo peso molecular, e funcionalidade dois, fornece segmentos compactos e excelente separação de fase (segmentos rígidos e flexíveis) em formulações de elastômeros de poliuretano. A principal característica desse isocianato é a grande resistência mecânica em temperaturas de até 135°C.

Os polióis por sua vez, são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de Upoliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido as excelentes propriedade mecânicas do PU resultante. A Figura 11 apresenta o mecanismo da obtenção de um Polioli poliéster.

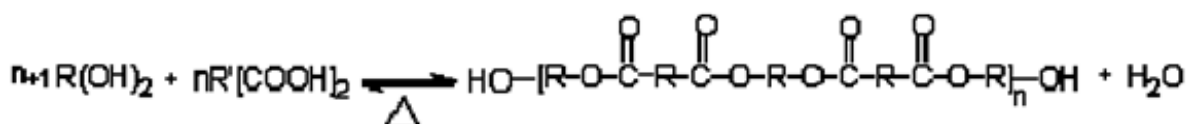


Figura 11 - Obtenção do Polioli poliéster

Fonte: Vilar, 2004.

Três tipos de polióis foram usados nesse trabalho:

a) PTHF ou PTMEG: O PTMEG é um polioli poliéster utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho, têm melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's. Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade 2,0 e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades como tensão de ruptura, abrasão, resistência ao rasgo e excelente

resistência à hidrólise. A Figura 12 apresenta as etapas para a reação de obtenção do PPG.

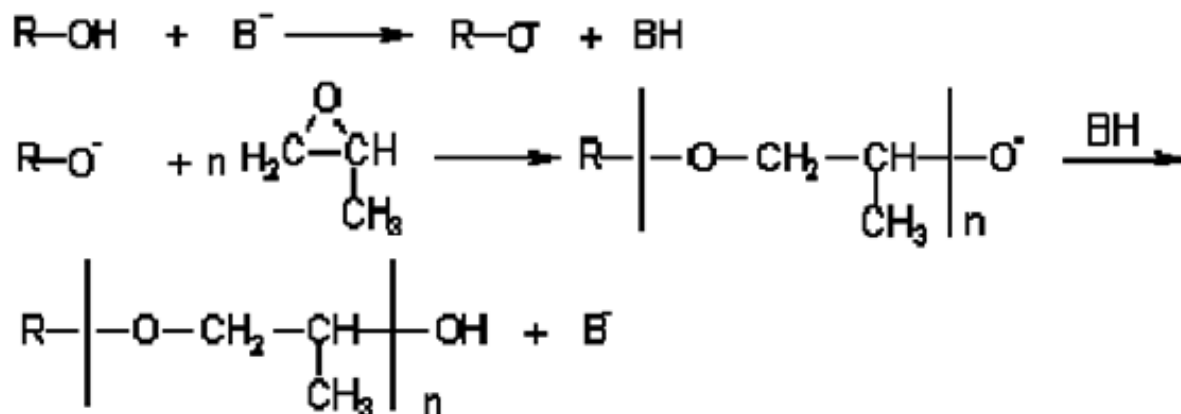


Figura 12 - Etapa da reação de obtenção do PPG.
Fonte: Vilar, (2004).

b) PPG: Os polioxipropilenos glicóis são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. Os PPG são usualmente empregados em sistemas de cura a frio, em aplicações onde elevadas propriedades mecânicas não são os requisitos fundamentais. Outro fator responsável pela diminuição das propriedades mecânicas dos PPG's é a presença de cadeias monofuncionais (monóis) quantificada pelo teor de insaturação do polioli.

c) PCL: Os elastômeros de poliuretano produzidos com polióis a base de policaprolactona (PCL, Figura 13) exibem alta performance mecânica, como por exemplo: flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao rasgo, a abrasão e maior resistência à hidrólise, do que os polióis poliésteres, devido ao menor número de grupos éster presentes na cadeia.

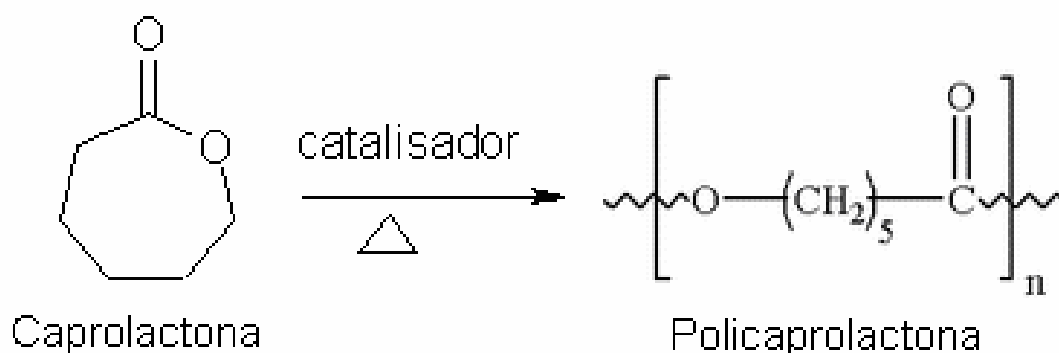


Figura 13 - Reação de obtenção de PCL
Fonte: Villar, 2004.

Na fabricação de elastômeros de poliuretano, além dos polióis citados acima, podem ser utilizados o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona. O polibutadieno e o óleo de mamona possuem baixas propriedades mecânicas, porém o polibutadieno é o poliálcool com maior resistência à hidrólise e possui também uma boa estabilidade química.

Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixo peso molecular, que reagem com isocianatos. Eles são utilizados para finalizar a polimerização do pré-polímero, reagindo com os isocianatos em excesso. Os agentes de cura são responsáveis pelos segmentos rígidos e pela obtenção da dureza dos elastômeros de poliuretano. Os agentes de cura estão divididos em Álcoois, Aminas e Água.

Nesse trabalho foram usados a 1,4 Butanodiol (BDO) usado em elastômero base TDI MDI, PPDI. E o 4,4- metileno-bis-(ortocloroanilina) (MOCA) , utilizada em elastômeros base TDI.

2.4 Aditivos

Além dos isocianatos, polióis e agentes de cura, que são as matérias-primas básicas dos poliuretanos, existem diversos produtos que são adicionados para conferirem características.

Catalizadores

São substancias que aceleram a reação química dos isocianatos fazendo ligações temporárias e regenerando- se final da reação. Os principais catalizadores são os organometálicos e as aminas terciárias.

Inibidores

São ácidos normalmente de Brønstedt ou de Lewis, que retardam a transferência do nucleófilo para o grupo isocianato. Os inibidores mais comuns são: Cloreto de Benzoila e ácido p- tolueno sulfônico.

Surfactantes

Os surfactantes auxiliam a mistura de reagentes pouco miscíveis. Os principais são organo siloxanos e surfactantes à base de silicone.

Cargas

As cargas são usadas em poliuretanos de média performance para reduzir custo e melhorar propriedades. As principais são: as fibras de vidro e o negro de fumo, além dos carbonatos.

Agentes Antienvelhecimento

Os isocianatos quando expostos a luz tendem a amarelar, porem não é identificada perda de propriedades mecânicas. Este fenômeno pode ser evitado com a adição de antienvelhecimento. Os agentes de antienvelhecimento mais utilizados são os antioxidantes e os foto-protetores.

Promotores de Adesão

Esses são usados para aumentar a aderência dos poliuretanos ao substrato. São no geral poliésteres especiais e siloxanados.

Corantes e Pigmentos

Podem ser adicionados corantes e pigmentos para conferirem coloração variada. Esses podem ser de origem orgânica e inorgânica.

Química e Processamento

Existem cinco reações principais na química dos isocianatos Figura 14:1- reação dos polióis formando poliuretanos; 2- aminas dando uréias; 3- água originando uréia e liberando gás carbônico que é agente de expansão usado na confecção de espumas de PU; 4- grupos uretano; 5- uréia resultando na formação de ligações cruzadas, respectivamente 2.4

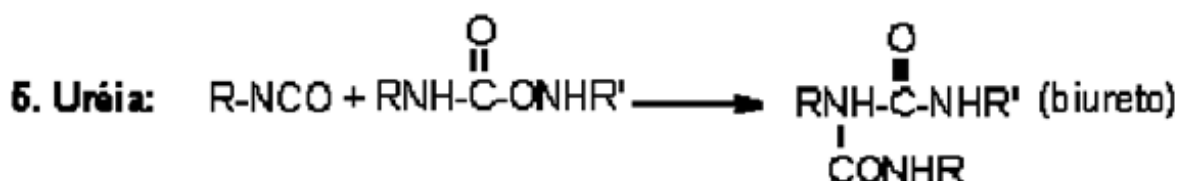
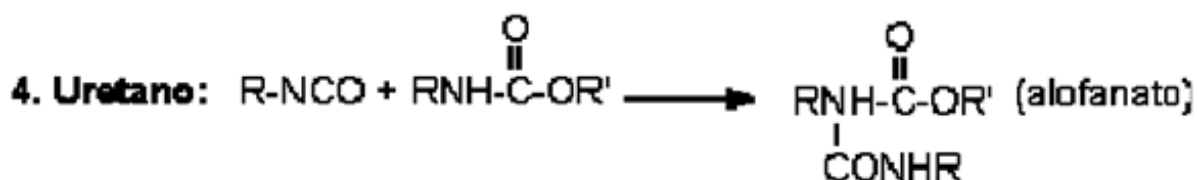
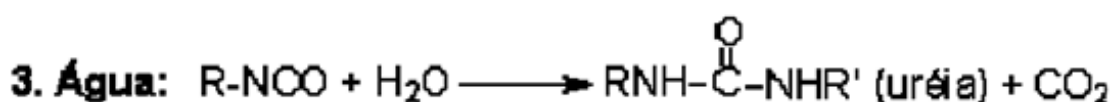
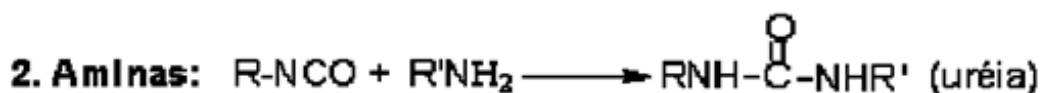
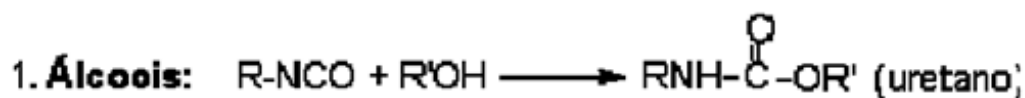


Figura 14 - Principais reações dos Isocianatos.
Fonte: Vilar, (2004).

No processamento dos elastômeros de poliuretano dois processos são utilizados:

Processos em uma etapa

No processo em uma etapa, as matérias primas são misturadas simultaneamente, e a seguir vazados no molde aquecido e com desmoldante. Somente peças pequenas podem ser moldadas por esse processo, devido ao grande calor da reação. A mistura e a reação simultânea dos diversos componentes, no processo em uma etapa, resultando em uma estrutura polimérica distribuída ao acaso. Logo as propriedades mecânicas são inferiores desses materiais.

O processo em duas etapas (pré- polímero) consiste em adicionar as matérias primas em um reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para um gás inerte como o nitrogênio.

A pré-polimerização por poliadição é realizada com um excesso molar de isocianato. Esse excesso depende da dureza do material a ser atingida quanto mais isocianato no material mais duro o poliuretano vai se tornar ao final do processo.

O excesso de isocianato irá reagir em uma segunda etapa de fabricação com o agente de cura, para se ter a solidificação do elastômero em poliuretano. Nessa segunda etapa o processo de cura (recozimento de 80 a 100 C) é muito importante para a formação dos seguimentos rígidos e flexíveis do PU. As Figuras 15 e 16 mostram o comportamento antes da macromoléculas de PU antes e depois da cura.

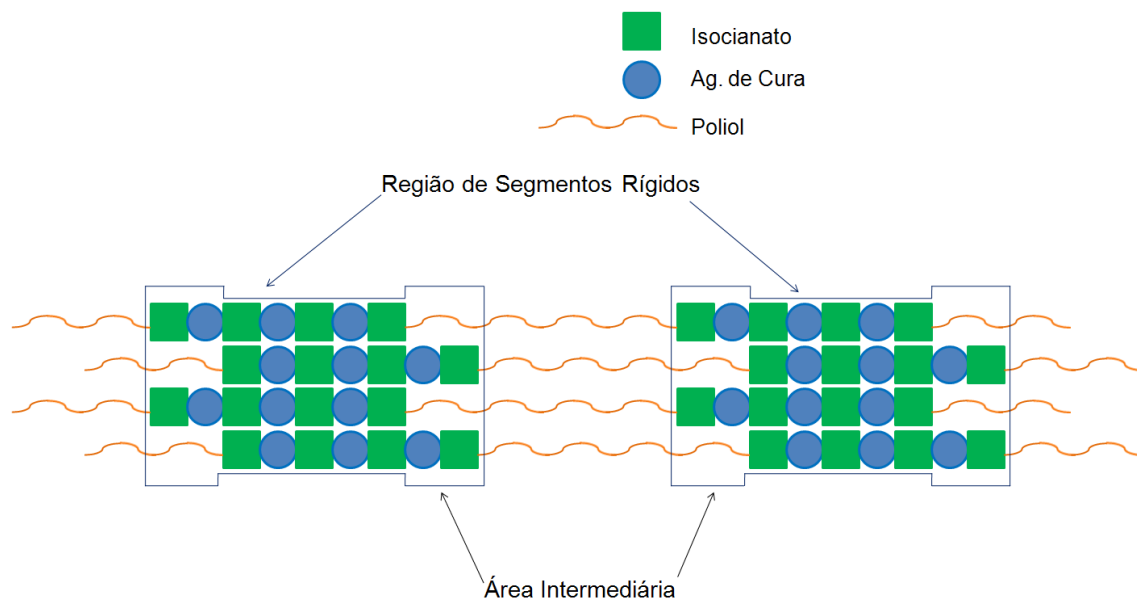


Figura 15 - Segmentos rígidos e flexíveis de PU.
 Fonte: Adaptada; Santos, 2007.

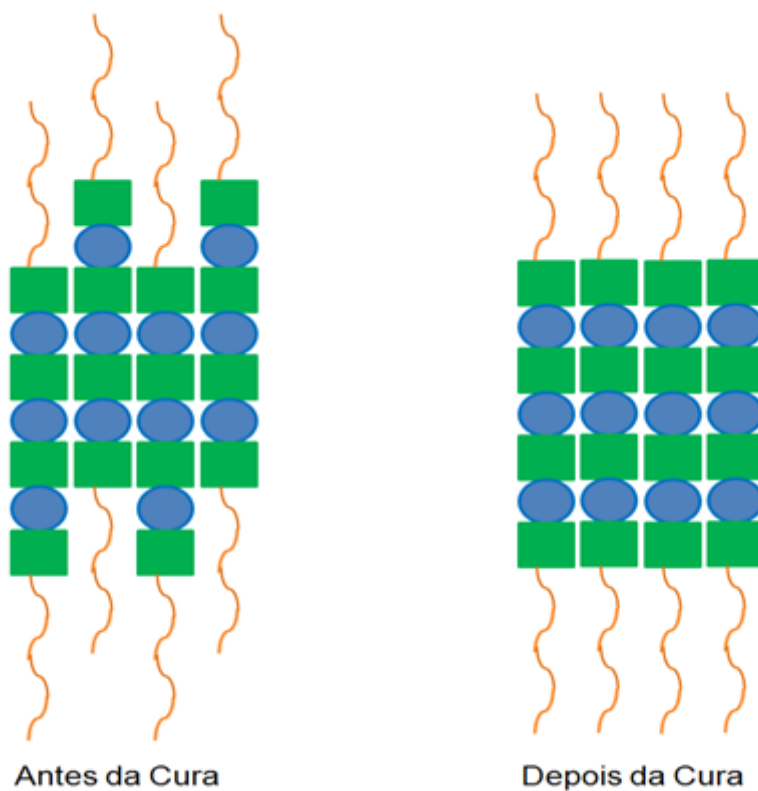


Figura 16 - Comportamento dos Seguintes de PU antes e depois da cura.
 Fonte: Adaptada; Santos, 2007.

3. DESGASTE

3.1 Desgaste Abrasivo

Uma definição formal de desgaste abrasivo foi dada pela OECD (Organização for Economic Corporation and Development – OECD), na qual o desgaste abrasivo é definido como: “A perda de matéria devido ao movimento relativo de duas superfícies e decorrente da ação de;

Asperidades duras em uma das duas superfícies;
Partículas abrasivas livres entre as duas superfícies;
Partículas abrasivas engastadas em uma das superfícies.”

O desgaste abrasivo ocorre por ação de partículas duras precionadas e deslizando sobre uma ou várias superfícies.

De uma forma geral o desgaste abrasivo é classificado em duas condições básicas. A primeira é denominado “por deslizamento”, quando uma das superfícies tem partículas duras protuberantes (Figura 17 - a) e deslizam sobre a outra. A segunda é denominada “por rolamento” quando as partículas são livres para rolar e deslizar entre as duas superfícies, Figura 17 – b).

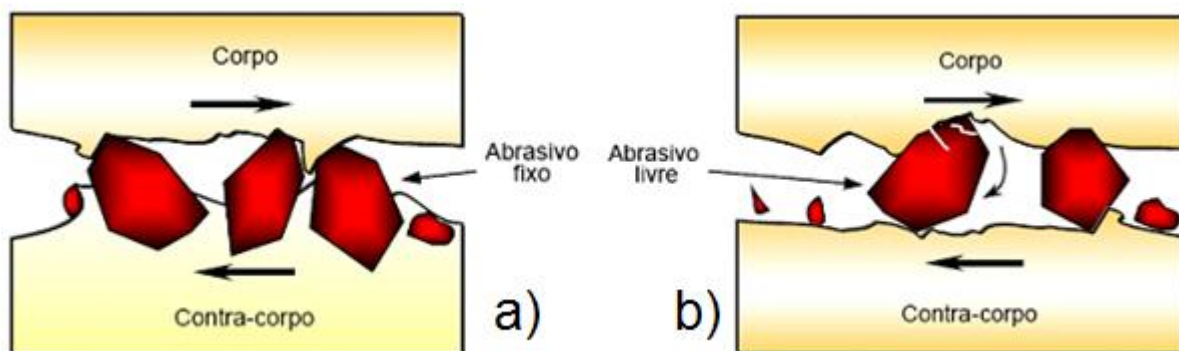


Figura 17 - Representação esquemática: a) desgaste abrasivo por deslizamento de partícula e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.
Fonte: Berger, Samuel, 2009.

A taxa de desgaste é normalmente menor nesse último caso. Eventualmente, um processo “por rolamento” pode se transformar num “por deslizamento”, se a partícula dura penetrar e ficar engastada em uma das superfícies (usualmente a mais mole) Hutchings et al., 1996. Nesse caso normalmente a maior taxa de desgaste ocorre na superfície de maior dureza.

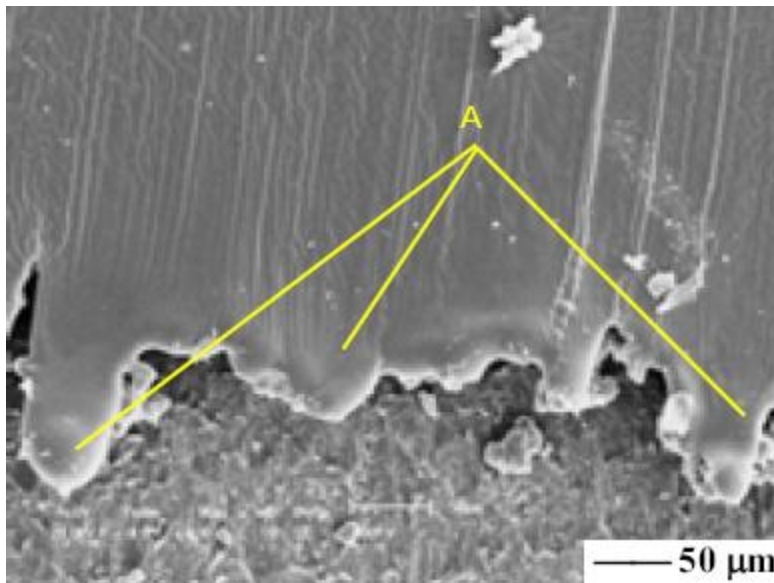
3.2 Desgaste abrasivo de polímeros

Os mecanismos desenvolvidos durante o desgaste abrasivo dos polímeros são complexos apresentando diversos mecanismos: filme de transferência, fusão superficial e num terceiro caso deformação visco elástica na região de contato.

Como as propriedades dos plásticos são diversificadas variando desde baixo a elevado módulo de elasticidade, baixa e elevada viscosidade, baixos e elevados pontos de fusão, as características de desgaste são correspondentemente multifacetadas (Stein, 1979).

Além desses quando existe retirada de material (debris) entre as regiões que se encontram em movimento existe a possibilidade de compactação desse material em um filme ou camada na direção de deslizamento que pode influenciar nos mecanismo de desgaste.

Silva (2006) tratou da microabrasão de poliuretanos encontrando alguns fenômenos classificados por ela como deformação elástica com formação de proa. Segundo Silva (2006) as protuberâncias se formaram na parte inferior do desgaste com escoamento e possível fusão do material como apresentados na Figura 18.



**Figura 18 - Morfologia da superfície desgastada, A - escoamento e possível fusão (carga de 3,2N e velocidade de deslizamento de 0,37m/s).
Fonte: Berger, Samuel, 2009.**

3.2 Considerações sobre o contato entre elastômero e metal rígido.

Quando esferas ou cilindros rígidos deslizam sobre a superfície de um elastômero as bordas da área de contato, perpendiculares ao movimento, podem ser considerados como duas pontas de trinca, propagando na mesma direção com mesma velocidade mais com comportamentos diferentes: A trinca na região frontal ao movimento está se fechando e uma trinca abrindo na parte traseira onde a maior parte da energia é dissipada por um mecanismo de “*peeling*”, de modo que uma grande extensão de material é observada na borda de saída. Esta é uma razão para se considerar um contato assimétrico, (Barquins, 1992).

4. Metodologia

4.1 Amostras

Na Tabela 2 são apresentadas as diferentes formulações de poliuretano fornecidas pelo fabricante.

Algumas formulações foram desenvolvidas para a realização de uma dissertação de mestrado⁽¹⁾ enquanto outras já têm aplicação comercial. As amostras foram fornecidas pela Petropasy e os ensaios foram efetuados na face com acabamento produzido após a cura. Os constituintes básicos são isocianatos, polióis e agente de cura e a constituição dos poliuretanos utilizados no presente trabalho é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Constituintes dos Poliuretanos.

Formulação	Constituintes dos poliuretanos							
	Isocianato			Poliol			Agentes de Cura	
	TDI	MDI	PPDI	PTMEG	PPG	PCL	MOCA	BDO
1	X			X			X	
3	X				X		X	
5	X			X			X	
7		X		X				X
11		X		X	X			X
13			X	X				X

O conjunto de componentes apresentados na tabela é responsável pela composição final dos poliuretanos. Cada poliuretano apresenta características específicas que dependem exclusivamente do conjunto dos isocianatos, poliol e método de cura empregado em sua formulação. Logo, por exemplo, formulações com o mesmo tipo de isocianato apresentam respostas mecânicas diferentes devido ao tipo de poliol empregado.

Para a fabricação das formulações dos elastômeros de poliuretano, utilizadas nos corpos de prova das seções seguintes, utilizou-se o processo em duas etapas (pré-polímero). As duas etapas de polimerização foram processadas em reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para nitrogênio (N₂).

A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção, porém a desvantagem desses isocianatos é o escurecimento causado pela reação de fotólise com as insaturações da molécula. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); parafenileno diisocianato (PPDI – termo na língua inglesa). Há também os isocianatos alifáticos, que não sofrem fotólise: Isoforona Diisocianato (IPDI), Hexametileno Diisocianato (HDI), 4,4 -Diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e os Isocianatos Bloqueados.

O tolueno diisocianato (TDI) é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80/20 % (TDI-80/20), 65/35 % (TDI-65/35), ou puro (TDI-100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$). TDI na proporção 100% de isômeros 2,4 é utilizado na fabricação de pré-polímeros de poliuretano especiais.

O difenilmetano diisocianato (MDI) apresenta química de complexidade superior ao TDI, o que possibilita maior possibilidade de modificação pelos químicos para atenderem as especificações desejadas para o PU. Assim os MDI's apresentam uma grande variação de funcionalidade, viscosidade, teor de isômeros, etc.

O parafenileno diisocianato (PPDI) com sua simetria molecular e baixo peso molecular, e funcionalidade dois, fornece segmentos compactos e excelente separação de fase (segmentos rígidos e flexíveis) em formulações de elastômeros de poliuretano. A principal característica desse isocianato é a grande resistência mecânica em temperaturas de até 135°C.

Os polióis por sua vez, são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de Poliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido às excelentes propriedades mecânicas do PU resultante.(2)

Três tipos de polioliol foram utilizados neste trabalho:

a) PTHF ou PTMEG: O PTMEG é um polioliol poliéter utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho, têm melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's. Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade 2,0 e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades como tensão de ruptura, abrasão, resistência ao rasgo e excelente resistência à hidrólise.

b) PPG: Os polioxipropilenos glicóis são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. Os PPG são usualmente empregados em sistemas de cura a frio, em aplicações onde elevadas propriedades mecânicas não são os requisitos fundamentais. Outro fator responsável pela diminuição das propriedades mecânicas dos PPG's é a presença de cadeias monofuncionais (monóis) quantificada pelo teor de insaturação do polioliol.

c) PCL: Os elastômeros de poliuretano produzidos com polióis a base de policaprolactona (PCL) exibem alta performance mecânica, como por exemplo: flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao rasgo, a abrasão e maior resistência à hidrólise, do que os polióis poliésteres, devido ao menor número de grupos éster presentes na cadeia.

Na fabricação de elastômeros de poliuretano, além dos polióis citados acima, podem ser utilizados a policaprolactona (PCL), o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona. O polibutadieno e o óleo de mamona possuem baixas propriedades mecânicas, porém o polibutadieno é o polioliol com maior resistência à hidrólise e possui também uma boa estabilidade química.

Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixo peso molecular, que reagem com isocianatos. Eles são utilizados para finalizar a polimerização do pré-polímero, reagindo com os isocianatos em excesso. Os agentes de cura são responsáveis pelos segmentos rígidos e pela obtenção da dureza dos elastômeros de poliuretano. Os agentes de cura estão divididos em Álcoois, Aminas e Água. Nesse trabalho foram usados a 1,4 Butanodiol (BDO) usado em elastômero base MDI, PPDI. E o 4,4- metileno-bis-(ortocloroanilina) (MOCA), utilizada em elastômeros base TDI.

No ensaio de microabrasão considera-se que a impressão da calota na amostra, ou seja, a marca de desgaste reproduz a geometria da contra corpo. Assim, é possível determinar o volume de material desgastado (V) a partir do diâmetro da esfera ($\varnothing_e$) e do diâmetro da calota desgastada (b) usando a expressão 1.

O conjunto de componentes apresentados na tabela é responsável pela composição final dos poliuretanos. Cada poliuretano apresenta características específicas que dependem exclusivamente do conjunto dos isocianatos, polioli e método de cura empregado em sua formulação. Logo, por exemplo, formulações com o mesmo tipo de isocianato apresentam respostas mecânicas diferentes devido ao tipo de polioli empregado.

Para a fabricação das formulações dos elastômeros de poliuretano, utilizadas nos corpos de prova das seções seguintes, utilizou-se o processo em duas etapas (pré-polímero). As duas etapas de polimerização foram processadas em reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para nitrogênio (N_2). Como é normalmente empregado para poliuretanos, é uma reação de polimerização feita dentro de um molde com tamanho específico 25 x 75 x 10 mm.

A superfície da amostra guarda o negativo da topografia do molde. Adicionalmente, sabe-se que a composição do poliuretano é diferente próximo a superfície, uma vez que a proximidade do molde influencia a reação de polimerização.

As amostras foram usinadas nas dimensões requeridas pelo teste de micro abrasão, ou seja, a dimensão final das amostras foi de 25 x 32 x 10 mm. Entretanto, uma das superfícies de ensaio foi mantida como recebida, e foi chamada de “lado do molde”. Os ensaios exploratórios foram realizados na superfície como recebida. Nesse trabalho não foi realizado qualquer tipo de adequação da superfície das formulações ensaiadas.

Trabalhos anteriores mostram a caracterização das propriedades mecânicas das amostras estudadas (Santos, 2007, Neto Ramos, 2003). As principais propriedades das amostras são listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Característica das amostras.

Amostra	Dureza Shore A	Resiliência (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
1	85	56	42,23	696
3	87	30	16,75	535
5	85	50	24,91	499
7	84	52	32,68	396
9	82	10	30,61	468
11	87	37	37,53	468
13	85	60	17,89	1000
17	82	39	29,76	559

Os valores de dureza e resiliência são uma média de três medições que apresentaram um desvio desprezível.

3.1 Caracterização das partículas abrasivas: dureza, forma e tamanho

O abrasivo utilizado nesse trabalho foi a Sílica (SiO_2). Optou-se pela sílica em função de tentar aproximar o sistema que ocorre no fundo do mar, dessa forma reproduzindo de maneira mais aproximada o mesmo tribosistema em laboratório.

Segundo a literatura [Gundlach e Parks, 1978; Hutchings, 1992; Stachowiak e Batchelor, 2001], a dureza da sílica está entre 750 e 1260 HV.

A morfologia dos abrasivos foi caracterizada, qualitativamente, via microscopia eletrônica de varredura (MEV – fabricante: Zeiss; modelo: SPHINX 130 EVO 40). Foi necessário realizar a separação das partículas e dispersão das mesmas sobre uma fita de carbono, com posterior metalização, para permitir a observação via MEV.

Segundo o fabricante do pó abrasivo (Sigma-Aldrich - produto nº S5631) o tamanho das partículas estão entre 0,5 e 10 μm e aproximadamente 80% entre 1 e 5 μm . Da Silva (2003, 2005), apresentou a medição do tamanho das partículas de Sílica, desse mesmo fabricante, usando difração de raios laser, Figura 19.

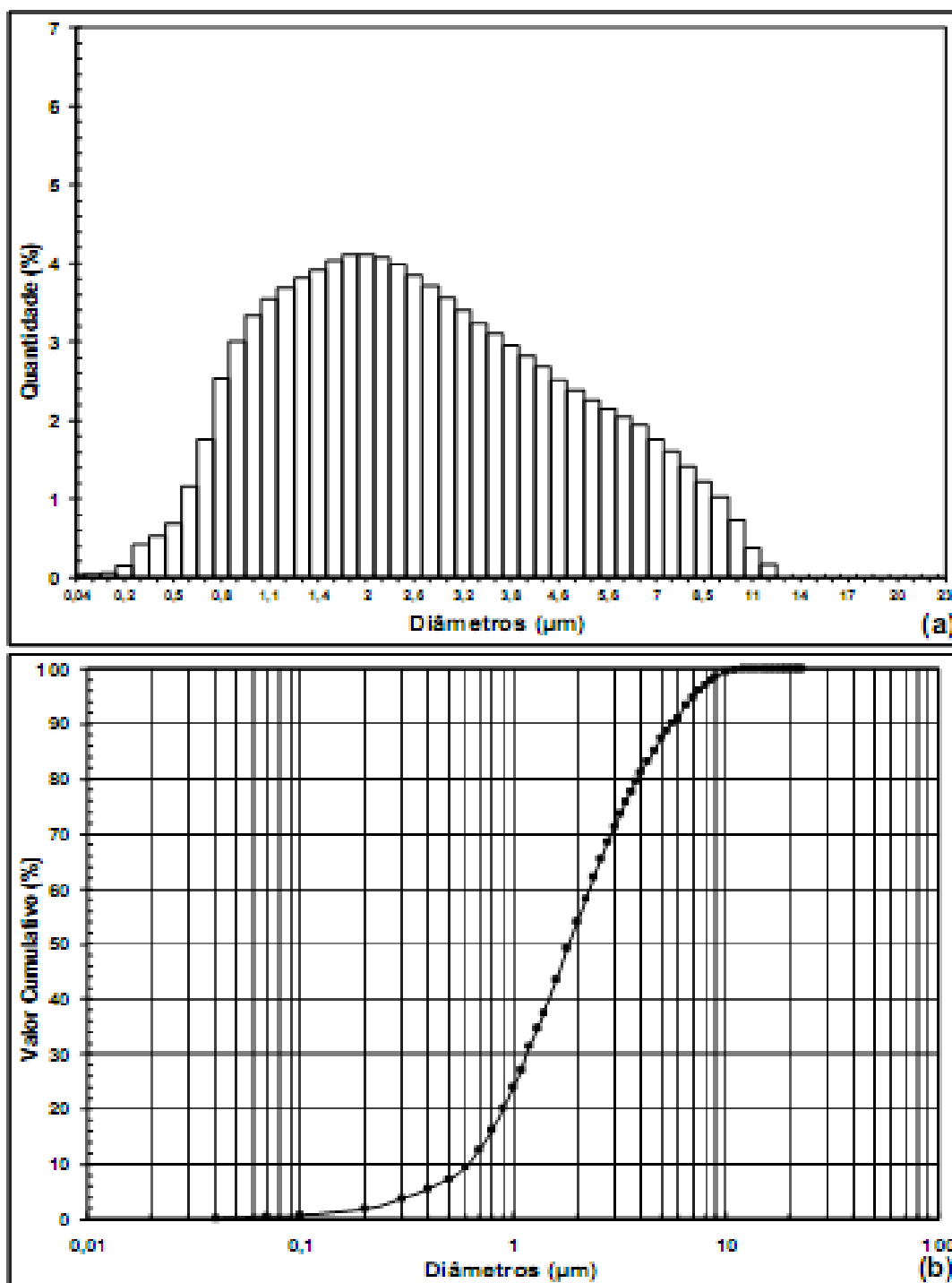


Figura 19 - Diâmetro das partículas abrasivas: a) Distribuição granulométrica , b) Curva de porcentagem acumulada. Sílica (SiO₂).

A distribuição apresentada na Figura 19- a se aproxima de uma distribuição normal. Os valores que compõem essa curva de frequência apresentam uma maior dispersão e, também, uma leve assimetria para a direita que representa a presença de partículas com tamanho maior que a média. A maior frequência dos valores de

diâmetro se deu entre 1,3 μm e 2,5 μm . A Figura 19 - b mostra que 90% dos valores de diâmetro se encontram abaixo de 5,5 μm , e 100% dos diâmetros abaixo de 12,0 μm .

O abrasivo utilizado nesse trabalho tem a mesma especificação do abrasivo estudado por da Silva (2003, 2005).

3.2 ENSAIO DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste abrasivo foram efetuados em um equipamento de micro abrasão do tipo esfera fixa, cujo princípio de funcionamento está ilustrado esquematicamente na 20 (Trezona e Hutchings, 1999). Nesse equipamento a esfera encontra-se acoplada ao eixo motor.

A amostra é fixada em um porta amostra que permite a aplicação da força normal via peso morto através de um braço de alavanca. O porta amostra encontra-se acoplado a uma célula de carga que mede a força de atrito resultante do movimento do contra corpo sobre a amostra. Foi utilizada uma taxa de aquisição da força de atrito de uma medição por segundo.

Os ensaios de micro abrasão foram realizados em um equipamento do tipo esfera fixa, figura 20. A esfera é movida por um eixo motor e desliza sobre o corpo de prova que está fixo em um suporte perpendicular que, aplica sobre a amostra um carregamento pré-definido. O contra corpo é uma esfera de aço inoxidável martensítico com um diâmetro de 25,0 mm. A lama abrasiva é fornecida na região de contato entre a amostra e o contra corpo em um meio abrasivo em fluxo contínuo.

O equipamento também possui um misturador magnético para agitar continuamente a lama abrasiva sem possibilidades de contaminação. Uma câmara e um microscópio possibilitam a visualização e o registro da imagem, figura 20. Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros empregados nos testes.

O ensaio foi interrompido a cada 12 minutos para a medida do raio médio da calota. Também foi observada a superfície da esfera com o intuito de verificar se houve

transferência de material do poliuretano para a esfera. A esfera passou por um processo de adequação superficial, com a sua superfície sendo limpa com água destilada e areia com granulação muito pequena para tentar homogeneizar a superfície removendo assim, os “pites” de corrosão superficial que se iniciavam após a realização de um teste completo pra a geração de uma calota esférica. Nos intervalos entre cada teste a esfera foi limpa apenas com a água destilada.

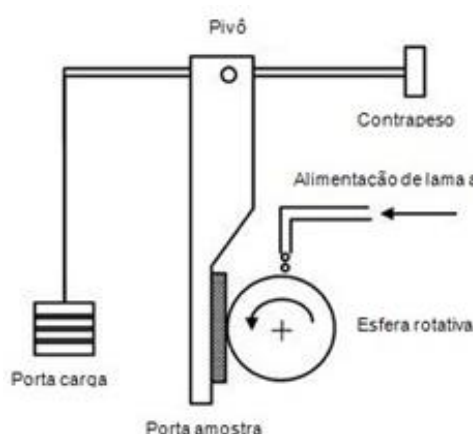


Figura 20 - Ilustração do equipamento de micro abrasão, ao lado uma fotografia do aparelho.
Fonte: TE66 COMPEND 2000, (TRICORRMAT/UFES).

A força normal aplicada de 0.25N, foi constante durante todo o tempo do ensaio. O contra corpo é uma esfera de aço inoxidável martensítico de raio igual a 25 mm. Foi desenvolvida uma metodologia específica para a limpeza e condicionamento da rugosidade da esfera. Esse método foi executado antes de cada bateria de ensaios. O meio abrasivo foi uma lama composta de partículas abrasivas em suspensão em água destilada, a uma concentração de 20 g de sílica em 100 ml de água (Shipway e Ngao, 2003, Bello e Wood, 2005).

Durante todo o ensaio a lama abrasiva foi agitada por um misturador magnético para evitar a decantação das partículas abrasivas. A mistura é bombeada até a esfera usando uma bomba peristáltica de vazão constante que se encontra acoplada ao equipamento, no mesmo eixo motor.

Os parâmetros empregados nos testes de microabrasão foram citados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros Utilizados nos Testes de Microabrasão

Abrasivo	Sílica - SiO₂
Concentração	20 g em 100 ml
Força Normal	0.25 N
Diâmetro da esfera -D	25 mm
Velocidade de Rotação	100 rpm

A Figura 21 mostra esquematicamente como se forma a impressão de desgaste. A visualização da cratera é feita por um microscópio ótico acoplado ao equipamento. A imagem do microscópio ótico é automaticamente digitalizada e a medição do raio médio da calota de desgaste é feita usando o programa de análise de imagem.



Figura 21 - Calota de desgaste gerada pelo ensaio de microabrasão.

No ensaio de micro abrasão admite-se que a impressão formada na amostra, resultante do desgaste abrasivo, corresponda a geometria do contra-corpo esférico. Dessa forma, como mostrado no esquema da Figura 21, a marca de desgaste corresponde a uma calota esférica de raio igual ao do contra-corpo. Assim, é possível determinar o volume de material desgastado (V) a partir do diâmetro da esfera ($\varnothing_e$) e do diâmetro da calota desgastada (b) através da expressão 1. (Rutherford e Hutchings; 1997).

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \varnothing_e}, \text{ para } b \ll \varnothing_e$$

Equação 1

Este modelo simples de desgaste abrasivo equivale à equação de Archard para desgaste por deslizamento (Vilar; 2004):

$$Q = \frac{V}{S} = \frac{K \cdot N}{H} \quad \text{Equação 2}$$

Deste modo, se considerar a relação $\frac{K}{H}$ igual a k , temos:

$$k = \frac{V}{S \cdot N} \quad \text{Equação 3}$$

Onde k representa o coeficiente de desgaste dimensional, cuja unidade é dada em $\text{m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ (Rutherford e Hutchings; 1997), V o volume de material desgastado (m^3), S a distância deslizada (m) e N a força normal sobre o contato (N).

Deste modo, unindo a Expressão 1 e 3 temos uma expressão para o coeficiente de desgaste dimensional (k) em função da geometria da calota desgastada (b), diâmetro da esfera livre ($\emptyset_e$) e das variáveis do ensaio, distância percorrida (S) e da força normal sobre o contato (N) que é ilustrada a expressão abaixo.

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \emptyset_e \cdot S \cdot N} \quad \text{para } b \ll R \quad \text{Equação 4}$$

O coeficiente de desgaste foi calculado no regime permanente, ou seja, quando a variação do coeficiente de desgaste (k) apresentar variação inferior a 8% ao longo do tempo. Foram realizadas três baterias de ensaios em função do tempo para cada amostra. O coeficiente de desgaste médio foi calculado como a média dos valores de K que se encontravam no regime permanente de desgaste.

A topografia tridimensional das calotas foi obtida usando o equipamento Talysurf CLI 1000. A configuração utilizada para aquisição da topografia foi a indutiva (com apalpador), com resolução de 40 nm. O equipamento possui um programa de análises 3D (Talymap Gold) para geração de imagens e cálculos dos diversos parâmetros topográficos.

A forma da calota esférica será analisada via perfilometria tridimensional (apalpador). O mecanismo de desgaste predominante será avaliado via MEV.

4.4 Parâmetros de teste

Adotou-se a carga de 0,25 N para a realização dos ensaios nas 6 formulações.

O regime permanente de desgaste é atingido quando o coeficiente de desgaste (equação 4) permanece constante em função do tempo de ensaios. Nos ensaios de determinação do regime permanente são realizados ensaios em tempos fixos (12 minutos) até que o erro relativo do coeficiente de desgaste seja inferior a 10%. Durante o teste, o erro relativo é medido nos últimos três pontos da curva. A Figura 22 mostra a determinação do regime permanente para a Formulação 05.

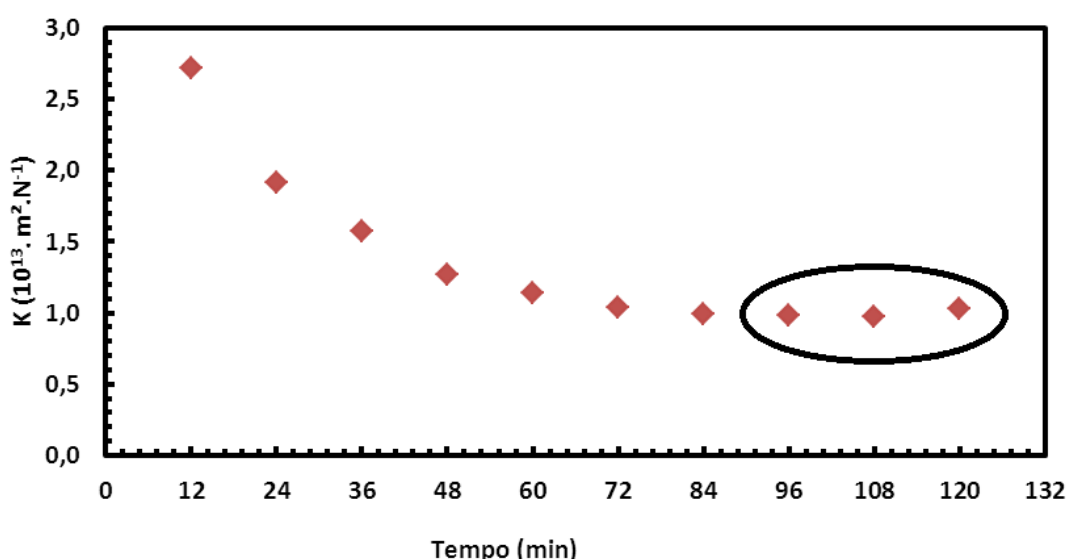


Figura 22 - Determinação do Regime Permanente para a Formulação 05

Ao atingir o regime permanente define-se o tempo de ensaio para cada amostra. Adotou-se o maior tempo de ensaio como padrão para as repetições. Foram realizadas pelo menos três baterias de ensaios para cada amostra. O coeficiente de desgaste médio foi calculado a partir de 12 valores de coeficiente de desgaste dentro do regime permanente. Dessa forma, o coeficiente de desgaste médio representa a resistência a abrasão dos poliuretanos estudados.

Após os ensaios de desgaste, as calotas serão levadas ao interferômetro, com o intuito de identificar a forma das calotas.

Nas amostras em que a marca de desgaste não corresponder à calota esférica verifica-se a impossibilidade da utilização da formulação clássica para o cálculo do

volume desgastado (Equação 1). Nesses casos o volume desgastado será medido diretamente na topografia tridimensional.

Como foi descrito no tópico 4.2, o molde tem influência tanto na topografia quanto na composição do polímero próximo a superfície. Para avaliar o efeito do molde, no trabalho anterior realizado pelo aluno de mestrado Samuel Berger, no desgaste foram realizados 3 baterias de ensaios na superfície como recebidas e já nesse trabalho as amostras estudadas apresentavam uma superfície mais apropriada para realizarmos os ensaios sem realizar o preparo da superfície das amostras para o início dos ensaios.

Os ensaios foram realizados com a força normal 0,25 N, para todas as formulações 01, 03, 05, 07, 11 e 13.

4.5 Análise topográfica

O formato da impressão de desgaste será detalhado futuramente, através de um analisador topográfico indutivo (Talysurf CLI 1000; fabricante Taylor Hobson). A análise da superfície será realizada usando o programa Mountains Map Universal.

4.6 Mecanismos de desgaste

A análise dos mecanismos de desgaste serão realizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV – fabricante: Zeiss; modelo: SPHINX 130 EVO 40)

Para permitir a condutividade elétrica as amostras elas passam por um processo de metalização, onde uma fina camada de prata foi depositada sobre suas superfícies .

5. Abrasivo

O abrasivo utilizado neste trabalho é apresentado visualmente na Figura 24.

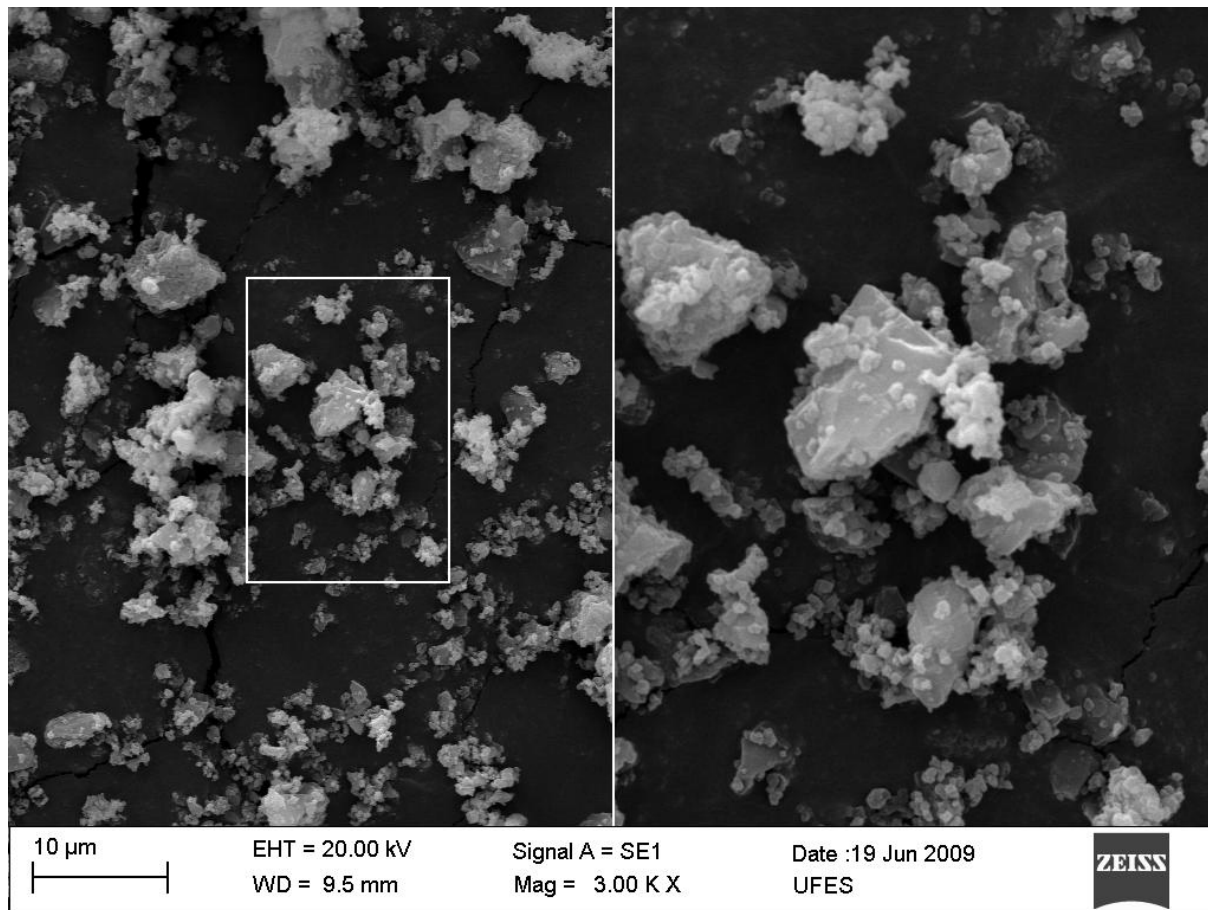


Figura 23 - Aspectos morfológicos da Sílica.
Fonte: Berger, Samuel 2009.

A Figura 23 mostra que o tamanho das partículas de abrasivo varia desde 1 μm até aproximadamente 10 μm com a maioria das partículas de abrasivo apresentando dimensões inferiores a 5 μm . Este resultado é similar ao apresentado por da Silva (2003, 2005) que mediu a distribuição granulométrica em lotes diferentes, porém do mesmo fabricante.

Visualmente a sílica apresenta um aspecto arredondado que pode favorecer o movimento de rolamento das partículas, dependendo das condições do ensaio. Partículas angulares e facetadas têm tendência a causarem um desgaste mais severo (Hutchings, 1992).

5.1 Medição do coeficiente de desgaste usando o diâmetro da calota

A Figura 24 apresenta a evolução do diâmetro da calota da formulação 5 (TDI + PTMEG). O regime permanente foi determinado em uma bateria de ensaios intervalados de 12 min até que a variação do valor do coeficiente de desgaste estivesse abaixo de 10%.

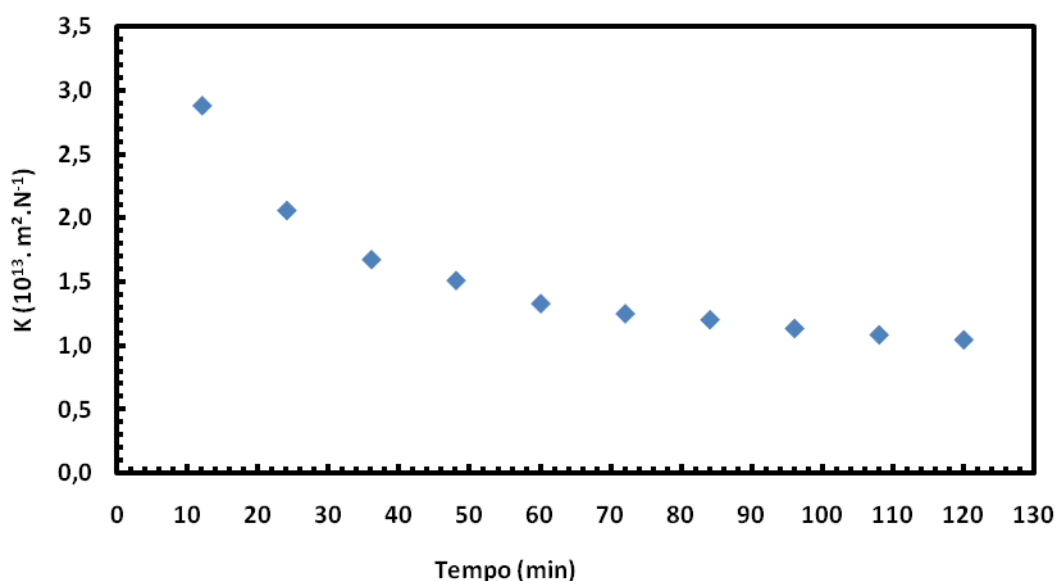


Figura 24 - Variação do coeficiente de desgaste dimensional em função do tempo de ensaio (que está diretamente relacionado com a distância deslizada) para uma amostra de poliuretano.

A Figura apresenta a forma da marca de desgaste obtida após uma bateria de ensaios. É destacada a forma esférica da impressão de desgaste tanto na imagem tridimensional (25.a) quanto no perfil (25.b), que apresenta em algumas regiões picos elevados no interior da calota.

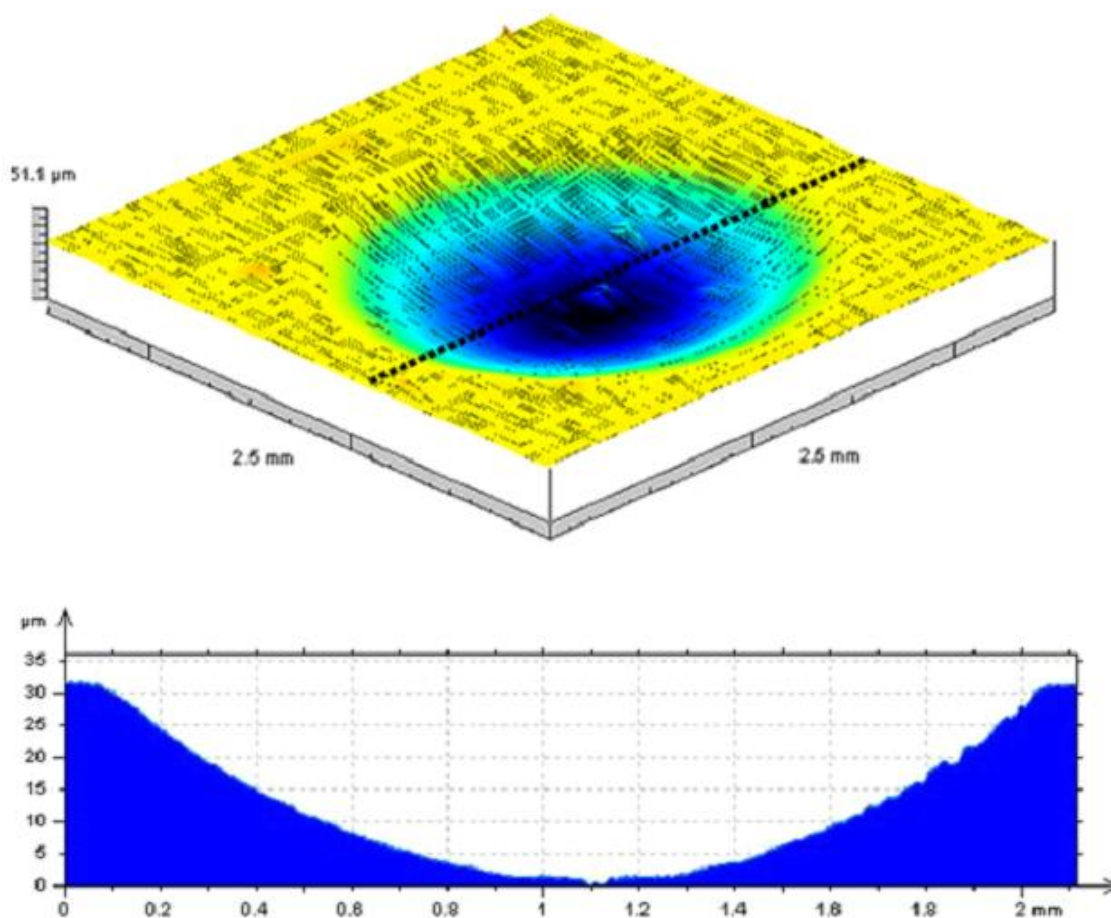


Figura 25 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de microabrasão para a formulação 5. b) Perfil transversal para a formulação 5.

As calotas obtidas nas condições em que foram ensaiadas, apresentaram o formato esférico que corresponde ao raio da esfera (contra corpo), figura 25. Essa análise topográfica permite a aplicação das equações propostas na literatura para o cálculo do volume da calota de desgaste.

6 Resultados e Discussão

O tempo de ensaio necessário para a determinação do regime permanente foi definido após uma bateria de ensaios de micro abrasão em função do tempo em cada amostra. A figura 26 apresenta o resultado de uma bateria de ensaios realizada na amostra número 1.

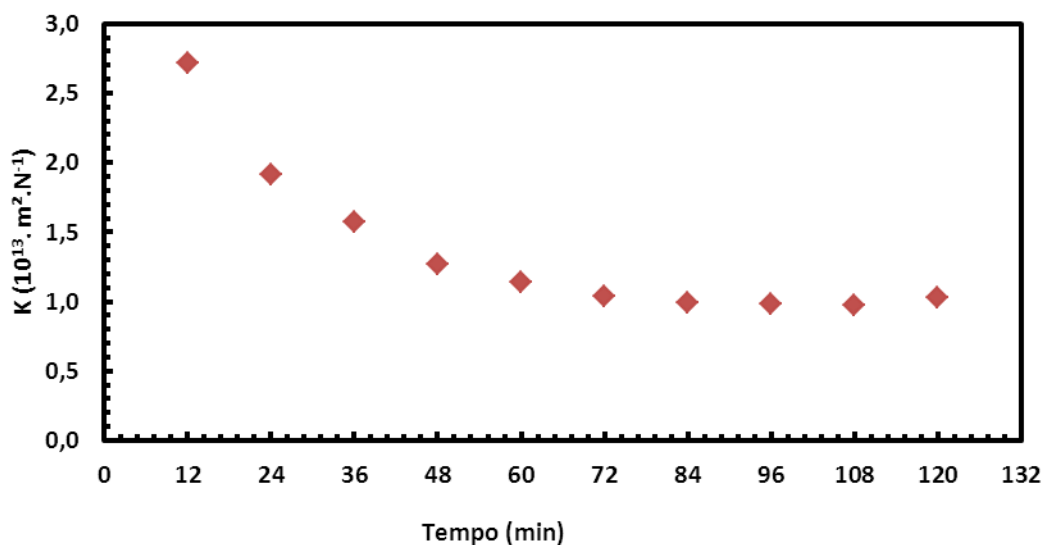


Figura 26 - Variação do coeficiente de desgaste dimensional em função do tempo de ensaio (que está diretamente relacionado com a distância deslizada) para uma amostra de poliuretano.

O regime permanente de desgaste foi atingido em tempos de ensaio maiores que 84 min em todas as amostras analisadas. Assim, foram realizadas mais duas baterias de ensaios em todas as amostras para a determinação do coeficiente de desgaste médio no regime permanente de desgaste, figura 27.

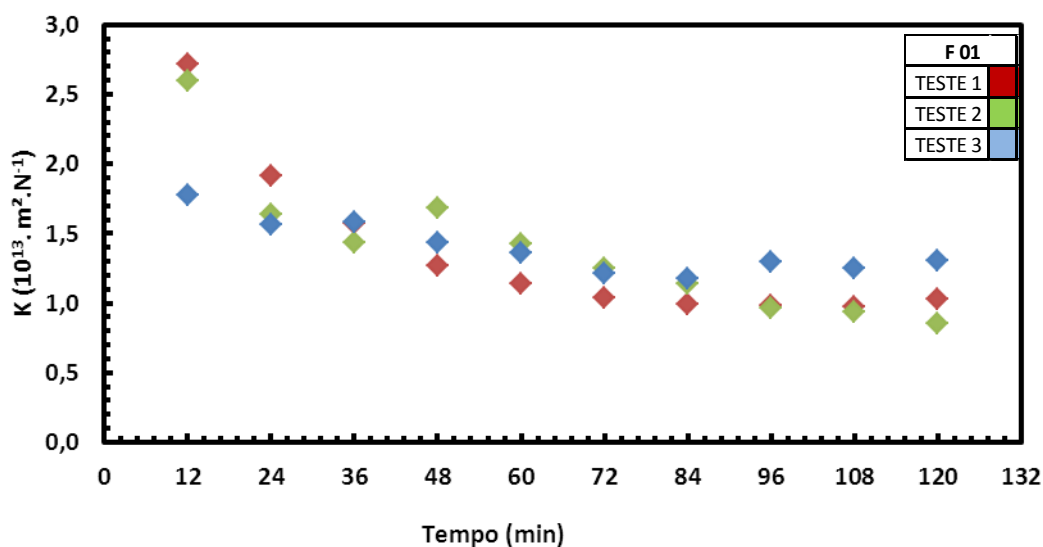


Figura 27 – Resultado obtido nas três baterias para a formulação número 1.

Nos ensaios executados com a carga de 0,25 N para as formulações analisadas topograficamente, 1 (TDI + PTMEG) e 5 (TDI + PTMEG), foram observados a formação de uma marca de desgaste que corresponde a uma calota esférica, já para

a formulação 11 (MDI + PPG) observou-se que a sua forma de desgaste não apresentou o formato de uma calota esférica. Desta forma, foi possível calcular um coeficiente de desgaste médio que representa o desgaste abrasivo desse material, nas condições de formação de calota.

Para as formulações que não obtiveram um formato de desgaste esférico, serão analisados posteriormente outros mecanismos de desgaste, tais como, a topografia e a morfologia das amostras estudadas nesse trabalho para obtermos uma conclusão mais detalhada desses casos.

A resistência a abrasão de cada material foi, então, avaliada através do coeficiente de desgaste médio, como está mostrado na figura 28.

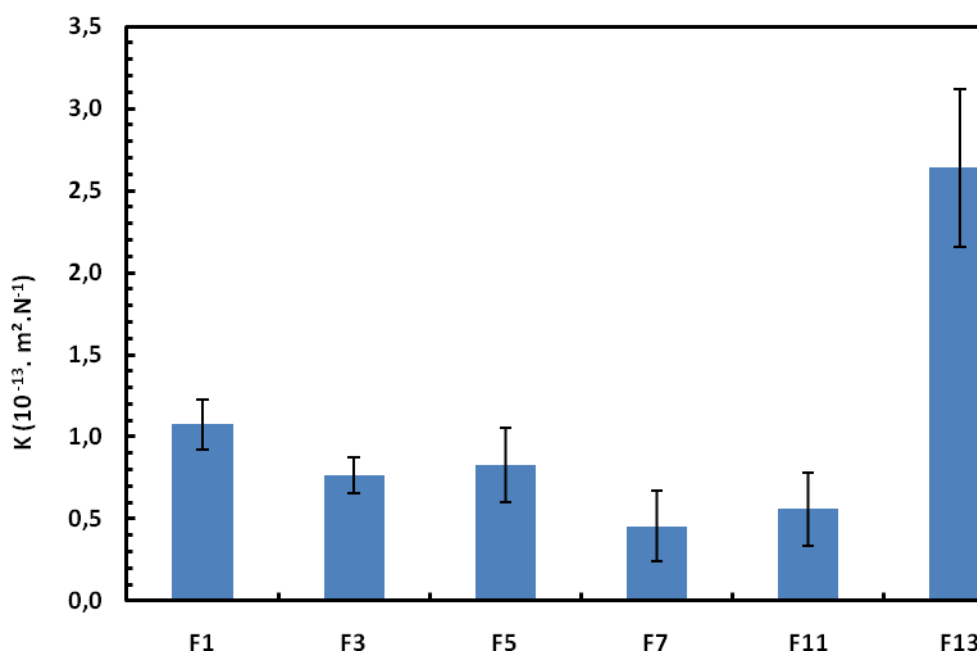


Figura 28 - Comparação do coeficiente de desgaste para as seis formulações.

Observa-se que os poliuretanos que contêm em sua composição (MDI e PTMEG), (MDI e PPG) e (TDI e PPG) obtiveram um desgaste menos acentuado em relação aos que apresentam (TDI e PTMEG) e (PPDI e PTMEG). No entanto, uma relação mais

sólida poderá ser estabelecida após as análises a serem realizadas no microscópio eletrônico de varredura para determinação dos mecanismos de desgaste.

A Figura 29 mostra uma correlação do coeficiente de desgaste com a dureza.

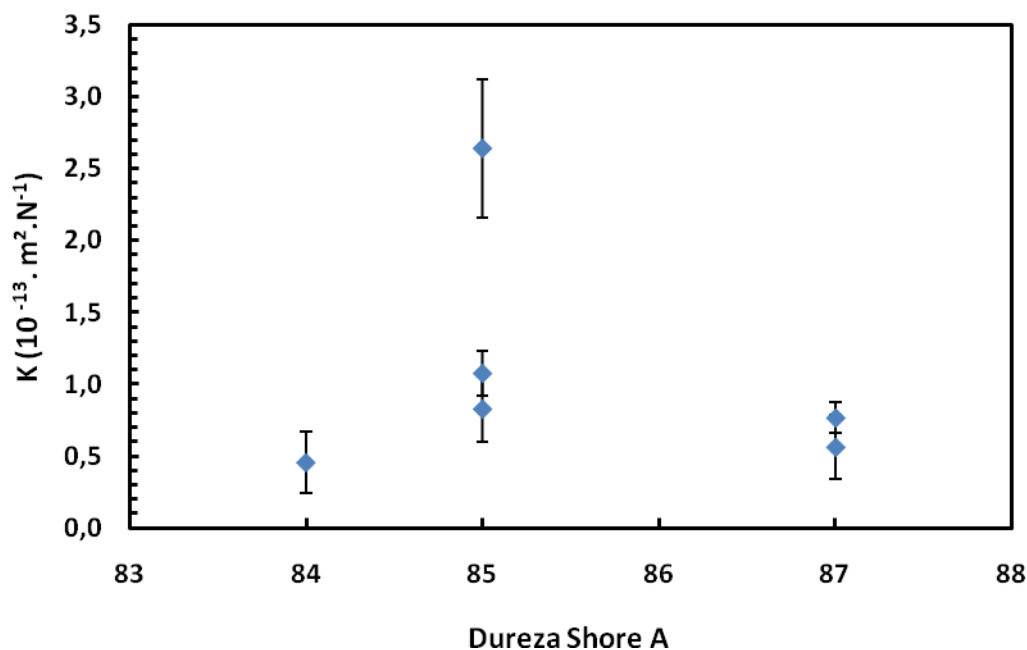


Figura 29 – Desgaste abrasivo médio em função da dureza Shore A das amostras.

O coeficiente de desgaste médio não apresenta uma boa correlação em função da dureza medida nas amostras. Aparentemente no caso do desgaste abrasivo de poliuretanos a dureza não pode ser considerada como único parâmetro para definir a resistência a desgaste. A Figura 31 mostra a correlação do coeficiente de desgaste com o Alongamento.

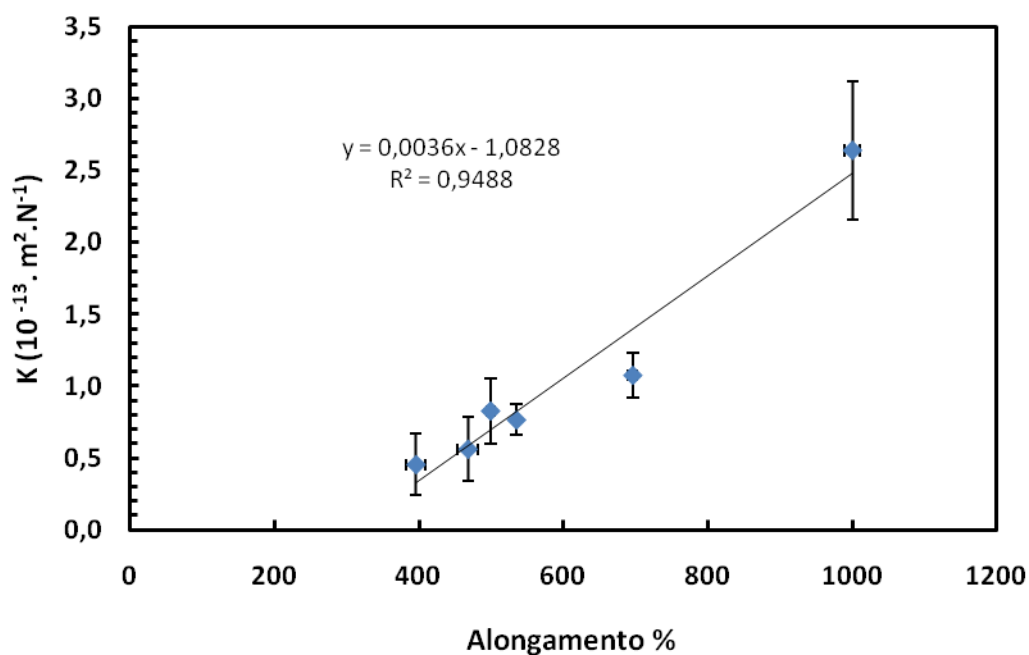


Figura 30 – Desgaste abrasivo médio em função do Alongamento.

Os valores do coeficiente de desgaste médio apresentam uma boa correlação com o alongamento do Poliuretano. A resistência ao desgaste abrasivo está associada a essa propriedade do material. Essa correlação será confirmada após a análise dos micromecanismos.

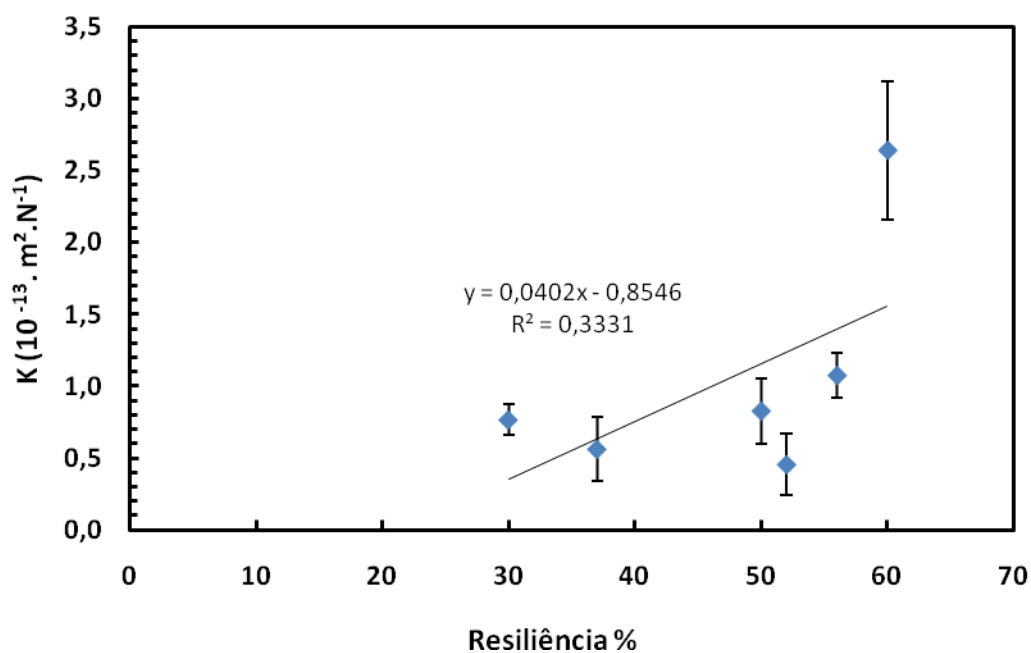


Figura 31 – Desgaste abrasivo médio em função da resistência.

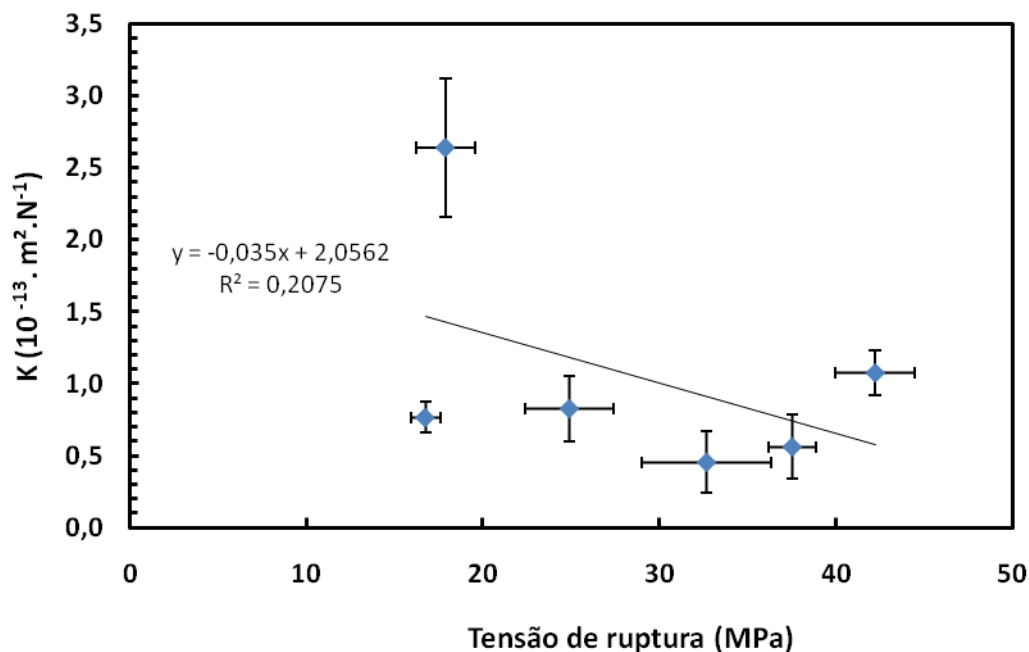


Figura 32 – Desgaste abrasivo médio em função da tensão de ruptura.

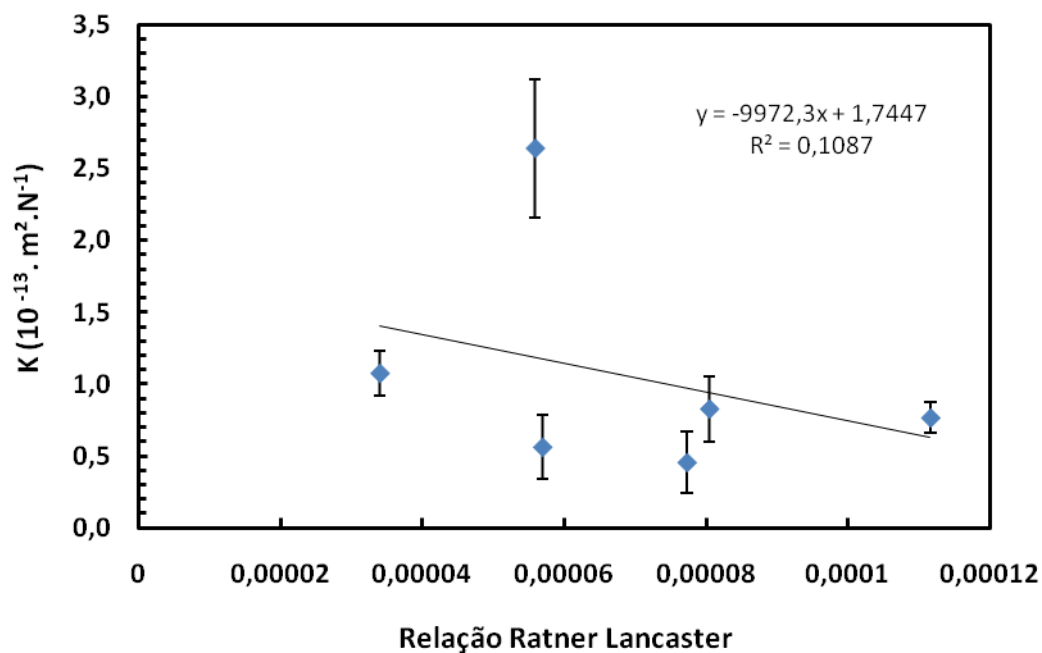


Figura 33 – Desgaste abrasivo médio em função da tensão de ruptura e o alongamento.

Através dos gráficos plotados, nas respectivas figuras 31, 32 e 33, é possível observar que o desgaste abrasivo médio não apresentou uma boa correlação com a tensão de ruptura, resistência e para a relação de Ratner Lancaster que também não apresentou uma correlação boa, visto que esse gráfico possui uma relação

entre a tensão de ruptura e a resiliência, portanto o resultado gráfico não poderia ser diferente (Relação de Ratner Lancaster = $1/\text{tensão ruptura} \times \text{alongamento}$). Para obtermos uma conclusão mais concisa a respeito dessas 6 formulações de poliuretanos estudadas nesse trabalho, devemos obter o resultado dos outros mecanismos de desgaste que ainda não foram realizados, tais como: a topografia e morfologia das amostras.

7. Conclusão

Os resultados a seguir foram obtidos com a aplicação de uma força normal de 0,25N em intervalos de 12min para a formação de uma calota e essa configuração foi utilizada em seis formulações diferindo em constituintes e agentes de cura. A partir dos resultados preliminares do estudo da abrasão obtidos experimentalmente, permitem algumas conclusões:

- 1- O método de estudo usando a microabrasão permitiu avaliar a resistência ao desgaste abrasivo das formulações estudadas.
- 2- A formulação 13 apresentou a maior taxa de desgaste e a formulação 07 o menor valor de desgaste abrasivo.
- 3- As amostras que contém (MDI e PTMEG), (MDI e PPG) e (TDI e PPG) em sua formulação apresentaram um aumento na resistência abrasão.
- 4- A presença de (TDI e PTMEG) e (PPDI e PTMEG) nas formulações reduzem a resistência ao desgaste.
- 5- O coeficiente de desgaste não apresentou uma boa correlação em função da dureza medida, mas no caso do desgaste abrasivo em poliuretanos a dureza não pode ser considerada como único parâmetro para definir a resistência a desgaste

- 6- Os valores do coeficiente de desgaste médio apresentam uma boa correlação com o alongamento do Poliuretano. A resistência ao desgaste abrasivo está associada a essa propriedade do material.

As formulações que apresentaram a formação de calotas esféricas os mecanismos de desgaste permaneceram mais estáveis apresentando poucas formas diferenciadas de fenômenos.

Os resultados obtidos nesse trabalho diferem dos resultados do trabalho anterior feito pelo ex-aluno de mestrado Samuel Berger, devido a algumas alterações dos parâmetros iniciais de ensaio, tais como: a carga aplicada, o intervalo de tempo até a formação da primeira calota e a modificação da bomba peristáltica para obtermos uma vazão do líquido abrasivo independente da rotação do eixo, onde há a fixação da esfera para a realização dos ensaios, devido a esses fatores que a classificação ficou diferente com relação ao trabalho anterior.

7.1 Para as formulações que não formarem calotas totalmente esféricas.

Para esse caso, temos que avaliar ainda a topografia e microestrutura das amostras para avaliarmos se há a presença de riscos no fundo de algumas das calotas que não apresentarem um formato esférico após a análise topográfica via apalpador. Caso seja comprovado risco no fundo das calotas, esse fator pode estar indicando o início da formação de “*ridge*”.

A variação no gotejamento do abrasivo durante os testes pode estar influenciando em alguns resultados, a variação deste pode estar gerando riscos no interior das calotas.

A formação de defeitos em polímeros é complexa em função da presença de regiões cristalinas dispersas em matriz, essas regiões distintas acabam se comportando de formas diferenciadas e podem ser responsáveis pela excelente resistência a abrasão encontrada nos poliuretanos.

Os mecanismos de desgaste são complexos algumas vezes dificultando o entendimento dos fenômenos por eles causados nas formulações.

O fato da calota ser ou não esférica pode estar relacionada diretamente com os mecanismos de desgaste presentes.

8. Sugestão de trabalhos futuros

Os poliuretanos geram um campo muito grande para investigação exploratória.

Aumentar o tempo do ensaio.

Aumentar a concentração de abrasivo e manter a carga constante.

Comparar com outros materiais empregados em desgaste abrasivo.

Ajustar a vazão do fluido abrasivo em relação à rotação do eixo de fixação da esfera para os ensaios.

9. Referências:

- Da Silva R., C., L., 2006, “Mecanismos de Desgaste de Poliuretano em Ensaio de Microabrasão”, Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.
- Da Silva R., C., L., da Silva C., H., Medeiros J., T., N.,: Is there delamination wear in polyurethane. *Wear* 974-983 (2007).
- Moraes J., O. 2005, “Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de Risers Flexíveis- Proposição de uma Nova Metodologia de Teste”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.
- Santos, F. C., 2007, “Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeito ao Desgaste Abrasivo”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.
- Silva Junior W., M., 2003 “Efeito da pressão de compactação e do tamanho do pó de ferro na abrasão do ferro sintetizado oxidado a vapor”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.
- Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings M I: Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test; *Wear* 225-229 (1999) 205-214.
- Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings I M; Transitions Between Two-Body and Three-Body Abrasive Wear: Influence of Test Conditions in the Microscale Abrasive Wear Test; *Wear* 225-229 (1999), 205-214.
- Trezona R I, Hutchings I M: Three-body abrasive wear testing of soft materials; *Wear* 233-235 (1999) 209-221.
- VILAR, W. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed. Vilar CONSULTORIA, 2004.
- W. M. DA SILVA, R. BINDER, J. D. B. DE MELLO, ABRASIVE WEAR OF STEAM TREATED SINTERED IRON. *WEAR*, v.258, p.166 - 177, 2005.
- ZUM GAHR, K. H., 1987, “MICROSTRUCTURE AND WEAR OF MATERIALS”, ELSEVIER, 599 P.
- VELTEN, S. B., 2009, Aspectos Experimentais do comportamento em abrasão de poliuretanos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES.

VELTEN, S. B., SILVA, W. M. da, BOZZI, A. C., MACÊDO, M. C. S. de. “Estudo da abrasão de poliuretanos em linhas de petróleo e gás”, Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, 5., 2009, Fortaleza,CE.

W. M. da SILVA, 2003, Efeito da pressão de compactação e tamanho do pó de ferro na abrasão do ferro sinterizado oxidado a vapor, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.