



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

João Lucas Alexandre Nunes Galvão Ferreira

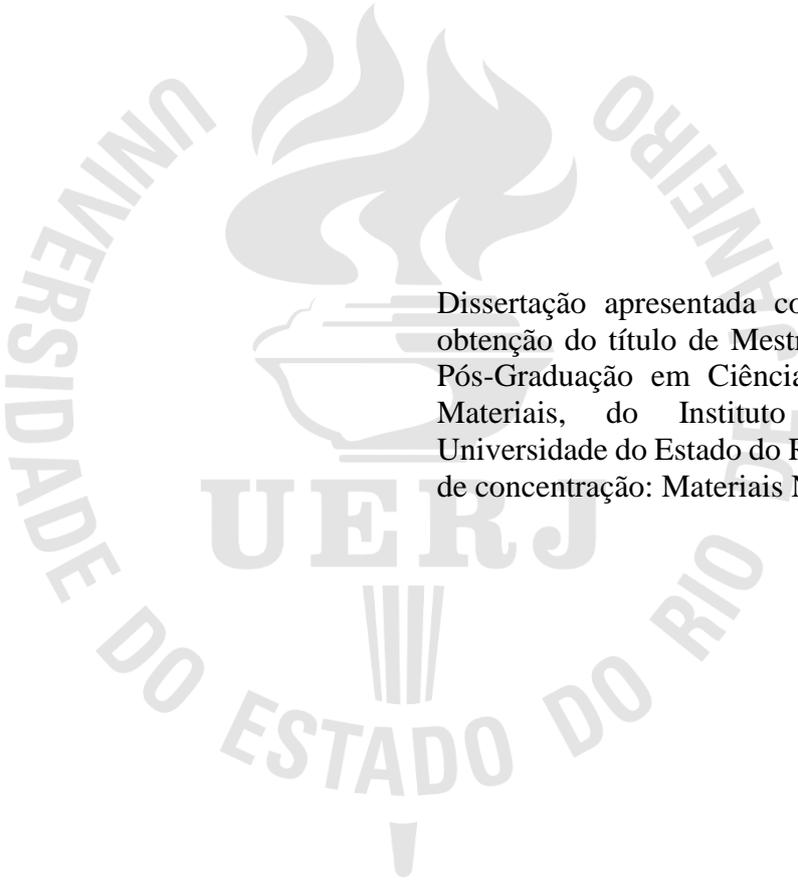
**Compósitos de polipropileno reforçados com nanopartículas de alumina e  
fibras curtas de carbono**

Nova Friburgo

2022

João Lucas Alexandre Nunes Galvão Ferreira

**Compósitos de polipropileno reforçados com nanopartículas de alumina e fibras curtas  
de carbono**



Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

F383 Ferreira, João Lucas Alexandre Nunes Galvão.  
Compósitos de polipropileno reforçados com nanopartículas de alumina e fibras curtas de carbono / João Lucas Alexandre Nunes Galvão Ferreira. – 2022.  
172 f. : il.

Orientadora: Marisa Cristina Guimarães Rocha.  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Compósitos poliméricos - Teses. 2. Polipropileno - Teses. 3. Alumina - Teses. 4. Fibras de carbono – Teses. 5. Nanocompósitos (Materiais) – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.3

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

João Lucas Alexandre Nunes Galvão Ferreira

**Compósitos de polipropileno reforçados com nanopartículas de alumina e fibras curtas  
de carbono**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Aprovado em 29 de julho de 2022.

Banca Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr(a). Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Luís Cláudio Mendes  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ

---

Prof. Dr. José Roberto Moraes d'Almeida  
Departamento de Engenharia dos Materiais – PUC Rio

Nova Friburgo

2022

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por mais essa oportunidade.

Aos meus pais e irmãos por todo apoio e segurança familiar que sempre me permitiram estudar e alcançar meus objetivos.

Agradecimento especial à minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra Marisa Cristina Guimarães Rocha por toda paciência e orientação ao longo dessa pesquisa.

Ao grupo de Pesquisa da Prof<sup>a</sup> Marisa, Jorge Futigami, Ana Cristina Nunes, Nancy Isabel Alvarez que me ajudaram em diversas etapas da pesquisa. Sempre muito solícitos e atenciosos.

Ao Instituto de Química da UERJ, especialmente Rodrigo França, Luís Felipe Azeredo e Thiago Chaves pelo apoio nas análises térmicas.

Ao Bertolino do CETEM/UFRJ pelo auxílio no recobrimento das amostras.

Ao Júlio do IMA/UFRJ por sempre ser muito prestativo e nos auxiliando na injeção dos materiais compósitos.

Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Politécnico, a Universidade do Estado do Rio de Janeiro e às Agências de Fomento CNPq, CAPES e FAPERJ, pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

## RESUMO

FERREIRA, João Lucas Alexandre Nunes Galvão. *Compósitos de polipropileno reforçados com nanopartículas de alumina e fibras curtas de carbono*. 2022. 172 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

Nesse trabalho, materiais compósitos à base de polipropileno (PP) carregados com nanopartículas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e reforçados com fibras de carbono curtas (FC), foram desenvolvidos, visando a obtenção de materiais leves, com alta rigidez, resistência mecânica e estabilidade térmica, passíveis de serem processados em equipamentos comumente usados nas indústrias de polímeros e automotiva. Com essa finalidade, polipropileno foi processado com alumina, em teores definidos através de metodologia de superfície de resposta inserida no software Minitab, de forma a se avaliar o efeito da incorporação de alumina e do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) usado como compatibilizante em algumas amostras. Os compósitos que apresentaram as melhores propriedades mecânicas, no caso, compósitos híbridos PP/PP-g-AM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram usados como matriz e preparados utilizando teor de alumina de 6% m/m e teores de fibras de carbono variáveis, entre 10% m/m e 15% m/m. Os compósitos foram processados em extrusora de rosca dupla, utilizando perfil de temperatura da zona de alimentação à zona de dosagem de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C e rotação do parafuso de 500 rpm. A preparação dos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  envolveu o desenvolvimento de um concentrado em extrusora monorosca e posterior diluição em extrusora de rosca dupla. O perfil de temperatura adotado foi de 180/200/200/200/200°C e a velocidade de rotação foi de 35 rpm. As propriedades dos materiais obtidos foram avaliadas através de diversas técnicas de caracterização como: ensaios mecânicos em tração, termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos demonstram que os compósitos híbridos apresentam uma tendência de aumento da rigidez ao custo de uma perda significativa da tenacidade com o incremento do teor de fibras. Nesses materiais é observado também um aumento da resistência à tração. Aumento do módulo de elasticidade, foi observado, tanto nos compósitos híbridos como nos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esse aumento, entretanto, foi mais pronunciado nos compósitos híbridos. Os compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e híbridos apresentaram também aumento da resistência à tração. Os compósitos híbridos apresentaram maior estabilidade térmica do que os compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e entalpias de fusão e de cristalização menores. As micrografias obtidas evidenciaram a boa adesão interfacial entre as partículas de alumina e o polímero, quando o compatibilizante foi utilizado. De forma geral, se obteve nesse trabalho materiais à base de polipropileno com rigidez e resistência mecânica superiores as apresentadas pelo polipropileno.

Palavras-chave: Polipropileno. Nanopartículas. Compósito híbrido. Fibra de carbono. Alumina. Compatibilizante. Planejamento experimental. Superfície de resposta.

## ABSTRACT

FERREIRA, João Lucas Alexandre Nunes Galvão. *Polypropylene composites reinforced with alumina nanoparticles and carbon short fibers*. 2022. 172 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2022.

In this investigation, composite materials based on polypropylene (PP) loaded with alumina nanoparticles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and reinforced with short carbon fibers (CF) were developed, aiming to obtain lightweight materials with high rigidity, mechanical strength and thermal stability, which can be processed in equipment commonly used in the polymer and automotive industries. For this purpose, polypropylene was processed with alumina, at levels defined through the response surface methodology inserted in Minitab software, in order to evaluate the effect of the incorporation of alumina and polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) used as a compatibilizer in some samples. The composites that presented the best mechanical properties, in this case, PP/PP-g-MA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid composites were used with matrix and prepared using alumina content of 6% w/w and variable carbon fiber contents, between 10% w/w and 15% w/w. The composites were processed in a twin screw extruder, using a temperature profile from the feeding zone to the dosing zone of 200/210/190/190/190/200/220/220/230°C and screw rotation of 500 rpm. The preparation of PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites involved the development of a concentrate in a single screw extruder and subsequent dilution in a twin screw extruder. The temperature profile adopted was 180/200/200/200/200°C and the rotation speed was 35 rpm. The properties of the materials obtained were evaluated through several characterization techniques such as: mechanical tests in traction, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained demonstrate that the hybrid composites show a tendency to increase stiffness at the cost of a significant loss of toughness with the increase in fiber content. In these materials, an increase in tensile strength is also observed. An increase in the modulus of elasticity was observed both in the hybrid composites and in the PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites. This increase, however, was more pronounced in the hybrid composites. The PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and hybrid composites also showed an increase in tensile strength. The hybrid composites showed higher thermal stability than the PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites and lower melting and crystallization enthalpies. The micrographs obtained showed good interfacial adhesion between the alumina particles and the polymer, when the compatibilizer was used. In general, in this work, materials based on polypropylene were obtained with rigidity and mechanical strength superior to those presented by polypropylene.

Keywords: Polypropylene. Nanoparticles. Hybrid composite. Carbon fiber. Alumina. PP-g-MA. Experimental planning. Response surface.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração esquemática da estrutura do material compósito.....	22
Figura 2 -	Classificação dos materiais compósitos.....	22
Figura 3 -	Ação do calor nos polímeros termoplásticos e termorrígidos.....	27
Figura 4 -	Estrutura cristalina da $\alpha$ - alumina.....	30
Figura 5 -	Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de alumina a partir da bauxita.....	32
Figura 6 -	Definição de planejamento experimental.....	46
Figura 7 -	Representação do espaço experimental, “simplex”, para variáveis independentes e misturas: (A) duas variáveis, (B) três variáveis.....	48
Figura 8 -	Triângulo equilátero da mistura simplex (superfície de resposta).....	49
Figura 9 -	Design Padrões para Misturas, da esquerda para a direita (Ponto central, Lattice, Vértices Extremos).....	49
Figura 10 -	Planejamento de experimentos vértices extremos.....	56
Figura 11 -	Curva de distribuição de tamanho de partículas para a alumina sem a utilização do ultrassom.....	63
Figura 12 -	Curva de distribuição de tamanho de partículas para a alumina com a utilização do ultrassom.....	64
Figura 13 -	Micrografia da alumina com ampliação de 5000x.....	65
Figura 14 -	Microanálise qualitativa de elementos químicos presentes em uma amostra de alumina.....	66
Figura 15 -	Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/ $Al_2O_3$ .....	67
Figura 16 -	Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/ $Al_2O_3$ .....	68
Figura 17 -	Tenacidade do PP e dos compósitos PP/ $Al_2O_3$ .....	70
Figura 18 -	Aparência do concentrado PP/ $Al_2O_3$ após a extrusão em monorosca.....	72
Figura 19 -	Índice de fluidez (IF) do polipropileno (como recebido e processado em extrusora de rosca dupla) e dos compósitos produzidos.....	74
Figura 20 -	Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/ $Al_2O_3$ .....	76
Figura 21 -	Ilustração da superfície de resposta para o módulo de elasticidade (Minitab - opção proporção de componentes).....	78

Figura 22 -	Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
Figura 23 -	Ilustração da superfície de resposta para resistência à tração (Minitab - opção proporção de componentes).....	83
Figura 24 -	Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	85
Figura 25 -	Ilustração da superfície de resposta para tenacidade (Minitab - opção proporção de componentes).....	86
Figura 26 -	Módulo de elasticidade do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	88
Figura 27 -	Resistência à Tração do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	89
Figura 28 -	Tenacidade do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	90
Figura 29 -	Micrografias do polipropileno.....	91
Figura 30 -	Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carregados com 3% de alumina.....	92
Figura 31 -	Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carregados com 6% de alumina.....	93
Figura 32 -	Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carregados com diferentes teores de carga.....	94
Figura 33 -	Micrografias/EDS da mistura #3 com resquícios de oxigênio.....	96
Figura 34 -	Micrografias/EDS de aglomerados de alumina.....	97
Figura 35 -	Micrografias dos compósitos de PP carregados com alumina sem agente compatibilizante.....	98
Figura 36 -	Micrografias dos compósitos de polipropileno e alumina com agente de acoplamento PP-g-AM.....	100
Figura 37 -	Micrografia do compósito híbrido com 10% FC.....	101
Figura 38 -	Micrografia do compósito híbrido com 15% FC.....	102
Figura 39 -	EDS dos compósitos híbridos.....	104
Figura 40 -	Micrografia dos compósitos híbridos com aglomerados.....	105
Figura 41 -	Resultados da análise termogravimétrica do PP e dos compósitos de PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
Figura 42 -	Resultados da análise termogravimétrica do PP e dos compósitos produzidos.....	110
Figura 43 -	Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do polipropileno.....	112

Figura 44 -	Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do polipropileno.....	113
Figura 45 -	Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do polipropileno.....	113
Figura 46 -	Curvas de fusão de compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e de PP aditivado com PP-g-AM que apresentam mais de um pico na região de fusão.....	114
Figura 47 -	Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) da amostra #8.....	115
Figura 48 -	Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) da amostra #8.....	116
Figura 49 -	Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) da amostra #8.....	116
Figura 50 -	Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do compósito híbrido com 10% FC.....	119
Figura 51 -	Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do compósito híbrido com 10% FC.....	119
Figura 52 -	Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do compósito híbrido com 10% FC.....	120
Figura 53 -	Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do compósito híbrido com 15% FC.....	120
Figura 54 -	Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do compósito híbrido com 15% FC.....	121
Figura 55 -	Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do compósito híbrido com 15% FC.....	121
Figura 56 -	Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno.....	141
Figura 57 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #2 (88/6/6)%.....	142
Figura 58 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #3 (94/0/6)%.....	143
Figura 59 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #4 (94/6/0)%.....	144
Figura 60 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #5 (97/0/3)%.....	145
Figura 61 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #6 (97/3/0)%.....	146
Figura 62 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #7 (91/6/3)%.....	147
Figura 63 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #8 (91/3/6)%.....	148
Figura 64 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #9 (94/3/3)%.....	149
Figura 65 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #10 com 10% FC.....	150
Figura 66 -	Resultados da análise termogravimétrica da amostra #11 com 15% FC.....	151
Figura 67 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento do polipropileno.....	152

Figura 68 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #2 (88/6/6)%.....	153
Figura 69 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #3 (94/0/6)%.....	154
Figura 70 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #4 (94/6/0)%.....	155
Figura 71 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #5 (97/0/3)%.....	156
Figura 72 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #6 (97/3/0)%.....	157
Figura 73 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #7 (91/6/3)%.....	158
Figura 74 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #8 (91/3/6)%.....	159
Figura 75 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #9 (94/3/3)%.....	160
Figura 76 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #10 com 10% FC.....	161
Figura 77 -	Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #11 com 15% FC.....	162
Figura 78 -	Curvas tensão x deformação do polipropileno.....	167
Figura 79 -	Curvas tensão x deformação da amostra #2 (88/6/6).....	167
Figura 80 -	Curvas tensão x deformação da amostra #3 (94/0/6).....	168
Figura 81 -	Curvas tensão x deformação da amostra #4 (94/6/0).....	168
Figura 82 -	Curvas tensão x deformação da amostra #5 (97/0/3).....	169
Figura 83 -	Curvas tensão x deformação da amostra #6 (97/3/0).....	169
Figura 84 -	Curvas tensão x deformação da amostra #7 (91/6/3).....	170
Figura 85 -	Curvas tensão x deformação da amostra #8 (91/3/6).....	170
Figura 86 -	Curvas tensão x deformação da amostra #9 (94/3/3).....	171
Figura 87 -	Curvas tensão x deformação da amostra #10 com 10% FC.....	171
Figura 88 -	Curvas tensão x deformação da amostra #11 com 15% FC.....	172

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação das propriedades mecânicas de matrizes, fibras e de compósitos desenvolvidos .....	25
Tabela 2 -	Propriedades do polipropileno H 503 fornecidas pelo fabricante.....	51
Tabela 3 -	Propriedades das fibras de carbono fornecidas pelo fabricante.....	52
Tabela 4 -	Propriedades do polipropileno graftizado com anidrido maleico fornecidas pelo fabricante.....	52
Tabela 5 -	Composição dos compósitos PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usada no estudo preliminar.....	53
Tabela 6 -	Composição dos compósitos PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Tabela 7 -	Restrições dos componentes das misturas de PP, PP-g-AM, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
Tabela 8 -	Dados de distribuição de tamanho de partículas da alumina obtidos por MALLS.....	63
Tabela 9 -	Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
Tabela 10 -	Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Tabela 11 -	Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Tabela 12 -	Índice de fluidez (IF) do polipropileno (como recebido e processado em extrusora de rosca dupla) e dos compósitos produzidos.....	73
Tabela 13 -	Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
Tabela 14 -	Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
Tabela 15 -	Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	84
Tabela 16 -	Módulo de elasticidade do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	88
Tabela 17 -	Resistência à Tração do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	89
Tabela 18 -	Tenacidade do PP, do compósito PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.....	90
Tabela 19 -	Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos.....	106
Tabela 20 -	Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos.....	110
Tabela 21 -	Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno e dos compósitos PP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	112

Tabela 22 - Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno, da amostra #8 e dos compósitos híbridos desenvolvidos... 118

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
1.1	<b>Compósitos poliméricos</b> .....	24
1.2	<b>Compósitos de carga particulada</b> .....	28
1.2.1	<u>Compósitos de polipropileno carregados com alumina</u> .....	30
1.2.2	<u>Compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono</u> .....	37
1.3	<b>Compósitos híbridos de polipropileno</b> .....	41
1.4	<b>Planejamento de misturas</b> .....	46
1.4.1	<u>Modelagem de misturas</u> .....	47
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	51
2.1	<b>Materiais</b> .....	51
2.1.1	<u>Polipropileno</u> .....	51
2.1.2	<u>Alumina calcinada</u> .....	51
2.1.3	<u>Fibras curtas de carbono</u> .....	52
2.1.4	<u>Polipropileno graftizado com anidrido maleico</u> .....	52
2.1.5	<u>Antioxidante – Irganox 1010 FF</u> .....	53
2.1.6	<u>Agente lubrificante – Atmer SA 1753</u> .....	53
2.2	<b>Desenvolvimento dos compósitos binários de polipropileno reforçado com alumina (PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dos compósitos híbridos de polipropileno e alumina reforçados com fibras de carbono (PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FC)</b> .....	53
2.2.1	<u>Estudo preliminar: Planejamento experimental de misturas</u> .....	53
2.2.2	<u>Planejamento experimental de misturas</u> .....	54
2.2.3	<u>Etapa Preliminar: Desenvolvimento de compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...</u>	56
2.2.4	<u>Desenvolvimento de compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	56

2.2.5	<u>Desenvolvimento dos compósitos híbridos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fibra de Carbono</u> .....	57
2.3	<b>Caracterização dos compósitos</b> .....	57
2.3.1	<u>Determinação das propriedades mecânicas em tração dos compósitos produzidos</u> .....	57
2.3.2	<u>Determinação das propriedades térmicas dos compósitos</u> .....	58
2.3.2.1	Determinação das temperaturas de fusão, cristalização e do grau de cristalinidade dos materiais produzidos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	58
2.3.2.2	Determinação da estabilidade térmica dos materiais processados e dos teores de reforço efetivamente incorporados ao polipropileno através de análise termogravimétrica (TGA).....	59
2.3.3	<u>Análise granulométrica da alumina por MALLS</u> .....	59
2.3.4	<u>Análise morfológica dos compósitos</u> .....	60
2.3.5	<u>Estimativa da viscosidade e das condições ideais de processamento do polipropileno e dos compósitos produzidos</u> .....	60
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	61
3.1	<b>Caracterização da alumina</b> .....	61
3.1.1	<u>Análise granulométrica da alumina</u> .....	61
3.1.2	<u>Micrografia da alumina</u> .....	64
3.2	<b>Resultado dos ensaios preliminares</b> .....	66
3.3	<b>Resultados dos ensaios mecânicos, térmicos, morfológicos e índice de fluidez da segunda etapa do trabalho utilizando a metodologia do concentrado</b> .....	71
3.3.1	<u>Estimativa das condições de processamento do polipropileno e dos compósitos produzidos</u> .....	71
3.3.2	<u>Ensaio mecânicos</u> .....	75
3.3.2.1	Ensaio de tração.....	75
3.3.2.1.1	Módulo de Elasticidade em Tração.....	75
3.3.2.1.2	Resistência à tração.....	80

3.3.2.1.3	Tenacidade.....	84
3.3.3	<u>Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos desenvolvidos.....</u>	87
3.3.4	<u>Análise morfológica do PP e das misturas PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</u>	91
3.3.5	<u>Análise morfológica dos compósitos híbridos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fibra de Carbono.....</u>	101
3.3.6	<u>Análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno e dos compósitos obtidos.....</u>	105
3.3.7	<u>Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos.....</u>	111
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	124
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	126
	<b>APÊNDICE A – Curvas de TGA.....</b>	141
	<b>APÊNDICE B – Curvas de DSC.....</b>	152
	<b>ANEXO I – Regressão para misturas – Minitab.....</b>	163
	<b>ANEXO II – Curvas tensão x deformação do polipropileno e dos compósitos desenvolvidos.....</b>	167

## INTRODUÇÃO

As últimas três décadas foram marcadas por um crescimento extremamente significativo da quantidade de materiais poliolefínicos utilizados pela indústria automotiva. Esse fato é resultante de vários avanços tecnológicos, como o desenvolvimento de novos catalisadores e o aperfeiçoamento de processos catalíticos, que, ampliaram o espectro de propriedades de desempenho e o potencial de aplicação das poliolefinas (SADIKU et al., 2017).

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido a partir da polimerização do gás propileno ou propeno, que apresenta boa processabilidade, baixa densidade, alta rigidez, facilidade de reciclagem e é relativamente barato, quando comparado a outros polímeros. Esse conjunto de propriedades possibilita a sua utilização em diversas máquinas e ferramentas utilizadas na indústria de transformação (SILVA et al., 2012; ZHAO; LI, 2005). Além dessas propriedades, o polipropileno possui resistência à chama, alta temperatura de distorção, estabilidade dimensional e alta resistência ao impacto nas temperaturas convencionais de uso acima da temperatura ambiente, o que alarga o seu campo de aplicação. As propriedades mecânicas do polipropileno podem ser modificadas e, ou aprimoradas através da incorporação de cargas particuladas, como talco, mica, argila, ... ou fibrosas, como as fibras de vidro, juta, carbono..., assim como através de sua mistura com outros polímeros efetuada durante o processamento (CHEN et al., 2020; GIRIMURUGAN et al., 2022; JUNG; CHO, 2020; KWON et al., 2021; SILVA et al., 2012; UNTERWEGER et al., 2020; WATANABE et al., 2020).

Compósitos constituídos por matrizes poliméricas termoplásticas têm sido cada vez mais utilizados na indústria automobilística, devido ao fato de tornarem os automóveis mais leves e dessa forma promoverem uma maior eficiência do uso de combustível (ARAO et al., 2013). Esses materiais são recicláveis e essa característica, tende a aumentar o seu potencial de utilização em várias aplicações industriais.

De uma forma geral, o polipropileno é o termoplástico mais utilizado como matriz em compósitos poliméricos, devido às propriedades que apresenta como: boa processabilidade, baixo custo e alto desempenho. O custo, assim como a resistência desses compósitos depende do processo de fabricação. Devido a esses fatores, compósitos constituídos por fibras contínuas apesar de apresentarem desempenho mecânico elevado, não podem ser, por exemplo, obtidos através de moldagem por injeção como os compósitos constituídos por fibras curtas, e por isso não têm sido utilizados em processos de produção em massa (ARAO et al., 2013).

As projeções indicam que o mercado global de polipropileno e de compósitos de polipropileno moldáveis por injeção crescerá, entre 2018 e 2025, a uma taxa de crescimento anual composto (Compound Annual Growth Rate – CAGR) de 8,3%, atingindo 84.419 milhões até 2025. Esse tamanho de mercado se deve em parte, a utilização crescente de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de carbono e de vidro na indústria automotiva. Os compósitos produzidos com fibras curtas de carbono são comumente utilizados na produção de componentes dos automóveis, devido ao conjunto de propriedades e à alta produtividade obtida através do processamento por injeção (ALLIED MARKET RESEARCH, 2019).

O problema dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas é a baixa rigidez e resistência obtidas, mesmo quando fibras de alta resistência, como as de carbono, são utilizadas. A resistência desses materiais é função do comprimento e do teor das fibras, assim como da resistência ao cisalhamento interfacial entre o polipropileno e as fibras de carbono que é muito baixa. De forma a melhorar o desempenho mecânico dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de carbono, cargas inorgânicas em escala nanométrica em baixa concentração têm sido incorporadas ao polipropileno (ARAO et al., 2013; JAHANGIRI; ROSTAMIYAN, 2020; JUNAEDI et al., 2020a; KALAJAHI et al., 2020; WU et al., 2019).

A introdução de cargas em escala nanométrica nas matrizes poliméricas tem sido amplamente estudada. Os nanocompósitos produzidos apresentam propriedades térmicas e mecânicas superiores as apresentadas pelos compósitos tradicionais e envolvem a incorporação de teores de carga relativamente baixos, geralmente menores que 5%. A inserção de cargas nanométricas em compósitos com matrizes termoplásticas reforçadas com fibras é uma alternativa interessante, uma vez que as nanopartículas se distribuem facilmente entre as fibras e promovem a obtenção de propriedades superiores, sem modificação das condições de processamento. Além de melhorar as propriedades da matriz, as nanopartículas exercem influência na adesão interfacial entre as cargas e a matriz (ARAO et al., 2013; HASSANZADEH-AGHDAM et al., 2019; JUNAEDI et al., 2020a; PASZKIEWICZ et al., 2020; RASANA et al., 2019).

Há relatos na literatura indicando que a incorporação de cargas em escala nano melhoram algumas propriedades de compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas. Há, entretanto, relatos de efeitos conflitantes atribuídos à natureza da matriz e ao estado de dispersão das nanopartículas (ARAO et al., 2013; JAHANGIRI; ROSTAMIYAN, 2020).

Como mencionado anteriormente, a procura por materiais eficientes e processos amigáveis ao meio ambiente associados ao alto desempenho e baixo custo tem promovido o

uso crescente de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro e de carbono na indústria automotiva. A utilização de fibras curtas oferece a possibilidade de obtenção de peças com maior produtividade. Os materiais produzidos, entretanto, não apresentam propriedades mecânicas, como rigidez e resistência mecânica satisfatórias. A incorporação de nanopartículas orgânicas e inorgânicas é vislumbrada como uma forma de aumentar a baixa resistência mecânica dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono. Há, entretanto, poucos trabalhos publicados no tema (ARAO et al., 2013). Existem estudos de reforço híbrido de alumina e fibras curtas de carbono incorporadas a resinas termorrígidas, como a resina epóxi (MOHANTY; SRIVASTAVA, 2015; SHAHID; VILLATE; BARRON, 2005).

Estudo publicado na literatura relata a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio e de plaquetas de grafite, em concentração de 2,5% ao polipropileno. Fibras de carbono em teor de até 15% foram adicionadas as matrizes obtidas. Aumento de 20% do módulo de flexão, em relação ao dos compósitos binários de polipropileno foi obtido. Os autores verificaram que a incorporação das nano-plaquetas de grafite promove o aumento da adesão interfacial, possibilitando um aumento na deformação na ruptura dos compósitos obtidos (JUNAEDI et al., 2020a).

Arao et al. (2013) desenvolveram compósitos cuja matriz era constituída de polipropileno carregado com diferentes cargas em escala nano, tais como: sílica (50 nm), alumina (100 nm), nanotubos de carbono (10-15 nm) e argilas, e reforçadas com fibras curtas de carbono. Os resultados obtidos mostraram que a adição de um baixo teor de nanopartículas promove tanto o aumento do módulo elástico em tração, como da resistência dos compósitos e que o compatibilizante, polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM) melhorou as propriedades de adesão fibra/matriz. Todas as nanopartículas, com exceção da argila promoveram efeitos positivos nas propriedades mecânicas. A alumina, entretanto, foi a carga que apresentou o melhor desempenho. Esse resultado foi atribuído ao maior diâmetro da nanocarga e da melhor dispersão nos compósitos.

A alumina é considerada uma cerâmica estrutural amplamente utilizada na indústria de materiais, apresenta boas propriedades e um custo baixo. É utilizada em aplicações que abrangem implantes, peças com resistência à abrasão e vários tipos de revestimentos, devido às propriedades que apresenta, como: elevada dureza e inércia química, excelentes propriedades dielétricas, resistência ao ataque de ácidos e bases em temperaturas elevadas, propriedades de isolamento elétrico e térmico, alta rigidez e resistência à fratura (AGRAWAL; SATAPATHY,

2014; ZHANG et al., 2011). Recentemente, a alumina tem sido também usada como material de passivação alternativa, que assegura maior resistência à corrosão, aumentando a durabilidade do material (ZHANG et al., 2011). É comercializada na forma hidratada ou calcinada (GRISON, 2012; MACEDO, 2016; MALUCELLI et al., 2010).

Apesar da alumina ser amplamente utilizada em aplicações industriais e em especial, no desenvolvimento de compósitos constituídos por matrizes metálicas, sua utilização como carga em compósitos de matrizes poliméricas é limitada (SILVA et al., 2012). Há relativamente poucos estudos sobre a avaliação do efeito da adição da alumina no comportamento mecânico dos compósitos obtidos (SILVA et al., 2012), na condutividade térmica e no isolamento elétrico desses materiais. Estudos sobre o tema se tornam necessários, ainda mais porque fatores como: estrutura cristalina, tamanho e geometria do mesmo tipo de carga podem afetar de forma significativa as propriedades da matriz (TSEKMES et al., 2013).

Estudo desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Polímeros do Instituto Politécnico (SILVA, 2018) demonstrou que o uso do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), como agente de acoplamento nos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promoveu melhor adesão interfacial entre a alumina e o PP, resultando na obtenção de propriedades em tração e em impacto superiores. O uso do PP-g-AM promoveu também melhor adesão interfacial entre a fibra de vidro e o PP, provocando o aumento de todas as propriedades mecânicas nos compósitos híbridos. A alumina utilizada era de escala micrométrica.

Esse estudo demonstrou também que o compósito processado com 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20% de fibra de vidro curtas, na presença de 2% de PP-g-AM, foi o que apresentou melhor combinação de propriedades mecânicas, apresentando os maiores valores de resistência ao impacto, de módulo de elasticidade, de resistência à tração, de módulo de flexão e de resistência à flexão. Os valores de resistência à tração, de módulo de elasticidade e de módulo de flexão obtidos foram de 21,7%, 164% e 110%, respectivamente, superiores aos do polipropileno puro com mesmo processamento. Esse compósito apresentou também valor de resistência ao impacto médio superior até mesmo ao do polipropileno puro. A condutividade térmica do polipropileno não foi melhorada com o desenvolvimento dos compósitos, mas a estabilidade térmica dos compósitos foi superior à do polipropileno puro. A variação na temperatura de fusão e de cristalização de todos os compósitos foi bem pequena. Esses resultados indicam a possibilidade da utilização desse material em aplicações de engenharia onde materiais a base de PP rígidos e resistentes tanto em flexão quanto em tração e com boa resistência ao impacto e estabilidade térmica satisfatória sejam necessários.

Quando variáveis de mistura estão envolvidas em uma otimização, o resultado depende da proporção em que esses componentes se encontram e seus níveis não podem ser variados sem levar em conta os outros componentes. O modelamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo um planejamento de experimentos específico, denominado planejamento de misturas. Experimentos com misturas são empregados em várias áreas, como no desenvolvimento de novos produtos. Nestes experimentos, dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são determinadas. As respostas dependem da proporção dos componentes da mistura (BURLEIN, 2010). A técnica de design de experimentos de mistura (do inglês – Design of Experiments – DOE) fornece um meio eficiente de determinar a formulação ideal de uma mistura específica. A resposta medida depende apenas das proporções relativas dos componentes na mistura e da interação dessas variáveis de entrada (BALA; NAPIAH; KAMARUDDIN, 2020; BRASIL et al., 2007; LUJAN-MORENO et al., 2018; NOVAES et al., 2017).

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

O objetivo geral desse projeto é desenvolver compósitos de polipropileno (PP) com reforços híbridos de alumina e de fibras de carbono curtas, visando a obtenção de materiais leves, com rigidez e resistência elevadas, passíveis de utilização na indústria automotiva. É também objetivo desse trabalho, avaliar os efeitos da incorporação de diferentes teores de nanopartículas de alumina e de fibras curtas de carbono, assim como da adição do agente de acoplamento: polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM), nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais produzidos.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos de polipropileno (PP) com alumina, visando a avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes teores das cargas, assim como da adição dos agentes de acoplamento (PP-g-AM) nas propriedades dos materiais obtidos.

- Determinar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos nanocompósitos de polipropileno (PP) carregados com alumina e reforçados com fibras curtas de carbono, visando a avaliação dos efeitos da incorporação dos diferentes teores de fibras curtas de carbono, assim como da adição dos agentes de acoplamento (PP-g-AM) nas propriedades dos materiais obtidos.
- Analisar o comportamento mecânico dos materiais produzidos através da aplicação do planejamento de misturas e da metodologia de superfície de respostas usando o software Minitab.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do tema dessa dissertação é apresentada abordando os seguintes itens:

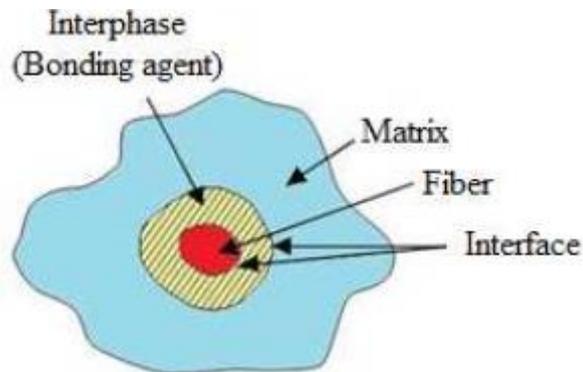
### 1.1 Compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos como aqueles que apresentam dois ou mais constituintes quimicamente diferentes e que em escala macroscópica apresentam uma interface bem definida. Os materiais obtidos pela associação desses diferentes materiais apresentam na grande maioria dos casos, melhores propriedades do que as apresentadas pelos seus elementos constituintes analisados de forma isolada (MARINUCCI, 2011).

Uma grande variedade de materiais compósitos é constituída por apenas duas fases: a matriz, que é uma fase contínua que envolve a outra fase e a fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas concentrações relativas e da geometria da fase dispersa, que é caracterizada pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas (CALLISTER JR, 2012).

A estrutura dos materiais compósitos, como mencionado acima, é constituída por dois componentes, matriz (Matrix) e reforço (Fiber), sendo a região tridimensional entre estes dois constituintes, com características específicas, denominada região interfásica (Interphase – Bonding Agent). A região interfásica é a área imediatamente adjacente à interface. A interface (Interface), por outro lado, constitui a fronteira entre os constituintes com sua estrutura bidimensional, ela faz a ligação entre a superfície do reforço e a superfície da matriz (Figura 1) (ALTIN KARATAŞ; GÖKKAYA, 2018).

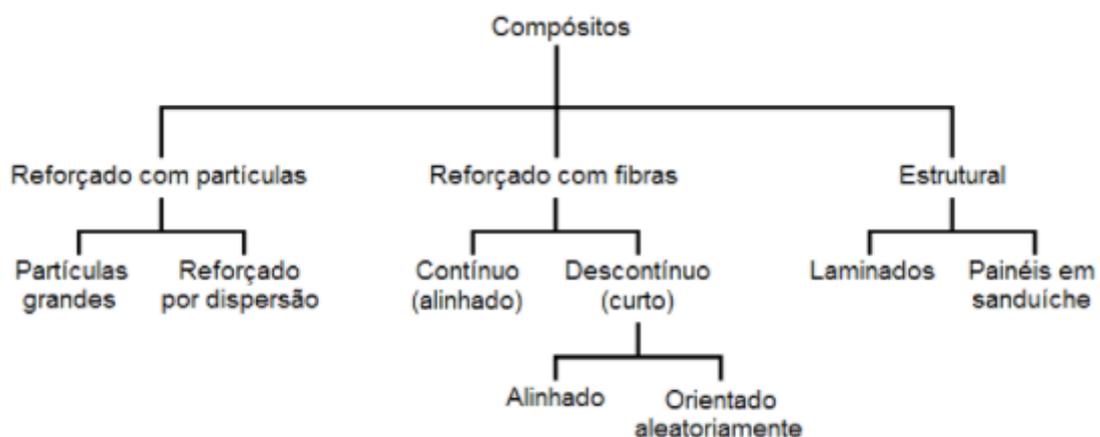
Figura 1 – Ilustração esquemática da estrutura do material compósito.



Fonte: ALTIN KARATAŞ; GÖKKAYA, 2018.

A estrutura bifásica dos materiais compósitos permite a utilização das propriedades de interesse de ambos os materiais e a obtenção de um material com propriedades superiores as apresentadas pelos constituintes. As matrizes podem ser constituídas de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, enquanto os reforços podem ser utilizados na forma de fibras, partículas ou laminares (ALTIN KARATAŞ; GÖKKAYA, 2018; MARINUCCI, 2011). Esquema simples para a classificação dos materiais compósitos é mostrada na Figura 2, que evidencia três classes principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais. Além disso, existem pelo menos duas subdivisões para cada classe de materiais (MORGADO, 2014).

Figura 2 – Classificação dos materiais compósitos.



Fonte: Adaptado de CALLISTER JR, 2002.

Um compósito particulado é caracterizado pelo elemento de reforço ser constituído de partículas com tamanhos próximos dispersas em uma matriz. As partículas podem ter virtualmente qualquer forma, tamanho ou configuração (ABRAMOVICH, 2017). Esses materiais apresentam estrutura e propriedades isotrópicas, ou seja, não dependentes da direção. Esse tipo de material compósito é mais fácil de preparar, mais barato e contém um grande número de partículas aleatoriamente orientadas, o que é uma vantagem em termos de propriedades compressivas, apesar de não possuírem uma resistência tão boa quanto os materiais reforçados por fibras (MARINUCCI, 2011).

Os compósitos de fibras curtas, que nem sempre apresentam o mesmo tamanho em sua distribuição, são também considerados materiais isotrópicos. A forma de distribuição aleatória que essas fibras curtas, geralmente apresentam no material, irá conferir ao compósito um comportamento quase-isotrópico (LINS, 2017; MARINUCCI, 2011).

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles nos quais a fase dispersa se encontra na forma fibras. Os compósitos reforçados com fibras são constituídos por duas fases: a matriz (polímero, metal, cerâmica) e a fibra, que tem como característica um comprimento maior do que as dimensões da seção transversal. As principais propriedades que esses materiais proporcionam são: alta resistência e, ou rigidez em relação ao peso. Essas propriedades são expressas em termos dos parâmetros: resistência específica e módulo específico, os quais correspondem, respectivamente, as razões entre o limite de resistência à tração e o peso específico do compósito e entre o módulo de elasticidade e o peso específico do compósito. Compósitos reforçados com fibras com resistências e módulos específicos excepcionalmente elevados têm sido fabricados, empregando matrizes e elementos de reforço de baixo peso específico (LINS, 2017; MARINUCCI, 2011; MORGADO, 2014).

Melhorias significativas no desempenho mecânico de compósitos poliméricos foram relatadas quando as inclusões de partículas de cerâmica foram combinadas com a fase de matriz. Ao combinar reforços particulados e fibras curtas, foi possível produzir um compósito híbrido com melhores propriedades mecânicas e de baixo custo, coligando propriedades dos três ou mais constituintes de forma proporcional (CAO; CAMERON, 2006; DA SILVA et al., 2012; DOS SANTOS et al., 2017; MAHRHOLZ; STÄNGLE; SINAPIUS, 2009; ROSSO et al., 2006; SILVA et al., 2013; TSAI; CHENG, 2009).

Existem duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas: partículas grandes e reforçados por dispersão. A distinção entre esses dois tipos é baseada no mecanismo de reforço ou aumento da resistência. O termo “grande” é usado para indicar que as interações

partícula-matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Em essência, a matriz transfere parte da tensão aplicada para as partículas, que suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma forte ligação na interface matriz-partícula. Para compósitos reforçados por dispersão, as partículas são normalmente muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1  $\mu\text{m}$  (10 e 100 nm). As interações partícula-matriz que levam ao aumento da resistência ocorrem no nível atômico ou molecular. Enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas restringem o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Assim, a deformação plástica é restrita de tal forma que as resistências ao escoamento e à tração, bem como a dureza, melhoram de forma significativa (CALLISTER JR, 2012).

### 1.1 Compósitos poliméricos

Na busca por melhores propriedades e novos produtos a indústria desenvolve diversos tipos de materiais compósitos, os quais, em sua maioria, são produzidos a partir de matrizes poliméricas. Um compósito de matriz polimérica (CMP) é um material composto de um ou mais polímeros usados como matriz e elementos de reforço, como fibras curtas ou contínuas ou cargas particuladas. Os compósitos poliméricos reforçados com fibras, são projetados para que haja transferência de carga da matriz para os elementos de reforço. Algumas das vantagens desses materiais são leveza (baixo peso específico) e alta rigidez e resistência ao longo da direção dos elementos de reforço. Boa resistência à abrasão e à corrosão são também apresentadas. Outros tipos de matrizes como as metálicas ou cerâmicas também têm sido estudadas, mas em geral, os materiais obtidos não apresentam melhorias significativas em suas propriedades, quando comparados com os de matrizes poliméricas (CLYNE; HULL, 2019; SURESH; HSIAO, 2012).

Os compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas são utilizados na produção de componentes de carro devido ao fato de serem facilmente processáveis e da alta produtividade obtida através do processo de moldagem por injeção. O problema desse tipo de compósito é a baixa rigidez e resistência obtidas, mesmo quando fibras de alta resistência, por exemplo, as fibras de carbono, são utilizadas. A resistência desses materiais é função do comprimento e do teor das fibras, assim como da resistência ao cisalhamento interfacial, que é

muito baixa entre o polipropileno e as fibras de carbono. Em compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro, a resistência ao cisalhamento interfacial é dominada por tensões compressivas radiais residuais na interface, e a contribuição de interações químicas é muito pequena. De forma a contornar esse problema, baixos teores de compatibilizantes como polipropileno grafitizado com anidrido maleico são geralmente utilizados (ARAO et al., 2013).

Polímeros são dúcteis, mas não tem muita resistência. Já os materiais cerâmicos são muito resistentes, mas são frágeis. A utilização de fibras em matrizes poliméricas permite o ganho da resistência proveniente dos materiais cerâmicos, evitando o risco de uma fratura frágil. As fibras conduzem a uma fratura progressiva, não repentina (ASHBY; JONES, 2013). A indústria dos compósitos propriamente dita é nova e cresceu muito nas últimas três décadas com o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras: primeiro com a fibra de vidro (Glass Fiber Reinforced Polymer – GFRP) e depois com a fibra de carbono (Carbon Fiber Reinforced Polymer – CFRP) (MARQUES, 2015). Uma comparação entre as propriedades de fibras, usadas como elementos de reforço e de matrizes comumente utilizadas, assim como de alguns compósitos produzidos é apresentada na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Comparação das propriedades mecânicas de matrizes, fibras e de compósitos desenvolvidos.

Material	Densidade $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Resistência $\sigma$ (MPa)
<b>Fibras</b>			
Carbono	1,95	390	2200
Vidro	2,56	76	1400 – 2500
Kevlar	1,45	125	2760
<b>Matrizes</b>			
Epóxi	1,2 – 1,4	2,1 – 5,5	40 – 85
Poliéster	1,1 – 1,4	1,3 – 4,5	45 – 85
Polipropileno	0,91	1,2 – 1,7	50 – 70
<b>Compósitos</b>			
CFRP em Epóxi	1,5	189	1050
GFRP em Poliéster	2,0	48	1240
<b>Metais</b>			
Aço	7,8	207	1000
Alumínio	2,8	71	500

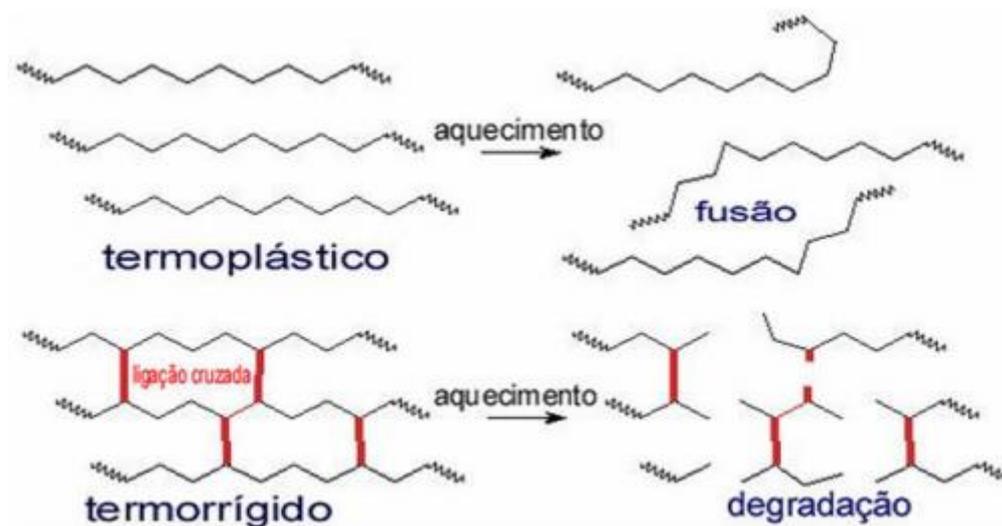
Fonte: Adaptado de ASHBY e JONES, 2013.

A Tabela 1 mostra que altos valores de módulo de elasticidade e de resistência comparáveis aos apresentados pelos metais podem ser obtidos através do reforço de matrizes poliméricas com fibras de vidro ou de carbono.

As matrizes poliméricas podem ser termoplásticas ou termorrígidas. As termorrígidas são tradicionalmente mais comumente utilizadas, mas, atualmente, compósitos de matriz termoplástica estão sendo desenvolvidos com destaque no mercado. Os polímeros termoplásticos são constituídos por cadeias longas de moléculas lineares ou ramificadas. As cadeias poliméricas se associam por meio de forças intermoleculares de Van der Waals ou dipolo-dipolo. Essas forças de baixa magnitude são sobrepostas pela ação do calor permitindo que esses materiais fundam ou amoleçam, e solidifiquem sob resfriamento. Esse processo é reversível, o que torna esses materiais candidatos ideais para serem processados por moldagem por injeção. Quando o polímero é semicristalino, o calor promove a fusão da fase cristalina. Pelo fato das ligações intermoleculares serem relativamente fracas, os polímeros termoplásticos podem interagir com os solventes também. Essas características favorecem o processo de reciclagem primária e secundária desses materiais. Exemplos de polímeros termoplásticos incluem as poliolefinas como: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS); poliamidas (Náilon), poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (tereftalato de etileno) (PET), entre outros (CANEVALORO, 2002; GRUMEZESCU, 2019).

Os polímeros termorrígidos (ou termofixos) sofrem um processo diferente sob ação de calor. Nesse caso, as ligações intermoleculares são ligações covalentes da mesma ordem de magnitude que as ligações presentes na cadeia principal. O polímero, sob ação do calor, sofre o processo de cura no qual há uma transformação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas, que enrijecem o material. O aquecimento posterior não promove a mobilidade molecular necessária para o processo de fusão e, ou amolecimento, e pode promover a degradação do material. Pela mesma razão, os polímeros termorrígidos não são solúveis. Resina fenólica (baquelite), resina epóxi, alguns tipos de poliuretano (PU), poliéster insaturado, entre outros são exemplos de polímeros termorrígidos etc. (CANEVALORO, 2002; GRUMEZESCU, 2019). A Figura 3 ilustra a ação do calor nos polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Figura 3 – Ação do calor nos polímeros termoplásticos e termorrígidos.



Fonte: MANO, ELOISA BIASOTTO; MENDES, 1999.

As vantagens dos compósitos de matriz termoplástica em comparação com os compósitos de matriz termorrígida incluem custos de fabricação mais baixos, devido a não requererem processos de cura, vida útil ilimitada, facilidade de processamento e de reprocessamento, baixo teor de umidade, soldabilidade etc. Algumas desvantagens dos compósitos de matrizes termoplásticas são: altas viscosidades, altas temperaturas de processamento e a necessidade de realizar tratamentos de fibra ou da superfície da partícula de modo a promover maior interação entre matrizes apolares e elementos de reforço polares. Por outro lado, os compósitos constituídos por matrizes termoplásticas ou termorrígidas são muito mais fáceis de fabricar do que os de matrizes metálicas, de carbono ou de cerâmica, devido principalmente às temperaturas de processamento relativamente baixas necessárias para o processo de fabricação desses materiais (ASHBY; JONES, 2013; FREILE-PELEGRI, 2017).

Segundo Grison et al. (2015), os polímeros que são mais utilizados como matrizes em compósitos termoplásticos são: o polietileno de alta densidade (PEAD), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC).

O polipropileno foi produzido comercialmente pela primeira vez na década de 1950 por Giulio Natta, que produziu o polímero, polimerizando propileno na presença de um catalisador organometálico, a base de titânio e alumínio. Após 1957, a empresa Montecatini juntamente com o professor Natta produziram o primeiro polipropileno estereorregular (JUBINVILLE et al., 2020).

Inicialmente, o PP foi produzido através de um processo de suspensão em que o propileno reage na presença de um catalisador em solvente para produzir uma mistura de polímero cristalino e amorfo. A desvantagem deste processo era que o catalisador tinha que ser tratado com álcool para desativá-lo e extraí-lo, enquanto os polímeros atáticos indesejados tinham que ser extraídos e removidos. As tecnologias em massa foram então desenvolvidas nas quais o solvente foi substituído por propileno líquido. Além disso, esforços consideráveis foram feitos para melhorar a atividade dos catalisadores. Os catalisadores de alta atividade também possibilitaram a introdução de novos processos e tecnologias (POSCH, 2011).

Múltiplas tecnologias disponíveis de licenciadores de tecnologia são usadas na indústria petroquímica para a fabricação de PP, incluindo as tecnologias UNIPOL e Lyondell Bassell. Existem muitos graus (do inglês – grades) de PP, e cada grau é usado para aplicações distintas devido a diferenças nas propriedades físicas, como rigidez, transparência, resistência ao calor etc. A tecnologia UNIPOL é considerada uma das tecnologias mais utilizadas entre as plantas de produção de PP. Ainda assim, os produtos químicos usados no processo de reação diferem de uma planta para outra, incluindo os aditivos ou catalisadores (ALSABRI; TAHIR; AL-GHAMDI, 2022).

As principais vantagens da utilização do polipropileno são as suas propriedades físicas e mecânicas bem balanceadas e a sua fácil processabilidade a um custo relativamente baixo. Os compósitos constituídos de matriz de polipropileno são utilizados em diversas aplicações industriais, principalmente, nas indústrias automotiva e têxtil. Esse polímero, entretanto, apresenta algumas desvantagens, tais como: baixa estabilidade dimensional e térmica. Diante desse fato, diversos estudos têm sido realizados visando melhorar essas e outras propriedades do PP com a incorporação de vários elementos de reforço (AGRAWAL; SATAPATHY, 2014).

## 1.2 Compósitos de carga particulada

Compósitos particulados apresentam uma fase orgânica ou inorgânica, em forma de partículas dispersas na matriz. As partículas podem ter virtualmente qualquer forma, tamanho ou configuração (ABRAMOVICH, 2017). As propriedades finais do material são influenciadas pela forma, tamanho das partículas, concentração de cargas adicionadas, tipo da matriz, microestrutura e interação interfacial entre as partículas e matriz (MOSAVIAN; BAKHTIARI; SAHEBIAN, 2012).

As cargas são utilizadas com a finalidade de reduzir custos e, em alguns casos, para melhorar as características físicas e químicas da matriz. Dependendo da sua função, as cargas são classificadas como: cargas de reforço, que melhoram as propriedades mecânicas da matriz; cargas de enchimento, que modificam as propriedades da matriz e reduzem o custo do produto; e cargas funcionais, que alteram propriedades específicas do produto, como condutividade elétrica ou térmica (OLMOS; AZNAR; GONZÁLEZ-BENITO, 2005; RABELLO, 2010).

As partículas podem ter qualquer forma ou tamanho, mas geralmente são esféricas, elipsoidais, poliédricas ou irregulares. De uma forma geral, podem ser adicionadas a uma matriz líquida, fundida ou amolecida, que posteriormente se solidifica. As partículas podem ser submetidas a tratamentos superficiais para serem compatíveis com a matriz ou podem ser incorporadas sem tal tratamento. As partículas são mais frequentemente usadas para aprimorar/aumentar a resistência ou outras propriedades de materiais mais baratos (OLMOS; AZNAR; GONZÁLEZ-BENITO, 2005; RABELLO, 2010).

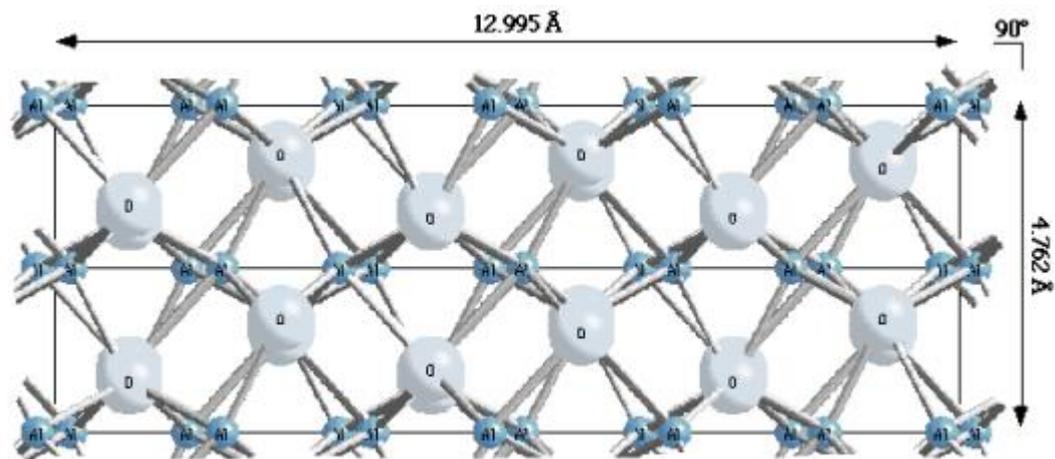
Segundo Rabello (2010), as cargas minerais podem ser consideradas cargas de enchimento ou agentes de reforço e geralmente são adicionadas a uma matriz contínua para promover a melhoria de propriedades interessantes e até mesmo reduzir o custo de produção deste material. Talco ( silicato de magnésio), mica ( hidrosilicato de potássio, sódio e alumínio) e carbonato de cálcio são cargas inorgânicas particuladas normalmente utilizadas no desenvolvimento de compósitos com matriz termoplástica. Essas cargas, algumas vezes são utilizadas em conjunto com fibras, como as fibras de vidro (FV). A incorporação de fibras de alto módulo e resistência em conjunto com cargas minerais de baixo custo na matriz polimérica, limita a mobilidade da cadeia polimérica e a deformação causada por esforços mecânicos. Se a carga apropriada for adicionada em concentração adequada, haverá possibilidades de melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos, como o aumento do módulo de elasticidade em flexão e do módulo de elasticidade em tração.

Às vezes, as cargas podem ter outras funções específicas, como atuar como retardadores de chama, agentes nucleantes, lubrificantes, promover cor e alterações nas propriedades térmicas e elétricas (COSTA et al., 2007). De uma forma geral, as cargas minerais são incorporadas aos polímeros termoplásticos, visando a obtenção de melhores propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica e dimensional, aumento de cristalinidade, de condutividade térmica e de temperaturas de degradação (MOSAVIAN; BAKHTIARI; SAHEBIAN, 2012).

### 1.2.1 Compósitos de polipropileno carregados com alumina

O óxido de alumínio é um composto químico constituído de alumínio e oxigênio, cuja fórmula molecular é  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo mais conhecido por alumina. É um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizada principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. A forma cristalina mais comum da alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é conhecida como corundum (o mineral). A  $\alpha$ - alumina apresenta uma estrutura hexagonal compacta (Figura 4) formada com os íons de oxigênio, e com os íons de alumínio preenchendo os interstícios octaédricos (KIRK, 1992).

Figura 4 – Estrutura cristalina da  $\alpha$ - alumina.



Fonte: Adaptado de KIRK, 1992.

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina, corundum) é o produto químico inorgânico mais amplamente usado na indústria cerâmica e é produzido a partir do mineral bauxita usando o processo Bayer. A bauxita é uma mistura de óxido de alumínio hidratado com impurezas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Resulta da decomposição e intemperismo de rochas aluminosas, frequentemente ígneas, em condições tropicais. Como o caulim, a bauxita ocorre tanto como depósitos primários quanto como depósitos secundários (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007).

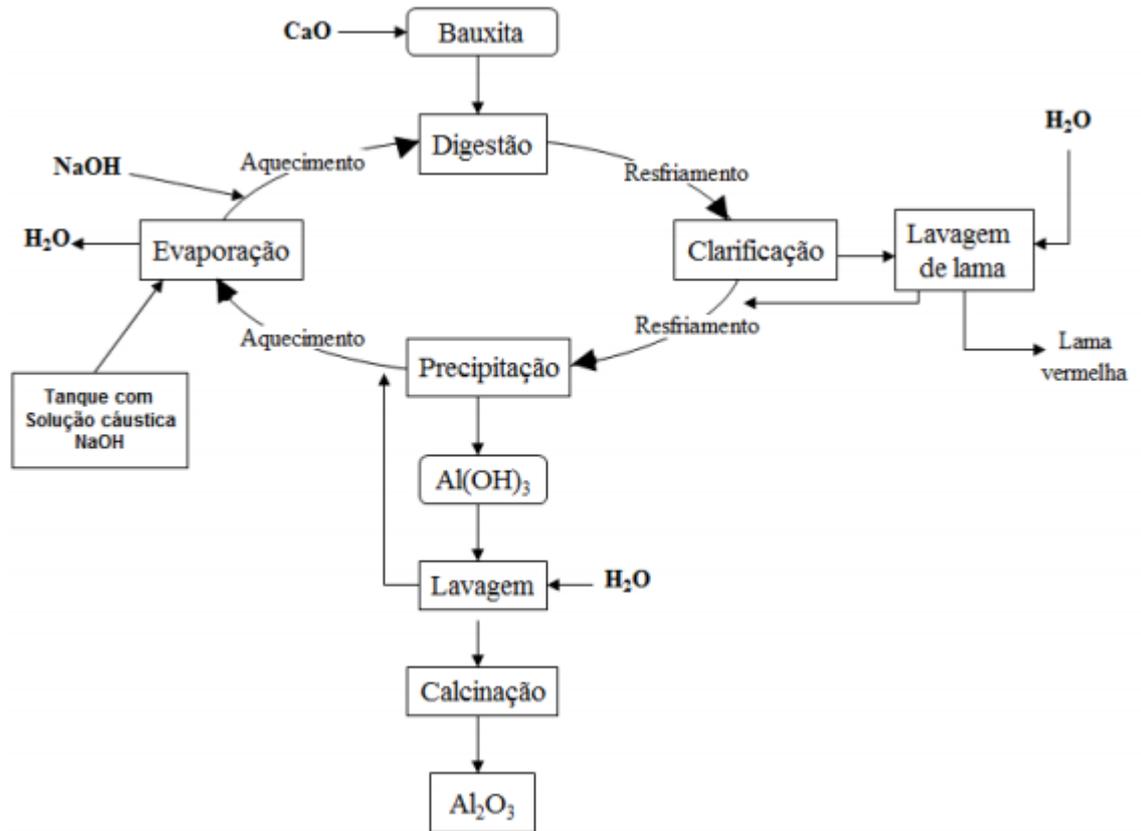
Os materiais a base de alumina constituem uma família de cerâmicas cujo principal constituinte é  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Em termos econômicos, esses materiais têm a maior fatia do mercado mundial de cerâmica. Os materiais de alumina apresentam uma combinação única de propriedades que se mantêm em altas temperaturas (o ponto de fusão da alumina é  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ),

como: dureza e rigidez, resistência ao desgaste, inércia química e resistência à corrosão associada. Esses materiais podem apresentar excelentes propriedades de isolamento elétrico e, quando totalmente densos, podem ser translúcidos e até transparentes dependendo do tamanho do grão. A inércia química da alumina permite também seu uso em ambientes biológicos, sendo a biocompatibilidade considerada uma das propriedades mais valiosas da alumina. Além desse conjunto único de propriedades, as matérias-primas desses materiais estão disponíveis a um custo relativamente baixo e podem ser produzidos com ampla variedade de formas e tamanhos e microestrutura controlada através de processos de sinterização sem pressão (BAUDÍN, 2021).

A alumina calcinada é obtida industrialmente pela calcinação até 1350°C do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. As partículas dessa carga mineral são constituídas de aglomerados de cristais de  $\alpha$ -alumina, com baixa área superficial, que propiciam elevada estabilidade química e térmica à essa carga mineral. Esses aglomerados conferem um aspecto de "grão" à alumina devido ao tratamento térmico utilizado no seu processo de obtenção que provoca uma sinterização de partículas (GRISON, 2012; MACEDO, 2016; SHACKELFORD, 2008).

O processo Bayer produz um produto nominal de  $Al_2O_3$  de 99,5%. A alumina pode ser preparada em uma variedade de graus para atender a aplicações específicas. Os graus diferem pelo tamanho e forma dos cristais e pelo conteúdo de impurezas. A impureza dominante, responsável por até 0,5%, é o  $Na_2O$ . O tamanho do cristal pode ser ajustado para medir entre 0,1 e 25  $\mu m$ . As etapas do processo Bayer são as seguintes: beneficiamento, digestão, filtração, precipitação, lavagem, calcinação e moagem (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007). A Figura 5 mostra um esquema simplificado do processo Bayer.

Figura 5 – Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de alumina a partir da bauxita.



Fonte: Adaptado de CONSTANTINO, 2002.

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vem sendo estudada por pesquisadores para utilização em diversas aplicações, devido às suas excelentes propriedades dielétricas, boa condutividade térmica, alta rigidez mecânica e resistência a ácidos e bases fortes, mesmo em temperaturas elevadas. Estudos envolvendo a sua aplicação como carga em polímeros, entretanto, ainda se encontram em fase de desenvolvimento (ALVES et al., 2018; TRUONG et al., 2011). Grande parte dos estudos com alumina, envolve polímeros de custo mais elevado, como o poli (tereftalato de etileno), poliamida, resina de poliuretano e resina epóxi (TEE et al., 2007; TRUONG et al., 2011). No entanto, algumas pesquisas sobre alumina têm sido realizadas na obtenção de nanocompósitos com matrizes poliméricas de custo mais baixo, principalmente o polipropileno, uma vez que é possível melhorar as propriedades mecânicas e térmicas, reduzir a inflamabilidade e diminuir o ciclo de moldagem do polímero alterando sua cinética de cristalização (PEDRAZZOLI et al., 2014a).

O polietileno de ultra alto peso molecular é um polímero semicristalino que tem sido aplicado como superfície de apoio em substituições totais de articulações humanas e ossos

artificiais (MACUVELE et al., 2017). Há vários estudos de compósitos (biomateriais) de polietileno de ultra alto peso molecular carregados com alumina para próteses ortopédicas e aplicações em tecidos rígidos (GRANCHI et al., 2004; GUPTA et al., 2013; PATEL; TRIVEDI; BALANI, 2014, 2016).

Alves et al. (2018), observaram que na grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura, referentes ao desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos de polipropileno reforçados com alumina, se utiliza a alumina comercial. Alves et al., em estudo inovador, desenvolveram um estudo no qual os efeitos da incorporação de alumina sintetizada em laboratório através de combustão, que é um método mais eficaz na produção de pós com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza, em matriz de polipropileno. As propriedades dos compósitos foram avaliadas e os resultados mostraram que a alumina sintetizada, que possui estrutura cristalina do tipo coríndon, não alterou a estrutura cristalina do polipropileno e nem promoveu mudanças significativas das transições térmicas e das propriedades mecânicas do polímero. Porém, a alumina atuou como retardante de chama e causou modificações nas propriedades reológicas, como a redução da viscosidade à medida que o teor de alumina era aumentado, e o aumento proporcional do módulo de armazenamento com o aumento do teor de alumina, confirmando o enrijecimento dos compósitos, conforme observado nas propriedades mecânicas.

Agrawal e Satapathy (2014) em seus estudos, investigaram o comportamento térmico e dielétrico de materiais de embalagem à base de polímeros termoplásticos, para aplicações em microeletrônica. Compósitos de matriz polimérica termicamente condutores, mas eletricamente isolantes, com baixo valor de coeficiente de expansão térmica (CET), são necessários para embalagens eletrônicas (invólucros para dispositivos eletrônicos). Para o desenvolvimento de tais compósitos, duas cerâmicas diferentes, nitreto de alumínio de tamanho reduzido e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), respectivamente, foram incorporadas ao polipropileno. Os resultados mostraram que a incorporação de carga melhora a condutividade térmica efetiva e aumenta a temperatura de transição vítrea do polímero, e que as propriedades dos compósitos obtidos são adequadas para certas aplicações, como embalagens eletrônicas e placas de circuito impresso.

Zhao e Li (2005) modificaram as superfícies das nanopartículas de alumina com um silano vinílico, utilizado como agente de acoplamento. Em seguida, a alumina modificada, em concentrações de 1,5 a 5% de alumina, foi incorporada ao polipropileno em uma extrusora de rosca dupla e os compósitos obtidos foram moldados por injeção. Os autores observaram que a alumina tratada com silano, na forma de nanopartículas esféricas influenciou

significativamente, a redução do tamanho médio dos esferulitos e a temperatura de cristalização do PP durante o processo de resfriamento, sugerindo que as nanopartículas atuaram como agentes nucleantes, podendo contribuir, portanto, para a redução do ciclo de produção. Houve também um aumento do módulo e da resistência à tração proporcional ao aumento da concentração de alumina, efeitos atribuídos a boa interação entre a matriz e a carga, devido ao tratamento com silano.

Truong et al. (2010) investigaram a dispersão de nanopartículas de alumina funcionalizadas com silano em polipropileno sindiotático (PPs). A superfície da  $Al_2O_3$  foi modificada com dois agentes de acoplamento à base de silanos diferentes: (3-cloropropil) trietoxissilano e (octil) trietoxissilano, de forma a aumentar a interação hidrofóbica da carga mineral com a matriz de PP. Estudos de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a presença de grupos hidrofóbicos melhorou a dispersão das nanopartículas de alumina na matriz de PP e que ambos os silanos atuaram de forma efetiva.

Em outro estudo, Truong et al. (2011) investigaram o efeito da adição de nanopartículas esféricas de alumina de 50 nm com superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas na morfologia do polipropileno sindiotático (PPs). O estudo concluiu que as nanopartículas de alumina (3% m/m) não afetaram de forma considerável a cristalinidade, mas aumentaram a temperatura de fusão do polipropileno e que o polímero forma hedritos (estruturas em camadas menos ordenadas – arranjos como feixe de fitas lamelares) ao invés de esferulitos, durante o processo de cristalização, efetuado de forma rápida ou lenta. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a espessura lamelar não mudou significativamente com a incorporação de nanopartículas e que a espessura da lamela depende das taxas de resfriamento.

Silva et al. (2012) estudaram o efeito da dispersão de alumina em compósitos de polipropileno (PP) carregados com micropartículas de alumina rígida ( $Al_2O_3$ ). Com essa finalidade, compósitos de  $Al_2O_3$  / PP contendo 1,0 - 5,0% em peso de  $Al_2O_3$  foram processados através de mistura no estado fundido e os corpos de prova foram produzidos pela técnica de moldagem por injeção. Os ensaios de tração realizados mostraram um aumento nas propriedades mecânicas do compósito (módulo e alongamento (%)) com o aumento do teor de  $Al_2O_3$ . As imagens da microscopia eletrônica de varredura mostraram uma mudança no comportamento de fratura de fratura frágil, característica do polipropileno, para fratura dúctil, apresentada pelos compósitos de  $Al_2O_3$  / PP contendo 3,0 e 5,0% em peso.

Pedrazzoli et al. (2014a) investigaram os efeitos da concentração de nanopartículas e do tratamento de superfície da alumina na morfologia, comportamento térmico, viscoelástico e

mecânico de nanocompósitos de copolímero de polipropileno (PP) / alumina - boehmita (BA). As partículas BA não tratadas e as tratadas com octilsilano (OS) ou composto de ácido sulfônico (OS<sub>2</sub>) foram adicionadas ao polímero em concentrações de até 10% em peso. A incorporação de nanopartículas de superfície tratada resultou em uma dispersão ligeiramente melhor das cargas na matriz polimérica. A BA atuou como um agente nucleante fraco produzindo ligeiros aumentos na cristalinidade e na temperatura de cristalização do polipropileno. Em contraste, um aumento substancial das propriedades de degradação ocorreu graças ao tratamento das cargas. Os sistemas PP / BA-OS mostraram um notável aumento na ductilidade com a introdução da carga, enquanto a incorporação de partículas BA-OS<sub>2</sub> resultou em um material menos dúctil. Esse resultado foi explicado pelas diferenças nas interações entre a carga e a matriz, que regem o modo e o processo de falha. A resistência à degradação térmica foi significativamente melhorada pela modificação das nanopartículas. Como as propriedades referentes às estruturas cristalinas do polipropileno não mudaram praticamente com a modificação da alumina, as mudanças observadas nas propriedades mecânicas foram atribuídas à dispersão da carga, às interações da carga com a matriz e a outros efeitos relacionados.

Akil et al. (2006) investigaram o efeito dos agentes de acoplamento nas propriedades do polipropileno carregado com alumina. Vários tipos de agentes de acoplamento, como silano Z-6020 ((Aminoetilamino)propil) trimetoxisilano), 3-GPS (3- (Glicidiloxipropil) trimetoxisilano) e dióxido de titânio em pó (TiO<sub>2</sub>) foram empregados no pré-estágio de tratamento, antes do processamento na extrusora. Os agentes de acoplamento de silano foram primeiro diluídos em etanol na proporção apropriada e subsequentemente secos antes da composição. No caso do titânio, o pó foi misturado diretamente com o composto alumina-PP durante a mistura usando o misturador interno Brabender. Os resultados obtidos mostraram que a resistência à tração dos compósitos de polipropileno carregados com alumina aumentou consideravelmente quando os dois tipos de agentes de acoplamento foram utilizados. O compósito de polipropileno carregado com alumina preenchido e que utilizou titânio como agente de acoplamento apresentou um valor maior de resistência à tração em comparação com os compósitos de polipropileno carregados com alumina tratados e não tratados com silano. Da mesma forma, a resistência à flexão registrada foi maior em comparação com o sistema não tratado com compósitos preenchidos com alumina tratada com silano, apresentando resultados mais positivos de todos os sistemas. Consequentemente, o estudo sobre as propriedades de impacto mostrou que o titânio melhorou notavelmente a resistência ao impacto do compósito PP carregado com alumina em comparação com o compósito tratado com silano.

Rao et al. (2012) desenvolveram nanocompósitos de polipropileno carregados com argila e carregados com alumina através de mistura no estado fundido, variando as composições de alumina e argila. Os autores utilizaram dois modificadores poliméricos e um agente de acoplamento para melhorar a dispersão das cargas utilizadas. Através da técnica de difratometria de raios X (DRX), conseguiram identificar a formação de nanocompósitos intercalados e esfoliados com ambas as cargas. E por fim, concluíram que a presença do modificador polimérico e do agente de acoplamento foi eficaz melhorando a dispersão das cargas e as propriedades mecânicas e térmicas que sofreram um aumento de 20 a 25%.

Há alguns trabalhos envolvendo o desenvolvimento de compósitos de polipropileno com alumina diferente da utilizada nesta tese. Duan e Fu (2012) utilizaram o poli (n - acrilato de octadecil) – PnOA sintetizado em laboratório, nas concentrações de 3 e 5 % em peso como agente compatibilizante para melhorar a adesão interfacial entre o polipropileno (PP) e a alumina tri-hidratada (ATH). Os resultados mostraram que o poli (n - acrilato de octadecil) melhorou significativamente as propriedades mecânicas e o comportamento reológico dos compósitos PP/ATH. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que mostraram boa adesão interfacial entre o PP e a ATH corroboraram os resultados das propriedades mecânicas. O poli (n - acrilato de octadecil) foi indicado pelos autores como um agente compatibilizante bastante promissor em compósitos de poliolefinas e alumina tri-hidratada.

Li et al. (2017) analisaram a influência de dois métodos de obtenção de compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moagem mecânica (MM) e mistura por fusão (MF), respectivamente. Na moagem mecânica, uma configuração automática do misturador estático foi aplicada para misturar a seco PP e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 2 h para formar uma estrutura tipo núcleo-casca. Após esta etapa de mistura a seco, a mistura foi prensada a quente a 200°C para obtenção de chapas. Os compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por MF foram preparados utilizando um misturador estático à 200 °C. Posteriormente, a mistura foi resfriada, cortada em pedaços e prensada a quente para obtenção de chapas. Através do microscópio eletrônico de varredura foi possível observar que a técnica de moagem mecânica produziu compósitos com uma estrutura segregada. Essa estrutura afetou a estabilidade térmica e a recristalização do compósito, melhorando a dissipação de calor. Houve um aumento no módulo e redução na tração proporcional ao aumento do teor de alumina, independentemente do método utilizado.

### 1.2.2 Compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono

A indústria de compósitos tem crescido rapidamente nos últimos 30 anos com o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras, como os de matrizes poliméricas, reforçados com fibra de vidro ("Glass fiber-reinforced polymers" - GFRPs) e, mais recentemente, os polímeros reforçados com fibras de carbono ("Carbon fiber-reinforced polymers" - CFRPs). O uso desses compósitos em barcos e a crescente substituição de metais em aeronaves e sistemas de transporte terrestre por essa classe de materiais é uma revolução da engenharia de materiais que se encontra em pleno processo de aceleração (ASHBY; JONES, 2013).

Nos últimos anos, a utilização de fibras de carbono (FC) como elementos de reforço se tornou uma área ativa de pesquisa e desenvolvimento de materiais compósitos de alto desempenho, devido a combinação de propriedades específicas, como propriedades mecânicas superiores, incluindo alta resistência específica e módulo, baixa densidade, expansão térmica, resistência ao calor e estabilidade química. Devido a essas vantagens, os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono têm sido amplamente utilizados nas indústrias aeroespacial, automotiva e de defesa (KAYBAL et al., 2018).

A fibra de carbono é um material de reforço atraente devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência à tração (2-7 GPa, muito maior do que o aço), alto módulo de tração (200-900 GPa) e a excepcional resistência à compressão (até 3 GPa). Além disso, a fibra de carbono possui baixa densidade (1,75–2,18 g/cm<sup>3</sup>, menor que a do aço – 7,8 g/cm<sup>3</sup>), baixa expansão térmica, boa resistência à temperatura, excelente condutividade elétrica e térmica (SHAIKH, 2018).

A incorporação da fibra à matriz polimérica é utilizada para trazer avanços significativos no comportamento mecânico da matriz polimérica, com vantagens adicionais de leveza, alta relação resistência / peso específico, excelente estabilidade dimensional e ao intemperismo, além do baixo custo de manutenção e a possibilidade de se obter materiais com propriedades pré-determinadas. No entanto, para obter propriedades específicas e otimizadas que atendam aos requisitos de aplicação requeridos, a incorporação de vários tipos de fibras em polímeros variados tem sido avaliada, com as fibras contribuindo para a melhoria dos comportamentos mecânicos, tribológicos, térmicos e de sorção de água dos compósitos resultantes (S et al., 2017).

A possibilidade de ampla modificação observada em relação ao comprimento, direção e tipo de fibra amplia a janela de aplicação de compósitos de plástico reforçados com fibras. O comprimento e o teor da fibra são dois fatores importantes que afetam diretamente as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras (SHUBHRA; ALAM; QUAIYYUM, 2013). Além disso, o material pode ser completamente desenhado sob medida para atender às necessidades mecânicas específicas de qualquer projeto, o que, por sua vez, ajuda a se obter eficiência muito melhor no que tange as aplicações finais. As fibras mais comumente utilizadas nos últimos anos são as fibras de vidro, carbono, aramida, naturais, náilon e poliéster. Todos esses reforços são idealmente menos densos e, proporcionam à matriz polimérica maior resistência e rigidez. A excelente relação resistência / rigidez e peso específico dos compostos é, no entanto, creditada às baixas densidades das fibras. No entanto, todas as fibras se comportam quase elasticamente até a ruptura, sendo as fibras de carbono muito mais rígidas e leves que as fibras de vidro, o que explica sua escolha crescente para aplicações de alto desempenho (S et al., 2017).

Rezaei, Yunus e Ibrahim (2009) desenvolveram compósitos de polipropileno reforçado com fibras de carbono curtas (PP/ “short carbono fibers” (SCF) com processamento de mistura no estado fundido e prensagem a quente. As propriedades termomecânicas destes compósitos foram investigadas, levando em consideração o efeito combinado do comprimento médio da fibra. A estabilidade térmica do compósito foi avaliada por meio da análise termogravimétrica (“Thermogravimetric analysis” (TGA)) e por análise mecânica-dinâmica (“Dynamic-mechanic analysis” (DMA)), que foi usada para medir as propriedades de amortecimento dos compósitos. Por fim, os autores concluíram que um aumento no comprimento da fibra pode promover o aumento da estabilidade térmica de compósitos PP/SCF e das propriedades de amortecimento também.

Unterweger et al. (2020) avaliaram a influência do comprimento e do teor da fibra nas propriedades mecânicas e elétricas de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono curta (SCF) moldados por injeção. Dentro da faixa investigada, as propriedades do material foram dependentes do comprimento e do teor da fibra. Resistência à tração, módulo de tração, resistência ao impacto de corpos de prova com entalhe e condutividade apresentaram correlação linear altamente precisa com o comprimento médio da fibra em peso. A resistência à tração e o módulo apresentaram também uma correlação linear muito bem ajustada com o teor em volume da fibra. Os melhores resultados foram obtidos para um compósito formulado

com 15% em volume de SCF, com 98 MPa de resistência à tração, módulo de tração de 14,4 GPa e condutividade elétrica de  $10^{-2}$  S/cm.

Junaedi et al. (2020b) analisaram o comportamento de transição dúctil para frágil do compósito de polipropileno reforçado com fibra curta de carbono (SCF). Inicialmente, os compósitos PP reforçados com SCF com uma composição variável de SCF na faixa de 0-40% em peso foram primeiro processados em uma extrusora de rosca dupla e posteriormente moldados por injeção para produzir os corpos de prova para os testes. Os resultados experimentais indicaram um aumento do módulo de tração e da resistência, juntamente com uma rápida diminuição dos valores de deformação na ruptura com o aumento do teor do SCF. Diminuição repentina na deformação na ruptura foi observada em compósitos na faixa de 10-15% em peso de SCF. Para estudar mais essa diminuição repentina na deformação na ruptura, uma investigação foi realizada em compósitos que continham 10-15% em peso de carga de SCF, começando com 10% em peso com um incremento de 1% a 15% em peso de SCF. Os resultados deste estudo mostraram que a diminuição da deformação na ruptura não foi linear; pelo contrário, foi acompanhada por uma transição dúctil para frágil, que ocorreu especificamente na faixa de 12–13% em peso da carga de SCF e então continuou a diminuir com um aumento na carga de SCF.

Em outro estudo de Junaedi et al. (2021), apresentaram uma abordagem simplificada para correlacionar os valores experimentais de resistência à tração de compósitos à base de polímeros reforçados com fibra curta orientada aleatoriamente (SCF). Para tanto, um modelo constitutivo para correlacionar os valores experimentais de resistência à tração de compósitos reforçados com SCF foi desenvolvido, com base em uma regra de misturas. Os resultados experimentais dos compósitos reforçados com fibra de carbono curtas (SCF) relatados nos trabalhos anteriores mostraram um aumento não linear da resistência à tração com o aumento da fração volumar da fibra. Foi também verificado que a resistência experimental do compósito é significativamente dependente da tensão interfacial entre fibra-matriz e da porcentagem de fibras orientadas na direção de carregamento (tração). Assim, a dependência da orientação das fibras foi incorporada, assumindo que a porcentagem de fibras alinhadas segue a Função de Distribuição de Probabilidade de Weibull. As correlações dos resultados experimentais do trabalho publicado anteriormente (JUNAIDI et al., 2017) e de outros dados disponíveis na literatura (FOSS et al., 2014; KADA et al., 2018; REZAEI; YUNUS; IBRAHIM, 2007; VÁRDAI et al., 2020), com o modelo proposto, foram consideradas em boa concordância. O modelo analítico proposto por Junaedi et al. foi comparado com outros modelos analíticos e se

verificou que este modelo apresentou uma melhor concordância com os resultados experimentais relatados.

Doddalli Rudrappa e Yellampalli Srinivasachar (2020) desenvolveram compósitos de polipropileno reforçados com fibra de vidro curta (SGF) e fibra de carbono curta (SCF) em extrusora de rosca dupla e através de técnicas de moldagem por injeção. Os compósitos foram reforçados utilizando um único tipo de fibra e com reforço híbrido, constituído por ambas as fibras e com a mesma porcentagem em peso (% em peso). Os compósitos obtidos foram caracterizados quanto às propriedades físico-mecânicas. Os resultados mostraram que a resistência à tração e flexão e o módulo de elasticidade do PP são melhorados com o aumento do teor de reforço no compósito. O compósito carregado com 30% em peso de fibras curtas de carbono apresentou os valores mais altos das propriedades mecânicas, os pesquisadores atribuíram esse resultado à alta resistência das fibras de carbono. O compósito de polipropileno reforçado com 30% em peso de fibra de vidro apresentou o maior valor de resistência ao impacto. Os resultados mostraram também que as fibras curtas de carbono promoveram a obtenção de melhores propriedades de tração e flexão; no entanto, não foi capaz de melhorar significativamente a resistência ao impacto.

Jang et al. (2020) estudaram o efeito do teor de polipropileno grafiteado com anidrido maleico (PP-g-AM) nas propriedades físicas de compósitos de PP carregados com fibras de carbono longas (LCF). Os resultados mostraram que o PP-g-AM atuou como um modificador da interface entre as fibras e o polímero, aumentando a ligação interfacial entre a fibra e a matriz. Os autores verificaram também que quando uma quantidade de 10% em peso de fibra foi incorporada ao polímero, a resistência à tração, módulo de tração, resistência ao impacto Izod e a temperatura de deflexão térmica melhoraram em 110%, 50%, 86,7% e 12,7%, respectivamente. Um efeito observado nos compósitos com 15% em peso de PP-g-AM, foi que o compatibilizante atuou como uma pequena molécula na matriz o que reduziu bastante a resistência ao calor do compósito. Os autores concluíram que existe um valor limite para a utilização do maleico na mistura, que no caso da pesquisa foi de 10% em peso, e acima desse valor, as propriedades físicas do compósito foram prejudicadas. Isso foi atribuído ao efeito de plastificação do PP-g-AM de baixo peso molecular. Segundo Lonkar et al. e Rao et al. (2011; 1999) até o nível de saturação do compatibilizante, as moléculas ficam localizadas na interfase entre a matriz e a fase dispersa. No entanto, quando a concentração do compatibilizante está acima do nível de saturação, apenas algumas das moléculas se localizam na área interfacial e o

excesso é disperso na matriz, afetando sua homogeneidade e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos compósitos.

### 1.3 Compósitos híbridos de polipropileno

Compósitos híbridos são materiais formulados com diferentes tipos de elementos de reforço, como, por exemplo, fibras naturais e fibras sintéticas de alto desempenho combinadas parcialmente, visando à obtenção de materiais com aplicações estruturais (GHASEMZADEH-BARVARZ; DUCHESNE; RODRIGUE, 2015; SILVA, C. D.; R. C. S., AQUINO, 2004).

Segundo Grison (2012), a palavra híbrido é de origem greco-latina e pode ser encontrada em vários campos científicos. Em compósitos híbridos poliméricos, o sistema é constituído por um tipo de carga, onde o material é incorporado em uma mistura de matrizes diferentes, ou constituído por dois ou mais tipos de elementos de reforços ou inertes incorporados em uma única matriz. A boa interação entre os diferentes componentes que formam o compósito híbrido poderá promover melhorias de algumas propriedades desejadas em relação às propriedades dos componentes quando analisados individualmente.

O comportamento dos compósitos híbridos é em função dos constituintes e da proporção utilizada de cada um na mistura. Ao se desenvolver um composto híbrido carregado com dois ou mais tipos de fibra, as fraquezas e vulnerabilidades de um tipo de fibra podem ser complementadas e aperfeiçoadas com a outra fibra utilizada. Como consequência, um equilíbrio entre custo e desempenho pode ser alcançado por meio do design de material adequado. As propriedades de um compósito híbrido dependem do teor, comprimento e da orientação das fibras; da capacidade de mistura das fibras com o polímero, da adesão interfacial entre as fibras e matriz, do padrão de camadas de ambas as fibras e também depende da tensão de ruptura das fibras individuais (JAWAID; ABDUL KHALIL, 2011).

A literatura aborda vários tipos de compósitos híbridos, caracterizados de acordo com a forma como os materiais constituintes (matriz e elementos de reforço) são misturados (KRETSIS, 1987):

- híbridos de sanduíche, também conhecidos como núcleo-casca, em que um material é colocado entre duas camadas de outro;
- intercalar, ou laminado, onde camadas alternadas de dois (ou mais) materiais são empilhadas de maneira regular;

- intrusão, ou reboque a reboque, em que os reboques de dois (ou mais) tipos de fibra constituintes são misturados de maneira regular ou aleatória;
- outros tipos, como os reforçados com nervuras, arames pultrudados, véus finos de fibra e combinações dos anteriores.

Cada um dos tipos acima tem suas próprias vantagens que devem ser consideradas no projeto do compósito, bem como o carregamento esperado, para que a solução ideal seja alcançada.

Existem na literatura alguns trabalhos de compósitos híbridos de polipropileno reforçados com fibra de carbono e alumina. Os trabalhos mais recentes e relevantes para a dissertação em tela são apresentados a seguir.

Junaedi et al. (2020a) investigaram o efeito de várias combinações de elementos de reforço no desempenho de compósitos à base de polipropileno. Polipropileno em forma de partículas foi usado como matriz. Fibras curtas de carbono (SCF) em escala micro, nanopartículas de grafite (GNP) e nanopartículas de dióxido de titânio ( $n\text{TiO}_2$ ) foram usadas como reforço. Essas cargas foram incorporadas à matriz polimérica para a produção de compósitos PP/SCF, PP/GNP, PP/ $\text{TiO}_2$  e híbridos. Os compostos híbridos apresentaram a seguinte formulação: PP/10SCF/GNP; PP/10SCF/ $n\text{TiO}_2$  e PP/10SCF/GNP/ $n\text{TiO}_2$ . A adição de fibras de carbono curtas e das nanopartículas de grafite e de dióxido de titânio à matriz de PP melhorou as propriedades mecânicas apresentadas pelo polímero. Os autores atribuíram esse aumento no módulo de tração e resistência à tração à transferência de carga que ocorre da matriz de PP para as fibras curtas de carbono; a maior área de superfície que o GNP possui, a qual aumenta a interação entre as moléculas da cadeia de GNP e PP. Essa interação, conseqüentemente, leva à inibição do movimento das moléculas da cadeia de PP e à transferência de estresse da matriz para o GNP. A resistência à tração final (UTS), o módulo de flexão, a resistência à flexão e a tenacidade ao impacto dos compósitos híbridos com teor total de 15% em peso de carga foram maiores do que a dos compostos reforçados com 15% em peso de fibras curtas de carbono (PP/15SCF). Um aumento máximo de 20% no módulo de flexão foi observado no compósito híbrido formulado com 10% em peso de SCF, 2,5% em peso de GNP e 2,5% em peso de  $\text{TiO}_2$ , quando comparado ao módulo apresentado pelo compósito PP/15SCF. A adição de 2,5% em peso de  $\text{TiO}_2$  ao PP reforçado com 10% em peso de SCF resultou em um aumento de 15% na deformação na ruptura, em relação ao valor apresentado pelo compósito

PP/10SCF. Os autores atribuíram esses aumentos nos compósitos híbridos a melhoria na dispersão das cargas através da presença de diferentes tipos de cargas.

Faust et al. (2019) elaboraram um novo método para melhorar a interação interfacial entre polímero e reforço no desenvolvimento de compósitos de polipropileno-alumina. Os autores incorporaram à matriz polimérica nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) de forma a propiciar a formação de cristais lamelares do polímero na interface. Microplaquetas de alumina foram usadas para determinar os parâmetros de cristalização ideais e investigar a cinética de crescimento do cristal. Os nanotubos de carbono são adsorvidos uniformemente pela interface por meio de interações de Van der Waals e os cristais lamelares são cultivados na superfície, usando técnicas de processamento de solução isotérmica. A cristalização homogênea do polipropileno foi obtida a partir da superfície das microplaquetas de alumínio revestidas com nanotubos de carbono. Os autores concluíram que este método é promissor para melhorar a interfase de compósitos de polímero-cerâmica semicristalinos e alcançar excelentes propriedades do material.

Diante dos problemas que podem surgir com a fabricação de materiais compósitos reforçados com alumina, principalmente no que diz respeito a tendência de aglomeração dessas partículas, Selimov et al. (2018) estudaram os efeitos de agentes de acoplamento de silano na dispersão de nanopartículas de alumina em compósitos híbridos de fibra de carbono. Dois tipos de agentes de acoplamento de silano foram utilizados, um reativo e outro não reativo. Nove conjuntos de amostras foram fabricados usando infusão de resina sob ferramentas flexíveis com diferentes porcentagens de peso de partículas de alumina e diferentes tratamentos de superfície de partículas (agentes de acoplamento reativo e não reativo). A reatividade dos tratamentos de superfície está relacionada às suas interações com a matriz epóxi. O agente de acoplamento reativo reage quimicamente com a matriz através dos seus grupos amino e dos grupos epóxido da matriz. Já o agente de acoplamento não reativo, não possui os grupos organofuncionais compatíveis necessários para a ligação com a matriz. Ambos os tratamentos contêm os grupos silanol necessários para reagir com grupos hidroxila para se ligar covalentemente com a superfície das nanopartículas de alumina. Essas amostras foram então analisadas utilizando espectroscopia de fotoluminescência para a criação de mapas de contorno de fotoluminescência. As comparações desses mapas de contorno resultaram em três achados primários. O primeiro achado é que a relação entre a porcentagem em peso e a dispersão das partículas é afetada pelo tratamento da superfície. As amostras com partículas não tratadas têm uma homogeneidade máxima com uma carga de partículas de 9% em peso, onde as amostras

com partículas tratadas têm uma homogeneidade máxima com uma carga de partículas de 6% em peso. Essa diferença de comportamento pode ser resultado dos efeitos dos tratamentos de superfície nas propriedades de fluxo da resina. Em cada porcentagem em peso, os tratamentos de superfície melhoraram a dispersão das partículas e reduziram a sedimentação. A segunda descoberta deste artigo refere-se aos efeitos do tratamento da superfície das partículas na dispersão geral das partículas. Verifica-se que nas amostras de 6% em peso e 12% em peso, a aplicação de um tratamento de superfície resulta em melhorias significativas na dispersão de partículas. O achado final dos mapas de contorno diz respeito à sedimentação das partículas. A dispersão melhorada resultante da aplicação do tratamento de superfície é devida à diminuição da sedimentação das partículas.

Hanhan (2015) em sua tese desenvolveu um polímero com reforço híbrido de carbono e nanopartículas de alumina, que atuam como nano-sensores de tensões embutidas. Com base no efeito piezospectroscópico, o sinal espectral fotoluminescente das nanopartículas incorporadas foi monitorado conforme a tensão era modificada, permitindo a detecção de tensão sem contato do material. As propriedades sensíveis a tensão do compósito foram investigadas in-situ usando uma fonte de laser e um sistema de ensaio mecânico de tração. Compósitos híbridos com teor variável de nanopartículas de alumina foram estudados, a fim de determinar o efeito do teor dessas partículas nas propriedades gerais de detecção de tensão do material. Além disso, mapas fotoluminescentes de alta resolução foram obtidos das superfícies de cada amostra, a fim de determinar a dispersão de partículas de amostras com teor variável de alumina. Os mapas de dispersão também serviram como método de quantificação da sedimentação de particulados, para auxiliar no aperfeiçoamento do processo de fabricação. Os resultados mostraram que o espectro fotoluminescente emitido, pode de fato ser capturado a partir das nanopartículas de alumina incorporadas e exibe uma tendência sistemática de mudança do pico fotoluminescente em relação ao esforço mecânico. Os mapas de tensão mostraram um aumento linear na mudança de altura do pico (magnitude) até uma certa tensão crítica e apresentaram resultados em concordância com o ensaio de tensão através da técnica de Digital Image Correlation (DIC). Portanto, os resultados de detecção de tensão sem contato com o material apresentados nesse trabalho têm fortes implicações para o futuro do monitoramento de saúde estrutural e avaliação não destrutiva de estruturas aeroespaciais.

As propriedades fotoluminescentes das inclusões de alumina permitem a aplicação de medições de tensões locais por meio de piezospectroscopia (PS), além da caracterização da dispersão. Medir a mudança no número de onda de emissão em vários pontos na face de uma

amostra permite a determinação da tensão local. Medir as diferenças de intensidade local na face da amostra, alternativamente, permite a determinação da concentração local relativa de partículas para caracterização da dispersão. Através da investigação de uma amostra de polímero híbrido reforçado com fibra de carbono carregada com 10% em peso de nanopartículas de alumina, Selimov et al. (2017) verificaram que a tensão era maior em regiões com altas concentrações de partículas de alumina. Investigações adicionais também encontraram evidências de descolamento da carga particulada da matriz, caracterizado por uma resposta de menor tensão local e ao aumento da deformação do composto em cargas mais altas. A fim de resolver esses dois problemas, silanos vinílicos são utilizados como agentes de acoplamento de modo a se obter melhores resultados com a incorporação das cargas ao polímero. Os resultados mostraram que a incorporação de silanos resultou em melhor dispersão das partículas e redução da sedimentação. Comparou-se um tratamento de superfície reativo e não reativo e constatou-se que o tratamento reativo foi mais eficaz em melhorar a dispersão para o percentual ponderal investigado. Os resultados deste trabalho demonstram o potencial de utilização da capacidade de detecção fotoluminescente desses particulados de reforço para ajustar o projeto dos compósitos de fibra de carbono híbridos.

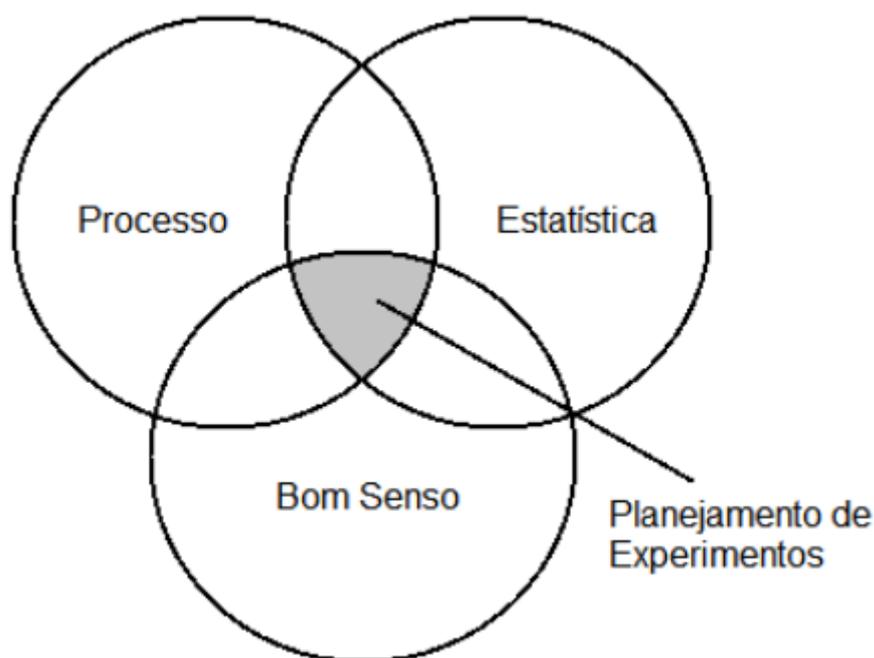
Pelo fato dos compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de carbono (PP/SCF) apresentarem alta processabilidade e reciclabilidade, mas baixa resistência, Arao et al. (2013) desenvolveram um trabalho para melhorar a resistência desse material. Várias nanocargas foram hibridizadas para reforçar o polipropileno. Os autores concluíram que incorporar nanopartículas de cargas inorgânicas e, ou orgânicas melhora não só a resistência, mas também o módulo de elasticidade, com exceção das nanopartículas de argila. Para compósitos PP/SCF, a adição de alumina, sílica e nanotubos de carbono melhora a resistência ao cisalhamento interfacial e, portanto, as propriedades mecânicas.

Ao fazer essa prospecção na literatura, foi possível observar que em alguns estudos (ARAO et al., 2013; DASS; CHAUHAN; GAUR, 2017; JUNAEDI et al., 2020a; KAYBAL et al., 2018) os autores desenvolveram polímeros reforçados com fibra de carbono e incorporaram pequena quantidade de cargas em escala nanométrica aprimorando as propriedades do compósito híbrido.

#### 1.4 Planejamento de misturas

Segundo Rodrigues e Iemma (2009), o planejamento de experimentos é uma metodologia cada vez mais utilizada e requisitada pelos profissionais, uma vez que o desenvolvimento da sociedade exige a otimização dos processos produtivos, através da diminuição de tempo e custos e aumento da produtividade e da qualidade dos produtos. Para isso acontecer, entretanto, é necessário que exista uma interação entre o processo, a estatística e o bom senso (Figura 6).

Figura 6 – Definição de planejamento experimental.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES e IEMMA, 2009.

É importante que o planejamento de experimentos seja utilizado para determinar ou quantificar a influência das variáveis de entrada existentes de um processo sobre as respostas desejadas, garantindo dessa forma resultados confiáveis e análises estatísticas consistentes. Esse tipo de planejamento busca evitar a utilização dos procedimentos do tipo de tentativa e erro que podem inviabilizar todo o processo (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

O planejamento experimental visa a redução do número de experiências ou repetições, além de melhorar e otimizar a qualidade da informação obtida através dos resultados. Com essa redução do número de repetições, o trabalho, o tempo e o custo diminuem. Para isso acontecer, entretanto, é fundamental que se invista algum tempo no planejamento do processo e no estudo

das variáveis envolvidas para a definição da estratégia de realização dos ensaios. Simultaneamente, a análise dos fatores é feita, o que permite a quantificação dos efeitos sinérgicos ou antagônicos presentes no processo (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Quando variáveis de mistura estão envolvidas em uma otimização, o resultado vai depender da proporção em que esses componentes se encontram e os seus níveis não podem ser variados sem levar em conta os outros componentes. Em outras palavras, as misturas são sistemas cujas propriedades dependem das proporções relativas dos seus componentes e não de suas concentrações (BURLEIN, 2010). Dessa forma, a quantidade de cada componente do sistema deve ser tratada como uma variável (variável de mistura), que não é independente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade, conforme é apresentado na Equação 1 a seguir.

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

#### 1.4.1 Modelagem de misturas

Modelos estatísticos de mistura são amplamente usados em problemas científicos onde objetos representados em várias ou muitas dimensões devem ser agrupados ou classificados. Um apelo dos modelos de mistura é a capacidade de representar qualquer distribuição de dados observada com um alto grau de precisão (CHAN et al., 2008).

O modelamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta que foi obtida segundo um planejamento experimental específico, conhecido como planejamento estatístico de misturas. Essa denominação é utilizada para diferenciá-la do planejamento fatorial empregado no modelamento de variáveis de processo. O planejamento estatístico de misturas a ser utilizado irá depender da complexidade do modelo matemático que se deseja ajustar e do número de componentes da mistura. Esse planejamento envolve a execução de um número exato de experimentos necessários para ajuste do modelo matemático selecionado e que permita determinar os parâmetros com o mínimo de erros (COSCIONE; ANDRADE; MAY, 2005).

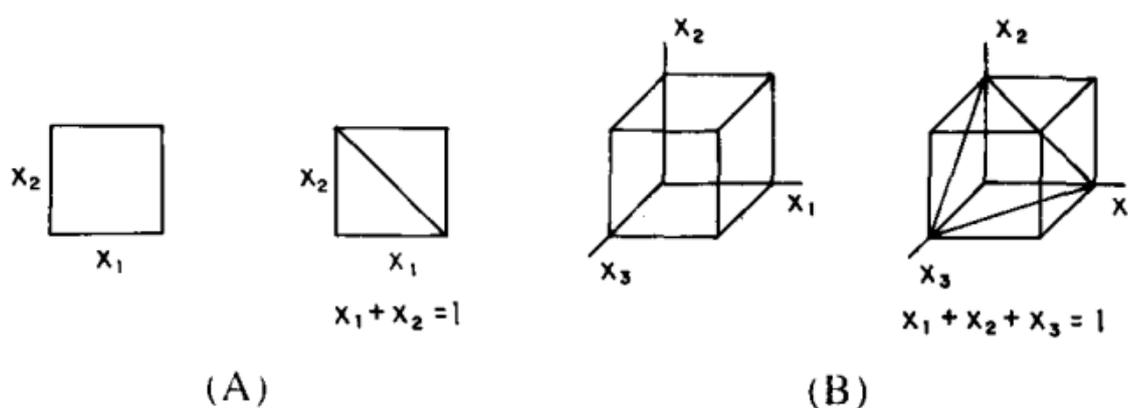
Além disso, pode não ser possível realizar experimentos com certas composições onde, por exemplo, não se obtém resposta do sistema que está sendo medido. Quando essas limitações experimentais ocorrem, é necessário ajustar o planejamento de misturas para as condições em

que se podem, efetivamente, realizar as medidas, reduzindo-se a escala original, mas garantindo que a mesma distribuição dos experimentos seja obedecida. Isso é feito utilizando-se os pseudocomponentes, que são combinações dos componentes originais, utilizadas para redefinir as coordenadas das misturas em relação ao espaço experimental a ser efetivamente estudado. Neste caso, o planejamento experimental é aplicado apenas na área delimitada por essas combinações, dentro da qual o modelamento será válido (COSCIONE; ANDRADE; MAY, 2005).

No desenvolvimento de novos produtos, o modelamento de misturas é muito utilizado. Nesse tipo de experimento, dois ou mais componentes (variáveis de entrada) são misturados em diversas proporções e as características do produto final são determinadas pela proporção de cada componente na mistura.

O espaço experimental de um experimento de mistura sofre algumas restrições e, por isso, assume a forma de uma região com  $(q - 1)$  dimensões, denominada de “simplex”, sendo  $q$  o número de componentes utilizados na formulação da mistura. Essa restrição ocorre pela interdependência dos componentes das misturas (Equação 1). Sendo assim, para misturas com três componentes, ( $q=3$ ), o simplex é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo, onde a soma das proporções  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  em qualquer ponto do triângulo é igual a 1 (Figura 7) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; BURLEIN, 2010).

Figura 7 – Representação do espaço experimental, “simplex”, para variáveis independentes e misturas: (A) duas variáveis, (B) três variáveis.

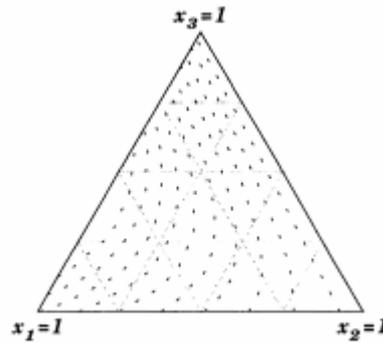


Fonte: BURLEIN, 2010.

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados correspondem às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo

representam as misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta apresentada na Figura 8.

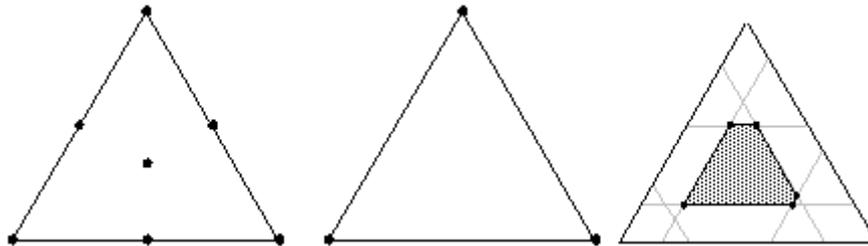
Figura 8 – Triângulo equilátero da mistura simplex (superfície de resposta).



Fonte: BRUNS, 2001.

O software Minitab 19 tem sido utilizado para o modelamento de misturas. Segundo informações do suporte Minitab (2021a), em um experimento do tipo mistura, as proporções de cada elemento estão restritas por uma fronteira. A combinação dessas fronteiras dá origem a região denominada de “Região Simplex”. Quando se utiliza estes experimentos, não é admissível que um ponto experimental ultrapasse essa região. Os principais tipos de “Design Padrões para Misturas” são: “Ponto central simplex”, “Simplex Lattice” e “Vértices extremos” (Figura 9). O simplex de “Ponto central” é utilizado para experimentos de misturas, nos quais os pontos do experimento são organizados de uma maneira uniforme, ou seja, todos os componentes possuem a mesma proporção. No “Simplex Lattice” os pontos são distribuídos uniformemente por toda a região compreendida pelo Simplex. No design “Vértices extremos” os três componentes da mistura possuem restrições superiores e inferiores na sua proporção.

Figura 9 – Design Padrões para Misturas, da esquerda para a direita (Ponto central, Lattice, Vértices Extremos).



Fonte: MINITAB, 2019.

Nesse trabalho, o modelamento de misturas foi efetuado de acordo com o software Minitab 19 e utilizado para o planejamento experimental do desenvolvimento dos compósitos de polipropileno reforçados com alumina em escala nano e para a análise das propriedades mecânicas obtidas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento e caracterização dos compósitos obtidos neste trabalho são apresentados nessa seção.

### 2.1 Materiais

As especificações dos materiais utilizados no desenvolvimento dos materiais compósitos são reportadas a seguir:

#### 2.1.1 Polipropileno

O polímero utilizado nesse trabalho foi o polipropileno (PP), H 503, fornecido pela BRASKEM™, e oriundo do lote número RSGLID022E.

As propriedades deste material são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do polipropileno H 503 fornecidas pelo fabricante.

	Propriedades		
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D 1238	g/10 min	3,0 – 3,8
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de Flexão	D 790	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	30

Fonte: Adaptado de BRASKEM, 2017.

#### 2.1.2 Alumina calcinada

A alumina calcinada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em escala nanométrica foi fornecida pela Sigma-Aldrich®, na forma de pó, com tamanho de partícula primária de 13 nm, pureza de 99,8% e área superficial entre 85 – 115 m<sup>2</sup>/g. Esse material não sofreu nenhum tipo de tratamento superficial antes de ser efetivamente incorporado ao polímero.

A morfologia das partículas de alumina foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo TM 3000 da Hitachi.

### 2.1.3 Fibras curtas de carbono

As fibras curtas de carbono utilizadas oriundas da Toho Tenax America sob o nome de Tenax®-A/J HT C804, com comprimento médio de 6 mm, diâmetro (D) de 7  $\mu\text{m}$ , massa específica de 1,8  $\text{g/cm}^3$  foram gentilmente doadas pela Parabor. Esse lote é específico para utilização como reforço de polietileno e polipropileno. A Tabela 3 apresenta as principais propriedades desses materiais.

Tabela 3 – Propriedades das fibras de carbono fornecidas pelo fabricante.

Propriedades		
	Unidades	Valores
Resistência à Tração	MPa	4500
Módulo de Young	GPa	240
Alongamento na Ruptura	%	1,9
Densidade do Carbono	$\text{g/cm}^3$	1,8
Diâmetro do filamento	$\mu\text{m}$	7
Resistividade elétrica	$\mu\Omega\text{-cm}$	1380

Fonte: Adaptado de TOHO TENAX AMERICA, 2015.

### 2.1.4 Polipropileno graftizado com anidrido maleico

De forma a melhorar a dispersão e a adesão das nanopartículas de alumina à matriz, polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), Polybond 3200, produzido pela Compton e fornecido pela Chemtura, foi utilizado como agente compatibilizante, na forma de pellets. A Tabela 4 apresenta as principais propriedades do PP-g-AM.

Tabela 4 – Propriedades do polipropileno graftizado com anidrido maleico fornecidas pelo fabricante.

Propriedades			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D 1238	$\text{g}/10 \text{ min}$	115
Densidade (23°C)	D 792	$\text{g/cm}^3$	0,91
Temperatura de fusão	-	°C	160 - 170

Fonte: Adaptado de CROMPTON, 2004.

### 2.1.5 Antioxidante – Irganox 1010 FF

O antioxidante Irganox 1010 FF, fornecido pela BASF, foi utilizado para evitar processos de degradação do polipropileno.

### 2.1.6 Agente lubrificante – Atmer SA 1753

O composto de estearato de cálcio, Atmer SA 1753, fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas Ltda, foi utilizado como lubrificante (“slip agent”) no processamento dos concentrados de polipropileno carregado com alumina (“masterbatches”) em extrusora monorosca.

## 2.2 **Desenvolvimento dos compósitos binários de polipropileno reforçado com alumina (PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dos compósitos híbridos de polipropileno e alumina reforçados com fibras de carbono (PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FC)**

A metodologia utilizada no desenvolvimento dos compósitos é descrita a seguir.

### 2.2.1 Estudo preliminar: Planejamento experimental de misturas

Planejamento experimental de misturas foi realizado de forma a se obter informações iniciais sobre a relação entre as proporções dos constituintes dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as propriedades mecânicas em tração. Com essa finalidade, o software Minitab 19 foi utilizado para definir a composição dos compósitos a serem processados, com e sem a inserção do agente compatibilizante, PP-g-AM (Tabela 5), nessa primeira parte do trabalho.

Tabela 5 – Composição dos compósitos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usada no estudo preliminar.

Código da mistura	PP (%)	PP-g-AM (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
# 1	100	0	0
# 2	98	0	2

# 3	98	2	0
# 4	96	0	4
# 5	96	4	0
# 6	96	2	2
# 7	94	4	2
# 8	94	2	4
# 9	92	4	4

---

Fonte: O autor, 2022.

Após os resultados obtidos no ensaio de tração, se tornou necessário ampliar o teor máximo de alumina utilizado nos compósitos (de 4 para 6%) e utilizar outra metodologia de processamento dos compósitos, que envolveu a formação de um concentrado de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (“masterbatch”). Essa etapa requereu um novo planejamento de misturas apresentado a seguir.

### 2.2.2 Planejamento experimental de misturas

O planejamento de misturas efetivamente utilizado no desenvolvimento dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição dos compósitos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código da mistura	PP (%)	PP-g-AM (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
# 1	100	0	0
# 2	88	6	6
# 3	94	0	6
# 4	94	6	0
# 5	97	0	3

# 6	97	3	0
# 7	91	6	3
# 8	91	3	6
# 9	94	3	3

---

Fonte: O autor, 2022.

Esse planejamento experimental foi definido através do software Minitab 19 utilizado também para o tratamento estatístico dos dados, de acordo com as restrições fornecidas e apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Restrições dos componentes das misturas de PP, PP-g-AM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

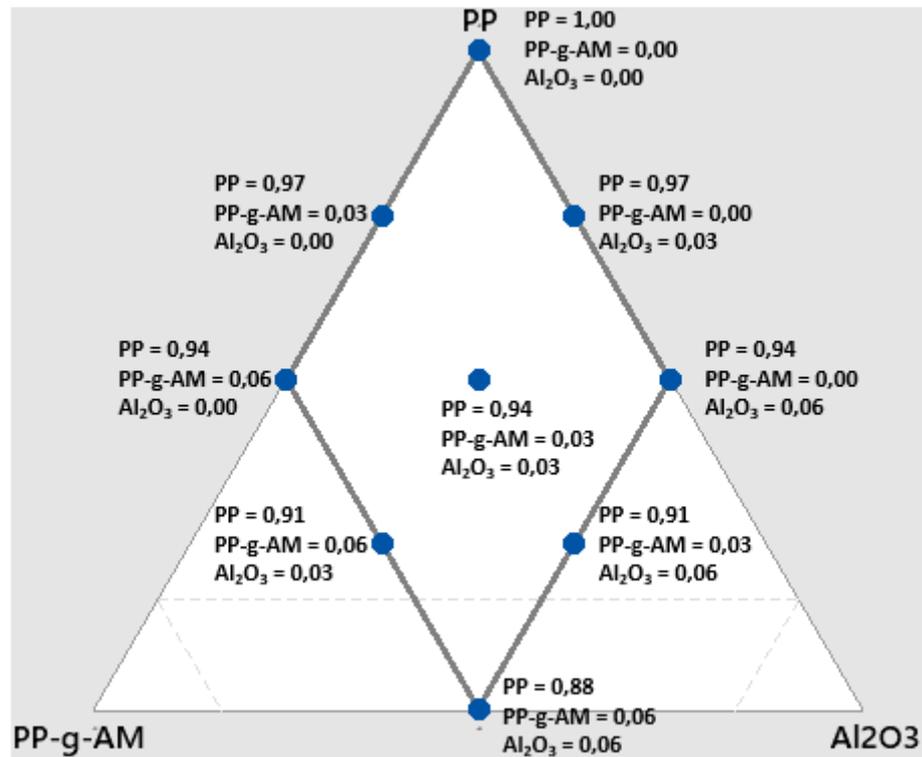
Componentes	Restrições	
	Mínimo (%)	Máximo (%)
PP	88	100
PP-g-AM	0	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	6

---

Fonte: O autor, 2022.

De acordo com as restrições, e se utilizando a opção “vértices extremos” do planejamento de misturas definido pelo Software, se obteve o seguinte planejamento de experimentos (Figura 10).

Figura 10 – Planejamento de experimentos vértices extremos.



Fonte: O autor, 2022.

### 2.2.3 Etapa Preliminar: Desenvolvimento de compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nos ensaios preliminares, os compósitos foram processados em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leistritz, modelo ZSE18MAXX-40D, se adotando a velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230 °C. A concentração de Irganox utilizada foi de 1% do total da massa de cada mistura. O polipropileno e a alumina foram previamente secos em estufa a 60 °C durante 8 horas. A alumina e o agente compatibilizante foram manualmente misturados ao polipropileno, no teor estabelecido antes do processo de extrusão. Após a extrusão, as amostras foram peletizadas e colocadas em estufa a 60 °C, durante um período de 24 horas.

### 2.2.4 Desenvolvimento de compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os resultados obtidos que serão apresentados posteriormente mostraram a necessidade de se obter condições de processamento que propiciassem melhor dispersão e distribuição da alumina no polipropileno. Sendo assim, um concentrado de polipropileno carregado com 8 %

de alumina foi preparado em extrusora monorosca AX Plástico, modelo 30:32 com diâmetro de 30 mm e razão comprimento (L) / diâmetro (D) = 32. O concentrado foi aditivado com o antioxidante (1% m/m do concentrado) e com o agente lubrificante (0,5% m/m do concentrado). O perfil de temperatura adotado da alimentação da extrusora até a matriz foi de 180/200/200/200/200°C. A velocidade da extrusora foi de 35 rpm. O material extrudado na monorosca foi colocado em estufa a 60 °C e posteriormente processado e diluído em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leistritz, modelo ZSE18MAXX-40D, com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C. Essa diluição foi feita para atingir a proporção de componentes do planejamento de misturas. A concentração de Irganox utilizada foi de 1% do total da massa de cada mistura. Após a extrusão, as amostras foram peletizadas.

As amostras peletizadas dos compósitos foram colocadas em estufa a 60°C para utilização nas etapas subsequentes.

#### 2.2.5 Desenvolvimento dos compósitos híbridos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fibra de Carbono

No processamento dos compósitos híbridos, fibras de carbono em concentração de 10 e 15% m/m foram introduzidas na formulação PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresentou melhor desempenho mecânico, no caso, a amostra #8 (91/3/6)%, que foi utilizada como matriz. As fibras de carbono e o compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram misturados manualmente e processados em extrusora de rosca dupla co-rotatoria Leistritz, modelo ZSE18MAXX-40D, com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230 °C. Após a extrusão, as amostras foram peletizadas e colocadas em estufa a 60 °C, durante um período de 24 horas. A concentração de Irganox utilizada foi de 1% do total da massa de cada mistura.

### 2.3 **Caracterização dos compósitos**

#### 2.3.1 Determinação das propriedades mecânicas em tração dos compósitos produzidos

Corpos de prova tipo I para os ensaios mecânicos em tração dos compósitos foram preparados de acordo com norma ASTM D-638, através de moldagem por injeção. A injetora utilizada foi a Arburg (IMA/UFRJ), modelo Allrounder 270 S. As condições de injeção

adotadas foram: perfil de temperatura de 160/175/185/195/205 °C, pressão de injeção de 1200 bar, volume de comutação de 3 cm<sup>3</sup>, velocidade de injeção de 15 cm<sup>3</sup>/s, tempo de resfriamento do molde de 30 s, pressão de recalque de 600 bar e tempo de recalque de 2 s. A dosagem utilizada foi de 27 cm<sup>3</sup> para os corpos de prova de tração.

Os ensaios de tração das amostras foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-X plus, célula de carga de 5 kN e velocidade de deslocamento da travessa móvel de 30 mm/min. Para medir o deslocamento foi utilizado extensômetro Shimadzu, modelo CS 1000, acoplado ao equipamento. Dez ensaios foram efetuados para cada amostra. Com este ensaio, pôde-se determinar o módulo de elasticidade e resistência à tração máxima, além da tenacidade do compósito desenvolvido. O módulo de elasticidade foi determinado através do método da secante aplicado no ponto de 2% de deformação.

### 2.3.2 Determinação das propriedades térmicas dos compósitos

#### 2.3.2.1 Determinação das temperaturas de fusão, cristalização e do grau de cristalinidade dos materiais produzidos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As temperaturas de transições térmicas do polipropileno e dos compósitos obtidos foram determinadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram realizadas em equipamento Pyris 1 da Perkin Elmer, sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min. De forma a apagar a história prévia termomecânica das amostras, um primeiro aquecimento das amostras de 50°C até 200°C, a uma taxa de 20°C/min foi efetuado. Em seguida foi feito um resfriamento de 200°C até 50°C a uma taxa de 10°C/min. Subsequentemente, um segundo aquecimento foi efetuado de 50°C até 350°C a uma taxa de 10°C/min. As temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), através da segunda curva de aquecimento e primeira de resfriamento, respectivamente, foram então determinadas. As análises foram conduzidas na faixa de temperatura de 25°C a 350°C. A massa utilizada variou de 13 a 18 mg.

O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) das amostras foi calculado a partir da Equação 2 a seguir:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1-w)\Delta H_{100\%}} * 100 \quad (2)$$

Onde:  $\Delta H_f$  é a variação de entalpia endotérmica da amostra (entalpia de fusão);  $w$  é o teor de reforço no compósito e  $\Delta H_{100\%}$  é o valor teórico de entalpia endotérmica para o material 100% cristalino, reportada como  $\Delta H_{100\%} = 209 \text{ J/g}$  (DIAS et al., 2013; LI; LI; XIE, 2017).

### 2.3.2.2 Determinação da estabilidade térmica dos materiais processados e dos teores de reforço efetivamente incorporados ao polipropileno através de análise termogravimétrica (TGA)

A determinação da estabilidade térmica e do teor de elementos de reforço incorporados ao PP foi efetuada através da TGA. As análises foram realizadas em equipamento Q50 da TA Instruments e conduzidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os resultados foram obtidos na forma de gráficos: variação de massa da amostra em porcentagem *versus* temperatura e derivada da porcentagem de massa da amostra *versus* temperatura. Dessa forma, o gráfico final produzido foi composto por duas curvas: uma curva termogravimétrica (TG) e uma curva termogravimétrica derivada (DTG).

Esses gráficos permitem a obtenção de informações como temperatura de degradação dos compósitos, as etapas envolvidas nesse processo e a taxa com que essa degradação ocorre, além da concentração de carga efetivamente incorporada à matriz polimérica.

### 2.3.3 Análise granulométrica da alumina por MALLS

A granulometria é um método de análise que visa a classificar as partículas de uma amostra pelos respectivos tamanhos e medir a frequência com que as partículas ocorrem em determinadas classes ou faixas de tamanho. As análises de distribuição de tamanho de partículas podem ser realizadas via peneiramento e/ou análise granulométrica a laser.

A análise de partícula por MALLS (sigla em inglês para Multiangle Laser Light Scattering) possibilita a determinação do tamanho de partículas de cargas. A técnica de MALLS é uma técnica de detecção de espalhamento de luz em múltiplos ângulos usada para caracterização de partículas de amostras suspensas em meio aquoso ou em outro líquido solvente. Essa técnica é uma técnica espectrofotométrica de espalhamento de luz, a qual relaciona a intensidade de luz espalhada por um sistema com as informações sobre sua estrutura e dinâmica (CIPRIANO, 2013).

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas de alumina foi determinada em analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000, fabricado pela Malvern e que utiliza a tecnologia de difração a laser. A faixa de detecção deste equipamento se situa entre 0,02 – 2000  $\mu\text{m}$  ( $20 - 2 \times 10^6$  nano). As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em água destilada e submetidas a agitação manual sem ultrassom. O método utilizado para a análise foi o padrão estabelecido pelo próprio equipamento. O programa faz três medições da amostra, e na quarta, fornece uma média das três medições anteriores. O resultado da análise é a distribuição relativa do volume de partículas numa faixa de tamanho.

#### 2.3.4 Análise morfológica dos compósitos

Para realização das análises morfológicas de todos os compósitos, um corpo de prova de tração de cada amostra foi inicialmente fraturado em nitrogênio líquido. Em seguida, a região fraturada foi metalizada com prata em equipamento Bal Tec SCD 005 (MCTI/CETEM).

As análises morfológicas foram efetuadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada HITACHI, modelo TM 3000, com tensão de aceleração de 15 kV. As micrografias dos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidas com ampliações de 500 e 1000x; as micrografias dos compósitos PP/Fibra de Carbono e dos compósitos híbridos foram obtidas com ampliações de 200 e 500x. Diferentes ampliações foram utilizadas para análise dos compósitos carregados com alumina e com fibra de carbono devido à diferença entre os tamanhos de partículas.

Para a análise da dispersão da alumina na matriz polimérica foram realizadas microanálises através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando um equipamento Xflash Min SVE acoplado ao MEV.

#### 2.3.5 Estimativa da viscosidade e das condições ideais de processamento do polipropileno e dos compósitos produzidos

O procedimento de determinação do índice de fluidez (IF) é estabelecido pela norma ASTM D 1238. Nesse trabalho, o índice de fluidez do polipropileno e dos compósitos produzidos foi avaliado de acordo com a ASTM D1238 ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ ), se utilizando um plastômetro de extrusão CEAST 7021, de modo a se determinar as condições de processamento dos materiais.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a incorporação de cargas particuladas em escala nanométrica e fibrosas a uma matriz polimérica, é esperado que as propriedades mecânicas como, por exemplo, o módulo de elasticidade e resistência à tração apresentem um aumento expressivo dos seus valores. Em alguns casos, entretanto, a melhoria de algumas propriedades envolve a redução de outras propriedades, como a tenacidade (ALBEROLA; MELE, 1997; FU; XU; MAI, 2002; LINS, 2017; MARERI et al., 1998; TAVMAN, 1996).

No que diz respeito as propriedades térmicas do material, se espera que no desenvolvimento de compósitos híbridos ocorra algumas melhorias, como: aumento da estabilidade térmica e redução das entalpias de fusão e cristalização, à medida que elementos de reforço são adicionados à matriz (TAVMAN, 1996).

Neste trabalho, os efeitos da incorporação de alumina ( $Al_2O_3$ ) e do compatibilizante anidrido maleico (PP-g-AM) ao polipropileno (PP) e do desenvolvimento do compósito híbrido PP/PP-g-AM/ $Al_2O_3$ /FC foram analisados através da determinação das propriedades termomecânicas e morfológicas dos compósitos produzidos.

Nesta seção, são apresentados a distribuição granulométrica e a microscopia eletrônica de varredura da alumina. Em seguida, os resultados dos ensaios mecânicos dos estudos preliminares são apresentados. Por fim, o índice de fluidez, os parâmetros de processamento e as caracterizações dos compósitos desenvolvidos na segunda etapa do trabalho são discutidos.

#### 3.1 Caracterização da alumina

Neste tópico, é apresentado a análise granulométrica através da distribuição de partículas pela técnica MALLS e a micrografia da alumina, visualizada através de um microscópio eletrônico de varredura.

##### 3.1.1 Análise granulométrica da alumina

Partículas finas, principalmente em escala nanométrica, têm áreas superficiais elevadas e com isso, apresentam a tendência de se aglomerarem formando partículas maiores (partículas secundárias), o que acarreta na diminuição da superfície total ou da energia interfacial do sistema (ZARE; RHEE; HUI, 2017).

Essa aglomeração resulta da adesão entre as partículas derivada das forças de atração de Van der Waals, que são significativamente maiores em nanopartículas. De uma forma geral, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em meio líquido. Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas cuja síntese se deu de forma incipiente, tornando difícil a quebra da massa agregada em partículas primárias (ZARE; RHEE; HUI, 2017).

A análise de partícula por MALLS (sigla em inglês para Multiangle Laser Light Scattering) possibilita a determinação do tamanho de partículas de cargas. A técnica de MALLS é uma técnica de detecção de espalhamento de luz em múltiplos ângulos usada para caracterização de partículas de amostras dissolvidas em meio aquoso ou em outro líquido solvente. Essa técnica é uma técnica espectrofotométrica de espalhamento de luz, a qual relaciona a intensidade de luz espalhada por um sistema com as informações sobre sua estrutura e dinâmica (CIPRIANO, 2013).

A análise granulométrica da alumina foi efetuada de forma a se analisar o produto enviado pelo fabricante, através da comparação das informações contidas na ficha de dados do produto com os obtidos no laboratório. O tamanho das partículas primárias apresentada na ficha de dados é de 13 nm e foi determinado através de microscópio eletrônico de transmissão. Como não foi fornecido uma curva de distribuição de tamanho de partículas, essa análise foi realizada para verificar se efetivamente as partículas se encontram em sua maioria em escala nanométrica, uma vez que as propriedades dos compósitos dependem do tamanho e da geometria da carga. Essa análise foi determinada em analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000, fabricado pela Malvern e que utiliza a tecnologia de difração a laser. A faixa de detecção deste equipamento se situa entre 0,02 – 2000  $\mu\text{m}$  (20 – 2 x 10<sup>6</sup> nano). Essa análise pode ser efetuada com ultrassom ou sem ultrassom.

As amostras analisadas foram dispersas em água destilada e submetidas a agitação manual com e sem ultrassom. O método utilizado para a análise foi o método manual. Segundo o manual do usuário da Malvern (INSTRUMENTS, 2007), as medições manuais podem ser usadas para fazer medições pontuais de uma amostra desconhecida. O programa faz três medições da amostra, e na quarta, fornece uma média das três medições anteriores. O resultado da análise é a distribuição relativa do volume de partículas numa faixa de tamanho.

Os seguintes parâmetros são determinados na análise: D10, D50 e D90 que são leituras percentuais padrão da análise. D10 é o tamanho da partícula abaixo do qual 10% da amostra se encontra; D50 é o tamanho da partícula em microns equivalente a 50% do total das partículas;

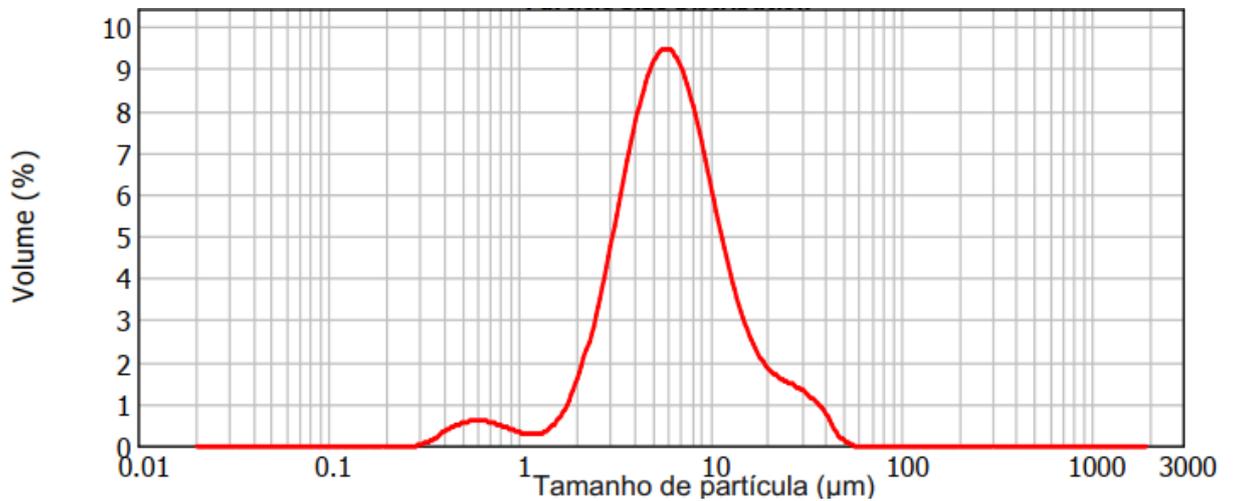
D90 é o tamanho da partícula abaixo do qual 90% da amostra se encontra. Os resultados de distribuição de tamanho de partículas obtidos pela análise de MALLS da alumina encontram-se na Tabela 8 e Figuras 11 e 12 a seguir.

Tabela 8 – Dados de distribuição de tamanho de partículas da alumina obtidos por MALLS.

Parâmetros	Sem ultrassom	Com ultrassom
Área Superficial Específica	1,43 m <sup>2</sup> /g	1,47 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro de Partícula, D10	2,63 µm	2,51 µm
Diâmetro de Partícula, D50	6,10 µm	6,02 µm
Diâmetro de Partícula, D90	16,08 µm	18,67 µm

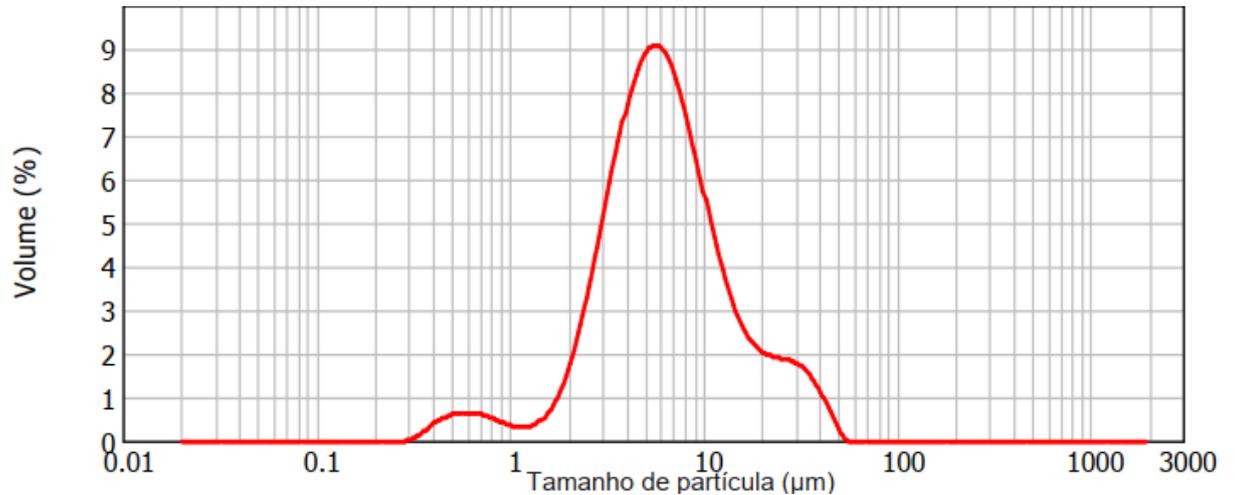
Fonte: O autor, 2022.

Figura 11 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a alumina sem a utilização do ultrassom.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 12 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a alumina com a utilização do ultrassom.



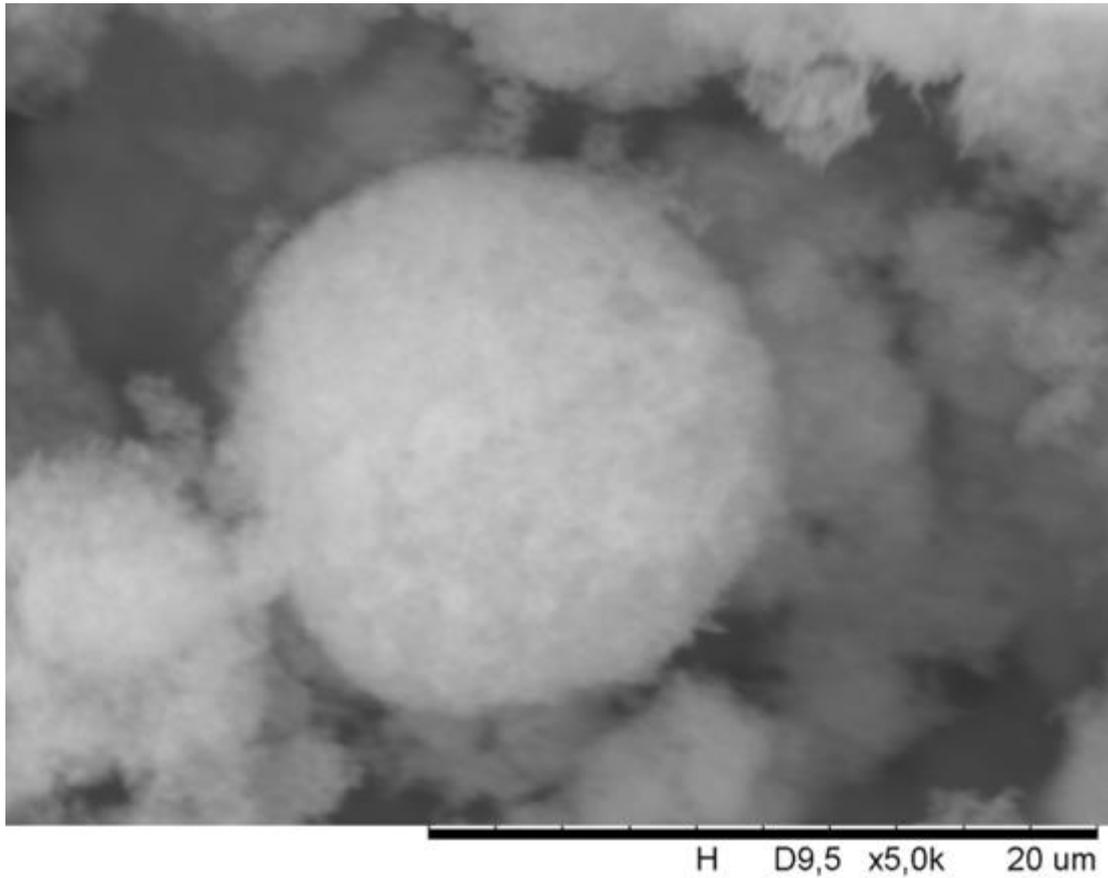
Fonte: O autor, 2022.

Ao analisar as curvas de distribuição de tamanho de partículas, foi possível observar que apenas uma pequena parcela da alumina se encontra em escala nanométrica. Utilizando o ultrassom, não foi possível observar uma diminuição do tamanho médio das partículas. Como a maior parte das partículas se encontram em escala micrométrica, pode ser uma evidência de que a alumina aglomerou. Dependendo do dispersante utilizado e da metodologia adotada, essa curva tenderá a ser modificada.

### 3.1.2 Micrografia da alumina

A Figura 13 apresenta a micrografia, obtida através de microscopia eletrônica de varredura, de pequena quantidade de alumina, retirada diretamente da embalagem comercial. Pode ser observado que a alumina apresenta geometria esférica, com diâmetro próximo de 16,87 micrômetros.

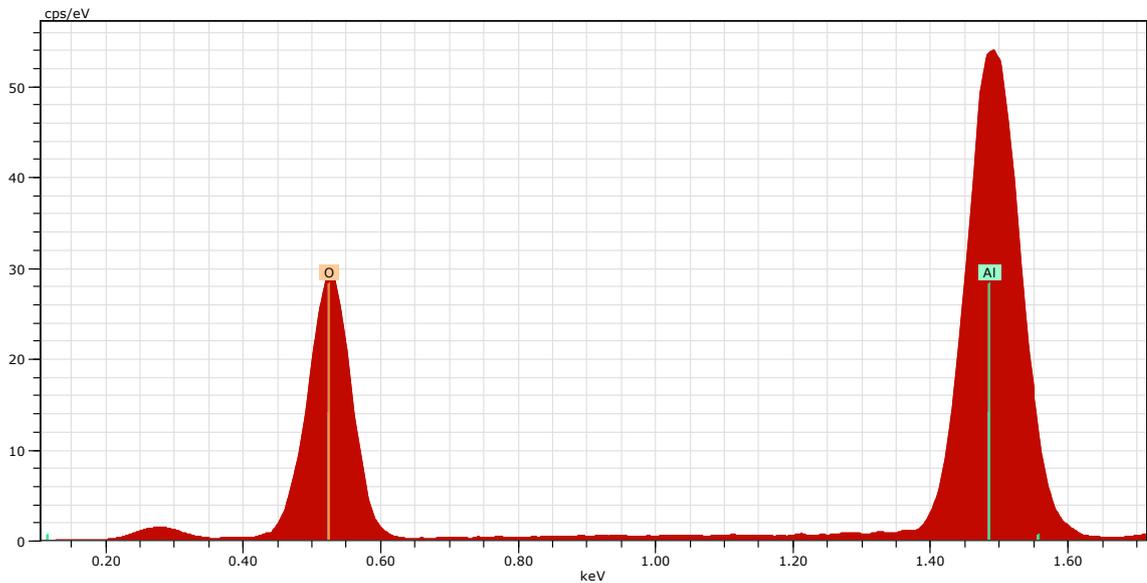
Figura 13 – Micrografia da alumina com ampliação de 5000x.



Fonte: O autor, 2022.

A Figura 14 apresenta o espectro de EDS da amostra de alumina. O espectro mostra que a composição química da alumina utilizada é constituída por alumínio e oxigênio, como esperado.

Figura 14 – Microanálise qualitativa de elementos químicos presentes em uma amostra de alumina.



Fonte: O autor, 2022.

### 3.2 Resultado dos ensaios preliminares

Os resultados que são apresentados neste tópico, se referem à pesquisa inicial, primeira etapa desse trabalho, na qual os compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram processados diretamente na extrusora de rosca dupla, com e sem a adição do agente compatibilizante PP-g-AM. As propriedades mecânicas dos materiais produzidos em tração foram determinadas e são apresentados a seguir.

Os valores de módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados na Tabela 9 e na Figura 15.

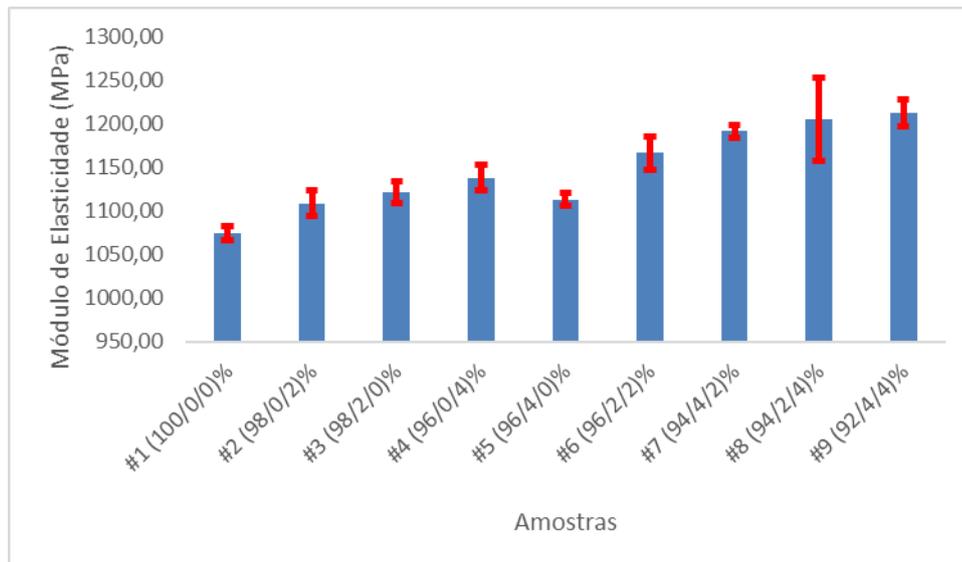
Tabela 9 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Módulo de elasticidade (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
# 1 – (100/0/0)	1073,92	± 8,09	1065,83	1082,01
# 2 – (98/0/2)	1108,72	± 14,34	1094,38	1123,06
# 3 – (98/2/0)	1121,38	± 12,83	1108,55	1134,21

# 4 – (96/0/4)	1138,01	± 14,40	1123,61	1152,41
# 5 – (96/4/0)	1113,29	± 7,15	1106,14	1120,44
# 6 – (96/2/2)	1166,63	± 19,34	1147,29	1185,97
# 7 – (94/4/2)	1191,59	± 7,02	1184,57	1198,61
# 8 – (94/2/4)	1205,26	± 47,90	1157,36	1253,16
# 9 – (92/4/4)	1212,95	± 15,22	1197,73	1228,17

Fonte: O autor, 2022.

Figura 15 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor, 2022.

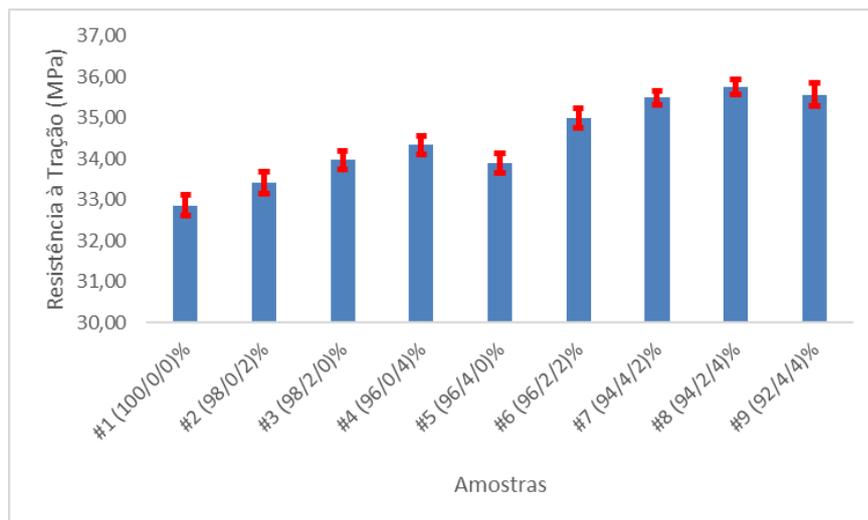
Os resultados mostram que o módulo de elasticidade dos materiais aumenta com a incorporação de alumina. A alumina é uma carga mineral rígida que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Portanto, este resultado era esperado. Os resultados obtidos também mostram que existe um efeito sinérgico no módulo de elasticidade, quando PP-g-AM em um teor específico (2%) é incorporado à matriz de PP juntamente com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O aumento do módulo de elasticidade foi de cerca de 12% (Amostra #8 – (94/2/4)%) em comparação com o polipropileno.

Os valores obtidos de resistência à tração dos materiais processados são apresentados na Tabela 10 e na Figura 16.

Tabela 10 – Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Resistência à tração (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
# 1 – (100/0/0)	32,86	± 0,25	32,61	33,11
# 2 – (98/0/2)	33,42	± 0,27	33,15	33,69
# 3 – (98/2/0)	33,97	± 0,23	33,74	34,20
# 4 – (96/0/4)	34,33	± 0,23	34,10	34,56
# 5 – (96/4/0)	33,89	± 0,23	33,66	34,12
# 6 – (96/2/2)	34,98	± 0,24	34,74	35,22
# 7 – (94/4/2)	35,49	± 0,16	35,33	35,65
# 8 – (94/2/4)	35,74	± 0,18	35,56	35,92
# 9 – (92/4/4)	35,57	± 0,27	35,30	35,84

Fonte: O autor, 2022.

Figura 16 – Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: O autor, 2022.

A análise em conjunto da Tabela 10 e da Figura 16 mostra que a incorporação de 4% de alumina promoveu um aumento na tensão máxima. No entanto, a incorporação de PP-g-AM

em conjunto com a incorporação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultou em um aumento maior desta propriedade. Esse resultado indica que o PP-g-AM atua como um agente compatibilizante para os compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Considerando o erro envolvido na determinação da resistência à tração, a substituição de 2% de polipropileno por 2% do PP-g-AM na formulação de PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96/4) é suficiente para obter o valor ótimo dessa propriedade. O aumento da resistência à tração (Amostra #8 – (94/2/4)%) foi cerca de 9% em comparação com o valor do PP.

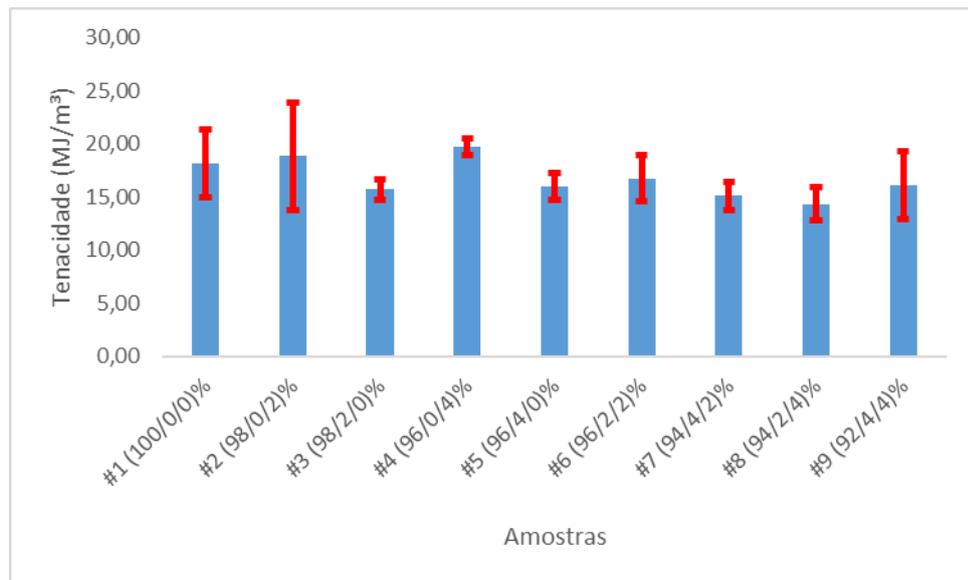
Os valores obtidos de tenacidade dos materiais processados podem ser visualizados na Tabela 11 e na Figura 17.

Tabela 11 – Tenacidade do PP e dos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Código das amostras (PP/PP-g-AM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%))	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
# 1 – (100/0/0)	18,20	± 3,20	15,00	21,40
# 2 – (98/0/2)	18,85	± 5,08	13,77	23,93
# 3 – (98/2/0)	15,74	± 0,96	14,78	16,69
# 4 – (96/0/4)	19,75	± 0,75	19,00	20,50
# 5 – (96/4/0)	16,04	± 1,25	14,78	17,29
# 6 – (96/2/2)	16,77	± 2,15	14,62	18,93
# 7 – (94/4/2)	15,11	± 1,34	13,77	16,45
# 8 – (94/2/4)	14,36	± 1,55	12,82	15,91
# 9 – (92/4/4)	16,11	± 3,19	12,92	19,30

Fonte: O autor, 2022.

Figura 17 – Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor, 2022.

A análise em conjunto da Tabela 11 e da Figura 17 mostra que houve um valor de desvio padrão relativamente elevado para a maioria dos experimentos.

Os resultados obtidos mostram que o aumento da incorporação de alumina na mistura PP/PP-g-AM promove a redução da tenacidade. Esse resultado pode ser atribuído à rigidez da alumina, que diminui a mobilidade das cadeias poliméricas dos materiais.

Levando em consideração os desvios das determinações, é possível observar que as amostras #1 (100/0/0)%, #2 (98/0/2)% e #4 (96/0/4)% apresentaram uma tenacidade mais elevada que as demais. A incorporação de PP-g-AM nas amostras promoveu uma diminuição da tenacidade em comparação com a do PP. A tenacidade foi reduzida em 21% (Amostra #8 – (94/2/4)%) em comparação com a apresentada pelo PP.

O fato de pelo menos 5 amostras apresentarem valores de tenacidade com desvio padrão elevado, acima de 10% do valor médio, poderia ser uma indicação de que os corpos de prova obtidos não apresentavam homogeneidade adequada. Diante disso e do resultado de análises efetuadas com o software Minitab das superfícies de resposta obtidas, considerando as propriedades mecânicas em tração, como variáveis de resposta, se decidiu processar os compósitos através da preparação de um concentrado (“masterbatch”) de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em extrusora monorosca, com diluição posterior em extrusora de rosca dupla. Nesta segunda etapa do trabalho, a faixa de valores de alumina e de compatibilizante foi ampliada de 4% para 6% m/m.

Os resultados encontrados nesta primeira etapa do trabalho foram apresentados no 16º Congresso Brasileiro de Polímeros com o título “Tensile properties of nanoalumina filled polypropylene”.

### **3.3 Resultados dos ensaios mecânicos, térmicos, morfológicos e índice de fluidez da segunda etapa do trabalho utilizando a metodologia do concentrado.**

Neste tópico, são apresentados os ensaios mecânicos, térmicos, morfológicos e índice de fluidez da segunda metodologia adotada (utilização do concentrado).

#### **3.3.1 Estimativa das condições de processamento do polipropileno e dos compósitos produzidos**

Neste tópico, as condições de processamento do polipropileno e dos compósitos produzidos utilizando metodologia experimental, que envolveu a preparação de um concentrado de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na extrusora monorosca e posterior diluição em extrusora de rosca dupla, são apresentadas. Essas condições foram escolhidas com base em determinações do índice de fluidez (IF) dos materiais.

O índice de fluidez (IF) é um parâmetro empiricamente determinado e usado pela indústria de polímeros, para classificar os materiais produzidos, de acordo com a técnica de processamento, para controle de qualidade, entre outras finalidades. É definido como a massa de material em gramas escoada em 10 minutos, em um plastômetro de extrusão, sob condições especificadas de carga e temperatura. Esse parâmetro é inversamente proporcional à viscosidade, podendo ser utilizado para verificar se as condições de processamento, as quais os materiais são submetidos na extrusão são adequadas, evitando reações de degradação ou reticulação. O procedimento de determinação do índice de fluidez (IF) é estabelecido pela norma ASTM D 1238. O valor obtido é altamente dependente das condições de medida, de efeitos elásticos, entre outros fatores. Sendo assim, a norma ressalta que o índice de fluidez não pode ser considerado uma propriedade dos polímeros. Nesse trabalho, o índice de fluidez do polipropileno e dos compósitos produzidos foi avaliado de acordo com a ASTM D1238 (230°C/2,16kg), se utilizando um plastômetro de extrusão CEAST 7021, de modo a se determinar as condições de processamento dos materiais (ROCHA; COUTINHO, 1994).

As condições de processamento adotadas para o processamento do concentrado em extrusora monorosca foram inicialmente escolhidas com base em trabalhos do nosso grupo de pesquisa (SILVA, 2018), porém, foi necessário alterar a velocidade de rotação do parafuso de 70 para 35 rpm, pois, ao ser realizada a extrusão em uma rotação maior, o material apresentou um aspecto quebradiço e mais áspero. A Figura 18 apresenta o aspecto visual do concentrado nessas duas velocidades de rotação.

Figura 18 – Aparência do concentrado PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a extrusão em monorosca.



Fonte: O autor, 2022.

As condições de processamento dos materiais na extrusora de rosca dupla foram estabelecidas segundo determinações do índice de fluidez e são descritas abaixo.

A Tabela 12 apresenta os valores médios do índice de fluidez do polipropileno (como recebido e processado em extrusora de rosca dupla) e dos compósitos produzidos.

Tabela 12 – Índice de fluidez (IF) do polipropileno (como recebido e processado em extrusora de rosca dupla) e dos compósitos produzidos.

PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	IF (g/10 min)	Desvio-Padrão	Valor mínimo	Valor máximo
PP H 503 - Virgem	3,44	± 0,12	3,32	3,56
#1 - (100/0/0)	3,34	± 0,16	3,18	3,50
#2 - (88/6/6)	3,00	± 0,21	2,79	3,21
#3 - (94/0/6)	3,74	± 0,13	3,61	3,87
#4 - (94/6/0)	4,04	± 0,16	3,88	4,20
#5 - (97/0/3)	3,65	± 0,09	3,56	3,74
#6 - (97/3/0)	3,38	± 0,20	3,18	3,58
#7 - (91/6/3)	3,12	± 0,21	2,91	3,33
#8 - (91/3/6)	3,28	± 0,14	3,14	3,42
#9 - (94/3/3)	3,22	± 0,15	3,07	3,37

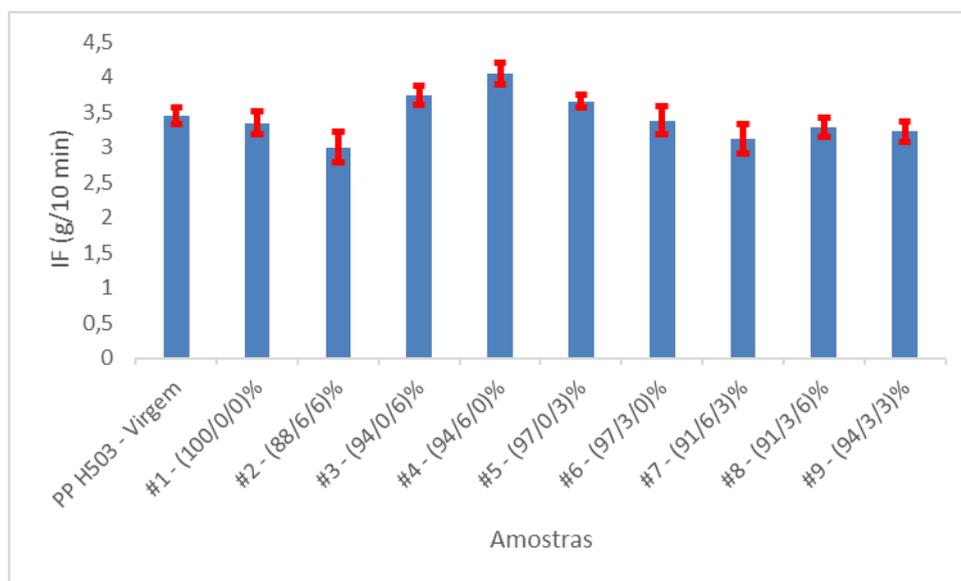
Fonte: O autor, 2022.

É importante destacar que o PP H 503 (polímero virgem) é o material retirado diretamente da embalagem do fabricante e analisado. De forma a evitar a degradação do polímero no processamento em extrusora, 1% de massa de antioxidante (Irganox) foi adicionado à cada mistura e ao polipropileno.

O homopolímero PP, “grade” H 503, é uma resina de polipropileno que, segundo o seu fabricante, apresenta índice de fluidez baixo, o que indica uma viscosidade alta, e é aditivada para uso geral. Essa resina é indicada para processos de moldagem por injeção, de rafia, de filmes biorientados e para processos convencionais de extrusão (BRASKEM, 2017). A ficha técnica da resina indica que o seu índice de fluidez varia de 3,0 a 3,8 g/10 min. As condições de processamento (perfil de temperatura e velocidade de rotação do parafuso) na extrusora de rosca dupla que foram utilizadas nesta tese foram as mesmas utilizadas na tese da Silva (SILVA, 2018). O perfil de temperatura e velocidade de rotação do parafuso foram testadas até que o

índice de fluidez do polipropileno processado na extrusora ficasse próximo do índice de fluidez do polipropileno virgem. Por fim, as melhores condições experimentais foram as seguintes: perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C, da zona de alimentação até a matriz da extrusora e velocidade de rotação do parafuso igual a 500 rpm. Os dados apresentados na Tabela 12 e na Figura 19, mostram que o polipropileno extrusado nessas condições experimentais não sofreu reações de degradação significativas, durante o processamento na extrusora, nas condições experimentais adotadas.

Figura 19 – Índice de fluidez (IF) do polipropileno (como recebido e processado em extrusora de rosca dupla) e dos compósitos produzidos.



Fonte: O autor, 2022.

Os resultados indicam que o processamento do polipropileno nas condições adotadas não alterou significativamente o índice de fluidez do material. O valor médio de IF obtido, aparentemente menor do que o do polipropileno virgem, possivelmente devido a incorporação do antioxidante, se encontra dentro da faixa de valores apresentados pelo polímero. Esse valor se situa também na faixa de valores estabelecida pelo fabricante, que se situa entre 3,0 e 3,8 g/10 min,

A incorporação da alumina (amostras #3 – (94/0/6)% e #5 – (97/0/3)%) promoveu o aumento do índice de fluidez, mostrando que a alumina não diminui a processabilidade dos compósitos obtidos. Esse resultado não era esperado, em virtude da alumina ser uma carga sólida. O índice de fluidez, entretanto, como mencionado anteriormente depende de vários fatores, como da geometria das partículas, de efeitos elásticos e viscosos, entre outros.

A incorporação do polipropileno graftizado com anidrido maleico em teor mais elevado, amostra #4 (94/6/0)% apresentou índice de fluidez mais alto do que o determinado para o polipropileno e fora da faixa de valores estabelecidos pelo fabricante do polipropileno. Esse aumento pode ser explicado pelo valor do índice de fluidez do compatibilizante, que segundo o fabricante é de 115 g/10 min (190°C/2,16 kg). Todos os compósitos (PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentaram valores de índice de fluidez, dentro da faixa de valores do polipropileno processado. Esse resultado indica que a incorporação da carga e do compatibilizante, a princípio, não afetam a processabilidade dos compósitos obtidos.

### 3.3.2 Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à tração e tenacidade do polipropileno e dos materiais foram avaliadas através de ensaios de tração (seguindo os parâmetros da norma ASTM – D638).

As propriedades mecânicas do material compósito são influenciadas pela forma, tamanho das partículas, área de contato superficial, concentração de cargas adicionadas, tipo da matriz, microestrutura e interação interfacial entre as partículas e matriz (MOSAVIAN; BAKHTIARI; SAHEBIAN, 2012).

Os resultados dos ensaios mecânicos em tração são apresentados a seguir.

#### 3.3.2.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios mecânicos em tração das amostras de polipropileno puro, dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos na presença e sem o agente compatibilizante, polipropileno graftizado com anidrido maleico, PP/PP-g-AM, processados em extrusora dupla rosca, em diferentes composições são apresentados abaixo.

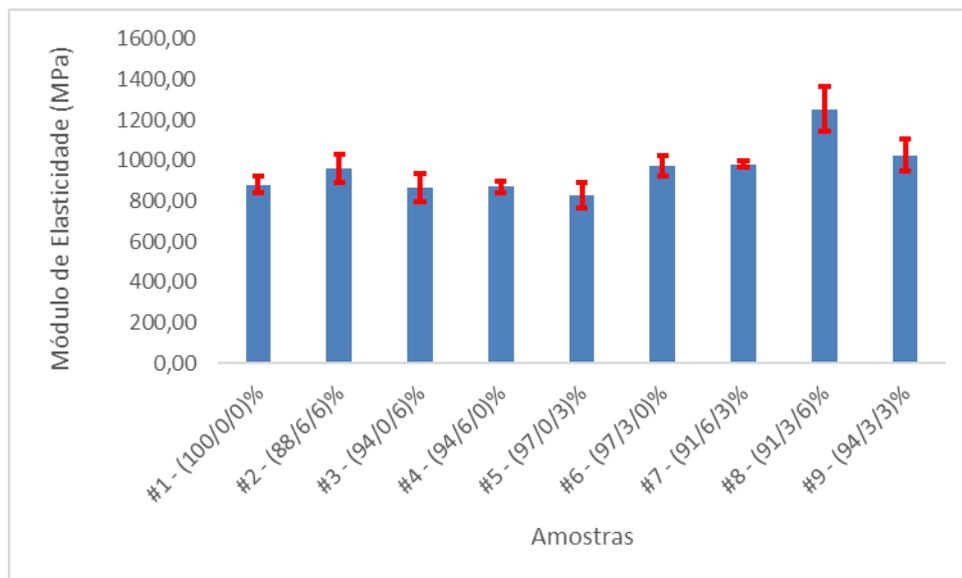
##### 3.3.2.1.1 Módulo de Elasticidade em Tração

Os valores de módulo de elasticidade em tração dos materiais processados obtidos utilizando o método da secante são apresentados na Tabela 13 e na Figura 20 a seguir:

Tabela 13 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Módulo de elasticidade (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	881,38	± 38,84	842,54	920,21
#2 - (88/6/6)	961,46	± 69,08	892,38	1030,54
#3 - (94/0/6)	866,65	± 69,21	797,44	935,86
#4 - (94/6/0)	869,63	± 27,55	842,08	897,19
#5 - (97/0/3)	829,75	± 62,63	767,12	892,38
#6 - (97/3/0)	972,06	± 49,36	922,69	1021,42
#7 - (91/6/3)	982,99	± 16,16	966,83	999,16
#8 - (91/3/6)	1254,39	± 109,09	1145,30	1363,48
#9 - (94/3/3)	1025,51	± 80,15	945,36	1105,66

Fonte: O autor, 2022.

Figura 20 – Módulo de elasticidade em tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

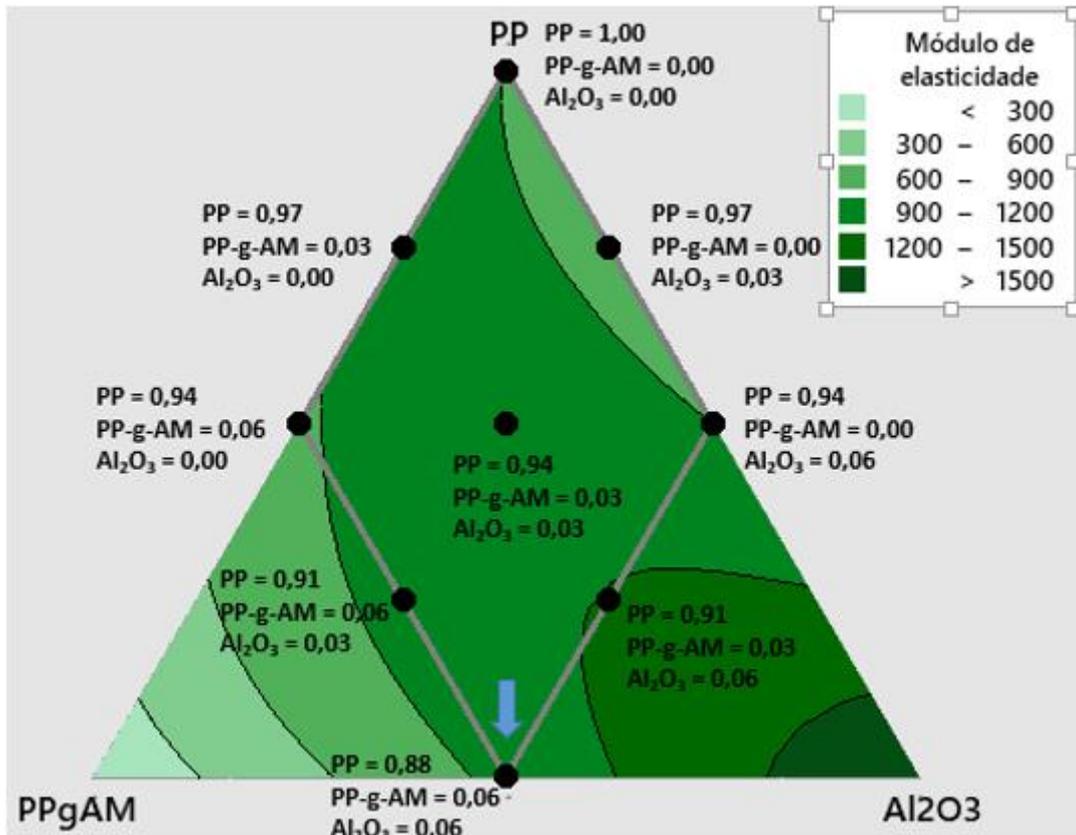
Fonte: O autor, 2022.

Os resultados mostram que o módulo de elasticidade aumenta somente com a incorporação conjunta de alumina e anidrido maleico, sendo esse efeito mais evidente quando o teor de PP-g-AM incorporado ao compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 3% (amostras #8 (91/3/6)% e #9 (94/3/3)%). A alumina é uma carga mineral rígida que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e ao ser adicionada em conjunto com o compatibilizante, promoveu esse aumento. Este resultado foi encontrado em outros trabalhos (AKIL et al., 2006; LI; LI; XIE, 2017; PEDRAZZOLI et al., 2014a, 2014b; SHUAI et al., 2001; SILVA et al., 2012; STRELLER et al., 2008; ZHAO; LI, 2005).

Quando a alumina foi adicionada de forma isolada ao polipropileno, sem a presença do agente compatibilizante (amostras #3 (94/0/6)% e #5 (97/0/3)%), não houve aumento do módulo de elasticidade. Esse resultado confirma a importância da adição do anidrido maleico para se obter propriedades desejáveis dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É fato reconhecido que o módulo de elasticidade dos compósitos poliméricos carregados com carga particulada é função da área da superfície de contato entre a carga e a matriz (EIRAS; PESSAN, 2009). Os resultados indicam, supondo que houve a incorporação da alumina nos teores desejados, que houve aglomeração da alumina, reduzindo de forma significativa a área de contato entre o polipropileno e as partículas de alumina. Os resultados obtidos também mostram que existe um efeito sinérgico no módulo de elasticidade, quando PP-g-AM é incorporado à matriz de polipropileno. Esse efeito se tornou mais evidente na amostra #8, PP/ PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (91/3/6)%, que apresentou um aumento de 42% no módulo de elasticidade. Como o módulo não depende das interações interfaciais entre a carga e o polímero, se pode presumir que o anidrido maleico promove a dispersão das partículas de alumina proporcionando um aumento da área da superfície de contato entre o polipropileno e a alumina. Arao et al. (2013) em seu trabalho, registrou um incremento no módulo de elasticidade de 8% em comparação ao do polipropileno ao adicionar 1% m/m de alumina e 4% m/m de compatibilizante ao polipropileno. Os autores atribuem esses resultados a melhor adesão entre a alumina e o polipropileno que o agente compatibilizante proporciona, além da boa dispersão das partículas de alumina nos compósitos desenvolvidos.

Com a utilização do software Minitab foi possível obter as superfícies de resposta (Figura 21), derivadas do planejamento estatístico, efetuado para avaliar o efeito da variação da composição dos compósitos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desenvolvidos.

Figura 21 – Ilustração da superfície de resposta para o módulo de elasticidade (Minitab – opção proporção de componentes).



Fonte: O autor, 2022.

É possível observar que valores mais altos de módulo de elasticidade são obtidos pelas misturas ternárias (PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou seja, quando o agente compatibilizante é incorporado aos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com a Figura 21, para a mesma proporção de alumina (6%), o módulo de elasticidade é alto, tanto para a composição formulada com 3% de anidrido maleico quanto para a formulada com o teor de 6% de compatibilizante. Porém, com 3% de anidrido maleico se obtém o valor de módulo de elasticidade mais elevado. Sendo assim, optou-se por selecionar a amostra com o menor teor de anidrido maleico para a continuidade dos estudos visando uma redução de custos e a obtenção de valores mais altos de módulo.

Existe uma concentração ótima de anidrido maleico para que o módulo tenha um valor mais alto. Ao analisar a coordenada do ponto marcado com a seta azul, correspondente a composição PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,88/0,06/0,06) é possível observar que o deslocamento desse ponto na base para esquerda há uma tendência de o módulo diminuir e para a direita desse ponto, há uma tendência de um aumento do módulo com o aumento do teor de alumina.

Este gráfico também demonstra que a incorporação do PP-g-AM é fundamental para a obtenção de compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com valores de módulo mais elevado.

Para analisar os modelos de equações obtidos, foi utilizado um nível de significância de 5% para o cálculo dos coeficientes das equações de regressão, que relacionam as variáveis de resposta com as proporções dos componentes da mistura (variáveis de entrada). A fim de se avaliar a eficiência de um modelo, utiliza-se métodos estatísticos. A probabilidade de significância (fator -p) é a primeira análise a ser observada para verificar se o modelo selecionado é apropriado ou não para o problema em tela. De uma forma geral, considera-se que o modelo é apropriado quando se obtém um valor de p menor ou igual 0,05 (PESSANHA, 2009). Quando mais de um modelo apresentar um valor de p satisfatório, recomenda-se que se utilize duas outras estatísticas: o coeficiente de determinação ajustado R<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> aj) e o fator de inflação da variância (VIF) (BURLEIN, 2010).

A análise de variância (ANOVA) permite a obtenção do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> ajustado. Utiliza-se esse parâmetro para julgar o ajuste de um modelo de regressão aos dados obtidos. O R<sup>2</sup> representa a porcentagem de variação na resposta que é considerado pelo modelo. Quanto mais alto o valor de R<sup>2</sup>, significa que o modelo representa melhor a correlação entre os dados de entrada e as variáveis de resposta. O valor de R<sup>2</sup> está sempre entre 0 e 100% (MINITAB, 2021b).

Uma maneira de medir a multicolinearidade é o fator de inflação da variância (VIF). Este fator avalia o quanto a variância de um coeficiente de regressão estimado aumenta, se as suas preditoras estiverem correlacionadas. Se nenhum fator estiver correlacionado, o valor de VIF será igual a 1. Um VIF entre 5 e 10 indica alta correlação, o que pode ser problemático. Se o VIF for acima de 10, isso pode indicar que os coeficientes de regressão podem estar mal estimados devido à multicolinearidade (MINITAB, 2019).

O fator-p para o modelo cúbico especial utilizado (Tabela ANOVA, ANEXO A), apresentou valor menor que 0,05, o que indica que a relação entre a resposta Módulo de Elasticidade e as variáveis de entrada, proporção de PP, PP-g-AM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na formulação dos compósitos é estatisticamente significativa e que esse modelo é um modelo de regressão satisfatório. As aplicações dos modelos linear, quadrático e cúbico especial apresentaram valores de p menores que 0,05. O valor de índice de correlação (R<sup>2</sup>) para o modelo linear foi igual a 14,98%, para o modelo quadrático foi igual a 61,38% e para o modelo cúbico foi de 73,34% o que indica que o modelo cúbico é o modelo de regressão que representa melhor a correlação das variáveis de entrada e saída. Os valores de VIF obtidos no modelo cúbico foram

maiores que 5, mostrando que existe uma correlação muito forte entre as variáveis de entrada, ou seja, essas variáveis interagem muito umas com as outras. Quando isso ocorre, há outras técnicas mais apuradas que descrevem melhor o comportamento, mas que foge do escopo do presente trabalho. O software Minitab forneceu a seguinte equação para o módulo de elasticidade (E):

$$E = 892[\text{PP}] - 100451[\text{PP-g-AM}] + 116308[\text{Al}_2\text{O}_3] + 107214[\text{PP}][\text{PP-g-AM}] - 122653[\text{PP}][\text{Al}_2\text{O}_3] - 2881951[\text{PP-g-AM}][\text{Al}_2\text{O}_3] + 3291034[\text{PP}][\text{PP-g-AM}][\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (3)$$

A análise dos coeficientes da equação 3 para a região de superfície de resposta analisada, mostra que a adição da alumina em conjunto com a do polipropileno graftizado com anidrido maleico, promove um aumento expressivo do módulo. Pelas equações, a adição de 6% de alumina ao PP leva a obtenção de um valor de módulo próximo a 899 MPa. Se for adicionado somente 6% de anidrido maleico, se obtém um módulo de 858 MPa. Quando ambos são adicionados ao PP (6% de cada componente) se obtém um módulo de 972 MPa. Todos esses valores estão na faixa encontrada no experimento. Isso mostra que esses componentes atuam de forma sinérgica para o aumento do módulo de elasticidade. O maior coeficiente obtido de 3291034, mostra que a incorporação em conjunto do PP, PP-g-AM e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promove de forma substancial o aumento do módulo de elasticidade dos materiais.

### 3.3.2.1.2 Resistência à tração

A resistência à tração dos compósitos poliméricos está intrinsecamente ligada ao grau de adesão entre a carga e a matriz, além de ser dependente da área de contato, ou seja, da dispersão da carga inorgânica na matriz (AKIL et al., 2006; EIRAS; PESSAN, 2009). Os valores obtidos de resistência à tração dos materiais processados são os demonstrados na Tabela 14 e na Figura 22 apresentados a seguir:

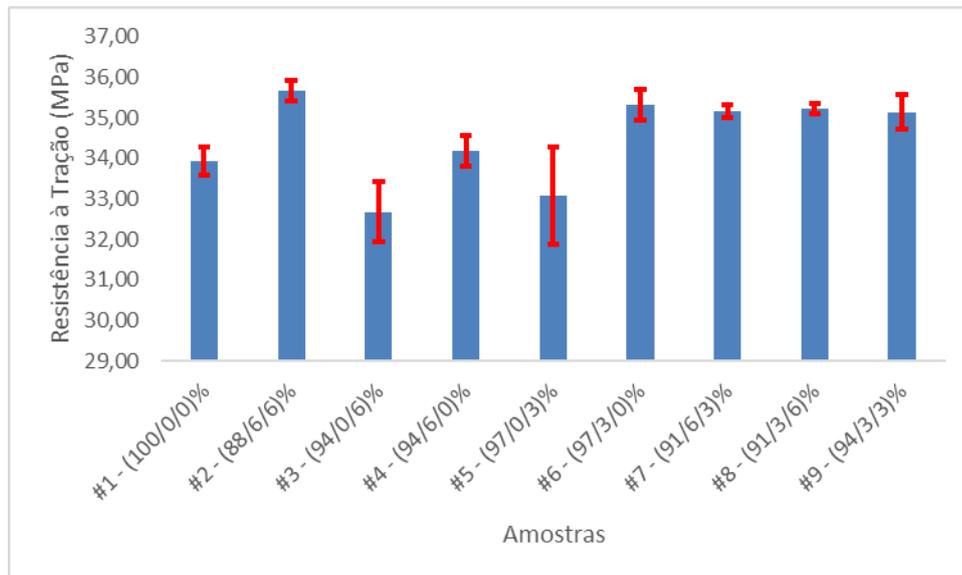
Tabela 14 – Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Código das amostras (PP/PP-g-AM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%))	Resistência à tração (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	33,93	± 0,34	33,58	34,27

#2 - (88/6/6)	35,67	± 0,26	35,41	35,92
#3 - (94/0/6)	32,68	± 0,75	31,93	33,43
#4 - (94/6/0)	34,19	± 0,38	33,81	34,57
#5 - (97/0/3)	33,08	± 1,20	31,88	34,27
#6 - (97/3/0)	35,33	± 0,38	34,95	35,71
#7 - (91/6/3)	35,17	± 0,16	35,01	35,33
#8 - (91/3/6)	35,22	± 0,13	35,10	35,35
#9 - (94/3/3)	35,14	± 0,44	34,71	35,58

Fonte: O autor, 2022.

Figura 22 – Resistência à tração do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor, 2022.

A análise em conjunto da Tabela 14 e da Figura 22 mostra que a incorporação de alumina na concentração de 6% (amostra #3 – (94/0/6)%) promoveu um decréscimo da resistência à tração. Tendência ao decréscimo da resistência à tração foi também observado ao se adicionar 3% (amostra #5 – (97/0/3)%) de alumina ao PP. Resultados similares foram observados em outros trabalhos (AKIL et al., 2006; PEDRAZZOLI et al., 2014b; PLENTZ et al., 2006; SHUAI et al., 2001). Os autores atribuíram a redução da resistência à tração do

polipropileno com a incorporação da alumina, a baixa adesão interfacial que favorece a descolagem das partículas de alumina da matriz.

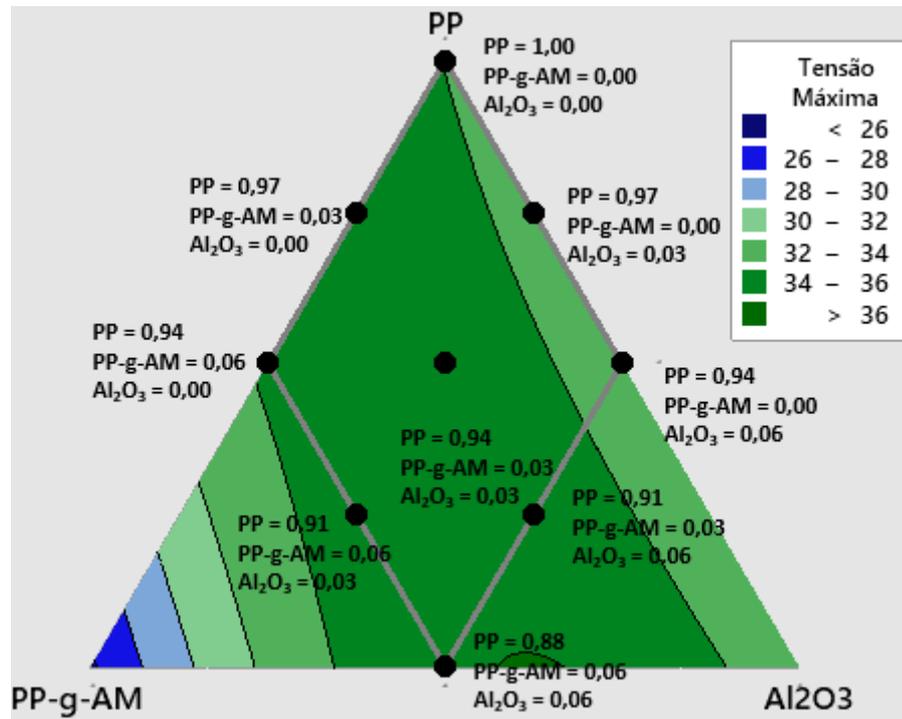
No entanto, a incorporação de PP-g-AM em conjunto com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (amostras #2 – (88/6/6)%, #7 – (91/6/3)%, #8 – (91/3/6)%, #9 – (94/3/3)%) resultaram em aumento da resistência dos materiais. Esse resultado demonstra que o PP-g-AM atua como agente compatibilizante dos compósitos PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  melhorando a adesão interfacial entre a carga e a matriz (PÉREZ et al., 2013) e de acordo com os resultados de módulo de elasticidade dos materiais em estudo, promovendo a dispersão das partículas de alumina.

A adição do compatibilizante no teor de 3% ao polipropileno contribui para o aumento da resistência à tração. Esse resultado deverá ser avaliado com maior profundidade. Uma das hipóteses é que a incorporação do compatibilizante promova o aumento da cristalinidade ou modifique a forma dos cristais do polipropileno.

Considerando o erro envolvido na determinação da resistência à tração, a incorporação do teor de 3 e 6% do compatibilizante à mistura de PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  são suficientes para obter o valor ótimo dessa propriedade. O aumento da resistência à tração da amostra #8 (91/3/6)% foi de cerca de 3,8% em comparação com a do polipropileno.

A superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuado pelo Minitab para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre a resistência à tração do polímero puro e das misturas PP/PP-g-AM/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  é apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Ilustração da superfície de resposta para resistência à tração (Minitab - opção proporção de componentes).



Fonte: O autor, 2022.

Através da superfície de resposta para a resistência à tração é possível observar que valores mais baixos são obtidos quando a alumina é incorporada ao polímero, sem a adição do agente compatibilizante, que é essencial para a obtenção de resistência. A Figura 23 mostra que nas misturas ternárias os valores de resistência à tração são similares. A análise mostrou que os pontos escolhidos para o projeto de misturas se situam dentro da região com valores mais altos de resistência a tração. A adição do compatibilizante até um dado teor ao polipropileno não promove a redução da resistência à tração do polímero. Esse resultado deverá ser avaliado com maior profundidade.

O modelo quadrático foi o que representou melhor a relação entre a resistência à tração e a composição das misturas. O valor do parâmetro  $p$  obtido foi menor que 0,001, o que indica que a relação entre a resposta resistência à tração e as variáveis de entrada, teor de PP, PP-g-AM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é estatisticamente significativa e que esse modelo é um modelo de regressão satisfatório para esse estudo. Os modelos linear e quadrático apresentaram valores de  $p$  menores que 0,05. Já o modelo cúbico apresentou valores superiores a 0,05 e foi descartado da análise. O valor de  $R^2$  para o modelo linear foi igual a 37,64% e para o modelo quadrático foi igual a 77,23%, o que indica que o modelo quadrático é o modelo de regressão mais adequado para a situação. Os valores de VIF obtidos foram maiores que 5, e se situaram abaixo de 42, mostrando

que existe uma correlação muito forte entre as variáveis de entrada. Com base nos coeficientes obtidos, a relação entre a resistência à tração  $\sigma$  e o teor dos componentes da mistura é apresentada na equação 4:

$$\sigma = 33,92[\text{PP}] - 1153,74[\text{PP-g-AM}] + 112,87[\text{Al}_2\text{O}_3] + 1269,89[\text{PP}][\text{PP-g-AM}] - 107,41[\text{PP}][\text{Al}_2\text{O}_3] + 1919,3[\text{PP-g-AM}][\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (4)$$

A análise da equação 4 permite verificar a contribuição da adição conjunta do compatibilizante com a alumina para o aumento da resistência à tração. Esse efeito também foi observado na análise dos dados de módulo de elasticidade em tração.

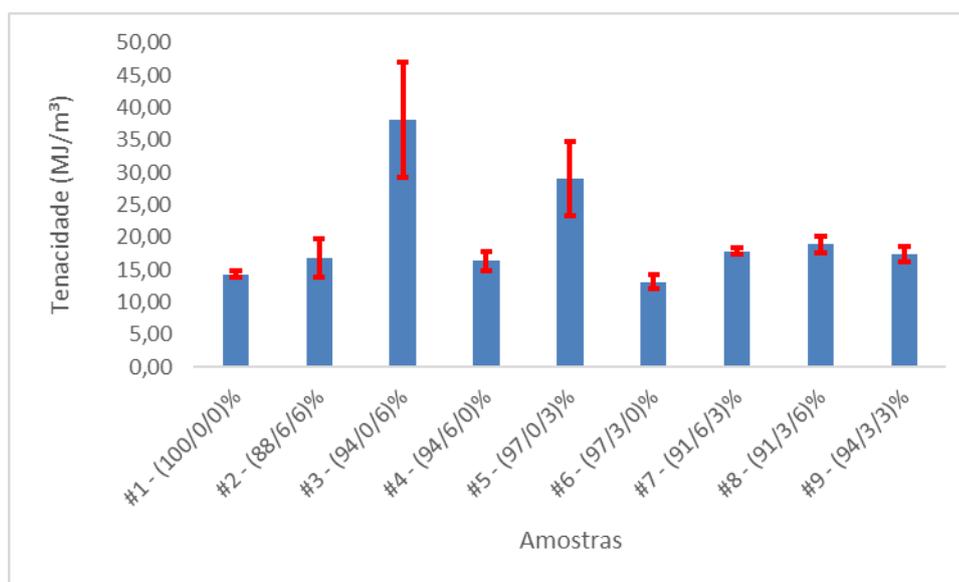
### 3.3.2.1.3 Tenacidade

Os dados da tenacidade do PP e dos compósitos desenvolvidos são apresentados na Tabela 15 e na Figura 24.

Tabela 15 – Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	14,33	± 0,49	13,84	14,82
#2 - (88/6/6)	16,81	± 3,06	13,75	19,86
#3 - (94/0/6)	38,12	± 8,93	29,19	47,05
#4 - (94/6/0)	16,39	± 1,47	14,92	17,86
#5 - (97/0/3)	29,00	± 5,78	23,23	34,78
#6 - (97/3/0)	13,07	± 1,08	11,99	14,15
#7 - (91/6/3)	17,85	± 0,51	17,33	18,36
#8 - (91/3/6)	18,90	± 1,22	17,68	20,12
#9 - (94/3/3)	17,37	± 1,18	16,19	18,56

Fonte: O autor, 2022.

Figura 24 – Tenacidade do PP e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: O autor, 2022.

A análise em conjunto da Tabela 15 e da Figura 24 mostra um valor de desvio padrão relativamente elevado para os experimentos com carga de alumina sem a utilização do compatibilizante (#3 – (94/0/6)% e #5 – (97/0/3)%). O fato de não ter sido usado o compatibilizante nas amostras #3 e #5 pode ter gerado corpos de prova com propriedades não muito similares entre si, ou seja, pouco homogêneos. Nas demais amostras o desvio foi muito baixo, o que demonstra uma homogeneidade dos corpos de prova de cada uma das demais amostras.

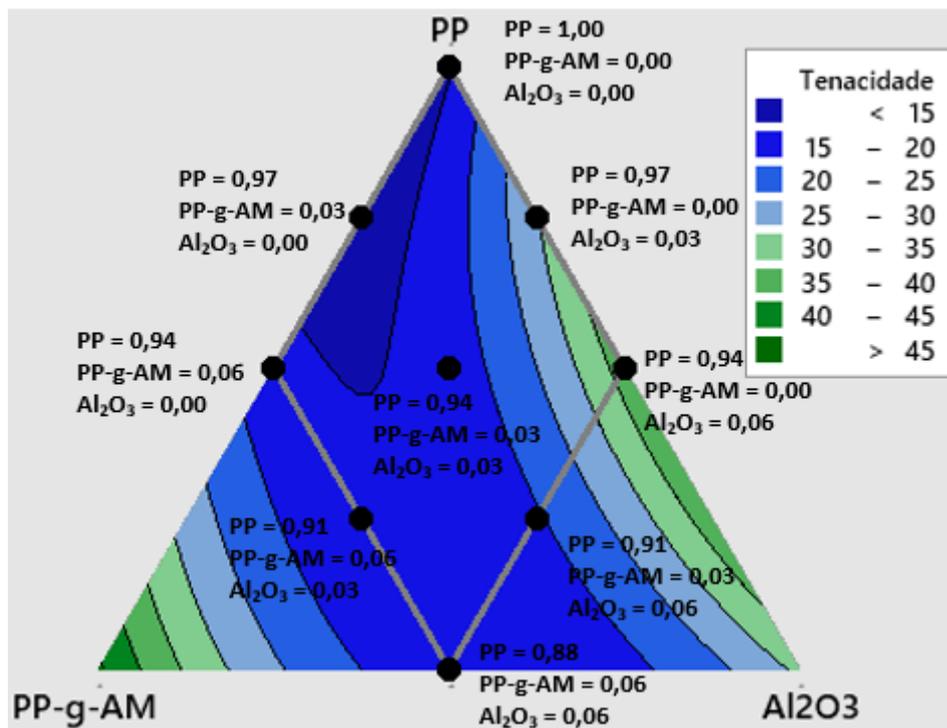
Os resultados obtidos mostram que a incorporação da alumina ao PP e na mistura PP/PP-g-AM promove um aumento da tenacidade. Se a baixa adesão interfacial entre a alumina e o polipropileno fosse levada em consideração, a tenacidade decresceria com o aumento do teor da carga inorgânica, uma vez que a falha poderia ocorrer na interface e causar a ruptura prematura do material. Esse resultado não foi observado nesse trabalho. Uma possível explicação seria que devido as baixas concentrações de alumina utilizadas, os vazios causados durante o processo de descolagem da carga da matriz estivessem situados longe uns dos outros. A presença de vazios altera o estado de tensão dentro do material na vizinhança das partículas, aliviando a tensão e reduzindo a tendência de propagação de trincas. Dessa forma, um mecanismo envolvendo a formação de bandas de cisalhamento ocorreria, levando o material a absorver maior quantidade de energia. De qualquer forma, esse efeito se reduziria com o aumento do teor de alumina, uma vez que a distância interpartículas média diminuiria com o

aumento do teor de alumina (LINS; ROCHA, 2018). Os desvios padrão elevados associados à determinação da tenacidade dificultam a interpretação dos dados.

A amostra #8 (91/3/6)%, selecionada como matriz para o desenvolvimento dos compósitos híbridos, por apresentar rigidez e resistência adequada aos objetivos desse trabalho, apresentou aumento no valor de tenacidade de 32% em relação ao PP.

A superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuado pelo Minitab para avaliar o efeito da variação da composição das misturas na tenacidade do polímero e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apresentada na Figura 25.

Figura 25 – Ilustração da superfície de resposta para tenacidade (Minitab - opção proporção de componentes).



Fonte: O autor, 2022.

É possível observar através da análise da Figura 25 que os melhores valores de tenacidade são encontrados quando há a incorporação de alumina na mistura. Esse resultado está de acordo com os dados apresentados na Figura 24.

Dentre os modelos propostos, o modelo quadrático foi o que representou melhor a relação entre a tenacidade e a composição das misturas. O valor do parâmetro  $p$  obtido foi menor que 0,05, o que indica que a relação entre a resposta tenacidade e as variáveis de entrada, composições de PP, PP-g-AM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é estatisticamente significativa. O valor de R<sup>2</sup> ajustado

encontrado foi de 78,65%. Com base nos valores de entrada, a equação que relaciona a tenacidade (Ten) dos materiais com a sua composição é apresentada abaixo:

$$\text{Ten} = 15,7[\text{PP}] + 5985[\text{PP-g-AM}] - 1624,3[\text{Al}_2\text{O}_3] - 6321[\text{PP}][\text{PP-g-AM}] + 2129,3[\text{PP}][\text{Al}_2\text{O}_3] - 10682,9[\text{PP-g-AM}][\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (5)$$

Analisando a Equação 5, podemos observar que o compatibilizante e a alumina em conjunto influenciam de forma mais significativa no resultado da tenacidade.

### 3.3.3 Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos desenvolvidos

Como mencionado anteriormente, a amostra #8 (91/3/6)% foi escolhida como matriz no desenvolvimento dos compósitos híbridos com fibra de carbono. O módulo de elasticidade em tração dessa amostra foi o mais elevado. Apesar dos valores de resistência à tração dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ficarem muito próximos entre si, o que corroborou para a escolha dessa amostra #8, foi o fato dela apresentar valor de resistência mais alto do que o do polipropileno e ser formulada com um teor mais baixo do compatibilizante, que é um produto caro. No que diz respeito a tenacidade, a amostra #8, formulada com teor mais baixo do compatibilizante (3%) apresentou valores mais elevados do que o PP 100%.

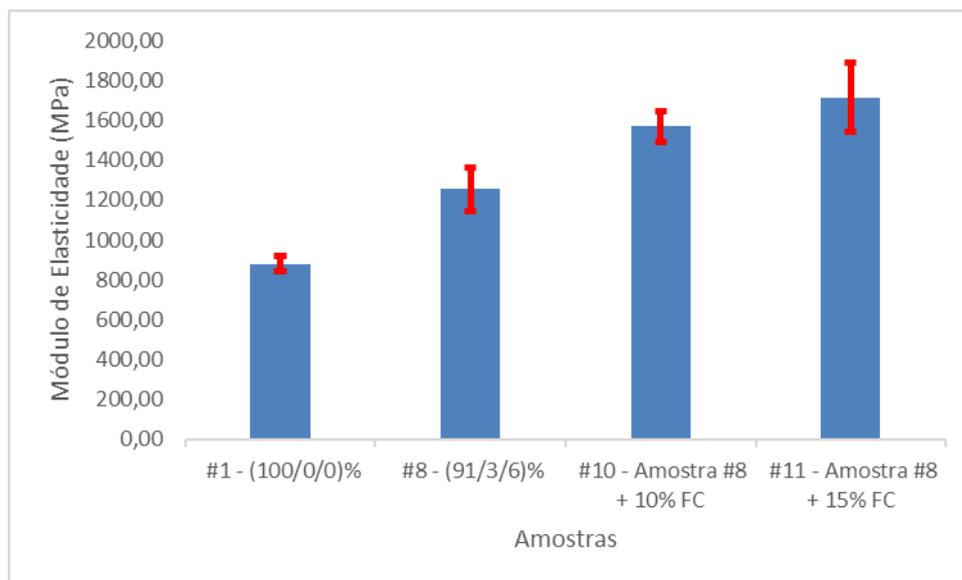
Após a escolha de formulação do compósito de polipropileno reforçado com nanopartículas de alumina, a ser utilizado como matriz no desenvolvimento do compósito híbrido - amostra #8 (91/3/6)% - a fibra de carbono foi incorporada ao sistema nas concentrações de 10 e 15%. O índice de fluidez dos compósitos híbridos foi igual a 2,57 e 2,52 g/10 min, respectivamente. Essa redução do índice de fluidez era esperada, uma vez que incorporação de um dado teor de cargas rígidas em matrizes poliméricas promove o aumento da viscosidade e conseqüentemente, a redução do índice de fluidez uma vez que essas partículas e fibras restringem a movimentação das cadeias poliméricas e enrijecem o material (ALVES et al., 2018).

A incorporação de 10 e 15% de fibra de carbono à amostra #8 (91/3/6)%, promoveu um aumento substancial do módulo de elasticidade em tração, conforme apresentado na Tabela 16 e na Figura 26 apresentadas a seguir.

Tabela 16 – Módulo de elasticidade do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Módulo de elasticidade (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	881,38	± 38,84	842,54	920,22
#8 - (91/3/6)	1254,39	± 109,09	1145,30	1363,48
#10 - Amostra #8 + 10%FC	1570,07	± 76,59	1493,48	1646,66
#11 - Amostra #8 + 15%FC	1715,73	± 172,96	1542,77	1888,69

Fonte: O autor, 2022.

Figura 26 – Módulo de elasticidade do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.

Fonte: O autor, 2022.

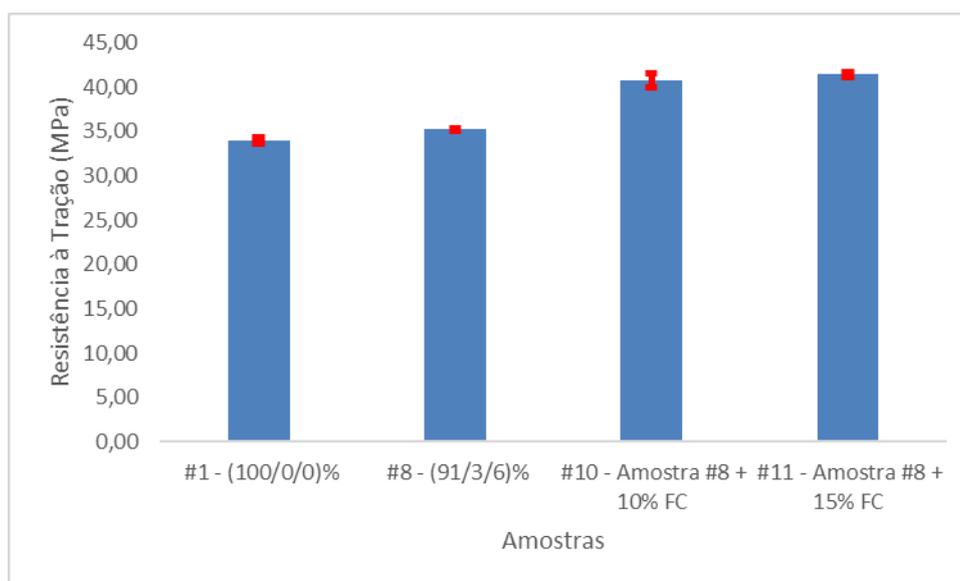
A incorporação do elemento de reforço (fibra de carbono) a amostra #8 (91/3/6)% em teor de 10% e de 15% proporcionou um aumento do módulo de elasticidade em tração, de cerca de 25% e de 37%, respectivamente, em relação ao da amostra #8 (91/3/6)%. Em relação ao polipropileno, o aumento foi de 78% e 95%. O aumento do módulo se deve a maior rigidez da fibra de carbono.

No que diz respeito a resistência à tração, o reforço de 10 e 15% de fibra de carbono incorporado à amostra #8, proporcionou um expressivo aumento dessa propriedade, conforme apresentado na Tabela 17 e Figura 27 a seguir.

Tabela 17 – Resistência à Tração do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Resistência à Tração (MPa)	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	33,93	± 0,34	33,59	34,27
#8 - (91/3/6)	35,22	± 0,13	35,09	35,35
#10 - Amostra #8 + 10%FC	40,75	± 0,73	40,02	41,48
#11 - Amostra #8 + 15%FC	41,41	± 0,27	41,14	41,68

Fonte: O autor, 2022.

Figura 27 – Resistência à Tração do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.

Fonte: O autor, 2022.

A incorporação do elemento de reforço (fibra de carbono) nos teores de 10% e 15% à amostra #8 (91/3/6)% proporcionou um aumento na resistência à tração de cerca de 16% e de 17%, respectivamente em relação a amostra #8. Em relação ao PP, o aumento da resistência à tração foi de 20% ao se adicionar 10% de FC e de 22% ao se adicionar 15% de FC à amostra #8. O aumento da resistência à tração pode estar relacionado a uma transferência de tensão, entre reforço e matriz polimérica, mais eficiente, causada pela adição de fibras de carbono (LINS, 2017).

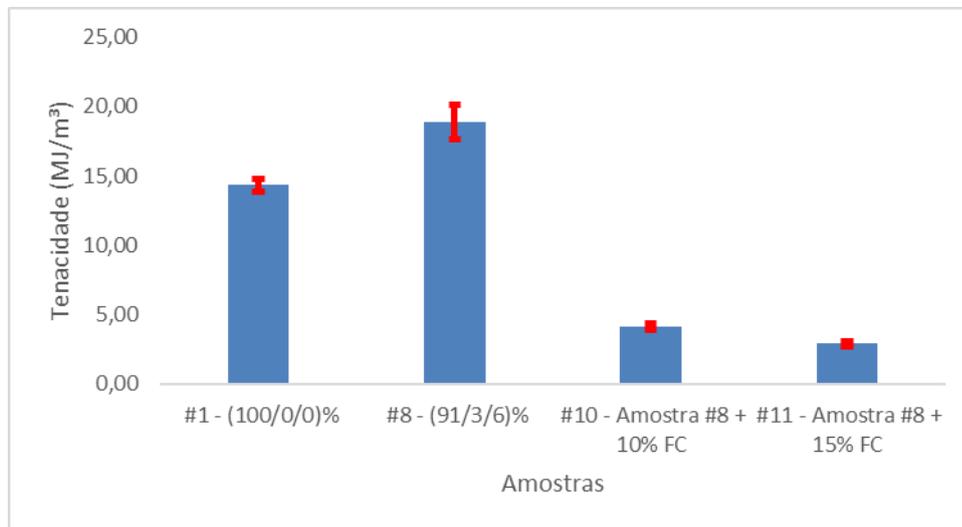
Por fim, a tenacidade dos compósitos híbridos em comparação com a da amostra #8 (91/3/6)%, apresentou uma expressiva redução conforme demonstrado na Tabela 18 e Figura 28 apresentadas a seguir.

Tabela 18 – Tenacidade do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )	Desvio-Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo
#1 - (100/0/0)	14,33	± 0,49	13,84	14,82
#8 - (91/3/6)	18,90	± 1,22	17,68	20,12
#10 - Amostra #8 + 10%FC	4,14	± 0,26	3,88	4,40
#11 - Amostra #8 + 15%FC	2,89	± 0,21	2,68	3,10

Fonte: O autor, 2022.

Figura 28 – Tenacidade do PP, do compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos compósitos híbridos.



Fonte: O autor, 2022.

A redução da tenacidade dos compósitos híbridos com a incorporação de teor de 10% e de 15% de fibra de carbono, em relação a apresentada pela amostra #8 (91/3/6)%, foi de 78% e de 85%, respectivamente. Em relação ao polipropileno, a redução foi de 71% e de 80%, respectivamente. Essa perda de tenacidade pode estar associada ao aumento da rigidez promovido pela adição de fibras de carbono resultando em um material mais rígido. Diante

disso, a incorporação de um teor mais baixo de fibra de carbono à matriz pode ser uma solução para não haver um decréscimo tão significativo da tenacidade.

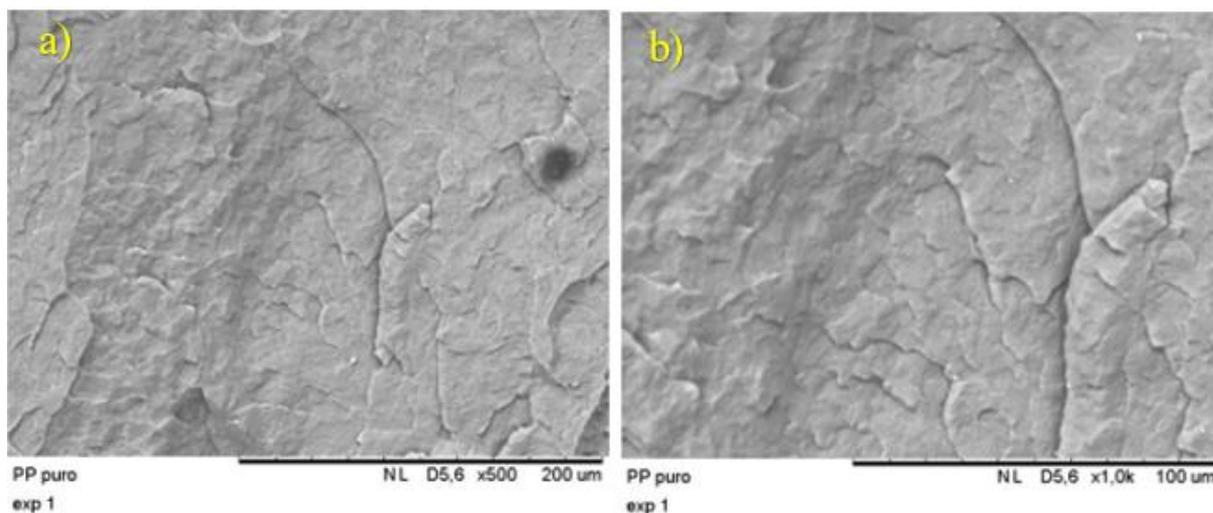
Em estudo publicado na literatura, Junaedi et al. (2020b) verificaram que a tenacidade do polipropileno diminui com a incorporação de fibras de carbono curtas ao polímero. Os autores concluíram que uma diminuição na deformação na ruptura é uma das principais desvantagens em compósitos termoplásticos reforçados com fibras de carbono curtas. Outros trabalhos também demonstraram esse resultado, (DODDALLI RUDRAPPA; YELLAMPALLI SRINIVASACHAR, 2020), uma vez que a incorporação de qualquer porcentagem de fibra ao polipropileno acarretou na diminuição da resistência a fratura, ocasionando a falha precoce do compósito.

### 3.3.4 Análise morfológica do PP e das misturas PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Micrografias do PP e dos compósitos (PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas de forma a investigar a dispersão e a distribuição da alumina nos compósitos desenvolvidos. A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para visualizar de forma mais efetiva as partículas de alumina nos compósitos.

A Figura 29 apresenta a micrografia do polipropileno com ampliações de 500 e 1000x. É possível observar que a superfície fraturada é quase lisa (PERUMAL RAMASAMY; YANG; RAFAILOVICH, 2014; SILVA, 2018).

Figura 29 – Micrografias do polipropileno.

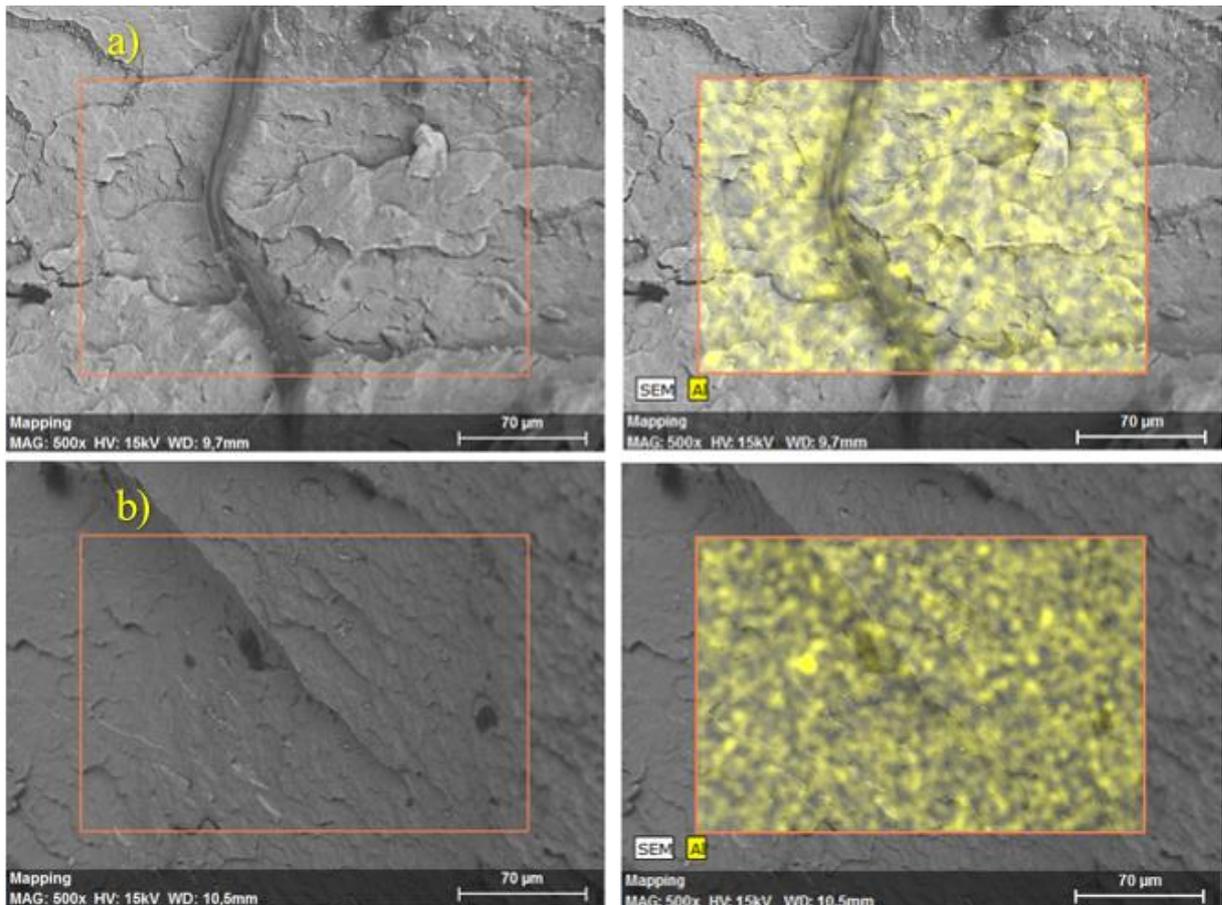


Legenda: (a) Polipropileno com ampliação de 500x; (b) Polipropileno com ampliação de 1000x.

Fonte: O autor, 2022.

Nas Figuras 30 e 31 são apresentadas as micrografias/EDS, com ampliação de 500x, dos compósitos de polipropileno carregados com alumina sem/com agente compatibilizante (PP-g-AM) formulados com os mesmos teores de carga. Através da análise das micrografias é possível notar que houve uma boa dispersão e distribuição da carga de alumina na matriz de polipropileno, apesar de existir algumas regiões nas quais grãos maiores de alumina (pontos com um amarelo mais intenso) são evidenciados, ou seja, indicando que houve certa aglomeração da carga de alumina; esta aglomeração encontrada, segundo artigo publicado na literatura (RASANA; JAYANARAYANAN, 2018) é resultante, possivelmente, da força de atração de Van der Waals existente entre as partículas de alumina. É possível notar também, que com a adição do compatibilizante, a superfície da amostra aparenta estar mais lisa do que sem o compatibilizante.

Figura 30 – Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carregados com 3% de alumina.



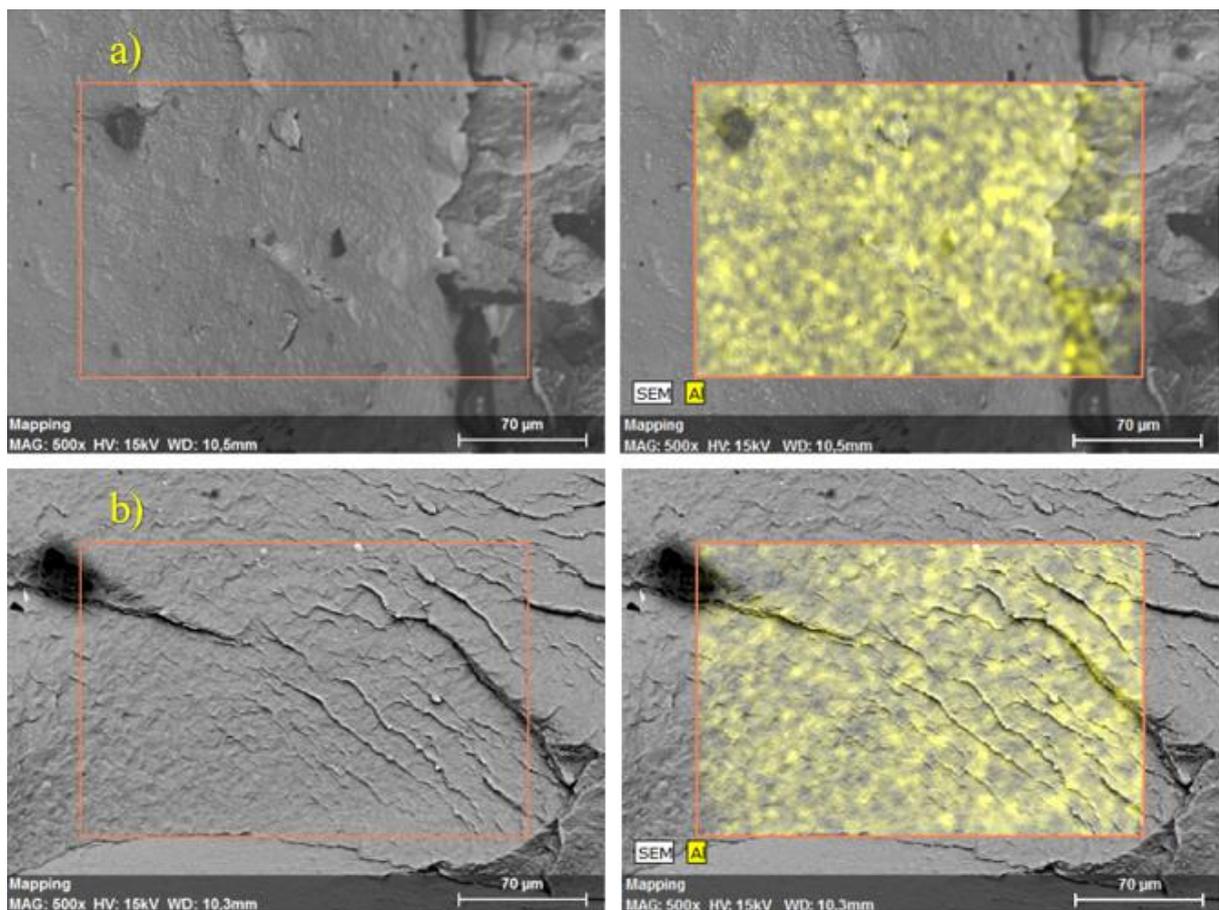
Legenda: (a) 97% PP / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (b) 94% PP / 3% PP-g-AM / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x.

Fonte: O autor, 2022.

As micrografias obtidas e apresentadas na Figura 30 corroboram os resultados do ensaio de tração dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (#5 – (97/0/3)%), módulo igual a 829,75 MPa e resistência à tração de 33,08 MPa, que com a incorporação de polipropileno graftizado com anidrido maleico, (PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (#9 – (94/3/3)% apresentaram valores superiores do módulo de elasticidade e de resistência à tração, respectivamente iguais a 1025,41 MPa e de 35,14 MPa. Esse resultado decorre do aumento da área da superfície de contato entre a alumina e o polímero, causada pela menor aglomeração da alumina e da melhor adesão interfacial.

As micrografias apresentadas na Figura 31, relativas ao compósito PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra #3 – (94/0/6)% ) e ao compósito #2 – (88/6/6)%, mostram que a alumina se torna melhor distribuída e dispersa na matriz com a incorporação do compatibilizante. Esse resultado está de acordo com o aumento de módulo de elasticidade, que aumentou de 866,65 MPa para 961,46 MPa e da resistência à tração, que aumentou de 32,68 MPa para 35,67 MPa.

Figura 31 – Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carregados com 6% de alumina.

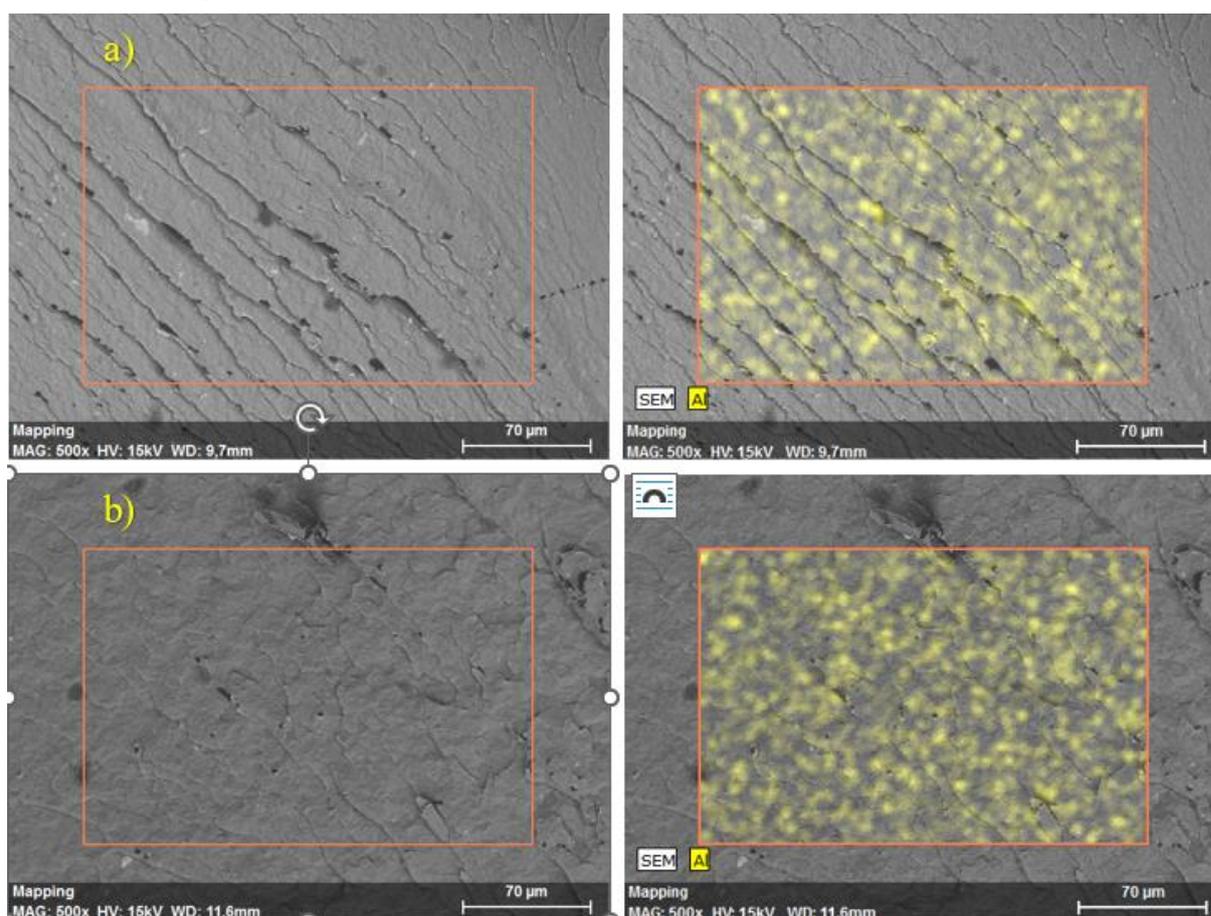


Legenda: (a) 94% PP / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (b) 88% PP / 6% PP-g-AM / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x.

Fonte: O autor, 2022.

A Figura 32 apresenta as micrografias/EDS dos compósitos de polipropileno carregados com alumina e agente compatibilizante (PP-g-AM), formulados com diferentes teores de carga, respectivamente, amostra #7, (PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (91/6/3)% e amostra #8 (PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (91/3/6)%.

Figura 32 – Micrografias / EDS dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carregados com diferentes teores de carga.



Legenda: (a) 91% PP / 6% PP-g-AM / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (b) 91% PP / 3% PP-g-AM / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x.

Fonte: O autor, 2022.

Pelas micrografias da Figura 32 é possível observar em ambas as amostras a alumina está bem distribuída e bem dispersa, embora aparentemente a amostra #8 (91/3/6)% apresente alumina com menores tamanhos de partícula. Esse resultado indica que teor de 3% de PP-g-AM foi suficiente para promover as melhores propriedades mecânicas, apresentadas pela amostra #8 (91/3/6)%.

Em trabalhos anteriores (ZHAO; LI, 2005), nos quais nanopartículas de alumina foram utilizadas como carga em polipropileno, os autores observaram ao analisar a morfologia dos

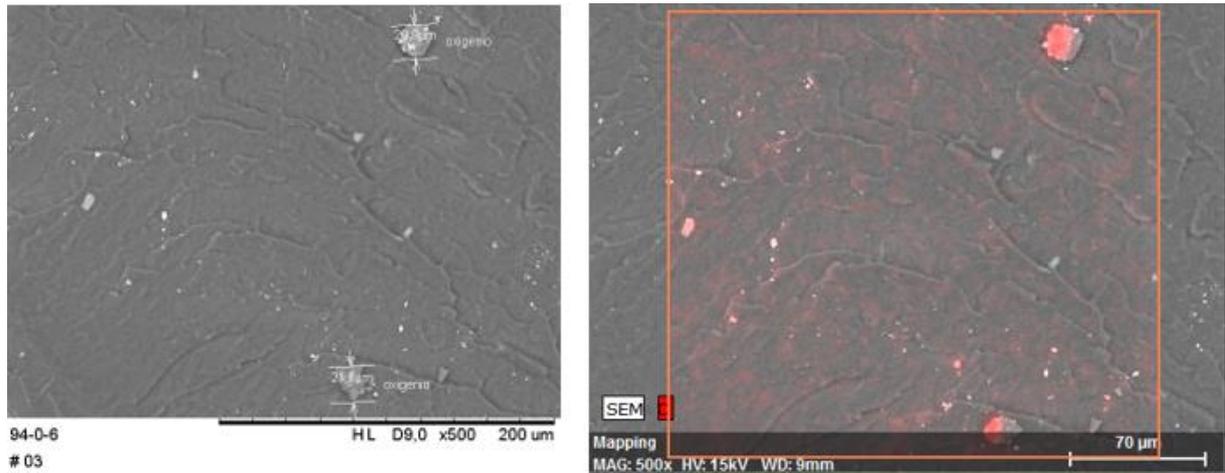
compósitos obtidos, que a alumina se dispersava na matriz em concentrações de até 1,5% m/m de alumina. Já para compósitos formulados com 5,0% m/m de alumina, os autores observaram que, o surgimento de alguns aglomerados visíveis evidenciando que não se obteve uma boa dispersão da carga na matriz, embora a distribuição global de alumina fosse uniforme.

Em outro trabalho (PEDRAZZOLI et al., 2014a), os pesquisadores observaram que as nanopartículas de alumina foram primorosamente dispersas até 10% m/m, inclusive quando não foram modificadas na superfície após processamento em extrusora dupla rosca. O estudo desse grupo mostrou que as nanopartículas estavam bem dispersas, apesar de apresentar alguns aglomerados em suas micrografias. No presente trabalho, pela análise das micrografias é possível visualizar uma boa dispersão e distribuição das cargas de alumina.

Em outro estudo (PEDRAZZOLI; PEGORETTI, 2014) os autores consideraram que as partículas de alumina estavam finamente divididas e uniformemente dispersas, apesar das micrografias apresentarem alguns aglomerados visíveis. Outro grupo de estudos (ORELLANA; LISPERGUER; NUÑEZ, 2014) observou que a incorporação de alumina na matriz polimérica resultou na formação de aglomerados. As nanopartículas não eram homogêneas em forma ou tamanho e se aglomeraram. Alguns autores (AGRAWAL; SATAPATHY, 2014; STRELLER et al., 2008) relataram a obtenção de dispersão de alumina quase homogênea e não observaram aglomeração das partículas em seus trabalhos com compósitos de alumina e polipropileno processando através de um haake (Agrawal/Satapathy) e extrusora (Streller).

No presente trabalho foi possível observar a presença de aglomerados maiores, que são destacados na Figura 33. Esses aglomerados foram identificados quimicamente como partículas de oxigênio (constituente da alumina –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com tamanho aproximado de 21 micrometros.

Figura 33 – Micrografias/EDS da mistura #3 com resquícios de oxigênio.

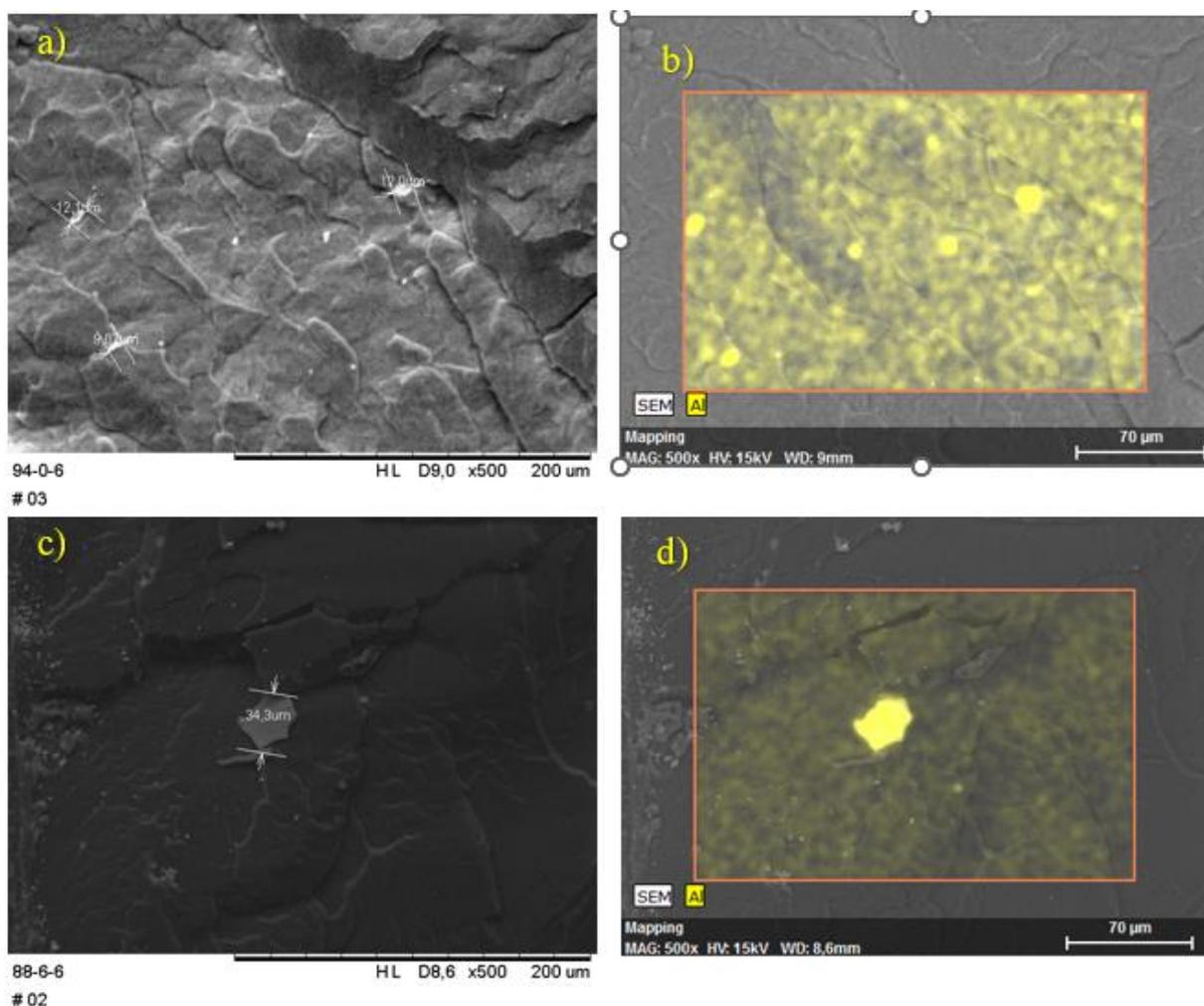


Legenda: 94% PP / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x.

Fonte: O autor, 2022.

A presença de grandes aglomerados isolados, entretanto, foi detectada em algumas amostras, principalmente, nas que apresentavam um teor mais elevado de alumina (6%). Esses aglomerados e seus respectivos tamanhos na ordem de 12 a 35 micrômetros são apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Micrografias/EDS de aglomerados de alumina.



Legenda: (a) 94% PP / 0% PP-g-AM / 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com ampliação de 500x; (b) EDS 94% PP / 0% PP-g-AM / 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com ampliação de 500x; (c) 88% PP / 6% PP-g-AM / 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com ampliação de 500x; (d) EDS 88% PP / 6% PP-g-AM / 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com ampliação de 500x.

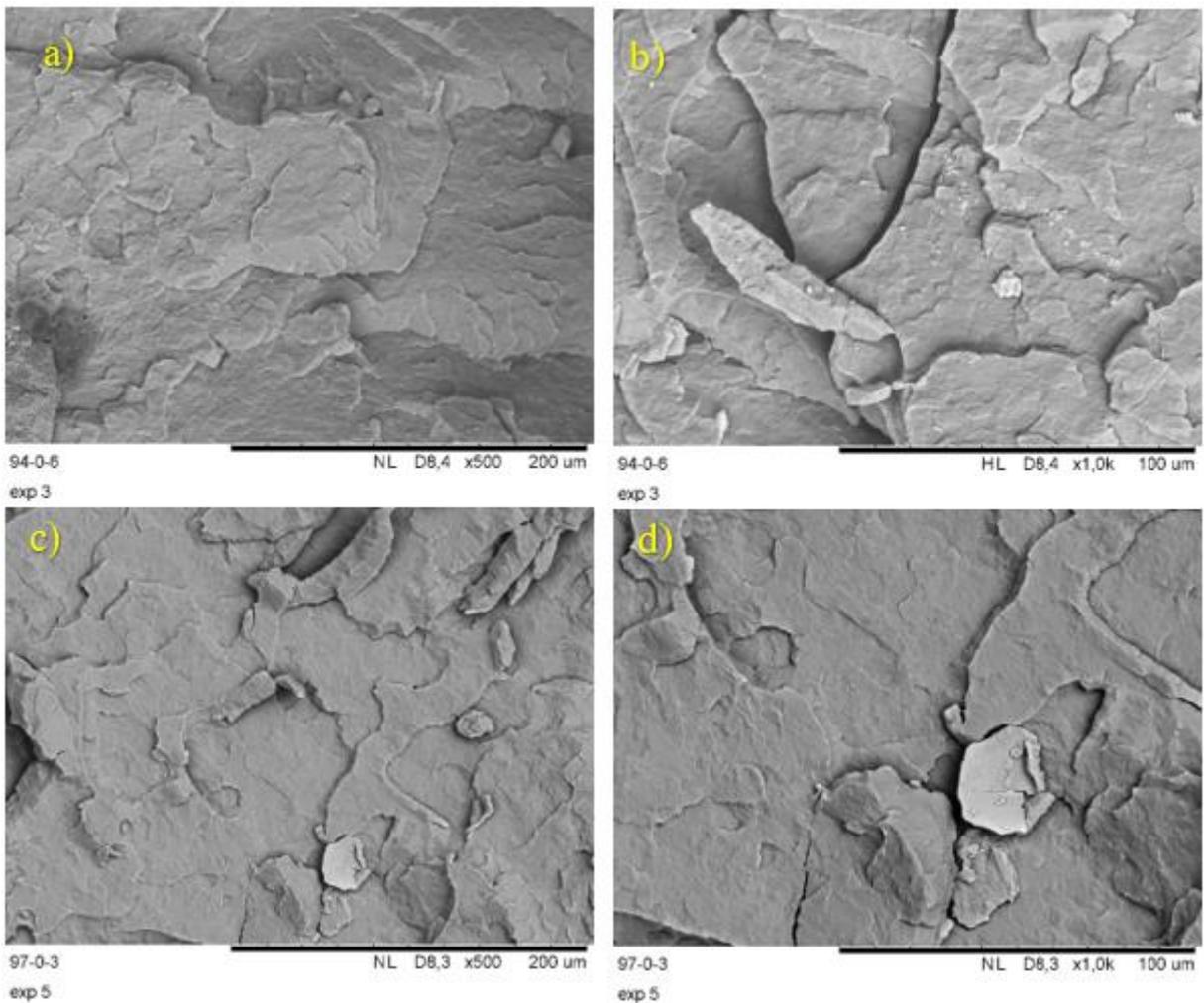
Fonte: O autor, 2022.

Esses aglomerados apresentados na Figura 34 reduzem de forma significativa a área de contato ente o polipropileno e as partículas de alumina. Essas micrografias corroboram que na amostra #3 (94/0/6)% em comparação com a amostra #2 (88/6/6)%, há uma presença maior de aglomerados pela ausência de compatibilizante. Essas aglomerações são responsáveis pelo menor valor de resistência a tração e o segundo menor módulo de elasticidade apresentados pela amostra #3.

Na Figura 35 é possível observar uma boa distinção entre a carga e a matriz polimérica devido à utilização da prata que melhorou a visualização das micrografias. A remoção de partículas de alumina durante a fratura indica que a interação entre a alumina e o polipropileno

é fraca, devido à baixa afinidade do polipropileno com a carga de alumina, e as grandes diferenças de energia na superfície (SHUAI et al., 2001). Foi possível observar também, que houve um descolamento entre algumas partículas de alumina e a matriz, deixando claro que houve uma fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz. Alguns aglomerados são visíveis nas amostras sem agente de acoplamento. Em seus estudos (SILVA et al., 2012), também observaram que não houve adesão interfacial entre a matriz polimérica e as micropartículas de alumina sem a utilização de compatibilizante.

Figura 35 – Micrografias dos compósitos de PP carregados com alumina sem agente compatibilizante.

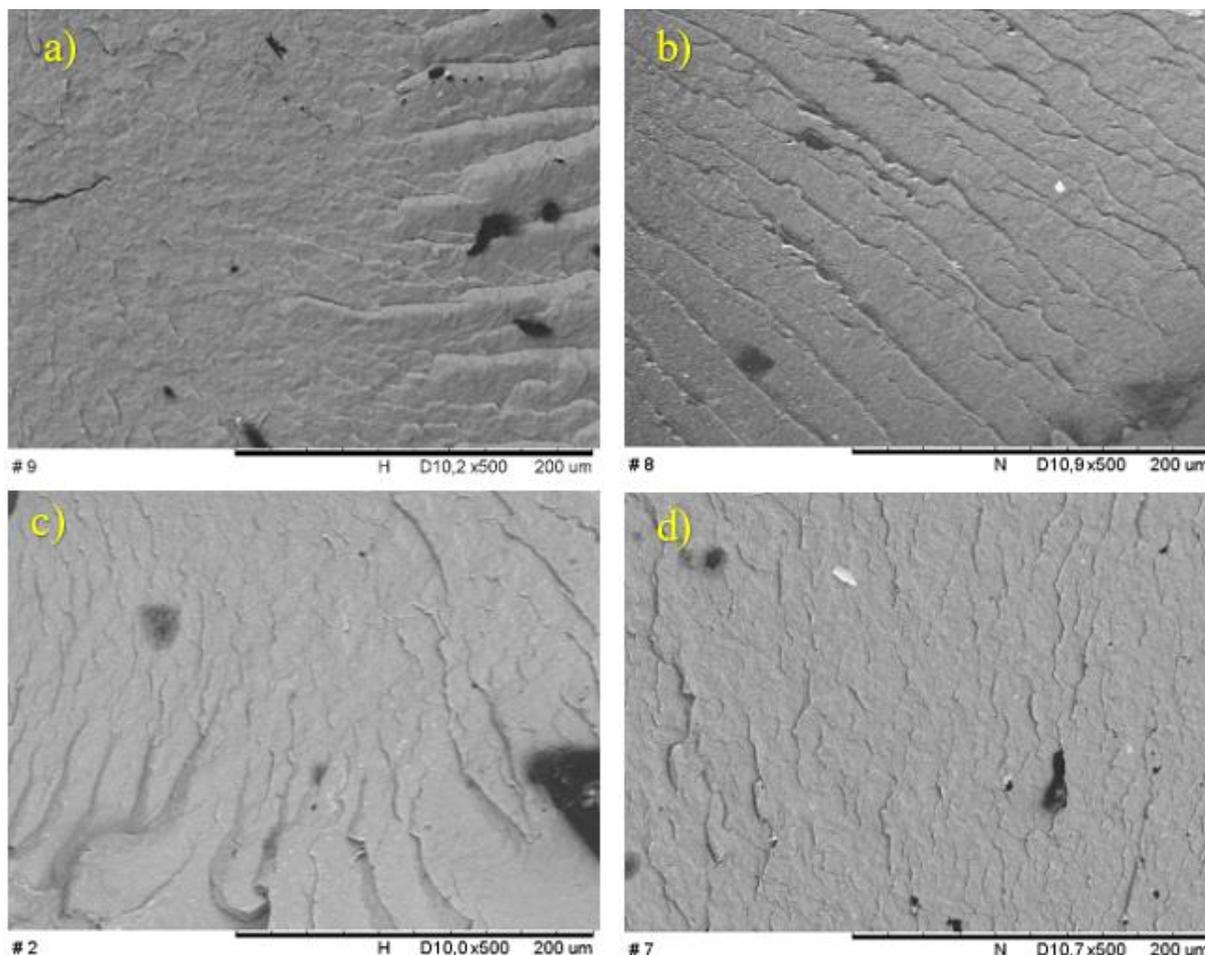


Legenda: (a) 94% PP / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (b) 94% PP / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 1000x; (c) 97% PP / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (d) 97% PP / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 1000x.

Fonte: O autor, 2022.

Ao analisar as micrografias apresentadas na Figura 36, é possível observar que apesar de existirem alguns aglomerados, houve uma melhora na distribuição global da carga de alumina com o uso do agente de acoplamento PP-g-AM. É possível notar também que, as partículas de alumina são menos distinguíveis do que aquelas observadas nos compósitos sem o agente de acoplamento e que houve uma diminuição da quantidade de vazios, pois houve uma menor remoção de partículas de alumina, o que indica que o PP-g-AM atuou como um agente compatibilizante eficiente e promoveu uma melhor adesão entre a carga e a matriz, e isso também foi relatado em outros estudos (PÉREZ et al., 2013). Essa melhor adesão promoveu melhores propriedades mecânicas nos compósitos #7 (91/6/3)%, #8 (91/3/6)% e #9 (94/3/3)% que apresentaram os módulos de elasticidade mais altos, respectivamente, 982,99 MPa, 1254,39 MPa e 1025,51 MPa.

Figura 36 – Micrografias dos compósitos de polipropileno e alumina com agente de acoplamento PP-g-AM.



Legenda: (a) 94% PP / 3% PP-g-AM / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (b) 91% PP / 3% PP-g-AM / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (c) 88% PP / 6% PP-g-AM / 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x; (d) 91% PP / 6% PP-g-AM / 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliação de 500x.

Fonte: O autor, 2022.

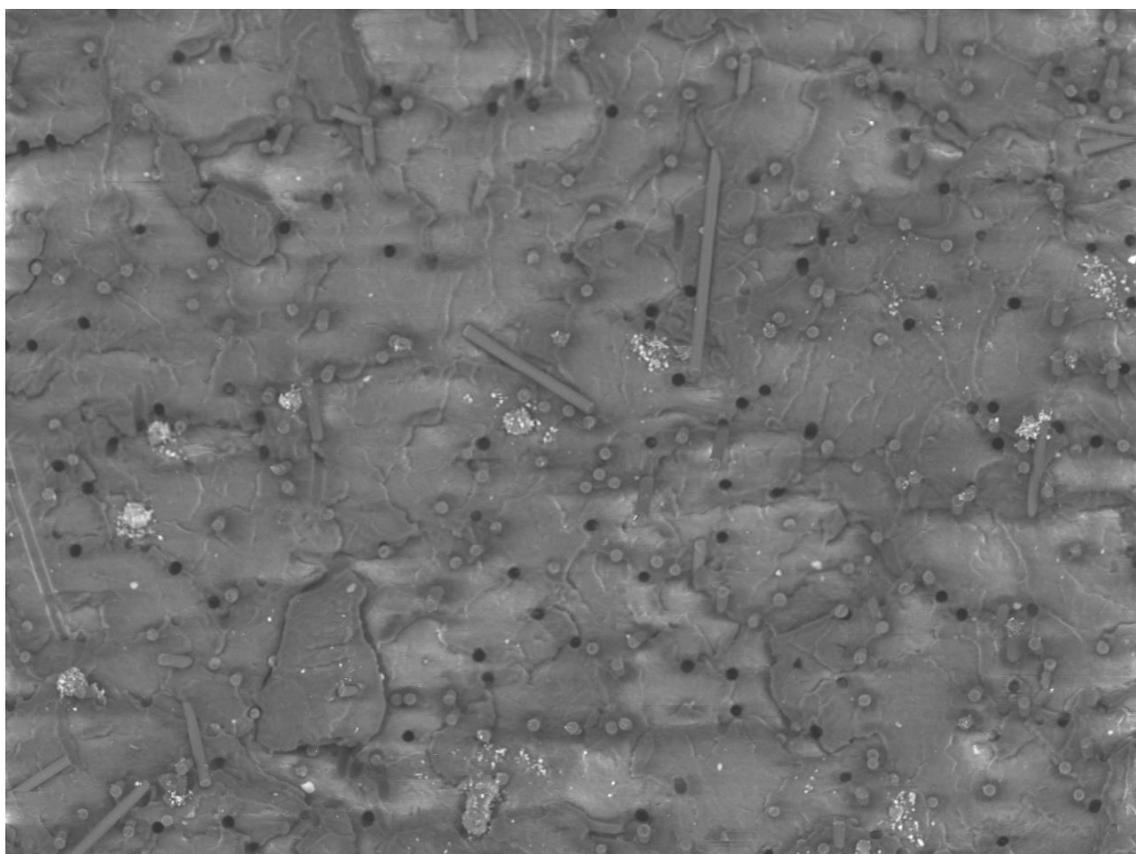
Existem alguns trabalhos que relatam que a adição de PP-g-AM melhora a dispersão da carga na matriz de PP (PÉREZ et al., 2013; STRELLER et al., 2008). Estudos envolvendo o desenvolvimento de compósitos de polietileno de alta densidade carregados com alumina (ZHANG et al., 2011), mostraram que a adição de compatibilizante exerce uma influência positiva na interação da carga com a matriz. Esse resultado foi atribuído ao fato de que o polietileno grafitezado com anidrido maleico aumenta a interação interfacial entre a carga e o polímero, principalmente através de interações polares, como as ligações de hidrogênio entre os grupos polares do compatibilizante com os grupos hidroxila da superfície das cargas de alumina. Em outro estudo, Perez e seus colegas (PÉREZ et al., 2013) observaram que os aglomerados nos compósitos processados com PP-g-AM foram significativamente menores e

que as partículas de alumina foram menos distinguíveis do que aquelas observadas nos compósitos processados sem o compatibilizante, da mesma forma que aconteceu no presente trabalho.

### 3.3.5 Análise morfológica dos compósitos híbridos PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fibra de Carbono

Nas Figura 37 e 38 são apresentadas as micrografias dos compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono e alumina.

Figura 37 – Micrografia do compósito híbrido com 10% FC.



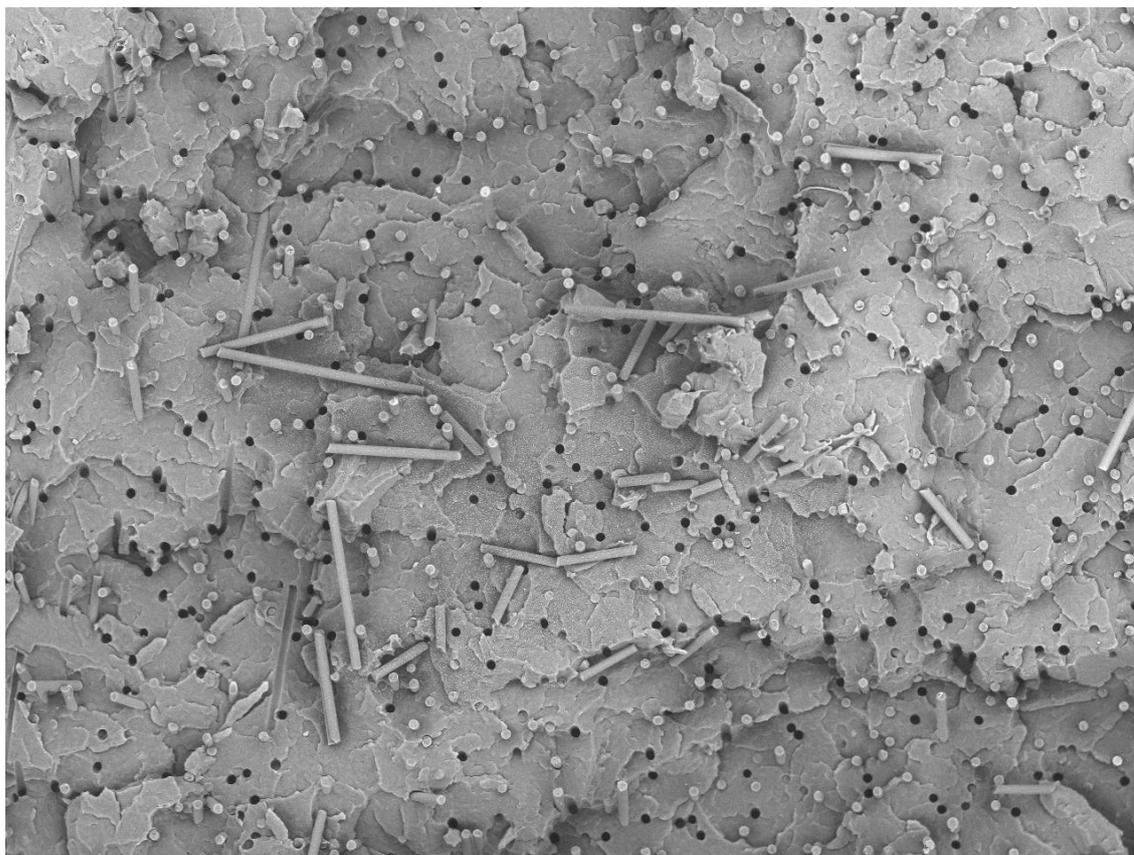
M8 + 10FC

H D9,4 x250 300 um

# 10

Fonte: O autor, 2022.

Figura 38 – Micrografia do compósito híbrido com 15% FC.



M8 + 15FC  
# 11

NL D7,6 x200 500 um

Fonte: O autor, 2022.

Através da análise das micrografias, é possível notar a presença de vários vazios (buracos) devido à remoção de fibras de carbono durante a fratura. É observado também que as fibras de carbono apresentam aspecto liso e limpo, e estão tombadas nas imagens, o que evidencia a fraca adesão interfacial entre as fibras de carbono e a matriz de polipropileno (PEDRAZZOLI; PEGORETTI, 2014; XIE; ZHANG; XIE, 2005; ZEBARJAD et al., 2003). Essa fraca adesão entre o PP e a FC pode explicar os baixos valores de tenacidade obtidos nos compósitos híbridos, cuja comparação com a amostra #8 (91/3/6)%, mostra que houve redução significativa da tenacidade de  $18,90 \text{ MJ/m}^3$  para  $4,14 \text{ MJ/m}^3$  apresentada pelo compósito reforçado com 10% de FC e  $2,89 \text{ MJ/m}^3$  para o compósito reforçado com 15% FC. Essa fraca adesão interfacial, entretanto, não impediu que houvesse um aumento da resistência à tração de aproximadamente 35 MPa para 41 MPa, quando a fibra de carbono foi adicionada em ambos os teores, 10 e 15% à amostra #8. Um tratamento superficial da alumina pode ser feito de forma a promover uma melhor interação com a fibra de carbono, e também minimizar a formação de

aglomerados, uma vez que partículas maiores geralmente provocam uma redução da tenacidade (LINS, 2017; SAHEBIAN et al., 2007). Outras hipóteses para solucionar esse problema envolvem a incorporação de teor mais baixo de fibra de carbono à matriz ou a utilização como matriz das amostras PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> #3 – (94/0/6)% e #5 – (97/0/3)% que apresentaram os maiores valores de tenacidade, 38,12 MJ/m<sup>3</sup> e 29 MJ/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Doddalli Rudrappa e Yellampalli Srinivasachar (2020) observaram através da microscopia eletrônica de varredura que os compósitos de polipropileno com fibra de carbono falharam principalmente por quebra da matriz, descolamento na interface entre a fibra e matriz, arrancamento das fibras e fratura das fibras.

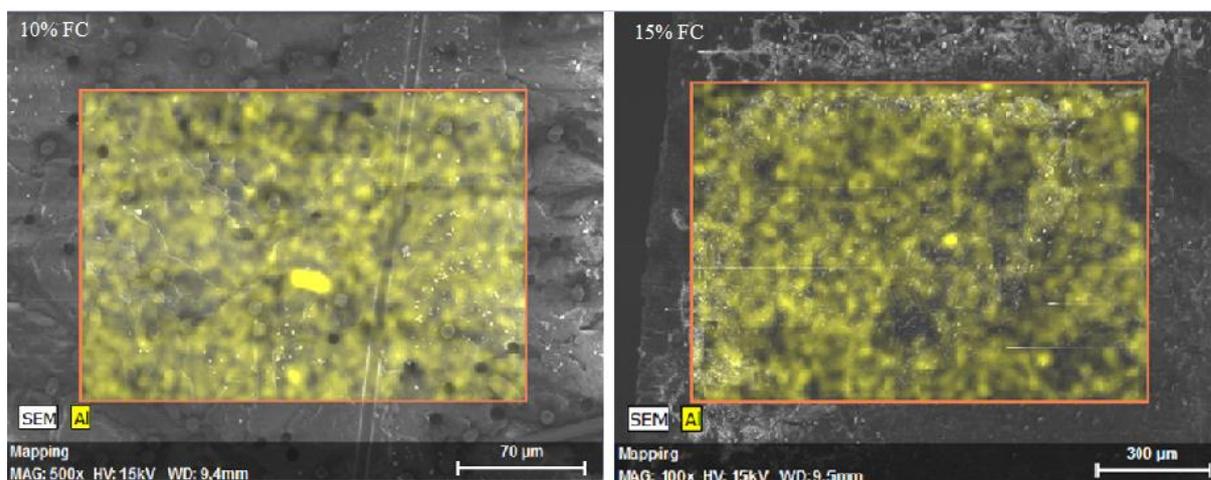
Em outra pesquisa (KARSLI; AYTAC, 2011), foi observado através de micrografias que, houve uma melhora na adesão interfacial entre as fibras de carbono e o polipropileno, modificando a matriz com a adição do PP-g-AM. Nesse estudo, os compósitos com o compatibilizante variaram de 0 a 5% m/m da mistura. Esta melhoria da adesão interfacial foi constatada pelo maior número de fibras de carbono fraturadas, pela menor quantidade de fibras de carbono arrancadas e pela diminuição dos buracos.

Em diversos trabalhos, os autores relataram que o uso de PP-g-AM como agente de acoplamento em compósitos de polipropileno carregados com fibra melhorou a adesão interfacial (HASSAN; RAHMAN; YAHYA, 2011; KARSLI; AYTAC, 2011; KOSENTINI KALLEL et al., 2018; LIN et al., 2015; PEDRAZZOLI; PEGORETTI, 2014; ROUX; DENAULT; CHAMPAGNE, 2000).

Jang et al. (2020) observaram em seu estudo com compósitos de polipropileno reforçados com fibra de carbono e utilizando o PP-g-AM como compatibilizante, que na amostra sem compatibilizante, a fibra de carbono projetada da superfície de fratura possui um aspecto liso e não aparenta estar acoplada na matriz do polipropileno. Por outro lado, nas superfícies de fratura dos corpos de prova contendo 5, 10 e 15% em peso de PP-g-AM, pode-se observar que a fibra de carbono está embutida/acoplada na matriz polimérica. Esses resultados indicam que o PP-g-AM atuou como um modificador de interface entre a fibra de carbono e a matriz polimérica, aumentando assim a ligação interfacial entre a fibra de carbono e o polipropileno.

A Figura 39 apresenta as micrografias de EDS dos compósitos híbridos 91% PP/ 3% PP-g-AM/ 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforçados com 10 e 15% FC. Nestas micrografias os pontos amarelos representam as partículas de alumina. Através da análise da Figura 39 é possível observar que a alumina se encontra bem dispersa e distribuída nos compósitos híbridos desenvolvidos.

Figura 39 – EDS dos compósitos híbridos.

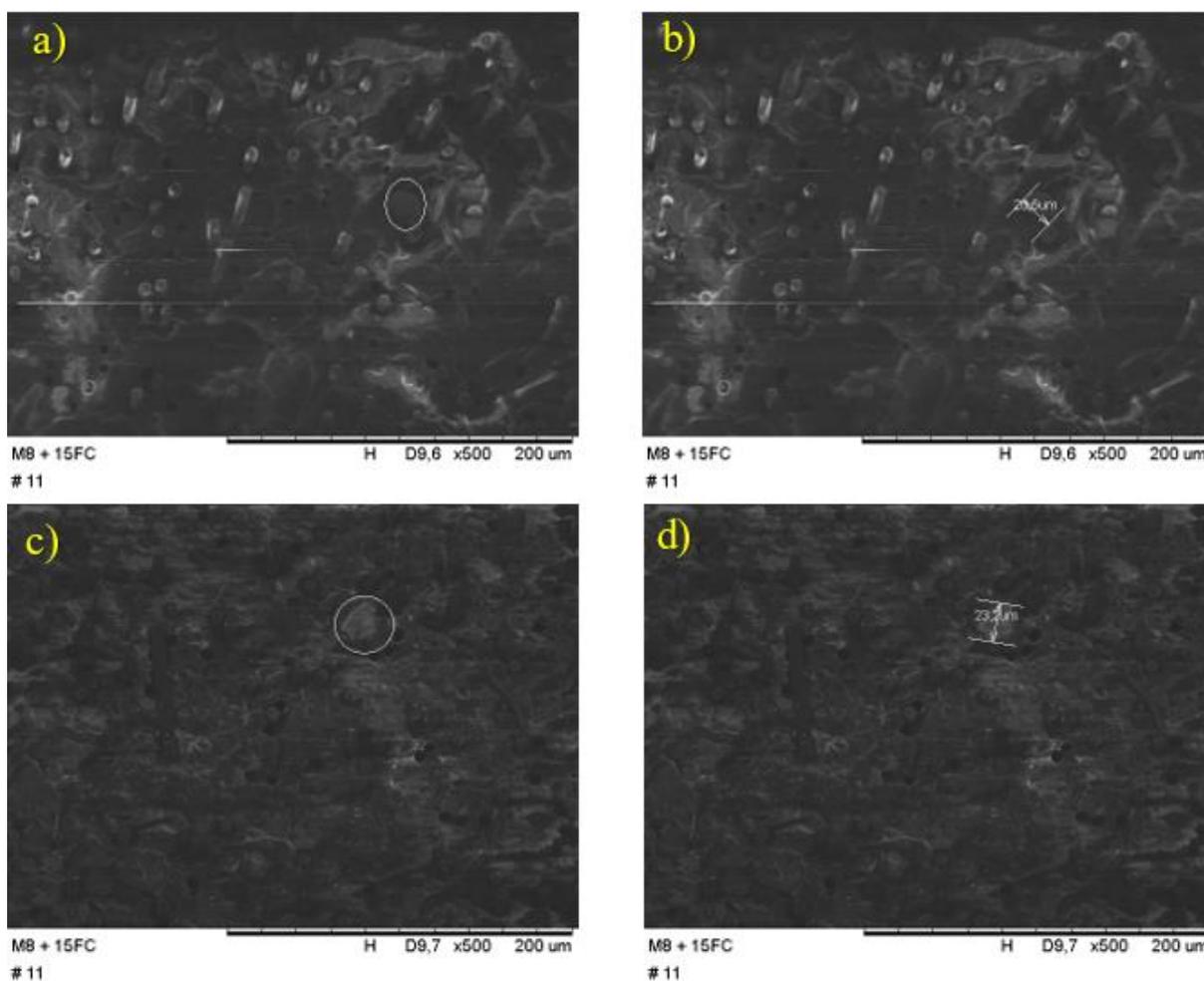


Legenda: Compósito híbrido com 10% FC e ampliação de 500x; Compósito híbrido com 15% FC e ampliação de 100x.

Fonte: O autor, 2022.

Da mesma forma que observado nos compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os compósitos híbridos apresentaram alguns pontos de aglomeração de alumina (Figura 40). A micrografia não ficou tão boa, pelo fato de ter sido efetuada sem o revestimento com prata. Com a camada de prata, não estava sendo possível detectar a alumina pelo EDS.

Figura 40 – Micrografia dos compósitos híbridos com aglomerados.



Legenda: (a) Compósito híbrido com 15% FC e ampliação de 500x com o aglomerado de alumina circulado; (b) Compósito híbrido com 15% FC e ampliação de 500x com tamanho de 20,5  $\mu\text{m}$ ; (c) Compósito híbrido com 15% FC e ampliação de 500x com o aglomerado de alumina circulado; (d) Compósito híbrido com 15% FC e ampliação de 500x com tamanho de 23,2  $\mu\text{m}$ .

Fonte: O autor, 2022.

### 3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno e dos compósitos obtidos

A análise termogravimétrica (TGA) permite a determinação da perda de massa de uma dada amostra em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica termoanalítica é muito utilizada na área de polímeros para determinação da estabilidade térmica dos materiais, para acompanhamento de processos de degradação, decomposição, de formação de ligações cruzadas, entre outros (CIPRIANO, 2013; PESSANHA, 2009; SILVA, 2018).

Nesse trabalho, a análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos de polipropileno produzidos foi efetuada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, assim como para determinar a fração mássica ( $F_m$ ) do teor de carga inorgânica efetivamente incorporada ao polímero. Esse teor foi determinado através do teor de resíduos, uma vez que os materiais inorgânicos não se degradam em temperaturas elevadas, nas quais o polipropileno é totalmente degradado.

O teor dos elementos de reforço que foram efetivamente incorporados à matriz polimérica no desenvolvimento dos compósitos são apresentados na Tabela 19 (teor de carga incorporado). Diante dos resultados, foi possível observar que esses teores diferem dos valores em massa pré-estabelecidos dessas cargas, que foram pesadas e misturadas manualmente ao polímero no pré-processamento dos compósitos. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que as partículas de alumina por serem extremamente pequenas, e tendem a se aglutinar nas paredes do misturador e do alimentador da extrusora, sendo “perdidas” no processamento. Além disso, a pesagem da alumina, das fibras de carbono e do polipropileno, mesmo efetuada em balança analítica, pode causar erros experimentais. É importante ressaltar que na análise termogravimétrica é utilizada uma pequena quantidade de amostra. Sendo assim, uma possível má distribuição da carga na amostra pode influenciar nos dados fornecidos pela análise termogravimétrica. O ideal seria a realização de várias análises para cada amostra. Esse procedimento não foi efetutado nesse trabalho, devido ao fato da equipe vinculada a esse projeto não dispor desse equipamento.

Tabela 19 – Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	Teor de Carga Incorporado (%)
#1 - (100/0/0)	439	462	428	457	0,94
#2 - (88/6/6)	444	465	436	463	4,84
#3 - (94/0/6)	448	467	443	466	7,88
#4 - (94/6/0)	400	447	390	433	1,69

#5 - (97/0/3)	444	463	437	460	4,23
#6 - (97/3/0)	440	461	431	457	2,46
#7 - (91/6/3)	437	458	431	455	3,90
#8 - (91/3/6)	442	461	435	459	5,82
#9 - (94/3/3)	418	450	399	443	3,70
#10 Amostra #8 + 10% FC	441	461	437	461	19,27
#11 Amostra #8 + 15% FC	442	462	437	463	20,63

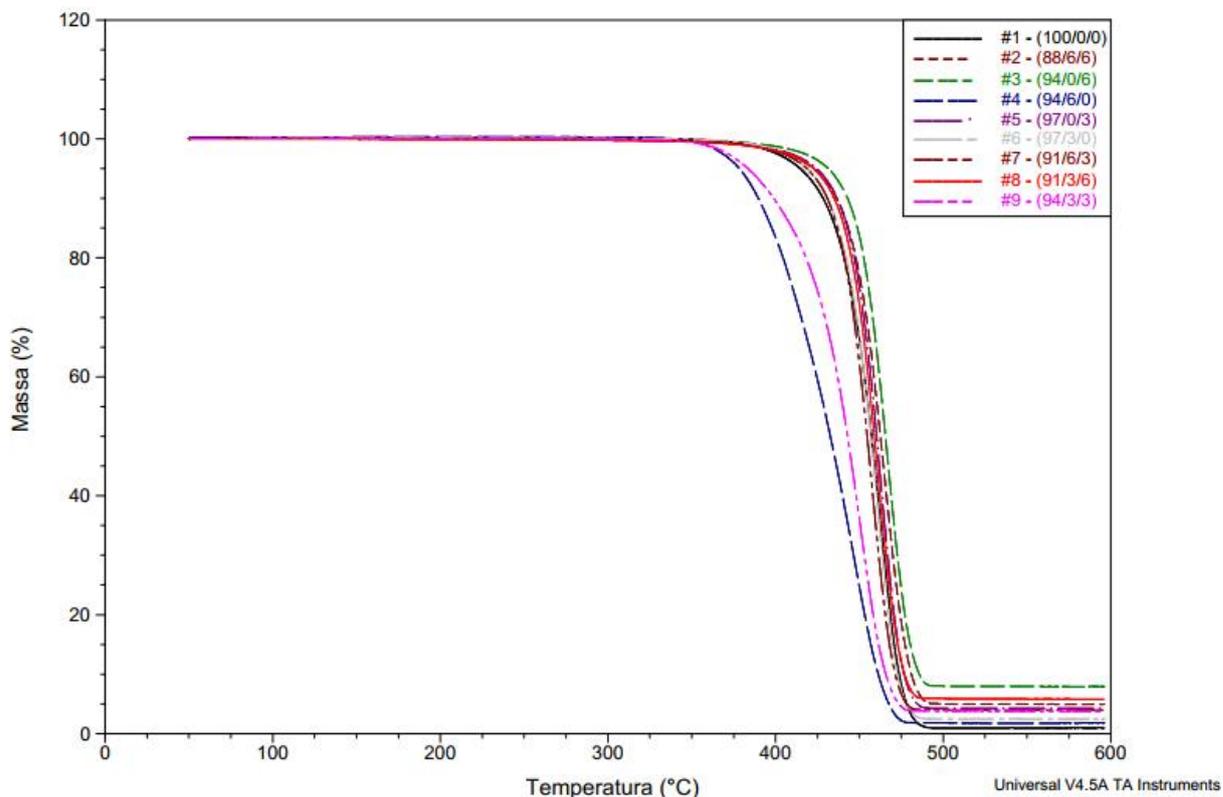
Legenda:  $T_{\text{onset}}$  = Temperatura inicial de degradação;  $T_{\text{pico}}$  = Temperatura final de degradação;  $T_{90}$  = Temperatura onde a perda de massa do material é igual a 10%;  $T_{50}$  = Temperatura onde a perda de massa do material é igual a 50%.

Fonte: O autor, 2022.

Nos compósitos híbridos, o teor de carga efetivamente incorporada ao polipropileno não pôde ser determinado de forma individualizada. Não foi possível distinguir o teor da alumina do teor de fibras de carbono, uma vez que através da termogravimetria se obtém teor dos resíduos referente a materiais que possuem pirólise a temperaturas acima da analisada.

Os resultados de TGA do polipropileno e dos compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser visualizados na Figura 41. Os resíduos encontrados no polipropileno podem ser os aditivos utilizados pelo fabricante de acordo com a sua ficha técnica. No Apêndice A, é possível visualizar todas as curvas de forma isolada. Se observou em todos os termogramas uma única etapa de degradação do material.

Figura 41 – Resultados da análise termogravimétrica do PP e dos compósitos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor, 2022.

Os resultados obtidos (Tabela 19 e Figura 41) mostram que a incorporação de alumina ao polipropileno promove o aumento da estabilidade térmica do polipropileno. Com a incorporação de 6% de alumina (Amostra #3 – (94/0/6)%) ao polipropileno, houve um aumento de 2% na temperatura inicial de degradação, que se deslocou de 439°C para 448°C e de 1% na temperatura ( $T_{\text{pico}}$ ), temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima, que se deslocou de 462°C para 467°C em comparação ao polipropileno. Era esperado que os compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentassem maior estabilidade térmica do que o polipropileno, uma vez que o calor específico da alumina é mais baixo do que o do polipropileno, respectivamente, 795 J/Kg.K e 1925 J/Kg.K, e que os valores da condutividade térmica da alumina são maiores do que os valores do polipropileno, que são respectivamente iguais a 39 W/m.K e 0,12 W/m.K (CALLISTER JR, 2012). A baixa capacidade calorífica da alumina causa rápida absorção de calor, deslocando a temperatura da degradação do compósito para temperaturas maiores. Há, entretanto, outros fatores a serem considerados como as propriedades da interface, teor e geometria da alumina, entre outros.

O aumento da estabilidade térmica do polipropileno com a adição de alumina foi observado em outros trabalhos da literatura (LI; LI; XIE, 2017; ORELLANA; LISPERGUER; NUÑEZ, 2014; PEDRAZZOLI et al., 2014b; PLENTZ et al., 2006; RAO et al., 2012; SILVA et al., 2012).

Li et al. (2017) em estudo de desenvolvimento de compósitos de polipropileno carregados com alumina atribuíram o aumento da estabilidade térmica ao fato da alumina desempenhar um papel eficiente de dissipador de calor.

Os dados apresentados na Tabela 19 mostram que a incorporação de PP-g-AM ao polipropileno promove a redução da estabilidade térmica do polímero. Com a adição de 6% de PP-g-AM (amostra #4 – (94/6/0)%) ao polipropileno, houve uma diminuição aproximada de 9% na temperatura inicial de degradação e de 3% na temperatura de pico. A temperatura inicial de degradação foi deslocada de 439°C para 400°C, e a temperatura de pico foi deslocada de 462°C para 447°C. Esse efeito da incorporação do PP-g-AM se reflete na estabilidade térmica dos compósitos PP/PP-g-AM/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostras #2 – (88/6/6)%, #7 – (91/6/3)%, #8 – (91/3/6)% e #9 – (94/3/3)%), que só apresentaram melhores resultados quando um teor mais alto de alumina amenizou o efeito do compatibilizante. O compósito formulado com 3% de ambos os constituintes, PP-g-AM e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, amostra #9 – (94/3/3)%, apresentou redução de 4,8% da temperatura inicial de degradação e de 2,6% da temperatura de pico. A temperatura inicial de degradação foi deslocada de 439°C para 418°C, e a temperatura de pico foi deslocada de 462°C para 450°C. O ideal é que se repita a análise dessa amostra #4 – (94/6/0)% para checar se esse comportamento vai se repetir ou se foi algum erro na análise inicial.

Esse resultado pode ser atribuído aos grupos polares e aos hidroperóxidos residuais presentes no PP-g-AM, que como fontes de oxigênio, podem promover a degradação do polímero em temperaturas mais baixas, mesmo em atmosfera inerte.

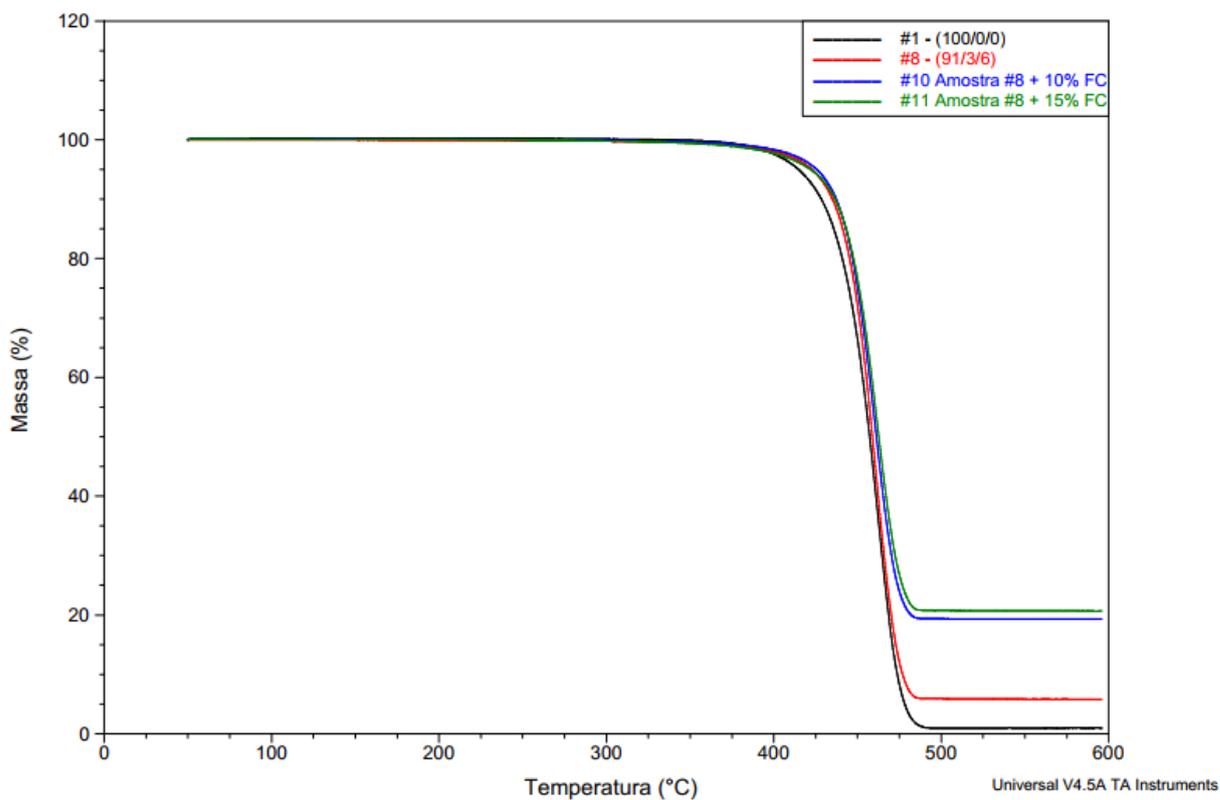
A Tabela 20 e a Figura 42 apresentam os resultados da análise termogravimétrica do polipropileno, do compósito PP- PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra #8 - (91/3/6)%), utilizado como matriz, e dos compósitos resultantes da incorporação de 10 e 15% de fibras de carbono à matriz, amostras #10 e #11, respectivamente.

Tabela 20 – Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno e dos compósitos produzidos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	Teor de Carga Incorporado (%)
#1 - (100/0/0)	439	462	428	457	0,94
#8 - (91/3/6)	442	461	435	459	5,82
#10 Amostra #8 + 10% FC	441	461	437	461	19,27
#11 Amostra #8 + 15% FC	442	462	437	463	20,63

Fonte: O autor, 2022.

Figura 42 – Resultados da análise termogravimétrica do PP e dos compósitos produzidos.



Fonte: O autor, 2022.

A fibra de carbono tem uma capacidade de absorção de calor de 800 J/kg.K, valor próximo ao apresentado pela alumina e maior do que a capacidade de absorção calorífica do

polipropileno, e condutividade térmica de 100 W/m.K, maior do que a da alumina e do polipropileno. Trabalhos publicados na literatura mostram que a incorporação de fibras de carbono ao polipropileno, em geral aumenta a temperatura de degradação dos compósitos (REZAEI; YUNUS; IBRAHIM, 2009; WANG; YING, 2013).

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a incorporação da fibra de carbono não promoveu um efeito significativo na estabilidade térmica da matriz.

É difícil prever a estabilidade térmica de compósitos poliméricos, uma vez que a condutividade térmica do compósito depende da condutividade térmica do elemento de reforço, da sua fração volumétrica e geometria, da adesão entre a matriz e o reforço e das propriedades da interfase (VIEIRA; MARQUES, 2019). Por outro lado, a capacidade calorífica dos compósitos também depende de fatores, como da capacidade calorífica dos reforços, seu teor, interação da matriz com as cargas, estado termodinâmico, tipo de processo empregado na transferência de calor, entre outros (NAIDU et al., 2011).

Entre os compósitos estudados, os compósitos carregados com alumina e sem agente compatibilizante foram os que apresentaram os melhores resultados de estabilidade térmica, apesar de não apresentarem um aumento muito significativo em comparação com a estabilidade térmica do polipropileno. Assim, se somente a estabilidade térmica fosse o critério de desempenho requerido para o material a ser desenvolvido, o compósito binário de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atenderia a esse requisito. Como nesse trabalho, há outras propriedades de desempenho requeridas, se mostrará nos itens adiante que de forma a atender os critérios de obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias, os compósitos híbridos de PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FC se tornam mais atraentes por apresentarem boa estabilidade térmica e ótimas propriedades mecânicas.

### 3.3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos

A Tabela 21 apresenta as transições térmicas e os valores de entalpia associados: temperatura de fusão ( $T_f$ ), variação de entalpia endotérmica ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), variação de entalpia exotérmica ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) do polipropileno e dos compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos através de calorimetria exploratória diferencial.

A Tabela 21 apresenta os resultados da calorimetria exploratória diferencial do polipropileno e dos compósitos desenvolvidos com alumina e agente compatibilizante.

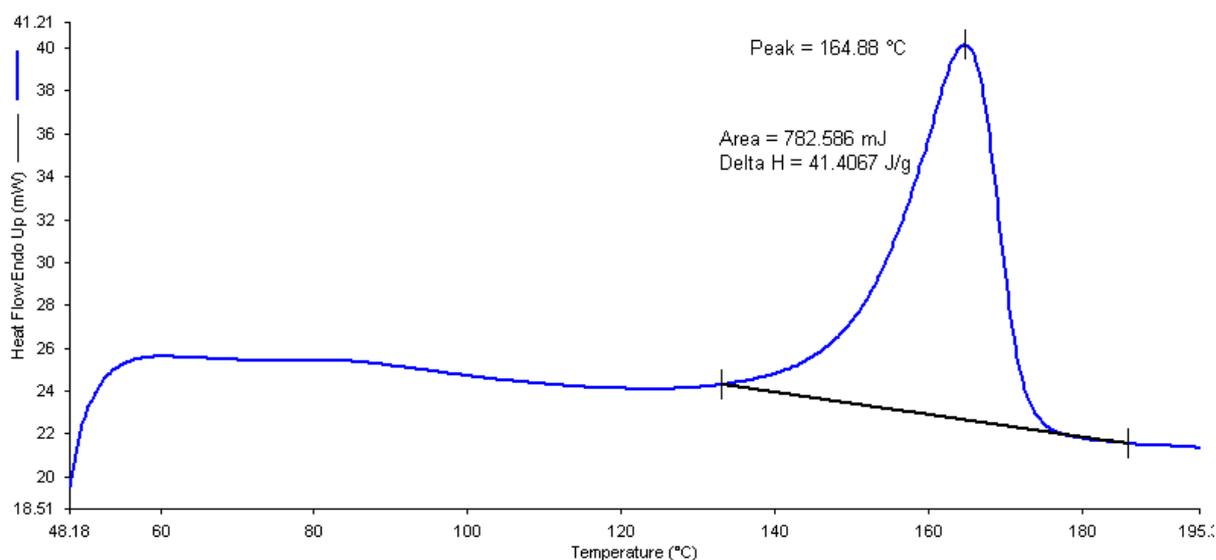
Tabela 21 – Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno e dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
#1 - (100/0/0)	162	44,6	109	52,0	21,3
#2 - (88/6/6)	163	36,7	111	49,1	18,7
#3 - (94/0/6)	162	34,2	111	44,3	17,4
#4 - (94/6/0)	163	41,1	109	51,7	19,7
#5 - (97/0/3)	164	40	110	51,9	19,7
#6 - (97/3/0)	164	40,2	115	52,5	19,2
#7 - (91/6/3)	162	35,2	114	49,8	17,4
#8 - (91/3/6)	162	35,3	115	49,6	18
#9 - (94/3/3)	162	37,3	112	50,4	18,4

Fonte: O autor, 2022.

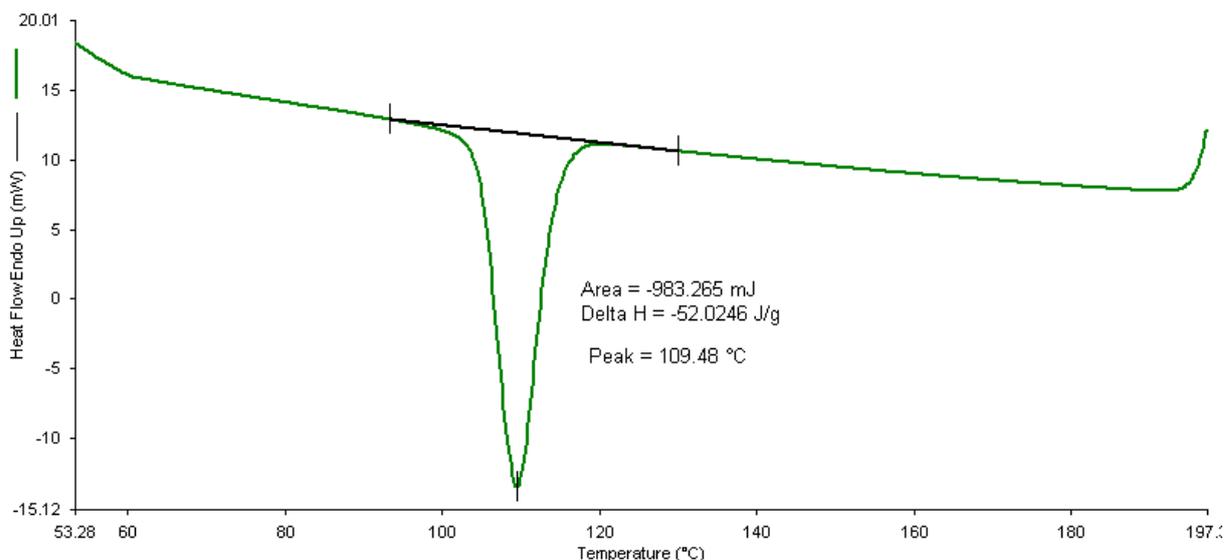
As Figuras 43, 44 e 45 apresentam as curvas de DSC do polipropileno.

Figura 43 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do polipropileno.



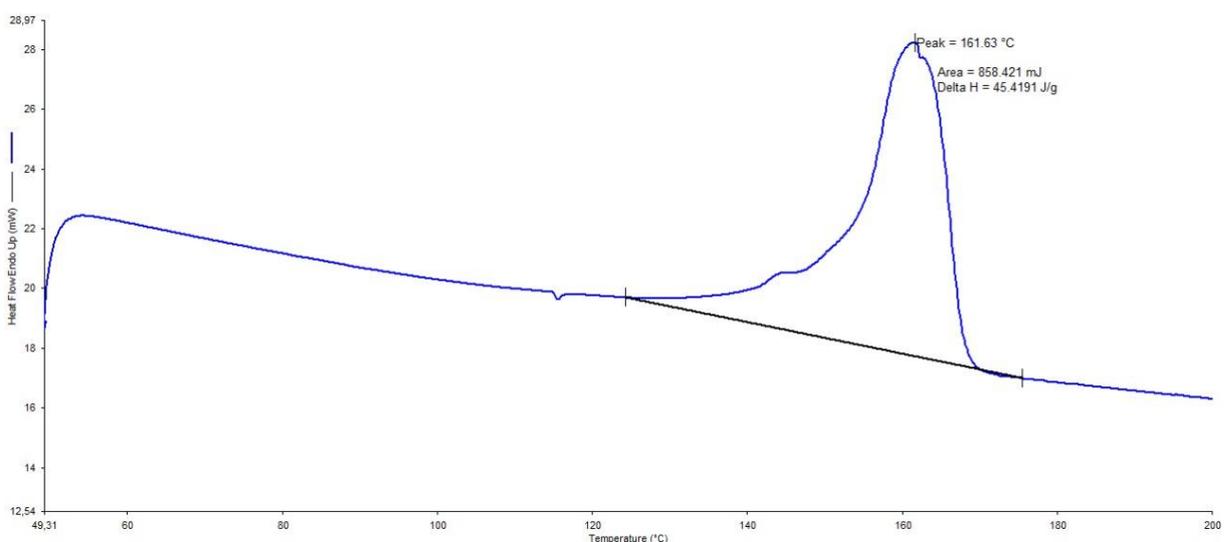
Fonte: O autor, 2022.

Figura 44 – Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do polipropileno.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 45 – Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do polipropileno.



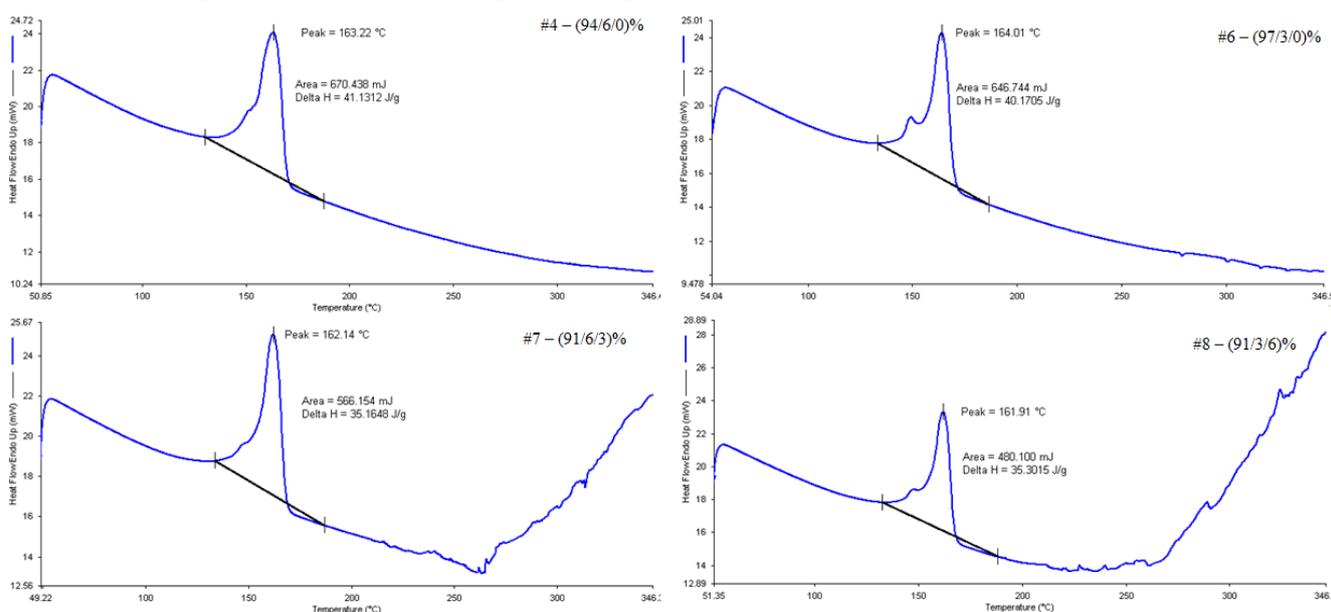
Fonte: O autor, 2022.

Na Figura 45 é possível observar dois picos na curva de DSC derivados do segundo aquecimento do polipropileno: um “pico” na temperatura de 143,58°C e outro na temperatura de fusão do polipropileno, 161,63°C. O surgimento de múltiplos picos na região de fusão ocorre com frequência em poliésteres como o poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) (WELLEN et al., 2013) e também em curvas do polipropileno isotático porque a temperatura de fusão é amplamente afetada pela constituição química e pela polidispersão da macromolécula (FENG; JIN; HAY, 1998; PASSINGHAM et al., 1990). A literatura atribui a presença de múltiplos picos observados no comportamento de fusão a diferentes fatores, como: processos simultâneos de

fusão-recristalização, diferentes tipos e tamanhos de cristal, presença de duas ou mais modificações da estrutura cristalina (polimorfismo), cristaltos de vários graus de perfeição (FENG; JIN; HAY, 1998; KIM; AHN; KIM, 1997; MAI; WANG; ZENG, 2003; PASSINGHAM et al., 1990; PAUKKERI; LEHTINEN, 1993; YU et al., 2018). A existência de múltiplos picos de fusão sugere que a fusão do PP pode ser considerada como a soma de subeventos de fusão separados, assim como ocorre para o PHB. Para melhor investigar esse fenômeno, é interessante fazer um estudo de difração de raios-X nas amostras, de forma a verificar se houve a formação da fase beta do polipropileno, como verificado em alguns trabalhos publicados. Esse estudo será feito futuramente.

O surgimento de mais de um pico também ocorreu em outras amostras, como: amostras #4 – (94/6/0)%, amostra #6 – (97/3/0)%, amostra #7 – (91/6/3)% e amostra #8 – (91/3/6)% apresentadas na Figura 46. Os picos que aparecem em temperaturas mais baixas, surgem nessas amostras nas temperaturas de 152,44°C, 149,13°C, 147,04°C, 146,53°C, respectivamente. Quando a alumina foi adicionada de forma isolada, ou seja, sem PP-g-AM, como na amostra #3 – (94/0/6)% e na amostra #5 – (97/0/3)%, não houve esse tipo de fenômeno. É importante ressaltar que esse efeito foi observado em todas as amostras que continham PP-g-AM e que esse efeito se torna mais evidente na análise da amostra #6 – (97/3/0)%.

Figura 46 – Curvas de fusão de compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de PP aditivado com PP-g-AM que apresentam mais de um pico na região de fusão.

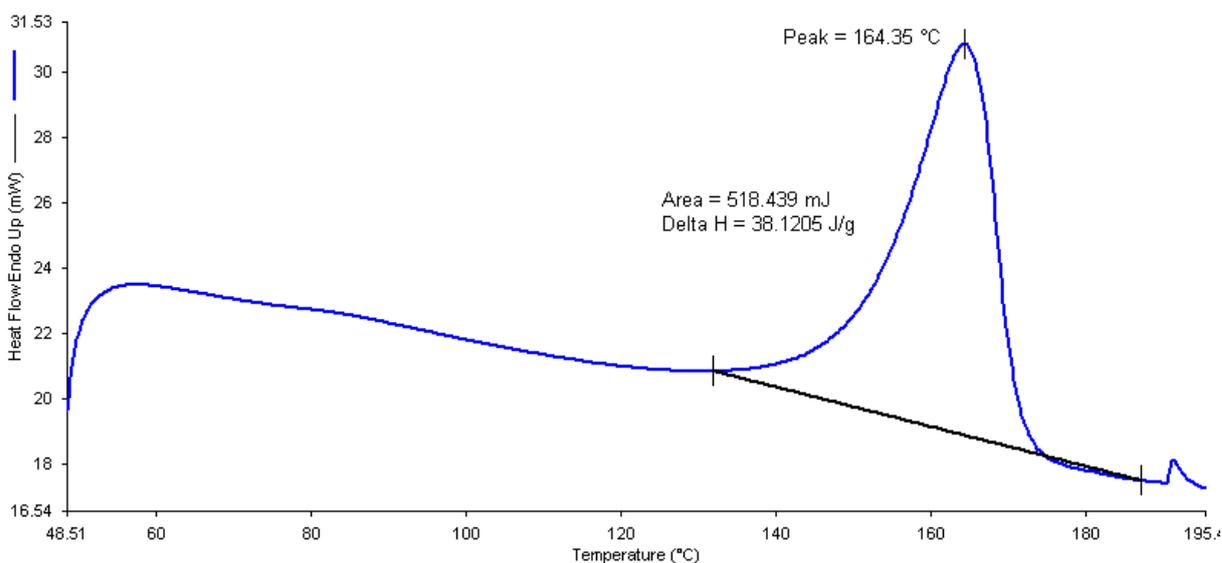


Fonte: O autor, 2022.

Na amostra #6 – (97/3/0)%, como mencionado anteriormente, constituída apenas por polipropileno e anidrido maleico, o pico que surge em temperaturas mais baixas aparece de forma mais pronunciada. Estudos de difração de raios X e de cristalização deverão ser efetuados, porque essa amostra apresentou módulo de elasticidade em tração superior ao do polipropileno, e as análises de DSC não indicaram aumento no grau de cristalinidade.

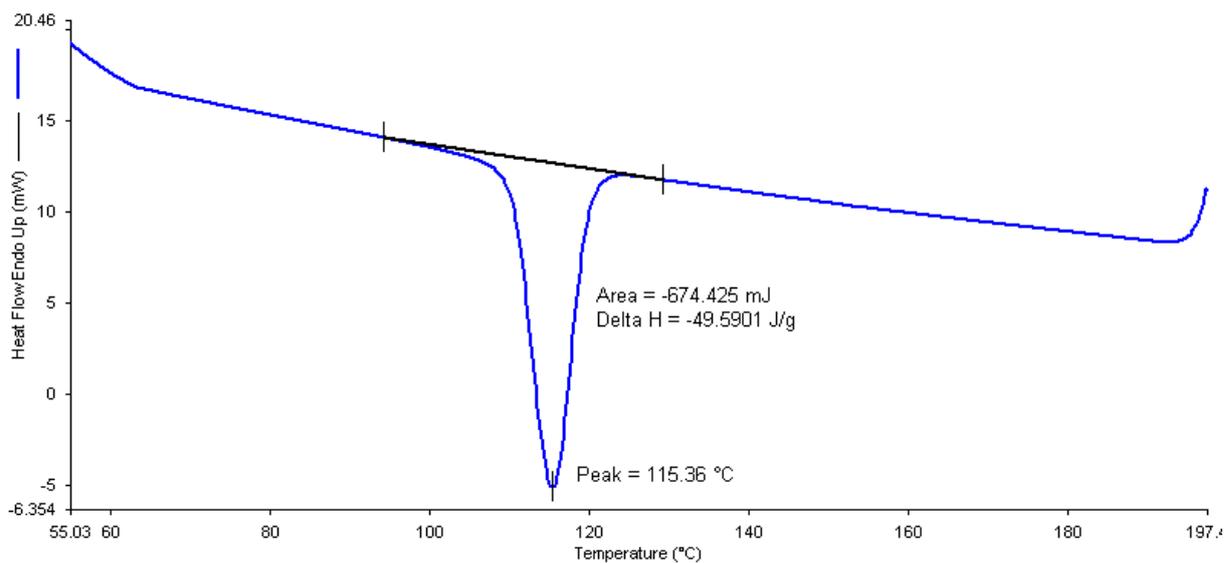
Nas Figuras 47, 48 e 49 são apresentadas as curvas de DSC da amostra #8 que foi utilizada como base para a produção dos compósitos híbridos com fibra de carbono, pois essa amostra apresentou as melhores propriedades mecânicas entre os compósitos analisados. No Apêndice B as demais curvas de DSC são apresentadas.

Figura 47 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) da amostra #8.



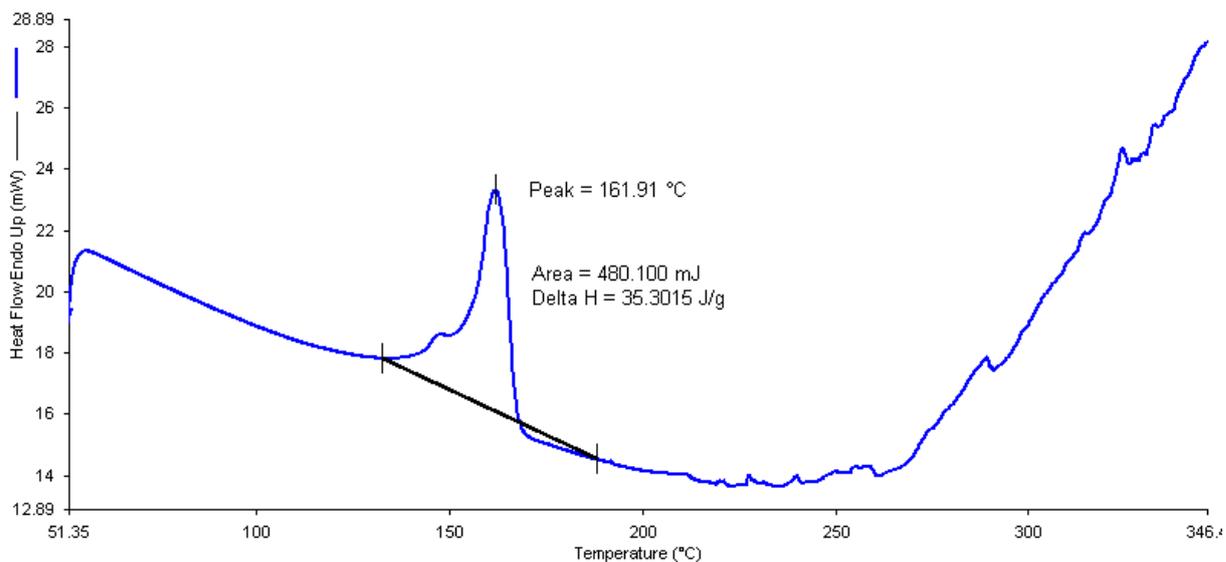
Fonte: O autor. 2022.

Figura 48 – Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) da amostra #8.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 49 – Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) da amostra #8.



Fonte: O autor, 2022.

Através da Tabela 21, se observa que a maioria das amostras não apresentou variação significativa nas temperaturas de fusão em relação a apresentada pelo polipropileno. As amostras #5 – (97/0/3)% e #6 – (97/3/0)%, apresentaram a temperatura de fusão de 164°C, 2°C maior do que a do polipropileno, sugerindo a formação de cristais mais perfeitos. Em todas as amostras analisadas por DSC, somente na amostra #4 – (94/6/0)% não foi observado aumento na temperatura de cristalização. O maior aumento (+ 6°C) de temperatura de cristalização foi

observado nas amostras #6 – (97/3/0)% e #8 – (91/3/6) % , 115°C. O fato de a temperatura de cristalização ter aumentado, evidencia que o anidrido maleico e a alumina em conjunto com o compatibilizante podem ter atuado como agentes de nucleação para o polipropileno (PEDRAZZOLI et al., 2014b; STRELLER et al., 2008; ZHAO; LI, 2005).

A Tabela. 21 mostra que o grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) do polipropileno não sofreu nenhum aumento decorrente da incorporação dos elementos de reforço. Quase todas as amostras apresentaram grau de cristalinidade em torno de 20%, muito próximo do grau de cristalinidade do polipropileno.

Há trabalhos na literatura, que mostram que a incorporação de partículas de alumina promove o aumento da temperatura de cristalização do polímero (PEDRAZZOLI et al., 2014a, 2014b; STRELLER et al., 2008; ZHAO; LI, 2005) provavelmente devido ao aumento da interação entre a matriz e as nanopartículas, o que pode retardar a migração das cadeias de polipropileno para o núcleo de cristal em crescimento. Outros trabalhos relatam que a incorporação de alumina leva à diminuição da temperatura de cristalização do polipropileno (ORELLANA; LISPERGUER; NUÑEZ, 2014), não atuando como agente nucleante no processo . Outro estudo relatou que o uso de PP-g-AM como agente de acoplamento retardou a cristalização do polipropileno (ALVAREZ; PÉREZ, 2012), pois a capacidade de cristalização do compatibilizante é menor que a do polipropileno pelo fato de ter uma regularidade inferior da cadeia. Hassan, Rahman e Yahya (2011) relataram que não houve variações significativas na temperatura de cristalização dos compósitos com a adição de PP-g-AM.

A Tabela 21 revela também que, de forma geral, tanto a entalpia de fusão quanto o grau de cristalinidade dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuíram com a presença e com o aumento do teor de alumina no compósito. Efeito similar foi observado por Li et al. (2017) e atribuído ao fato de o teor excessivo de carga de alumina bloquear a cristalização, resultando em baixa cristalinidade. A entalpia de fusão e o grau de cristalinidade dos materiais também diminuíram com o uso do agente de acoplamento, mas não de forma tão significativa, como a provocada pela inserção de alumina ao polipropileno.

Não há consenso na literatura sobre o efeito da incorporação da alumina no grau de cristalinidade do polipropileno. Há trabalhos publicados que relatam que a adição de alumina não afeta consideravelmente o grau de cristalinidade do polipropileno (STRELLER et al., 2008; TRUONG et al., 2011; ZHAO; LI, 2005), outros que relatam aumento no grau de cristalinidade com a adição de alumina (PEDRAZZOLI et al., 2014a, 2014b) e ainda outros nos quais uma redução da cristalinidade do polímero com a incorporação de alumina foi observada

(ORELLANA; LISPERGUER; NUÑEZ, 2014). Há também estudos que relatam a redução da cristalinidade do polipropileno na presença do agente de acoplamento PP-g-AM (RAO et al., 2012).

Em relação a temperatura de fusão, há trabalhos que demonstram que a presença de alumina não teve efeito significativo sobre a temperatura de fusão dos compósitos (PEDRAZZOLI et al., 2014a, 2014b; ZHAO; LI, 2005), assim como aconteceu na presente tese. Outros estudos relatam que a alumina promoveu o aumento da temperatura de fusão (ORELLANA; LISPERGUER; NUÑEZ, 2014; TRUONG et al., 2011). E por fim, trabalhos que mostram que a alumina diminuiu a temperatura de fusão (RAO et al., 2012) do PP. Rao et al. (RAO et al., 2012) relatam também que a adição de PP-g-AM reduziu a temperatura de fusão dos compósitos.

A Tabela 22 apresenta os resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial do polipropileno, da amostra #8 e dos compósitos híbridos desenvolvidos.

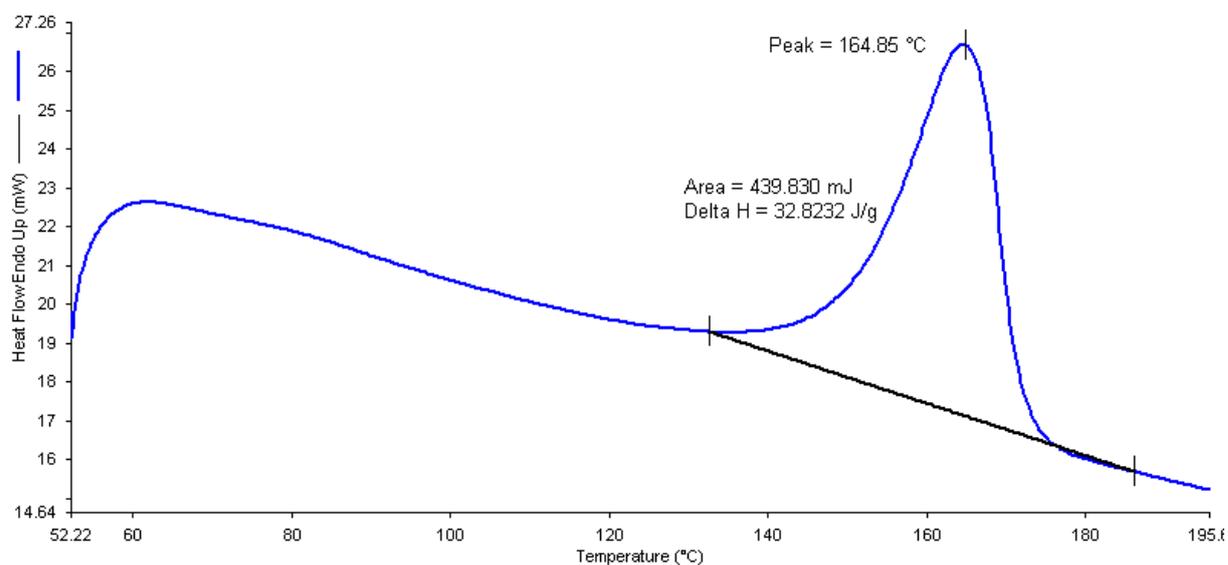
Tabela 22 – Transições térmicas, variação de entalpia e grau de cristalinidade do polipropileno, da amostra #8 e dos compósitos híbridos desenvolvidos.

Código das amostras (PP/PP-g-AM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%))	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
#1 - (100/0/0)	162	44,6	109	52,0	21,3
#8 - (91/3/6)	162	35,3	115	49,6	18
#10 Amostra #8 + 10% FC	162	31,8	116	44,2	17,9
#11 Amostra #8 + 15% FC	162	31,2	118	40,6	18,4

Fonte: O autor, 2022.

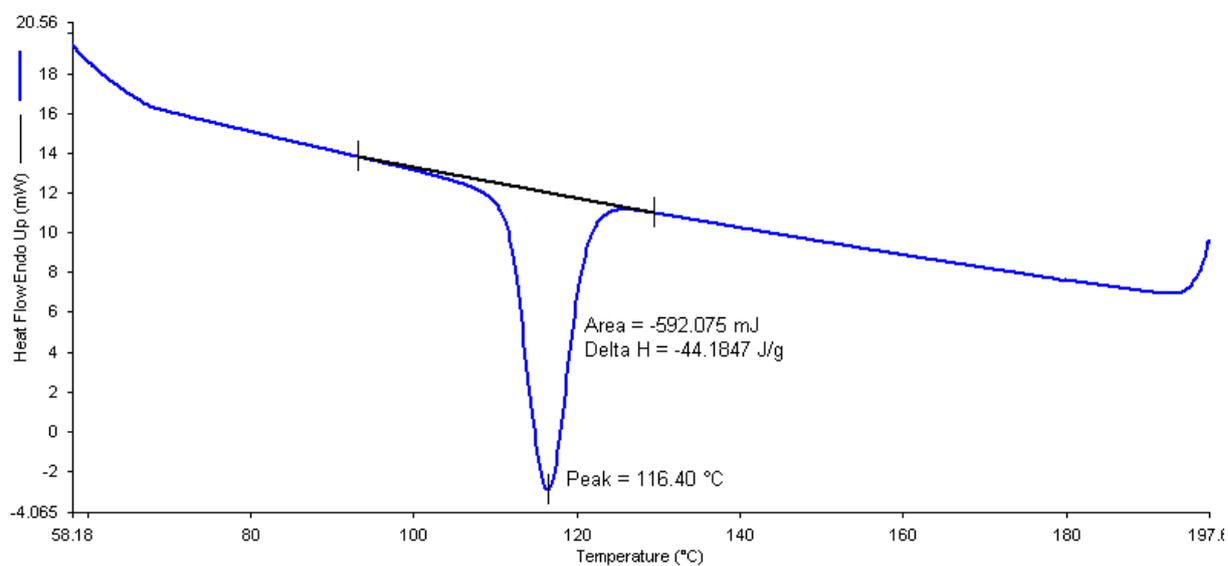
Nas Figuras 50 a 55 são apresentadas as curvas de DSC dos compósitos híbridos com 10 e 15% de fibra de carbono.

Figura 50 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do compósito híbrido com 10% FC.



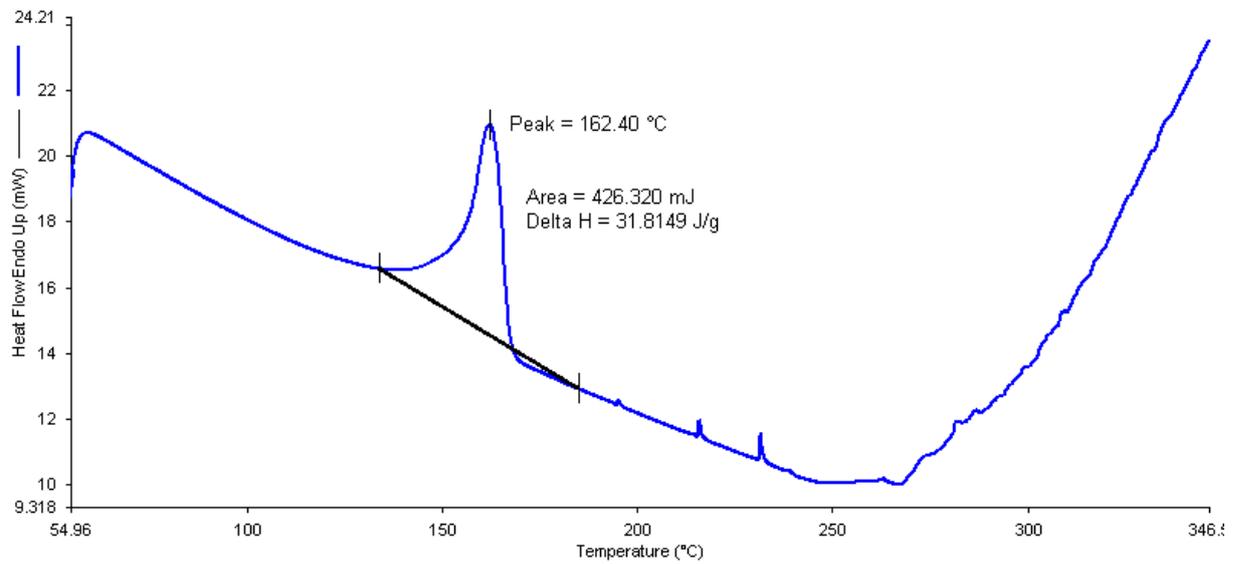
Fonte: O autor, 2022.

Figura 51 – Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do compósito híbrido com 10% FC.



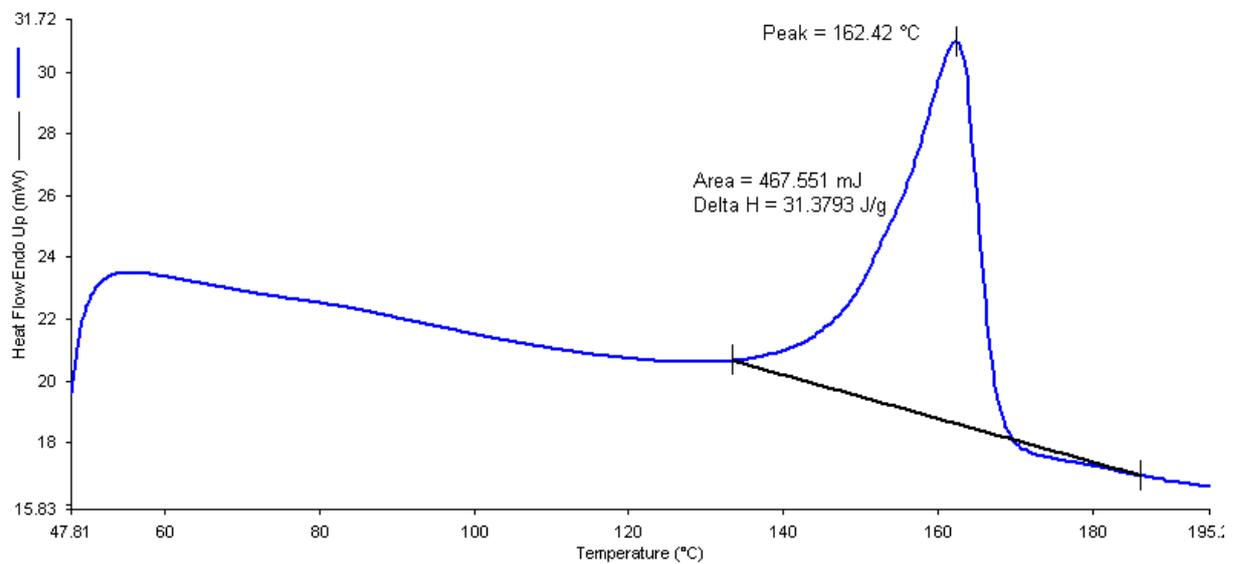
Fonte: O autor, 2022.

Figura 52 – Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do compósito híbrido com 10% FC.



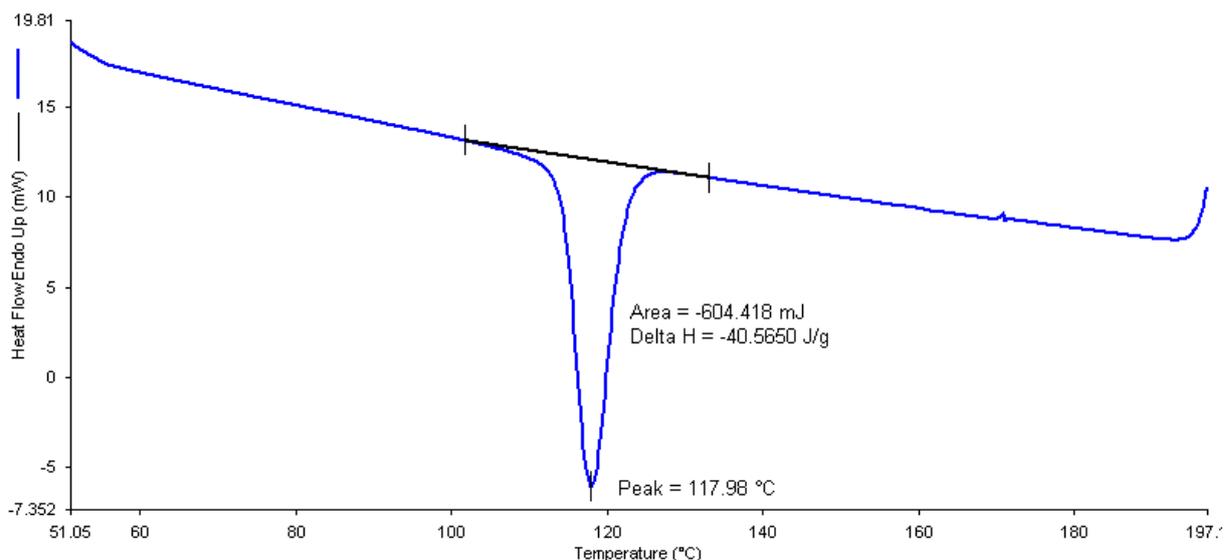
Fonte: O autor, 2022.

Figura 53 – Curva de DSC do primeiro aquecimento (50 a 200°C) do compósito híbrido com 15% FC.



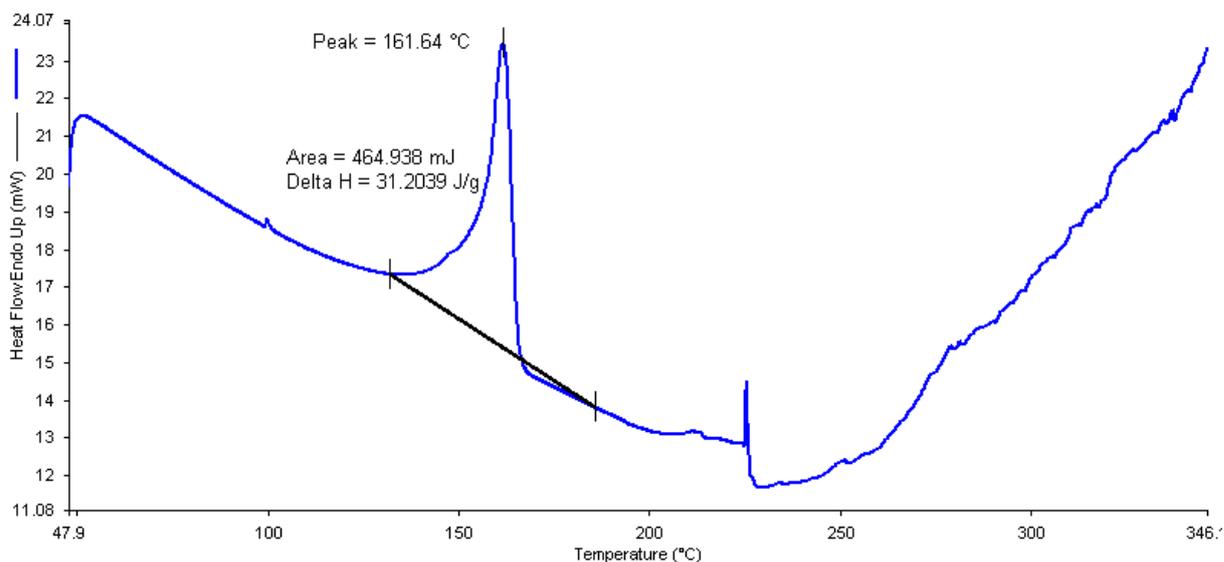
Fonte: O autor, 2022.

Figura 54 – Curva de DSC do resfriamento (200 a 50°C) do compósito híbrido com 15% FC.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 55 – Curva de DSC do segundo aquecimento (50 a 350°C) do compósito híbrido com 15% FC.



Fonte: O autor, 2022.

De uma forma geral, se uma matriz polimérica cristalina for preenchida com fibras, as fibras terão o potencial de modificar as características de cristalização do polímero (KARSLI; AYTAC, 2011). Zhang et al. (2000) estudaram os efeitos das fibras de carbono incorporadas a mistura polipropileno isotático (iPP)/polietileno de alta densidade (HDPE) e descobriram que a morfologia das blendas de iPP/HDPE foi fortemente afetada pela adição de fibra de carbono curta ocasionando mudanças no comportamento de cristalização e fusão do iPP.

O trabalho de Karsli e Aytac (2011), que envolveu o desenvolvimento de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de carbono curtas mostrou que os valores de temperatura de fusão dos compósitos de polipropileno não foram alterados significativamente com o aumento do teor de fibra de carbono. A adição de 2,5-5,0% de compatibilizante (polipropileno grafitizado com anidrido maleico) à matriz de polipropileno também não afetou a temperatura de fusão. O grau de cristalinidade dos compósitos de PP e PP modificado com maleico, entretanto, diminuiu com o aumento do teor de fibra de carbono. Os autores chegaram à conclusão de que a adição de fibra de carbono ao PP e à matriz de PP modificada provavelmente tem um efeito negativo na cristalização devido à fraca interação interfacial.

No presente trabalho, de acordo com a Tabela 22, a adição de fibra de carbono à amostra #8 (91/3/6)% não alterou de forma significativa a temperatura de fusão; o grau de cristalinidade praticamente não foi alterado e a temperatura de cristalização variou de 1 a 3°C.

A aceleração e o retardo da cristalização com adição de fibras de carbono podem ser interpretados pelo processo de cristalização. Sabe-se que o processo de cristalização consiste em dois processos: difusão e nucleação. Alguns pesquisadores relataram que a incorporação de cargas afetaria esses dois processos (ADHIKARI; LOZANO, 2011; BIAN et al., 2017). Por um lado, as cargas impedem o processo de difusão das cadeias poliméricas retardando o processo de cristalização; por outro lado, as cargas atuam como agentes de nucleação acelerando o processo de nucleação do polímero. Portanto, o processo de cristalização está intimamente associado às características das cargas. Quando o tamanho das cargas é grande e a quantidade adicionada é alta, o processo de cristalização é retardado e, de forma inversa, o processo de cristalização é acelerado pelo menor tamanho e quantidade da carga (WU et al., 2019).

A análise dos dados da Tabela 22, mostra que a incorporação e o aumento do teor de fibras de carbono provocaram uma redução dos valores de entalpia de fusão e de entalpia de cristalização. Karsli e Aytac (2011) observaram que a temperatura de fusão dos compósitos de polipropileno não foi alterada significativamente com o aumento do teor de fibra de carbono e compatibilizante. No entanto, os graus de cristalinidade das amostras foram diminuídos com o aumento do teor de fibra de carbono. No estudo de Kada et al. (2018) o calor específico diminuiu com a adição de fibra de carbono ao polipropileno. No entanto, nenhum efeito claro de atuação do compatibilizante foi observado em relação ao calor específico. Wu et al. (2019) introduziram fibras de carbono em blendas de polipropileno-poliuretano termoplástico (PP/TPU). Os autores observaram que a temperatura de fusão dos compósitos aumentou gradualmente com o aumento do teor de fibra de carbono, e atribuíram esse aumento a dispersão

das fibras de carbono no polipropileno que podem exercer um efeito de blindagem da condução de calor aos cristalitos até que em temperaturas mais altas, o fluxo de calor seja alto o suficiente para fundir os cristalitos.

As Tabelas 21 e 22, mostram que entre todos os compósitos desenvolvidos no presente trabalho, a amostra #2 (88/6/6)% com 6% de alumina e anidrido maleico foi o que apresentou o maior valor de grau de cristalinidade. Esse material, entretanto, não foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas. Para materiais compósitos reforçados com cargas particuladas, o módulo de elasticidade em tração depende da área de superfície de contato entre a carga e a matriz, e assim depende de forma significativa das características da carga, assim como, da sua dispersão no polímero. No caso de polímeros carregados com fibras, o módulo depende da natureza, tamanho e orientação das fibras.

## CONCLUSÃO

O compósito PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (91/3/6)%, foi o que apresentou a melhor combinação de propriedades mecânicas, sendo adotado como matriz para o desenvolvimento de compósitos híbridos. Esse material apresentou valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e de tenacidade em torno de 42%, 3,8% e 32%, respectivamente, superiores às apresentadas pelo polipropileno. Esse material, reforçado com 10% e 15% de fibras curtas de carbono, gerou compósitos híbridos, cujos valores de módulo de elasticidade em tração e de resistência à tração, respectivamente, 25% e 16% com a incorporação de 10% de FC, e de 37% e 17% com a incorporação de 15% de FC, superiores aos apresentados pela matriz. Essas propriedades mecânicas, entretanto, foram obtidas ao custo da redução da tenacidade, que decresceu cerca de 78% e de 85%, com a incorporação de 10% e 15% de fibras de carbono à matriz. Sendo assim, os materiais obtidos podem ser utilizados em aplicações que requeiram leveza, alta produtividade, rigidez e resistência e nas quais a tenacidade sob aplicação de uma carga estática não seja uma propriedade de desempenho requerida.

As micrografias dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desenvolvidos evidenciaram que houve uma boa dispersão e distribuição da carga de alumina na matriz de polipropileno, apesar de existir algumas regiões nas quais grãos maiores de alumina foram detectados, indicando que houve certa aglomeração da alumina. As micrografias mostraram também que o uso do PP-g-AM como agente de acoplamento nos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu melhor dispersão da alumina e melhor adesão interfacial entre a alumina e o polipropileno, resultando na obtenção de propriedades em tração superiores ao polipropileno. O uso do PP-g-AM também promoveu melhor adesão interfacial entre a fibra de carbono e o polipropileno.

Os valores de índice de correlação (R<sup>2</sup>) das curvas polinomiais que descrevem as propriedades mecânicas dos compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da composição dos materiais produzidos apresentaram valores de 73,34%, 77,23% e 78,65%, respectivamente, módulo de elasticidade, resistência à tração e tenacidade. Esse índice de correlação, provavelmente não foi muito alto, pelo fato de haver diferenças entre o teor de alumina pretendido e o efetivamente incorporado ao polímero, conforme apresentado nos teores residuais de carga mineral determinado pela análise termogravimétrica.

### Sugestão de trabalhos futuros

- Para melhor investigar o surgimento de dois “picos” nas curvas de DSC dos materiais compósitos obtidos, é interessante fazer um estudo de difração de raios X nas amostras que apresentaram esse fenômeno, de forma a verificar se houve a formação da fase beta, como verificado em alguns trabalhos publicados, ou um estudo do processo de cristalização dos materiais, de forma a verificar a ocorrência de processos de recristalização secundária.
- Avaliar o efeito do PP-g-AM na melhoria das propriedades mecânicas do polipropileno.
- Desenvolver compósitos híbridos com incorporação de um teor mais baixo de fibras de carbono à matriz PP/PP-g-AM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (91/3/6)%, com o intuito de obter um material mais tenaz.
- Desenvolver compósitos híbridos utilizando como matriz os compósitos que apresentaram valores de tenacidade elevados, compósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (94/06 e 97/3), visando a obtenção de um material híbrido mais tenaz.

## REFERÊNCIAS

ABRAMOVICH, H. Introduction to composite materials. **Stability and Vibrations of Thin-Walled Composite Structures**, p. 1–47, 2017.

ADHIKARI, A.; LOZANO, K. Effects of carbon nanofibers on the crystallization kinetics of polyethylene oxide. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 875–880, 2011.

AGRAWAL, A.; SATAPATHY, A. Thermal and dielectric behaviour of polypropylene composites reinforced with ceramic fillers. **Journal of Materials Science**, 2014.

AKIL, H. M. et al. Effect of various coupling agents on properties of alumina-filled PP composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, n. 7, p. 745–759, 2006.

ALBEROLA, N. D.; MELE, P. Interface and mechanical coupling effects in model particulate composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 10, p. 1712–1721, 1997.

ALLIED MARKET RESEARCH. **Polypropylene & PP Composites Market worth \$84,419 Millionn by 2025**. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/press-release/polypropylene-and-polypropylene-composites-market.html>>. Acesso em: 30 maio. 2022.

ALSABRI, A.; TAHIR, F.; AL-GHAMDI, S. G. Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 2245–2251, 2022.

ALTIN KARATAŞ, M.; GÖKKAYA, H. A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials. **Defence Technology**, v. 14, n. 4, p. 318–326, 2018.

ALVAREZ, V. A.; PÉREZ, C. J. Effect of different inorganic filler over isothermal and non-isothermal crystallization of polypropylene homopolymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 2, p. 633–643, 2012.

ALVES, A. M. et al. Influence of the alumina synthesized by combustion reaction on the properties of composites with polypropylene matrix. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

ARAO, Y. et al. Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers. **Composites Part A: Applied Science and**

**Manufacturing**, v. 55, p. 19–26, 2013.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures and Processing (4th Edition)**. [s.l: s.n.].

BALA, N.; NAPIAH, M.; KAMARUDDIN, I. Nanosilica composite asphalt mixtures performance-based design and optimisation using response surface methodology. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 21, n. 1, p. 29–40, 2020.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. [s.l: s.n.].

BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic materials: Science and engineering**. [s.l: s.n.].

BAUDÍN, C. Alumina, Structure and Properties. In: **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 25–46.

BIAN, J. et al. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO<sub>2</sub> functionalized graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 97, p. 120–127, 2017.

BRASIL, J. L. et al. STATISTICAL DESIGN OF EXPERIMENTS AS A TOOL FOR OPTIMIZING THE BATCH CONDITIONS OF Cu(II) BIOSORPTION USING PECAN NUTSHELLS AS BIOSORBENT. In order to reduce the total number of experiments for achieving the highest amount of adsorbed Cu<sup>2+</sup> (q<sub>max</sub>) using p. v. 30, n. 3, p. 548–553, 2007.

BRASKEM. **Folha de Dados Polipropileno H 503**, 2017.

BURLEIN, G. A. D. **Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(3-hidroxiбутирато) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

CANEVALORO, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. [s.l: s.n.].

CAO, Y.; CAMERON, J. Impact properties of silica particle modified glass fiber reinforced epoxy composite. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, n. 7, p. 761–769, 2006.

CHAN, C. et al. Statistical mixture modeling for cell subtype identification in flow cytometry. **Cytometry. Part A : the journal of the International Society for Analytical Cytology**, v. 73, n. 8, p. 693–701, ago. 2008.

CHEN, T. et al. The influence of mechanical recycling on the properties of thermotropic liquid crystalline polymer and long glass fiber reinforced polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 200, p. 108316, 1 nov. 2020.

CIPRIANO, T. F. **Avaliação do efeito da incorporação de agente nucleante nas Propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de poli (ácido láctico) comercial**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ), 2013.

CLYNE, T. W.; HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. [s.l.] Cambridge University Press, 2019.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490–498, 2002.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. DE; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1116–1122, 2005.

COSTA, L. C. et al. Influência Nas Propriedades Mecânicas De Compósitos De Polipropileno Virgem / Reciclado. **9 Cong Polimeros , ABPOL**, 2007.

DA SILVA, L. J. et al. Hybrid polymeric composites reinforced with sisal fibres and silica microparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3436–3444, 2012.

DASS, K.; CHAUHAN, S. R.; GAUR, B. Study on the effects of nano-aluminum-oxide particulates on mechanical and tribological characteristics of chopped carbon fiber reinforced epoxy composites. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 231, n. 4, p. 403–422, 2017.

DIAS, D. R. et al. **Preparação e Caracterização de Compósitos à Base de Polipropileno e**

**pó de vidro para a indústria automotiva.** Anais do 12º Congresso. **Anais...** Florianópolis: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013

DODDALLI RUDRAPPA, S.; YELLAMPALLI SRINIVASACHAR, V. Significance of the type of reinforcement on the physico-mechanical behavior of short glass fiber and short carbon fiber-reinforced polypropylene composites. **Engineering Reports**, v. 2, n. 2, 2020.

DOS SANTOS, F. M. et al. Hybrid composites reinforced with short sisal fibres and micro ceramic particles. **Revista Materia**, v. 22, n. 2, 2017.

DUAN, Y.; FU, Z. Influence of poly(n-octadecyl acrylate) on mechanical properties, melting behavior, and morphology of polypropylene/aluminum trihydroxide composites. **Fire and Materials**, v. 36, n. 8, p. 614–622, dez. 2012.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 517–522, 2009.

FAUST, J. L. et al. Polypropylene crystallization at an alumina interface using single walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 543, p. 9–16, 2019.

FENG, Y.; JIN, X.; HAY, J. N. Evaluation of multiple melting peaks of propylene-ethylene copolymers. **Polymer Journal**, v. 30, n. 3, p. 215–221, 1998.

FOSS, P. H. et al. Prediction of fiber orientation distribution in injection molded parts using Moldex3D simulation. **Polymer Composites**, v. 35, n. 4, p. 671–680, 20 abr. 2014.

FREILE-PELEGRI, Y. Characterization Techniques for Algae-Based Materials. In: [s.l: s.n.]. v. 18p. 649–670.

FU, S. Y.; XU, G.; MAI, Y. W. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. **Composites Part B:Engineering**, v. 33, n. 4, p. 291–299, 2002.

GHASEMZADEH-BARVARZ, M.; DUCHESNE, C.; RODRIGUE, D. Mechanical, water absorption, and aging properties of polypropylene/flax/glass fiber hybrid composites. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 30, p. 3781–3798, 2015.

GIRIMURUGAN, R. et al. Effect of nano alumina powder and water hyacinth stem powder addition on tensile properties of polypropylene matrix hybrid composites – An experimental study. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 2099–2104, 1 jan. 2022.

GRANCHI, D. et al. The influence of alumina and ultra-high molecular weight polyethylene particles on osteoblast-osteoclast cooperation. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4037–4045, 2004.

GRISON, K. **Desenvolvimento, Caracterização E Avaliação Das Propriedades Mecânicas, Térmicas E Morfológicas De Compósitos De Polietileno De Alta Densidade Reforçados Com Pó De Pinus Taeda E/Ou Alumina Calcinada**. [s.l: s.n.].

GRISON, K. et al. Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de PEAD com pó de Pinus taeda e alumina calcinada Evaluation of the mechanical and morphological properties of HDPE composites with powdered Pinus taeda and calcined alumina. v. 25, n. 4, p. 408–413, 2015.

GRUMEZESCU, V. G. A. **Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers - 1st Edition**. 1. ed. [s.l: s.n.]. v. 1

GUPTA, A. et al. Compression Molded Ultra High Molecular Weight Polyethylene-Hydroxyapatite-Aluminum Oxide-Carbon Nanotube Hybrid Composites for Hard Tissue Replacement. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 514–522, 2013.

HANHAN, I. **Hybrid Carbon Fiber Alumina Nanocomposite for Non-Contact Stress Sensing Via Piezospectroscopy**. [s.l: s.n.].

HASSAN, A.; RAHMAN, N. A.; YAHYA, R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: Effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 14, p. 1223–1232, 2011.

HASSANZADEH-AGHDAM, M. K. et al. A new micromechanical method for the analysis of thermal conductivities of unidirectional fiber/CNT-reinforced polymer hybrid nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, p. 107137, 15 out. 2019.

INSTRUMENTS, M. **Mastersizer 2000 User Manual** Worcestershire, England Malvern Instruments Ltd., , 2007.

JAHANGIRI, A. A.; ROSTAMIYAN, Y. Mechanical properties of nano-silica and nano-clay composites of phenol formaldehyde short carbon fibers. **Journal of Composite Materials**, v. 54, n. 10, p. 1339–1352, 2020.

JANG, J. U. et al. Effect of polypropylene-grafted-maleic anhydride content on physical

properties of carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Functional Composites and Structures**, v. 2, n. 4, 2020.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, ago. 2011.

JUBINVILLE, D. et al. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00188, set. 2020.

JUNAEDI, H. et al. **Mechanical and physical properties of short carbon fiber and nanofiller-reinforced polypropylene hybrid nanocomposites** *Polymers*, 2020a.

JUNAEDI, H. et al. Ductile to Brittle Transition of Short Carbon Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. **Advances in Polymer Technology**, 2020b.

JUNAEDI, H. et al. Modeling analysis of the tensile strength of polypropylene base Short Carbon Fiber reinforced composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 1611–1621, 2021.

JUNAEDI, H. et al. Mechanical, physical, and wear properties of polypropylene reinforced short carbon fiber composites with different fiber length. **ICCM International Conferences on Composite Materials**, v. 2017-Augus, n. August, p. 20–25, 2017.

JUNG, S.; CHO, D. Effect of fiber feeding route upon extrusion process on the electromagnetic, mechanical, and thermal properties of nickel-coated carbon fiber/polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 187, p. 107861, 15 abr. 2020.

KADA, D. et al. Tensile properties, thermal conductivity, and thermal stability of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. S2, p. E664–E670, maio 2018.

KALAJAHI, P. F. et al. The effects of aramid short fiber and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles inclusions on the elastic, damping, and thermal behavior of polypropylene composite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 33, n. 12, p. 1707–1720, 2020.

KARSLI, N. G.; AYTAC, A. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 32, n. 7, p. 4069–4073, 2011.

KAYBAL, H. B. et al. Effects of alumina nanoparticles on dynamic impact responses of carbon fiber reinforced epoxy matrix nanocomposites. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 21, n. 3, p. 399–407, 2018.

KIM, Y. C.; AHN, W.; KIM, C. Y. A study on multiple melting of isotactic polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 6, p. 1003–1011, 1997.

KIRK, O. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1992. v. 2

KOSSENTINI KALLEL, T. et al. Mechanical and structural properties of glass fiber-reinforced polypropylene (PPGF) composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 10, p. 3497–3508, out. 2018.

KRETSIS, G. A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. **Composites**, v. 18, n. 1, p. 13–23, 1987.

KWON, D. J. et al. Investigation of impact resistance performance of carbon fiber reinforced polypropylene composites with different lamination to applicate fender parts. **Composites Part B: Engineering**, v. 215, p. 108767, 15 jun. 2021.

LI, B.; LI, R.; XIE, Y. Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene/aluminum oxide composite. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 5, p. 2524–2533, 2017.

LIN, J. H. et al. Polypropylene/short glass fibers composites: Effects of coupling agents on mechanical properties, thermal behaviors and morphology. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8279–8291, 2015.

LINS, S. A. B. **Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro**. Nova Friburgo: UERJ, 2017.

LINS, S. A. B.; ROCHA, M. C. G. Mechanical and thermal properties of high-density polyethylene / alumina / glass fiber hybrid composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 16, 2018.

LONKAR, S. P. et al. Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/LDH nanocomposites. **Polymer International**, v. 60, n. 12, p. 1688–1696, 2011.

LUJAN-MORENO, G. A. et al. Design of experiments and response surface methodology to tune machine learning hyperparameters, with a random forest case-study. **Expert Systems with Applications**, v. 109, p. 195–205, 2018.

MACEDO, K. R. M. **Compósitos híbridos de polipropileno reciclado (rPP) e entulho de obra micronizado (nDB)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2016.

MACUVELE, D. L. P. et al. Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review. **Materials Science and Engineering C**, v. 76, p. 1248–1262, 2017.

MAHRHOLZ, T.; STÄNGLE, J.; SINAPIUS, M. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 3, p. 235–243, 2009.

MAI, K.; WANG, K.; ZENG, H. Multiple melting behavior of nucleated polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 6, p. 1608–1611, 2003.

MALUCELLI, G. et al. Effect of various alumina nano-fillers on the thermal and mechanical behaviour of low-density polyethylene – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. n. November 2009, p. 1084–1089, 2010.

MANO, ELOISA BIASOTTO; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: [s.n.].

MARERI, P. et al. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 5, p. 747–752, 1998.

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos poliméricos Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: [s.n.].

MARQUES, F. A. **ANÁLISE EXPERIMENTAL DE REPARO DE COMPÓSITOS**. [s.l.] CEFET/RJ, 2015.

MINITAB. **Multicolinearidade em regressão**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/model-assumptions/multicollinearity-in-regression/>>. Acesso em: 30 jun. 2021.

MINITAB. **Quais experimentos padrão o Minitab pode criar? - Minitab.** Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/basics/which-standard-designs-can-minitab-create/>>. Acesso em: 29 jun. 2021a.

MINITAB. **Tabela Análise de Variância para Análise de experimento de mistura.** Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/how-to/mixtures/analyze-mixture-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/>>. Acesso em: 30 jun. 2021b.

MOHANTY, A.; SRIVASTAVA, V. K. Effect of alumina nanoparticles on the enhancement of impact and flexural properties of the short glass/carbon fiber reinforced epoxy based composites. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 1, p. 188–195, 2015.

MORGADO, A. L. **Compósitos reforçados com fibras.** [s.l: s.n.].

MOSAVIAN, M. T. H.; BAKHTIARI, A.; SAHEBIAN, S. Influence of Alumina Particles on Thermal Behavior of High Density Polyethylene (HDPE). **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 2, p. 214–219, 2012.

NAIDU, V. N. P. et al. Heat capacity of sisal / glass fibre reinforced hybrid composites. **Materials Science an Indian Journal**, n. 1, p. 1–4, 2011.

NOVAES, C. G. et al. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.

OLMOS, D.; AZNAR, A. J.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Kinetic study of the epoxy curing at the silica particles/epoxy interface using the fluorescence of pyrene label. **Polymer Testing**, v. 24, n. 3, p. 275–283, 2005.

ORELLANA, F.; LISPERGUER, J.; NUÑEZ, C. Synthesis and characterization of polypropylene-silica, alumina and titania nanoparticles, prepared by melting. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 59, n. 1, p. 2389–2393, 2014.

PASSINGHAM, C. et al. The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 26, n. 6, p. 631–638, 1990.

PASZKIEWICZ, S. et al. Functional polymer hybrid nanocomposites based on polyolefins: A review. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1–13, 2020.

PATEL, A. K.; TRIVEDI, P.; BALANI, K. Processing and Mechanical Characterization of Compression-Molded Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Biocomposite Reinforced with Aluminum Oxide. **Journal of NanoScience, NanoEngineering & Applications**, v. 4, n. 3, p. 1–11, 2014.

PATEL, A. K.; TRIVEDI, P.; BALANI, K. Carbon Nanotube Functionalization Decreases Osteogenic Differentiation in Aluminum Oxide Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 2, n. 8, p. 1242–1256, 2016.

PAUKKERI, R.; LEHTINEN, A. Thermal behaviour of polypropylene fractions: 2. The multiple melting peaks. **Polymer**, v. 34, n. 19, p. 4083–4088, 1993.

PEDRAZZOLI, D. et al. Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles. **Polymer Testing**, v. 35, p. 92–100, 2014a.

PEDRAZZOLI, D. et al. Mechanical and rheological response of polypropylene/boehmite nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, p. 252–265, 2014b.

PEDRAZZOLI, D.; PEGORETTI, A. Hybridization of short glass fiber polypropylene composites with nanosilica and graphite nanoplatelets. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 18, p. 1682–1695, 2014.

PÉREZ, E. et al. A comparative study of the effect of different rigid fillers on the fracture and failure behavior of polypropylene based composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 72–83, 2013.

PERUMAL RAMASAMY, R.; YANG, K.; RAFAILOVICH, M. H. Polypropylene-graphene-a nanocomposite that can be converted into a meta-material at desired frequencies. **RSC Advances**, v. 4, n. 85, p. 44888–44895, 2014.

PESSANHA, A. B. **Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis**. Nova Friburgo: UERJ, 2009.

PLENTZ, R. S. et al. Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 3, p. 1799–1805, 2006.

POSCH, W. Polyolefins. In: **Applied Plastics Engineering Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 23–48.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2010.

RAO, B. M.; RAO, P. R.; SREENIVASULU, B. Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis and Characterisation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 38, n. 5, p. 967–977, 1999.

RAO, V. S. et al. Combined effect of nanoclay and alumina addition on structure, TGA, DMA characteristics of nanoclay, and alumina-filled polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 7, p. 851–863, 2012.

RASANA, N. et al. Mechanical and Thermal Properties Modeling, Sorption Characteristics of Multiscale (Multiwalled Carbon Nanotubes/Glass Fiber) Filler Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 25, p. E94–E107, 2019.

RASANA, N.; JAYANARAYANAN, K. Polypropylene/short glass fiber/nanosilica hybrid composites: evaluation of morphology, mechanical, thermal, and transport properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 6, p. 2587–2605, 2018.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber loading and fiber length on mechanical and thermal properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composite. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 11, n. 1, p. 181–188, 2007.

REZAEI, F.; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 30, n. 2, p. 260–263, 2009.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.**, p. 33–37, 1994.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. p. 358, 2009.

ROSSO, P. et al. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 3, p. 1849–1855, 2006.

ROUX, C.; DENAULT, J.; CHAMPAGNE, M. F. Parameters regulating interfacial and mechanical properties of short glass fiber reinforced polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, n. 12, p. 2047–2060, 2000.

S, P. et al. Fiber Reinforced Composites - A Review. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 06, n. 03, 2017.

SADIKU, R. et al. Automotive components composed of polyolefins. In: **Polyolefin Fibres**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 449–496.

SAHEBIAN, S. et al. Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 6, p. 3688–3694, 2007.

SELIMOV, A. et al. Characterization of hybrid carbon fiber composites using photoluminescence spectroscopy. **58th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2017**, n. January, p. 1–8, 2017.

SELIMOV, A. et al. Silane functionalization effects on dispersion of alumina nanoparticles in hybrid carbon fiber composites. **Applied Optics**, v. 57, n. 23, p. 6671, 2018.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: [s.n.].

SHAHID, N.; VILLATE, R. G.; BARRON, A. R. Chemically functionalized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 14, p. 2250–2258, 2005.

SHAIKH, H. M. Effect of carbon fiber as secondary filler on the electrical, thermal and rheological properties of carbon fiber/polypropylene composites. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 6, p. 545–553, 2018.

SHUAI, X. et al. Mechanical properties and fracture morphology of Al(OH)<sub>3</sub>/polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 13, p. 2617–2623, 2001.

SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 3, p. 362–391, 2013.

SILVA, C. D., F. J.; R. C. S., AQUINO, E. M. F. **Análise de mecanismo de dano em compósitos híbridos, tipo sanduíche utilizando fibras naturais**. XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS. **Anais...**Porto Alegre: 2004

SILVA, R. M. C. DA. **Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro.** Nova Friburgo: UERJ, 2018.

SILVA, G. D. A. et al. Effect of alumina ceramic powder dispersion on mechanical properties of polypropylene polymers. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1729–1733, 2012.

SILVA, L. J. et al. Statistical design of polymeric composites reinforced with banana fibres and silica microparticles. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 10, p. 1199–1210, 2013.

STRELLER, R. C. et al. Isotactic poly(propylene) nanocomposites based upon boehmite nanofillers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 3, p. 218–227, 2008.

SURESH, A.; HSIAO, K.-T. **Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)**. 1. ed. [s.l.: s.n.]. v. 1

TAVMAN, I. H. Thermal and mechanical properties of aluminum powder-filled high-density polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 12, p. 2161–2167, 1996.

TEE, D. I. et al. Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11–12, p. 2584–2591, 2007.

TRUONG, L. T. et al. Dispersibility of silane-functionalized alumina nanoparticles in syndiotactic polypropylene. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 6–7, p. 1046–1049, 2010.

TRUONG, L. T. et al. Morphology of syndiotactic polypropylene/alumina nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 4, p. 1116–1123, 2011.

TSAI, J. L.; CHENG, Y. L. Investigating silica nanoparticle effect on dynamic and quasi-static compressive strengths of glass fiber/epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3143–3155, 2009.

TSEKMES, I. A. et al. Thermal conductivity of polymeric composites: A review. **Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD**, p. 678–681, 2013.

UNTERWEGER, C. et al. Impact of fiber length and fiber content on the mechanical properties and electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polypropylene composites.

**Composites Science and Technology**, v. 188, n. January, p. 107998, 2020.

VÁRDAI, R. et al. Comparative study of fiber reinforced PP composites: Effect of fiber type, coupling and failure mechanisms. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 133, n. March, p. 105895, 2020.

VIEIRA, C. DE S.; MARQUES, S. P. C. Influência de interfaces sobre a condutividade térmica efetiva de compósitos periódicos reforçados por fibras. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

WANG, C.; YING, S. **Thermal, tensile and dynamic mechanical properties of short carbon Fibre reinforced polypropylene composites** *Polymers and Polymer Composites*, 2013.

WATANABE, R. et al. Insight into interfacial compatibilization of glass-fiber-reinforced polypropylene (PP) using maleic-anhydride modified PP employing infrared spectroscopic imaging. **Composites Science and Technology**, v. 199, p. 108379, 20 out. 2020.

WELLEN, R. M. R. et al. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 215–220, 2013.

WU, X. et al. **SiO<sub>2</sub>/carbon fiber-reinforced polypropylene–thermoplastic polyurethane composites: electrical conductivity and mechanical and thermal properties** *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 2019.

XIE, H. Q.; ZHANG, S.; XIE, D. An efficient way to improve the mechanical properties of polypropylene/short glass fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1414–1420, 2005.

YU, K. et al. Evolution of double crystal melting peak in polypropylene foam assisted by  $\beta$ -nucleating agent and supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 12, p. 1–10, 2018.

ZARE, Y.; RHEE, K. Y.; HUI, D. Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 122, p. 41–46, 2017.

ZEBARJAD, S. M. et al. Investigation of deformation mechanism in polypropylene/glass fiber composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 13, p. 2171–2176, 2003.

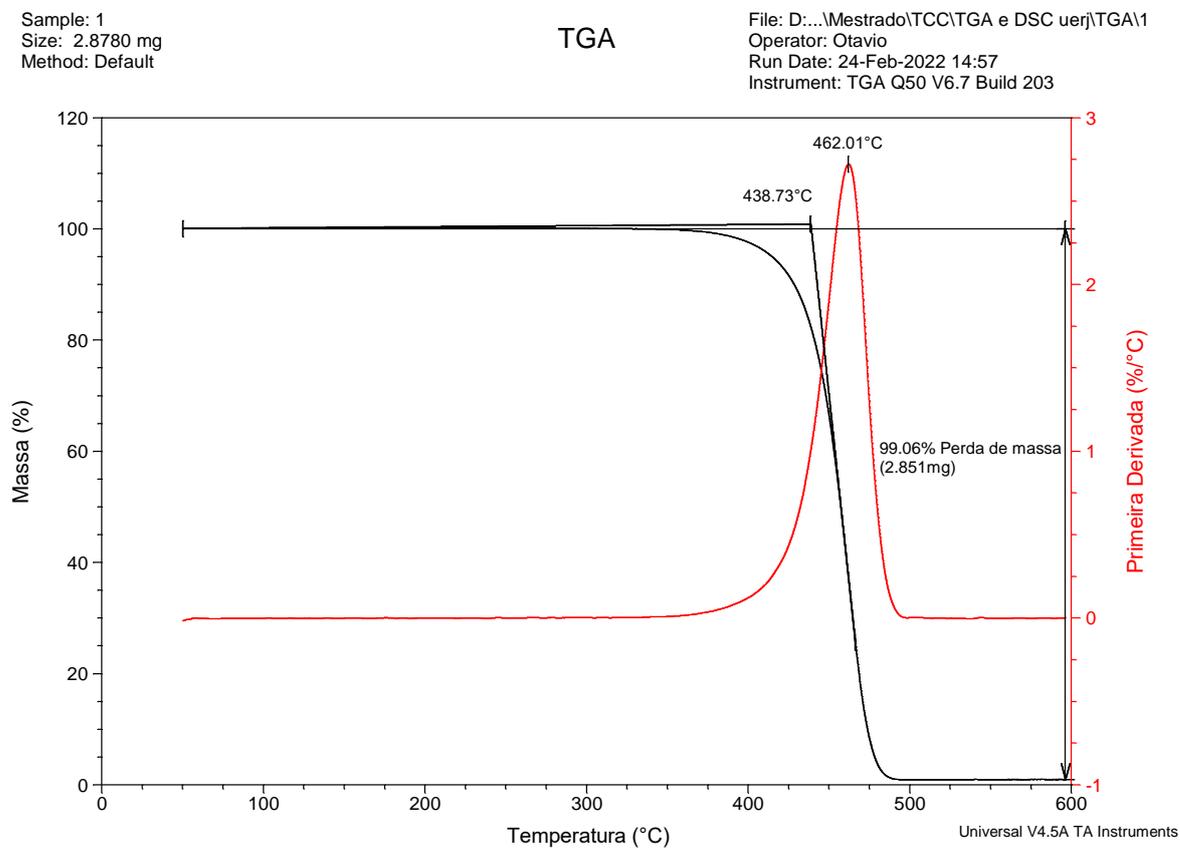
ZHANG, C. et al. Morphology, crystallization and melting behaviors of isotactic polypropylene/high density polyethylene blend: effect of the addition of short carbon fiber. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 673–683, 2000.

ZHANG, S. et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibers on the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of High Density Polyethylene with the Absence and Presence of Compatibilizer. 2011.

ZHAO, H.; LI, R. K. Y. Crystallization, mechanical, and fracture behaviors of spherical alumina-filled polypropylene nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 24, p. 3652–3664, 2005.

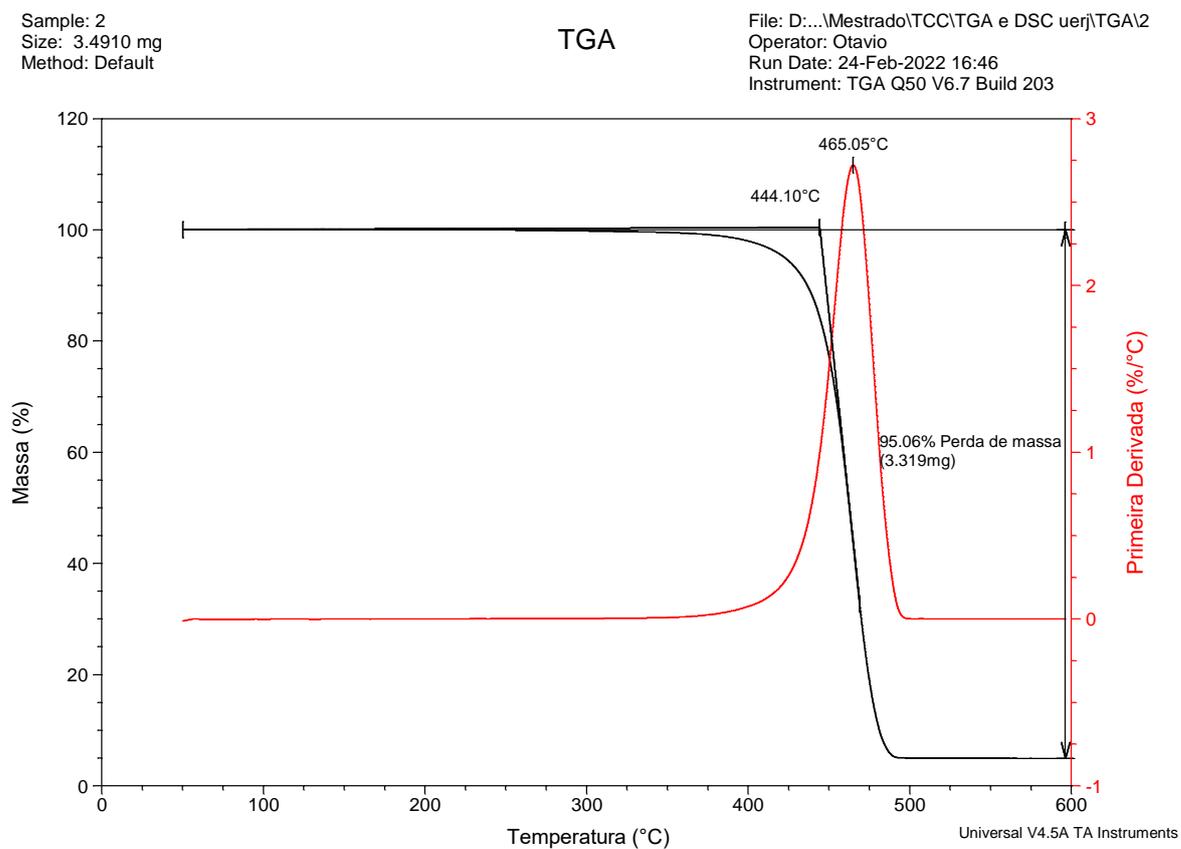
## APÊNDICE A – Curvas de TGA

Figura 56 – Resultados da análise termogravimétrica do polipropileno.



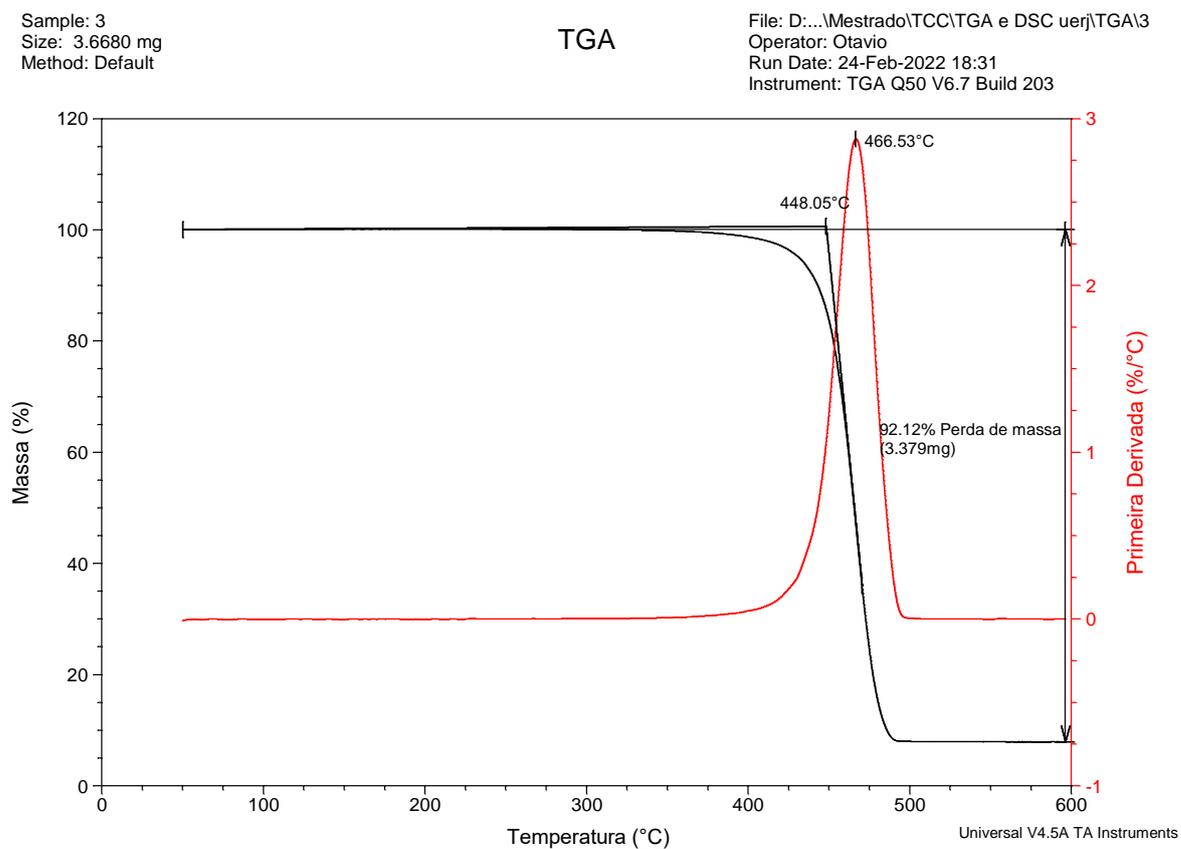
Fonte: O autor, 2022.

Figura 57 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #2 (88/6/6)%.



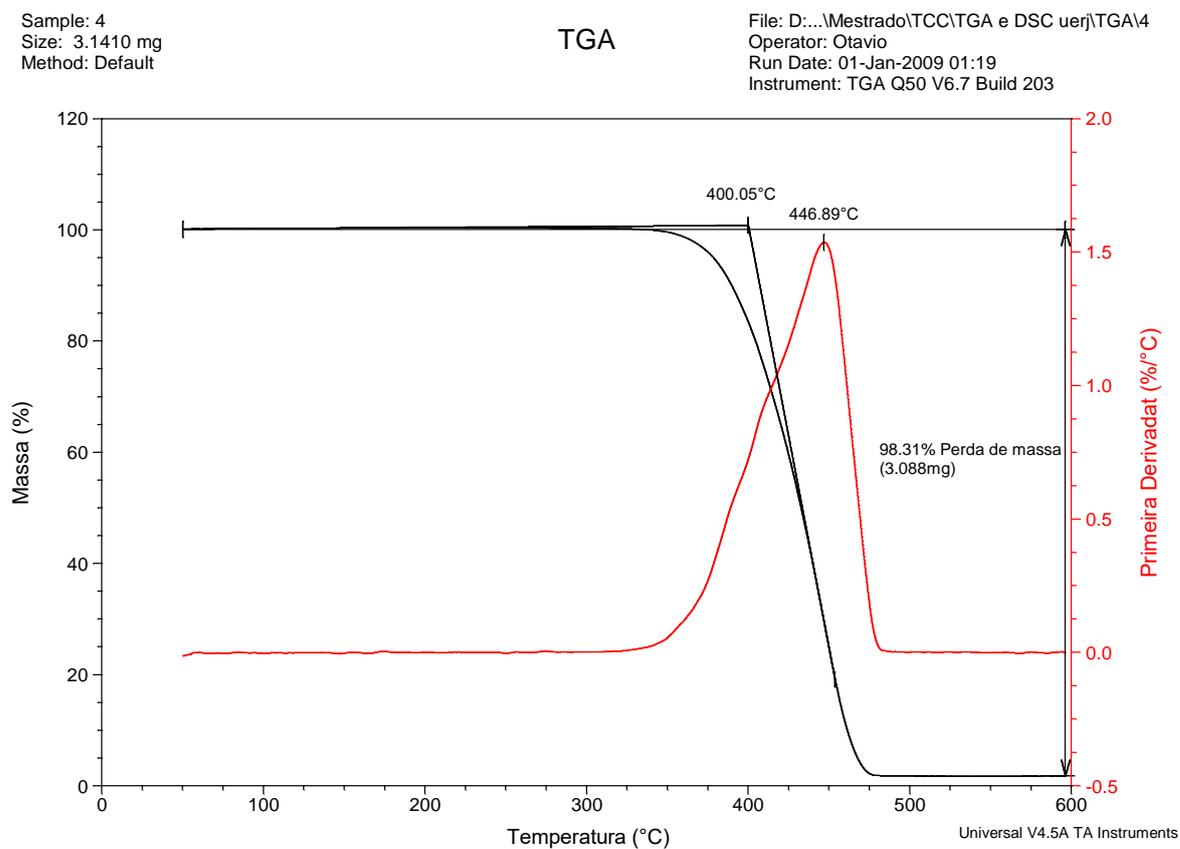
Fonte: O autor, 2022.

Figura 58 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #3 (94/0/6)%.



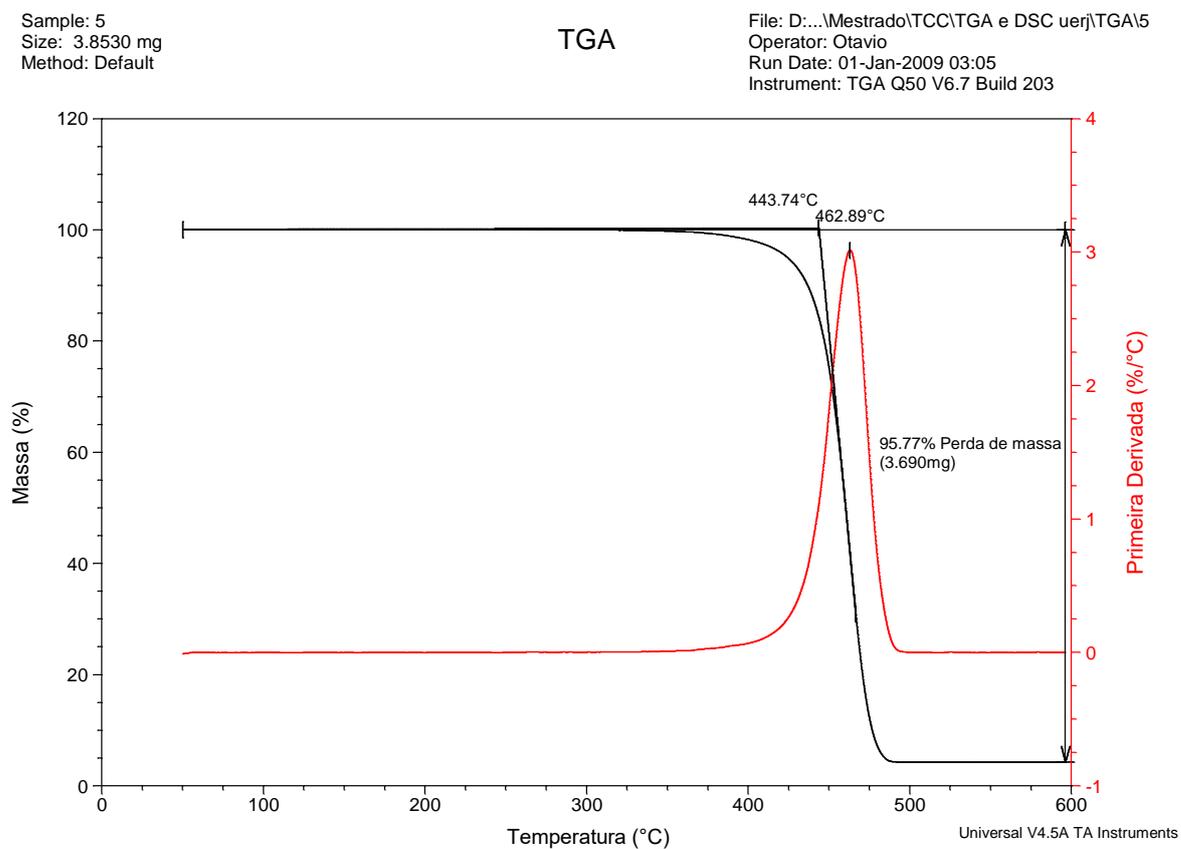
Fonte: O autor, 2022.

Figura 59 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #4 (94/6/0)%.



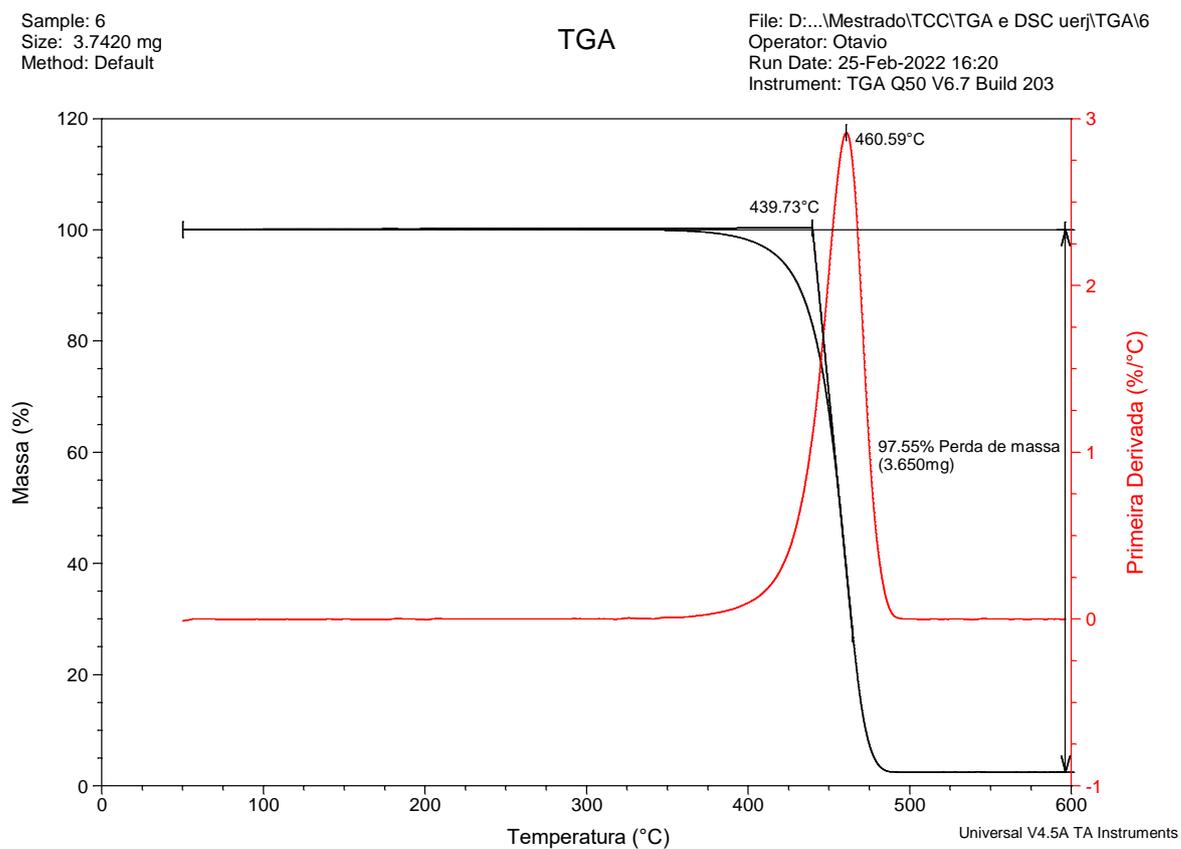
Fonte: O autor, 2022.

Figura 60 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #5 (97/0/3)%.



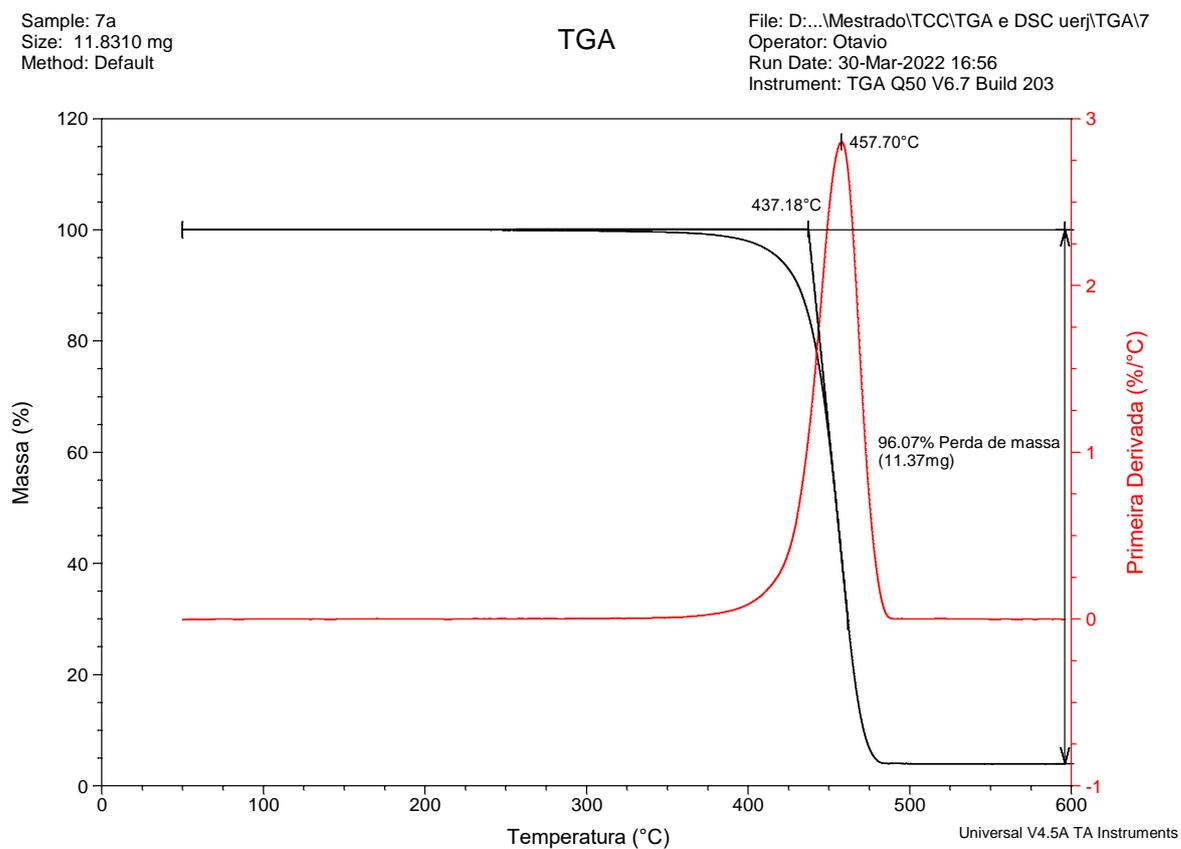
Fonte: O autor, 2022.

Figura 61 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #6 (97/3/0)%.



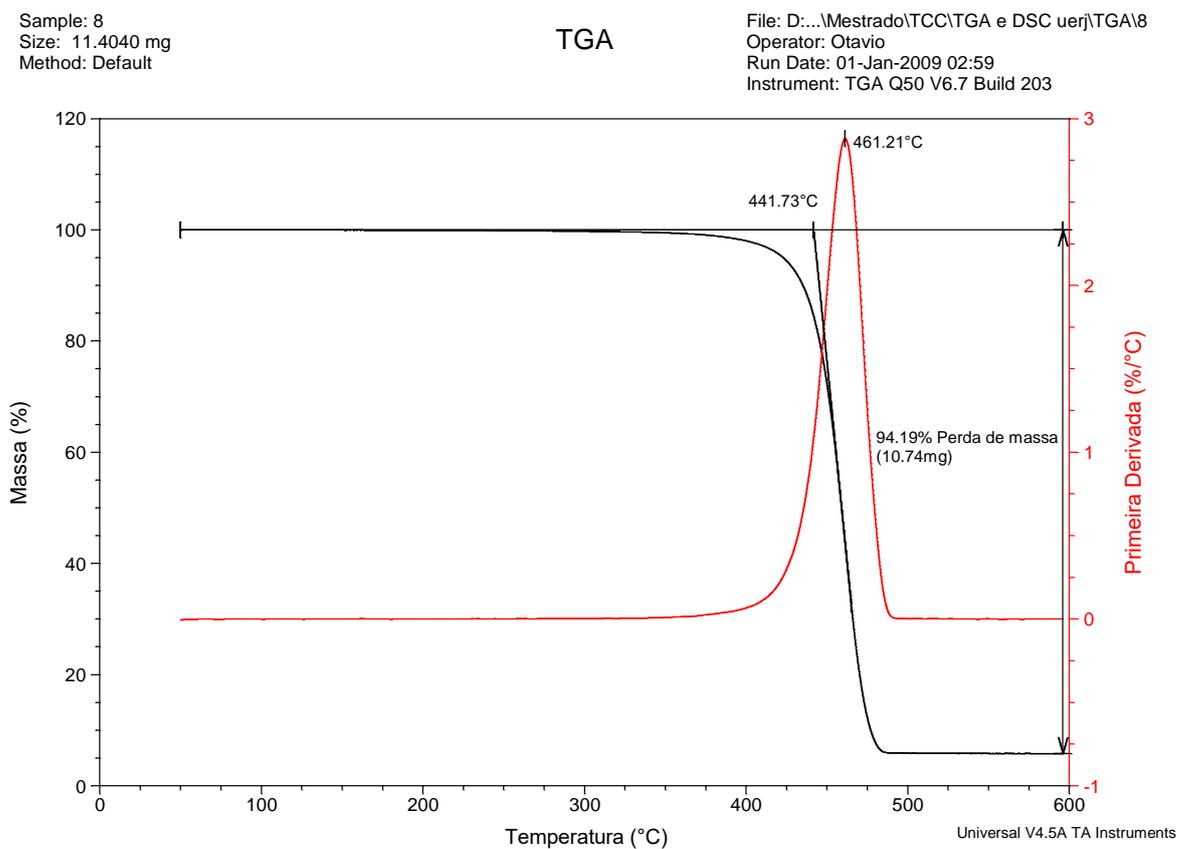
Fonte: O autor, 2022.

Figura 62 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #7 (91/6/3)%.



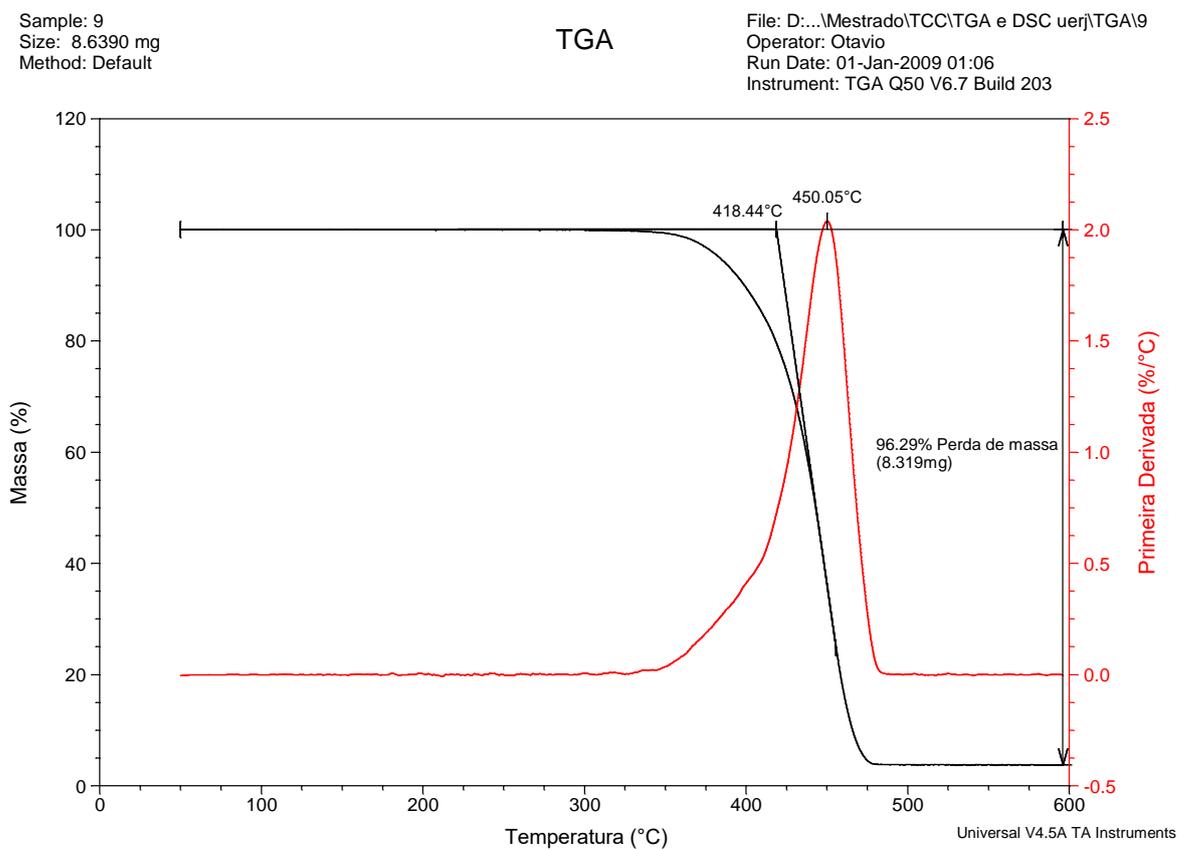
Fonte: O autor, 2022.

Figura 63 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #8 (91/3/6)%.



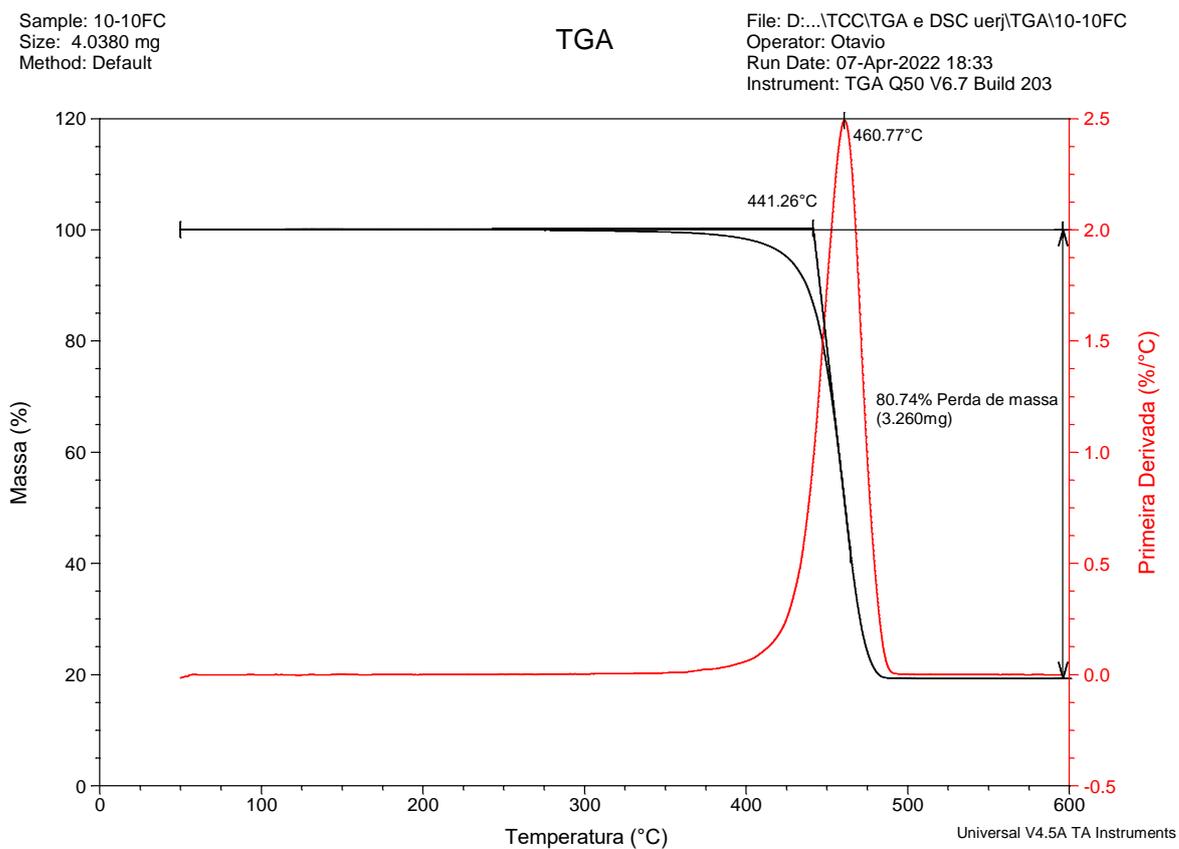
Fonte: O autor, 2022.

Figura 64 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #9 (94/3/3)%.



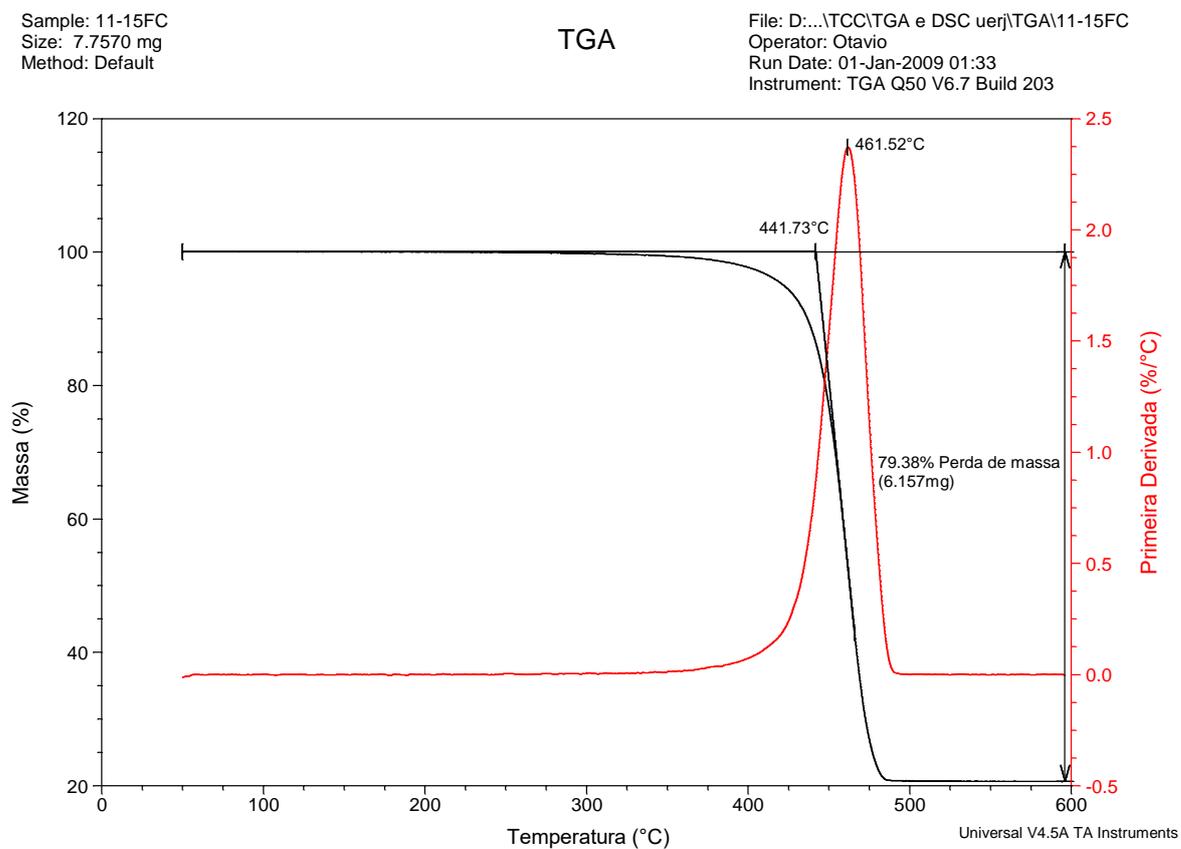
Fonte: O autor, 2022.

Figura 65 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #10 com 10% FC.

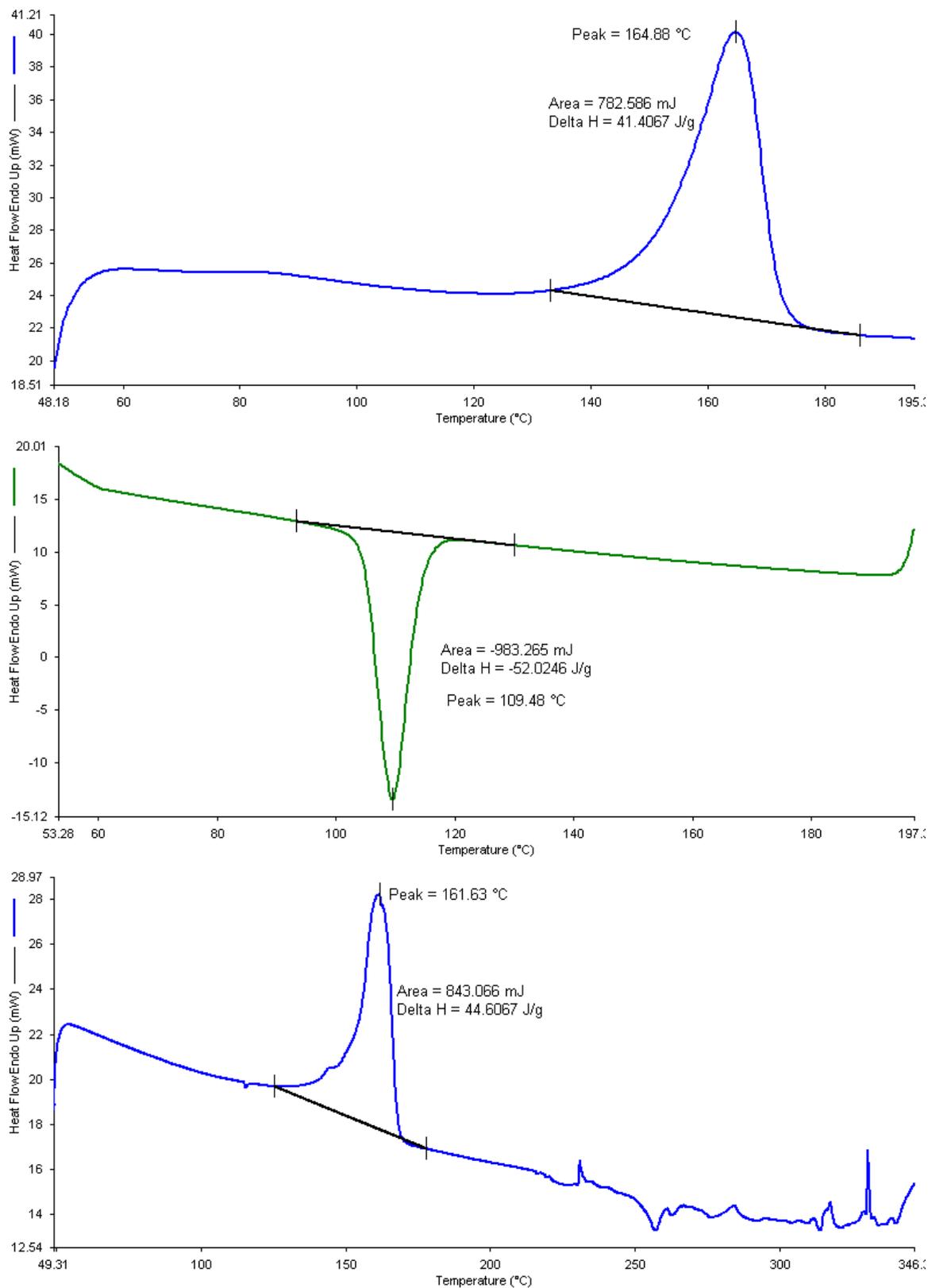


Fonte: O autor, 2022.

Figura 66 – Resultados da análise termogravimétrica da amostra #11 com 15% FC.

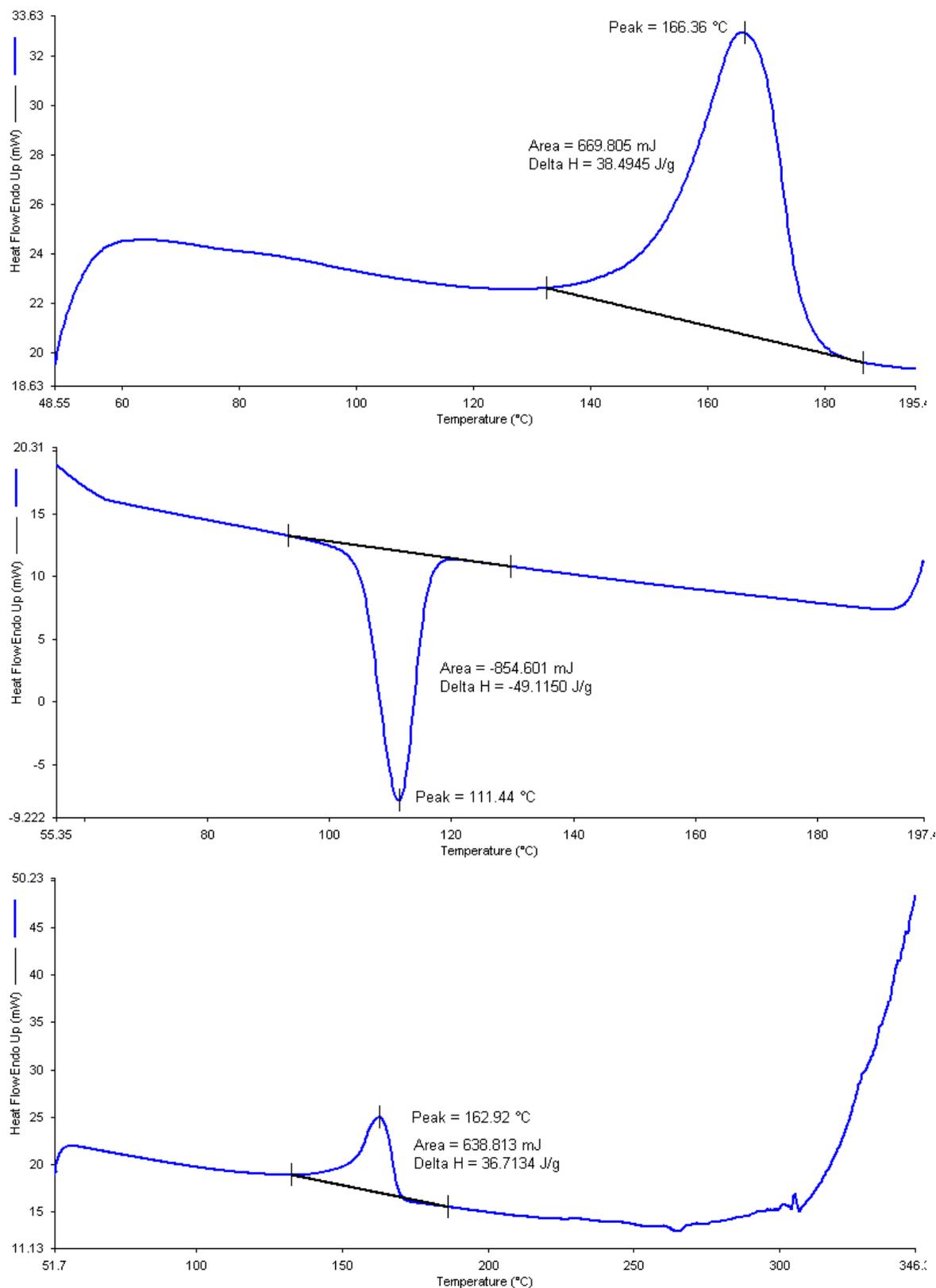


Fonte: O autor, 2022.

**APÊNDICE B – Curvas de DSC****Figura 67 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento do polipropileno.**

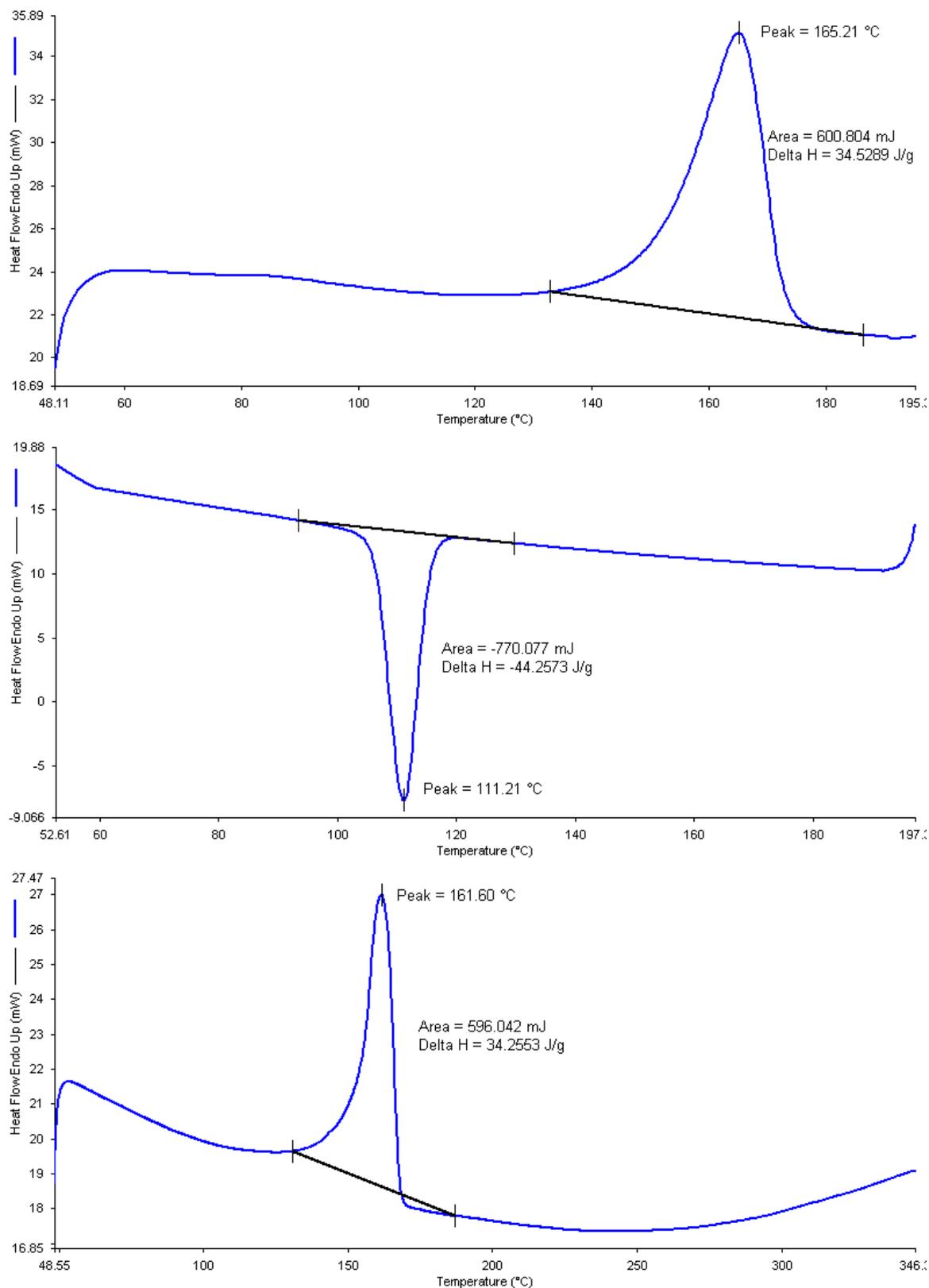
Fonte: O autor, 2022.

Figura 68 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #2 (88/6/6)%.



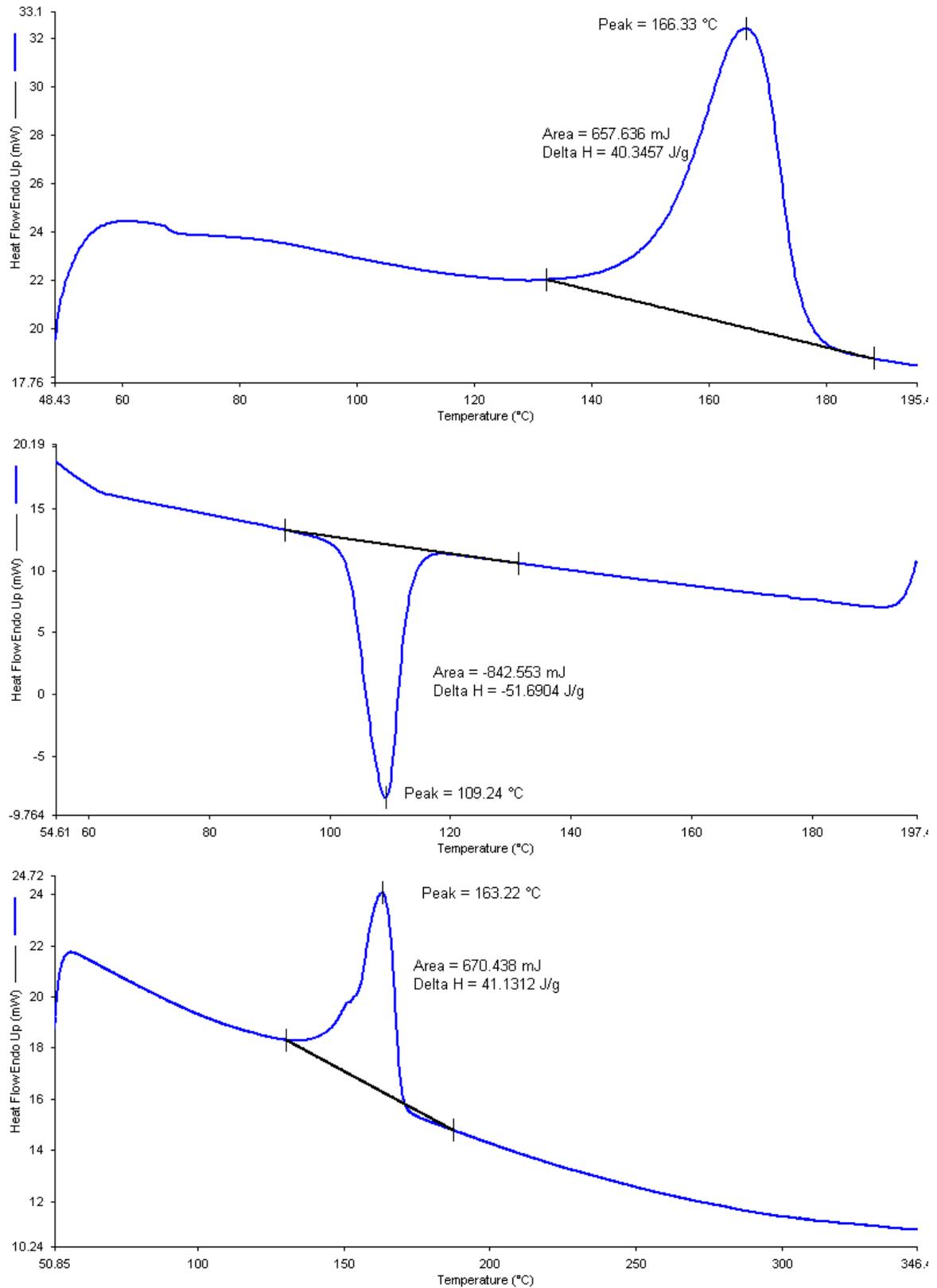
Fonte: O autor, 2022.

Figura 69 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #3 (94/0/6)%.



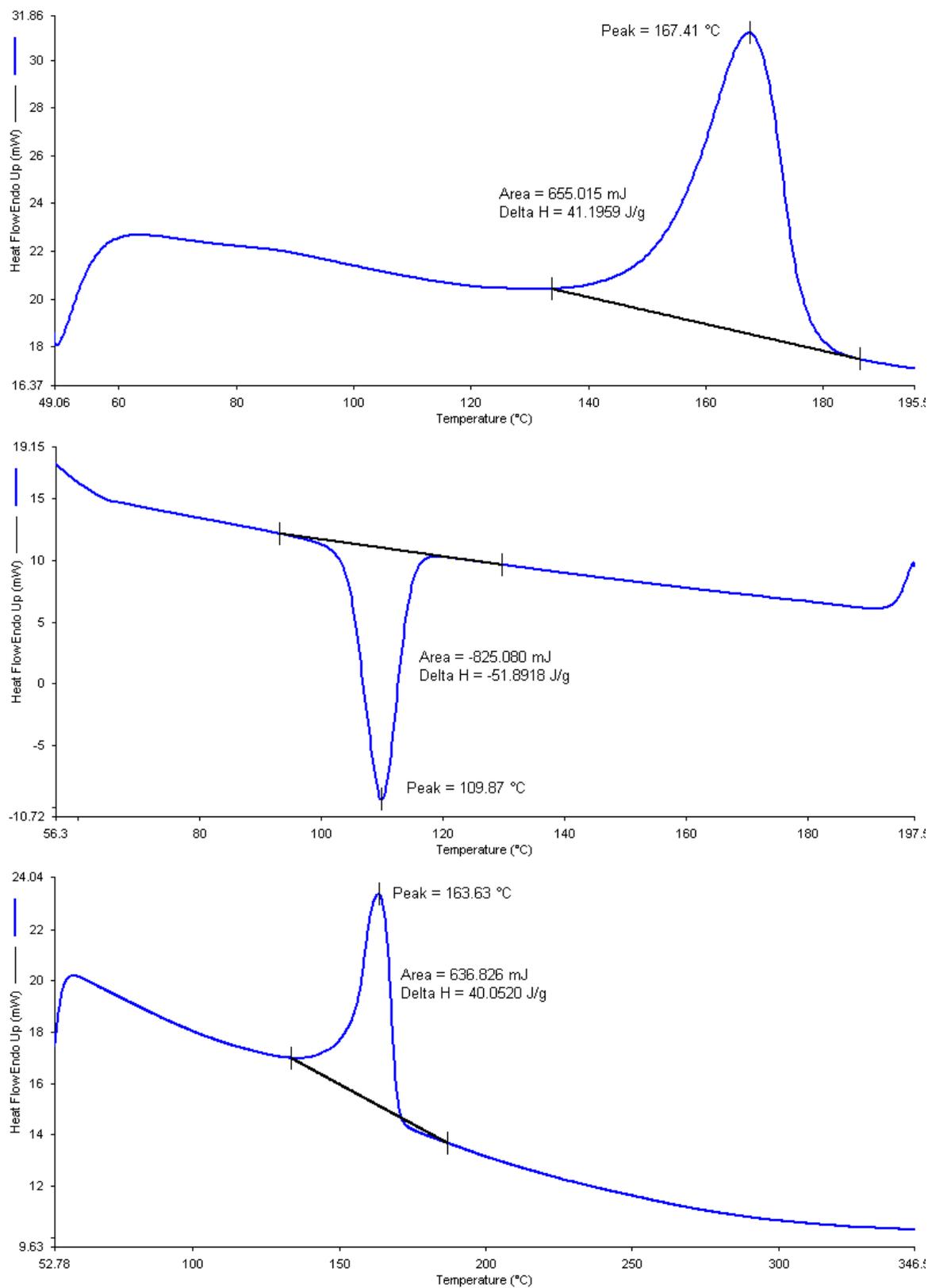
Fonte: O autor, 2022.

Figura 70 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #4 (94/6/0)%.



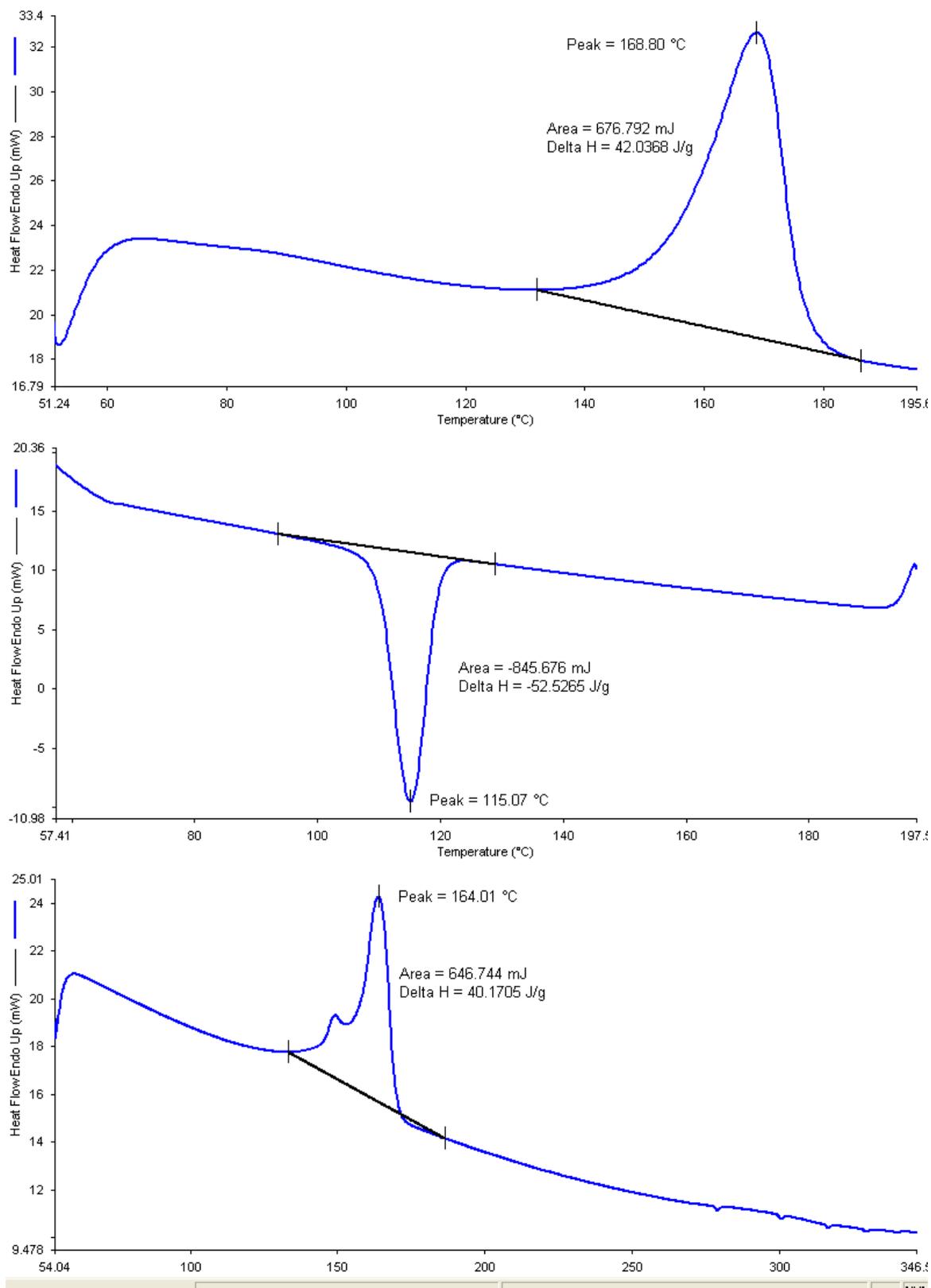
Fonte: O autor, 2022.

Figura 71 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #5 (97/0/3)%.



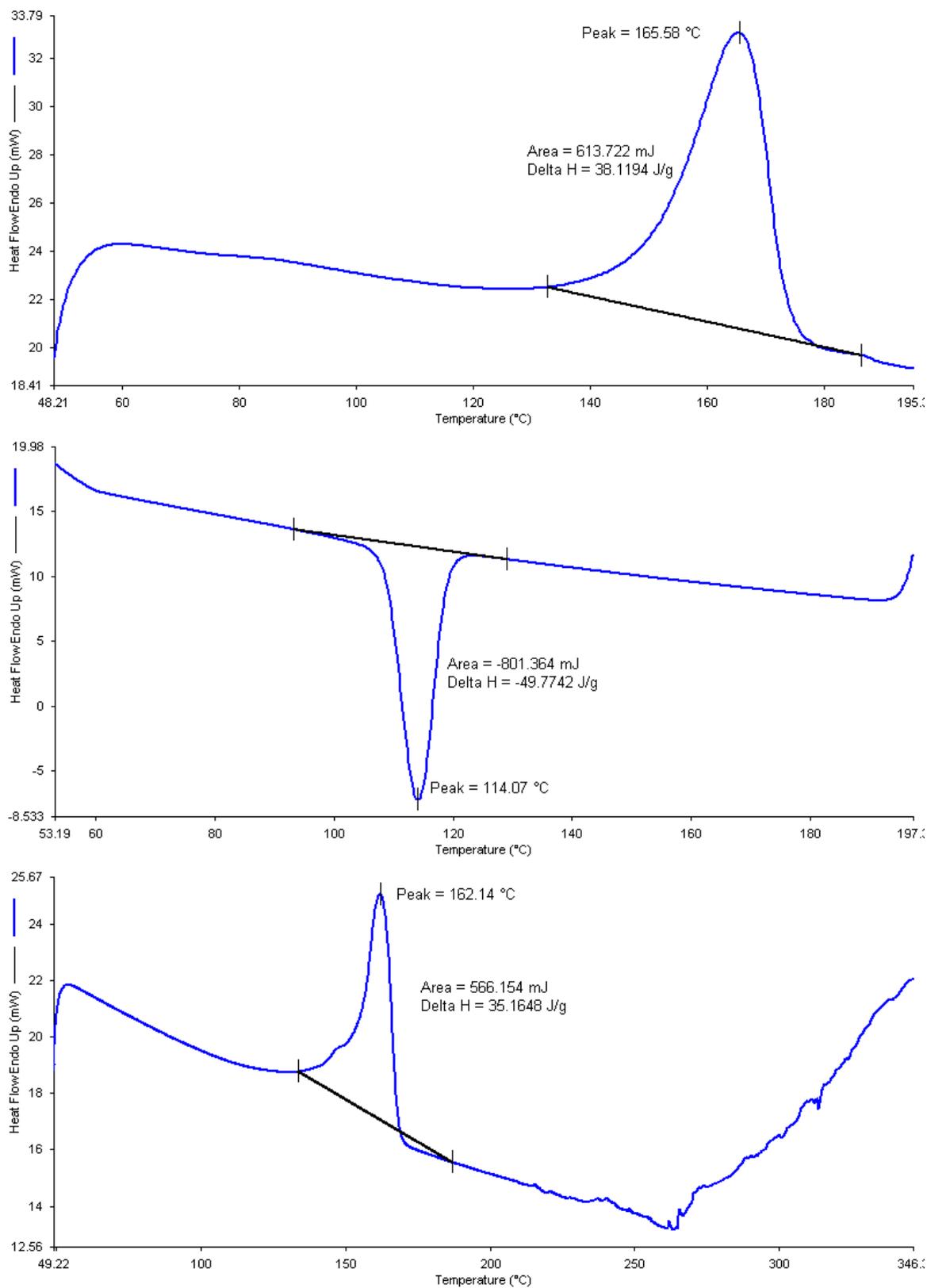
Fonte: O autor, 2022.

Figura 72 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #6 (97/3/0)%.



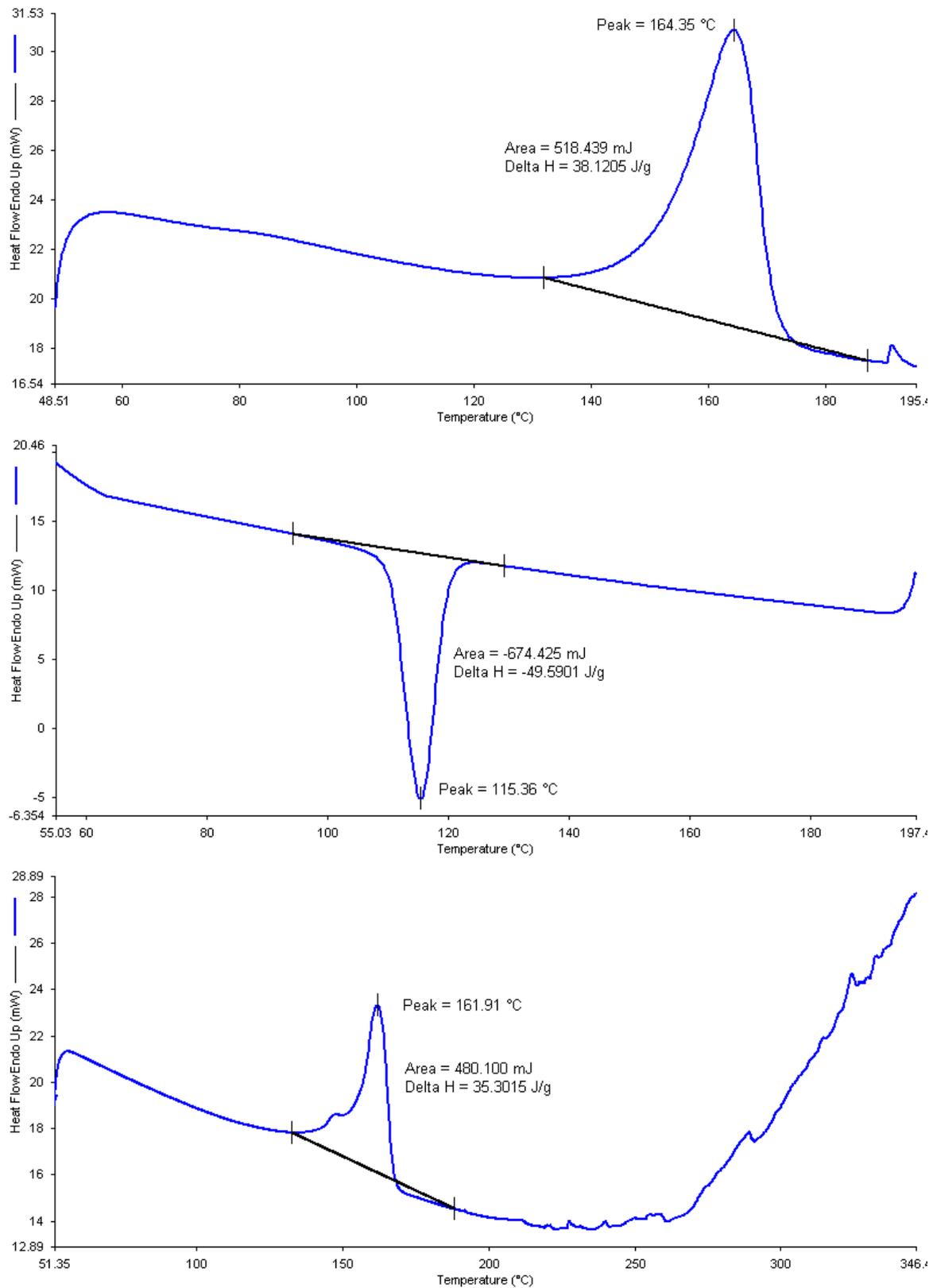
Fonte: O autor, 2022.

Figura 73 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #7 (91/6/3)%.



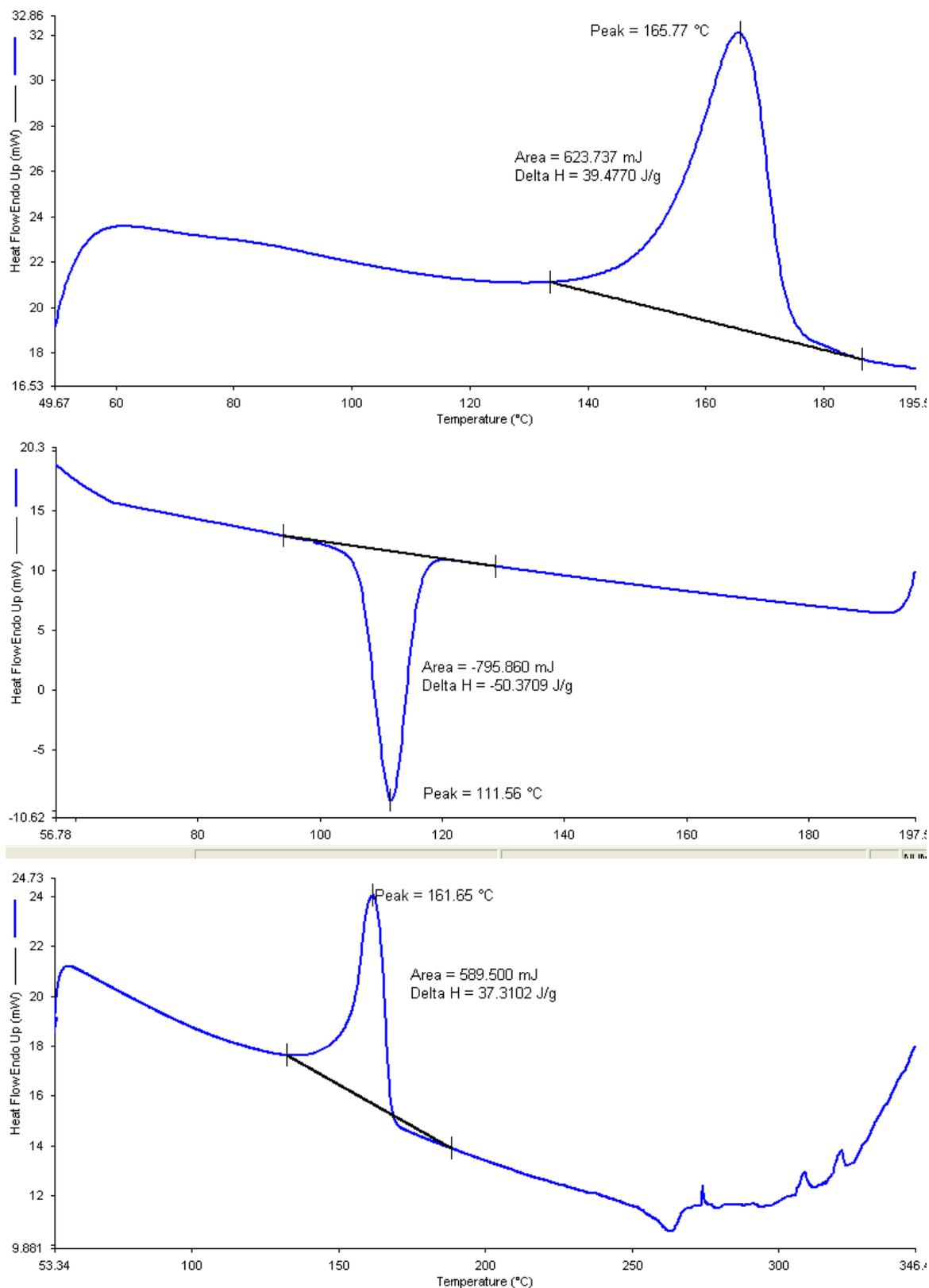
Fonte: O autor, 2022.

Figura 74 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #8 (91/3/6)%.



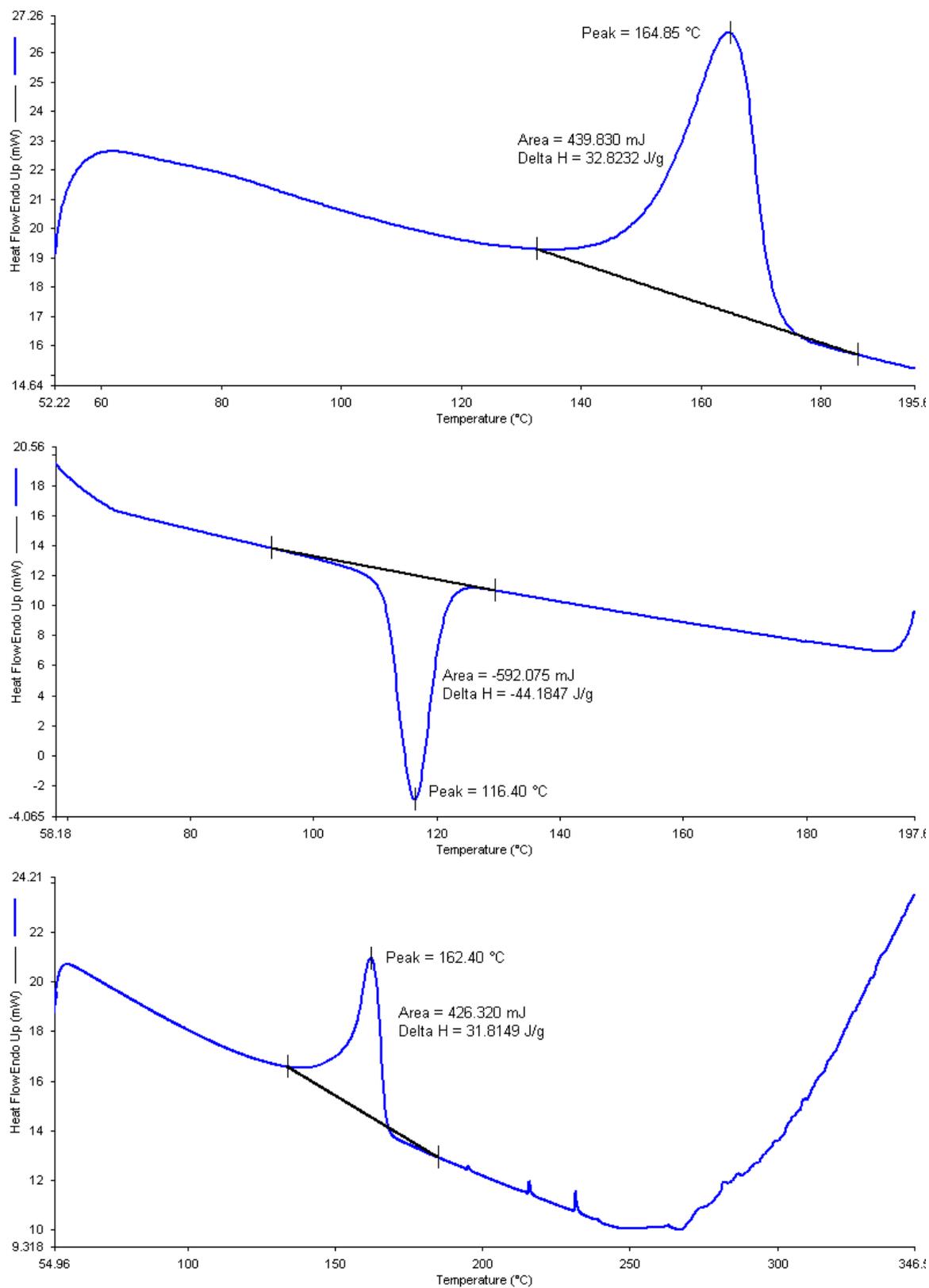
Fonte: O autor, 2022.

Figura 75 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #9 (94/3/3)%.



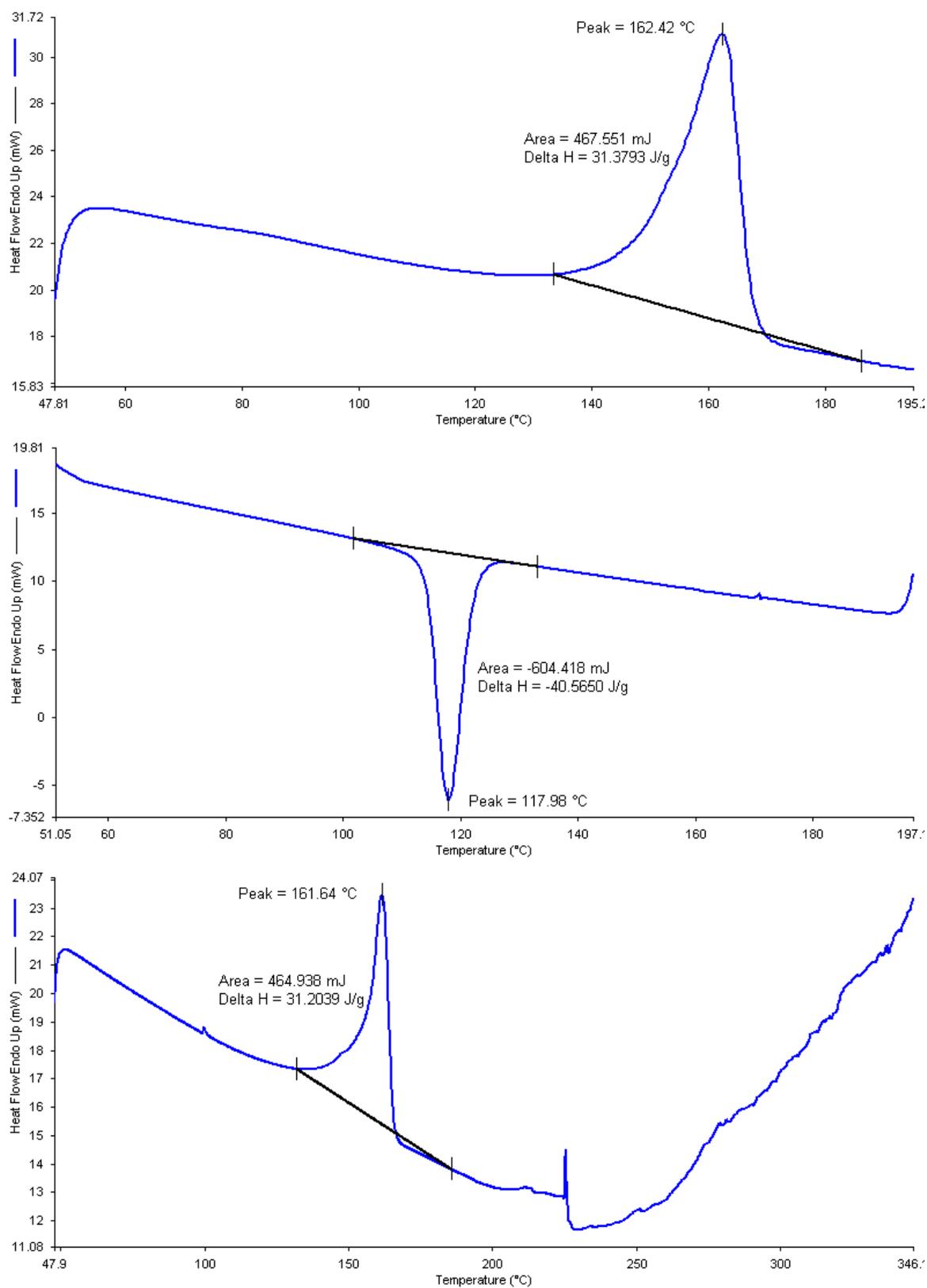
Fonte: O autor, 2022.

Figura 76 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #10 com 10% FC.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 77 – Curvas de DSC do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento da amostra #11 com 15% FC.



Fonte: O autor, 2022.

## ANEXO I – Regressão para misturas – Minitab

**Regressão para Misturas: Módulo de elasticidade versus PP; PPgAM; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cúbico Especial**

Coeficientes de Regressão Estimados para Módulo de elasticidade (pseudocomponentes)

Termo	EP de		Valor-T	Valor-P	VIF
	Coef	Coef			
PP	892,4	31,9	*	*	2,89
PPgAM	53	277	*	*	57,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1790	250	*	*	53,92
PP*PPgAM	1544	532	2,90	0,006	33,46
PP* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1766	486	-3,64	0,001	29,47
PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204	876	0,23	0,817	64,81
PP*PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5687	1374	4,14	0,000	4,24

## Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
72,2630	77,24%	73,34%	254585	68,29%

Análise de variância para Módulo de elasticidade (pseudocomponentes)

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	6	620197	620197	103366	19,79	0,000
Linear	2	153573	166281	83141	15,92	0,000
Quadrático	3	377138	186925	62308	11,93	0,000
PP*PPgAM	1	57135	43967	43967	8,42	0,006
PP* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	190714	69051	69051	13,22	0,001
PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	129289	283	283	0,05	0,817
Cúbico Especial	1	89485	89485	89485	17,14	0,000
PP*PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	89485	89485	89485	17,14	0,000
Erro de Resíduos	35	182768	182768	5222		
Falta de ajuste	2	36451	36451	18226	4,11	0,025
Erro puro	33	146316	146316	4434		
Total	41	802964				

Coeficientes de Regressão Estimados para Módulo de elasticidade (proporções de componentes)

Termo	Coef
PP	892
PPgAM	-100451
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116308
PP*PPgAM	107214

PP* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-122653
PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 2881951
PP*PPgAM* Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3291034

### Regressão para Misturas: Resistência à tração versus PP; PPgAM; Alumina Quadrática

Coefficientes de Regressão Estimados para Resistência à Tração (pseudocomponentes)

Termo	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
PP	33,921	0,224	*	*	2,42
PPgAM	25,50	1,61	*	*	33,09
Alumina	32,05	1,68	*	*	41,17
PP*PPgAM	18,29	2,87	6,37	0,000	16,59
PP*Alumina	-1,55	3,07	-0,50	0,617	20,04
PPgAM*Alumina	27,64	4,47	6,18	0,000	28,82

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
0,553806	80,01%	77,23%	14,7903	73,22%

Análise de variância para Resistência à Tração (pseudocomponentes)

Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	5	44,1893	44,1893	8,8379	28,82	0,000
Linear	2	22,4689	8,8416	4,4208	14,41	0,000
Quadrático	3	21,7205	21,7205	7,2402	23,61	0,000
PP*PPgAM	1	0,2515	12,4402	12,4402	40,56	0,000
PP*Alumina	1	9,7678	0,0779	0,0779	0,25	0,617
PPgAM*Alumina	1	11,7012	11,7012	11,7012	38,15	0,000
Erro de Resíduos	36	11,0412	11,0412	0,3067		
Falta de ajuste	3	0,3290	0,3290	0,1097	0,34	0,798
Erro puro	33	10,7123	10,7123	0,3246		
Total	41	55,2306				

Coefficientes de Regressão Estimados para Resistência à Tração (proporções de componentes)

Termo	Coef
PP	33,92
PPgAM	-1153,74
Alumina	112,87
PP*PPgAM	1269,89
PP*Alumina	-107,41
PPgAM*Alumina	1919,30

### Regressão para Misturas: Tenacidade versus PP; PPgAM; Alumina Quadrática

Coefficientes de Regressão Estimados para Tenacidade (pseudocomponentes)

Termo	Coef	EP de		Valor-T	Valor-P	VIF
		Coef	Coef			
PP	15,66	1,63		*	*	2,42
PPgAM	64,5	11,7		*	*	33,09
Alumina	43,7	12,2		*	*	41,17
PP*PPgAM	-91,0	20,9		-4,35	0,000	16,59
PP*Alumina	30,7	22,4		1,37	0,179	20,04
PPgAM*Alumina	-153,8	32,6		-4,72	0,000	28,82

Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
4,03328	81,25%	78,65%	809,945	74,07%

Análise de variância para Tenacidade (pseudocomponentes)

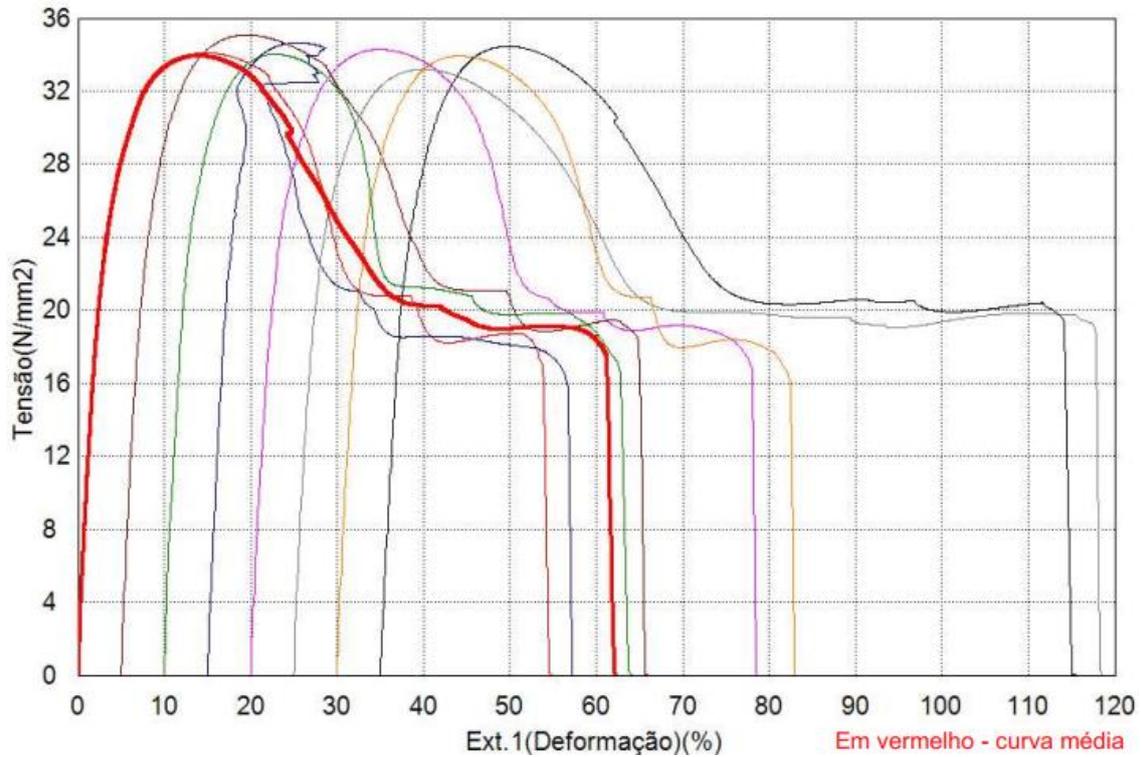
Fonte	GL	SQ Seq	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	5	2537,93	2537,93	507,59	31,20	0,000
Linear	2	1531,23	375,26	187,63	11,53	0,000
Quadrático	3	1006,70	1006,70	335,57	20,63	0,000
PP*PPgAM	1	137,35	308,22	308,22	18,95	0,000
PP*Alumina	1	506,83	30,60	30,60	1,88	0,179
PPgAM*Alumina	1	362,51	362,51	362,51	22,28	0,000
Erro de Resíduos	36	585,62	585,62	16,27		
Falta de ajuste	3	69,81	69,81	23,27	1,49	0,236
Erro puro	33	515,82	515,82	15,63		
Total	41	3123,55				

Coefficientes de Regressão Estimados para Tenacidade (proporções de componentes)

Termo	Coef
PP	15,7
PPgAM	5985,0
Alumina	-1624,3
PP*PPgAM	-6321,0
PP*Alumina	2129,3
PPgAM*Alumina	-10682,9

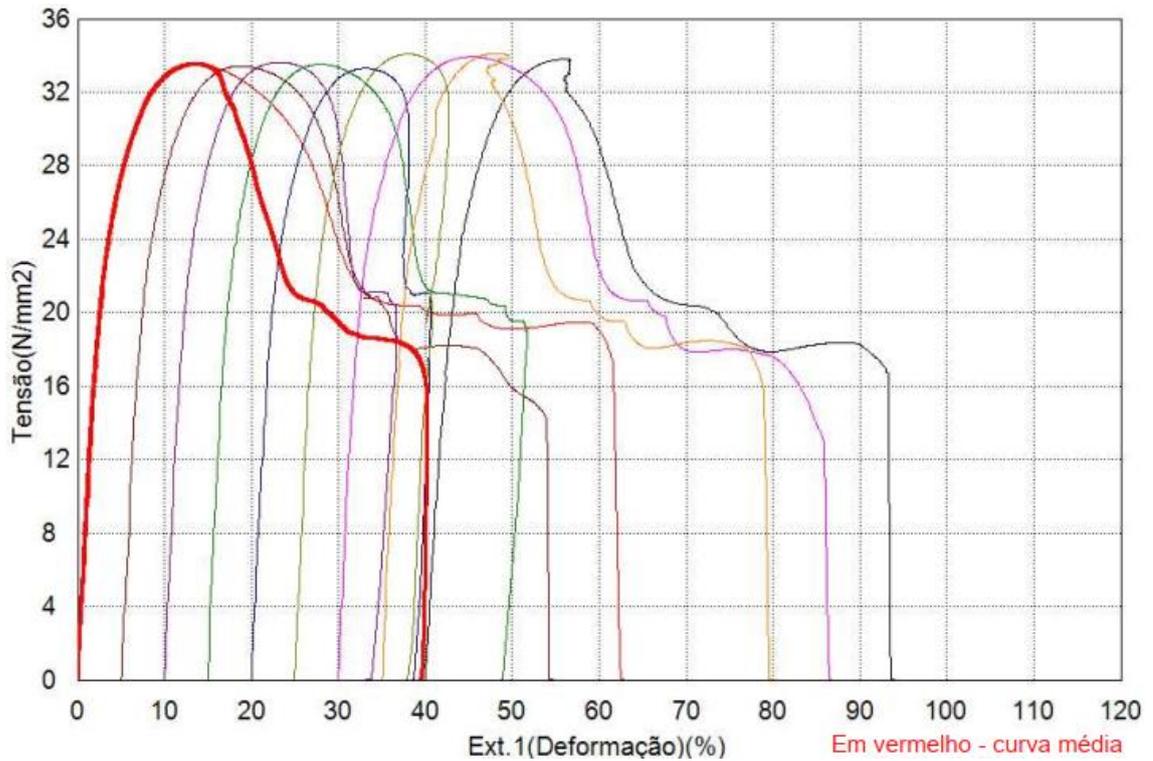
## ANEXO II – Curvas tensão x deformação do polipropileno e dos compósitos desenvolvidos

Figura 78 – Curvas tensão x deformação do polipropileno.



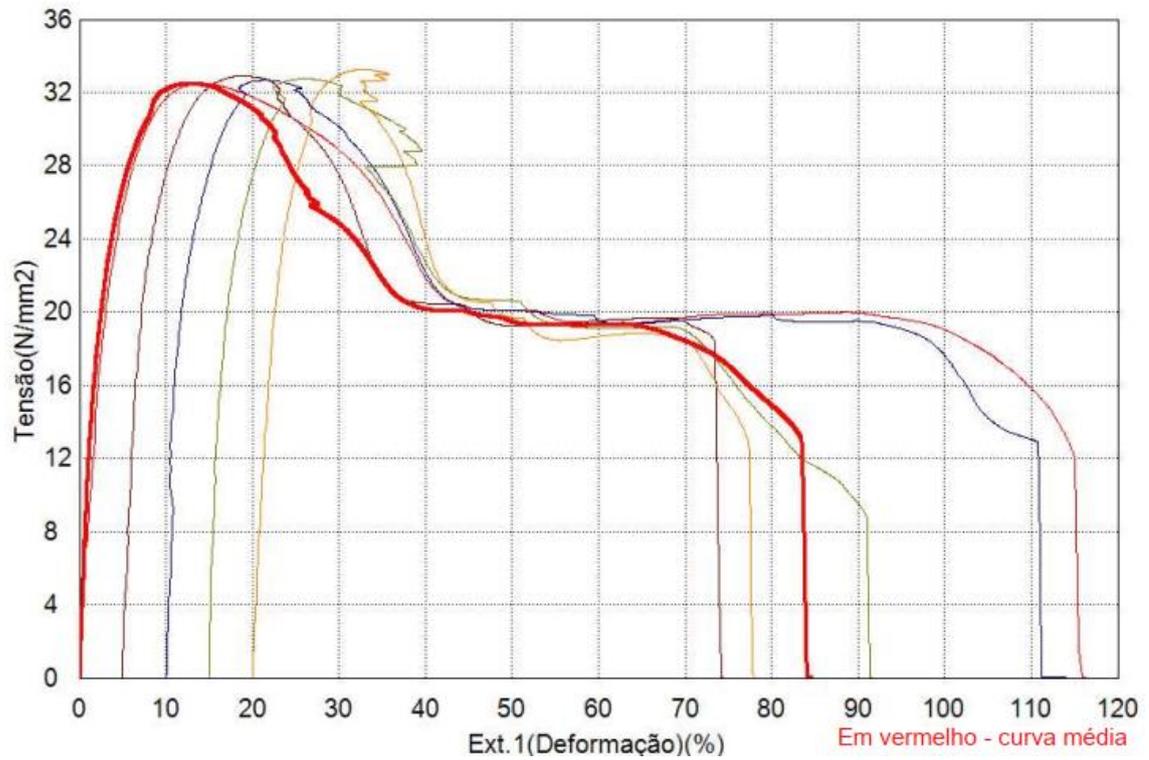
Fonte: O autor, 2022.

Figura 79 – Curvas tensão x deformação da amostra #2 (88/6/6).



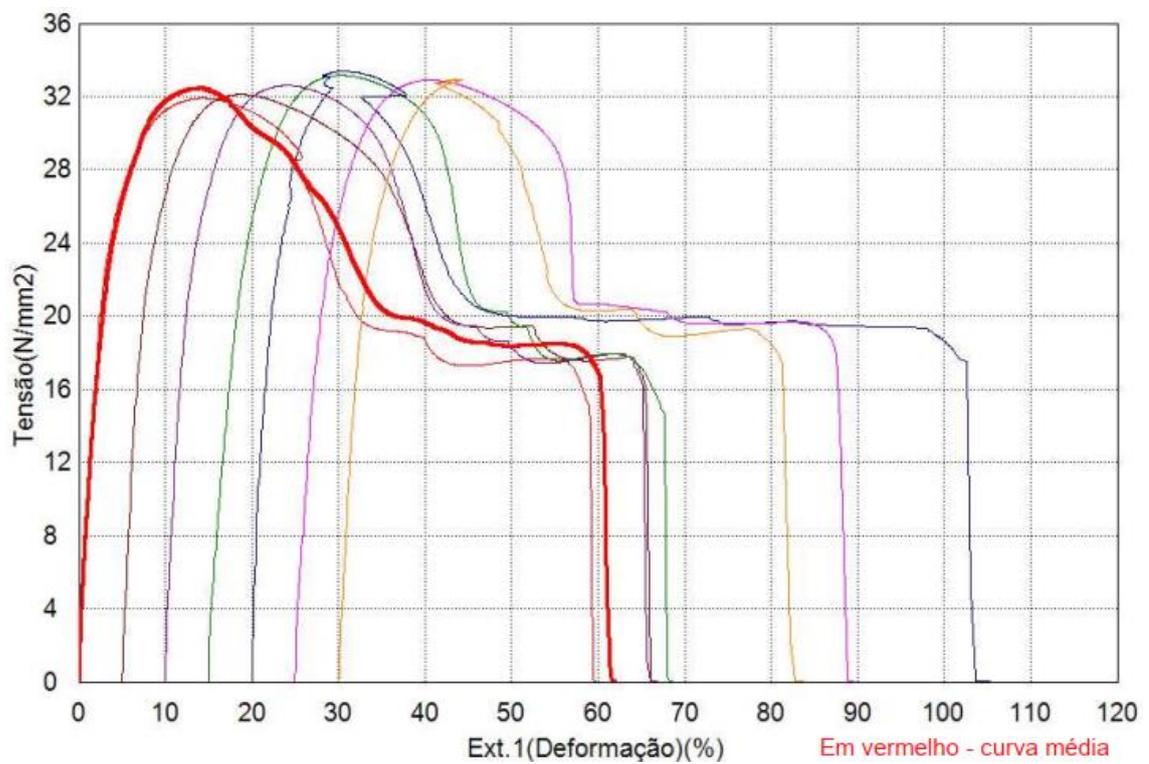
Fonte: O autor, 2022.

Figura 80 – Curvas tensão x deformação da amostra #3 (94/0/6)



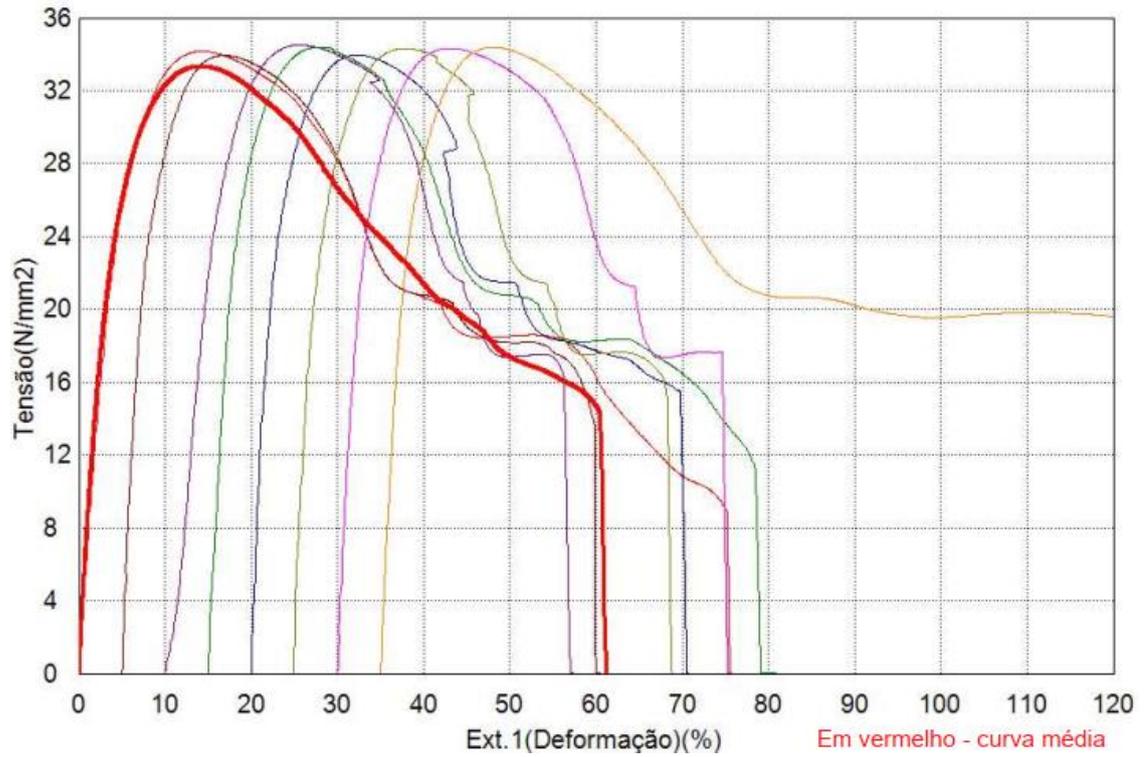
Fonte: O autor, 2022.

Figura 81 – Curvas tensão x deformação da amostra #4 (94/6/0).



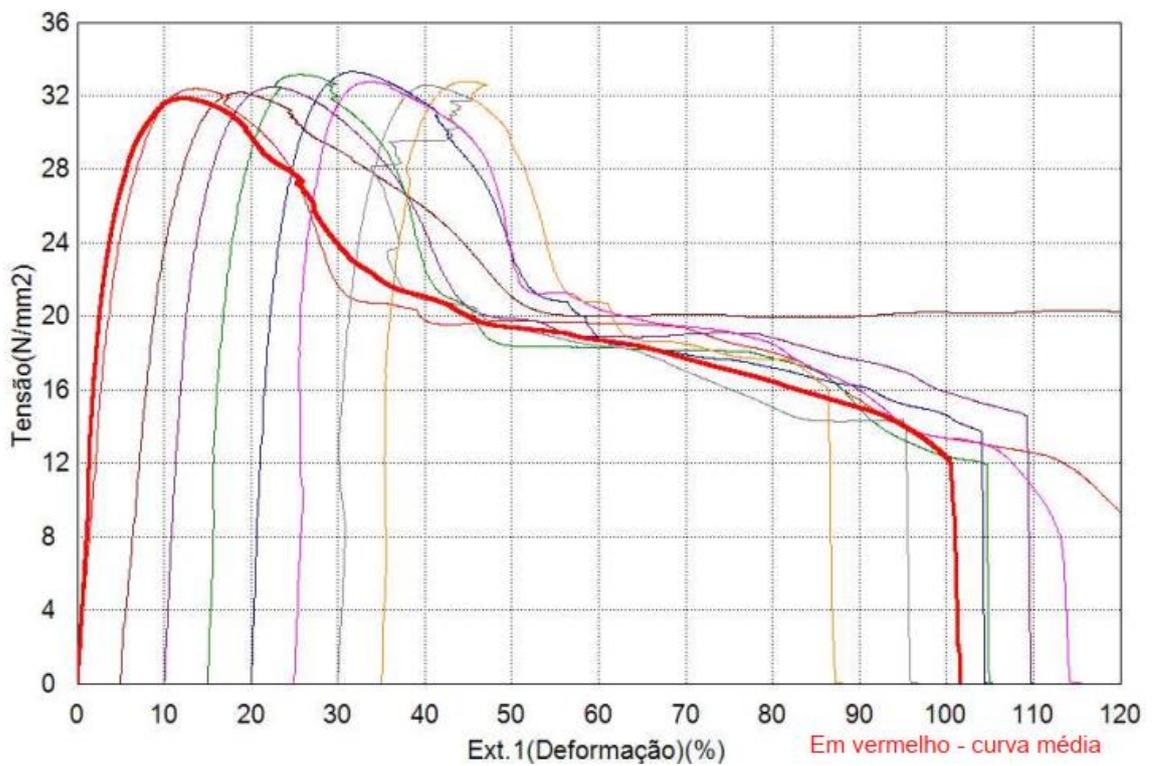
Fonte: O autor, 2022.

Figura 82 – Curvas tensão x deformação da amostra #5 (97/0/3).



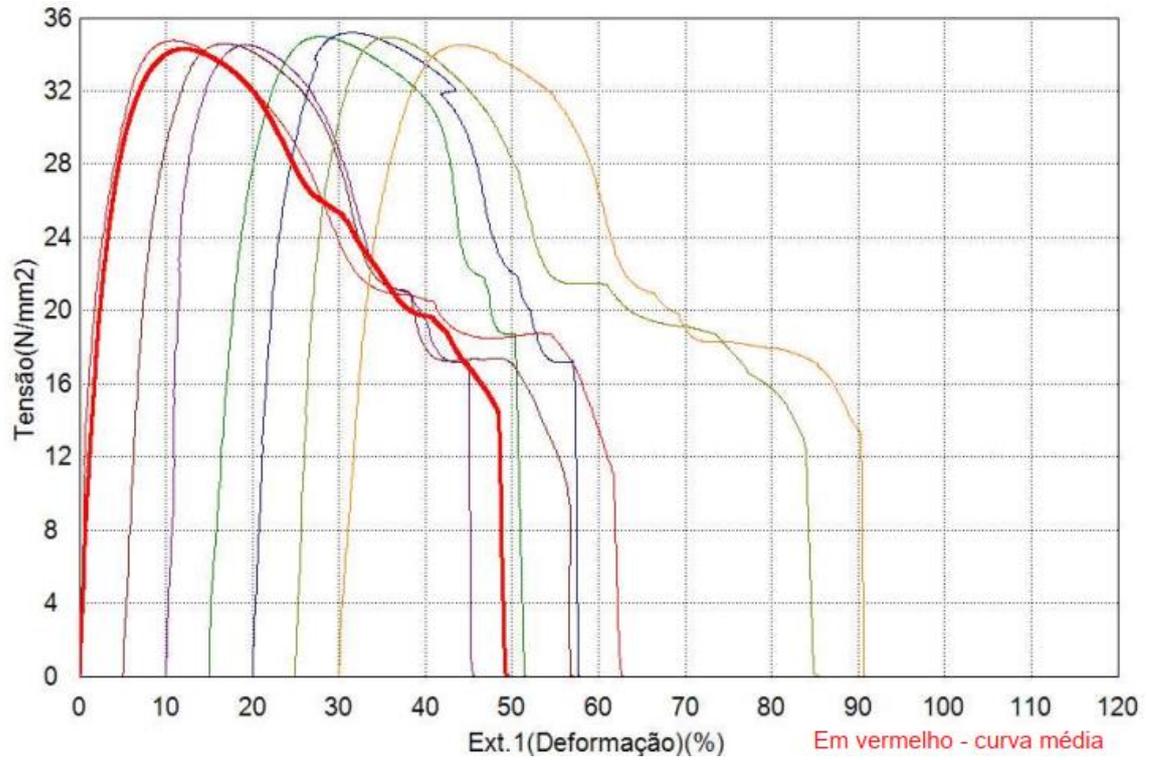
Fonte: O autor, 2022.

Figura 83 – Curvas tensão x deformação da amostra #6 (97/3/0).



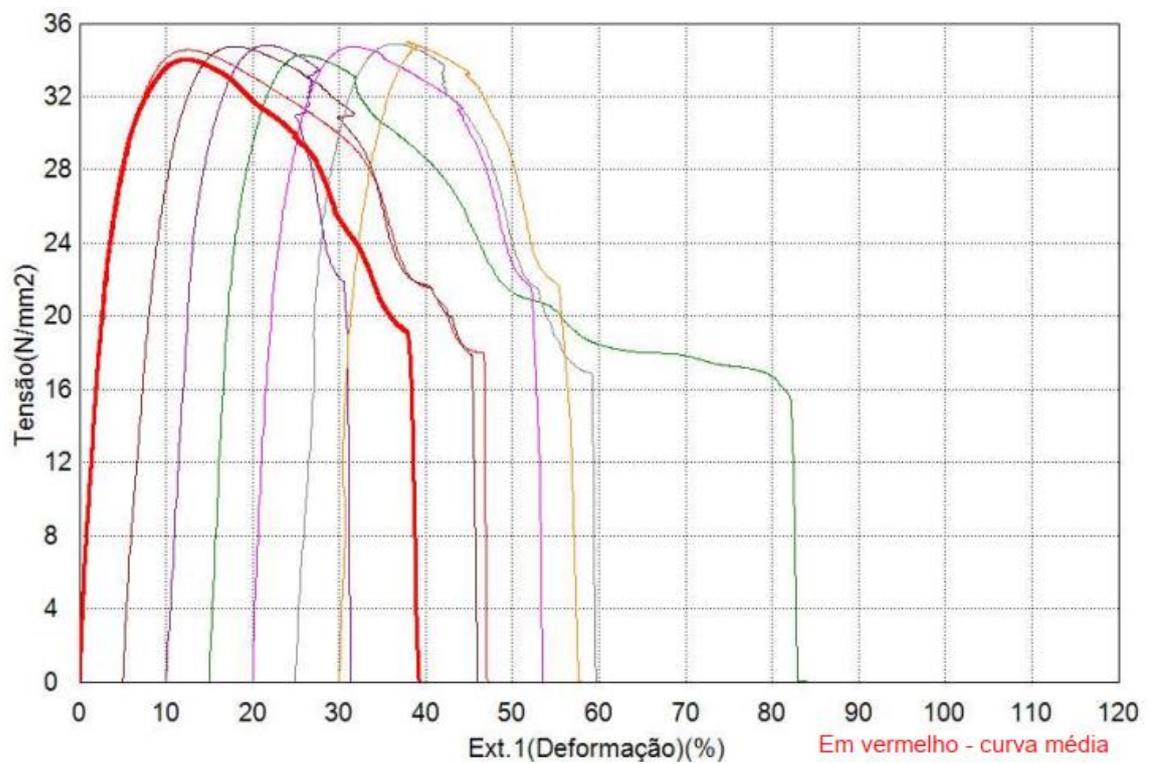
Fonte: O autor, 2022.

Figura 84 – Curvas tensão x deformação da amostra #7 (91/6/3).



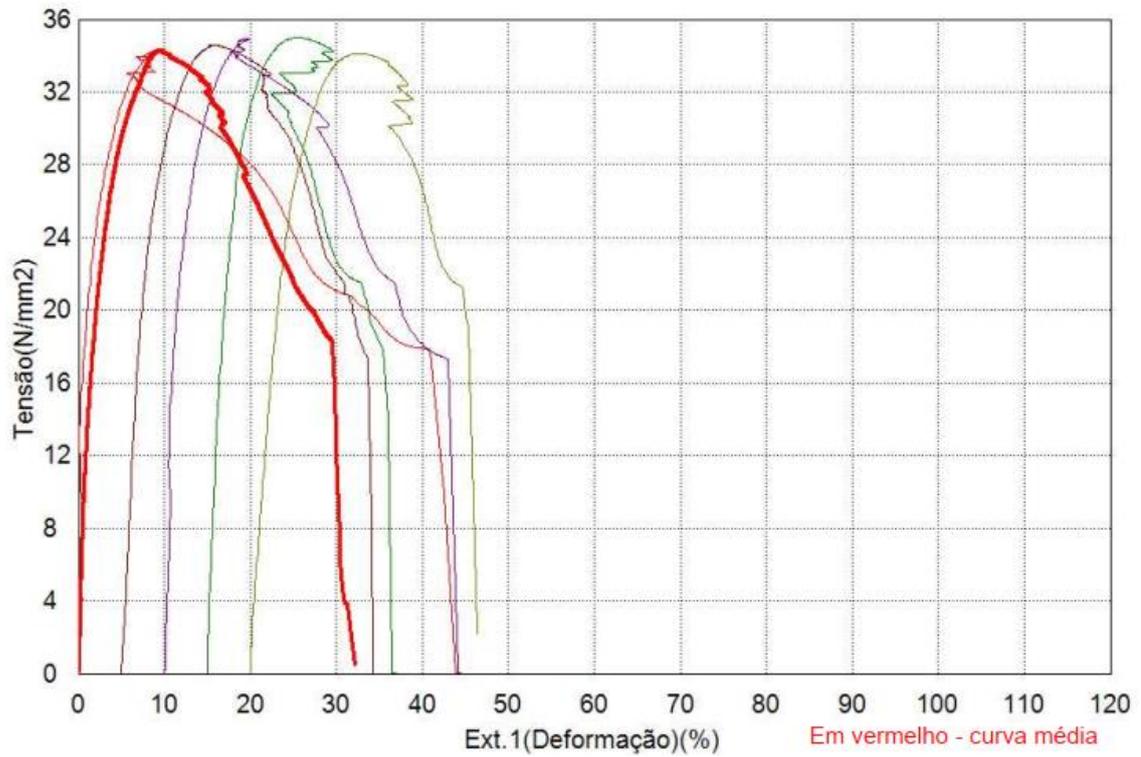
Fonte: O autor, 2022.

Figura 85 – Curvas tensão x deformação da amostra #8 (91/3/6).



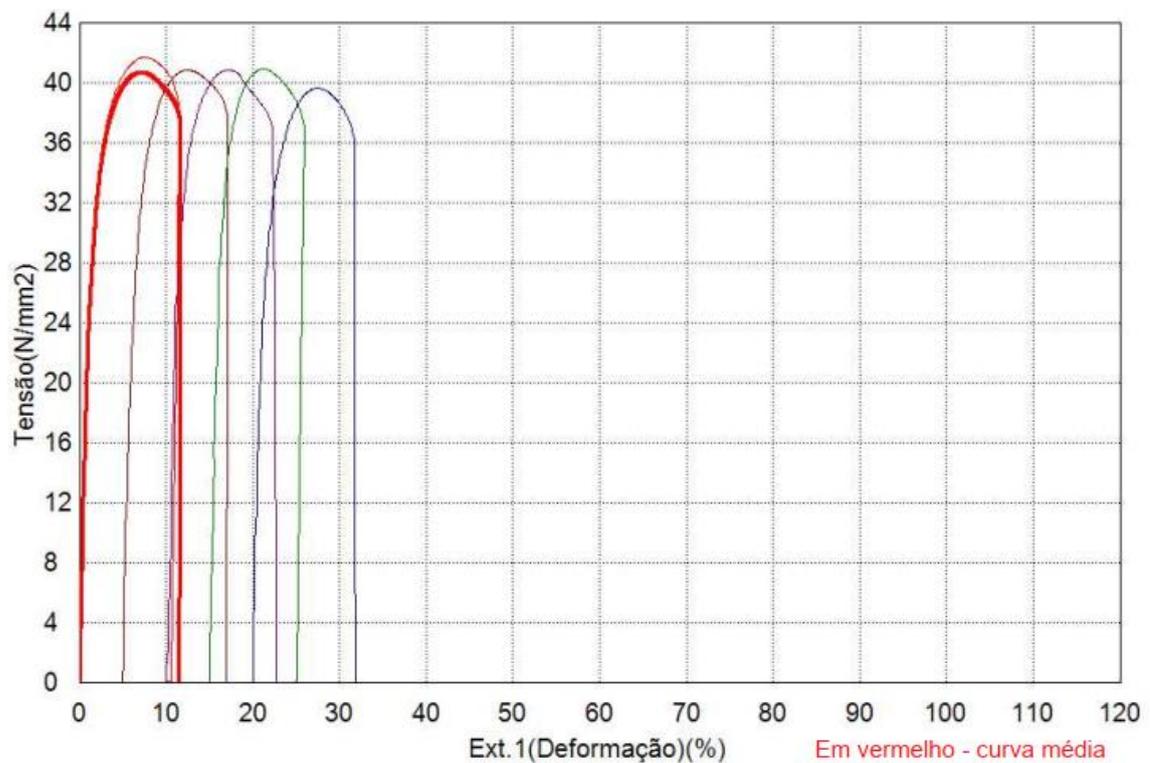
Fonte: O autor, 2022.

Figura 86 – Curvas tensão x deformação da amostra #9 (94/3/3).



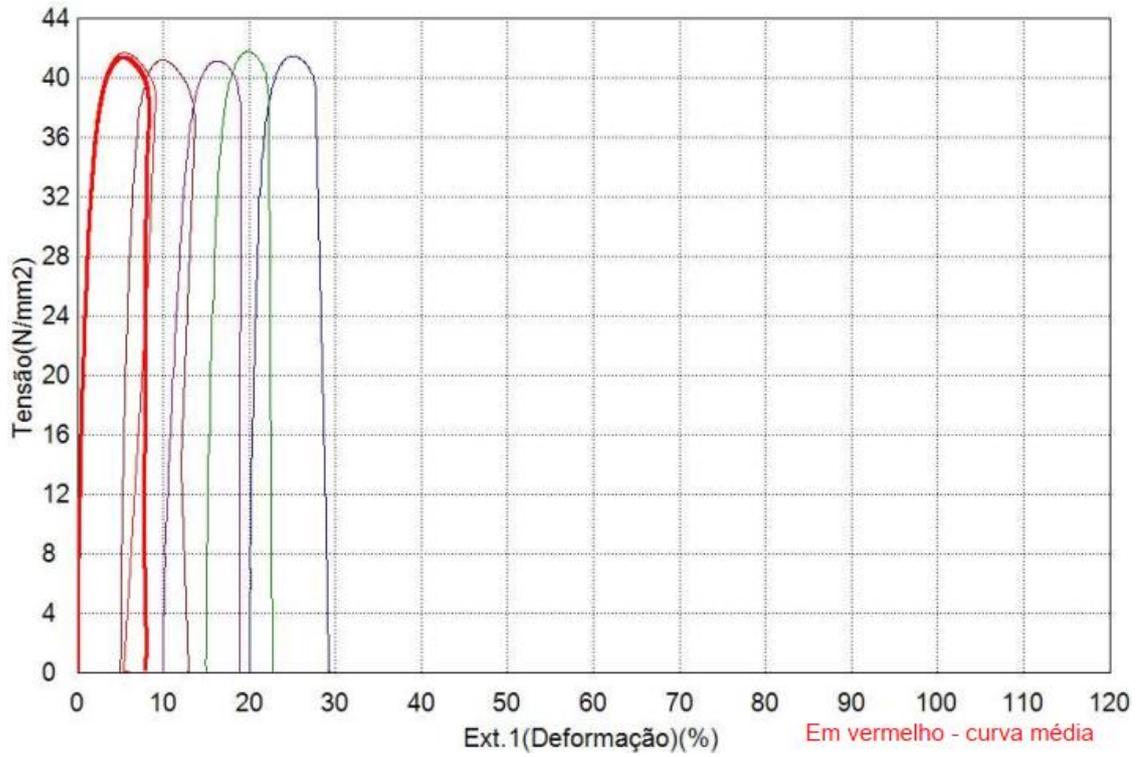
Fonte: O autor, 2022.

Figura 87 – Curvas tensão x deformação da amostra #10 com 10% FC.



Fonte: O autor, 2022.

Figura 88 – Curvas tensão x deformação da amostra #11 com 15% FC.



Fonte: O autor, 2022.