

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Amanda Maciel Alves**

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DA ALUMINA SINTETIZADA POR  
COMBUSTÃO NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO**

Campina Grande – PB

2017

**Amanda Maciel Alves**

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DA ALUMINA SINTETIZADA POR  
COMBUSTÃO NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadores:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Normanda Lino de Freitas

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A474i      Alves, Amanda Maciel.  
Influência do processamento e da alumina sintetizada por combustão nas propriedades do polipropileno / Amanda Maciel Alves. – Campina Grande, 2017.  
86 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Normanda Lino de Freitas, Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo".

Referências.

1. Polipropileno. 2. Alumina. 3. Compósitos Poliméricos. 4. Processamento do Polipropileno. I. Freitas, Normanda Lino de. II. Mélo, Tomás Jeferson Alves de III. Título.

CDU 678.742.3(043)

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2015).

**AMANDA MACIEL ALVES**

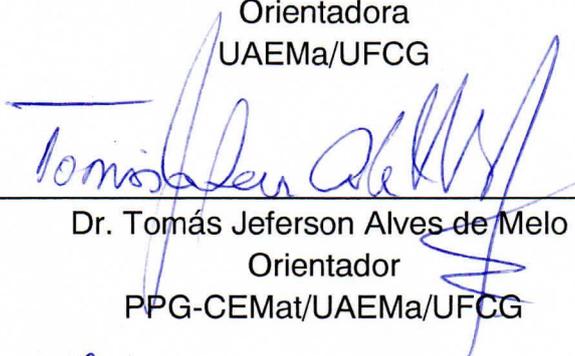
**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DA ALUMINA SINTETIZADA POR  
REAÇÃO DE COMBUSTÃO NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

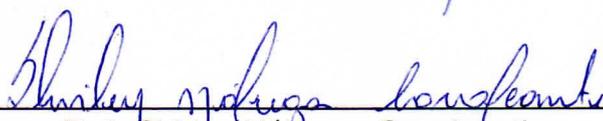
Aprovado em: 17/08/2017



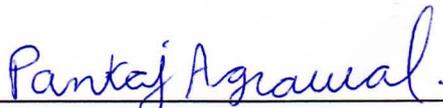
Dr.<sup>a</sup> Normanda Lino de Freitas  
Orientadora  
UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.<sup>a</sup> Shirley Nóbrega Cavalcanti  
Examinadora Externa  
UAEMA/UFCG/PDJ/CNPJ



Dr..Pankaj Agrawal  
Examinador Externo  
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPEs

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradecer a Deus, ser supremo que em sua infinita sabedoria permitiu que eu realizasse este trabalho.

A minha família em especial meu esposo, Breno, que esteve comigo durante esta etapa de realização deste trabalho me incentivando, apoiando e compreendendo nos momentos de aflições.

A meus pais Marco Antonio e Maria da Guia, a quem devo o dom da vida e são parte fundamental em minha formação como cidadã e mulher, não medindo esforços.

A minhas irmãs Andressa e Ana Kelly que sempre me ajudaram e apoiaram. Aos meus sobrinhos, Marco Neto e Gabriel que sempre me incentivaram para realização deste trabalho.

Aos professores, Tomás Jeferson Alves de Mélo e Normanda Lino de Freitas pelas orientações, conhecimentos transmitidos, incentivo, apoio e paciência.

Aos amigos, em especial Gabriella Amorim, Shirley Nóbrega, Pankaj Agrawal, Aylanna Priscila, Rafaella Arimatéia e Akidauana Brito pela caminhada, juntando forças e compartilhando conhecimentos durante todo o curso.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim agradeço a todas as pessoas que estiveram direta ou indiretamente envolvidas ao longo desta etapa em minha vida, que me deram força e compartilharam comigo momentos importantes.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da concentração de alumina sintetizada por reação de combustão nas propriedades do PP e o efeito do processamento nas propriedades do mesmo. Para caracterização da alumina sintetizada em laboratório foram utilizadas as técnicas de Difração de Raio X (DRX), Fluorescência de Raio X (EDX), distribuição granulométrica e Análise Textural (BET). Posteriormente, a alumina foi incorporada à matriz (PP) e a sua influência nas propriedades dos compósitos de PP/alumina foi verificada por DRX, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), propriedades mecânicas (tração e impacto), teste de flamabilidade, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise reológica. Também foi avaliado o efeito dos processos de extrusão e injeção nas propriedades do PP. Os resultados mostraram que alumina sintetizada, possui estrutura cristalina do tipo coríndon, tem 99,047% de  $Al_2O_3$ , possui aglomerados com diâmetro médio de 25,23  $\mu m$ , partículas com tamanho de 382 nm e é microporosa. Com relação aos compósitos, a alumina tornou o PP menos cristalino, não alterou significativamente as transições térmicas ( $T_m$  e  $T_c$ ). Na avaliação das propriedades mecânicas houve aumento no módulo elástico e redução na resistência à tração e ao impacto associado ao baixo grau de dispersão e elevado tamanho de partículas, confirmado por MEV. No teste de flamabilidade, a alumina retardou o tempo de queima dos compósitos. Por meio das técnicas citadas acima também se pôde concluir que os processos de extrusão e injeção tornaram o PP mais cristalino, mais inflamável e não afetou as propriedades mecânicas, exceto o alongamento final. Na análise reológica, o PP e os compósitos, apresentaram comportamento pseudoplástico e, o processo de extrusão e o aumento da concentração de alumina promoveu redução na viscosidade aparente e complexa, sugerindo ocorrência de degradação no PP. Já o módulo de armazenamento dos compósitos, aumentou com a concentração de alumina corroborando com os resultados das propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** Polipropileno. Alumina. Compósitos. Processamento.

## ABSTRACT

This work was to evaluate the effect of the content of alumina filler, synthesized in the laboratory by combustion reaction, and of the processing on the properties of Polypropylene (PP). The synthesized alumina was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), granulometric distribution and Brunauer, Emmett and Teller (BET) technique. Furthermore the PP/Alumina composites, were prepared by extrusion followed by injection molding and characterized by XRD, Differential Scanning Calorimetry (DSC), mechanical properties (tensile and impact strength), flammability test, Scanning Electron Microscopy (SEM) and rheological properties. The results showed that the synthesized alumina has crystalline structure of the corundum type, 99.047% of  $Al_2O_3$ , agglomerates with an average diameter of 25,23  $\mu m$ , particles with a size of 382 nm and it is microporous. With regard to composites, that alumina decreased the degree of crystallinity of PP and did not affect the thermal transitions ( $T_m$  and  $T_c$ ). Mechanical properties results showed an increase in the elastic modulus and a decrease in the impact strength associated to a low degree of dispersion and high particles average size, confirmed by SEM. In the flammability test, the alumina delayed the burning time of the composites. It was also observed by the above mentioned techniques that the extrusion and injection processes made the PP more crystalline, more flammable and did not affect the mechanical properties, with exception of the elongation at break. In the rheological analysis, PP and the composites presented a shear thinning behavior, and the extrusion process and an increase in the alumina content led to a decrease in the apparent and complex viscosities, suggesting the occurrence of degradation of the PP matrix. The storage modulus of the composites increased with the increase in the alumina content, corroborating the results obtained by the mechanical properties.

**Keywords:** Polypropylene. Alumina. Composites. Processing.

## PUBLICAÇÕES

ALVES, A. M.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATÉIA, R. R.; AGRAWAL, P.; FREITAS, N. L.; MÉLO, T. J. A. Influência do processamento e da alumina nas sintetizada em laboratório nas propriedades do polipropileno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, p. 155 - 163, 2016.

ALVES, A. M.; ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ARIMATÉIA, R. R.; FREITAS, N. L.; MÉLO, T. J. A. Influência da alumina sintetizada por reação de combustão nas propriedades de compósitos com matriz de polipropileno. **Revista Matéria**. (ACEITO)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de obtenção do PP .....	19
Figura 2 - Taticidade do polipropileno .....	20
Figura 3 - Estrutura cristalina da alumina.....	22
Figura 4 - Aplicações da alumina .....	23
Figura 5 - Esquema de um compósito convencional .....	25
Figura 6 - Configuração da rosca da extrusora para misturas.....	34
Figura 7 – Fluxograma geral. ....	35
Figura 8 - Equipamentos para realização do ensaio de flamabilidade HB.....	39
Figura 9 - Difratograma da alumina sintetizada.....	42
Figura 10 - Estrutura cristalina da alumina. ....	42
Figura 11 - Distribuição granulométrica da alumina sintetizada.....	44
Figura 12 - Difratogramas de raios X do PPI e do PPEi.....	47
Figura 13 - Difratogramas de raios X do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.....	48
Figura 14 - (a) Termogramas de fusão e cristalização do PPI e PPEi e (b) Termogramas de fusão e cristalização do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.....	50
Figura 15 - Velocidade de Queima do PPI, PPEi (a) e dos compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr (b). ....	52
Figura 16 - Teste de flamabilidade para (a) PPI, (b) PPEi, (c), (d) e (e) para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, respectivamente. ....	53
Figura 17 - (a), (b) e (c) - Módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final do PPI e PPEi. ....	55
Figura 18 - (a), (b) e (c) - Módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.....	55
Figura 19 - Resistência ao impacto (a) do PPI e do PPEi e (b) dos compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr. ....	58
Figura 20 – Fotomicrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x: (a) PPI; (b) PPEi; (c) PP/Al – 1 pcr; (d) PP/Al – 3 pcr; (e) PP/Al – 5 pcr; (f) EDS do compósito PP/Al – 5 pcr. ....	59

Figura 21 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em baixas taxas, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b). .....	61
Figura 22 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em altas taxas, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina (b). ..	63
Figura 23 - Curvas de fluxo em baixas taxas, para (a) PP e PPe e para os compósitos PP/Alumina com 1, 3 e 5 pcr (b) .....	63
Figura 24 - Curvas de fluxo em altas taxas, para (a) PP e PPe e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina (b). .....	64
Figura 25 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b). .....	67
Figura 26 - Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b). .....	67
Figura 27 - Curvas de módulo de perda em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b). .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As oito fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água. ....	22
Tabela 2 - Composição química da alumina sintetizada por combustão. ....	43
Tabela 3 – Valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), volume de poro ( $V_p$ ), diâmetro de poro ( $D_p$ ) da alumina sintetizada.....	45
Tabela 4 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	46
Tabela 5 - Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PPI, PPei e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. ....	50
Tabela 6 - Valores da velocidade de queima (mm/min) e características da queima do PP injetado, PP extrusado e injetado e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.....	52
Tabela 7 - Valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final para o PPI, PPei e para os compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr. ....	54
Tabela 8 - Valores de resistência ao impacto para o PP injetado, PP extrusado e injetado e para os compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr.....	57
Tabela 9 - Parâmetros da Lei das Potências para o PP, PP extrusado e para os compósitos PP/Alumina com 1, 3 e 5 pcr. Onde: K– índice de consistência; n – índice da potência; $R^2$ – coeficiente de correlação (desvio). ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
ATH - Alumina trihidratada  
Al - Alumina  
BA - Alumina bohemita  
BET - Brunauer, Emmett e Teller  
BJH - Brunauer, Joyner e Teller  
C - Carbono  
DRX - Difração de raios X  
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial  
EDX - Fluorescência raios X  
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva  
EPDM - Borracha de etileno - propileno - dieno  
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier  
G' - Módulo de armazenamento  
G'' - Módulo de Perda  
H - Hidrogênio  
LabSmac - Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmico  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
MFI - Medida do índice de fluidez  
MO - Microscopia Óptica  
OMMT - Argila montmorilonita organofílica  
OS - Octilsilano  
OS2 - Ácido Sulfônico  
Pa - Pascal  
pcr - parte por cem de resina  
PLA - Poli (ácido láctico)  
PP- Polipropileno puro  
PPi - Polipropileno injetado  
PPEi - Polipropileno extrusado e injetado

PPgMAH - Polipropileno grafitizado com anidrido maléico

EPRgMAH

PnOA – Poli (n-acrilato de octadecil)

PP/Alumina - Polipropileno/alumina

PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Polipropileno/alumina

PP/ATH - Polipropileno/alumina trihidratada

PP/OMMT - Polipropileno/argila montmorilonita organofílica

PP/EPDM - Borracha de etileno-propileno grafitizada com anidrido maléico

Rad/s – Radianos por segundo

rpm - Rotações por minuto

T<sub>m</sub> - temperatura de fusão cristalina

T<sub>c</sub> - Temperatura de cristalização

UL 94 HB - Teste de flamabilidade horizontal

MG - Moagem Mecânica

MM - Moagem por Fusão

η - Viscosidade aparente

η\* - Viscosidade complexa

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IF - Índice de Fluides

ω - Frequência Angular

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alumina Alfa

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1	Polipropileno.....	19
2.2	Alumina.....	21
2.3	Compósitos .....	24
2.4	Compósitos e Nanocompósitos de Polipropileno/Alumina .....	26
2.5	Influência do processamento no polipropileno .....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1	Polímero utilizado como matriz polimérica .....	33
3.2	Carga.....	33
3.3	Métodos .....	33
3.3.1	Preparação do PP injetado (PPi).....	34
3.3.2	Preparação do PP extrusado e injetado (PPEi) .....	34
3.3.3	Preparação do compósito PP/Alumina .....	34
3.4	Caracterizações da Alumina Sintetizada.....	36
3.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	36
3.4.2	Fluorescência de Raios X (EDX) .....	36
3.4.3	Distribuição Granulométrica.....	36
3.4.4	Análise Textural – Adsorção de Nitrogênio .....	36
3.5	Caracterização dos Compósitos PP/Alumina.....	37
3.5.1	Difração de Raios X (DRX).....	37
3.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	37
3.5.3	Teste de Flamabilidade Horizontal (UL 94 HB) .....	38
3.5.4	Ensaio Mecânico sob Tração .....	39
3.5.5	Ensaio Mecânico sob Impacto.....	39
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.5.7	Caracterização Reológica em Regime Permanente e Oscilatório .....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1	Caracterizações da Alumina Sintetizada por Reação de Combustão.....	41

4.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	41
4.1.2	Fluorescência de Raios X (EDX) .....	43
4.1.3	Distribuição Granulométrica.....	43
4.1.4	Análise Textural – Adsorção de Nitrogênio .....	45
4.2	Caracterização dos Compósitos .....	46
4.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	46
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
4.2.3	Teste de Flamabilidade Horizontal (UL 94 HB) .....	51
4.2.4	Ensaio Mecânico sob Tração .....	53
4.2.5	Ensaio Mecânico sob Impacto.....	56
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.2.7	Caracterização Reológica em Regime Permanente .....	60
4.2.8	Caracterização Reológica em Regime Dinâmico – Oscilatório.....	65
5	CONCLUSÕES .....	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	72
	ANEXO .....	84

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com melhor desempenho e propriedades específicas, associado a processos de obtenção com custo competitivo, é sempre um desafio na área da ciência e engenharia de materiais, cujo objetivo é atender as necessidades dos diferentes segmentos de mercado. Como exemplo, vários grupos de pesquisa vêm estudando a influência de diferentes tipos de cargas inorgânicas na obtenção de materiais compósitos e nanocompósitos poliméricos, por estes exibirem propriedades diferenciadas quando comparados aos materiais poliméricos puros (Araújo e Mélo, 2012).

Os materiais compósitos, formados por uma fase contínua polimérica e uma fase dispersa de partículas inorgânicas, apresentam características individuais que podem satisfazer às exigências de desempenho, segurança, economia e durabilidade e, portanto superar as limitações dos materiais tradicionais obtidos isoladamente. Esses compósitos podem ser usados numa ampla variedade de aplicações desde eletrodomésticos até aeronáutica. A maioria dos estudos sobre compósitos está focada em investigar e relacionar as características estruturais com as propriedades (Pedrazzoli *et al.*, 2014). Portanto, o desempenho destes materiais depende da matriz polimérica e, principalmente, do tipo de carga, tamanho de partícula, forma, atividade superficial, concentração e distribuição na matriz polimérica. Todos estes fatores podem influenciar e modificar o comportamento térmico, mecânico, de inflamabilidade e reológico do compósito quando comparado ao polímero puro (Othman *et al.*, 2006; Peralta, 2009; Esteves *et al.*, 2004).

Dentre os vários polímeros utilizados no desenvolvimento de compósitos, destaca-se o polipropileno (PP). O PP é um polímero termoplástico e exibe uma combinação atrativa de baixo custo e versatilidade devido sua processabilidade, propriedades e aplicações, e quando modificado é considerado um polímero de engenharia (Rodrigues *et al.*, 2007). Em relação às cargas, podem ser usadas diversos tipos, entre as mais comuns, encontram-se os alumino-silicatos (argilas), os carbonatos, os sulfatos, e as menos comuns as de óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

ZnO), sendo que cada tipo tem suas características específicas na composição química, morfológica e atividade superficial (Araújo e Mélo, 2012).

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tem despertado o interesse de pesquisadores devido às suas excelentes propriedades dielétricas, boa condutividade térmica, alta rigidez mecânica e resistência a ácidos e bases fortes, mesmo em temperaturas elevadas, porém, o seu uso como cargas em polímeros ainda é incipiente (Truong *et al.*, 2011). A maioria dos estudos com alumina utiliza polímeros polares, tais como poli (tereftalato de etileno), poliamidas e resinas de poliuretano e epóxi (Tee *et al.*, 2007; Truong *et al.*, 2011). Entretanto, algumas pesquisas com alumina foram desenvolvidas na obtenção de compósitos e nanocompósitos com matrizes apolares, principalmente o PP, pois a mesma pode melhorar as propriedades mecânicas e térmicas, reduzir a inflamabilidade e diminuir o ciclo de moldagem do polímero por alterar a cinética de cristalização de polímeros semicristalinos (Pedrazzoli *et al.*, 2014). Como exemplos, Rao *et al.*, (2001) desenvolveram nanocompósitos de PP/alumina com e sem compatibilizantes por meio da técnica de mistura por fusão e obtiveram nanocompósitos com partículas de alumina dispersas em escala nanométrica. Observaram que os sistemas contendo o compatibilizante mostrou uma melhor dispersão das cargas no material. Zhao e Li (2005), observaram que a alumina na forma de nanopartículas influenciou significativamente no tamanho médio do esferulito e na temperatura de cristalização do PP durante o processo de resfriamento, sugerindo que as nanopartículas atuaram como agentes nucleantes, o que é desejável, pois isto pode contribuir na redução do ciclo de produção. Dessa forma, estudos sobre nanocompósitos ou compósitos obtidos por fusão utilizando a mistura de PP com alumina, ainda são necessários para ampliar o conhecimento deste tipo de mistura.

Portanto, nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal investigar a influência da carga de alumina sintetizada por reação de combustão em laboratório nas propriedades mecânicas, reológicas, flamabilidade e morfológicas do compósito polipropileno/alumina. Também foram avaliados os efeitos dos processos de extrusão e injeção nas propriedades do PP, e comparadas com às do PP processado apenas por injeção.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico convencional de grande uso, que atualmente tem aplicações em peças técnicas (aplicações de engenharia), e, portanto, é considerado um polímero de grande importância comercial. É um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propileno (ou propeno), produto derivado da nafta usando um sistema catalítico estereoespecífico formando cadeias longas, a fim de se obter um material sólido. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a configuração do grupo metila nas cadeias poliméricas de forma ordenada (Moore, 1996; Flores, 2012). A Figura 1 abaixo ilustra o esquema simplificado de obtenção do PP.

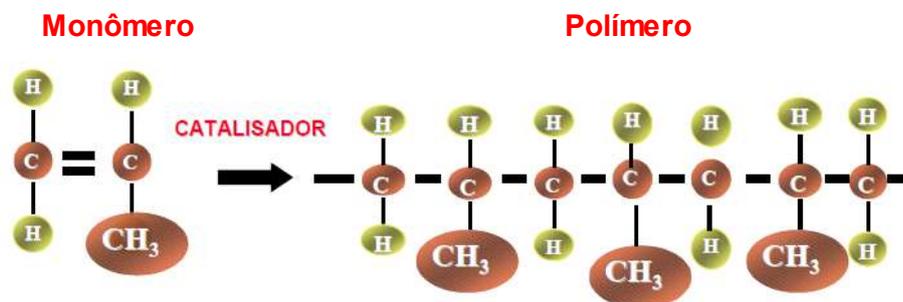


Figura 1 – Esquema simplificado de obtenção do PP (Waschburgher, 2006).

O grupo metila presente na estrutura do PP e a sua configuração classifica-o como: isotático (o que será usado nesse trabalho), sindiotático e atático, a forma como ele estará na estrutura, como pode ser visto na Figura 2, influenciará diretamente nas suas propriedades. Por isso, numerosos estudos são desenvolvidos para avaliar os parâmetros responsáveis pela mudança morfológica do polipropileno e suas influências nas diversas propriedades (Silva, 2006).

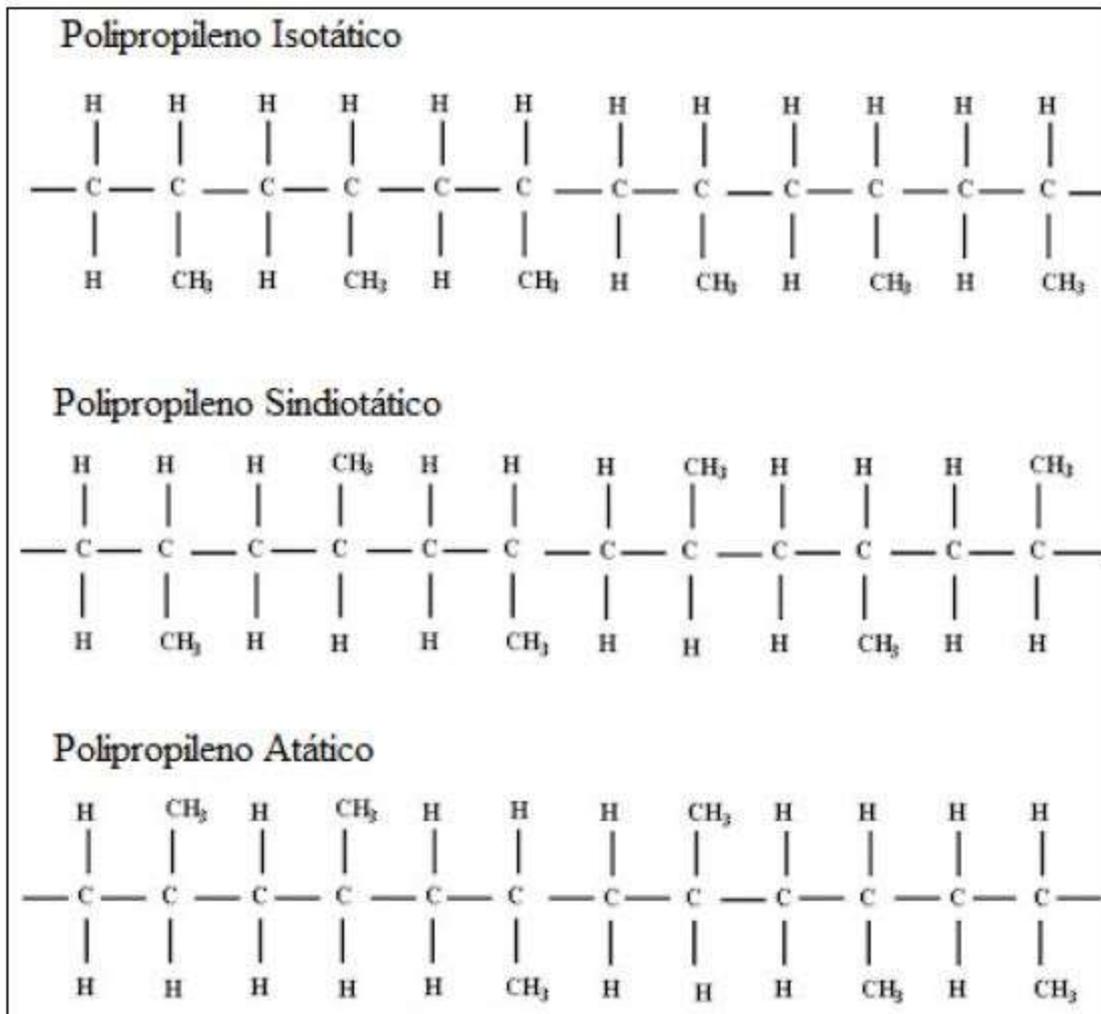


Figura 2 - Taticidade do polipropileno (Canevarolo, 2006).

- Polipropileno Isotático: os grupos laterais estão ordenados do mesmo lado na cadeia principal. Esta ordenação garante ao polímero maior estereorregularidade, propiciando a formação de fase cristalina que no polipropileno isotático está entre 50% e 80%;
- Polipropileno Sindiotático: os grupos laterais estão ordenados alternadamente na cadeia principal. Essa alternância causa um impedimento estérico, reduzindo a formação de fase cristalina;
- Polipropileno Atático: os grupos laterais estão ordenados aleatoriamente na cadeia principal. Ocorre como um subproduto na polimerização do polipropileno. É amorfo, apresentando baixas propriedades térmicas e mecânicas (Canevarolo, 2006).

A taxa de resfriamento do polipropileno isotático, afeta o número e o tamanho dos esferulitos. Portanto, o crescimento destes deve ser controlado para a obtenção das propriedades desejadas, sobretudo porque as propriedades ópticas e mecânicas dependem do tamanho e do número dos esferulitos, que podem ser modificados pela introdução de agentes nucleantes, como o caso da alumina, que pode agir como núcleos heterogêneos de cristalização de polímeros (Cheremisinoff, 1989). As regiões entre esferulitos representam zonas menos resistentes da estrutura polimérica (Trombini, 2004).

As propriedades mecânicas do polipropileno isotático são largamente influenciadas por sua cristalinidade. Devido à sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta (~165 °C), quando em comparação a outros polímeros, sua fase cristalina lhe confere certa resistência mecânica até altas temperaturas. Por outro lado, a utilização do polipropileno deve ser analisada devido a sua fragilidade na faixa de temperatura da transição vítrea (-10 a 0 °C) (Trombini, 2004).

O polipropileno (PP) é utilizado em diversas aplicações, como em garrafas plásticas, embalagens em geral, peças automotivas, ráfias, fibras e filamentos extrudados para o uso em carpetes e tapetes, etc (Bhattacharya *et al.*, 2008). O PP tem custo relativamente baixo, boa estabilidade térmica, baixa densidade, é resistente à corrosão, além de possuir alta cristalinidade e excelente barreira à umidade (Rao *et al.*, 2011). No entanto o PP tem propriedades mecânicas e térmicas limitadas para determinadas aplicações. Portanto, para ampliar as aplicações o mesmo deve ser modificado, adequando suas propriedades e, uma solução para isso, é o desenvolvimento de nanocompósitos ou compósitos com matriz de PP com diferentes tipos de cargas, obtidos por tecnologias convencionais, tais como extrusão e moldagem por injeção (Garcés *et al.*, 2000).

## 2.2 Alumina

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), representado pela estrutura cristalina na Figura 3, é um composto químico de alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, um nome empregado frequentemente pelas comunidades mineira, de cerâmica e da

ciência dos materiais (Toniolo, 2004). A alumina ocorre na natureza como componente de muitas rochas e minerais, e também como óxidos ou hidróxidos. A bauxita é o mineral mais comum para a produção de alumina e de alumínio (Silva, 2006).

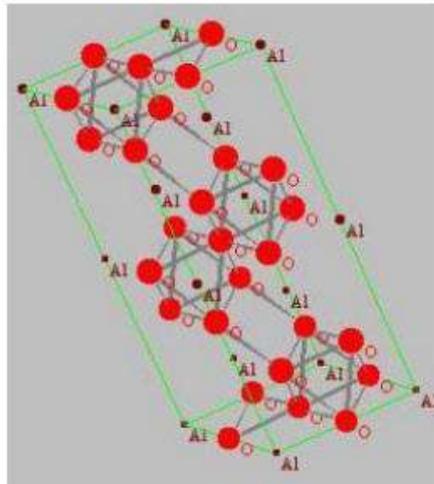


Figura 3 - Estrutura cristalina da alumina. Fonte: (Toniolo, 2004).

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais significativos, é um óxido bastante comum e é muito importante devido à sua grande versatilidade, dependendo de sua pureza e cristalinidade (Silva, 2015). Atualmente a alumina é aplicada em diversas áreas, desde a área de produção energética até a área farmacêutica. A diversidade de aplicações da alumina, está associada a sua vasta gama de propriedades, que está relacionada às suas diferentes fases cristalinas, ou seja, os polimorfos metaestáveis da alumina. Estudos revelam a existência de várias fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água, como pode ser observado na Tabela 1 (Chemicals, 1990; Rosário, 2012).

Tabela 1 - As oito fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água.

Fases	Sistema Cristalino
$\alpha$	Hexagonal
$\gamma$	Tetragonal
$\eta$	Espinélio (cub.)
$\delta$	Ortorrômbico
$\theta$	Monoclínico
$\lambda$	Monoclínico
$\chi$	Cúbica
$\kappa$	Hexagonal

**Fonte:** Rosário (2012).

Esta matéria-prima apresenta algumas propriedades especiais, tais como: alta dureza, resistência mecânica, boa resistência a choques térmicos, etc. Embora a alumina seja um material cerâmico clássico, ela continua a despertar interesse de vários pesquisadores. Nos últimos anos, houve um aumento de pesquisas em pós de alumina nanométrica devido ao seu alto potencial de aplicações como revestimentos, abrasivos, suportes de catalisadores, isoladores térmicos, prevenção à poluição, agentes de sinterização de cerâmicos, materiais biocompatíveis para compósitos em aplicações médicas e dentárias e nanocompósitos para aplicações estruturais e elétricas, como pode ser visto na Figura 4 (Arimatéria, 2014).



Figura 4 - Aplicações da alumina (Arimatéria, 2014).

A alumina é obtida normalmente por meio de hidróxidos de alumínio presentes em minerais, especialmente em bauxita. Embora a alumina possa ser produzida a partir de bauxita e ser comercializada com baixos custos, a pureza e a morfologia das

partículas não permitem muitas aplicações. No entanto, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de compreender e estabelecer as várias fases de alumina (Silva, 2015).

O uso de nanopartículas de alumina no desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos modifica as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais, esta mudança pode estar associada ao tamanho (área superficial) e forma das partículas, aproximadamente promovendo maior isotropia (Mirjalili *et al.*, 2014). Já a alumina trihidratada é muito utilizada como agente retardante de chama, seu consumo corresponde a 45% do volume total de todos os retardantes de chama consumidos no mundo, sendo mais empregada em materiais processados em temperaturas abaixo de 200°C (Canaud *et al.*, 2001). Além do mais, este material apresenta sinergia com outros retardantes de chama convencionais, que contribui para aumentar a resistência ao fogo dos compósitos poliméricos.

Outras aplicações relevantes da alumina estão relacionadas com o seu uso na melhoria das propriedades relacionadas com risco, abrasão, dureza e outras propriedades mecânicas e elétricas (Vassileva e Friedrich, 2006; Chen *et al.*, 2009; Omrani e Rostami, 2009; Lim *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010).

### **2.3 Compósitos**

O campo de aplicação dos polímeros tem sido largamente ampliado nos últimos anos, ocupando espaços antes pertencentes a outros materiais como às cerâmicas e os metais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas (exemplos: talco, carbonato de cálcio, caulim, fibras de vidro, argilas, etc) neste caso, o material é denominado de compósito polimérico. Nos últimos anos uma nova classe de compósitos foi desenvolvida com cargas dispersas com partículas na escala nanométrica, sendo denominado neste caso de nanocompósitos poliméricos (Rodrigues *et al.*, 2007).

Um compósito polimérico consiste na combinação de dois ou mais materiais, sem modificar as características individuais dos mesmos, onde a fase contínua ou matriz é representada pelo polímero e a fase dispersa representada pelas cargas, reforçantes ou não. São materiais diferentes em forma e/ou composição química, onde um dos componentes descontínuo oferece a principal resistência ao carregamento e o outro, contínuo, oferece o meio de transferência desse carregamento, matriz, sendo insolúveis entre si com qualidades e apresentando características específicas (Rodrigues, 2008). O compósito convencional formado por dois constituintes pode ser observado na Figura 5.

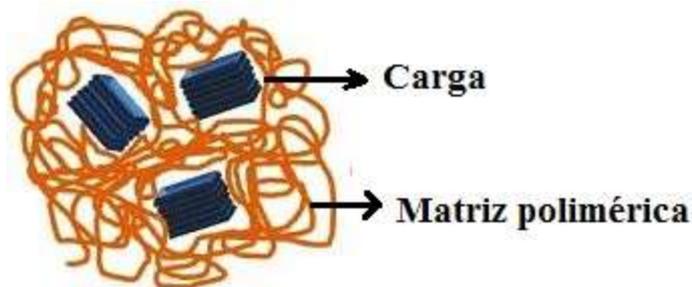


Figura 5 - Esquema de um compósito convencional. Fonte: (Mariano, 2012).

A tendência de se gerar materiais compósitos está voltada para diminuição de custos, aplicações específicas e aperfeiçoamento de propriedades por meio da combinação de materiais que apresentam custos diferenciados (Rodrigues, 2008; Souza *et al.*, 2006).

As propriedades dos compósitos não só dependem de seus componentes, mas também da natureza da interface, da proporção entre eles, e da morfologia do sistema. O tamanho, a forma da partícula da carga, a distribuição espacial e a interface carga-polímero, são parâmetros que devem ser considerados para prever as características de reforço do polímero (Rodrigues, 2008). Em geral, a melhoria nas propriedades dos compósitos obtidos por cargas nanométricas, está relacionada com a sua elevada área superficial e atividade, oferecendo uma série de benefícios potenciais aos materiais poliméricos; ou seja, maior rigidez, resistência mecânica e tenacidade, maior barreira à difusão de gases, menor permeabilidade, maiores temperaturas de distorção térmica e amolecimento, menor flamabilidade, melhor resistência química e maior estabilidade dimensional (Paul e Robeson, 2008).

A incorporação de cargas nanométricas pode afetar a nucleação, facilitando o crescimento de cristais em matrizes poliméricas semicristalinas, como o polipropileno. Do ponto de vista termodinâmico, a superfície de uma partícula inorgânica de alta energia, promove a nucleação heterogênea de cristais de polímeros, já se a carga for de baixa energia superficial pode atuar como um local de nucleação ineficaz do polímero. Alguns estudos mostraram que a presença de partículas nanométricas promove a nucleação de cristais, além de afetar outros níveis do cristal, como espessura de lamelas ou organização de esferulito. (Bhimaraj *et al.*, 2007)

As cargas inorgânicas, tais como o talco, carbonato de cálcio ou as nanocargas de argilas, aumentam a temperatura de distorção de térmica de materiais poliméricos. Para as nanocargas não são esperadas perdas de propriedades mecânicas quando comparados com cargas convencionais, porque partículas menores produzem menor concentração de tensão (Garcés *et al.*, 2000). Portanto, o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos com cargas inorgânicas combinam as propriedades dos materiais poliméricos orgânicos, tais como a baixa densidade, flexibilidade e facilidade de moldagem, com as dos inorgânicos, como alta resistência química e mecânica, e estabilidade térmica.

## **2.4 Compósitos e Nanocompósitos de Polipropileno/Alumina**

Como o polipropileno (PP) é considerado uma *commoditie* tem-se estudado diversas formas para agregar valor ao produto, tornando-o diferenciado no mercado. Vários pesquisadores têm estudado a mistura do polipropileno com diversas cargas que fisicamente podem se encontrar dispersas no polímero em dimensões macro, micro e nanométrica. Quando a dispersão está na escala nanométrica, denomina-se de nanocompósitos e, nas escalas micro e macro, de microcompósitos ou compósitos. Entretanto, a experiência tem mostrado que podem coexistir tamanhos de partículas variadas em uma estrutura de um nanocompósito ou compósito polimérico, conforme observado por (Rodrigues, 2009), por meio de investigações utilizando microscopia ótica e eletrônica de varredura e transmissão.

Os nanocompósitos mais estudados utilizam argilas como cargas nanométricas. As argilas inicialmente são modificadas por um tratamento com sais de alquilamônios para melhorar a compatibilidade química entre o polímero orgânico e a argila inorgânica. Após o tratamento, a argila denominada de argila organofílica, em geral é misturada com o polímero no estado fundido em um misturador interno e depois processado em uma extrusora ou em um misturador interno, onde se obtém os nanocompósitos poliméricos com valor agregado maior. Normalmente, a incorporação de argilas organofílicas aos polímeros acarreta mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas, óticas, de barreira, reológicas e na flamabilidade (Nunes, 2010).

O polipropileno é um dos polímeros termoplásticos mais usados com cargas minerais. A incorporação de cargas minerais em termoplásticos é bem estabelecida e tem sido amplamente estudada (Velasco *et al.*, 2002). O PP possui algumas limitações pela sua baixa rigidez e apresenta insuficiente resistência ao impacto à baixa temperatura o que limita suas aplicações como plásticos de engenharia (Uotila *et al.*, 2005). Por isso, numerosos estudos do PP em combinação com outros materiais têm sido desenvolvidos para proporcionar melhorias em suas propriedades (Metin *et al.*, 2004). O PP modificado tem suas maiores aplicações na indústria automobilística em diversas peças (para-choques e painéis de instrumentos) e em aparelhos elétricos e domésticos (Maia e Paoli, 2000; Mourad *et al.*, 2005; Silva, 2006).

A seguir são apresentados em ordem cronológica resumos de trabalhos encontrados na literatura que utilizaram alumina como carga no polipropileno.

Zhao e Li (2005) incorporaram nanopartículas de alumina esférica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tratadas superficialmente com o agente de acoplamento silano na matriz de polipropileno utilizando uma extrusora de duplo parafuso. Os extrudados foram granulados e moldados por injeção para ensaio de tração. Os nanocompósitos de PP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 1,5, 3,0 e 5,0% em peso de carga. Observaram por meio da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Ótica (MO) que as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziram o tamanho do esferulito e a temperatura de cristalização do PP, atuando como agentes de nucleação eficazes. No entanto, não existiram diferenças significativas entre o grau de cristalinidade do PP virgem e o dos

nanocompósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já os ensaios de tração mostraram que tanto o módulo de Young e a resistência à tração dos nanocompósitos PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumentaram proporcionalmente ao aumento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que os autores sugeriram que a interação interfacial entre as nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a matriz de PP foi relativamente forte.

Rao *et al.* (2011) visando melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PP utilizaram argila e alumina como cargas. Os nanocompósitos foram obtidos por meio de extrusão em extrusora duplo parafuso seguido por injeção para moldagem dos corpos de prova. Eles avaliaram o efeito de um modificador (PPgMAH e EPRgMAH) e de um agente de acoplamento (titanato) nas propriedades mecânicas e observaram que os mesmos foram eficazes quanto à dispersão das cargas. Os nanocompósitos com 4% em peso de argila, juntamente com o modificador e o agente de acoplamento, apresentaram propriedades mecânicas superiores. Enquanto nanocompósitos com 4% em peso de alumina, juntamente com modificador e agente de acoplamento, foram os que apresentaram melhores propriedades térmicas em comparação as demais composições. Houve uma melhoria de 20-25% nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos.

Duan e Fu (2012) utilizaram o poli (n - acrilato de octadecil) como agente de compatibilização para melhorar a adesão interfacial do compósito polipropileno/alumina trihidratada (PP/ATH). Inicialmente adicionou-se o agente de acoplamento e alumina no misturador interno, em seguida adicionou o PP. Essas misturas foram então extrusadas em uma extrusora co-rotativa de duplo parafuso à 230 °C. As misturas finais foram moldadas por injeção em corpos de prova para testes de tração e impacto. Os resultados mostraram que o poli (n - acrilato de octadecil) melhorou significativamente as propriedades mecânicas e o comportamento reológico dos compósitos de PP/ATH. As imagens obtidas no MEV corroboraram os resultados das propriedades mecânicas que mostraram boa adesão interfacial entre o PP e a ATH. O poli (n - acrilato de octadecil) foi indicado pelos autores como um agente de compatibilização bastante promissor em compósitos de poliolefinas e alumina trihidratada.

Farzad *et al.* (2013) desenvolveram compósitos PP/EPDM/ATH, inicialmente os materiais foram extrusados em uma extrusora de duplo parafuso e em seguida moldados por injeção. Eles avaliaram a melhor formulação de PP/EPDM misturados com alumina tri-hidratada para aplicação em revestimentos de fios e cabos. Os resultados preliminares mostraram que a mistura PP/EPDM (60:40) como a composição ótima baseada em teste mecânico e MFI. O módulo de tração e a dureza aumentaram com o aumento do teor de carga e diminuíram concomitante no alongamento até a ruptura e a resistência à tração. Foi observada por meio de MEV uma boa dispersão da alumina tri-hidratada no composto de PP/EPDM.

Silva *et al.* (2013) investigaram o efeito de micropartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinadas com diferentes tamanhos médio (80  $\mu\text{m}$  e 6  $\mu\text{m}$ ), com e sem agente de acoplamento silano nas proporções de 1, 3 e 5% em massa, nas propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno. Os compósitos foram produzidos por fusão. Observaram que a incorporação de 1% de alumina moída (6  $\mu\text{m}$ ) na matriz, apresentou o melhor desempenho termomecânico, incluindo uma mudança no comportamento de fratura do material, que passou de frágil a dúctil. A boa dispersão da alumina na matriz promoveu aumentos significativos na tenacidade e na estabilidade térmica do material.

Mirjalili *et al.* (2014) obtiveram nanocompósitos de PP/alumina nanométrica utilizando um misturador interno, seguido pelo método de prensagem. Os resultados dos ensaios mecânicos de flexão e de tração mostraram que estas propriedades aumentaram após a adição de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com o dióxido de titânio como agente dispersante. No entanto, concentrações mais elevadas de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  resultaram na redução das propriedades mecânicas devido à aglomeração de partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Isto foi corroborado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, onde observou-se uma superfície de fratura mais rugosa nas composições com maiores concentrações de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Hato *et al.* (2016) investigaram o efeito da nanopartícula de alumina boemita sobre as propriedades da blenda de poli (ácido láctico) / polipropileno compatibilizado com 3% de polipropileno enxertado com anidrido maléico. As nanopartículas de alumina de boemita foram dispersas em mistura de poli (ácido láctico) / polipropileno / alumina de boemita nas concentrações de 1, 3, 5 e 7% em peso. Antes de extrusar o

PP e o PLA foram secos á 80 °C por 12 h, em seguida os nanocompósitos foram extrusados em uma extrusora dupla rosca com a zona de alimentação em 140 °C e a seção da matriz em 210 °C. Em seguida, esse material foi seco e as amostras foram moldadas por compressão à 190 °C durante 5 minutos. A alumina utilizada não passou por processo de modificação. Foram investigadas as características morfológicas, térmicas, mecânicas, de distorção térmica, termomecânicas e de degradação. A microscopia eletrônica de varredura indicou uma morfologia tubular com aumento da alumina de boemita na blenda, particularmente a 5 e 7% em peso de cargas de alumina com poucos aglomerados. A microscopia eletrônica de transmissão indicou que a alumina estava bem dispersa nos nanocompósitos. As nanopartículas de alumina de boehmita influenciaram significativamente as propriedades térmicas e atuaram como nucleantes na matriz polimérica. Obteve-se uma melhora significativa do módulo e resistência à tração após a adição de alumina de boemita nas blends. No entanto, nas concentrações acima de 3% em peso de adição de alumina, promoveu deterioração nas propriedades mecânicas.

Li *et al.* (2017) avaliaram a influência de dois métodos de obtenção de compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moagem mecânica (MG) e mistura por fusão (MM). Na moagem mecânica, uma configuração automática de MG 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 fase mecânica de mistura a seco, a mistura foi prensada a quente a 200 °C durante 15 min para se obter uma placa do compósito. Os compósitos de PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por MM foram preparados utilizando um misturador interno, durante 20 minutos à 200 °C. Posteriormente, a mistura foi cortada em pedaços e prensada a quente a 200 °C durante 15 min. A técnica de MG, produziu compósitos com uma estrutura segregada como pôde ser visto no MEV. Essa estrutura afetou a estabilidade térmica e cristalização 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.

## 2.5 Influência do processamento no polipropileno

Devido à grande importância comercial e industrial do polipropileno muito se tem pesquisado para melhorar o desempenho nos processos de sua síntese, composição e transformação (Babetto e Canevarolo, 2000). O PP contém em sua unidade monomérica, carbonos terciários de energia de ligação C-H menor que os demais da cadeia, sendo portanto sítios instáveis em muitas reações de degradação do PP. Durante diferentes estágios de ciclo de vida do polímero (síntese, armazenagem, processamento e uso final) o PP é susceptível a degradação oxidativa, principalmente em temperaturas acima de 100 °C. A reação dominante é a cisão de cadeia por ataque de radicais livres nos carbonos terciários da cadeia principal, gerando grupos carbonilas e hidroxilas. As alterações na estrutura do PP devido à degradação causam redução da massa molar e, por conseguinte, aumento no índice de fluidez (MFI) e diminuição da viscosidade, com perdas consideráveis nas propriedades mecânicas, tornando o material mais quebradiço e amarelado (Martins, 2000).

Durante o processo de extrusão e injeção, o material é exposto às condições de altas temperaturas e taxas de cisalhamento, as quais causam degradação, ocorrendo a combinação de degradação térmica, mecânica e química (Babetto e Canevarolo, 2000). González-González *et al.* (1988) estudaram a degradação do polipropileno em múltiplas extrusões e confirmaram que sua degradação ocorre principalmente com cisão de cadeia, alterando o perfil da distribuição de peso molecular e reduzindo seu valor médio. A presença de grupos carbonílicos na cadeia foi determinada por espectroscopia no infravermelho.

Outras linhas de pesquisa estão sendo realizadas na avaliação da degradação dos nanocompósitos durante o processo de extrusão através das propriedades mecânicas e da reologia (Saw *et al.*, 2015; Hao *et al.*, 2011). Saw *et al.* (2015) incorporaram caulim, de 5% a 20% m/m ao polipropileno, e perceberam uma redução nas propriedades mecânicas em comparação ao PP puro, resultado este explicado pela degradação da matriz polimérica.

Tochacek e Jancar (2012) avaliaram a degradação por cisão de cadeia ocasionada por múltiplas extrusões, onde a degradação dos compósitos foi evidenciada pelo aumento da fluidez e pela redução da viscosidade complexa.

Wang e Huang (2013) colocam que a cisão de cadeia molecular provocada pela degradação da matriz polimérica causa uma redução na viscosidade complexa em baixas frequências. A incorporação de nanocarga com boa adesão a matriz polimérica aumenta a viscosidade complexa, assim quando a matriz sofre degradação a nanocarga reduz os efeitos causados pela cisão de cadeia amenizando o aumento da viscosidade (Silvano *et al.* 2013).

Nos itens 2.4 e 2.5, observou-se na literatura recente que várias pesquisas foram e estão sendo desenvolvidas em compósitos e nanocompósitos utilizando o polipropileno como matriz e a alumina como carga, visando modificar as propriedades do PP. Em geral foram avaliados diferentes tipos, obtenção e concentrações de alumina nas propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e na morfologia. Em outros trabalhos, foi investigado o efeito do processamento na degradação do polipropileno. Os resultados mostraram que as propriedades do PP foram alteradas, conforme o tamanho de partícula, concentração, modificação superficial e tipo de alumina utilizada na obtenção do compósito, e que o PP sofre redução de massa molar durante o processamento e, por conseguinte perda de propriedades. Entretanto, não foi encontrado nesta revisão da literatura nenhum trabalho onde a alumina foi obtida pelo método de síntese por combustão e posteriormente avaliada sua incorporação em matriz polimérica de PP com o objetivo de obter compósitos ou nanocompósitos poliméricos.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste item serão apresentados os materiais e descrição detalhada de todas as etapas da metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa.

#### **3.1 Polímero utilizado como matriz polimérica**

Polipropileno (PP), homopolímero, código H103, em grânulos, IF= 40g/10min (230°C/2,16kg – ASTM d 1238), fabricado pela Braskem S.A. Outras informações sobre o PP encontram-se na ficha técnica no Anexo A.

#### **3.2 Carga**

Alumina (Al) sintetizada por reação de combustão no laboratório de síntese e materiais cerâmicos (LabSMac) da UFCG de acordo com o método utilizado por Silva *et al.* (2015) e Costa e Kiminami (2012). Os insumos precursores utilizados na síntese da alumina foram o Nitrato de Alumínio Nonahidratado e a Ureia, conforme informações técnicas nos Anexos B e C, respectivamente.

#### **3.3 Métodos**

Para avaliar a influência do processamento nas propriedades da matriz de polipropileno (PP), o mesmo foi processado por duas rotas, na primeira, o PP conforme recebido do fabricante, foi processado por injeção, segundo as condições descritas no item 3.3.1 e na segunda (item 3.3.2), o PP foi processado por extrusão e depois por injeção, sendo esta última rota em geral a mais utilizada na indústria no processo de obtenção de compósitos com matriz polimérica termoplástica e cargas particuladas, cujos componentes são previamente misturados em um misturador intensivo e depois moldados por injeção em diferentes produtos. Optou-se por utilizar o PP como recebido do fabricante, sem adicionar antioxidantes, para que fosse avaliado o efeito do processamento e da alumina sintetizada nas suas propriedades

### 3.3.1 Preparação do PP injetado (PPi)

O PP na forma de grânulos, conforme recebido pelo fabricante, foi utilizado para obtenção de corpos de prova em uma Injetora Arburg, Modelo Allrounder 270C Golden Edition. A temperatura de moldagem foi de 200 °C e a do molde foi de 20°C. Os corpos de prova injetados foram utilizados para os ensaios de tração (ASTM D638), impacto (ASTM D256) e demais caracterizações realizadas no trabalho.

### 3.3.2 Preparação do PP extrusado e injetado (PPEi)

O PP extrusado e injetado (PPEi) foi processado inicialmente por extrusão em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer, com velocidade de rosca de 200 rpm e uma taxa de alimentação de 5 kg/h. A temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz foi de 200 °C. Na configuração de rosca, foram utilizadas quatro seções de misturas com elementos dispersivos (malaxadores) e distributivos (tipo turbina), conforme Figura 6. Esta configuração de rosca foi utilizada por ser adequada para o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos. Após a mistura na extrusora, os grânulos foram secos, numa estufa à vácuo com temperatura de 80°C durante 4 horas. Em seguida, os grânulos extrusados e secos foram moldados por injeção conforme o método usado para o PPi (item 3.3.1).



Figura 6 - Configuração da rosca da extrusora para misturas.

### 3.3.3 Preparação do compósito PP/Alumina

Na Figura 7, encontra-se o fluxograma geral de todos os processos, caracterizações e ensaios utilizados na alumina sintetizada por reação de combustão e nos compósitos de polipropileno/alumina. Cada etapa será descrita detalhadamente na sequência da metodologia utilizada.

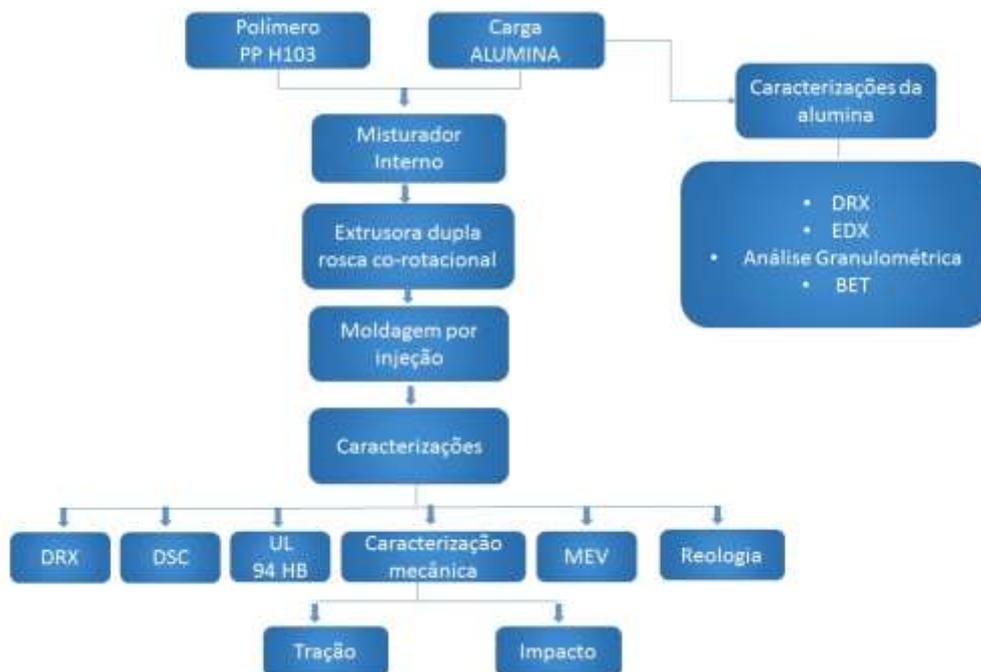


Figura 7 – Fluxograma geral.

Os compósitos de polipropileno (PP) e alumina (Al) foram preparados em duas etapas: na primeira etapa obteve-se um concentrado na proporção de 4:1 de PP e Alumina em um misturador interno PolyLab QC da Thermo Scientific equipado com rotores do tipo roller sob temperatura de 200 °C, velocidade de rotação de 50 rpm durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. Na segunda etapa o concentrado foi moído em moinho de facas e diluído no PP na concentração de 1, 3 e 5 pcr de alumina, em seguida o mesmo foi extrusado e moldado por injeção utilizando os mesmos parâmetros usados para o PPI e PPei descritos nos itens 3.3.1 e 3.3.2, respectivamente.

### **3.4 Caracterizações da Alumina Sintetizada**

#### **3.4.1 Difração de Raios X (DRX)**

As análises de DRX da alumina foram realizadas no aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  de cobre, com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $80^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### **3.4.2 Fluorescência de Raios X (EDX)**

As análises químicas por fluorescência de raios X da alumina, EDX, foram efetuadas em equipamento EDX 720 da Shimadzu, com a amostra da alumina passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm).

#### **3.4.3 Distribuição Granulométrica**

A distribuição de tamanho de partículas da alumina foi realizada em um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro), marca Malvern, modelo Mastersize 2000. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser.

#### **3.4.4 Análise Textural – Adsorção de Nitrogênio**

A determinação da área superficial da alumina foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Para a realização das análises, a alumina foi seca em estufa sem circulação de ar a  $150^\circ\text{C}$  por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a  $350^\circ\text{C}$  por 4 horas. Foi utilizado um equipamento NOVA 3200e, marca Quantachrome.

Esta técnica também foi utilizada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 1 (REED, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (1)$$

onde:

$D_{BET}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);

$\rho$  = densidade da alumina ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$S_{BET}$  = área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

### **3.5 Caracterização dos Compósitos PP/Alumina**

#### **3.5.1 Difração de Raios X (DRX)**

Foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Shimadzu, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  de cobre, com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $80^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . A análise foi realizada em corpos de prova moldados por injeção.

#### **3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Os ensaios de DSC de amostras retiradas de corpos de prova moldados por injeção foram realizados em um calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q20. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 250  $^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento/resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio. A massa da amostra foi de aproximadamente 7mg.

O grau de cristalinidade do PP e dos compósitos PP/Alumina foi calculado com base nas curvas obtidas nas análises de DSC, segundo a Equação 2).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

(%)  $X_c$  = grau de cristalinidade;

$\Delta H_f$  = calor de fusão da amostra;

$\Delta H_f^0$  = calor de fusão do polímero 100% cristalino.

$\Delta H_f^0$  é a entalpia teórica do PP 100% cristalino foi 138 J/g, segundo Líbano *et al.*, (2012).

Logo, a variação de entalpia de fusão das amostras foi calculada a partir da integração da área dos picos de fusão, utilizando-se o programa do equipamento.

### 3.5.3 Teste de Flamabilidade Horizontal (UL 94 HB)

O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagar a chama, após a retirada da chama inicial. A execução é realizada em corpos de prova injetados, e seguindo a norma da Underwrites Laboratories, (UL 94). Os corpos de prova possuem as dimensões de:  $125 \pm 5$  mm de comprimento,  $13 \pm 0,5$  mm de largura e espessura de  $3,0 \pm 0,2$  mm. Foram ensaiados em média 5 corpos de prova.

A taxa de queima linear “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova foi calculada, usando-se a Equação 3:

$$V = 60 \frac{L}{t} \quad (3)$$

Onde:

V= taxa de queima linear em mm/minuto

L = comprimento danificado no corpo de prova, em milímetros.

t = tempo em segundos.

Na Figura 8 são apresentados os equipamentos utilizados na realização do ensaio bem como as marcações feitas nos corpos de prova testados.

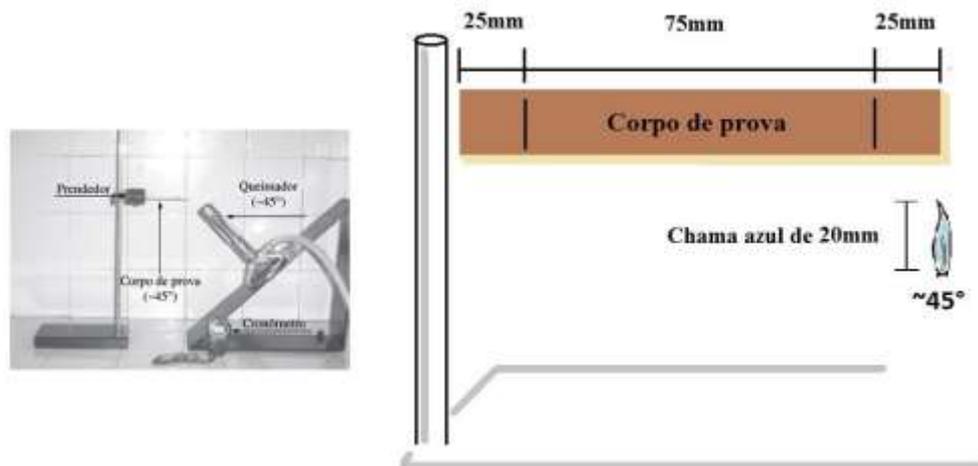


Figura 8 - Equipamentos para realização do ensaio de flamabilidade HB (Barbosa, 2009).

### 3.5.4 Ensaio Mecânico sob Tração

Os ensaios de resistência à tração em corpos de prova injetados foram realizados em uma Máquina Universal AG-IS 100 kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova ensaiados.

### 3.5.5 Ensaio Mecânico sob Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD em corpos de prova injetados foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova ensaiados.

### 3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise morfológica, as superfícies de fratura das amostras dos compósitos PP/alumina submetidas a ensaios de resistência de impacto, foram

revestidas com ouro e analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura x-act Oxford Instruments da Tescan com EDS. A tensão utilizada no filamento variou entre 10 e 15 kV.

### **3.5.7 Caracterização Reológica em Regime Permanente e Oscilatório**

O comportamento reológico dos sistemas foi avaliado por meio de ensaios em regime permanente de cisalhamento em altas e baixas taxas de deformação. Em baixas taxas, os ensaios foram realizados com as amostras na forma de grânulos obtidos em extrusora, onde foi utilizado um reômetro Physical MCR301 da ANTON PAAR (50N). A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm. Para a realização do ensaio sob cisalhamento de pequenas amplitudes, foram realizadas varreduras de  $G'$  em função da deformação sob cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear na temperatura de 200 °C. A declividade das curvas obtidas do módulo de armazenamento ( $G'$ ) foi determinada na zona terminal, o objetivo desta medida foi de avaliar a influência da alumina na formação de uma rede percolada. Em regime permanente a taxa de cisalhamento variou de 0,01 à 10 s<sup>-1</sup>.

Os ensaios reológicos em altas taxas de cisalhamento foram realizados com amostras na forma de grânulos obtidos em extrusora, em um reômetro capilar SR 20 da Ceast (Instron) sob atmosfera de ar. O capilar utilizado foi o (L/D= 30) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm. A temperatura utilizada foi de 200°C e a taxa de cisalhamento variou entre 100 e 10000 s<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão subdivididos em dois itens principais, o primeiro, 4.1, trata das caracterizações da alumina obtida pelo método de síntese por reação de combustão e, o segundo, 4.2, trata das caracterizações dos compósitos PP/alumina onde avaliam os efeitos do processamento na matriz de PP e da alumina sintetizada nas propriedades dos compósitos obtidos

### 4.1 Caracterizações da Alumina Sintetizada por Reação de Combustão

#### 4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9, está apresentado o difratograma da alumina obtida pelo método de síntese por reação de combustão, segundo a metodologia usada por Silva et al. (2015) e Costa e Kiminami (2012). Observa-se a presença da fase cristalina majoritária  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de acordo com a ficha catalográfica CSM – 1399 sob a forma do mineral Coríndon, a forma mais comum de alumina cristalina, sem a presença de fases secundárias, que cristaliza no sistema hexagonal e seus cristais são geralmente prismáticos, embora possam, algumas vezes, apresentar-se arredondados, à semelhança de pequenos barris, em que é frequente a presença de estrias horizontais profundas (Castro e Gouveia, 2003; Freitas *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2012; Sharma *et al.*, 2012). O mineral ocorre na forma de cristais hexagonais perfeitos, onde os íons de oxigênio quase formam uma estrutura hexagonal fechada, repleta de íons de alumínio com o preenchimento de dois terços dos interstícios octaédricos. Cada centro de  $\text{Al}^{3+}$  é octaédrico, como pode ser visto na Figura 10 (Toniolo *et al.* 2005). Pode-se observar que todos os picos apresentam-se com elevada intensidade, indicando que a amostra apresenta características nanométricas e elevada cristalinidade, o mesmo foi observado por Ramalho *et al.* (2008).

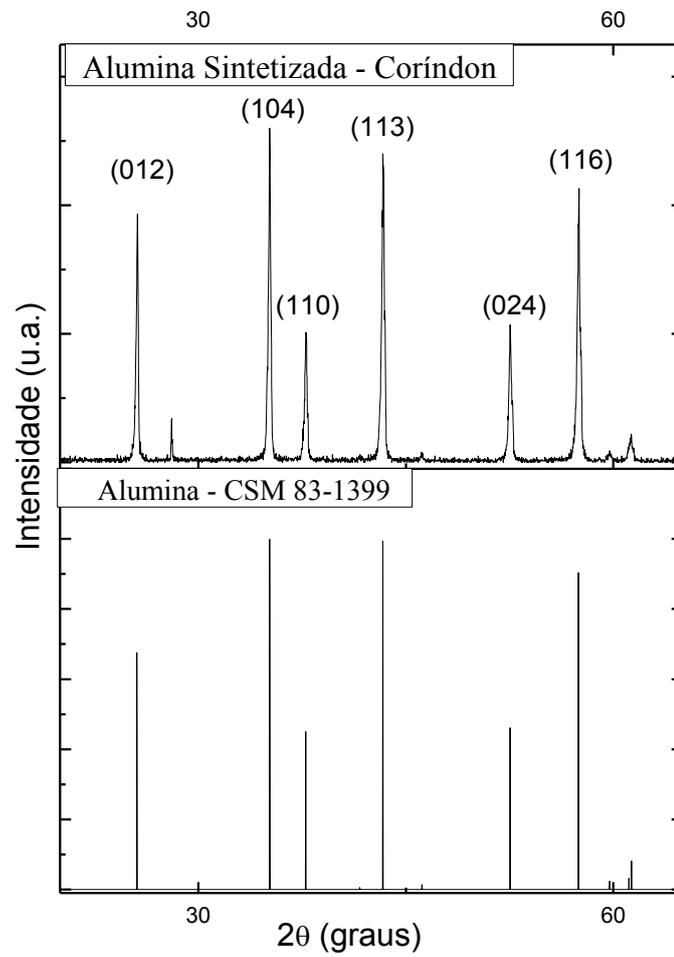


Figura 9 - Difratoograma da alumina sintetizada.

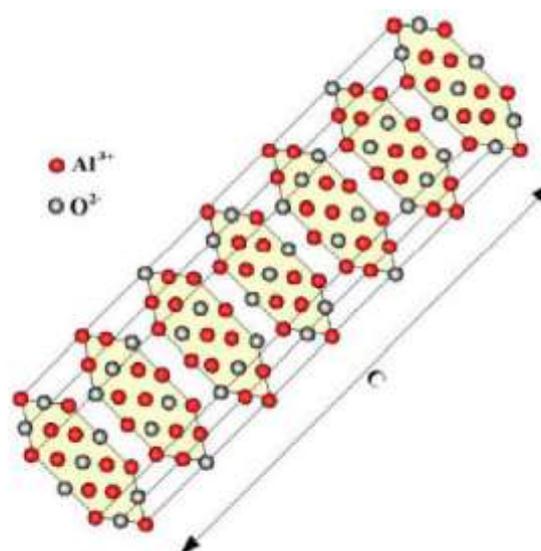


Figura 10 - Estrutura cristalina da alumina (Silva e Faria, 2014).

#### 4.1.2 Fluorescência de Raios X (EDX)

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da composição química da alumina sintetizada por reação de combustão, obtidos após análise por EDX.

Tabela 2 - Composição química da alumina sintetizada por combustão.

Componentes	Alumina Sintetizada
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,047
$\text{SiO}_2$	0,616
$\text{CaO}$	0,206
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,074
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,046
$\text{CuO}$	0,011
<b>C</b>	-

Por meio da técnica de EDX da alumina sintetizada, percebe-se a eficiência do processo de síntese por reação de combustão pelo grau de pureza do produto obtido, cerca de 99,047% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Há teores residuais de alguns óxidos, como 0,616% de  $\text{SiO}_2$ , 0,206% de  $\text{CaO}$ , 0,074 de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0,046 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etc., provavelmente de contaminantes presentes nos insumos usados para a reação de combustão, que segundo o fabricante, possuem cerca de 98 a 99% de pureza (Cordeiro *et al.*, 2010; Sharma *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2015).

#### 4.1.3 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos e compósitos poliméricos, por isso realizou-se este ensaio para complementação dos resultados. Na Figura 11 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica da alumina utilizada. A

alumina possui aglomerados com diâmetro médio de 25,23  $\mu\text{m}$ , percebe-se que a faixa de distribuição é relativamente estreita, o que significa que a alumina tem aglomerados uniformes, visto que o processo pelo qual a mesma foi obtida foi o de síntese por combustão em laboratório o que permite um maior controle dos parâmetros que determinam essa característica. Nesta Figura, observa-se também a distribuição granulométrica com a massa acumulada e os respectivos valores em 10%, 50% e 90%.

Segundo Lange (1989) aglomerado com tamanhos entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  são caracterizados como duros de difícil desaglomeração. Acima de 10  $\mu\text{m}$  são considerados agregados. Os pós cerâmicos constituídos por partículas de tamanho nanométrico (<100nm) e seco, geralmente apresentam formação de aglomerados moles. Logo, a alumina utilizada pode ser caracterizada como aglomerados duros de difícil desaglomeração e agregados.

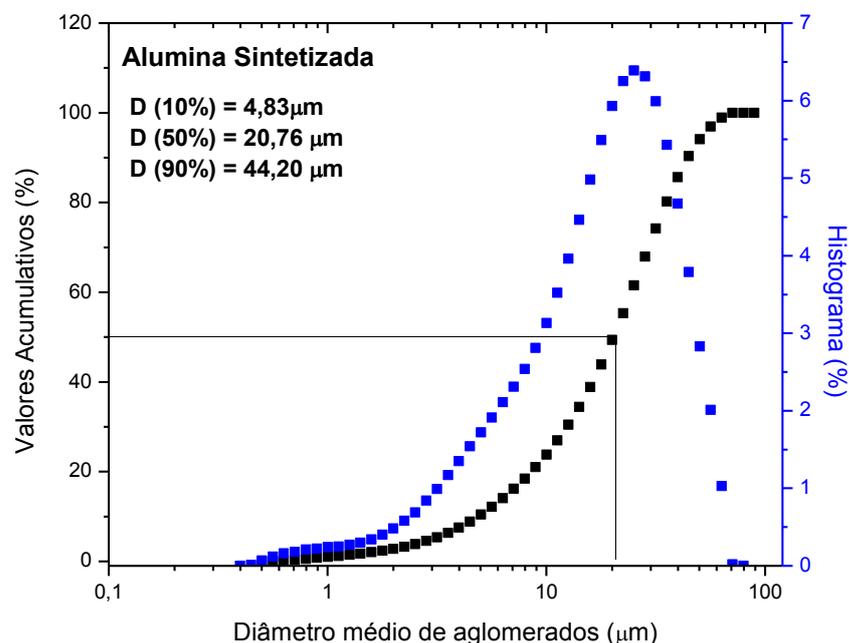


Figura 11 - Distribuição granulométrica da alumina sintetizada.

Cordeiro *et al.*, (2010) avaliou a influência do aquecedor externo nas características da alumina obtida por reação de combustão seguindo a mesma metodologia usada neste trabalho, e observou mudanças nas características da alumina dependendo do tipo de aquecedor externo utilizado. Para alumina obtida por reação de combustão com aquecedor externo de placa cerâmica que foi o mesmo

deste trabalho, o tamanho médio de aglomerados de partícula foi de 10,79  $\mu\text{m}$ , para a alumina obtida em forno mufla e em microondas foi de 10,31 e 12,51  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Freitas et al., (2006) sintetizou a alumina com a mesma metodologia usada neste trabalho, avaliou a influência da concentração de ureia utilizada na síntese e observou que variação do teor de ureia modifica as características finais da alumina. A alumina obtida com composição estequiométrica (a mesma utilizada neste trabalho) possuiu aglomerados com diâmetro médio de 12,45  $\mu\text{m}$ , com redução de 10% e 20% de ureia o diâmetro médio dos aglomerados passou a ser de 17,25 e 24,99  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.4 Análise Textural – Adsorção de Nitrogênio

A Tabela 3 apresenta os valores referentes às características texturais como área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e tamanho de partículas ( $D_{\text{BET}}$ ) determinada pelo método BET e os valores do volume do poro ( $V_p$ ) e diâmetro do poro ( $D_p$ ) determinados pelo método BJH. De acordo com os valores apresentados na Tabela 3, o valor do diâmetro de poro ( $D_p$ ) é de dimensão microporosa (< 2 nm) de acordo com a classificação IUPAC (Sing *et al.* 1985). Por meio do resultado obtido na técnica BET, pôde-se concluir que a alumina sintetizada por reação de combustão tem uma área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de 3,95  $\text{m}^2/\text{g}$  e um tamanho médio ( $D_{\text{BET}}$ ) de partículas de 382 nm.

Tabela 3 – Valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), tamanho de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ), volume de poro ( $V_p$ ), diâmetro de poro ( $D_p$ ) da alumina sintetizada.

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$D_{\text{BET}}$ (nm)	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
Alumina Sintetizada	3,95	382	0,002	0,37

\*Calculado a partir da área de superfície específica (BET). Densidade teórica = 3,98  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Cordeiro *et al.* (2010) avaliaram a influência do tipo de recipiente cadinho de sílica vítrea e aço inox (o mesmo que utilizamos neste trabalho) na alumina sintetizada

por reação de combustão de acordo com a metodologia usada neste trabalho. Para a alumina sintetizada em cadinho de sílica vítrea a área superficial específica e o diâmetro de partículas obtidos foram, 41 m<sup>2</sup>/g e 37 nm, respectivamente. Enquanto que a alumina sintetizada em aço inox a área superficial específica e o diâmetro de partículas obtidos foram, 6 m<sup>2</sup>/g e 251 nm, respectivamente.

A seguir, a Tabela 4 apresenta a classificação dos materiais segundo a dimensão de poros baseado nas propriedades de adsorção, segundo International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Tabela 4 – Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

<b>Classificação do Diâmetro (nm)</b>	
<b>Microporos</b>	$\Phi < 2$
<b>Mesoporos</b>	$2 < \Phi < 50$
<b>Macroporos</b>	$\Phi > 50$

Fonte: Sing *et al.* (1985).

## 4.2 Caracterização dos Compósitos

### 4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 12 estão ilustrados os difratogramas de raios X do polipropileno submetido ao processo de moldagem por injeção (PPi) e do PP (ei) submetido a dois processos, extrusão seguido de moldagem por injeção, para avaliar o efeito dos processos na estrutura cristalina do PP. O PP injetado (PPi) apresenta picos de difração em  $2\theta \sim 14,34^\circ$ ,  $17,00^\circ$ ,  $18,67^\circ$ ,  $22,03^\circ$  e  $25,48^\circ$ , que correspondem aos planos de difração cristalina (110), (040), (130) e (111) da fase  $\alpha$  cristalina do PP, respectivamente. Os valores encontrados são muito próximos dos picos relatados na literatura por (Libano *et al.*, 2012; Tomar *et al.*, 2011; Hussain & Mohammad, 1998; Khan *et al.*, 2009; Devikala *et al.*, 2013; Montaung *et al.*, 2012). Para o PP extrusado e injetado (PPei), verifica-se que os picos de difração aumentam de intensidade, indicando que o PP torna-se mais cristalino após passar pelo processo de extrusão

seguido de injeção. Pode-se inferir que essa alteração estrutural é atribuída à degradação que reduz o peso molecular e torna as macromoléculas menores, facilitando sua mobilidade e, por conseguinte, o ordenamento melhor durante o processo de cristalização. A redução no peso molecular foi corroborada por meio da mudança na viscosidade complexa e aparente, onde para o PP extrusado e injetado a viscosidade é menor que a do PP somente injetado (verificar item 4.2.6).

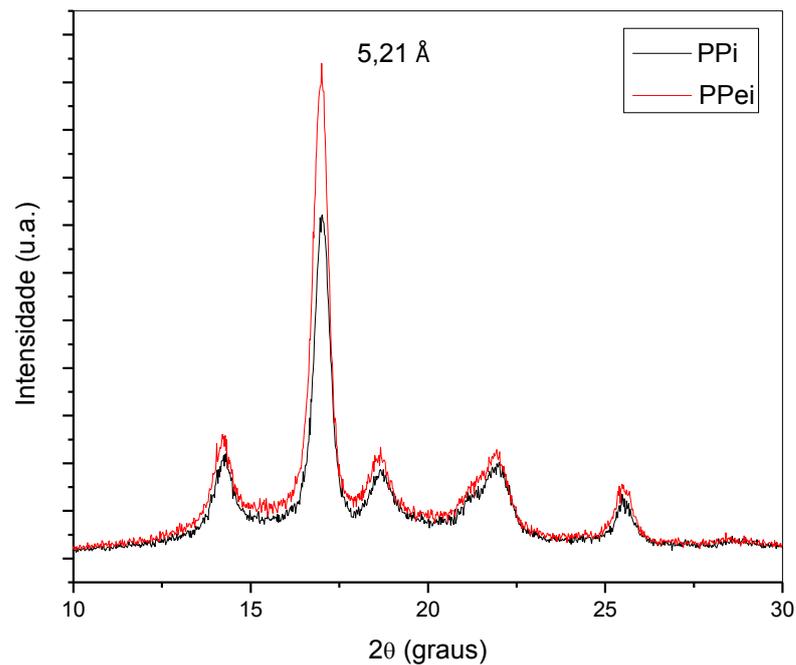


Figura 12 - Difratogramas de raios X do PPI e do PPEi.

Na Figura 13 estão ilustrados os difratogramas do PP extrusado e injetado (PPEi) e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina que também foram submetidos ao processo de extrusão e injeção. Observa-se que os compósitos apresentam os mesmos picos de difração que o PP puro, na faixa de  $2\theta \sim 10$  a  $30^\circ$ , indicando que contêm apenas a fase  $\alpha$  cristalina. Contudo, verifica-se uma redução na intensidade das reflexões dos compósitos em relação ao PP extrusado e injetado, provavelmente as partículas da alumina influenciaram a cristalização do PPEi, conforme também foi observado por Libano *et al.* (2012). Esse fato pode ser atribuído às partículas e/ou aglomerados de alumina ter tamanho maiores. Nos compósitos, é possível identificar os picos de difração característicos da alumina, cujas intensidades,

aumentam proporcionalmente ao aumento do teor da alumina (indicado por seta no destaque da figura).

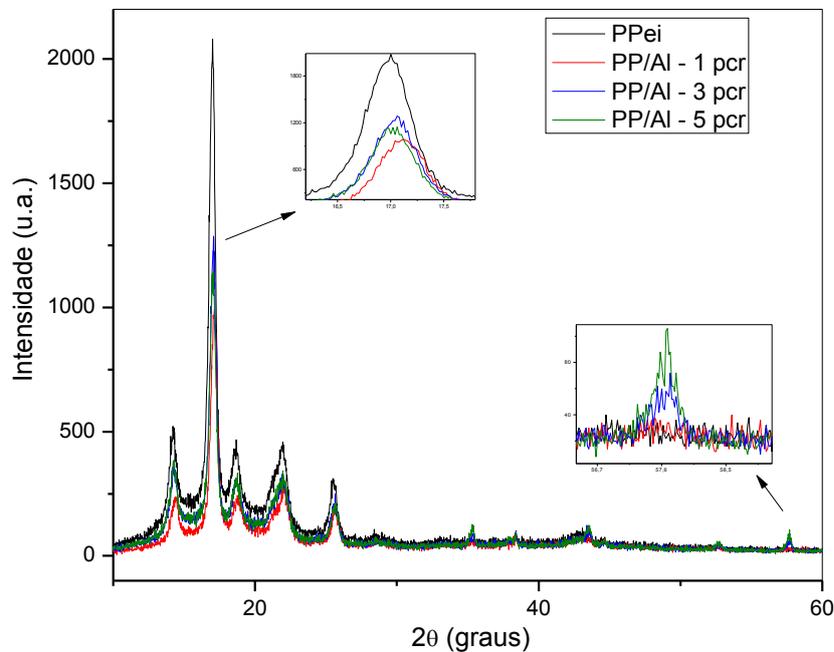


Figura 13 - Difratogramas de raios X do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.

Para avaliar se as nanopartículas  $Al_2O_3$  influenciam na estrutura cristalina do PP, Zhao e Li (2005) utilizaram a técnica de difração de raios X. De acordo com a análise, identificaram os picos de difração do PP virgem que pertencem à forma típica monoclinica ou alfa. Normalmente, a fase  $\beta$  é difícil de formar, a menos que sejam adicionados agentes nucleantes ou por meio de um processo especial. A alumina não atuou como nucleante e com isso não alterou a estrutura cristalina do PP, tais resultados foram confirmados com o DSC.

#### 4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas durante a primeira fusão e cristalização do PP injetado (PPi), PP extrusado e injetado (PPEi) e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. Os resultados estão apresentados nas Figuras 14 (a) a (d) e na Tabela 5. Nos termogramas da Figura 14 (a), a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ )

encontrada do PP injetado é de 164,7 °C, próxima dos valores determinados na literatura que estão em torno de 165°C (Junior, 2003). Já para o PP processado por extrusão e injeção (PPEi), a temperatura de fusão cristalina deslocou para 165,9 °C. Os termogramas de cristalização apresentados na Figura 14 (b) indicam que o processamento (extrusão e injeção), influencia pouco na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) quando comparada com a do PP somente injetado. O grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PP aumentou após passar pelos processos de extrusão e injeção (ver na Tabela 5), o que corrobora os dados de DRX discutidos anteriormente, no qual o processamento tornou-o mais cristalino.

Na Figura 14 (c) observa-se a temperatura de fusão cristalina dos compósitos, onde o aumento da  $T_m$  foi mais significativo apenas com 5 pcr de alumina, no qual passou de 165,9 °C do PPEi para 166,2 °C para o compósito PP/Al - 5 pcr. Em geral as cargas restringem a mobilidade molecular e este efeito é mais pronunciado em concentrações mais elevadas, influenciando diretamente nas transições térmicas  $T_g$  e  $T_m$  do polímero. Os termogramas de cristalização apresentados na Figura 14 (d) indicam que a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) também foi pouco afetada pela presença da alumina, onde indica que as partículas de alumina não influem consideravelmente na cinética de cristalização do PP, provavelmente por não apresentarem atividade superficial para atuar como agente nucleante e possuir tamanho médio de partículas elevado (Truong *et al.*, 2011; Zhao e Li, 2005; Ramalho, 2008). Já o grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PP nos compósitos, diminuiu proporcional ao aumento do teor de alumina, conforme os valores calculados pela entalpia de fusão dividida pela entalpia de fusão do PP considerando 100% cristalino, apresentados na Tabela 4. Estes resultados estão de acordo com os observados por difração de raios X

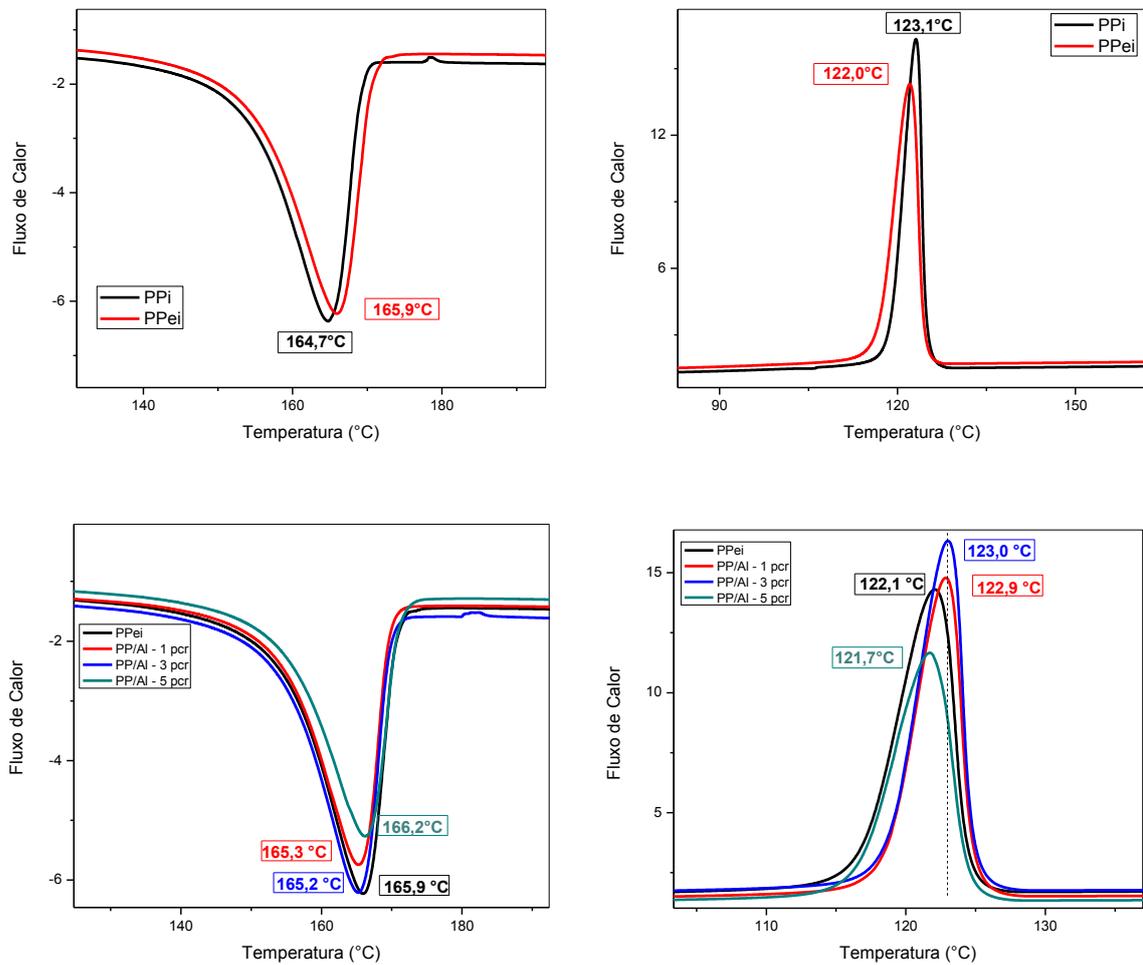


Figura 14 - (a) Termogramas de fusão e cristalização do PPI e PPEi e (b) Termogramas de fusão e cristalização do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.

Tabela 5 - Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PPI, PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.

Composição	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	$G_c$ (%)
PPI	164,7	123,1	32,9
PPEi	165,9	122	36,7
PP/Al – 1 pcr	165,2	122,9	33,1
PP/Al – 3 pcr	165,2	123	32,6
PP/Al – 5 pcr	166,2	121,7	29,7

### 4.2.3 Teste de Flamabilidade Horizontal (UL 94 HB)

As Figuras 16 e 17 ilustram o comportamento do PP injetado (PPi), PP extrusado e injetado (PPEi) e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, no teste realizado de flamabilidade horizontal. A Tabela 6 apresenta os valores e as características apresentadas pelos materiais, obtidos durante a realização do ensaio.

Observa-se na Figura 16 (a) e nos valores da Tabela 6 que o processo de extrusão e injeção torna o PP mais inflamável do que o PP somente injetado, corroborado pelo aumento da velocidade de queima, mesmo considerando a amplitude do desvio padrão. Esse fato pode ser atribuído a redução no peso molecular devido à degradação que ocorre durante a passagem do PP pelos dois processos. Para o PP (Figuras 17 (a) e (b)) ocorre um gotejamento contínuo de material, maior emissão de fumaça e altura elevada da chama em comparação às dos compósitos (Figura 17 (c) a (e)). Esse comportamento pode ser confirmado por meio dos resultados de velocidade de queima (mm/min) para todos os sistemas na Tabela 6 e Figura 16. Devido à sua estrutura totalmente hidrocarbonada alifática, o polipropileno por si mesmo queima muito rapidamente sem deixar um resíduo de carvão. Tem uma elevada temperatura de auto-ignição (570 °C) e uma taxa de decomposição rápida em comparação com a madeira e outros materiais celulósicos e, portanto, tem uma elevada inflamabilidade (Zhang e Horrocks, 2003).

Nos compósitos, ao adicionar alumina no PP, verifica-se que ocorre atraso no processo de queima dos corpos de prova devido à redução dos valores da velocidade proporcional ao aumento da concentração de alumina, ou seja, estes materiais demoram mais tempo para queimar, como pode ser verificado na Tabela 5 e Figura 16. Durante o ensaio nos compósitos, foi possível verificar que o tempo de ignição dos corpos de prova era maior. Provavelmente, o atraso na queima dos compósitos esteja relacionado com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior da amostra devido à propriedade de barreira das partículas dispersas, o que sugere ter ocorrido com a alumina. Portanto, a alumina não atua efetivamente como retardante de chama no PP, porém promove um retardo no processo de queima, reduz a emissão de fumaça e o gotejamento dos corpos de prova quando comparado com o PP submetido

às mesmas condições de processo, conforme pode ser observado na Tabela 6 e Figuras 16 e 17. Outros autores, Barbosa *et al.* (2007) e Ray e Okamoto (2003), também verificaram este mesmo efeito quando utilizaram argilas dispersas em matrizes poliméricas a base de poliolefinas.

Tabela 6 - Valores da velocidade de queima (mm/min) e características da queima do PP injetado, PP extrusado e injetado e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.

Composição	Velocidade de Queima (mm/min)	Chama	Fumaça	Gotejamento
PPi	39,6 ± 9,1	**	**	***
PPei	49,6 ± 2,1	**	**	***
PP/Al – 1 pcr	40,9 ± 4,2	**	*	***
PP/Al – 3 pcr	39,2 ± 1,5	**	*	**
PP/Al – 5 pcr	33,8 ± 5,6	**	*	**

\*\* Alaranjada

\* Preta com fuligem \*\* Preta com muito fuligem

\* Não Gotejou \*\* Gotejou pouco \*\*\* Gotejou bastante

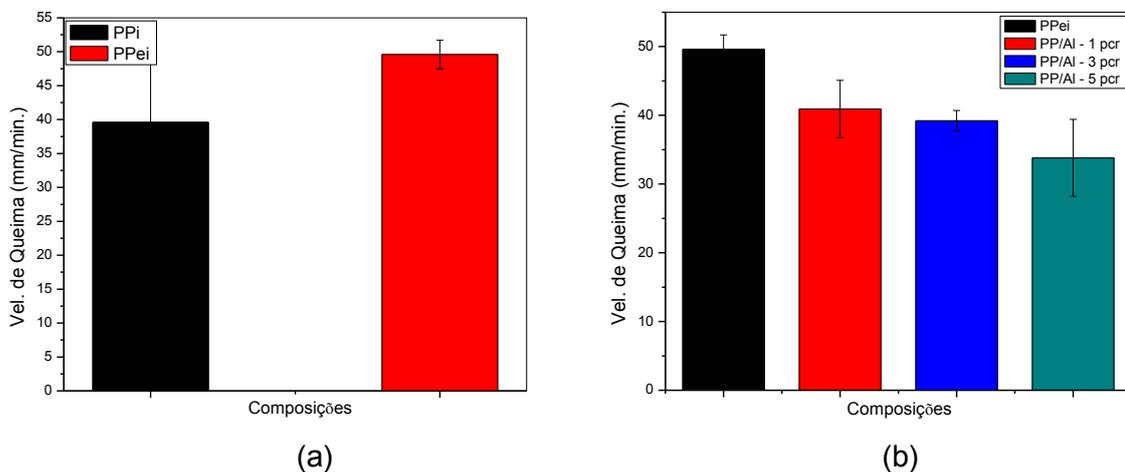


Figura 15 - Velocidade de Queima do PPi, PPei (a) e dos compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr (b).

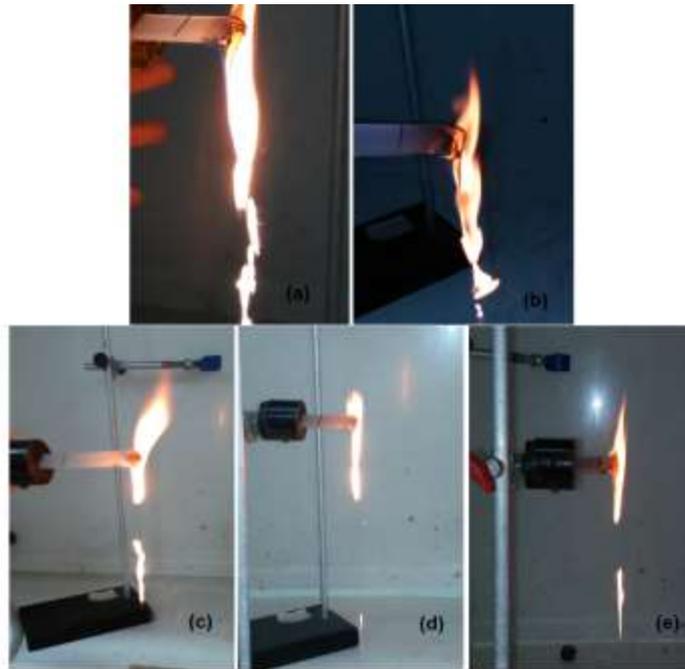


Figura 16 - Teste de flamabilidade para (a) PPI, (b) PPEi, (c), (d) e (e) para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, respectivamente.

#### 4.2.4 Ensaio Mecânico sob Tração

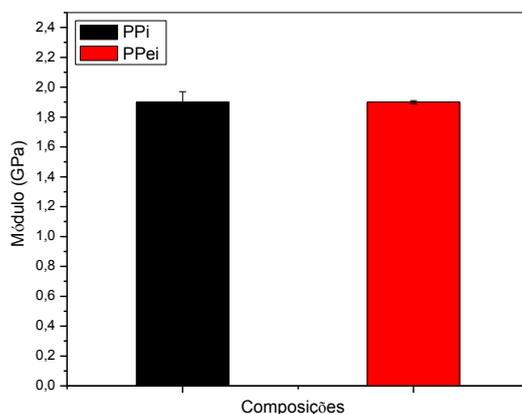
As propriedades mecânicas dos compósitos são importantes para avaliar quanto o desempenho mecânico foi modificado quando comparado com a matriz polimérica sem cargas (Kango *et al.*, 2013).

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos do módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final do PP injetado (PPI), PP extrusado e injetado (PPEi) e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. Para melhor visualização, os dados da Tabela 6 foram colocados em gráficos e apresentados nas Figuras 17 (a) a (c) para avaliar a influência do processamento no PP e nas Figuras 18 (a) a (c) para avaliar a influência da alumina no PP. Nas Figuras 17 (a) a (c), observa-se que o módulo e a resistência à tração do PPEi não foram alterados pela passagem nos dois processos, enquanto que o alongamento final aumentou, provavelmente devido às mudanças ocorridas na estrutura cristalina do PP, conforme observado pelas análises de DRX e DSC.

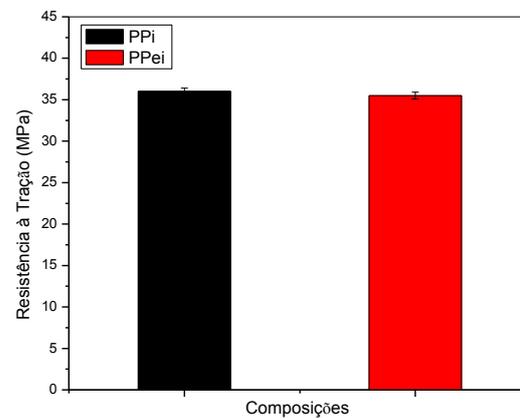
Avaliando a influência da alumina nos compósitos com matriz de PP, Figuras 18 (a) a (c) pode-se observar um pequeno aumento do módulo com o aumento da concentração de alumina, enquanto uma redução na resistência à tração e no alongamento final, ou seja, a alumina tornou o PP mais rígido e ao mesmo tempo menos resistente e tenaz quando comparado com o PP extrusado e injetado.

Tabela 7 - Valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final para o PPI, PPEi e para os compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr.

Composição	Módulo (GPa)	RT (MPa)	Alongamento Final (%)
PPI	$1,9 \pm 0,07$	$36 \pm 0,4$	$7,13 \pm 0,4$
PPEi	$1,9 \pm 0,01$	$35,5 \pm 0,4$	$10,1 \pm 2,1$
PP/Al – 1 pcr	$1,9 \pm 0,01$	$35,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 1,1$
PP/Al – 3 pcr	$2,0 \pm 0,05$	$34 \pm 0,2$	$9,9 \pm 1,4$
PP/Al – 5 pcr	$2,1 \pm 0,5$	$33,4 \pm 0,1$	$8,6 \pm 1,6$



(a)



(b)

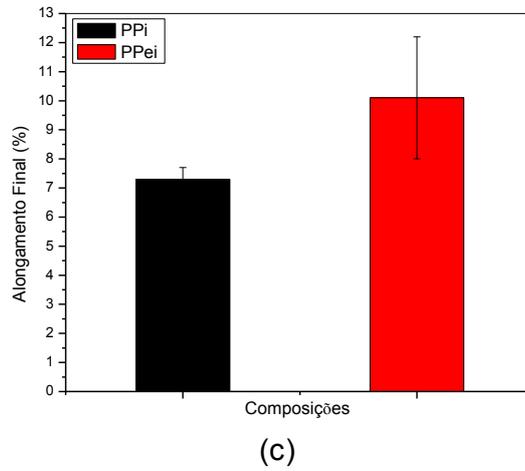


Figura 17 - (a), (b) e (c) - Módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final do PPI e PPEi.

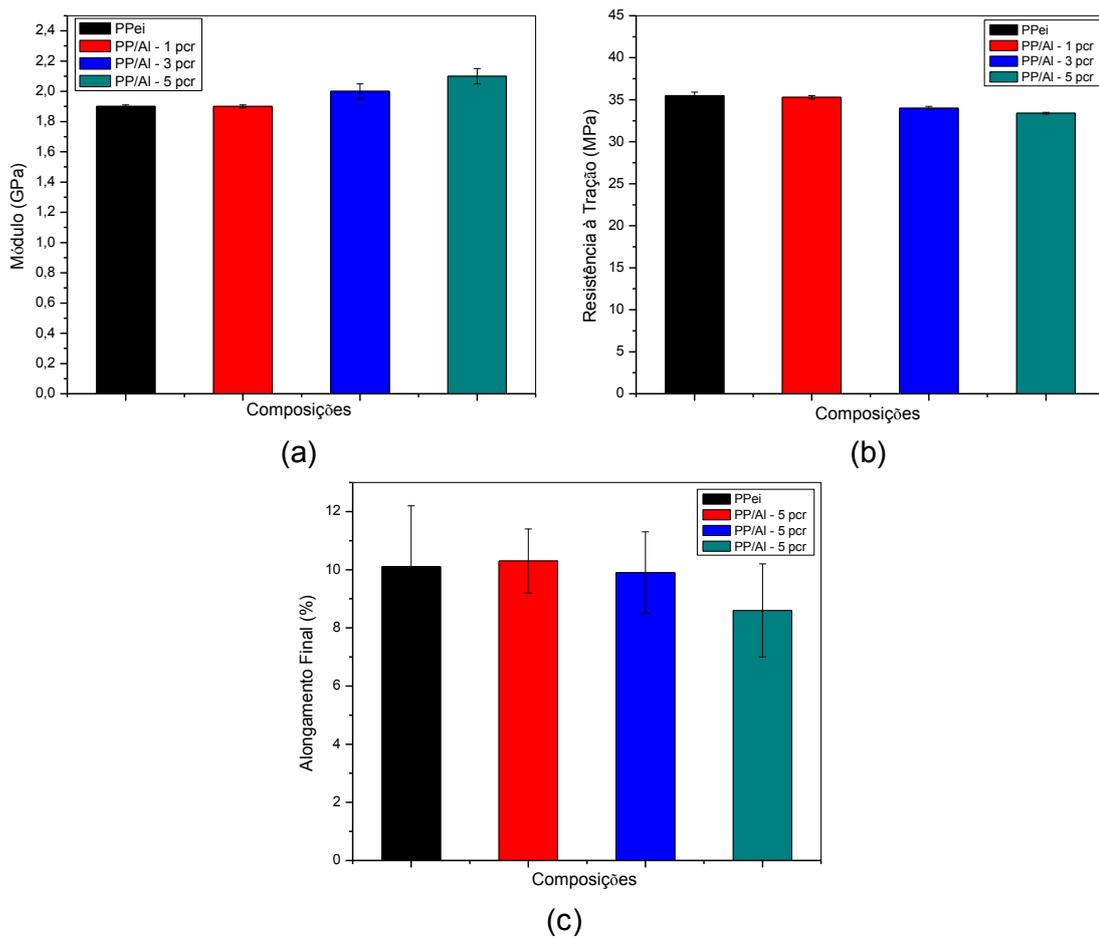


Figura 18 - (a), (b) e (c) - Módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento final do PPEi e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina.

Na literatura foram observados vários comportamentos mecânicos em compósitos de polipropileno com alumina, conforme comentado a seguir: Zhao e Li (2005), avaliaram a influência da alumina tratada com o agente silano nos teores de 1,5, 3 e 5% no PP e observaram no ensaio de tração que tanto o módulo de Young como a resistência à tração aumentaram com a incorporação das partículas de alumina no PP. Os autores inferiram que a interação entre as nanopartículas de alumina e a matriz de PP foi suficientemente forte de modo que restringiu o deslizamento intermolecular, podendo ser atribuído ao agente silano. Pedrazzoli *et al.* (2014) estudaram o comportamento do PP com nanopartículas de alumina bohemita (BA) em concentrações de 2,5, 5 e 10 %, e o efeito do tratamento da alumina nas propriedades dos nanocompósitos. A alumina foi tratada com dois modificadores de superfície, o octilsilano (OS) e o ácido sulfônico (OS2). Os autores observaram uma diminuição do módulo e do alongamento final dos nanocompósitos no qual a alumina havia sido modificada, quando comparada com os nanocompósitos de PP/BA (alumina sem modificação). Enquanto que a resistência à tração aumentou para os nanocompósitos no qual a alumina era tratada. Tais resultados foram obtidos para os dois modificadores de superfície.

Silva *et al.* (2013) estudaram o efeito da alumina calcinada da Alcoa nas concentrações de 1, 3 e 5 %. Foi observado que o módulo aumentou proporcional ao teor de alumina e o inverso ocorreu com a resistência à tração, similar ao que foi obtido nesse trabalho.

#### **4.2.5 Ensaio Mecânico sob Impacto**

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos de resistência ao impacto do PP injetado (PPi), PP extrusado e injetado (PPEi) e dos compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. Para melhor visualização, os dados da Tabela 6 foram colocados em gráficos e apresentados na Figura 19 (a) e (b). Pode-se observar que o processamento de extrusão e injeção, reduz a resistência ao impacto do PP, o que parece contraditório, pois a tenacidade do PP aumentou no ensaio de tração. Porém,

o ensaio de impacto é realizado em elevadas taxas de deformação e isto implica em comportamento viscoelástico ou resposta diferente do material quando considerado o efeito do tempo durante a deformação.

Analisando o efeito da alumina no PP, Figura 19 (b) e na Tabela 6, pode-se verificar que à medida que aumenta o teor de alumina, diminui a resistência ao impacto, isto implica que as partículas e/ou aglomerados de alumina, provavelmente atuaram como concentradores de tensão como foi observado nas fotomicrografias das Figuras 20 (c, d, e), a presença da alumina cujas dimensões estão entre 5 e 20 $\mu$ m.

Zhao e Li (2005), observaram no ensaio de impacto do tipo Izod que a resistência ao impacto de nanocompósitos com nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada com o agente silano e matriz de PP, aumentou inicialmente com a adição de 1,5% em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e diminuiu ligeiramente com a adição de 3,0 e 5,0%. Os autores atribuíram à redução a formação de aglomerados devido à má dispersão das partículas de alumina na matriz de PP.

Silva (2006) estudou compósitos de PP com alumina tri-hidratada ATH, utilizou como compatibilizante o anidrido maléico e blinder que é a base de acrílico para modificar a superfície da alumina. Foi observado que houve um aumento no módulo e uma redução na resistência à tração e ao impacto, similar ao encontrado nesse trabalho, foi confirmado por MEV a existência de regiões de aglomeração de partículas na matriz polimérica, as quais provavelmente geraram concentração de tensões, ocasionando redução nas propriedades mecânicas do compósito.

Tabela 8 - Valores de resistência ao impacto para o PP injetado, PP extrusado e injetado e para os compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr.

<b>Composição</b>	<b>Res. Impacto (J/m)</b>
<b>PPi</b>	27,2 ± 1,7
<b>PPei</b>	24,8 ± 1,7
<b>PP/Al - 1 pcr</b>	23,7 ± 2,1
<b>PP/Al - 3 pcr</b>	21,2 ± 0,8
<b>PP/Al - 5 pcr</b>	19,6 ± 0,9

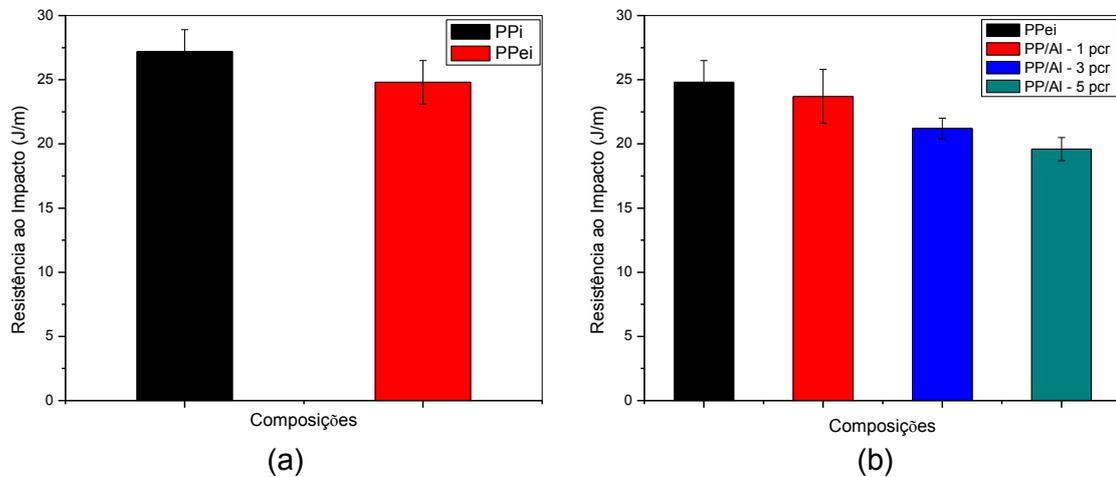


Figura 19 - Resistência ao impacto (a) do PPI e do PPEi e (b) dos compósitos PP/alumina com 1, 3 e 5 pcr.

Portanto, no presente estudo onde a alumina sintetizada foi misturada em três concentrações com a matriz de PP, as propriedades mecânicas obtidas sob tração e impacto não apresentaram ganhos ou perdas significativas quando comparadas às do PP submetido nas mesmas condições de processo. Provavelmente, isto pode ser devido ao baixo grau de dispersão, ao elevado tamanho médio de partículas de alumina e a fraca interação entre a superfície das partículas de alumina e a matriz de PP, uma vez que a alumina não foi modificada.

#### 4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 21 ilustra as micrografias do PPI (Figura 21 a), do PPEi (Figura 21 b) e dos compósitos de PP/Alumina, contendo 1, 3 e 5 pcr de alumina (Figuras 21 c - e), todas com o aumento de 1000 X. Nas imagens das Figuras 21 (a) e (b) observa-se que não existe mudança morfológica quando compare-se o PPI e o PPEi. Nas Figuras 21 (c - e) podem ser observadas as partículas de alumina na matriz de polipropileno (destacadas pelos círculos brancos). Verifica-se partículas e/ou aglomerados de partículas com grandezas entre 5 e 20 $\mu$ m. A identificação destas partículas foi feita utilizando a técnica de EDS na área detalhada do compósito (ver Figura 21 f), a

análise confirmou por meio da composição química qualitativa que as partículas dispersas são de alumina.

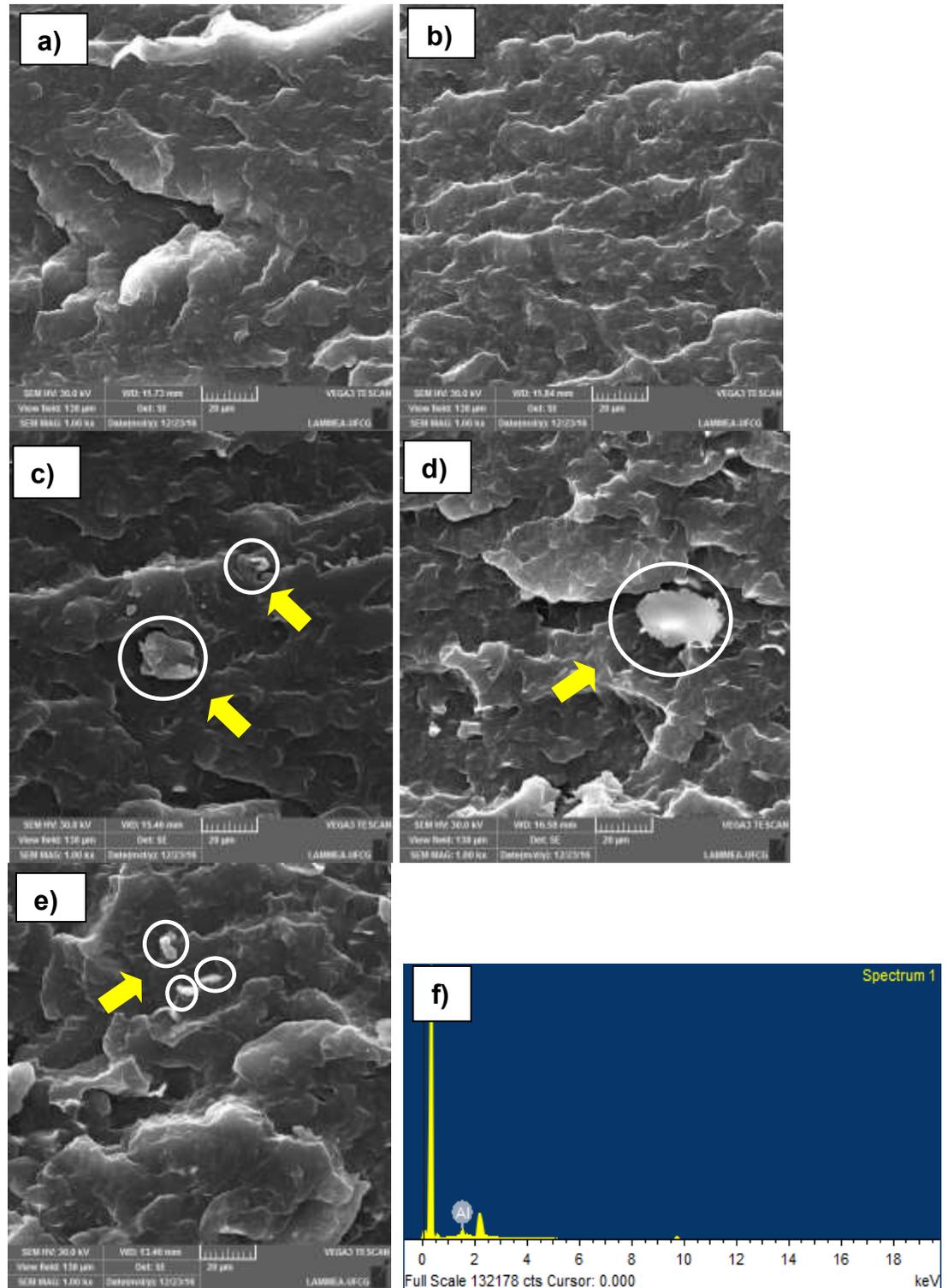


Figura 20 – Fotomicrografias obtidas por MEV com aumento de 1000x: (a) PPI; (b) PPEi; (c) PP/Al – 1 pcr; (d) PP/Al – 3 pcr; (e) PP/Al – 5 pcr; (f) EDS do compósito PP/Al – 5 pcr.

#### 4.2.7 Caracterização Reológica em Regime Permanente

Os ensaios reológicos foram realizados com a finalidade de observar a influência do processamento e da adição de alumina sintetizada por reação de combustão no comportamento reológico da matriz de polipropileno.

As Figuras 21 (a) e (b) apresentam os resultados de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ( $0,1$  a  $10 \text{ s}^{-1}$ ) para o PP em grânulos (fornecido pela empresa), PP extrusado (PPE) e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. Percebe-se na Figura 21 (a), que o comportamento reológico do PP é afetado pelo processamento de extrusão, onde a viscosidade foi significativamente reduzida quando comparado com o PP sem ser processado. Esse resultado sugere que o PP quando submetido ao processo de extrusão, sofre degradação levando à cisão de cadeias, o que diminui seu peso molecular médio e, por conseguinte a viscosidade. Essa alteração no peso molecular favorece ao aumento da cristalinidade e da temperatura de fusão, conforme observado nas análises de DRX e DSC, respectivamente.

Na Figura 21 (b), percebe-se que a adição da alumina alterou o comportamento reológico do PP extrusado, onde a viscosidade diminuiu proporcional ao aumento da concentração de alumina, em geral, espera-se o contrário, ou seja, com o aumento da concentração de cargas rígidas em matrizes poliméricas a viscosidade tende a aumentar. Esse comportamento pode indicar que a alumina sintetizada pode estar degradando a matriz polimérica, reduzindo o peso molecular e consequentemente a viscosidade, provavelmente os resíduos dos insumos não reagidos durante a síntese por combustão, podem ter contribuído para a degradação do PP. Com o aumento da taxa de cisalhamento até  $10 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade tende a diminuir, isto pode atribuído às moléculas e aos aglomerados partículas de alumina que tendem a reduzir e/ou ficar orientadas na direção do fluxo, diminuindo o número de interações físicas entre elas, e reduzindo assim a viscosidade do material. Observa-se ainda que todos os sistemas têm o comportamento reológico de fluidos não-newtonianos, aproximadamente a partir da taxa  $1 \text{ s}^{-1}$ .

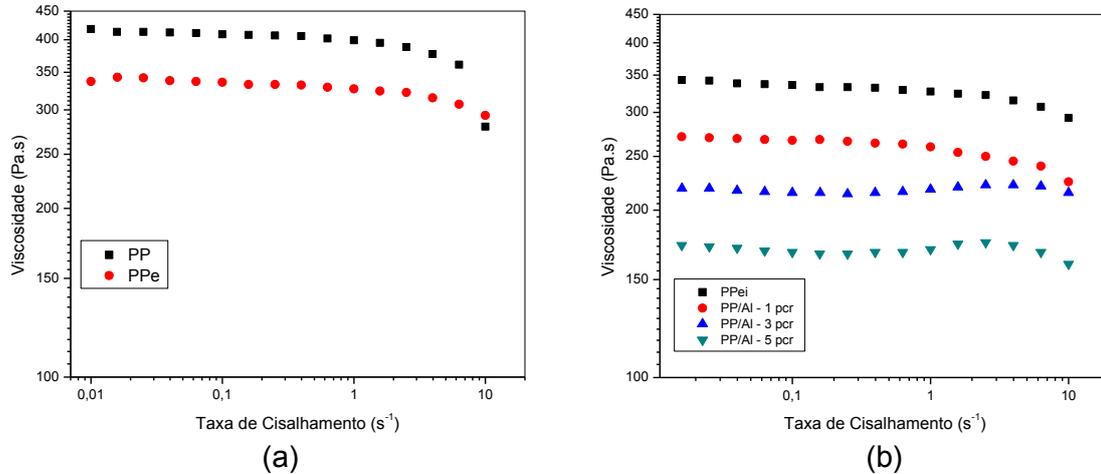


Figura 21 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em baixas taxas, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b).

Pires *et al.* (2012), estudaram o comportamento reológico em regime permanente, para o PP puro e para os sistemas PP/OMMT (onde OMMT é a argila montimorilonita organofílica). Os autores observaram que o PP na presença de argila vai mudando de comportamento, passando de newtoniano para não-newtoniano. Verificaram também que à medida que o teor de argila aumentou, o valor da viscosidade aumentou significativamente em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, comportamento contrário ao observado neste trabalho.

As Figuras 22 (a) e (b) apresentam os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento ( $100$  a  $10000 \text{ s}^{-1}$ ) obtida em reômetro capilar, para o PP em grânulos, o PP extrusado (PPe) e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina. Como as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento de polímeros por extrusão e injeção são elevadas, o uso da reometria capilar é bastante útil, pois permite avaliar a viscosidade do material sob taxas de cisalhamento equivalentes aos processos industriais de transformação. Na Figura 22 (a), observa-se que não há diferenças significativas nas curvas de viscosidade em função de altas taxas de cisalhamento entre o PP e o PPe, conforme foi observado anteriormente em baixas taxas de cisalhamento ( $0,1$  e  $10 \text{ s}^{-1}$ ). Provavelmente, em taxas de cisalhamento mais elevadas, os efeitos de orientação das macromoléculas e os efeitos térmicos (dissipação viscosa) sobrepõem o do peso molecular sobre a viscosidade. Na Figura

22 (b), observa-se para altas taxas de cisalhamento a mesma ordem de grandeza da viscosidade e o mesmo comportamento reológico para os compósitos com 1, 3 e 5 pcr de alumina em relação ao PP submetido ao processamento de extrusão, ou seja, diferente do comportamento observado em baixas taxas de cisalhamento. Nestes casos, os efeitos de orientação das partículas de alumina e os térmicos (dissipação viscosa) sobrepõem o efeito da concentração de alumina sobre a viscosidade.

Nas Figuras 23 (a) e (b) têm-se as curvas de fluxo com a taxa de cisalhamento variando de  $0,01$  à  $10 \text{ s}^{-1}$ , para o PP em grânulos (fornecido pela empresa), PP extrusado (PPE) e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, obtidas em reômetro com placas paralelas, operando no regime permanente. Estas curvas fornecem informações sobre a natureza do fluido, na qual as características do material são identificadas nas curvas de fluxo se é linear ou não-linear em relação as grandezas de tensão e de taxa de cisalhamento. Pode-se verificar na Figura 23 (a), que a tensão de cisalhamento em baixas taxas de cisalhamento para o PP extrusado é menor que a do PP sem ser processado, esse comportamento indica que o mesmo tem uma menor massa molar e, portanto, impõe um nível de tensão menor durante a deformação. Na Figura 23 (b) com a adição da alumina a tensão de cisalhamento diminuiu proporcionalmente ao aumento da concentração de alumina, o que significa menor dificuldade para o fluido escoar durante a deformação por cisalhamento. O comportamento da tensão na curva de fluxo tem efeito direto na viscosidade, conforme visto anteriormente, uma vez que a mesma é obtida pela razão entre a tensão e a taxa de deformação sob cisalhamento.

Pires (2012) desenvolveu nanocompósitos de PP com argila bentonita e verificou nas curvas de fluxo em baixas taxas de cisalhamento, um aumento na inclinação da curva de fluxo com o aumento da concentração de argila bentonita, o que foi atribuído a formação de rede estrutural ou percolada de partículas dispersas. No presente trabalho com PP e alumina a formação de rede estrutural não foi observada, provavelmente pela má dispersão e tamanho médio elevado de partículas de alumina.

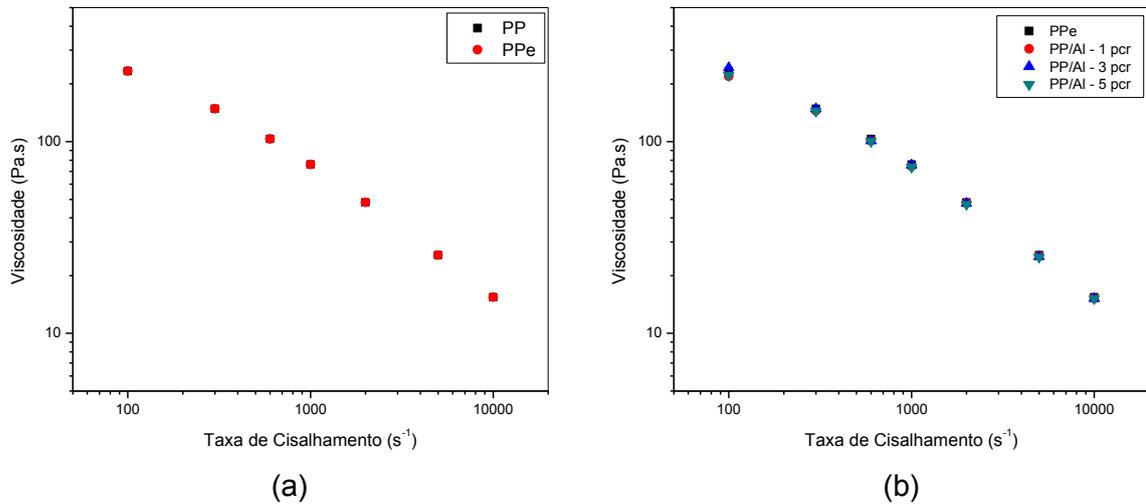


Figura 22 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em altas taxas, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina (b).

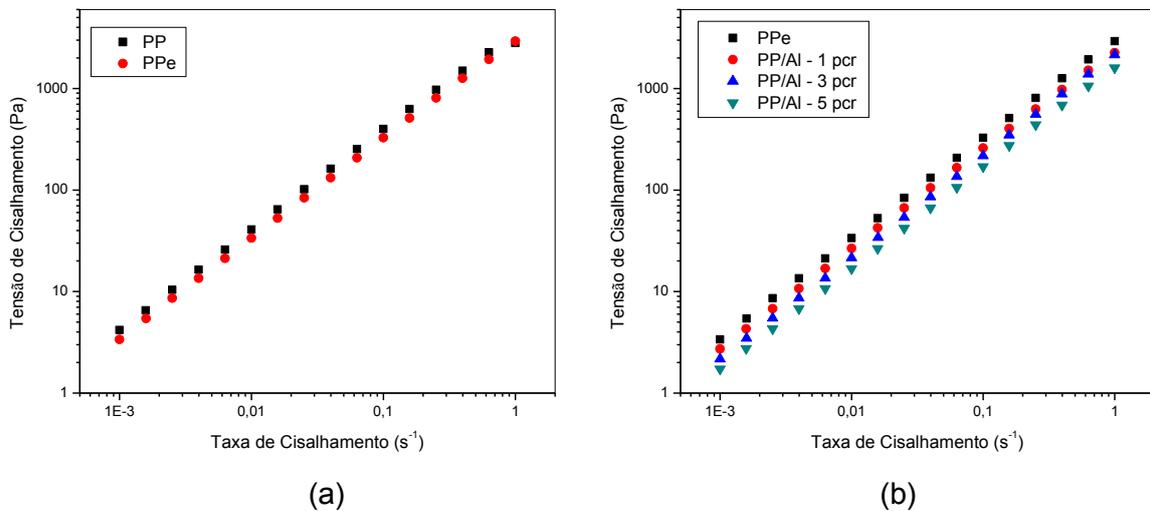


Figura 23 - Curvas de fluxo em baixas taxas, para (a) PP e PPe e para os compósitos PP/Alumina com 1, 3 e 5 pcr (b)

Nas Figuras 24 (a) e (b) têm-se as curvas de fluxo com a taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000s<sup>-1</sup>, para o PP em grânulos (fornecido pela empresa), PP extrusado (PPe) e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, obtidas em reômetro capilar operando no regime permanente. Observam-se nestas Figuras, apresentadas em duplo logaritmo, que todos os materiais apresentam um desvio de

linearidade, conforme os ajustes realizados com o modelo da potência de *Ostwald-de Waele* (equação 3) e apresentados na Tabela 9.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Onde:  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento,  $K$  e  $n$  são os índices de consistência e da potência, respectivamente.

Devido às altas taxas de cisalhamento impostas aos materiais, às macromoléculas e ou aglomerados de alumina tendem a ficar orientadas no sentido do campo de fluxo, além de ocorrer aumento da dissipação viscosa, o que pode explicar que não há mudanças nos níveis de tensão e, por conseguinte, nas curvas de fluxos para os sistemas estudados em altas taxas de cisalhamento.

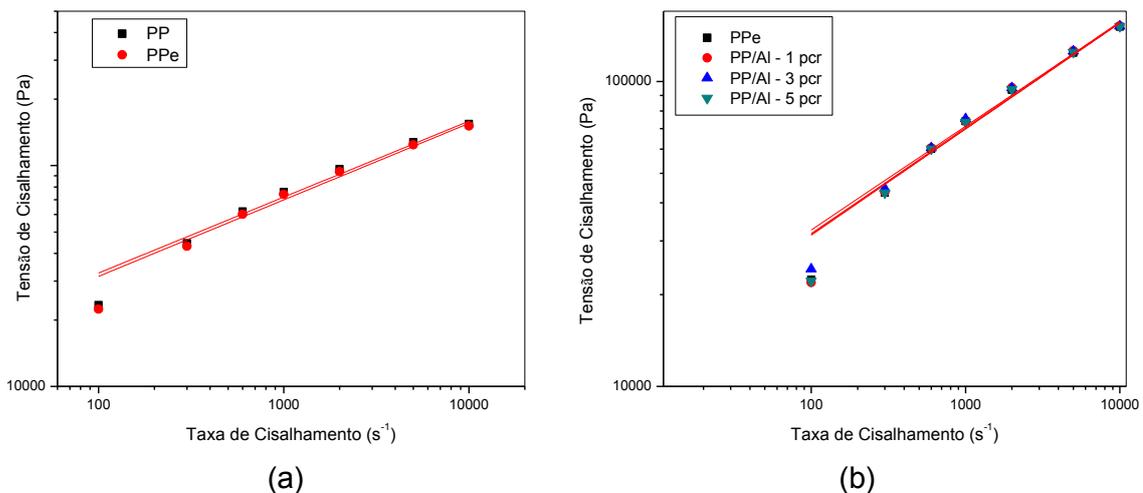


Figura 24 - Curvas de fluxo em altas taxas, para (a) PP e PPe e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina (b).

Na Tabela 9, encontram-se os valores obtidos do ajuste realizado com a equação 3 (escala log) nas Figuras 24 (a) e (b). Verifica-se para todos os materiais que os valores de  $n$  são praticamente iguais e abaixo da unidade o que implica dizer que independente do peso molecular e da concentração de alumina, todos têm o mesmo comportamento pseudoplástico. O valor de  $n$  representa o valor do grau de pseudoplasticidade do polímero, quando  $n = 1$ , o tem-se um fluido Newtoniano, quando

$n$  é menor que 1, o polímero tem comportamento de um pseudoplástico, e se  $n$  é maior que 1, o polímero tem comportamento dilatante (Bretas e D'Ávila, 2010). Os valores do índice de consistência ( $K$ ) também foram próximos e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) indicou um bom ajuste (próximo da unidade) das curvas com o modelo da potência de Ostwald- de Waele.

Tabela 9 - Parâmetros da Lei das Potências para o PP, PP extrusado e para os compósitos PP/Alumina com 1, 3 e 5 pcr. Onde:  $K$ – índice de consistência;  $n$  – índice da potência;  $R^2$  – coeficiente de correlação (desvio).

Composição	K	n	R <sup>2</sup>
PPI	6686,7	0,34	0,98
PPEi	6385,7	0,35	0,98
PP/Al – 1 pcr	6408,1	0,35	0,98
PP/Al – 3 pcr	6799,9	0,34	0,99
PP/Al – 5 pcr	6301,7	0,35	0,98

#### 4.2.8 Caracterização Reológica em Regime Dinâmico – Oscilatório

No regime viscoelástico linear é possível obter informações a respeito das características viscosas e elásticas de polímeros em baixas frequências, uma vez que os dados obtidos neste regime são sensíveis a pequenas mudanças na estrutura. As Figuras 25 (a) e (b) apresentam os resultados de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) para o PP em grânulos (fornecido pela empresa), PP extrusado (PPE) e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr de alumina, respectivamente. Observa-se que todos os sistemas apresentam o comportamento pseudoplástico, no qual a viscosidade complexa diminuiu com a frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas acima de 100 rad/s. Isto se deve ao fato do alinhamento preferencial das partículas da carga e/ou das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo), oferecer menor resistência a deformação, conforme reportado por Kim *et al.* (2007), Cassagnau (2008) e Lee *et al.* (2009). Na Figura 25 (a) avaliando a influência do processamento de extrusão,

verifica-se que a viscosidade complexa do PPe diminuiu significativamente quando comparado com o PP, indicando que o polímero degradou após ter passado pelo processamento, o que corrobora com os dados obtidos em regime permanente, de DRX e DSC. Na Figura 25 (b) observa-se que a viscosidade complexa diminui à medida que aumenta a concentração de alumina, ou seja a alumina sintetizada pode estar degradando a matriz polimérica. Tais resultados também foram obtidos no ensaio reológico em regime permanente. Li *et al.* (2017) relataram que a viscosidade ( $\eta^*$ ) diminuiu à medida que a concentração de alumina aumentou na matriz de PP.

A Figura 26 (a) e (b) ilustram as curvas do módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) para o PP em grânulos, PPe e para os compósitos de PP/Alumina com 1, 3 e 5 pcr, respectivamente. Observa-se em baixas frequências ( $< 1$  rad/s) que o módulo de armazenamento para o PP extrusado é um pouco menor que o PP em grânulo (sem processamento), o que implica que o primeiro é mais fluido, ou seja, tem o peso molecular menor, corroborando o efeito da degradação durante o processo por extrusão. Ao adicionar a alumina, Figura 26 (b), tem um pequeno aumento do módulo de armazenamento e sua inclinação torna-se menor em baixas frequências ( $< 1$  rad/s), isto pode ser atribuído a formação de um pseudo-sólido devido a maior restrição na molhabilidade das cadeias impedidas pela carga de alumina, ou seja, há possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica enrijecem o sistema, corroborando o resultado obtido no módulo elástico no ensaio mecânico de tração. O comportamento reológico dos nanocompósitos é mais sensível à concentração de nanopartículas em baixas frequências. Os gráficos convergem em frequências mais altas. Isto deve-se ao fato de que a resposta reológica dos nanocompósitos resulta das interações friccionais entre as nanopartículas e também entre as cadeias de polímeros e as nanopartículas (Cassagnau, 2008; Karamipour *et al.*, 2011). Já para o módulo de perda, Figuras 27 (a) e (b), não houveram aparentemente mudanças significativas devido o processamento de extrusão e da adição da alumina sintetizada por reação de combustão. Mesmo comportamento foi observado por Delbem (2003) onde avaliaram o efeito da concentração da argila Cloisite 15 A e do compatibilizante MMgPP nas propriedades reológicas de nanocompósitos de PP/argila.

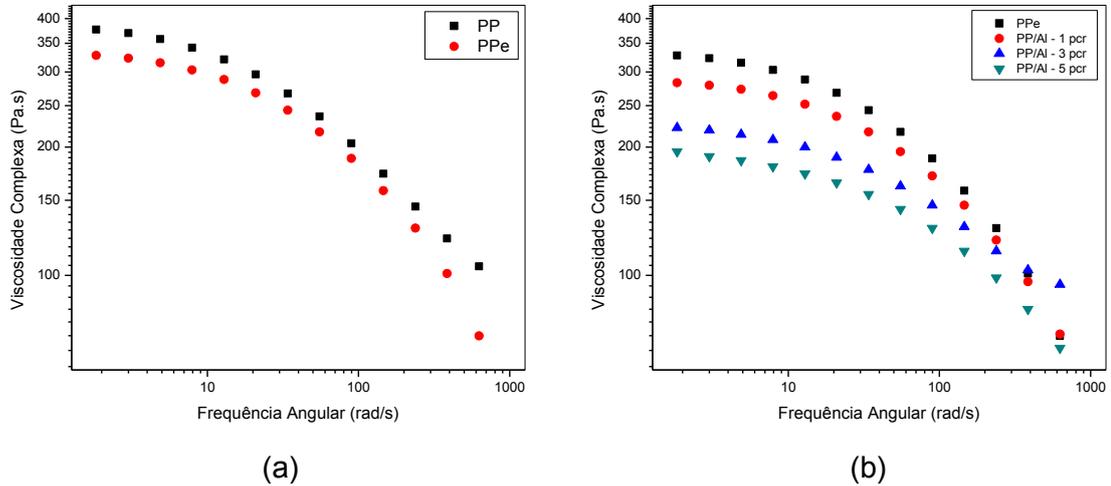


Figura 25 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b).

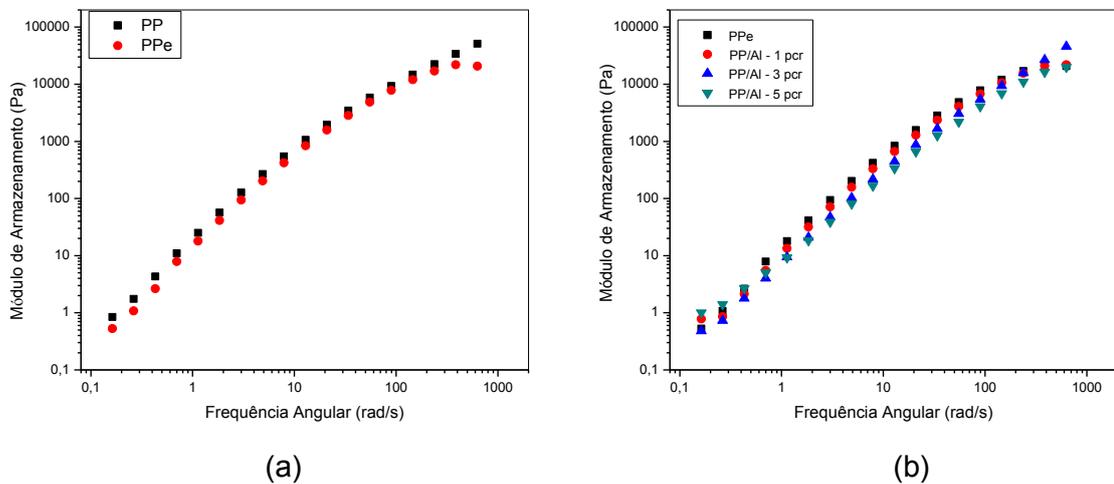


Figura 26 - Curvas de módulo de armazenamento em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compósitos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b).

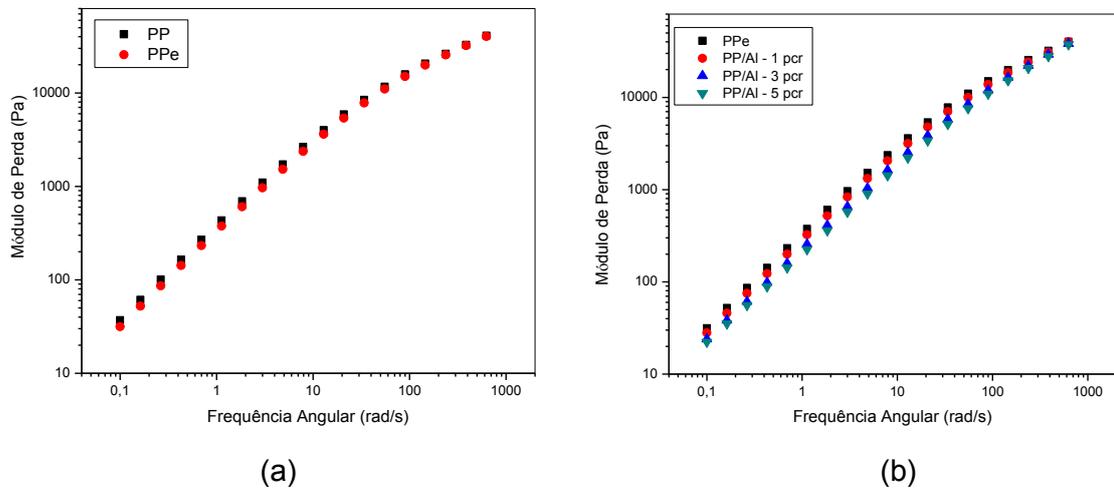


Figura 27 - Curvas de módulo de perda em função da frequência, para o PP e PPe (a), e para os compostos de PP com 1, 3 e 5 pcr alumina (b).

## 5 CONCLUSÕES

Em relação às características da alumina sintetizada:

- As caracterizações que foram realizadas na mesma, indicaram por meio da técnica de DRX que a alumina apresenta estrutura cristalina do tipo coríndon. Pelo EDX a mesma possui cerca 99,047% de  $Al_2O_3$ , o que mostra alto grau de pureza atribuído à eficiência do processo de síntese utilizado. A alumina sintetizada e após passada em almofariz apresenta diâmetro médio de 25,23  $\mu m$  com uma estreita faixa de distribuição, o que significa que os aglomerados são mais uniformes. Por meio da técnica de BET e BJH, concluiu-se que a alumina sintetizada possui 3,95  $m^2/g$  e 382 nm de área superficial e tamanho de partículas, respectivamente. E de acordo com a diâmetro do poro a alumina é classificada como microporosa ( $d < 2$  nm).

Em relação à influência dos processos de extrusão e injeção no PP:

- Através do DRX, concluiu-se que o PP extrusado e injetado tornou-se mais cristalino que o PP somente injetado devido à redução de peso molecular induzido pelo processo de degradação. No DSC, a  $T_m$  do PP submetido aos dois processos foi maior em relação ao PP somente injetado e a  $T_c$  do PP não sofreu alteração enquanto que o grau de cristalinidade aumentou após o PP ter passado pelos processos de extrusão e injeção, o que está de acordo com o DRX. No teste de inflamabilidade observou-se que o PPei é mais inflamável que o PPi, corroborado pelo aumento da velocidade de queima.
- Com relação às propriedades mecânicas não houve mudanças no módulo e resistência à tração, apenas o alongamento final que aumentou após o PP ter passado pelos dois processos, provavelmente devido as mudanças ocorridas na estrutura do polímero;
- Por meio das análises reológicas observou-se uma redução significativa nas viscosidades aparente e complexa após o PP ter sido extrusado, sugerindo que o mesmo degradou. No entanto, praticamente não alterou o

módulo de armazenamento e de perda do PP. Em altas taxas de cisalhamento o processo de extrusão não alterou as características reológicas do PP.

Em relação aos compósitos de PP/Alumina:

- Observa-se que os compósitos apresentam os mesmos picos de difração que o PP, contudo, verifica-se uma redução na intensidade das reflexões após a adição da alumina devido à redução da cristalinidade do PP comprovado por DSC. Também observa-se que a intensidade dos picos característicos da alumina aumenta proporcional ao teor de alumina. Com relação ao DSC não houve mudanças significativas na  $T_m$  e  $T_c$  após a adição da alumina, o grau de cristalinidade reduziu a medida que a concentração de alumina aumentou;
- No teste de flamabilidade observou-se que a alumina aumentou o tempo de queima dos compósitos e contribuiu para redução da emissão de fumaça e gotejamento quando comparada com o PP;
- Com relação as propriedades mecânicas, o módulo aumentou e a resistência a tração diminuiu à medida que aumentou a concentração de alumina. A resistência ao impacto diminuiu a medida que o teor de alumina aumentou, devido ao baixo grau de dispersão e elevado tamanho de partículas, confirmado por MEV.
- Através das análises reológicas em regime permanente observou-se que a viscosidade aparente reduziu a medida que aumentou o teor de alumina em comparação com o PPe, que todos os sistemas têm comportamento pseudoplásticos. No regime dinâmico-oscilatório a viscosidade complexa também reduziu a medida que aumentou o teor de alumina. A medida que o teor de alumina aumenta, verifica-se um pequeno aumento do módulo de armazenamento e sua inclinação torna-se menor, isto pode ser atribuído a formação de um pseudo-sólido.

Logo, os processos de extrusão e injeção tornou o PP mais cristalino e mais inflamável devido a redução da massa molar que foi indicada através da redução significativa nas viscosidades aparente e complexa, mas, em geral, não alterou as temperaturas de transições térmicas e as propriedades mecânicas. Quanto a influência da alumina sintetizada por reação de combustão, a mesma reduziu a cristalinidade do PP, tornou-o menos inflamável, praticamente não alterou as temperaturas de transições térmicas e as propriedades mecânicas, porém os insumos que podem não ter reagido durante a síntese de combustão para a obtenção da alumina podem estar contribuindo para a degradação dos compósitos, como pôde ser observado através da redução das viscosidades obtidas em regime permanente e oscilatório.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um tratamento superficial da alumina para verificar se terá uma melhor interação com a matriz de polipropileno;
- Avaliar a influência dos insumos utilizados na síntese por combustão de alumina na degradação do PP;
- Avaliar a influência de aditivos antioxidantes na estabilidade do PP;
- Avaliar a influência de copolímeros para atuarem simultaneamente como compatibilizantes e modificadores de propriedades nos compósitos de polipropileno/alumina;
- Analisar a morfologia dos compósitos PP/alumina por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. D. **Nonacompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1. Campina Grande: Edufcg: 2012. ISBN 9788580010701.

ARIMATÉIA, R. R. D. **Estudo e desenvolvimento de materiais híbridos de poli (metacrilato de metila) (PMMA) com argila organofílica e alumina visando aplicação tecnológica**. 2014. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do tipo de elemento de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 90-99, 2000

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argila bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte II: Comportamento de inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 104-112, 2007.

BHATTACHARYA, S. N.; KAMAL, M. R.; GUPTA, R. K. **Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice** Munich: Carl Hanser Verlag, 2008. ISBN 978-1-56990-374-2.

BHIMARAJ, P.; YANG, H.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L. S. Crystal nucleation and growth in poly(ethylene terephthalate)/alumina-nanoparticle composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 6, p. 4233-4240, 2007.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. EdUFSCar, 2010. ISBN 978-85-7600-048-8.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L.; NUNES, R. C. Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade de Composições de Borracha EPDM Carregadas com Negro de Fumo e Hidróxido de Alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 35-40, 2001.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Artliber, 2006.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. Artliber, 2003. ISBN 8588098199.

CASSAGNAU, P. Melt rheology of organoclay and fumed sílica nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 9, p. 2183-2196, 2008.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina. **Cerâmica**, v. 49, p. 55-60, 2003.

CHEMICALS, A. Science and technology handbook. **Edited by LD Hart, Amer. Ceram. Soc., Westerville, Ohio**, 1990.

CHEN, C.-H.; JIAN, J.-Y.; YEN, F.-S. Preparation and characterization of epoxy/ $\gamma$ -aluminum oxide nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 463-468, 2009.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of polymer science and technology**. CRC Press, 1989. ISBN 0824780213.

CINAUSERO, N.; AZEMA, N.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; COCHEZ, M.; FERRIOL, M. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly (methyl methacrylate) and polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1445-1454, 2011.

CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS G. ; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H., L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum (Online)**, v. 660-661, p. 58-62, 2010.

CORDEIRO, V. V., COUTINHO, J. P., FREITAS, N. L., KIMINAMI, R. H. G. A., COSTA, A. C. F. M., LIRA, H. L. Características morfológicas e estruturas de pós de alumina obtidas por reação de combustão através de diferentes tipos de recipientes. In: 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMat). São Paulo (BR), 2010.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para a produção de manocompósitos cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção de nanocompósitos. Brasil. Depósito de Patente.** Depositada em 25/01/2012. Revista de Propriedade Industrial - RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

DELBEM, M. F.; DEMARQUETTE, N. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. Polipropileno/argila: efeito da concentração da argila e do compatibilizante na reologia. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Minas Gerais (BRA), 2003.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites. **Chemical Science Transactions, ISSN/EISSN**, p. 2278-3458, 2013.

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, p. 614-622, 2012.

ESTEVEES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.

FARZAD, R. H.; HASSAN, A.; JAWAID, M.; PIAH, M. A. M. Mechanical properties of alumina trihydrate filled polypropylene/ethylene propylene diene monomer composites for cable applications. **Sains Malaysiana**, v. 42, p. 801–810, 2013.

FLORES, B. C. **Recuperação de resíduos plásticos provenientes dos processos de injeção.** 2012. 74f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá - São Paulo.

FREITAS, N. L.; FAGURY, E. N.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. **Materials Science Forum**, v. 530-31, p. 631-636, 2006.

GARCÉS, J. M.; MOLL, D. J.; BICERANO, J. FIBIGER, R.; MCLEOND, D. G. Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1835 - 1839, 2000.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V. A.; NEIRA-VELÁZQUEZ, G.; ANGULO-SÁNCHEZ, J. L. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, p. 33-42, 1998.

HAO, W.; LI, W.; YANG, W.; SHEN, L. Effect of Silicon Nitride Nanoparticles on the Crystallization Behavior of Polypropylene. **Polymer Testing**, v.30, p. 527–533, 2011.

HATO, M. J.; MOTAUNG, T. E.; MOTLOUNG, S. V.; KOAO, L. The effect of boehmite alumina nanoparticles on the properties of polylactide/polypropylene blend composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 35, n. 15, p. 1191-1200, 2016.

HUSSAIN, R.; MOHAMMAD, D. X-ray diffraction study of the changes induced during the thermal degradation of poly (methyl methacrylate) and poly (methacryloyl chloride). **Turkish Journal of Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 725-730, 2004.

ILIA, G.; DREHE, M. Grafted 2-chloroethylphosphonic acid on inorganic supports used as flame retardant for unsaturated polyester resins. **Fire and Materials**, v. 34, p. 271-283, 2010.

KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; KUMAR, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—a review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p. 1232-1261, 2013.

KARAMIPOUR,S.; EBADI-DEHAGHANI, H.; ASHOURI, D.; MOUSAVIAN, S. Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models. **Polymer Testing**, v. 30, p. 110-117, 2011.

KHAN, M. S.; KHALIL, U.; NASAR, G. Xrd Study of Binary Polymer Blend of PMMA/PVAC. **J Pak Mater Soc**, v. 3, n. 1, p. 22-26, 2009.

KIM, D. H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio. **Polymer**, v. 48, n. 18, p. 5308-5323, 2007.

LAACHACHI, A.; FERRIOL, M.; COCHEZ, M.; CUESTA, J.-M. L.; RUCH, D. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1373-1378, 2009.

LANGE, F. Rockwell International Science Center. **Am. Ceram. Soc.**, v. 67, p. 83-89, 1989.

LEE, J.; YANG, S-B.; JUNG, H-T. Carbon Nanotubes-Polypropylene Nanocomposites for Electrostatic. **Macromolecules**, v. 42, n. 21, p. 8328–8334, 2009.

LIBANO, E.; VISCONTE, L. L.; PACHECO, É. B. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.

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.

LIM, S. H.; ZENG, K.; HE, C. Preparation, morphology and mechanical properties of epoxy nanocomposites with alumina fillers. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, p. 136-147, 2010.

MAIA, D. R. J.; PAOLI, M.-A. D. Embranquecimento do PP isotático injetado contendo TiO<sub>2</sub> como pigmento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, p. 209 - 217,2000.

MARIANO, D. M. **Desenvolvimento de compósitos e/ou nanocompósitos de polietileno de alta densidade com argila organofílica via extrusão**. 2012. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Tecnologia em Polímeros). Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Rio de Janeiro - Rio de Janeiro.

MARTINS, M. H. **Formulações de misturas de polipropileno pós-consumo e virgem para processamento por injeção**. 2000. 96f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - São Paulo.

METIN, D.; TIHMİNLIOĞLU, F.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S. The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, p. 23-32, 2004.

MIRJALILI, F.; CHUAH, L.; SALAHI, E. Mechanical and morphological properties of polypropylene/nano alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **ScientificWorldJournal**, v. 2014, p. 1 - 12, 2014.

MOORE, E. **Polypropylene Handbook** Hanser Publishers. New York, 1996.

MOTAUNG, T.; LUYT, A.; SALADINO, M.; MARTINO, D.; CAPONETTI, E. Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 11, p. 871-881, 2012.

MOURAD, A.-H.; BEKHEET, N.; EL-BUTCH, A.; ABDEL-LATIF, L.; NAFEE, D.; BARTON, D. The effects of process parameters on the mechanical properties of die drawn polypropylene. **Polymer testing**, v. 24, p. 169-180, 2005.

NUNES, S. A. **Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas**. 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis - Santa Catarina.

OMRANI, A.; ROSTAMI, A. A. Understanding the effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 517, p. 185-190, 2009.

OTHMAN, N.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 1761-1774, 2006.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PEDRAZZOLI, D.; KHUMALO, V. M.; KARGER-KOCSIS, J.; PEGORETTI, A. Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles. **Polymer Testing**, v. 35, p. 92-100, 2014.

PERALTA, M.M.C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola politécnica: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo - São Paulo.

PIRES, P. F. S. **Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

PIRES, P. F. S.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; CUNHA, B. B.; MELO, T. J. A. Estudo das propriedades reológicas do sistema PP/argila nos regimes oscilatório e permanente. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Joinville, 2012.

RAMALHO, M. A. F.; FREITAS, N. L.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L. Morphological and structural analysis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Zr prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 591-3, p. 750-754, 2008.

RAO, V. S.; YADAV, V.; KUMAR, V. K.; CHAND, N. 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, p. 851-863, 2011.

RAY, S. S.; OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira | tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 219-227, 2007.

RODRIGUES, A. W. **ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS E APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO**. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba.

RODRIGUES, T. C. **DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E ARGILA ORGANOFÍLICA**. 2008. 242f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ROSÁRIO, D. C. C. D. **Estudo da Influência dos Íons  $Mg^{2+}$  e  $Zr^{4+}$  na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. 2012. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SAW, L. T.; LAN, D. N. U.; RAHIM, N. A. A.; KAHAR, A. W. M.; CAO XUAN VIET. Processing degradation of polypropylene-ethylene copolymer-kaolin composites by a twin-screw extruder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 32-37, 2015.

SHARMA, A.; MODI, O. P.; GUPTA, G. K. Combustion synthesis of nanocrystalline  $Al_2O_3$  powder using aluminium nitrate and urea as reactants - Influence of reactant composition. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 3819-3824, 2012.

SILVA, V. L. D. D. **Comportamento mecânico e de flamabilidade de compósitos de polipropileno reciclado com fibra de coco e hidróxido de alumínio**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém - Pará.

SILVA, M. C.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Estudo da estrutura e morfologia da alumina preparada por reação de combustão usando recipientes de diferentes capacidades de produção. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba, Brasil, 2012.

SILVA, M. C.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Effect of reaction temperature in the alumina preparation by combustion in a muffle furnace. **Materials Science Forum (Online)**, v. 775-776, p. 687-691, 2014.

SILVA, M. V.; FARIA, R.J. **REVIEW: EFEITO DA ADIÇÃO DE DOPANTES NAS PROPRIEDADES DO BETA- $\text{Al}_2\text{TiO}_5$** . 2014. 38f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas - Minas Gerais.

SILVA, G. D. G. A.; YADAVA, Y. P.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; SANGUINETTI, R. A. F. Production and characterization of polypropylene/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite for technological applications in the design of automobile products. In: 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013). Ribeirão Preto (Brazil), 2013.

SILVA, M. C.; COSTA, N. C. O.; LIRA, D. S.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. High Energy Milling of Alumina Synthesized by Combustion Reaction Using a Vertical Shaft Attritor Mill: Influence of the Milling Time Length. **Materials Science Forum (online)**, v. 820, p. 155-160, 2015.

SILVANO, J. R.; RODRIGUES, S. A.; MARINI, J.; BRETAS, R. E. S.; CANEVAROLO, S. V.; CARVALHO, B. M.; PINHEIRO, L. A. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 801-808, 2013.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTT, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physiorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure e Applied Chemical**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, A. R. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.

TEE, D. I.; MARIATTI, M.; AZIZAN, A.; SEE, C. H.; CHONG, K. F. Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2584-2591, 2007.

TOCHACEK, J.; JANCAR, J. Processing degradation index (PDI) – A quantitative measure of processing stability of polypropylene. **Polymer Testing**, v. 31, p. 1115-1120, 2012.

TOMAR, A.; MAHENDIA, S.; KUMAR, S. Structural characterization of PMMA blended with chemically synthesized PAni. **Adv. Appl. Sci. Res**, v. 2, n. 3, p. 327-333, 2011.

TONIOLO, J. C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução**. 2004. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - Rio Grande do Sul.

TONIOLO, J. C.; LIMA, M. D.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 561-571, 2005.

TROMBINI, R. C. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama**. 2004. 233f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos São Carlos - UFSCar, São Carlos - São Paulo.

TRUONG, L. T.; LARSEN, Å.; HOLME, B.; HANSEN, F. K.; ROOTS, J. Morphology of syndiotactic polypropylene/alumina nanocomposites. **Polymer**, v. 52, p. 1116-1123, 2011.

UOTILA, R.; HIPPI, U.; PAAVOLA, S.; SEPPÄLÄ, J. Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, p. 7923-7930, 2005.

VASSILEVA, E.; FRIEDRICH, K. Epoxy/alumina nanoparticle composites. II. Influence of silane coupling agent treatment on mechanical performance and wear resistance. **Journal of applied polymer science**, v. 101, p. 4410-4417, 2006.

VELASCO, J. I.; MORHAIN, C.; MARTÍNEZ, A. B.; RODRÍGUEZ-PE´REZ, M. A.; SAJA, J. A. D. The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties. **Polymer**, v. 43, p. 6813 -6819, 2002.

WANG, B.; HUANG, H.X. Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1601-1608, 2013.

WASHBURGER, M. R. **Compósitos de polipropileno com nanocarga**. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

ZHANG, H.; TANG, L.; LIU, G.; ZHANG, D.; ZHOU, L.; ZHANG, Z. The effects of alumina nanofillers on mechanical properties of high-performance epoxy resin. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, p. 7526-7532, 2010.

ZHANG, S.; HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1517-1538, 2003.

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, p. 3652-3664, 2005.

## ANEXO

## ANEXO A – Ficha técnica do Polipropileno



## Folha de Dados

Revisão 11 (Novembro/12)

## Polipropileno H 103

**Subfamília:**

Homopolímero

**Descrição:**

H 103 é uma resina de polipropileno de alto índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção. Este produto apresenta excelente processabilidade e bom balanço rigidez/impacto.

**Aplicações:**

Embalagens de parede fina para alimentos e cosméticos; Brinquedos e eletrodomésticos; Tampas com lacre; Compostos; Impermeabilização de sacaria de rafia ou *big bag*.

**Processo:**

Moldagem por Injeção

Recobrimento por Extrusão

**Propriedades de Controle:**

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	40

**Propriedades Típicas<sup>a)</sup>:**

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência a Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	101
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

a) Essais em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

**Observações Finais:**

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros utilizados do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes não são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não deverão ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
6. Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções potencialmente ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#90-06-7) em sua composição.

## ANEXO B – Ficha técnica do Nitrato de Alumínio Nonahidratado



### 134 NITRATO DE ALUMÍNIO NONAHIDRATADO P.A. ACS

ALUMINIUM NITRATE NONAHYDRATE P.A.

ALUMÍNIO NITRATO NONAHIDRATO P.A.

Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O

PM: 375,13

#### BOLETIM DE GARANTIA

Teor	98,0 - 102,0%
Insolúveis em H <sub>2</sub> O	Máx. 0,005%
Cloreto (Cl)	Máx. 0,001%
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,005%
Subst. não ppt por NH <sub>4</sub> OH (como SO <sub>4</sub> )	Máx. 0,05%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,002%
Cálcio (Ca)	Máx. 0,005%
Magnésio (Mg)	Máx. 0,001%
Potássio (K)	Máx. 0,002%
Sódio (Na)	Máx. 0,005%

ONU: 1438 CLASSE: 5.1 CAS: [7784-27-2] PT.FUSÃO: 73°C PT.EBULIÇÃO: ND°C  
PT.FULGOR: ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 5.1/III IATA/CAO: 5.1/III NCM:  
28342930



R: 8-36/38

134.08  
134.09  
134.EG

FR 500 GR  
FR 1000 GR  
EMB 50 KG

### VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel: (0xx21) 3125-1920 - Fax: (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

## ANEXO C – Uréia

**284 UREIA P.A.**

UREA P.A.

UREA P.A.

CH4N2O

PM:60,06

**BOLETIM DE GARANTIA**

Ponto de Fusão	132 - 135°C
Insolúveis em H2O	Máx. 0,01%
Resíduo após ignição	Máx. 0,01%
Cloreto (Cl)	Máx. 5 ppm
Sulfato (SO4)	Máx. 0,001%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%

ONU:NT CLASSE: NT CAS: [57-13-6] PT.FUSÃO: 133°C PT.EBULIÇÃO: ND°C  
 PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: NT IATA/CAO: NT NCM: 31021090

284.08

284.09

284.EG

FR 500 GR

FR 1000 GR

BARRICA 50 KG

**VETEC QUÍMICA FINA LTDA**

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br