# PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Weslei Patrick Teodósio Sousa

# CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E DO DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO MICROESTRUTURADA COM SIC

Belo Horizonte 2019 Weslei Patrick Teodósio Sousa

# CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E DO DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO MICROESTRUTURADA COM SIC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof. Dra. Sara Silva Ferreira de Dafé

Coorientador: Prof. Dr. Alberto de Sousa Mol

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

### FICHA CATALOGRÁFICA Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Г

٦

S725c	<ul> <li>Sousa, Weslei Patrick Teodósio</li> <li>Caracterização morfológica, térmica e do desempenho mecânico de compósitos com matriz de polipropileno microestruturada com SiC / Weslei</li> <li>Patrick Teodósio Sousa. Belo Horizonte, 2019.</li> <li>115 f.: il.</li> </ul>
	Orientadora: Sara Silva Ferreira de Dafé Coorientador: Alberto de Sousa Mol
	Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
	1. Indústria automobilística. 2. Polipropileno - propriedades mecânicas. 3. Polímeros. 4 Compósitos poliméricos. 5. Análise térmica. 6. Microscopia eletrônica de varredura. 7. Resistência de materiais. I. Dafé, Sara Silva Ferreira de. II. Alberto de Sousa Mol. III. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.
	CDU: 620.17

Ficha catalográfica elaborada por Fabiana Marques de Souza e Silva – CRB 6/2086

Weslei Patrick Teodósio Sousa

# CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E DO DESEMPENHO MECÂNICO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO MICROESTRUTURADA COM SiC

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Profa. Dra. Sara Silva Ferreira de Dafé (Orientadora) – PUC Minas

Prof. Dr. Alberto de Sousa Mol (Coorientador) - PUC Minas

Prof. Dr.-Ing. Pedro Paiva Brito - PUC Minas

Prof. Dra. Aline Bruna da Silva - CEFET-MG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2019.

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado, dando-me inspiração, sabedoria e perseverança para superar as adversidades e me guiar pelos caminhos certos.

À minha avó, Marli, pelo carinho, dedicação e acolhimento por todos os anos em que morei em sua casa, que me proporcionou a chance de cursar a graduação e o mestrado.

Aos meus pais, Evando e Vilma, pelo amor, carinho e especialmente pelo incentivo para que eu sempre buscasse o conhecimento e realizasse os meus sonhos, mesmo que isto privasseme de suas companhias.

À minha noiva, Amanda, por estar ao meu lado durante todos os anos da graduação e também do mestrado, sempre disponível a me auxiliar, confortar e principalmente pela compreensão durante essas jornadas.

Ao CNPq pelo fomento da bolsa de mestrado, que proporcionou a oportunidade de me especializar.

À minha orientadora, Sara, pela orientação, amizade e dedicação neste e em outros trabalhos nos quais me mostrou a direção certa. Ao meu coorientador, Alberto Mol, pela orientação, disponibilidade e conselhos passados sempre de maneira descontraída.

Aos alunos de iniciação científica, Felipe e João Victor, pela amizade e auxílio durante todo o trabalho e também ao João Pedro e a Dalila, pela ajuda na preparação e processamento das amostras.

Aos técnicos do laboratório de Engenharia Mecânica, em especial ao Ítalo, pela grande contribuição no trabalho como técnico e aluno de iniciação científica voluntário.

Aos técnicos dos laboratórios de Química e especialmente ao Alexandro, pelo auxílio e contribuição nas análises térmicas.

Aos professores da PUC Minas que sempre me auxiliaram da melhor maneira possível quando foram solicitados. Especialmente ao professor Getúlio, do departamento de Engenharia Civil, pelos ensinamentos, disponibilidade e pelo empenho na realização das análises térmicas.

Aos meus amigos de longa data e aos de mestrado, que me incentivaram, apoiaram e compartilharam todos os momentos durante este trabalho.

Ao professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice, do departamento de engenharia metalúrgica, pela disponibilização do LEPCOM para realização dos ensaios de impacto IZOD e ao Dr. Giuliano Siniscalchi Martins pelo auxílio nestes ensaios. À FAPEMIG pelo financiamento do projeto de pesquisa TEC - APQ-02258-17 referente ao edital 001/2017 - Demanda Universal, que possibilitou a obtenção dos materiais e equipamentos para realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Daniel Fernandes Moreira e à SIKA Silicon Carbide pela doação do SiC.

"No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem feita ou não faz."

Ayrton Senna

#### **RESUMO**

Dentre os polímeros, o polipropileno (PP) destaca-se na indústria automotiva, sendo muito utilizado em partes como o painel interno, acabamento externo, e dentre outros componentes dos automóveis, principalmente pelo seu uso em para-choques. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos com matriz de PP e partículas de carbeto de silício (SiC) em diferente proporções e granulometrias. Além disso, foi avaliada a influência dessas partículas de SiC nas transições térmicas do PP, como a temperatura de fusão cristalina e de início de decomposição, bem como a adesão do particulado na matriz de cada compósito proposto sem e com a utilização de anidrido maleico como agente de acoplagem. Na obtenção do compósito foi feita a mistura e homogeneização utilizando-se uma extrusora monorosca de bancada e para moldagem dos corpos de prova dos compósitos para os testes subsequentes foi utilizada uma injetora. A avaliação das propriedades mecânicas foi realizada por meio de testes de tração e ensaios de impacto IZOD, seguindo respectivamente as normas ASTM D638 e ASTM D256. Por fim, foram realizadas análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV), de forma a verificar a adesão e dispersão do SiC particulado na matriz de PP. Como resultados, notou-se um aumento médio de 5 MPa na resistência à tração, notável aumento da energia absorvida no impacto, aproximadamente 260% nos compósitos mais tenazes, e em contrapartida o alongamento percentual dos compósitos foi reduzido em média 23% para os compósitos mais dúcteis em comparação ao PP puro. Enquanto isso, as temperaturas de fusão e de início de degradação apresentaram em média um aumento de 20°C para os compósitos quando comparados ao PP puro. A partir das imagens de MEV, foi verificado que sem adição de anidrido maleico não foi constatada uma boa adesão do particulado na matriz, porém uma razoável dispersão pode ser observada em todos os compósitos. Além disso, foi verificado que com o aumento de 10 para 30% de agente compatibilizante a adesão tendeu a aumentar cada vez mais. Ao final, pode-se concluir que o SiC atuou como reforço na matriz de PP, principalmente aumentando o limite de escoamento (~5 MPa), o módulo de elasticidade (37%) e principalmente a resistência ao impacto (260%), sendo que também puderam serem obtidos compósitos com alta ductilidade (<23%) em relação ao PP puro. Além disso, foi constatado que o percentual ótimo de SiC e PP-g-AM foram respectivamente 9 e 30% e quanto ao tamanho das partículas pode ser notado que as menores (1200 mesh) foram melhores para o desempenho mecânico do compósito.

Palavras-chave: Polipropileno. Carbeto de Silício. Polímeros. Ensaios Mecânicos. Compósitos.

### ABSTRACT

The polypropylene (PP), among the polymers stands out in the automotive industry, being widely used in parts such as the interior panel, exterior trim, and other car components, especially for its use in bumpers. This work aimed to evaluate the mechanical properties of composites with PP matrix and silicon carbide (SiC) particles in different proportions and particle size. In addition, the influence of these SiC particles on the thermal transitions of PP, such as the crystalline melting temperature and onset of decomposition, was evaluated, as well as the particulate adhesion in the matrix of each proposed composite without and with content of maleic anhydride as coupling agent. In order to obtain the composite, mixing and homogenization were performed using a single extruder and for molding of the composite specimens for subsequent tests, an injector was used. Mechanical properties were evaluated by tensile tests and IZOD impact tests, following the ASTM D638 and ASTM D256 standards, respectively. Finally, scanning electron microscope (SEM) analyzes were performed to verify the adhesion and dispersion of particulate SiC in the PP matrix. As a result, there was an average increase of 5 MPa in tensile strength, a remarkable increase in the energy absorbed on impact, approximately 260% in the toughest composites, and in contrast the percentage elongation of the composites was reduced on average 23% for the composites more ductile compared to pure PP. Meanwhile, melting and onset degradation temperatures increased on average by 20 ° C for composites when compared to pure PP. About the SEM images, it was verified which without addition of maleic anhydride it was not observed a good adhesion of the particulate in the matrix, but a reasonable dispersion can be observed in all composites. Moreover, it was found that with the increase from 10 to 30% of compatibilizing agent content the adhesion tended to show an increasing. At the end, it can be concluded that SiC reinforced the PP matrix, mainly by increasing the yield strength (~ 5 MPa), the modulus of elasticity (37%) and also the impact strength (260%) remarkably. It was also possible to obtain composites with high ductility (<23%) in relation to pure PP. Moreover, it was found that the optimum percentage of SiC and PP-g-AM were respectively 9 and 30% and regarding particle size it can be noted that the smallest (1200 mesh) were better for the mechanical performance of the composite. Keywords: Polypropylene. Silicon Carbide. Polymers. Mechanical Tests. Composites.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Componentes automotivos produzidos por polímeros	38
FIGURA 2 - Representação simplificada da polimerização do polipropileno	40
FIGURA 3 - Polipropileno Isotático	40
FIGURA 4 - Polipropileno Sindiotático	40
FIGURA 5 - Polipropileno atático	41
FIGURA 6 - Consumo e previsão da demanda (10 <sup>3</sup> toneladas) de GCC e PCC nos EUA	45
FIGURA 7 - Morfologia dos compósitos pré-funcionalizados	52
FIGURA 8 - Esquema da modificação de PP com anidrido maleico	53
FIGURA 9 - MEV das superfícies de fratura criogênica dos compósitos sem (a) e com	PP-g-
AM (b)	53
FIGURA 10 - Configuração de uma extrusora de rosca simples	55
FIGURA 11 - Etapas do ciclo de injeção	57
FIGURA 12 - Representação esquemática de uma injetora	57
FIGURA 13 - Representação detalhada de um equipamento de termogravimetria	59
FIGURA 14 - Curvas termogravimétricas do PP e seus compósitos de bagaço de azeiton	a60
FIGURA 15 - Ilustração de uma máquina de tração	61
FIGURA 16 - Fluxograma dos métodos empregados	65
FIGURA 17 - Extrusora de Bancada	69
FIGURA 18 - Corpos de prova de tração ASTM D638	70
FIGURA 19 - Corpos de prova de impacto ASTM D256	70
FIGURA 20 - Curvas TGA e DTA do PP puro	73
FIGURA 21 – Curvas DTA para os compósitos de PP/SiC de 400 mesh com 30% de PP-	g-AM
	77
FIGURA 22 - Curvas TGA PP/SiC 1200 mesh com 30% de PP-g-AM	78
FIGURA 23 - Curvas TGA para os compósitos de PP/SiC com 400 mesh e 9% de SiC	79
FIGURA 24 - Curvas TGA para os compósitos de PP/SiC com 1200 mesh e 9% de SiC	80
FIGURA 25 - Curvas TGA para 9% de SiC 30% de PP-g-AM	81
FIGURA 26 - Curvas de tração dos compósitos com maior ductilidade	84
FIGURA 27 - Tensão de escoamento para os compósitos de PP/SiC com partículas d	le 400
mesh	85
FIGURA 28 – Módulo de Elasticidade para os compósitos PP/SiC 400 mesh	86
FIGURA 29 – Tensão de escoamento para os compósitos com de SiC com 1200 mesh	87

FIGURA 30 – Módulo de elasticidade para os compósitos de 1200 mesh
FIGURA 31 - Resistência ao impacto para os compósitos de PP/SiC de 400 mesh90
FIGURA 32 - Resistência ao impacto para os compósitos de PP/SiC de 1200 mesh91
FIGURA 33 – Resistência ao impacto IZOD do PP puro e compósitos com SiC92
FIGURA 34 - Superfícies de fratura dos corpos de prova de tração de (a) 400mesh/3%, (b)
400mesh/15%, (c) 1200mesh/3% e 1200mesh/15%;
FIGURA 35 - Análise de EDS das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração de (a)
400mesh/3%; (b) 400mesh/15%; (c) 1200mesh/3%; (d) 1200mesh/15%;95
FIGURA 36 - Microscopias dos compósitos com 15% de SiC de 400 mesh com 10 (a), 20 (b)
e 30%(c) de PP-g-AM e 1200 mesh com 10 (d), 20 (e) e 30% (f) de PP-g-AM96
FIGURA 37 - Imagens de MEV das superfícies de fraturas dos compósitos de 1200 mesh com
9% (a) e 15% (b) de SiC

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Emissão de CO2 por montadoras de veículos	36
GRÁFICO 2 - Distribuição percentual média em peso dos veículos	36
GRÁFICO 3 - Consumo de plásticos por veículo em países europeus (kg/car)	37
GRÁFICO 4 - Consumo global de plásticos em automóveis de passeio	39

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Mudanças das propriedades de PP com adição de CaCO3......45

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Polímeros comumente utilizados em automóveis	38
TABELA 2 - Propriedades do Polipropileno Isotático	41
TABELA 3 - Propriedades do polipropileno H301	66
TABELA 4 - Propriedades da resina adesiva ADMER QB520E	66
TABELA 5 - Nomenclatura das amostras com SiC de 400 mesh	67
TABELA 6 – Propriedades térmicas dos compósitos de PP/SiC	75
TABELA 7 – Deformação na fratura à tração dos compósitos de PP/SiC	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada		
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores		
APME	Association of Plastics Manufacturers in Europe		
ASTM	American Society for Testing and Materials		
DMA	Dynamic mechanical analysis		
DSC	Differential scanning calorimetry		
DTA	Differential thermal analysis		
DTG	Derivative termogravimetry		
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy		
Epóxi/BN	Compósito de epóxi com placas finas de nitreto de boro		
IF	Índice de Fluidez		
MEV	Microscópio eletrônico de varredura		
PP/EPDM	Blendas de polipropileno e borracha de etileno-propileno-dieno		
PP/MMT	Compósito de polipropileno com argila montmorilonita		
PP/SiC	Compósitos de polipropileno com partículas de carbeto de silício		
PP/T	Compósito de polipropileno com talco		
PP/W	Compósito de polipropileno com wollastonita		
Tf	Temperatura de fusão cristalina		
Tg	Temperatura de transição vítrea		
TGA	Thermogravimetric Analysis		
TMA	Thermomechanical analysis		

# LISTA DE SÍMBOLOS

PP	Polipropileno		
SiC	Carbeto de silício		
PS	Poliestireno		
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno		
PC	Policarbonato		
PBT	Polibutileno tereftalato		
PU	Poliuretano		
PVC	Policloreto de Vinila		
PA	Poliamida		
SMA	Poli (anidrido maleico de estireno)		
PPE	Éter de polifenileno		
UP	Poliéster insaturado		
PB	Polibutadieno		
PET	Politereftalato de etileno		
POM	Poliacetal		
ASA	Poli (Acrilonitrilo de estireno acrílico)		
PMMA	Polimetilmetacrilato		
PUR	Poliuretano		
PE	Polietileno		
$CO_2$	Dióxido de carbono		
W	Wollastonita		
Т	Talco		
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio		
GCC	Ground Calcium Carbonates		
PCC	Precipitated Calcium Carbonates		
VTES	Viniltrietoxisilano		
MAH	Maleic Anhydride		
EPDM	Borracha de etileno-propileno-dieno classe (M)		
PE	Polietileno		
BN	Nitreto de boro		
$C_4H_2O_3$	Anidrido maleico		

1 INTRODUÇÃO	
1.1 Objetivo geral	
1.1.1 Objetivos Específicos	
1.2 Justificativa	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Polímeros na Indústria Automotiva	
2.2 Polipropileno	
2.3 Compósitos de matriz polimérica	
2.3.1 Compósitos de PP com adição de particulados	
2.4 Carbeto de silício	
2.5 Agentes compatibilizantes	51
2.6 Processamento de termoplásticos por extrusão	54
2.7 Processamento de termoplásticos por injeção	55
2.8 Caracterização térmica	
2.8.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	
2.9 Ensaios Mecânicos	61
2.9.1 Ensaio de tração	
2.9.2 Ensaio de impacto	
2.10 Caracterização morfológica	
2.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	
3 METODOLOGIA	65
3.1 Preparação dos compósitos	
3.2 Construção de extrusora de bancada	68
3.3 Processamento dos compósitos	69
3.3 Caracterização dos compósitos	70
3.3.1 Análises Térmicas	
3.3.2 Ensaios Mecânicos	
3.3.3 Morfologia	
~	
4 RESULTADOS E DISCUSSAO	
4.1 Análises Térmicas	
4.2 Ensaios Mecânicos	
4.2.1 Ensaio de tração	
4.2.2 Ensaio de impacto IZOD	
4.3 Morfologia	
CONCLUSÃES	
5 CUNCLUSUES	
SUGESTUES DE TRABALHOS FUTUROS	
PUBLICAÇUES	
REFERENCIAS	
APENDICE A	

# SUMÁRIO

### 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros têm assumido um lugar de destaque dentre os materiais utilizados em vários setores. Na indústria automobilística, por sua vez, não poderia ser diferente. A reivindicação crescente dos usuários por automóveis com alto desempenho sem descartar quesitos como conforto, segurança, economia, estilo e também preços mais acessíveis, confirmou-se de vez a necessidade da utilização ainda maior dos polímeros pelo seu baixo custo, facilidade de moldagem, baixa densidade, entre outras propriedades (MATTOS NETO, 2015).

Aliado a esse contexto, um grande aumento do número de veículos produzidos e licenciados pode ser verificado desde a inclusão dos polímeros nos automóveis (MOL, 2014). Como forma de constatar esta observação, os dados disponíveis pela ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) mostram claramente que houve um grande aumento do número de veículos no Brasil. Reunindo dados de empresas fabricantes de automóveis, ônibus, caminhões, veículos comerciais leves, máquinas agrícolas automotrizes, entre outros, a ANFAVEA, através de um balanço sexagesimal entre os anos de 1957 e 2007, mostrou que o número de veículos licenciados novos subiu de 735.228 de 1973, ano da primeira crise do petróleo, para 2.185.645 em 2007 e este número só continua crescendo. Ainda segundo um balanço anual disponibilizado pela ANFAVEA, em 2017 foram licenciados 2.239.682 veículos novos, mesmo diante de uma crise econômica estabelecida no país.

Além disso, não somente foi notado um aumento do número de veículos, mas também da quantidade de polímeros utilizados nos automóveis. Analisando o mesmo período, de 1970 até os dias atuais, pode ser verificado um aumento de 8% para 16% no percentual em peso dos veículos compostos de material termoplástico e a previsão é que este número chegue a 18% em 2020 (ROUILLOX; ZNOJEK, 2012).

Contudo, o Conselho Americano de Química (American Council (2016) estima que este valor seja metade do afirmado por Rouillox e Znojek (2012), girando em torno de 8,4% o peso de veículos leves constituído por polímeros e compósitos. Apesar desta controvérsia, o Conselho Americano de Química afirma que este valor representa 50% do volume total do automóvel.

Dentre os polímeros utilizados, o polipropileno (PP) tem se destacado na indústria automotiva por sua versatilidade, bom equilíbrio de propriedades, baixo preço e facilidade de processamento. Recentemente, com os avanços alcançados na área de materiais poliméricos em geral, o polipropileno passou a ocupar espaços antes preenchidos somente por polímeros de engenharia. Para isso, foi necessário que algumas de suas propriedades fossem melhoradas, a depender de sua aplicação, como por exemplo a resistência ao impacto para sua utilização em para-choques (CASTEL, 2009).

Segundo Nomura (2018), o PP puro não consegue alcançar com êxito as propriedades necessárias para sua aplicação em para-choques. Sendo assim, faz-se necessária a adição de materiais que melhorem as propriedades do PP. Materiais compostos por uma matriz de PP incorporada com fibras ou partículas vêm sendo estudados para aplicação em para-choques. São exemplos de materiais utilizados como enchimentos para o PP: talco, mica, argila, wollastonita, carbonato de cálcio, fibra de vidro e fibras naturais, como as fibras de sisal e de palmeira (THENEPALLI *et al.*, 2015).

Dessa forma, foi avaliada a influência da utilização de um material particulado que pudesse melhorar as propriedades mecânicas do polipropileno. Segundo Andrievski (2009), além da já conhecida elevada dureza apresentada pelo carbeto de silício (SiC), indicadores mostram que este material também possui uma alta resistência mecânica à fratura, boa estabilidade térmica, entre outras propriedades.

A adição de partículas de SiC tem sido amplamente investigada em compósitos com matrizes metálicas e cerâmicas, avaliando principalmente a influência de sua adição em propriedades como resistência ao desgaste e a oxidação, estabilidade térmica e em alguns casos na resistência mecânica (RAHMAN e RASHID, 2014; YANG, WANG e HUANG, 2018; YE, XU, REN, 2019; ZHAN *et al.*, 2019; AKBARPOUR, MIRABAD, ALIPOUR, 2019; VENKATESH, SANDEEP, RAMAKRISHNA, 2019). Todavia, a incorporação de partículas de SiC em matrizes poliméricas como reforço tem sido pouco investigada nos últimos anos. Sendo que, nesses estudos puderam ser observadas melhorias nas propriedades mecânicas, dielétricas e principalmente nas propriedades térmicas e tribológicas, tais como condutividade térmica e resistência ao desgaste (KUMAR *et al.*, 2018; SINGH, SINGH, AHUJA, 2018; RATTANAPAN, TUAMPOEMSAB, DANGTUNGEE, 2013; LIU, WU, POCHIRAJU, 2018).

A afinidade química entre reforço e matriz polimérica, além de fatores como tamanho, dispersão e, no caso de fibras, a orientação, influencia diretamente no êxito do aditivo. Para que haja uma boa resposta de um material compósito é necessário que seja estabelecido o ancoramento mecânico entre a matriz e a fase dispersa. Para isso, comumente são utilizados agentes de acoplagem ou compatibilizantes, de forma a estabelecer uma forte interação entre a fase dispersa e a fase contínua (ESSABIR, 2017; FRANCO, 1991; MOL, 2014, KIRAN *et al.*, 2018).

Muitos autores têm estudado compostos químicos que estabeleçam esta ligação entre matriz polimérica e aditivo. Dentre os compostos químicos mais utilizados, o anidrido maleico tem sido o que apresenta melhores resultados na matriz de PP, tanto na formação de compósitos como na confecção de blendas poliméricas (ROBERTS, 2003; KREY, 2002).

Para atender aos principais requisitos exigidos pelas montadoras de veículos, os compósitos de PP devem apresentar melhor resistência térmica, com altos valores de resistência ao impacto e menos insumos importados do que o polímero puro (SANTOS *et al.*, 2013).

### 1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização do SiC como reforço particulado em compósitos com matriz de polipropileno.

#### 1.1.1 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste trabalho têm-se:

- Avaliar o comportamento térmico do compósito de polipropileno com SiC em diferentes granulometrias e frações volumétricas;
- b) Caracterizar as microestruturas, bem como a adesão das partículas, nos diferentes compósitos de PP/SiC;
- c) Avaliar a influência da adição do anidrido maleico como agente compatibilizante;
- d) Avaliar as propriedades mecânicas sob impacto e tração.

### 1.2 Justificativa

O polipropileno é um polímero muito utilizado como *commodity* na indústria automotiva e é amplamente aceito em diferentes aplicações, especialmente devido à sua resistência mecânica. Esta propriedade pode ser melhorada, para isso é comum adição de cargas fibrosas ou particuladas a este polímero, formando assim materiais compósitos com desempenho superior.

O uso de fibras de vidro e de carbono, bem como fibras vegetais como reforço ao polipropileno, para produção de peças automotivas, tais como colunas, para-choques e painéis de instrumentos, tem sido amplamente investigado e registrado na literatura. Em contrapartida,

poucos estudos são vistos utilizando partículas como reforço.

O carbeto de silício é um excelente material estrutural, estável termicamente e de baixa densidade. Dessa forma, o SiC se apresenta como um material promissor para distintas aplicações, até mesmo como carga em compósitos com termoplásticos. Além disso, existem poucos estudos com o uso de materiais cerâmicos particulados, como o SiC, adicionados ao polipropileno. Somente Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) avaliaram as propriedades mecânicas e a morfologia de compósitos de PP com SiC, utilizando polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM) como agente compatibilizante. Todavia, seus resultados não mostraram melhorias significativas nas propriedades mecânicas, devido à baixa adesão aparente das partículas de SiC na matriz de PP. Isso possivelmente ocorreu devido ao baixo teor de PP-g-AM utilizado na matriz e também pelo tamanho das partículas de SiC, que possuíam uma área superficial elevada o que dificulta ainda mais o completo molhamento das partículas. Dessa forma, neste trabalho foram incorporados maiores percentuais de PP-g-AM, de forma a garantir uma adesão mais eficiente de SiC na matriz de PP, além de ter sido utilizado além do mesmo tamanho de partículas que Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), mas também uma granulometria 3 vezes menor do que a utilizada por eles. Assim, esperava-se obter resultados de resistência mecânica superiores para os compósitos em função da melhor adesão das partículas. Finalmente, em função dos resultados obtidos, almeja-se estudar a viabilidade de aplicar esse compósito em para-choques automotivos, em substituição ao PP puro, que já é empregado em modelos de entrada, e até mesmo em substituição ao ABS utilizado em sedans compactos e médios.

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a um embasamento teórico sobre os materiais e técnicas estudados e então adaptados para o desenvolvimento deste trabalho. Desta forma, o leitor estará apto a compreender os métodos e as análises dos resultados mostrados nos capítulos subsequentes.

### 2.1 Polímeros na Indústria Automotiva

Polímeros podem ser definidos como macromoléculas compostas por dezenas de milhares de unidades denominadas meros, os quais são interligados por ligações covalentes, sendo que estes materiais podem ser classificados por uma série de fatores, como número de meros médio por cadeia, estrutura química, molecular ou mesmo configurações moleculares dos radicais. É importante lembrar que os polímeros podem ser divididos em três tipos: termoplásticos, elastômeros e termorrígidos (CANEVAROLO, 2006).

Como destacado por Hemans (2003), a substituição de materiais convencionais por materiais poliméricos vem ocorrendo ao longo dos anos, mas nas últimas décadas essa substituição aumentou consideravelmente por motivos claros, como crises do petróleo, necessidade de redução de emissão através do menor consumo de combustível, entre outros.

Atualmente, a vasta utilização de plásticos em automóveis tem proporcionado melhorias como redução de peso, impactando na eficiência energética, juntamente com a possibilidade de se obter designs mais complexos, além de componentes com melhor resistência a corrosão e também uma alta durabilidade.

Segundo Patil *et al.* (2017), uma redução de 10% no peso, pode representar entre 5 a 7% na economia de combustível, que consequentemente resultaria em redução na emissão de CO<sub>2</sub>.

Segundo Thenepalli *et al.* (2015), 10% da emissão global de  $CO_2$  é derivada de carros, caminhões e motocicletas. Desta forma, uma redução da emissão desse gás por parte dos veículos poderia impactar diretamente em fatores climáticos como aquecimento global, que tem como principal fator a quantidade de  $CO_2$  emitida na atmosfera.

O Gráfico 1 mostra dados de emissão de CO<sub>2</sub> provenientes de carros de passeio de algumas montadoras em gramas por quilômetro rodado (THENEPALLI *et al.*, 2015).



Pela análise do Gráfico 1 pode-se notar que de fato houve considerável redução de emissão de CO<sub>2</sub> por parte de várias montadoras. Esta redução pode estar diretamente relacionada com a redução da massa dos veículos verificada na última década. O Gráfico 2 mostra a distribuição percentual média da massa de veículos nas últimas décadas e a previsão até 2020 dessa massa.



Gráfico 2 - Distribuição percentual média em peso dos veículos

Fonte: Adaptado de Rouillox e Znojek (2012).

A partir da análise do Gráfico 2 pode-se constatar que houve um aumento superior a 3 vezes no percentual em peso dos polímeros no intervalo abrangido entre 1970 e 2020 considerando os plásticos e borrachas. Além disso, pode ser notada uma redução da massa veicular na última década, devido ao aumento do percentual de plásticos, à utilização de aços de alta resistência e aperfeiçoamento dos projetos dos veículos.

Ainda considerando o aumento do percentual de plásticos nos veículos, o Gráfico 3 mostra o consumo de plástico por veículo, destacando somente alguns países europeus entre as décadas de 70 a 90.



Gráfico 3 - Consumo de plásticos por veículo em países europeus (kg/car)

Fonte: Adaptado da Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME)(1999).

Através da análise do Gráfico 3 pode-se notar que o consumo de plásticos por veículo cresceu consideravelmente.

Em um veículo podem ser encontrados vários tipos de polímeros. Sendo assim, na Figura 1 são mostrados alguns componentes de um automóvel fabricados de polímeros. Além disso, a Figura 1 ainda mostra a respectiva redução de massa alcançada pela substituição dos materiais anteriormente utilizados nestes componentes por polímeros. Conforme a APME, pode ser verificada uma redução de 26,5 kg somente nos componentes exibidos na Figura 1.



Figura 1 - Componentes automotivos produzidos por polímeros

Fonte: Adaptado da APME (1999).

A Tabela 1 exibe os tipos de plásticos comumente utilizados em partes especificas dos automóveis e as massas dos mesmos na parcela de plástico contido no automóvel respectivamente.

Componente	Principal Polímero	Peso médio no veículo (kg)
Para choques	PP, PS, ABS, PC/PBT	10
Assentos	PU, PP, PVC, ABS, PA	13
Painel	PP, ABS, SMA, PPE, PC	7
Sistema de combustível	POM, PA, PP, PBT	6
Carcaça	PP, PPE, UP	6
Componentes sob o capô	PA, PB, PBT	9
Acabamento interno	PP, ABS, PET, POM, PVC	20
Componentes elétricos	PP, PE, PBT, PA, PVC	7
Acabamento externo	ABS, PA, PBT, POM, ASA, PP	4
Iluminação	PC, PBT, ABS, PMMA, UP	5
Estofamento	PVC, PUR, PP, PE	8
Reservatórios	PP, PE, PA	1
	105	

Tabela 1- Polímeros comumente utilizados em automóveis

Fonte: Adaptado de Patil (2017), APME (1999) e Thenepalli et al. (2015).

Como observado na Tabela 1, o polipropileno aparece como um dos polímeros utilizados em praticamente todos os componentes citados. Devido a isso, vários estudos têm sido desenvolvidos acerca desse material, de forma a melhorá-lo para aplicações específicas, ou mesmo compô-lo com outros materiais mais baratos de forma a reduzir o custo do conjunto. No Gráfico 4 indica-se a majoritária porcentagem do PP em relação aos outros tipos de polímeros também presentes em componentes de carros. Além disso, vale destacar que o PP ainda está presente em considerável porcentagem nos materiais compósitos indicados no gráfico (SRIVASTAVA, 2013; THENEPALLI *et al.*, 2015).



Fonte: Adaptado de Thenepalli et al. (2015).

### 2.2 Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico pertencente à família das poliolefinas, obtido através da reação de polimerização do monômero de propeno (ou propileno). Em 1954, o polipropileno foi sintetizado pela primeira vez através de uma reação de polimerização utilizando catalisadores por Giulio Natta. A Figura 2 mostra um esquema simplificado da síntese do polipropileno (ZEHETMEYER, 2012).



Figura 2 - Representação simplificada da polimerização do polipropileno

Fonte: Zehetmeyer (2012).

Apesar de ter sido sintetizado em 1954, apenas três anos depois o PP pode ser produzido em escala industrial, quando se utilizou os catalisadores conhecidos como Ziegler e Natta que possibilitou a geração de um produto semicristalino, com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas (LADEIRA, 2018; ZEHETMEYER, 2012).

De acordo com Moore (1996), essa foi a primeira geração de catalisadores utilizada para sintetização de PP. A partir destes, vários outros catalisadores foram desenvolvidos de forma a melhorar a síntese do polímero e ainda possibilitar sua obtenção de formas variadas. O polipropileno pode ser isotático, atático ou sindiotático, sendo que o mais comum na forma comercial é o polipropileno isotático. A isotaticidade depende da posição do grupo metílico ao longo da cadeia polimérica. As Figuras 3, 4 e 5 mostram respectivamente representações do polipropileno isotático, sindiotático e atático (LADEIRA, 2018; ZEHETMEYER, 2012).





Além da taticidade, outra característica intrínseca dos polímeros é seu peso molecular elevado. Em um mesmo polímero, podem ser encontrados tamanhos diferentes de cadeias moleculares, que resultam assim em pesos moleculares diferentes.

Comumente, as propriedades do PP são controladas pelo grau de cristalinidade, da distribuição do peso molecular, o peso molecular médio e a orientação das cadeias (Hernandez, 2014 apud LADEIRA, 2018).

A Tabela 2 mostra as principais propriedades do polipropileno isotático. Vale destacar que os dados apresentados por Trombini (2004) na tabela abaixo variam em função da síntese do polipropileno.

Propriedades	Valor
Teor de Umidade (%)	<0,1
Temperatura de fusão (°C)	160-175
Temperatura de amolecimento	140-160
Temperatura de transição vítrea (Tg)(°C)	-19
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9
Calor específico (J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	1,6
Peso molecular numérico médio (M <sub>n</sub> )	>106
Polidispersividade(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	9-11
Calor de combustão (kJ.g <sup>-1</sup> )	44
Calor de fusão (J.g <sup>-1</sup> )	21
Intervalo de Decomposição(°C)	328-410

Tabela 2 - Propriedades do Polipropileno Isotático

#### Fonte: Trombini (2004).

O polipropileno pode ser obtido em conjunto com outros monômeros ou na cadeia principal, ou mesmo com ramificações. Quando há mais de um monômero na estrutura do polímero, este é denominado copolímero. Quando polimerizado somente com o monômero de propileno, o polipropileno é denominado homopolímero. Nesta configuração, o PP é mais rígido e mais resistente a temperaturas elevadas quando comparado ao PP copolímero. Todavia, a resistência ao impacto do PP homopolímero é inferior ao PP copolímero, principalmente em

temperaturas abaixo de 0°C. Além da maior resistência ao impacto, o PP copolímero possui melhores propriedades ópticas, pontos de amolecimento e fusão mais baixos. Contudo, o custo para obtenção do PP copolímero é mais elevado que o PP homopolímero (TROMBINI, 2004).

Logo, são por causa de características como diversas massas molares ou pesos moleculares, polidispersão, cristalinidade, facilidade de ser sintetizado em conjunto com outros monômeros, além de apresentar propriedades como alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa de densidade e principalmente o baixo custo para sua obtenção, que tornaram o PP um material extremamente atrativo aos requisitos exigidos pela indústria automotiva (MASSON, 2004; ZEHETMEYER, 2012).

#### 2.3 Compósitos de matriz polimérica

*Composite* é o termo da língua inglesa que deu origem à palavra compósito, adaptada para o português pela professora e pesquisadora de polímeros Eloísa Mano do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA) (MANO,1991 apud BERNARDI, 2003).

Compósito é uma classe de materiais heterogêneos, tanto em escala macroscópica quanto em escala microscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e outro, contínuo, o meio de transferência de esforço (componente matricial ou matriz) (MANO,1991).

Os compósitos podem ser confeccionados de diferentes formas, sendo então classificados da seguinte maneira: matriz reforçada por partículas grandes ou mesmo reforçadas por dispersão, matriz reforçada por fibras (contínuas ou descontínuas), onde o sentido das fibras influencia diretamente nas propriedades mecânicas e por fim, compósitos estruturais (laminados ou painéis sanduíches) (CALLISTER, 2015). Além disso, outro fator extremamente importante é a adesão dos reforços à matriz (ESSABIR, 2017; FRANCO,1991; MOL,2014). O grau de adesão entre a matriz e o reforço deve permitir que as tensões aplicadas ao compósito se transfiram para o elemento de maior módulo de elasticidade e resistência mecânica (PIZZITOLA, 2011, FABRA e AMPARO, 2013-2014).

Neste sentido, diversos tipos de compósitos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, principalmente com o polipropileno como matriz pela sua versatilidade, baixo custo e facilidade de processamento (MANCHADO, 2001 apud PIGATTO, 2009, MOORE,1996, FABRA E AMPARO, 2013-2014).

#### 2.3.1 Compósitos de PP com adição de particulados

Como descrito por Callister (2015), existem basicamente três tipos de compósitos: os compósitos reforçados por partículas, fibras e os estruturais do tipo painel sanduíche. Nos compósitos particulados, comumente a matriz polimérica é a fase predominante e as partículas são a fase dispersa na matriz. Contudo, alguns estudos também verificam a utilização de uma fase composta de partículas como fase predominante (EICHNER, 2018).

A forma, o volume, o estado de dispersão e a adesão das partículas incorporadas na matriz do compósito são geralmente os fatores que influenciam no reforço (CUI, 2018; TROFIMOV, 2017). Neste sentido, comumente os estudos têm sido feitos analisando aspectos como percentual e tamanho de materiais particulados e sua influência no comportamento mecânico. De maneira geral, melhores resultados têm sido obtidos com partículas menores, o que provocou uma intensificação na pesquisa de nano compósitos (HE, 2017; RIBEIRO, 2017; YAMAMOTO e KAWAGUCHI, 2017).

Dessa forma, nos próximos itens são apresentados estudos mostrando a influência de alguns materiais particulados adicionados à matriz de PP como reforço e para aplicações automotivas.

Dentre os vários estudos encontrados na literatura utilizando o polipropileno como matriz de compósitos, Fabra e Amparo (2013-2014) avaliaram a utilização de partículas de talco como reforço na matriz de PP de alto impacto para aplicação em para-choques. Como a exposição de para-choques a água e detergente é frequente, os autores também verificaram a influência da exposição dos compósitos e do polímero puro durante um período de 20 e 40 dias. Além disso, em seu estudo os autores utilizaram diferentes percentuais de talco com partículas com um tamanho médio de 8 µm na matriz de PP e verificaram que no compósito com 12% de talco foram verificadas mudanças mais significativas nas propriedades térmicas e reológicas. A partir das análises dinâmico-mecanicas (DMA), os autores constataram que em relação ao PP de alto impacto puro, os compósitos com 12% de talco apresentaram um aumento de 67% no módulo de armazenamento (E') sem a exposição à água e ao detergente e nas amostras expostas a essas substâncias o aumento dos valores no módulo de armazenamento foi de 70%. Os resultados nas análises térmicas mostraram que não houveram variações nas temperaturas de fusão com e sem talco, apesar de ter sido verificada uma redução de 20% no grau de cristalinidade do PP com 12% de talco. Ao final, os autores concluíram que o compósito mais indicado para aplicação em para-choques seria o com 12% de talco, pois esse compósito apresentou maior rigidez do que o PP de alto impacto puro, como constatado nos resultados das análises de DMA. Além disso, como o grau de cristalinidade foi reduzido, também poderia se supor que haveria um aumento na energia absorvida no impacto devido à configuração amorfa nos polímeros apresentarem maior resistência ao impacto (CANEVAROLO, 2006). Dessa forma, pode-se dizer que a utilização do compósito proposto por Fabra e Amparo (2013-2014) seria interessante em para-choques caso o custo do compósito justificasse os benefícios mostrados em seu trabalho.

Seguindo ainda essa linha de pesquisa, Santos et al. (2016) avaliaram a influência da adição de placas de argila wollastonita (W) em PP e compararam os resultados desse compósito aos de PP com partículas de talco (T), uma das cargas minerais mais usadas em matrizes poliméricas atualmente. Ambas as cargas foram estudadas com teores de 10, 20 e 30% na matriz de PP. Os resultados dos ensaios de tração mostraram que em relação ao PP puro, os compósitos com 30% de wollastonita e talco apresentaram respectivamente uma redução de 33 e 20% no módulo de elasticidade, bem como uma redução no alongamento de 14 e 19% para os compósitos de PP/W e PP/T com 10% de carga, respectivamente. Em contrapartida, foi verificado um aumento de 22% na resistência ao impacto no compósito com 30% de wollastonita, ao passo que no compósito com 30% de talco pode ser verificado um aumento de 52%. Além disso, a partir das análises microscópicas dos compósitos pode ser verificada uma razoável adesão tanto das placas aciculares de argila wollastonita como das partículas de talco. Finalmente, em divergência com as considerações finais apresentadas por Santos et al.(2016), pode-se dizer que ambas as fases dispersas adicionadas na matriz de PP atuaram mais como carga do que um reforço, visto que os resultados dos ensaios de tração mostraram em grande parte perda na rigidez e na ductilidade dos compósitos em comparação ao PP puro e o aumento percentual na resistência ao impacto foi praticamente equivalente ao perdido em outras propriedades.

Além de argilas e do talco, outra carga mineral extremamente interessante para formação de compósitos com matriz polimérica é o carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) é um mineral bastante abundante no mundo, ocupando 5% da crosta terrestre. Devido a isso, seu custo é baixo se comparado a outras cargas e este carbonato tem sido muito empregado no mercado atualmente como reforço principalmente em polipropileno e policloreto de vinila (PVC) (THENEPALLI *et al.*, 2015).

Dentre os processos de obtenção de CaCO<sub>3</sub>, os mais usados são através de moagem (GCC) e precipitação (PCC) através do calcário. A Figura 6 mostra o consumo e a previsão da demanda do mercado por GCC e PCC nos anos de 2011 e 2016 nos EUA (THENEPALLI *et* 

al., 2015).



Figura 6 - Consumo e previsão da demanda (10<sup>3</sup> toneladas) de GCC e PCC nos EUA

Fonte: Adaptado de Thenepalli et al. (2015).

Como visto na Figura 6 há uma grande demanda de carbonato de cálcio nos EUA e ainda se tem uma tendência de que os valores aumentem analisando o consumo entre os anos de 2011 e 2016.

Para verificar a viabilidade do uso de carbonato de cálcio aplicado ao PP, observando todos os aspectos deste e de outros materiais usados como reforços, Thenepalli *et al.* (2015) formularam um quadro com dados baseados em suas referências indicando as mudanças ocasionadas em matrizes de diversos tipos de PP através da adição de CaCO<sub>3</sub>. O Quadro 1 mostra uma parte do extensa quadro feito por Thenepalli *et al.* (2015).

CaCO <sub>3</sub> polimorfa	Tamanho(µm ou nm)	Resinas selecionadas	Observações
Calcita	100nm	Polipropileno	Aumento da rigidez, dureza e
		homopolimero	aumento simultaneo
			das propriedades mecânicas
Calcita	70nm	Polipropileno	Aumento das propriedades
		homopolímero Isotático	mecânicas, tal como módulo de
			Young, tensão de escoamento
			e resistência ao impacto
Calcita	1,2µm	Polipropileno Isotático	CaCO3 tratado com ácido esteárico
			exibiu menor resistência à tração,
			módulo de Young e resistência
			à flexão, mas maior resistência ao
			impacto
Calcita	21-39nm	Polipropileno	Propriedade mecânica de
			resistência a tração é
			melhorada proporcionalmente a
			quantidade de nano CaCO3

Quadro 1 - Mudanças das propriedades de PP com adição de CaCO3

Fonte: Adaptado de Thenepalli et al. (2015).

A partir da análise do Quadro 1 completo, pode ser notado que em geral a adição do carbonato de cálcio reduz os limites de resistência à tração e de escoamento, bem como a ductilidade dos compósitos quando utilizadas partículas com tamanho micrométrico. Em contrapartida, com partículas nanométricas puderam ser obtidos melhores resultados de resistência à tração e ao impacto do que a matriz de PP puro em função do maior grau de interação entre as fases dispersa e contínua, podendo obter-se um aumento de 300% na resistência ao impacto utilizando partículas com 44 nm. Dessa forma, analisando os resultados, em grande parte qualitativos, apresentados por Thenepalli et al. (2015) e aspectos econômicos, pode-se dizer que o carbonato de cálcio se mostra um dos mais promissores reforços para o PP em diversas aplicações, inclusive na indústria automotiva, pois além de se obter uma vantagem econômica frente a outros materiais utilizados como reforços, não ser prejudicial ao meio ambiente, possuir um custo de processamento relativamente baixo, também pode ser alcançar melhoras significativas no comportamento mecânico, principalmente na resistência ao impacto, o que é de extrema relevância para aplicações em para-choques, por exemplo. Ainda segundo Thenepalli et al.(2015), outra vantagem do CaCO<sub>3</sub> é o mesmo ser um mineral que não possui qualquer relação com asbestos, como o talco, caulim e argila, que é uma substância dada como cancerígena.

Apesar de terem sido abordados nos trabalhos supracitados diferentes tipos de partículas como reforço para o polipropileno, uma tendência quanto ao percentual e ao tamanho das partículas pode ser verificada. Tanto nos trabalhos com talco e argila wollastonita, como no de carbonato de cálcio, foi observado que em percentuais acima de 15% de partículas incorporadas nas matrizes de PP, os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos tenderam a diminuir de maneira progressiva à medida que o percentual ultrapassasse esse valor. Além disso, pode ser verificado que partículas menores em geral também proporcionam aumento mais significativo nas propriedades mecânicas em comparação a compósitos que utilizam partículas maiores, como bem destacado por Thenepalli *et al.* (2015) em sua revisão da literatura.

Nesse sentido, recentes trabalhos têm adotado para um mesmo reforço tamanhos de partículas diversos na fabricação de compósitos, a fim de verificar o tamanho ótimo de partículas para um determinado compósito. Soccalingame *et al.* (2015), por exemplo, avaliaram a influência do tamanho das partículas de madeira utilizada em pisos como reforço na matriz de polipropileno. Em seu estudo, Soccalingame *et al.* (2015) avaliaram o tamanho das partículas antes da mistura com o PP e foram encontrados como tamanho médio de partículas 108 e 68 µm, respectivamente. Sendo que, durante o primeiro ciclo de processamento dos compósitos

esse tamanho de partículas foi reduzido de 108 para 70 µm e de 68 para 62µm, em função do próprio cisalhamento das partículas dentro da extrusora. Apesar de seus resultados terem se mostrado em discordância com a premissa de que partículas menores incorporadas em matrizes poliméricas apresentam melhor comportamento mecânico, essa proposição não foi constatada pois a variação do tamanho de partículas a partir do primeiro processamento dos compósitos foi reduzida, que a princípio era de 45µm e passou a ser somente de 8µm quando adicionadas na matriz de PP.

### 2.4 Carbeto de silício

O carbeto de silício é um material cerâmico com excelentes propriedades físicas e químicas, tais como alta resistência à fratura a baixas e altas temperaturas, além de possuir uma boa condutividade térmica aliada a uma alta resistência a oxidação e principalmente ao desgaste, por ser um dos materiais mais duros conhecidos (ANDRIEVSKI, 2009). Contudo, o SiC possui uma baixa reatividade química que acarreta em uma baixa interação com outros materiais (HAN, 2018).

Comumente, os trabalhos que estudaram a influência desse material cerâmico em adição a outros materiais utilizaram como matriz, materiais cerâmicos ou mesmo metálicos. A utilização de SiC para adição em polímeros é ainda pouco estudada, principalmente para melhoria de propriedades mecânicas.

Como supradito, o SiC apresenta uma boa condutividade térmica e devido a isso Yang (2010) fez uma tentativa de melhorar a condutividade térmica de nano compósitos de uma resina epóxi estruturada com um sistema híbrido composto de nano partículas de SiC modificadas com um silano como agente de acoplagem, além de utilizar outras substâncias químicas e também nano tubos de carbono. Como resultado, foi verificado que houve um aumento da condutividade térmica dessa combinação da resina epóxi com os enchimentos quando comparados somente ao nano compósitos de epóxi. Além disso, pode ser verificado que, apesar da baixa reatividade química, o agente de acoplagem estabeleceu uma boa adesão das partículas de SiC, bem como dos nano tubos de carbono na matriz da resina epóxi.

Antil, Singh e Manna (2018) estudaram a influência da adição de SiC, com diferentes tamanhos de partículas, no comportamento mecânico e tribológico em compósitos com matriz híbrida, composta de uma fase predominantemente polimérica e de fibras de vidro. A matriz polimérica adotada nesse estudo não foi informada pelos autores, de qualquer forma os resultados foram analisados de forma quantitativa, onde a matriz híbrida foi denominada como

sem teor de SiC. As partículas de SiC foram obtidas com granulometrias correspondente a peneiras de 220, 320 e 400 mesh e nas frações em peso de 5, 10 e 15%. Nos resultados dos ensaios de tração foi verificado um aumento da resistência à tração em praticamente todas as frações e granulometrias em relação à matriz híbrida.

Em contraste à premissa de que partículas menores influenciam de maneira benéfica nos resultados quando comparadas às maiores, Antil, Singh e Manna (2018) verificaram que a medida que a granulometria de partículas foi reduzida, de 220 até 400 mesh à resistência à tração foi menor. Em função do percentual de SiC, para todas as granulometrias a resistência à tração aumentou gradativamente com o aumento de SiC na composição. Dessa forma, o compósito que apresentou melhor resultado foi com 220 mesh e 15% de SiC, que apresentou um incremento de 114% na resistência à tração em comparação à matriz do compósito, sendo que para esse mesmo percentual porém com 320 e 400 mesh os incrementos foram respectivamente de 73 e 52%.

Quanto ao comportamento tribológico, os autores constataram a mesma tendência verificada nos ensaios de tração, dessa forma eles puderam concluir que para a finalidade buscada em seu estudo o compósito com 220 mesh e 15% de SiC seria o ideal. Todavia, em duas das três imagens de MEV mostradas pelos autores não foram destacadas a presença das partículas, sendo que na imagem que foi verificada uma partícula, a mesma não se demonstrou aderida na matriz do compósito. Sendo assim, além do que os autores comentaram em relação às imagens de MEV pode-se dizer que os resultados podem ter sido comprometidos pela falta de adesão.

De maneira similar a Antil, Singh e Manna (2018), Kumar *et al.* (2018) avaliaram a influência da adição de SiC no comportamento mecânico, térmico, ao fogo e tribológico em uma matriz híbrida, composta de resina viniléster e fibra de vidro. Os percentuais em peso de SiC incorporados na matriz foram 5, 10 e 15%, porém não foram utilizadas diferentes granulometrias e nem mesmo foi informada a granulometria das partículas de SiC adotada. Contudo, a partir da análise das imagens em MEV das partículas estima-se que o tamanho médio das partículas esteja em torno de 40-50µm.

Em contraste ao comportamento verificado por Antil, Singh e Manna (2018), os resultados dos ensaios mecânicos realizados por Kumar *et al.* (2018) mostraram que a partir de 10% de partículas de SiC o desempenho mecânico tendeu a cair. Para 5% de SiC foi verificado um aumento de 156 e 7% no limite de resistência à tração e no módulo de elasticidade, respectivamente. Sendo que, nos compósitos com 10% foi constatado um incremento na resistência à tração e no módulo de elasticidade de respectivamente 335 e 16%. Por outro lado,

com 15% de partículas de SiC os resultados foram próximos aos encontrados com 5% de SiC, enfatizando a queda no comportamento à tração a partir de 10% de SiC. Além disso, nos ensaios de flexão e impacto essa tendência se manteve sendo encontrado um acréscimo de aproximadamente 35 e 11% na resistência ao impacto e à flexão para 5% de SiC, respectivamente. Já nos resultados dos compósitos com 10% de SiC foi verificado um acréscimo de 67 e 46% na resistência ao impacto e à flexão e novamente os resultados para 15% foram muito próximos aos de 5% de SiC.

O comportamento tribológico dos compósitos indicou que quanto maior o percentual de SiC, menor é a perda de massa devido ao desgaste, devido à excelente resistência ao desgaste do SiC. Dessa forma, nos ensaios de pino sobre disco para as diferentes cargas utilizadas os compósitos com 15% de SiC apresentaram os melhores resultados, tendo um decréscimo na perda de massa 50% em comparação à matriz híbrida. Por fim, os autores constataram que o SiC também atuou como retardante de chamas, sendo que as taxas vertical (VBR) e horizontal (HBR) de queima foram reduzidas em 75,98 e 3,68 mm/min nos compósitos com 15% de SiC.

Logo, os autores puderam concluir que o SiC atuou como reforço na matriz híbrida de viniléster com fibra de vidro, aumentando significativamente a resistência à tração, à flexão e ao impacto, bem como ao desgaste. Além disso, como esperado de cargas como o SiC, houve um considerável decréscimo na taxa de queima em ambas as direções, horizontais e verticais, que significa que o SiC também funcionou como retardante de chamas. Nesse sentido, pode-se notar claramente que a adição do carbeto de silício em matrizes poliméricas pode culminar em grandes melhorias em termos de comportamento mecânico, térmico e tribológico.

Kiran *et al.* (2018) elaboraram uma revisão do efeito de diferentes cargas, tais como óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>), óxido de zinco (ZnO) e carbeto de silício (SiC), no comportamento mecânico de compósitos com matriz polimérica. Nos compósitos que utilizaram SiC como reforço, foram empregados 5 e 10% em peso de SiC e grafite, respectivamente. As partículas de SiC e grafite tinham um tamanho médio de 25µm e foram incorporadas em uma matriz composta de resina epóxi com fibra de vidro. Novamente, o compósito com 10% de partículas de SiC apresentou melhor resposta à tração, tendo em vista que foram obtidos para o limite de resistência à tração 404,2 MPa e módulo de elasticidade de 13,1 GPa, ao passo que com 5% de partículas de SiC foi verificado para o limite de resistência à tração 402, 2 MPa e módulo de elasticidade de 13,05 MPa (HULUGAPPA, ACHUTHA, SURESHA, 2016). Neste caso, os resultados em função do percentual de SiC foram menos discrepantes do que os apresentados nos parágrafos anteriores. Em comparação à matriz epóxi com fibra de vidro foi verificado um aumento de 33% na
resistência à tração e 4% no módulo de elasticidade. Em contrapartida, a adição do SiC provocou uma redução de 52% na resistência ao impacto quando comparada à matriz separadamente, ao que tudo indica isso ocorreu devido à baixa interação das partículas de SiC na matriz do compósito (HULUGAPPA, ACHUTHA, SURESHA, 2016; KIRAN *et al.*, 2018). Logo, como já destacado uma boa adesão do reforço na matriz é essencial para que se consiga resultados consideráveis nas propriedades finais dos compósitos.

Como já enfatizado, a adição de SiC em compósitos com matriz polimérica tem sido pouco investigada, sendo que em grande parte a matriz já vem incorporada com algum tipo de fibra ou outro tipo de particulado. Na literatura, somente um trabalho avaliou a influência da adição de SiC em uma matriz de PP. Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) avaliaram as propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de PP com carbeto de silício descartado de indústria de abrasivos, adotando polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-*g*-AM) como agente compatibilizante. As partículas de carbeto de silício foram incorporadas na matriz de PP com 5, 10, 15, 20 e 30% em peso da massa total do compósito. As partículas de SiC foram previamente peneiradas usando uma tela de 400 mesh. As frações de PP-*g*-AM adotadas nesse trabalho foram de 1, 3, 5, 7 e 10% em peso massa do total do compósito, sendo que somente as amostras com 15% de SiC continham essas frações de anidrido maleico, pois com 0% de PP-*g*-AM esse foi o teor de SiC que apresentou os melhores resultados. Para fabricação dos compósitos todos os materiais foram moídos em um moído de rolos e posteriormente extrudados. A fabricação dos corpos de prova tração, impacto e dureza foi feita através de moldagem por compressão.

A partir dos ensaios de flexão, Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) constataram um aumento na resistência à flexão de 25% para 20% de SiC, bem como um incremento de 45% no módulo de flexão com 30% de SiC. Além disso, nos ensaios de tração pode ser verificado um acréscimo no limite de resistência à tração e na deformação na ruptura de 40 e 225% respectivamente para os compósitos com 15% de SiC e também um acréscimo de aproximadamente 24% do módulo de Young nos compósitos com 30% de SiC, todos em comparação ao PP puro. A partir dos ensaios de impacto foi revelado um aumento de 26% da energia absorvida no impacto dos compósitos com 15% de SiC e de 33% nos compósitos com 30% de SiC, em relação ao PP puro. Além disso, como esperado nos resultados de dureza Shore D, os compósitos com 30% de SiC, por terem maior percentual de partículas que são extremamente duras, apresentaram os maiores valores de dureza Shore D, sendo aproximadamente 12 % superiores aos encontrados na matriz de PP pura.

Finalmente, a partir da análise dos dados dos ensaios mecânicos sem adição de

compatibilizante, pode ser verificado que os compósitos com 15 e 30% de SiC se sobressaíram dos demais, sendo que o compósito com 30% apresentou um ganho maior nas propriedades mecânicas mesmo em comparação ao de 15% de SiC. Todavia, Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) afirmaram que o crescente percentual de partículas na matriz propicia uma maior aglomeração delas na matriz. Dessa forma, o compósito com 15% de SiC foi selecionado para a sequência de seu trabalho, no qual foi também incorporado na mistura dos compósitos PP-*g*-AM para a função de compatibilizante.

Os mesmos ensaios foram empregados na caracterização mecânica dos compósitos com PP-*g*-AM. De maneira geral, a adição de PP-*g*-AM melhorou ainda mais as propriedades mecânicas dos compósitos, exceto a deformação na ruptura. Sendo que, nos ensaios de tração o compósito com 10% de PP-*g*-AM demonstrou um maior ganho de propriedades, aumentando em 12% a resistência à tração, 30% o módulo de elasticidade e 18% na deformação na ruptura, em comparação aos corpos de prova sem PP-*g*-AM. Por outro lado, nos ensaios de flexão e impacto foi observado que os compósitos com 3% de PP-*g*-AM mostrou-se superior ou igual aos demais. Quanto à dureza das amostras, não pode ser observada mudança significativa entre os compósitos com PP-*g*-AM e nem mesmo em relação ao compósito sem compatibilizante. Por fim, os autores mostraram a morfologia das superfícies de fratura com 5% de PP-*g*-AM e sem adição de compatibilizante utilizando de imagens em MEV. Apesar da interação entre as partículas terem melhorado com a adição de PP-*g*-AM, como foi expresso nos resultados dos ensaios mecânicos, as imagens de MEV não evidenciaram significativa melhora da adesão das partículas de SiC na matriz. Dessa forma, pode-se dizer que o percentual de PP-*g*-AM possa ter sido insuficiente para completa compatibilização dos 15% de SiC na composição das amostras.

### 2.5 Agentes compatibilizantes

Em muitos casos, somente a mistura mecânica de polímeros com cargas e fibras, ou mesmo com outros polímeros na formação de blendas, não é o suficiente para estabelecer uma boa interação entre os materiais. Por isso, muitos trabalhos têm utilizado agentes compatibilizantes ou de acoplagem para estabelecer uma união química ou alterar a energia superficial entre as fases, permitindo um molhamento eficaz entre elas (MOL, 2014).

Os agentes compatibilizantes podem ser copolímeros em blocos, constituídos por um dos componentes da blenda e o outro bloco sendo composto por um polímero similar ou miscível com a outra fase da mistura. (KREY, 2002).

Contudo, para confecção de compósitos, onde geralmente a fase dispersa e a fase

contínua não possuem qualquer afinidade química, a compatibilização não pode ser obtida simplesmente com a utilização de copolímeros. Sendo assim, estudos têm sido feitos no sentido de desenvolver agentes de adesão que promovam uma interação interfacial entre a matriz e o reforço. Dentre os materiais mais beneficiados com o desenvolvimento de agentes de adesão, estão os compósitos de poliolefinas com cargas inorgânicas (FÉLIX, 2002).

Os silanos são um dos agentes de adesão mais indicados para o tratamento de superfícies de cargas inorgânicas, melhorando sua adesão na matriz polimérica. Por esse motivo, Felix (2002) estudou a funcionalização de PP com viniltrietoxisilano (VTES) utilizando câmara de mistura e extrusão reativa, bem como a utilização deste mesmo silano como agente de adesão entre o PP e a fibra de vidro.

Como mostra na Figura 7, Felix (2002) alcançou bons resultados de adesão da fibra de vidro com a utilização do VTES, pois houve um completo molhamento da fibra pela matriz juntamente com a ação do VTES. Consequentemente, com o aumento da adesão obtida entre as fases do compósito, também foi verificado um aumento das propriedades mecânicas.



Figura 7 - Morfologia dos compósitos pré-funcionalizados

Fonte: Felix (2002).

Apesar de o estudo de Felix (2002) ter mostrado a eficiência dos silanos como agentes de adesão, recentemente a maioria dos estudos tem utilizado o anidrido maleico (AM) como agente compatibilizante na fabricação de compósitos com matrizes poliméricas (BAZLI, 2017; KATE, 2018; TECHAWINYUTHAM, FRICK, SIENGCHIN, 2016).

Os anidridos maleico e itacônico são derivados carboxílicos insaturados, que assim como substâncias vinílicas ou acrílicas, agem como monômeros que promovem a grafitização das poliolefinas via reação radicalar tornando-as propícias a interagir com outros materiais. A Figura 8 mostra um esquema da modificação do PP utilizando o anidrido maleico (BULLIONS *et al.*, 2004; KREY, 2002).



Fonte: Bullions et al. (2004).

A grafitização de monômeros em polímeros podem ser feitas em solução ou estado fundido, utilizando-se misturadores ou extrusoras reativas com rosca simples ou dupla (AKLOG *et al.*, 2016; CASTILLO *et al.*, 2014; KREY, 2002; KIM *et al.*, 2001).

Barbosa e De Paoli (2002) obtiveram uma espuma sintática a partir da adição de microesferas de vidro na matriz de PP pura e também funcionalizada com anidrido maleico. Para realizarem a compatibilização de polipropileno com anidrido maleico, foi utilizado peróxido de dicumila e benzoquinona como iniciadores da reação em um Reômetro Haake 600, utilizado como misturador interno com seus dois rotores girando em sentidos opostos. A proporção final obtida de anidrido maleico após a mistura no reômetro correspondeu a 1% da massa de PP. Após a funcionalização, os autores utilizaram um extrusora monorosca com duas entradas de filete para mistura e homogeneização das microesferas de vidro com o PP puro e a fração compatibilizada. A Fig. 9 (a) e (b) mostram respectivamente a morfologia das superfícies de fratura criogênica (N<sub>2(1)</sub>) dos compósitos com e sem PP-*g*-AM após o processo de extrusão.

Figura 9 - MEV das superfícies de fratura criogênica dos compósitos sem (a) e com PPg-AM (b)



Fonte: Barboza e De Paoli (2002).

A partir da análise das superfícies de fratura criogênica dos extrudados sem compatibilizante e com PP-*g*-AM, pode-se notar claramente que as microesferas estão completamente envolvidas (molhadas) pela matriz de PP funcionalizada com anidrido maleico, ao passo que na amostra sem adição de compatibilizante pode ser claramente notada vazios em função do desprendimento das microesferas durante a fratura dos extrudados.

Todavia, mesmo com uma melhor interação das microesferas de vidro com a matriz de PP não foram encontradas mudanças significativas nos resultados das análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial exploratória, sendo que a temperatura de fusão cristalina do PP encontradas nas análises por calorimetria diferencial exploratória foi de aproximadamente 162°C para todos os compósitos e também a matriz pura de PP.

Por outro lado, como já ressaltado no trabalho de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), a adição de PP-g-AM na mistura dos compósitos de PP/SiC foi benéfica para o comportamento mecânico, mesmo sem ter se alcançado uma completa adesão das partículas de SiC como foi obtida das microesferas de vidro no trabalho de Barboza e De Paoli (2002).

### 2.6 Processamento de termoplásticos por extrusão

O processo de extrusão de polímeros consiste na fusão, ocasionada pelo aquecimento do material, onde o material fundido é comprimido e pelo movimento da rosca da extrusora é empurrado por uma seção transversal, que dá a forma do fio extrudado. A máquina é comumente alimentada por reservatório denominado silo, que deposita o polímero ainda sólido por gravimetria na rosca da extrusora. Em seguida, o polímero é fundido através do aquecimento proporcionado por zonas de aquecimento e por fim o polímero fundido é conduzido através da rosca até a matriz na saída da máquina, dando a ele a geometria desejada. O material pode ainda ser resfriado e bobinado após a passagem pela matriz (CANTOR, 2011; SINGH *et al.*, 2016).

Comumente, o processo de extrusão é utilizado no processamento de polímeros, podendo ser somente um pré-processamento para mistura e homogeneização do polímero com outros materiais, formando blendas e compósitos, ou mesmo pode ser utilizado como processo final produzindo fios, filmes, perfis, *pellets*, entre outros. Além disso, o processo de extrusão é vastamente utilizado para reprocessamento de materiais tendo assim função fundamental no processo de reciclagem de polímeros (CANTOR, 2011; COSTA, 2007).

Existem basicamente dois tipos de extrusora, classificadas de acordo com o tipo da rosca

utilizada, podendo ser uma extrusora de rosca simples ou de dupla rosca (SINGH *et al.*, 2016; HIETALA, 2018, GILES, 2004). A Figura 10 mostra um esquema básico de uma extrusora de rosca simples destacando os estágios geralmente ocorridos durante o processo de extrusão.



Figura 10 - Configuração de uma extrusora de rosca simples

Fonte: Adaptado de Singh et al. (2016).

O primeiro estágio mostra a região onde há a alimentação do silo com o polímero sólido em forma de *pellets*. As etapas de arraste dos *pellets* pelo movimento da rosca e o início da fusão do polímero nas paredes do barril são representados respectivamente pelos estágios ii e iii. A fusão completa do polímero pode ser notada a partir do quarto estágio, sendo que no estágio subsequente há a compressão do polímero fundido envolvendo um fluxo complexo, devido ao movimento helicoidal da rosca, mas regular em direção a matriz. Por fim, o material é extrudado através da matriz na zona vi (SINGH *et al.*, 2016).

### 2.7 Processamento de termoplásticos por injeção

O processo de injeção ou também conhecido como moldagem por injeção é um uma operação cíclica de produção de peças idênticas produzidas a partir de um molde, sendo este processo o mais utilizado para processamento de polímeros (ZHENG, 2011).

Segundo Ladeira (2018), as principais características de um processo de moldagem por injeção são:

- a) possui altas taxas de produção, aliada a uma boa precisão dimensional e custo relativamente baixo por peça produzida;
- b) processo susceptível à automação;
- c) as peças produzidas praticamente não requerem acabamento ou em muitos casos

nenhum acabamento;

- d) podem ser obtidas peças das mais variadas formas, tamanho e cores alcançando assim uma vasta gama de aplicações;
- e) mínimo refugo, visto que os canais de injeção extraídos da peça podem ser reprocessados;
- f) as peças podem ser moldadas com postiços metálicos e não metálicos.

A máquina utilizada no processo de injeção, a injetora, é composta basicamente por um sistema capaz de homogeneizar e injetar o polímero fundido na cavidade do molde dando forma à massa polimérica. O sistema de injeção é composto por uma rosca chamada de recíproca, localizada no interior do canhão, pois esta exerce a função de um parafuso sem-fim homogeneizando e plastificando o material, e também de um pistão, aplicando alta pressão no polímero fundido injetando-o no molde.

O molde, por sua vez, é responsável por dar a forma ao polímero, além de também promover o resfriamento em seu interior até que o polímero se solidifique por completo. Além disso, o molde comumente possui um mecanismo capaz de ejetar a peça de seu interior (MANRICH, 2005; ZHENG, 2011).

O processo de injeção pode ser divido em quatro fases. A primeira delas consiste no preenchimento do molde fechado com polímero fundido (Figura 11 (a)). Então, têm-se a fase de empacotamento, também conhecida como recalque, na qual se mantém uma pressão para garantir que não haja retorno de material para dentro do canhão e também para que se tenha o preenchimento do molde sem possibilitar o aparecimento de vazios na peça, denominados rechupes (Figura 11 (b)). O resfriamento e a plastificação ou dosagem ocorrem logo após o recalque, permitindo então a abertura do molde e o recuo da rosca (Figura 11 (c)). Por fim, como visto na Figura 11 (d) ocorre a ejeção da peça e então o ciclo se reinicia (CANTOR, 2011; ZHENG 2011; CRAWFORD, 1998).



A Figura 12 mostra um desenho esquemático de uma injetora contendo todas as partes anteriormente descritas e também outros componentes essenciais para o equipamento.



Figura 12 - Representação esquemática de uma injetora

Fonte: Adaptado de Frizelle (2011, p.205).

Como visto na Figura 12, além dos principais componentes já descritos, também são mostrados componentes como os aquecedores, responsáveis pelo aumento da temperatura do canhão por condução térmica ocasionando a fusão do material. Deve se destacar também a presença de uma válvula na saída da rosca que não permite o retorno de material após a injeção dentro do molde (FRIZELLE, 2011).

Várias peças de PP podem ser moldadas por injeção e devido a versatilidade e baixo

custo tanto do material quanto do processo, os produtos resultantes dessa combinação encontram aplicações desde de necessidades cotidianas, como vasilhas de plásticas e eletrodomésticos, até mesmo na indústria automotiva, como painéis e para-choques (LI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

# 2.8 Caracterização térmica

As técnicas de caracterização térmica de materiais podem fornecer informações como capacidade calorífica, variações de entalpias, temperatura de mudanças de estado, bem como volatilização, calcinação e também corrosão, dependendo da atmosfera que a amostra se encontra (SANT'ANA, 2016; WAGNER, 2017).

Atualmente, existe uma série de técnicas de análise térmica, as quais objetivam mensurar diferentes propriedades físicas ou químicas dos materiais. As principais técnicas utilizadas são a Análise Térmica Diferencial (Differential thermal analysis - DTA), Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis – TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential scanning calorimetry – DSC), tendo também sido utilizadas recentemente a Análise Termomecânica (Thermomechanical analysis - TMA) e a Análise Dinâmico-Mecânica (Dynamic mechanical analysis - DMA).

### 2.8.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas medem a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. Essa técnica possibilita identificar possíveis mudanças na massa de amostragem, podendo ser perda ou ganho de massa, além de também possibilitar a verificação das faixas de temperatura em que a composição química é constante, bem como a temperatura em que o material começa a se decompor. Além disso, pode ser feito um acompanhamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, pirólise, etc (WAGNER, 2017; SANT'ANA, 2016; EL-SAYED, 2014).

As TGA's têm sido largamente utilizadas para estudo de uma grande variedade de polímeros. Utilizando TGA pode-se determinar a degradação ou decomposição de polímeros, a energia de ativação e o efeito de antioxidantes no envelhecimento de polímeros. Mais do que isso, podem ser feitos estudos de transições térmicas, degradação de aditivos e da inibição da combustão nos polímeros, além de avaliar a cinética de polimerização, o efeito de catalisadores e vida do polímero (CROMPTON, 2013).

A Figura 13 mostra a imagem de um equipamento de análise TGA.



Figura 13 - Representação detalhada de um equipamento de termogravimetria

Fonte: Rodrigues e Marchetto (2014, p.11).

Em comparação ao equipamento mostrado na Figura 13, um analisador diferencial termogravimétrico (DTG) possui outro cadinho portando uma amostra de referência, dessa forma além de curvas TGA, uma análise DTA também pode ser feita medindo a diferença entre a amostra e a substância inerte de referência em função da temperatura. Sendo assim, durante um mesmo teste as análises de TGA e DTA são feitas simultaneamente. Os resultados de DTA são expressos em  $\mu$ V, obtidos através de variação na tensão dos termopares, enquanto que os resultados de TGA são obtidos em mg, obtidos através da leitura dos dados da microbalança.

Muitos trabalhos têm utilizado analisadores DTG, pois além de fornecer resultados de TGA, também podem ser obtidos dados de DTA. Nesse sentido, a partir da construção de ambas as curvas, pode-se fazer uma análise mais completa do material estudado. Margoto e Paiva (2016) utilizando resultados de TGA e DTA, avaliaram a influência da adição de fibras de juta, em uma matriz de PP puro com PP funcionalizado com anidrido maleico, nas propriedades térmicas destes materiais. Com os resultados dessas análises, Margoto e Paiva (2016) verificaram que apesar de a temperatura inicial de decomposição não sofrer influência com a adição da fibra, a perda de massa reduziu em torno de 7 e 10% para os diversos compósitos de PP com fibra de juta.

Kaya et al. (2018) fabricaram e caracterizaram compósitos de PP com bagaço de

azeitona e avaliaram o comportamento térmico utilizando um analisador DSC e análises termogravimétricas. A Figura 14 mostra as curvas de perda de massa obtidas para o PP puro e os compósitos de PP com 10, 20, 30 e 40 % em peso de bagaço de azeitona (OP).



Figura 14 - Curvas termogravimétricas do PP e seus compósitos de bagaço de azeitona

Através da análise dessas curvas, Kaya *et al.* (2018) verificaram que a adição de bagaço de azeitona aumentou a estabilidade térmica do compósito em comparação ao PP, provocando um atraso no início do processo de degradação térmica. Consequentemente, as perdas de massas devido à degradação térmica foram reduzidas paras os compósitos em relação à matriz de PP. Além disso, os autores também constataram que o incremento do percentual de bagaço de oliva na composição provocou uma redução da entalpia de fusão, caracterizada pela área sobre os picos, indicados nas curvas DSC. Por fim, pode ser verificado que a temperatura de cristalização também aumentou, pois houve deslocamento dos picos indicados na parte superior da imagem para a direita e também foram verificadas reduções das entalpias de cristalização a medida que a proporção de bagaço aumentou.

### 2.9 Ensaios Mecânicos

Dentre os ensaios mais utilizados na caracterização das propriedades mecânicas estão os ensaios de tração, impacto, flexão e dureza. A seguir são abordados alguns destes ensaios que foram utilizados neste trabalho (CALLISTER, 2015).

#### 2.9.1 Ensaio de tração

As propriedades mecânicas de polímeros são extremamente influenciadas por parâmetros de ensaio, como taxa de deformação, temperatura e natureza química do meio. Desta forma, a norma adotada para o ensaio de polímeros é diferente da utilizada em metais, por exemplo. As normas que vem sendo mais utilizadas em trabalhos científicos, envolvendo polímeros e compósitos de matriz polimérica, são a ASTM D638 e a ISO-527-2/5A/50 (LI *et al.*, 2018; CALLISTER, 2015; KISSEL, 2003). A Figura 15 mostra uma representação esquemática de uma máquina de tração.



Figura 15 - Ilustração de uma máquina de tração

Fonte: Adaptado de Callister (2015, p. 220)

Além dos parâmetros de processos citados por Callister (2015), fatores químicos e físicos como grau de cristalinidade, taticidade e a adição de fibras ou partículas também influenciam no comportamento mecânico dos polímeros. Como dito por Zehetmeyer (2012), um polímero mais cristalino tende a ter maior resistência a tração do que um polímero amorfo,

com a mesma composição química, devido a maior compactação das cadeias poliméricas nos polímeros cristalinos dificultarem sua movimentação e alinhamento no sentido do esforço de tração.

A adição de fibras e partículas podem aumentar a resistência mecânica dos termoplásticos, como nos trabalhos de Inácio *et al.* (2017) e Nasihatgozar *et al.* (2016), que investigaram respectivamente a adição de fibras curtas de bamboo e latania em matriz de PP/EPDM. Em seu trabalho, Nasihatgozar *et al.* (2016) conseguiu um acréscimo de aproximadamente 51% na resistência à tração em comparação à matriz polimérica com a adição de 30% em peso de fibra de latania, ao passo que Inácio *et al.* (2017) constatou um incremento de 30% no limite de resistência à tração com a adição de 40% de fibra de bamboo e 6% em peso de PP-*g*-AM. Contudo, na pesquisa desenvolvida por Kaya *et al.* (2018) foi verificada uma redução de 46% na resistência à tração dos compósitos de PP com bagaço de azeitona quando comparados ao polímero puro.

#### 2.9.2 Ensaio de impacto

A fratura ocasionada nos ensaios de impacto em polímeros termoplásticos pode ser dúctil ou frágil e em alguns casos pode ser notada uma transição de fratura dúctil para frágil. O ensaio de impacto foi estabelecido para verificar as características e a resistência a fratura de um material quando submetido a altas taxas de carregamento, por este motivo na maioria dos casos as fraturas são frágeis (CALLISTER, 2015).

A norma que vem sendo mais adotada para os ensaios de impacto de plásticos é a ASTM D256, sendo a tipo A para o ensaio de Charpy e a tipo B para o Izod. Contudo, outras normas também são encontradas em trabalhos científicos de caracterização de polímeros e compósitos, como as normas ISO-180 e ASTM D6110 (LI *et al.*, 2018; INÁCIO *et al.* 2017; CALLISTER, 2015).

A modificação de termoplásticos com fibras e partículas, bem como em blendas poliméricas podem afetar drasticamente a resistência ao impacto. Nos trabalhos de Nonato e Bonse (2016) e Wang *et al.* (2018) foram avaliadas as propriedades mecânicas de compósitos com matriz de polipropileno. No trabalho de Nonato e Bonse (2016) foi verificado que a adição de fibras de politereftalato de etileno (PET) em uma matriz de PP diminui consideravelmente a resistência ao impacto, enquanto que no trabalho de Wang *et al.* (2018) a adição de *whiskers* de titanato na matriz de PP, utilizando como compatibilizantes PP e PE funcionalizados com anidrido maleico, mostrou um aumento percentual da resistência ao impacto superior a 100%

para alguns compósitos.

### 2.10 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica é muito relevante principalmente em materiais compósitos onde se tem uma fase dispersa e outra contínua, as quais podem ou não apresentar uma boa interação entre si. Além de uma boa adesão entre as fibras e partículas, a dispersão destes materiais na matriz influencia completamente em suas propriedades mecânicas. Devido a isso, a microscopia tem sido vastamente utilizada nas últimas décadas a fim de se conseguir discernimento sobre micro e macroestruturas de materiais compósitos (MOL, 2014; HAYES; GAMMON, 2010).

As principais técnicas de microscopia utilizadas para análises morfológicas de materiais compósitos são as microscopias óptica e eletrônica de varredura. A primeira recentemente tem sido menos utilizada que a segunda, devido uma série de limitações que aquela possui, como a ampliação que se pode alcançar.

## 2.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um versátil instrumento na caracterização de polímeros (SILVA e FERRI, 2017; ZANKEL *et al.*, 2017). Dentre os sinais emitidos pela interação do feixe de elétrons do MEV e a amostra, os raios X característicos são largamente utilizados em análises microscópicas. A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) de raios X característicos é uma técnica que pode ser utilizada para caracterização e microanálise da composição química em conjunto com o estudo da morfologia da superfície analisada no MEV (SILVA e FERRI, 2017).

Anteriormente, o EDS era uma técnica utilizada basicamente para análise de composição química do material em estudo. Contudo, estudos recentes na área de polímeros e compósitos com matriz polimérica têm utilizado essa técnica para verificar a distribuição da fase dispersa, bem como a possível formação de aglomerados na matriz (HU *et al.*, 2018; PRAPAINAINAR *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2017). Hu *et al.* (2018), por exemplo, utilizaram de imagens em MEV e análises de EDS das superfícies de fratura, provocada pelos ensaios mecânicos, dos compósitos de resina epóxi com placas de nitreto de boro (BN) com 10 e 50% em peso de BN para verificar a orientação das placas e também sua dispersão ao longo da seção transversal das fraturas. A partir da análise da morfologia das fraturas pode-se dizer que houve

uma boa adesão das plaquetas de nitreto de boro na matriz de epóxi, bem como uma mudança na morfologia dos compósitos de 10 para 50% de BN. Nesse caso, uma maior orientação das plaquetas de boro pode ser verificada no compósito com 50% de BN, ao passo que na microscopia da amostra com 10% de BN pode ser verificada um grau de desordem quanto à organização e orientação das plaquetas de nitreto de boro na matriz de epóxi. Além disso, ao analisar-se os mapeamentos feitos por EDS pode ser verificado que houve uma boa dispersão das plaquetas de BN na matriz, visto que nesses mapas foram representados respectivamente os EDS do boro e do nitrogênio. Dessa forma, pode-se dizer que a utilização de mapeamento por EDS na análise da morfologia de compósitos é de extrema relevância, visto que a orientação bem como a dispersão de fibras, placas ou partículas de reforço nas matrizes poliméricas pode ser utilizada para justificar as mudanças verificadas nos ensaios mecânicos dos compósitos em comparação à matriz.

# **3 METODOLOGIA**

Neste capítulo são abordados os procedimentos de preparação e processamento dos compósitos, bem como os parâmetros e técnicas utilizadas no trabalho. A Figura 16 apresenta um fluxograma para auxiliar na compreensão do procedimento experimental adotado.





Fonte: O próprio autor (2018).

# 3.1 Preparação dos compósitos

Alongamento na ruptura

Resistência ao impacto

Dureza

Índice de fluidez  $(230^{\circ}C/2, 16\text{kg})$ 

Polipropileno isotático H 301, do fabricante Braskem, foi utilizado como matriz para os compósitos. Segundo o próprio fabricante este tipo de PP é ideal para processamentos como extrusão e moldagem por injeção, além de ser uma das grades de PP que apresentam melhores propriedades mecânicas. A Tabela 3 mostra propriedades típicas do PP H 301.

Tabela 3 - Propriedades do polipropileno H301			
Propriedade	Método	Unidade	Valor
Densidade	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Resistência à tração no escoamento	ASTM D638	MPa	34
Alongamento no escoamento	ASTM D638	%	11
Resistência ao impacto IZOD a 23°C	ASTM D256	J/m	25
Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	ASTM D1238	g/10 min	10

Fonte: Adaptado do datasheet da Braskem (2018).

As partículas de carbeto de silício incorporadas na matriz polimérica como aditivo possuem 97,3% de pureza e as seguintes granulometrias de 400 e 1200 mesh. As proporções utilizadas foram de 3, 9 e 15% em peso dos compósitos. O material particulado foi fornecido pela SIKA Silicon Carbide, localizada em Barbacena – MG.

A resina adesiva ADMER QB520E, da Mitsui Chemicals, foi adicionada na mistura dos compósitos com a função de agente compatibilizante. Essa resina possui sua matriz a base de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM), que confere a característica adesiva à resina. O teor dessa adesiva adotada na mistura dos compósitos foi de 10, 20 e 30% em peso. Esse percentual em peso de resina foi alterado para que fosse avaliada sua influência na adesão e no comportamento mecânico e térmico dos compósitos. A Tabela 4 mostram as propriedades da resina ADMER QB520E conforme informado pelo fabricante.

Propriedade	Método	Unidade	Valor	
Densidade	ASTM D792	g/cm <sup>3</sup>	0,90	
Resistência à tração no escoamento	ASTM D638	MPa	21	

%

 $J/m^2$ 

Escala D

g/10 min

>500

470

64

1,8

ASTM D638

ASTM D256

Shore

ASTM D1238

Tabela 4 - Propriedades da resina adesiva ADMER OB520E

Fonte: Adaptado do datasheet da Mitsui Chemicals (2015).

A Tabela 5 mostra a nomenclatura adotada para as amostras dos compósitos com 400 mesh de SiC em função das frações em peso de cada material utilizado nas misturas. A mesma nomenclatura foi adotada para os compósitos com SiC de 1200 mesh, porém foram alterados os valores antes da indicação de mesh. Para a escolha dos percentuais de SiC e AM o trabalho de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) foi tomado como base, no qual os autores verificaram que até 15% de SiC incorporado na matriz de PP foram obtidos os melhores resultados nos ensaios mecânicos. Além disso, como já destacado as microscopias realizadas em seu trabalho não mostraram um completo molhamento das partículas de SiC adotando 5% de PP-*g*-AM, dessa forma foi proposta a utilização de percentuais maiores que 5%. Nesse caso, os percentuais selecionados para desenvolvimento desse trabalho foram respectivamente 3, 9 e 15% de SiC e 10, 20 e 30% em peso de PP-*g*-AM.

Amostra	PP H301 (%p)	PP-g-AM (%p)	SiC (%p)
PP	100	0	0
PP/SiC 400 mesh 3% AM 0%	97	0	3
PP/SiC 400 mesh 9% AM 0%	91	0	9
PP/SiC 400 mesh 15% AM 0%	85	0	15
PP/SiC 400 mesh 3% AM 10%	87	10	3
PP/SiC 400 mesh 9% AM 10%	81	10	9
PP/SiC 400 mesh 15% AM 10%	75	10	15
PP/SiC 400 mesh 3% AM 20%	77	20	3
PP/SiC 400 mesh 9% AM 20%	71	20	9
PP/SiC 400 mesh 15% AM 20%	65	20	15
PP/SiC 400 mesh 3% AM 30%	67	30	3
PP/SiC 400 mesh 9% AM 30%	61	30	9
PP/SiC 400 mesh 15% AM 30%	55	30	15

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras com SiC de 400 mesh

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

Para a produção do compósito, inicialmente foi feita a moagem dos *pellets* do polipropileno H301 e da resina de PP-*g*-AM em um moinho de facas tipo Wiley, modelo TE-680 da Tecnal, do Laboratório de Minérios da PUC-Minas. A moagem dos *pellets* foi realizada com o objetivo de facilitar a mistura dos materiais, pois a granulometria obtida para o PP puro e grafitizado utilizando uma peneira de 10 mesh no bocal.

Em seguida, foram preparadas as misturas com os devidos percentuais em peso de PP, PP-*g*-AM e SiC para iniciar-se o processo de extrusão. Para mensurar os percentuais em peso de cada composto foi utilizada uma balança de precisão com sensibilidade de 0,001g e carga máxima de 620g, da fabricante Shimadzu modelo UX620H. Foram preparados lotes de 220 g

de cada compósito, que neste caso variavam o percentual em peso de SiC e PP-g-AM e também a granulometria de SiC. Em média, um ciclo de injeção com o molde de tração produz 2 corpos de prova que pesam 22 g e com o molde de impacto são produzidos 2 corpos de prova que pesam em torno de 12 g. Dessa forma, puderam ser obtidos pelo menos 4 injeções de cada compósito nos moldes de tração e impacto, considerando as perdas de material nos processos de extrusão e de moagem dos extrudados.

### 3.2 Construção de extrusora de bancada

A construção de uma extrusora de bancada durante este projeto foi de extrema relevância para sua realização, visto que através dela foi feita a mistura e homogeneização de todos os compósitos de PP/SiC com e sem a adição de agente compatibilizante. A extrusora projetada foi construída utilizando uma monorosca, duas zonas de aquecimento no barril e em sua saída uma matriz constituída de aço inox 304, com furo de 8mm de diâmetro. A rosca foi usinada em aço inoxidável 304 com diâmetro de ½" possuindo uma folga de 0,4 mm entre a mesma e o tubo de aço inox 304 utilizado como cilindro da extrusora.

O acionamento da extrusora foi realizado com um conjunto motorredutor, composto por um motor trifásico AC, do fabricante WEG, com potência e rotação nominal de respectivamente 0,5 cv e 1800 rpm e um redutor por sem-fim/coroa, com redução de 1:81. O controle da rotação da rosca foi feito considerando a redução do redutor e também foi implementado um painel elétrico composto por um inversor de frequência WEG de 0,5 cv, para controle da rotação do motor. As zonas de aquecimento foram realizadas por meio de resistências elétricas com temperatura máxima de 400°C, posicionadas ao redor do cilindro.

O controle da temperatura foi executado por meio de um painel constituído por controladores e relés térmicos, bem como termopares do tipo J próximos às resistências elétricas, que informavam na tela dos controladores a temperatura no cilindro. A alimentação da extrusora com os compósitos foi feita por meio de um funil de alumínio fabricado por estampagem incremental. A Figura 17 abaixo mostra a extrusora finalizada.



#### 3.3 Processamento dos compósitos

Os parâmetros de extrusão adotados foram uma rotação de 1620 rpm no motor, configurado pelo inversor de frequência, e pela redução de 81 vezes a rotação da rosca foi de 20 rpm e foi inserido 200 °C de temperatura nos controladores térmicos para ambas as zonas de aquecimento. Os compósitos foram passados uma vez pela extrusora para cada fração de SiC e de PP-*g*-AM. Todavia, vale destacar que no processo subsequente de injeção também ocorre novamente a plastificação e mistura dos compósitos.

Após extrudados, os compósitos foram novamente processados no moinho de facas para fracionamento dos filamentos obtidos, então permitindo a alimentação da injetora na etapa subsequente com os compósitos moídos. Nesta etapa, foi utilizada uma injetora modelo SA600 da HAITIAN *Plastics Machinery* do Laboratório de Conformação da PUC-Minas, campus Coração Eucarístico. O material foi injetado utilizando moldes para corpos de prova de tração (Norma ASTM D638) e de impacto (Norma ASTM D256). Os parâmetros de injeção foram alterados dos compósitos sem agente compatibilizante para os que incorporaram a resina adesiva na composição. Como visto na Tabela 3, o PP H301 possui 10 (g/10min) de índice de fluidez, ao passo que a resina utilizada como agente compatibilizante possui 1,8 (g/10min) de índice de fluidez (Tabela 4). Dessa forma, os compósitos que adicionaram a resina de PP-g-AM apresentaram um aumento significativo da sua viscosidade, necessitando de pressões e fluxos

de injeção superiores aos que foram adotados para os compósitos sem teor dessa resina em sua composição, vide apêndice A.

As Figura 18 e 19 mostram respectivamente os corpos de prova de tração e impacto para todas as frações de PP/SiC.



Figura 18 - Corpos de prova de tração ASTM D638

Fonte: O próprio autor.

Figura 19 - Corpos de prova de impacto ASTM D256



Fonte: O próprio autor.

# 3.3 Caracterização dos compósitos

A caracterização dos compósitos de PP/SiC foi dividida em três etapas. Em um primeiro momento foram feitas as análises térmicas dos compósitos após a extrusão, de modo que fossem obtidas propriedades como as temperaturas de fusão e de início de degradação. Dessa forma, os resultados obtidos das análises térmicas foram utilizados como os limites inferior e superior para as temperaturas adotadas no processo de injeção de modo que os valores de temperatura adotados no processo proporcionassem a fusão dos compósitos sem que fosse iniciada a degradação térmica dos mesmos.

Na etapa seguinte, foram realizados os ensaios mecânicos dos compósitos e por fim foi

feita a caracterização morfológica dos compósitos, a fim de verificar se no processo de extrusão e de injeção houve uma boa dispersão das partículas de carbeto de silício, além de se verificar a morfologia das superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados e se houve adesão do SiC na matriz de PP com e sem adição do PP-g-AM.

## 3.3.1 Análises Térmicas

A caracterização térmica dos compósitos foi realizada através de análises termogravimétricas (TGA) juntamente com a análise térmica diferencial (DTA) no laboratório de Físico Química da PUC Minas, campus Coração Eucarístico. O analisador utilizado para realização das TGA's e DTA's é da fabricante Shimadzu modelo DTG-60H.

As análises de TGA foram feitas utilizando-se um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, com uma temperatura inicial de 25°C e uma razão de aquecimento de 15°C/min até à temperatura de 400°C. A temperatura final de ensaio foi determinada em função do número de amostras e também pelo fato de nas análises preliminares ter sido constatado que o início de decomposição das amostras ocorria em faixas de temperaturas bem inferiores que 400°C. As massas de amostragem inseridas no cadinho do equipamento variaram entre 2 e 4 mg. O fluxo de nitrogênio adotado é o comumente utilizado na literatura, como no trabalho de Margoto e Paiva (2016). Inicialmente foi adotada uma razão de aquecimento de 10°C/min, seguindo o mesmo valor que Colonetti *et al.* (2017). Contudo, com esta razão não foram constatados de maneira clara os picos referentes às temperaturas de fusão e início de degradação. Sendo assim, a temperatura final de ensaio, bem como a rampa de aquecimento utilizada neste intervalo de temperatura e a razão de aquecimento destacasse os picos obtidos nas análises DTA, evidenciando os eventos térmicos.

Segundo Wagner (2017), a temperatura de transição vítrea do polipropileno isotático é aproximadamente -16°C. Desta forma, a transição vítrea, caracterizada como uma mudança de linha de base da curva do ensaio, não pode ser verificada, pois o evento ocorre fora da faixa de temperatura adotada nas análises. Sendo assim, puderam ser identificados somente eventos como a temperatura de fusão e de início de degradação, evidenciados respectivamente por picos endotérmico e exotérmicos nas curvas DTA.

Para obtenção e tratamento dos dados das análises térmicas foi utilizado o software universal TA-60WS disponibilizado pela Shimadzu. Através deste software pode ser feita a construção das curvas ou obtenção dos dados de TGA, DTA, DSC e também do equipamento de análise termomecânica.

### 3.3.2 Ensaios Mecânicos

Os testes de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da PUC-Minas. A máquina utilizada para o ensaio de tração foi o modelo 23-5D da EMIC com capacidade máxima de carga de 5kN. A norma utilizada para o ensaio foi a ASTM D638, desta forma a velocidade adotada no teste foi de 50mm/min.

Os ensaios de impacto IZOD foram realizados em uma máquina INSTRON, modelo CEAST 9050, localizada no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCOM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A norma utilizada para o ensaio foi a ASTM D256-02.

Foram utilizados pelo menos 5 corpos de prova para cada uma das frações dos compósitos, sendo que em ensaios mais rápidos de impacto foram realizados um número maior de ensaios. A partir dos resultados obtidos foram calculados a média e o desvio padrão para cada amostra.

## 3.3.3 Morfologia

Para a realização do estudo morfológico dos compósitos foram feitas análises de microscopias utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, fabricante JEOL modelo JSM-IT300, do laboratório de Microscopia Avançada da PUC Minas, campus Coração Eucarístico. As amostras foram preparadas utilizando previamente uma limpeza com ar na superfície a ser analisada e posteriormente foi realizada a metalização da superfície das amostras com ouro, de forma a torná-las condutoras.

Os parâmetros de análises utilizados foram distâncias de trabalho de 12-17 mm e tensões de 17-25 keV. As ampliações adotadas para realização das imagens e análise da morfologia foram diversas, visto que foram utilizados diferentes tamanhos de partículas de carbeto de silício. Neste sentido, menores ampliações foram selecionadas, de modo que inicialmente fosse analisada de forma mais abrangente a superfície da amostra, possibilitando que a análise de EDS varresse a maior área possível da seção transversal, assim podendo ser verificada a dispersão ou possíveis aglomerações das partículas de SiC na matriz de PP e posteriormente imagens com maiores ampliações foram realizadas para verificar a adesão das partículas na matriz polimérica.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados os resultados do trabalho, bem como a análise e discussão dos mesmos. Os resultados estão expressos por meio de gráficos e tabelas, de forma que a discussão seja apresentada de forma simples e concisa.

# 4.1 Análises Térmicas

A fim de se identificar o efeito da incorporação do carbeto de silício nas propriedades térmicas dos compósitos, análises térmicas foram feitas para verificar possíveis alterações nas temperaturas de fusão cristalina (Tf) e de início de degradação na matriz de PP, além de também avaliar sua influência na degradação térmica.

Para visualizar as possíveis alterações das temperaturas de fusão e degradação, foram construídas as curvas DTA e TGA para o PP puro e a partir de suas análises foram extraídos os resultados.

Na Figura 20 é mostrada a curva TGA e DTA do PP puro, evidenciando a perda de massa e também picos endotérmicos e exotérmicos característicos de eventos de fusão cristalina e de início de degradação do polímero.



Através da curva TGA mostrada na Figura 20 pode-se notar que até 400°C não houve a completa decomposição do polímero puro, restando ainda aproximadamente 30% da sua massa inicial. Além disso, analisando a curva DTA do PP, pode ser identificada a temperatura de fusão (Tf) do material, representada pelo pico endotérmico, que foi próxima a 150°C e o fenômeno de início de decomposição, indicado pelo pico exotérmico, que é mostrado em temperaturas próximas a 300°C. Além da verificação do pico exotérmico, o início da degradação do material também pode ser constatado pelo começo da perda de massa, representada pelo decaimento da curva TGA, do polímero que também se inicia próximo a 300°C. Esse valor está próximo ao encontrado no trabalho de Oliveira *et al.* (2017a), que verificaram o início da degradação do PP puro a partir de aproximadamente 310°C. A temperatura de fusão e de degradação do PP puro pode ser alterada por vários fatores como processamento, taticidade e peso molecular. Logo, os valores encontrados na literatura para a temperatura de fusão comumente variam entre 145 e 180°C (KAYA *et al.*, 2018; LI *et al.* 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2017a; WAGNER, 2017; YUAN *et al.*, 2018).

A partir dos valores encontrados para as temperaturas de fusão e de início de decomposição do polipropileno virgem, puderam ser estabelecidas as temperaturas de injeção e extrusão que estivessem entre os valores encontrados para as transições térmicas, de forma que o material fosse processado na forma fundida e não tivesse se iniciado o seu processo de degradação térmica, que causaria perda significativa das propriedades mecânicas pelo rompimento das ligações químicas nas cadeias poliméricas.

O mesmo método de análise utilizado para determinação das temperaturas de fusão e de início de decomposição foi adotado para interpretação dos resultados das análises térmicas dos compósitos de PP/SiC. A distribuição dos resultados foi dividida em três etapas, sendo a primeira uma análise dos compósitos com a mesma granulometria e percentuais diferentes, de forma que fosse avaliada a influência somente do percentual de SiC. Em seguida foi avaliada a influência do teor de PP-g-AM no comportamento térmico dos compósitos, e por fim, foi feita uma análise comparativa entre os compósitos com granulometrias diferentes, mas com o mesmo percentual de SiC e PP-g-AM. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos das análises térmicas diferenciais (DTA) para os compósitos de PP/SiC com e sem a incorporação do PP grafitizado com anidrido maleico.

Amostra	T <sub>fusão</sub> (°C)	Ti <sub>degradação</sub> (°C)
PP	150,79	286,58
PP/SiC 400# 3% AM 0%	167,07	283,34
PP/SiC 400# 9% AM 0%	172,64	302,2
PP/SiC 400# 15% AM 0%	167,15	284,17
PP/SiC 400# 3% AM 10%	169,44	298,53
PP/SiC 400# 9% AM 10%	168,32	299,99
PP/SiC 400# 15% AM 10%	166,61	289,14
PP/SiC 400# 3% AM 20%	170,55	306,20
PP/SiC 400# 9% AM 20%	170,88	316,51
PP/SiC 400# 15% AM 20%	168,72	324,01
PP/SiC 400# 3% AM 30%	170,70	289,63
PP/SiC 400# 9% AM 30%	171,24	328,24
PP/SiC 400# 15% AM 30%	171,05	322,75
PP/SiC 1200# 3% AM 0%	170,49	320,07
PP/SiC 1200# 9% AM 0%	169,94	283,15
PP/SiC 1200#15% AM 0%	168,02	307,74
PP/SiC 1200# 3% AM 10%	170,23	318,60
PP/SiC 1200# 9% AM 10%	170,08	313,69
PP/SiC 1200# 15% AM 10%	168,82	318,68
PP/SiC 1200# 3% AM 20%	169,38	305,64
PP/SiC 1200# 9% AM 20%	169,40	316,97
PP/SiC 1200# 15% AM 20%	169,88	312,02
PP/SiC 1200# 3% AM 30%	172,02	327,52
PP/SiC 1200# 9% AM 30%	169,55	334,54
PP/SiC 1200# 15% AM 30%	169,95	322,54

Tabela 6 – Propriedades térmicas dos compósitos de PP/SiC

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da Tabela 6, pode ser visto que para todas as frações de partículas na matriz obteve-se um aumento da Tf em comparação à encontrada para o polipropileno. Para os compósitos, a Tf variou entre 167°C e 173°C aproximadamente, sendo que a partir da análise dos resultados de Tf não pode ser estabelecida uma variação gradual e coerente desta temperatura em função do percentual de SiC. Contudo, analisando-se as temperaturas de início de degradação, pode-se dizer que há uma tendência para maior parte dos compósitos terem um aumento dos valores dessas temperaturas de 3 para 9% de SiC e posteriormente esses valores reduzirem para 15%. Dessa maneira, pode-se dizer que com 9% de SiC se tem o percentual ótimo em termos de aumento de estabilidade térmica da matriz de polipropileno com a incorporação de SiC.

Além disso, em relação ao percentual de PP-g-AM pode ser notado que a medida que seu teor foi incrementado na mistura, para o mesmo percentual de SiC, foi verificado tanto um

aumento na temperatura de fusão como na de início de degradação. Provavelmente, isso se deve ao fato de que o aumento do teor anidrido maleico proporcionou uma maior interação do carbeto de silício com a matriz de PP, então aumentando a estabilidade térmica dos compósitos.

Acerca da influência da granulometria, pode-se dizer que a redução no tamanho das partículas influenciou ligeiramente nas temperaturas de fusão e de início de degradação, sendo notada uma tendência a se ter maior estabilidade térmica com os compósitos de 1200 mesh. Possivelmente, isso se deve ao fato de ter sido alcançada uma melhor dispersão dos compósitos de 1200 mesh do que os de 400 mesh, devido ao tamanho das partículas. Acredita-se que para um mesmo percentual em peso que os compósitos de 400 mesh, os com 1200 mesh alcancem uma dispersão melhor, o que acarreta em uma estrutura mais uniforme e mais estável termicamente.

Em suma, pode-se dizer que a presença do SiC proporcionou considerável aumento da temperatura de fusão dos compósitos em relação à matriz polimérica, em torno de 16°C, e também proporcionou um atraso do processo de degradação térmica, haja vista, que em geral os compósitos apresentaram temperaturas de início de degradação 20°C acima da apresentada pelo polímero puro. Além disso, em geral o aumento do percentual de anidrido maleico influenciou principalmente no atraso do processo de decomposição dos compósitos. Isso pode ser evidenciado analisando os dados da Tabela 6, com mesmo percentual e tamanho de partículas, porém com teores diferentes de anidrido maleico. Como exemplo, os compósitos de PP/SiC com 9% de SiC e 0% AM com 400 e 1200 mesh quando comparados aos mesmos percentuais de SiC, porém com 30% de AM mostraram um aumento de 26 e 51°C para os compósitos de 400 e 1200 mesh, respectivamente.

Além das temperaturas das transições térmicas obtidas pelas curvas DTA's, foram construídas curvas contendo os dados das TGA's dos compósitos para avaliar como o processo de decomposição é influenciado pelo percentual de partículas, pela granulometria e pelo percentual de anidrido maleico.

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas TGA para o PP puro e os compósitos de PP/SiC 400 mesh e PP/SiC 1200 mesh com 30% de PP-*g*-AM, respectivamente. Optou-se por exibir somente as curvas TGA com 30% de PP-*g*-AM, pois como visto na Tabela 6, com esse percentual de PP grafitizado com anidrido maleico foram obtidos os maiores valores para as temperaturas de fusão e de início de degradação.



Figura 21 – Curvas DTA para os compósitos de PP/SiC de 400 mesh com 30% de PP-g-AM

A partir da análise da Figura 21, pode-se notar que até 400°C não houve a completa decomposição do PP puro, restando ainda aproximadamente 30% da sua massa inicial. Além disso, como esperado houve uma redução na perda de massa devido ao processo de degradação térmica dos compósitos em geral, visto que esse processo foi retardado pelo aumento da estabilidade térmica dos mesmos. Entretanto, pode ser observado que apesar de a temperatura de início de decomposição do compósito com 3% de SiC ser bem próxima à do PP puro, a taxa com que o processo ocorreu no compósito foi superior à da matriz pura. Segundo Oliveira *et al.* (2017b), isso pode ocorrer quando a mistura está saturada em relação ao percentual de anidrido maleico. Nesse caso, os 30% de PP-*g*-AM podem ter melhorado a adesão das partículas de SiC, porém eventualmente podem ter restado vários monômeros de AM não reagidos com 3% de SiC, visto que a estabilidade térmica desse composto químico não reagido é bem inferior à do PP puro. Por outro lado, pode ser notado que mesmo apresentando uma temperatura de início de degradação térmica superior, o compósito com 9% de SiC apresentou uma taxa de degradação maior do que do compósito com 15% de SiC. Isso pode ser associado ao percentual

de SiC, que aumentou de 9% para 15%, dessa forma os monômeros de anidrido maleico que possivelmente não reagiram quando havia somente 9% de SiC, neste caso podem ter sido reduzidos pois havia mais partículas de SiC para que fossem feitas ligações. Dito isso, possivelmente o percentual de anidrido maleico não reagido pode ter sido reduzido consideravelmente para o compósito com 15% de SiC em relação ao com 9%.



Figura 22 - Curvas TGA PP/SiC 1200 mesh com 30% de PP-g-AM

Analisando a Figura 22, para os compósitos PP/SiC 1200 mesh foi constatada uma grande redução na perda da massa das amostras para os diferentes percentuais de SiC. Essa redução pode ser atribuída a uma melhor interação das partículas de 1200 mesh com a matriz de PP como destacado anteriormente. Além disso, a medida que foi aumentado o percentual de SiC na matriz foi verificada uma tendência à minimizar-se a perda de massa devido à degradação térmica, assim como visto nos compósitos com 400 mesh. Efeito similar também foi verificado no trabalho de Kaya et al. (2018), onde foi identificado que o aumento do percentual de bagaço de oliva a perda de massa também provocou uma redução na perda de massa. Segundo Kaya et al. (2018), esse efeito pode ser atribuído a um aumento da estabilidade térmica dos compósitos de PP com o pó de azeitona, devido ao bagaço de azeitona possuir maior resistência à decomposição do que o PP. Nesse caso, o mesmo pode ser afirmado a respeito do carbeto de silício, que possui temperatura de fusão muito superior à da matriz de PP, provocando assim um aumento da estabilidade térmica dos compósitos.

A Figura 23 mostra as curvas TGA's para os compósitos de PP/SiC 400 mesh com 9% de SiC com e sem a adição do agente compatibilizante.



Figura 23 - Curvas TGA para os compósitos de PP/SiC com 400 mesh e 9% de SiC

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da análise da Figura 23, pode-se notar que a taxa de decomposição dos compósitos aumentou com a adição do anidrido maleico nos compósitos. Nos compósitos com 10 e 20% de PP-g-AM, por exemplo, apesar de ter sido apresentada uma redução na perda de massa em relação ao PP puro, em comparação ao compósito com 0% de PP-g-AM na mistura o processo de decomposição foi acelerado. Portanto, a adição de anidrido maleico na composição dos compósitos pode ter reduzido a estabilidade térmica que havia sido aumentada somente com a adição do carbeto de silício. Além disso, ainda utilizando o compósito com 20% de PP-g-AM como exemplo, outro fator pode ter sido determinante para que o mesmo não apresentasse uma estabilidade térmica superior à do compósito sem a presença do anidrido maleico. Neste caso, é possível que os 20% de PP-g-AM não tenham reagido completamente com os 9% de SiC, dessa forma restaram monômeros de anidrido maleico que não se interagiram com o carbeto de silício facilitando ainda mais sua decomposição. Para que isso fosse evidenciado, seria necessária a realização de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), porém o fato dos compósitos serem opacos devido à coloração do carbeto de silício dificulta bastante a realização desse tipo de ensaio, que necessita de filmes

finos e translúcidos para uma análise precisa. Já para os compósitos com 30% de PP-g-AM, foi verificada que a taxa de degradação foi inferior do que as demais.

A Figura 24 mostra um gráfico comparativo entre as curvas DTA's dos compósitos com 9% de SiC com 1200 mesh e o polímero puro. Em contraste com a Figura 23, pode ser notado na Figura 24 que todos compósitos com 1200 mesh apresentaram uma redução na perda de massa em comparação ao polímero puro.



Figura 24 - Curvas TGA para os compósitos de PP/SiC com 1200 mesh e 9% de SiC

Todavia, novamente foi constatado que para 10% de PP-g-AM há uma redução na estabilidade térmica do compósito em comparação ao que não continha agente compatibilizante. Entretanto, apesar de se ter apresentado uma temperatura de início de decomposição superior à do compósito de 1200 mesh com 15% de SiC, novamente o decaimento da curva de 9% de SiC foi mais acentuada. Dessa forma, pode-se dizer que o aumento do percentual de SiC tendeu a diminuir a taxa de decomposição dos compósitos, como mostrado na Figura 22, por outro lado o aumento do teor de agente compatibilizante em geral aumentou a taxa de degradação dos compósitos quando comparados aos que não possuíam esse agente em sua composição. De qualquer forma, para a maioria dos compósitos, com e sem agente compatibilizante foi verificado um aumento na estabilidade térmica em comparação à matriz de PP puro.

A Figura 25 mostra as curvas TGA para outra fração em peso de SiC, nas diferentes granulometrias, incorporado na matriz polimérica.



A partir da análise da Figura 25, pode-se notar que apesar de possuir temperaturas de início de degradação muito próximas, como mostrado na Tabela 6, os compósitos com partículas de 1200 mesh apresentaram uma maior redução no percentual de massa degradada, sendo superior ao compósito de 400 mesh, em torno de 10% de massa não degradada até 400°C. A esse efeito, pode-se atribuir a interação das partículas de 1200 mesh que possivelmente foram melhores com a matriz de PP do que as de 400 mesh. Além disso, devido ao seu tamanho, as partículas de 1200 mesh podem ter se dispersado de maneira mais homogênea do que as partículas de 400 mesh, aumentando a estabilidade térmica do compósito como um todo, ao passo que os compósitos de 400 mesh podem ter se aglomerado em determinadas áreas que facilitaram a decomposição do PP puro em pontos isolados.

Finalmente, acerca da análise dos resultados pensando em termos de processamento, pode-se dizer que os compósitos demandariam maiores temperaturas para serem processados, visto que em geral foi verificado um aumento de 16°C na temperatura de fusão dos compósitos em comparação ao PP puro. Por outro lado, o processo de degradação térmica durante o processamento seria reduzido em comparação ao PP puro para maiores valores de temperatura, devido ao aumento da estabilidade térmica dos compósitos de PP/SiC.

# 4.2 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio dos ensaios de tração e impacto. Nos ensaios de tração, o objetivo foi verificar a deformação suportado até a fratura, a resistência à tração no escoamento e o módulo de elasticidade, ao passo que nos ensaios de impacto foram avaliados os valores de energia absorvida pelos compósitos.

# 4.2.1 Ensaio de tração

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos de deformação na ruptura para os compósitos de PP/SiC, com e sem a adição de PP grafitizado com anidrido maleico.

Amostra	Deformação na ruptura (-)
PP	$11,\!64 \pm 0,\!07$
PP/SiC 400 mesh 3% AM 0%	$0,32\pm0,06$
PP/SiC 400 mesh 9% AM 0%	$0,36 \pm 0,04$
PP/SiC 400 mesh 15% AM 0%	$0,42\pm0,03$
PP/SiC 400 mesh 3% AM 10%	$2,04 \pm 0,46$
PP/SiC 400 mesh 9% AM 10%	$0,26\pm0,01$
PP/SiC 400 mesh 15% AM 10%	$0,31 \pm 0,09$
PP/SiC 400 mesh 3% AM 20%	$2,72\pm1,09$
PP/SiC 400 mesh 9% AM 20%	$0,\!47\pm0,\!06$
PP/SiC 400 mesh 15% AM 20%	$0,\!39\pm0,\!02$
PP/SiC 400 mesh 3% AM 30%	$8,\!11\pm0,\!01$
PP/SiC 400 mesh 9% AM 30%	$5,38 \pm 0,93$
PP/SiC 400 mesh 15% AM 30%	$0,\!64 \pm 0,\!16$
PP/SiC 1200 mesh 3% AM 0%	$2,82 \pm 0,01$
PP/SiC 1200 mesh 9% AM 0%	$2,95 \pm 0,86$
PP/SiC 1200 mesh 15% AM 0%	$0,\!49 \pm 0,\!14$
PP/SiC 1200 mesh 3% AM 10%	$6,64 \pm 2,17$
PP/SiC 1200 mesh 9% AM 10%	$1,52 \pm 0,36$
PP/SiC 1200 mesh 15% AM 10%	$1,34 \pm 0,43$
PP/SiC 1200 mesh 3% AM 20%	$3,14 \pm 0,32$
PP/SiC 1200 mesh 9% AM 20%	$3,59 \pm 1,01$
PP/SiC 1200 mesh 15% AM 20%	$0,79\pm0,46$
PP/SiC 1200 mesh 3% AM 30%	$4,15 \pm 1,40$
PP/SiC 1200 mesh 9% AM 30%	$8,97 \pm 0,83$
PP/SiC 1200 mesh 15% AM 30%	$2,32 \pm 0,41$

Tabela 7 – Deformação na fratura à tração dos compósitos de PP/SiC

Fonte: Elaborado pelo autor.

\_\_\_\_

A partir da análise da Tabela 7, inicialmente se nota uma redução considerável da ductilidade dos compósitos sem adição de agente compatibilizante em comparação ao PP puro. Assim como verificado por Taşdemir e Gülsoy (2008), o percentual de alongamento foi reduzido para valores próximos de 40% nos compósitos sem ação de agente compatibilizante. Entretanto, nota-se claramente que a adição de PP grafitizado com anidrido maleico melhorou significativamente a ductilidade dos compósitos, especialmente os com 3% de SiC. Comparando os compósitos de PP/SiC com 400 mesh e 3% de SiC sem e com 30% de PP-*g*-AM, por exemplo, foi verificado um incrível aumento de 2434% na deformação na ruptura em relação ao compósito sem PP-*g*-AM para com o corpo de prova com 30%. Em relação ao compósito com partículas de 1200 mesh essa variação foi menor, porém ainda se alcançou um aumento de 135% na ductilidade do compósito com 10% de compatibilizante em relação ao sem PP-*g*-AM.

Além disso, pode ser observado que para ambas as granulometrias, à medida que o percentual de SiC foi incrementado a deformação na ruptura tendeu a diminuir, o que já era esperado devido à característica frágil do carbeto de silício. Nos compósitos de PP/SiC de 400 mesh com 30% de PP-g-AM, por exemplo, foi constatada uma redução na deformação até a ruptura de 92% do compósito com 3% para o com 15% de SiC. Ainda avaliando o compósito com SiC de 400 mesh, porém com 20% de compatibilizante, pode ser observado uma redução de 86% na deformação dos corpos de prova de 3 para 15% de SiC. Logo, ainda pode-se dizer que a medida que o percentual de PP-g-AM aumentou, a discrepância na deformação suportada até a ruptura entre os compósitos com o mesmo percentual de compatibilizante tendeu a aumentar, no caso dos compósitos de PP/SiC de 400 mesh, a diferença entre compósitos com 3 para 15% de SiC, de 20 para 30% de PP-g-AM aumentou 6%.

Em relação à influência da granulometria é evidente que os compósitos de PP/SiC com 1200 mesh apresentaram uma maior deformação na ruptura do que os compósitos com partículas de 400 mesh. Conforme Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), isso pode ser atribuído ao fato de que as partículas dificultam o desenrolamento das cadeias poliméricas durante a deformação, desse modo as cadeias são estiradas precocemente provocando a fratura dos corpos de prova. Logo, com partículas maiores a tendência é que essa restrição da movimentação das cadeias seja maior, dessa forma os menores valores encontrados de deformação para compósitos com SiC de 400 mesh em comparação aos de 1200 mesh poderiam ser justificados.

Finalmente, comparando os valores de deformação na ruptura dos compósitos de PP/SiC com 400 mesh deste trabalho com os de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013)

adotando a mesma granulometria e percentual de SiC, pode-se dizer que os percentuais de PP*g*-AM adotados foram mais efetivos na compatibilização dos compósitos, visto que com 15% de SiC, o melhor resultado encontrado por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) foi de 10% na ruptura, ao passo que neste trabalho com o mesmo percentual de SiC obteve-se 64% de alongamento na ruptura com 30% de PP-*g*-AM. Além disso, comparando o melhor resultado obtido por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) de deformação na ruptura com 15% de SiC e 10% de PP-*g*-AM, com o encontrado nesse trabalho para a mesma granulometria de SiC, porém com 3% de SiC e 30% de PP-*g*-AM pode ser notado um aumento de 8010% na ductilidade.

A Figura 26 mostra as curvas de tração dos 2 compósitos com melhores resultados de deformação na ruptura para cada granulometria de partículas de SiC em comparação ao PP puro, já destacados na Tabela 7.



Figura 26 - Curvas de tração dos compósitos com maior ductilidade

Analisando a Figura 26, pode-se notar claramente que nenhum dos compósitos chegou próximo à deformação na ruptura apresentada pelo polipropileno puro. Sendo que, o melhor resultado obtido foi para o compósito de PP/SiC foi com 9% de SiC e 30% de PP-*g*-AM com partículas de 1200 mesh, que ainda assim apresentou uma deformação na ruptura 30% menor

do que a expressada pela matriz de PP pura. Contudo, como destacado na parte inicial do gráfico, todos esses compósitos apresentaram maior tensão de escoamento do que o polímero puro.

As Figuras 27 e 28 mostram os resultados de resistência à tração no escoamento e do módulo de elasticidade dos compósitos de PP/SiC 400 mesh com e sem a presença do agente compatibilizante.



Figura 27 – Tensão de escoamento para os compósitos de PP/SiC com partículas de 400 mesh

A partir da análise da Figura 27, pode ser verificado que a tensão de escoamento apresentada pelos compósitos foi superior à do PP puro em média 3 MPa. Contudo, considerando as barras de erro e os valores médios de tensão de escoamento para os compósitos de 400 mesh, não puderam ser constatadas significativas mudanças nesses valores em função do percentual de SiC ou mesmo de PP-g-AM. Em relação ao percentual de SiC, o mesmo efeito foi constatado no trabalho de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), pois apesar de superiores, os valores da tensão de escoamento não foram discrepantes em relação ao teor de SiC. Por outro lado, em seu trabalho foi verificada uma redução em torno de 7 a 8 MPa para os compósitos com 1% de PP-g-AM em comparação ao sem adição de PP-g-AM e 2 MPa em comparação ao PP puro, fato que não ocorreu nesse trabalho pois nenhum compósito apresentou
tensão de escoamento menor que o PP puro, independente do percentual de compatibilizante. Todavia, analisando as amostras com 15% de SiC com 400 mesh e 10% PP-*g*-AM e confrontando-as com os resultados obtidos por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) para esses mesmos percentuais, pode-se dizer que os resultados foram bastante similares, girando em torno de 29 MPa.





Analisando a Figura 28, pode-se dizer que a adição do SiC sem compatibilizante na matriz de PP aumentou significativamente a rigidez da matriz, visto que os resultados do módulo de elasticidade para esses compósitos foram superiores aos encontrados para o PP puro. Como exemplo, avaliando o resultado do módulo de elasticidade do compósito com 15% de SiC e 0% de compatibilizante foi verificado um aumento de 36% em relação ao polímero puro. Além disso, pode-se dizer que nos compósitos sem adição de compatibilizante o percentual de SiC não foi determinante para uma melhor ou pior rigidez dos compósitos. Por outro lado, pode ser observado que a adição do anidrido maleico reduziu consideravelmente a rigidez dos compósitos com 3% de SiC e 10% de PP-g-AM, porém com o seu aumento percentual o módulo de elasticidade tendeu a aumentar novamente, alcançando 6% nos compósitos com 30% de compatibilizante e 15% de SiC em comparação ao PP puro.

Ao contrário do que foi observado na Figura 27, na Figura 28 pode ser verificada uma

tendência a aumentar o módulo de elasticidade com o aumento do teor de PP grafitizado. Essa tendência também foi verificada por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013). Em seu estudo, tanto para os resultados de tensão de escoamento como de módulo de elasticidade, o aumento do teor de anidrido maleico na composição impactou de forma positiva nessas propriedades. Contudo, em seu trabalho o percentual de SiC adotado foi fixado em 15% e então o percentual de anidrido maleico foi alterado. Por outro lado, no presente trabalho se tem a variação do percentual de SiC e também do percentual de PP-g-AM, dessa forma é provável que não seja viável estabelecer uma tendência para todos os compósitos em relação ao percentual de agente compatibilizante, pois o percentual ótimo de AM para uma fração de SiC pode não ser o mesmo para outra.

As Figuras 29 e 30 mostram os resultados de tensão de escoamento e módulo de elasticidade dos compósitos com partículas de 1200 mesh.



Figura 29 – Tensão de escoamento para os compósitos com de SiC com 1200 mesh

A partir da análise da Figura 29, pode-se verificar que houve uma mudança na tendência do comportamento mecânico em função do percentual de PP-*g*-AM. Enquanto os compósitos com partículas de 400 mesh apresentaram resultados similares independente do percentual de PP-*g*-AM, nos compósitos de 1200 mesh pode ser notada uma melhor resposta para os compósitos sem adição de agente compatibilizante. No compósito com 9% de SiC e 0% de PP-

*g*-AM mostrado na Figura 29, por exemplo, foi verificado um aumento de 29% na tensão de escoamento em comparação ao polímero puro, ao passo que no compósito com o mesmo percentual de SiC porém com 30% de PP-*g*-AM foi constatado um aumento de 5% somente. Dessa forma, ´pode-se dizer que o aumento desse percentual provocou um decréscimo em torno de 25% na tensão de escoamento dos compósitos sem agente compatibilizante para os com 30% de PP-*g*-AM. Isso possivelmente se deve ao fato de que a tensão de escoamento do polipropileno grafitizado com anidrido maleico é inferior até mesmo do que à do PP puro, dessa forma a medida que seu percentual é incrementado na mistura dos compósitos, existe uma tendência à redução da tensão de escoamento.



Figura 30 – Módulo de elasticidade para os compósitos de 1200 mesh.

Analisando a Figura 30, assim como constatado na Figura 29 pode ser notada uma melhor resposta aos esforços de tração para as amostras com 9% de SiC. Novamente, a partir da análise da Figura 30 foi constatado que as amostras sem a adição de agente compatibilizante também demonstraram resultados superiores às com a adição do anidrido maleico. Dessa forma, dentre as amostras exibidas na Figura 30, a com 9% de SiC e 0% de PP-*g*-AM foi a que apresentou maior módulo de elasticidade, sendo 28% superior ao encontrado para o polipropileno puro. Além disso, foi verificado que para as amostras com 10% de PP-*g*-AM foi constatado um maior módulo de elasticidade para 3% de SiC, ao passo que para 20% de PP-*g*-

AM foram notados melhores resultados que os outros percentuais de AM para as amostras com 9 e 15% de SiC. Essa mudança no percentual ótimo de PP-g-AM para cada percentual de SiC certamente está relacionada ao fato de que para baixos percentuais de SiC, valores superiores a 10% de PP-g-AM resultam em monômeros não reagidos de anidrido maleico, ao passo que para 9 e 15% de SiC somente 10% de PP-g-AM não é o suficiente para estabelecer ligações entre todas as partículas de SiC e a matriz de PP.

Finalmente, analisando os resultados obtidos dos ensaios de tração dos compósitos em cada percentual de SiC e PP-g-AM e comparando-os em função da granulometria pode-se dizer que os compósitos com partículas menores apresentaram melhor desempenho mecânico que os com 400 mesh. De maneira geral, a resistência à tração apresentou um aumento de no mínimo 3 MPa para todas as amostras quando comparadas ao PP puro, que corresponde a um aumento de 12% em comparação ao PP puro. Além disso, foi observado que em menores percentuais de partículas, tanto o módulo de elasticidade como a deformação na ruptura foram maiores que os demais compósitos, algo também esperado de acordo com o trabalho de Fu et al. (2000). Todavia, nenhum compósito conseguiu alcançar o alongamento na ruptura demonstrado pelo PP puro, o que já se era esperado em função de outros trabalhos de compósitos que utilizaram partículas frágeis assim como o carbeto de silício (Santos et al. 2016). Vale ressaltar que para 9% de SiC os compósitos com 1200 mesh apresentaram melhores propriedades mecânicas. Com a adição de 30% de PP-g-AM para essa granulometria e também esse percentual de SiC foi obtida uma ductilidade mais próxima à do PP puro, mas ainda 30% menor, porém um aumento na tensão de escoamento e no módulo de elasticidade de respectivamente 29 e 28% em comparação ao PP puro pode ser constatado sem a adição de compatibilizante, mas novamente com 9% de SiC.

#### 4.2.2 Ensaio de impacto IZOD

Os ensaios de impacto foram realizados com o intuito de observar a energia absorvida até à fratura para cada porcentagem de SiC e PP-*g*-AM e para as duas granulometrias adotadas. A Figura 31 mostra os resultados de resistência ao impacto para os compósitos de 400 mesh.



Figura 31 - Resistência ao impacto para os compósitos de PP/SiC de 400 mesh

A partir da análise da Figura 31, pode ser nitidamente visto que a adição de agente compatibilizante aumentou consideravelmente a resistência ao impacto dos compósitos de PP/SiC. Inicialmente, pode ser verificado que sem a adição de PP-g-AM os resultados de resistência ao impacto foram praticamente iguais tendo um leve incremento para os compósitos em relação ao PP puro. Esse aumento relativamente baixo das propriedades mecânicas pode estar ligado ao fato de não ter sido constatada adesão das partículas na matriz de PP (BAZLI et al., 2017). Contudo, a medida que foi incorporado o agente compatibilizante na mistura, pode ser verificado um aumento de 76 e 98% na energia absorvida no impacto para os compósitos com 3% e 15% de SiC com 30% de PP-g-AM, respectivamente. Para o compósito com 3% de SiC de 400 mesh e 30% de compatibilizante já se esperava esse aumento, visto que a deformação suportada por esse compósito até a fratura foi de 811%, como mostrado na Tabela 7. Comparando esses resultados com os obtidos por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), pode-se constatado um aumento de 91% na resistência ao impacto do compósito de 15% de SiC e 30% de PP-g-AM em relação ao compósito de PP/SiC com 15% de SiC e 5% de PP-g-AM proposto por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013). Logo, novamente pode-se dizer que o percentual de compatibilizante proposto para esse trabalho foi mais eficaz na compatibilização dos compósitos de PP/SiC quando comparados aos de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013). Dessa forma, se confirma a premissa de que o percentual

de compatibilizante utilizado por eles para compatibilizar 15% de SiC foi insuficiente, ao contrário do que eles afirmaram.

A Figura 32 mostra os resultados resistência ao impacto para os compósitos com partículas de 1200 mesh.





Analisando a Figura 32, novamente pode-se observar que a medida que o percentual de compatibilizante é incrementado têm-se um aumento da resistência ao impacto para as mesmas frações de SiC. Como já destacado, dentre os compósitos com 1200 mesh de partículas o com 9% de SiC e 30% de PP-g-AM foi o que havia apresentado maior ductilidade. Logo, na Figura 32 é mostrado que esse percentual de compósito também apresentou a maior energia absorvida no impacto dentre os compósitos, sendo 258% maior que o valor encontrado para o PP puro e também 40% maior do que o segundo compósito com melhor resistência ao impacto. Dessa forma, pode-se dizer que esse percentual de carbeto de silício, bem como de polipropileno grafitizado com anidrido maleico é o percentual ótimo para partículas com 1200 mesh dentro das variações utilizadas nesse trabalho.

A Figura 33 mostra os resultados obtidos dos testes de impacto IZOD de um modo geral, facilitando a comparação entre os compósitos com 400 e 1200 mesh de partículas.



Figura 33 – Resistência ao impacto IZOD do PP puro e compósitos com SiC

Analisando a Figura 33, nota-se que praticamente em todos os percentuais de SiC e também de PP-g-AM os compósitos de 1200 mesh foram superiores aos de 400 mesh. Dessa forma, supõe-se que de fato esses melhores resultados para os compósitos com 1200 mesh podem estar relacionados a melhor adesão e dispersão das partículas na matriz. Comparando o melhor resultado de 1200 mesh com o de 400 mesh para a energia absorvida no impacto, ainda se tem um aumento de 81% para o compósito de 1200 mesh em comparação ao de 400 mesh. Quando comparado ao compósito proposto por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), esse número aumenta para 245% considerando também o melhor resultado obtido por eles. Lay et al. (2019) avaliaram em seu estudo o comportamento mecânico de três polímeros processados por injeção e pelo processo de impressão 3D. Dentre esses polímeros, o ABS foi caracterizado e ao comparar os seus resultados de resistência ao impacto, quando processado por injeção, com os resultados ótimos obtidos neste trabalho ainda foi verificada uma redução de 19% na resistência ao impacto. Por outro lado, os resultados apresentados de resistência ao impacto foram superiores aos mostrados por Santos et al. (2016) tanto nos compósitos com adição de talco, como nos com adição de wollastonita. Em seu estudo, o máximo valore energia absorvida no impacto foi de 48,4 J/m, sendo 46% menor que o valor encontrado para o compósito de PP/SiC com 9% e 30% de PP-g-AM.

Em síntese, pode-se dizer que o comportamento mecânico dos compósitos de PP/SiC

foi superior ao do PP puro em praticamente todos os aspectos, sendo inferior somente na ductilidade. Além disso, pode ser notado que os compósitos com 1200 mesh apresentaram propriedades mecânicas melhores que os demais, sendo que com 9% de SiC e 30% de polipropileno grafitizado com anidrido maleico para essa granulometria foi encontrado o melhor equilíbrio de propriedades térmicas e mecânicas. Mesmo assim, os resultados dos ensaios mecânicos ainda não superaram aos mostrados por Lay *et al.* (2019) para o ABS.

#### 4.3 Morfologia

Para estudo da morfologia dos compósitos foram realizadas imagens das superfícies de fratura, provenientes dos ensaios de tração, no MEV a fim de verificar-se a adesão das partículas de SiC na matriz e também o tipo de fratura após os compósitos serem rompidos. Além disso, por meio do mapeamento utilizando EDS foi avaliada a dispersão das partículas na matriz.

A seguir são mostradas imagens com ampliações de 1.000 X no MEV da superfície de fratura dos compósitos, obtida através de ensaios de tração, contendo partículas de 400 e 1200 mesh com os percentuais de 3% e 15% da fração em peso do compósito.

Figura 34 - Superfícies de fratura dos corpos de prova de tração de (a) 400mesh/3%, (b) 400mesh/15%, (c) 1200mesh/3% e 1200mesh/15%;



Fonte: O próprio autor.

Os percentuais selecionados para realização dessas imagens foram de 3% e 15% de forma que fosse representada a morfologia do polímero com uma influência mínima da partícula na matriz, somente com 3% em peso, e também no caso dado com limite para este trabalho, com 15% de partículas na matriz. Além disso, a ampliação de 1.000X no MEV foi selecionada para verificar a adesão das partículas, onde claramente pode ser visto as partículas de carbeto de silício e também possíveis vazios, característicos de desprendimento de partículas da matriz.

De acordo com a Figura 34, a superfície de fratura de tração apresentou características de fratura dúctil para grande parte das amostras, características de compósitos de matriz polimérica. Contudo, a amostra com partículas de 1200 mesh e 3% apresentou uma característica frágil, seguindo a mesma morfologia verificada por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) em compósitos de PP/SiC com partículas de 400 mesh, onde foi observado o mesmo aspecto mostrado na Figura 34 (c). Em contrapartida, os compósitos de PP/SiC com partículas de 400 mesh apresentaram superfícies de fratura dúctil, especialmente para 15% de SiC, contrariando a morfologia mostrada por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013).

Além disso, foram observadas lacunas nas superfícies, que certamente representam o descolamento das partículas de SiC durante o ensaio, indicando a falta de adesão dessas partículas na matriz assim como observado por Techawinyutham, Frick e Siengchin (2016) em compósitos de PP com fibra de coco e também por Inácio, Nonato e Bonse (2017) em compósitos de PP/EPDM/talco reforçado com fibras de bamboo. Desta forma, os resultados de tração obtidos foram comprometidos por este efeito, visto que não houve uma boa transferência do esforço de tração da matriz para as partículas ou vice-versa conforme destacado por WANG *et al.* (2018), quando não se tem uma boa adesão da fase dispersa na matriz.

Para as mesmas amostras, foram realizadas análises de EDS, com o intuito de verificar a distribuição das partículas na matriz polimérica ou mesmo possíveis aglomerações de partículas de SiC. Como dito anteriormente, as análises de EDS foram feitas com uma menor ampliação para analisar a dispersão de modo mais abrangente nas amostras. Dessa forma, a ampliação utilizada no MEV foi de 300X, que foi suficiente para verificar a distribuição do SiC particulado.

A análise de EDS, apresentada na Figura 35, destacou a presença de silício ao longo de toda a matriz. Todavia, pode ser notado pequenas aglomerações representadas por áreas com uma grande concentração de pontos vermelhos, principalmente para as amostras com 400 mesh como já esperado. Apesar disso, pode-se notar que o resultado de EDS demonstrou que o processo de extrusão foi bastante eficaz, visto que as partículas ficaram bem distribuídas ao

longo da seção transversal do corpo de prova. Todavia, como já esperado as partículas de 1200 mesh se distribuíram de maneira mais uniforme que as de 400 mesh, corroborando os resultados e as considerações feitas anteriormente.





Fonte: O próprio autor

A Figura 36 mostras as imagens de MEV das superfícies de fratura dos compósitos com adição do agente compatibilizante com 15% de SiC para ambas as granulometrias. A partir da análise dessa figura pode ser vista claramente a evolução da morfologia das partículas na superfície de fratura, sendo observada desde partículas completamente descoladas da matriz com 10% de agente compatibilizante para partículas completamente "molhadas" pela matriz de PP com 30% de AM, mostrando uma morfologia similar à apresentada por Barboza e De Paoli (2002) e por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) nos compósitos com 5% de PP*g*-AM. Vale ressaltar que a mesma morfologia foi obtida por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), somente com 5% em peso de PP-*g*-AM, porém isso está relacionado ao percentual de AM no PP grafitizado que provavelmente era superior ao percentual de AM do PP grafitizado adotado nesse trabalho. Além disso, pode ser observado que as partículas de SiC com 1200 mesh se mostram ainda mais embebidas na matriz de PP do que as de 400 mesh para um mesmo percentual de AM. Isso se deve à facilidade de se envolver uma partícula menor devido a sua área superficial ser menor, dessa forma a energia gasta para que isso aconteça é menor do que à requerida para envolver a partícula de 400 mesh.

Figura 36 - Microscopias dos compósitos com 15% de SiC de 400 mesh com 10 (a), 20 (b) e 30%(c) de PP-g-AM e 1200 mesh com 10 (d), 20 (e) e 30% (f) de PP-g-AM



Fonte: O próprio autor.

A fim de investigar na microestrutura dos compósitos de 9% de SiC com 1200 mesh e 30% de PP-g-AM o porquê desse compósito ter apresentado resultados superiores aos demais, principalmente de resistência ao impacto, foram feitas microscopias da superfície de fratura resultante do ensaio de tração, com 4.000X de ampliação no MEV. A Figura 37 mostra imagens das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de impacto para as amostras com 9 e 15% de SiC e 30% de PP-g-AM.

Figura 37 - Imagens de MEV das superfícies de fraturas dos compósitos de 1200 mesh com 9% (a) e 15% (b) de SiC



Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando a Figura 37, nota-se que as partículas no compósito com 9% de SiC estão completamente molhadas pela matriz de PP, sendo notadas somente lacunas das partículas que provavelmente se aderiram à outra superfície de fratura do compósito. No entanto, no compósito com 15% de SiC já se nota uma partícula grande e outra menor que não apresentam a morfologia característica de estarem embebidas pela matriz de PP. Provavelmente, os 30% de PP-*g*-AM não foram o suficiente para reagir com os 15% de SiC, dessa forma uma fração das partículas não reagiu e consequentemente não foi completamente molhada pela matriz de PP. Por conseguinte, as partículas maiores por terem uma maior área superficial são potencialmente as mais propícias a não serem envolvidas pelo PP funcionalizado, como mostrado na Figura 37 (b). Então, o comportamento mecânico superior do compósito com 9% de SiC em relação ao de 15% SiC pode ser explicado pelo percentual de partículas que podem não ter se interagido com a matriz polimérica no caso do compósito com 15% de SiC. Hipoteticamente, se o percentual de PP-*g*-AM fosse o suficiente para reagir com os 15% de SiC, esse compósito poderia ter apresentado o melhor comportamento mecânico dentre os compósitos, corroborando

a pesquisa de Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013), que mostrou que esse percentual seria o mais interessante para fabricação de compósitos de PP/SiC.

#### **5 CONCLUSÕES**

A partir da análise dos resultados pode-se concluir que:

- a) A incorporação do carbeto de silício na matriz de polipropileno influenciou nas propriedades térmicas da matriz, em geral aumentando a temperatura de fusão e também na temperatura de início de decomposição. Além disso, no caso dos compósitos de 1200 mesh foi constatada uma redução na perda de massa devido à decomposição térmica, sendo que essa perda de massa foi minimizada com o aumento percentual de SiC. Quanto à influência do anidrido no comportamento térmico, pode-se concluir que o mesmo apesar de retardar o início da decomposição devido ao aumento da adesão do SiC na matriz de PP, uma vez iniciado o processo de degradação térmica a massa de compósito decaiu de forma mais acentuada devido à decomposição do anidrido maleico ocorrer juntamente com a do PP;
- b) Houve um aumento de no mínimo 3 MPa nas tensões de escoamento e de no máximo 36% no módulo de elasticidade de todos os compósitos em comparação ao PP. Dentre os compósitos apresentados, os que continham partículas de 1200 mesh apresentaram um aumento superior do que os compósitos com 400 mesh. Esse efeito do tamanho das partículas também pode ser constatado nos resultados de impacto IZOD, que mostrou valores iguais ou superiores de energia absorvida em praticamente todos os percentuais de partículas de 1200 mesh em relação aos outros compósitos. Considerando os melhores resultados de resistência ao impacto para ambas as granulometrias, ainda foi constatada um acréscimo de 81% na resistência ao impacto dos compósitos de 1200 mesh em comparação de 400 mesh. Além disso, as propriedades mecânicas alcançadas em ambas as granulometrias foram superiores às obtidas por Rattanapan, Tuampoemsab e Dangtungee (2013) em seu trabalho. Em comparação ao PP puro, os compósitos também apresentaram maior resistência ao impacto IZOD, sendo o compósito de 1200 mesh com 9% de partículas e 30% de PP-g-AM que apresentou a maior capacidade de absorver energia até a fratura, sendo 258% maior do que à matriz pura. Além disso, dentre todos os percentuais e granulometrias de compósitos, esse foi o que apresentou maior deformação na ruptura, chegando próximo até mesmo do alongamento percentual do polímero puro. Todavia, nem mesmo os melhores resultados de resistência ao impacto foram superiores aos encontrados por Lay et al. (2019) para o ABS, sendo a resistência ao impacto 19% menor para o compósito com melhor resultado;

- c) Não houve uma completa adesão das partículas na matriz de polipropileno sem adição do anidrido maleico, pois várias lacunas, devido ao descolamento de partículas, puderam ser notadas através das análises morfológicas. Todavia, a adição do anidrido maleico como agente compatibilizante foi muito eficiente, pois as imagens das superfícies de fratura dos compósitos com esse agente em sua composição química apresentaram uma morfologia com partículas completamente aderidas à matriz e a medida que o percentual de anidrido aumentou essa adesão foi ainda maior, tendo partículas completamente embebidas na matriz polimérica. Além disso, pode-se concluir que a extrusora construída para mistura e homogeneização dos compósitos foi eficiente, visto que nas análises de EDS foi verificada uma excelente dispersão das partículas ao longo da seção das amostras analisadas.
- d) Por fim, pode-se concluir que o carbeto de silício atuou como um reforço na matriz de PP, principalmente aumentando à rigidez e a resistência mecânica. Além disso, pode ser observado que a adição de PP-g-AM atuou bem como agente compatibilizante, que refletiu em melhoria nos ensaios mecânicos devido ao aumento da adesão das partículas de SiC, verificada através das análises microscópicas. Todavia, a adição de partículas de SiC culminou em perda significativa da ductilidade em vários compósitos em comparação ao PP homopolímero, como já se era esperado. Dessa forma, o estudo apresentado conclui que a adição de SiC em uma matriz de PP seria benéfica em aplicações que requeiram maior resistência mecânica e ao impacto, tais como parachoques automotivos, podendo substituir o polipropileno puro ou mesmo carregado com talco, porém ainda não seria o suficiente em termos de propriedades mecânicas para substituir o ABS.

#### SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões de trabalhos futuros podem ser avaliadas:

- Avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas de compósitos de PP/SiC com partículas com granulometrias menores do que a adotadas neste trabalho, como as partículas de resultantes da moagem e peneiração utilizando uma tela de 2500 mesh.
- Verificar a possibilidade da fabricação de compósitos de PP com carbeto de silício com uma camada superficial de SiC, a fim de aumentar a dureza superficial para aplicações em componentes resistentes a fadiga por contato.
- Estudar outros agentes compatibilizantes para incorporação nos compósitos de PP/SiC, bem como aumentar o percentual de anidrido maleico na composição química e realizar um estudo comparativo do comportamento mecânico apresentado pelos compósitos para os diferentes agentes de acoplagem adotados.
- Realizar um estudo de custo-benefício da utilização dos compósitos de PP/SiC compatibilizados com anidrido maleico para fabricação de para-choques em substituição ao ABS ou ao polipropileno carregado com fibra de vidro ou talco, materiais atualmente adotados na injeção desse componente.

# **PUBLICAÇÕES**

- Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de micropartículas de SiC adicionadas ao polipropileno. 1º Simpósio de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.
- Caracterização morfológica, térmica e do desempenho mecânico de compósitos com matriz de polipropileno microestruturados com SiC. Anais do 23º CBECimat.
- EFEITO DA ADIÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO E NA MORFOLOGIA DE COMPÓSITOS DE PP/SIC. 15° CBPol.

### REFERÊNCIAS

AKBARPOUR, M.r.; MIRABAD, H. Mousa; ALIPOUR, S.. Microstructural and mechanical characteristics of hybrid SiC/Cu composites with nano- and micro-sized SiC particles. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p.3276-3283, fev. 2019. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.235">http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.235</a>. Acesso em: 23 maio 2019.

AKLOG, Yihun Fantahun *et al.* Preparation of chitin nanofibers by surface esterification of chitin with maleic anhydride and mechanical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 55-59, 2016. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.060>. Acesso em: 15 mar. 2018.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. Economics & Statistics Department: **Plastics and Polymer Composites in Light Vehicles**. Troy: ACC, 2016. Disponível em: < https://plasticscar.com/lightvehiclereport>. Acesso em: 15 set. 2017.

ANDRIEVSKI, R. A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide. **Rev. Adv. Mater. Sci**, v. 22, p. 1-20, 2009.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira**, 2008. Disponível em: <a href="http://www.anfavea.com.br/anuario2008/capitulo2b.pdf">http://www.anfavea.com.br/anuario2008/capitulo2b.pdf</a>). Acesso em: 29 set. 2017.

ANFAVEA, 2017. Disponível em: <a href="http://www.anfavea.com.br/estatisticas-2017.html">http://www.anfavea.com.br/estatisticas-2017.html</a> . Acesso em: 02 fev. 2018.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS. FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. Estatísticas: autoveículos - produção, licenciamento, exportações em unidades de montados e CKD (desmontados), exportações em valor e emprego. São Paulo:

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256**. Standart methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-14**. Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ANTIL, Parvesh; SINGH, Sarbjit; MANNA, Alakesh. Effect of Reinforced SiC Particulates of Different Grit Size on Mechanical and Tribological Properties of Hybrid Polymer Matrix Composites. **Materials Today: Proceedings**, v.5, i. 2, part.2, p. 8073-8079, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.493">https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.493</a>>. Acesso em: 22 mar. 2019.

APME - Association of Plastics Manufactures in Europe. **Plastics: a material of choise for the automotive industry**, 1999. Disponível em:

<a href="http://www.resol.com.br/textos/Plastics,%20a%20material%20of%20choice%20for%20the%20automotive%20industry.pdf">http://www.resol.com.br/textos/Plastics,%20a%20material%20of%20choice%20for%20the%20automotive%20industry.pdf</a>>. Acesso em: 15 set. 2017.

BARBOZA, Ana. C. R. N.; DE PAOLI, Marco. A. Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro (Glass Bubbles<sup>TM</sup>): Obtenção de espuma sintática. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n° 2, p. 130-137, 2002.

BAZLI, Leila *et al.* Correlation between viscoelastic behavior and morphology of nanocomposites based on SR/EPDM blends compatibilized by maleic anhydride. **Polymer**, v.113, p. 156-166, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.057">https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.057</a>. Acesso em: 22 mar. 2018.

BERNARDI, Stefania Tesi. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida kevlar**. 2003. 179f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BULLIONS, T. A. *et al.* The Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on the Mechanical Properties of Feather Fiber, Kraft Pulp, Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 3771-3789, 2004. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1002/app.20369">https://doi.org/10.1002/app.20369</a>>. Acesso em: 02 fev. 2018.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering:** An Integrated Approach. 5th ed. USA: Wiley, 2015.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora. 2006.

CANTOR, Kirk M.; WATTS, Patrick. Plastics Processing. In: KUTZ, Myer (Ed.). **Applied Plastics Engineering Handbook**: Processing and Materials. Amsterdan: Elsevier, 2011. Cap. 12, p. 195-205.

CASTEL, Charles Dal *et al.* Nanocompósitos de polipropileno. **Uma alternativa para a indústria automotiva?**. 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Paraná, Foz do Iguaçu, 2009. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/profile/Raquel\_Mauler/publication/266480503\_NANOCOMP OSITOS\_DE\_POLIPROPILENO\_UMA\_ALTERNATIVA\_PARA\_A\_INDUSTRIA\_AUTO MOTIVA/links/56f13cec08aeb4e2ede8ce40/NANOCOMPOSITOS-DE-POLIPROPILENO-UMA-ALTERNATIVA-PARA-A-INDUSTRIA-AUTOMOTIVA.pdf> . Acesso em: 02 out. 2017.

CASTILLO, J.M. Quiroz. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1094-1100, 2014. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.052>. Acesso em: 19 maio 2018.

COLONETTI, Guilherme Chini. *et al.* Influência do teor de argila nas propriedades do polipropileno e a reciclagem dos nanocompósitos obtidos por injeção. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro , v. 22, supl. 1, e11931, 2017 .

COSTA, Helson M. da; RAMOS, Valéria D.; OLIVEIRA, Márcia G. de. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. **Polymer Testing**, v. 26, i.5, p. 676-684, 2007. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003">https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003</a>>. Acesso em: 22 maio 2018.

CRAWFORD, R. J. Plastics Engineering. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

CROMPTON, T. R. Thermal Methods of Polymer Analysis. Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd, 2013.

CUI, Zhiwei; HUANG, Yongmin; LIU, Honglai. Viscoelastic lattice spring model for mechanical behavior of polymeric particle filled composites. Engineering Fracture Mechanics, v. 199, p. 555-566, 2018. Disponível em : <a href="https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.06.017">https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.06.017</a>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

EICHNER, E; HEINRICH, S.; SCHNEIDER, G.A., Influence of particle shape and size on mechanical properties in copper-polymer composites. **Powder Technology**, v. 339, p. 39-45, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.100>. Acesso em: 02 ago. 2018.

EL-SAYED, Saad A.; MOSTAFA, M.E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165-172, 2014. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068">https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068</a>>. Acesso em: 29 maio 2018.

ESSABIR, Hamid *et al.* A comparison between bio- and mineral calcium carbonate on the properties of polypropylene composites. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 549-555, 2017. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.199>. Acesso em: 15 out. 2017.

FABRA, Julian; AMPARO, Mária. **Caracterización de polipropilenos técnicos modificados con talco para su uso en parachoques.** 2013-2014. 92f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Quimica, Universidade Politécnica de Valencia, Valencia, 2013-2014.

FÉLIX, Afonso Henrique Oliveira. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltrietoxisilano como agente de adesão**. 2002. 129f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/49528/TFG%20Mar%C3%ADa%20Amparo%20Julian\_14044052324294026412144369406527.pdf?sequence=2>. Acesso em: 12 maio 2018.

FRANCO, Pedro Herrera; DRZAL, Lawrence T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. **Composites**, v.23, i. 1, p. 2-27, 1991. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/0010-4361(92)90282-Y>. Acesso em: 17 out. 2017.

FRIZELLE, William G. Injection molding technology. In: KUTZ, Myer (Ed.). **Applied Plastics Engineering Handbook**: Processing and Materials. Amsterdan: Elsevier, 2011. Cap. 13, p. 205-215. FU, Sy; LAUKE, B; MADER, E; YUE, Cy; HU, X. Tensile properties of short-glass-fiber and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, **Composites: Part A**, 31, p. 1117-1125, 2000.

GILES JR, Harold F.; WAGNER JR, John R.; MOUNT, Eldridge M. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. New York: William Andrew, 2004.

HAN, Daoyang *et al.* A review on the processing technologies of carbon nanotube/silicon carbide composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v.38, p. 3695-3708, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.033>. Acesso em: 05 maio 2018.

HAYES, Brian S.; GAMMON, Luther M. **Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites**. Ohio: ASM International, 2010.

HE, Enqiu *et al.* Enhanced tribological properties of polymer composites by incorporation of nano-SiO2 particles: A molecular dynamics simulation study. **Computational Materials Science**, v. 134, p. 93-99, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.043">https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.043</a>. Acesso em: 05 fev. 2018.

HEMAIS, Carlos Alberto. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, São Carlos , v.13, n. 2, jun. 2003 . Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000200008>. Acesso em: 29 set. 2017.

HIETALA, Maiju; OKSMAN, Kristiina. Pelletized cellulose fibres used in twin-screw extrusion for biocomposite manufacturing: Fibre breakage and dispersion. **Composites Part A**, v. 109, p. 538-545, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.006">https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.006</a>>. Acesso em: 22 maio 2018.

HU, Jiantao *et al.* Polymer composite with enhanced thermal conductivity and mechanical strength through orientation manipulating of BN. **Composites Science and Technology**, v. 160, p. 127-137, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.01.045">https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.01.045</a>>. Acesso em: 02 ago. 2018.

HULUGAPPA, Basappa; ACHUTHA, Mysuru V.; SURESHA, Bheemappa. Effect of Fillers on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Glass Fabric Reinforced Epoxy Composites. Journal Of Minerals And Materials Characterization And Engineering, v. 04, n. 01, p.1-14, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2016.41001.">http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2016.41001.</a> Acesso em: 05 ago. 2019.

INÁCIO, André L.N.; NONATO, Renato C., BONSE, Baltus C. Recycled PP/EPDM/talc reinforced with bamboo fiber: Assessment of fiber and compatibilizer content on properties using factorial design. **Polymer Testing**, v. 61, p. 214-222, 2017. Disponível em : <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.022">https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.022</a>>. Acesso em: 05 jun. 2018.

KATE, Abhijeet S.; BASAVARAJU, K.C. A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer. **Polymer Testing**, v. 65, p. 369-373, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.016">https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.016</a>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

KAYA, N. *et al.* Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. **Composites Part B**, v. 150, p. 277-283, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.017">https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.08.017</a>>. Acesso em: 29 maio 2018.

KIM, Seon-Jun *et al.* Reactive compatibilization of the PBT/EVA blend by maleic anhydride. **Polymer**, v. 42, i. 9, p. 4073-4080, 2001. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00810-7>. Acesso em: 15 mar. 2018.

KIRAN, M.d. et al. Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p.22421-22424, 2018. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.611">http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.611</a> Acesso em: 13 mar. 2019.

KISSEL, William J.; HAN, James H.; MEYER, Jeffrey A. Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications. In: KARIAN, Harutun G (Ed.). **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 2003. Cap. 2, p. 25-49.

KREY, Patrícia Fernanda. Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/ poli(tereftalato de etileno). 2002. 107f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KUMAR, T Bharath *et al.* Influence of Sic on Mechanical, Thermal, Fire and Wear Studies of Vinylester/Glass Fibre Composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p.22675-22686, 2018. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.644">http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.644</a>. Acesso em: 13 mar. 2019.

LADEIRA, Geraldo Flávio Ximenes. **Estudo da variação das propriedades mecânicas do polipropileno em função do acréscimo percentual de fibra de vidro**. 2018. 129f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

LAY, Makara *et al.* Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, p.107341-107349, nov. 2019. Disponível em:<<u>http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107341.></u>. Acesso em: 20 set. 2019.

LI, Chao-qun *et al.* Mechanical and dielectric properties of graphene incorporated polypropylene nanocomposites using polypropylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer. **Composites Science and Technology**, v. 153, p.111-118, dez. 2017. Elsevier BV. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.015">http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.10.015</a>>. Acesso em: 03. mar. 2019.

LI, Yingchun *et al.* Improved properties of recycled polypropylene by introducing the long chain branched structure through reactive extrusion. **Waste Management**, v. 76, p. 172-179, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.040">https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.040</a>>. Acesso em: 22 maio 2018.

LIU, Wenbo; WU, Nan; POCHIRAJU, Kishore. Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 108, p.1-11, may 2018. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.017">http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.017</a>. Acesso em: 23 maio 2019.

MANRICH, Silvio. Processamento de Termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2005.

MARGOTO, O. H; PAIVA, J. M. F. Análise de propriedades térmicas de compósitos de matriz de polipropileno contendo tecido de fibras de juta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016. Natal-RN. **Anais...** Natal-RN: 22° Metallum, 2016. Disponível em:

<a href="http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-101.pdf">http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-101.pdf</a>>. Acesso em: 29 maio 2018.

MASSON, Terezinha J. *et al.* Estudo comparativo das propriedades do polipropileno virgem e do polipropileno funcionalizado, modificados pela presença de talco. In: 7° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2., 2003. Belo Horizonte-MG. Anais... Belo Horizonte-MG: IPEN, 2003. Disponível em:

<a href="https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2003/Document/546.pdf">https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2003/Document/546.pdf</a> Acesso em: 05 nov. 2017.

MATTOS NETO, César *et al.* A utilização dos polímeros na indústria automobilística. In: ENCONTRO DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 9., 2015. Campo Mourão-PR. **Anais**... Campo Mourão-PR: FECILCAM, 2015. Disponível em: <a href="http://www.fecilcam.br/anais/ix\_eepa/data/uploads/10-educacao-em-engenharia-de-">http://www.fecilcam.br/anais/ix\_eepa/data/uploads/10-educacao-em-engenharia-de-</a>

<http://www.fecilcam.br/anais/ix\_eepa/data/uploads/10-educacao-em-engeni producao/10-01.pdf> . Acesso em: 29 set. 2017.

MOL, Alberto de Souza. Preparação e funcionalização de nano fibras (Whiskers) de quitina e sua aplicação como agente de recuperação de propriedades em polipropileno e poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) reciclados. 2014. 110f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MOORE, Edward P. Polypropylene Handbook. Munich. Hanser Publications, 1996.

NASIHATGOZAR, Mohsen et al. Mechanical characterization of novel latania natural fiber reinforced PP/EPDM composites. **Polymer Testing**, v. 56, p.321-328, dez. 2016. Elsevier BV. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.016">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.016</a>>. Acesso em: 17 out. 2018.

NOMURA, M; SHANMUGA RAMANAN, S.M; ARUN, S. Automobile Bumpers. **Comprehensive Composite Materials II**, v.3, p. 460-468, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03962-X">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03962-X</a>. Acesso em: 01 nov. 2017.

NONATO, Renato Carajelescov; BONSE, Baltus Cornelius. A study of PP/PET composites: Factorial design, mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 56, p. 167-173, 2016. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.005>. Acesso em: 05 jun. 2018.

OLIVEIRA, Thainá A. *et al.* Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 52-60, 2017a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.054">https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.054</a>>. Acesso em: 22 maio 2018.

OLIVEIRA, Amanda Dantas de *et al.* Effect of Maleic Anhydride Content in Properties of PA6/AES Blends Compatibilized with MMA-MA. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p.1630-1637, 21 set. 2017b. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0271">http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0271</a> Acesso em: 03 mar. 2019.

PATIL, Akshat; PATEL, Arun; PUROHIT, Rajesh. An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. **Materials Today: Proceedings**, v.4, i.2, p. 3807-3815, 2017. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.278>. Acesso em: 04 nov. 2017.

PIGATTO, Caroline. **Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal**. 2009. 99f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PIZZITOLA, Ivan Caetano dos Passos. Efeito da incorporação de fibras curtas de sílica amorfa em compósitos de polipropileno utilizados pela indústria automotiva nacional. 2011. 131f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PRAPAINAINAR, Paweena *et al.* Homogeneous polymer/filler composite membrane by spraying method for enhanced direct methanol fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, i. 31, p. 14675-14690, 2018. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.173">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.173</a>. Acesso em: 02 ago. 2018.

RAHMAN, Md. Habibur; RASHED, H. M. Mamun. Characterization of silicon carbide reinforced aluminum matrix composites. **Procedia Engineering**, v. 90, p. 103-109, 2014. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.821>. Acesso em: 19 maio 2018.

RATTANAPAN, Apaipan, TUAMPOEMSAB, Surakit, DANGTUNGEE, Rapeephun. Mechanical and Morphological Properties of Silicon Carbide Filled Polypropylene Composites with PP-g-MA as Compatibilizer. **Advanced Materials Research**, v. 747, p.39-42, 2013.

RIBEIRO, Vanda Ferreira *et al.* Effect of copper nanoparticles on the properties of SEBS/PP Compounds. **Polymer Testing**, v. 63, p. 204-209, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.033">https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.033</a>. Acesso em: 05 fev. 2018.

ROBERTS, Darilyn; CONSTABLE, Robert C. Chemical Coupling Agents for Filled and Grafted Polypropylene Composites. In: KARIAN, Harutun G (Ed.). **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 2003. Cap. 3, p. 49-95.

RODRIGUES, Guilherme V.; MARCHETTO, Otávio. Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014, 47 slides.

ROUILLOX, Gael; ZNOJEK, Bartek. **Plastics. The future for Automakers and Chemical Companies**. AT Kearney, 2012. Disponível em:< https://www.atkearney.com/documents/10192/244963/Plastics-The\_Future\_for\_Automakers\_and\_Chemical\_Companies.pdf/28dcce52-affb-4c0b-9713-a2a57b9d753e> . Acesso em: 02 out. 2017.

SANT'ANA, Rony Oliveira de. **Análise da transferência de calor de fluidos térmicos aditivado com etilenoglicol e polímeros**. 2016. 125f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SANTOS, L. J; NUNES, E. C. D; SAITO, N. A. Análise das propriedades de compósitos de polipropileno com wollastonita em comparação ao talco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 10., 2016. Natal-RN. **Anais...** Natal-RN: 22° Metallum, 2016. Disponível em:

<http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-029.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2017.

SANTOS, Luciene da S. *et al.* Estudo do Efeito da Adição de PP Reciclado nas Propriedades Mecânicas e de Escoamento de Misturas de PP/EPDM. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 23, n. 3, p.389-394, 2013. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.083">http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.083</a>. Acesso em: 15 out. 2017.

SILVA, Marcelo de Assumpção Pereira da; FERRI, Fábio A. Scanning Electron Microscopy. In: DA RÓZ, Alessandra L. *et al.*(Ed.). **Nanocharacterization Techniques**. Oxford: Elsevier, 2017. Cap. 1, p. 06-41.

SINGH, Rupinder *et al.* Waste management by recycling of polymers with reinforcement of metal powder. **Composites Part B**, v. 105, p. 23-29, 2016. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.029">https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.029</a>>. Acesso em: 22 maio 2018.

SOCCALINGAME, L. et al. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. **Polymer Degradation And Stability**, v. 113, p.72-85, mar. 2015. Disponível em:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.020.> Acesso em: 03 ago. 2019.

SRIVASTAVA, Vivek; SRIVASTAVA, Rajeev. Advances in Automotive Polymer Applications and Recycling. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v.2, i.3, p. 744-746, 2013. Disponível em: <a href="http://www.rroij.com/open-access/advances-in-automotive-polymer-applicationsand-recycling.pdf">http://www.rcoij.com/open-access/advances-in-automotive-polymer-applicationsand-recycling.pdf</a> >. Acesso em: 17 out. 2017.

SUN, Guoxing *et al.* Remarkable mechanical enhancement achieved by interfacial strengthening of organic/inorganic/fiber composites. **Construction And Building Materials**, v. 142, p.7-10, jul. 2017.

TAŞDEMIR, Münir; GÜLSOY, H. Özkan. Mechanical Properties of Polymers Filled with Iron Powder. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 57, p. 258-265, 2008. TECHAWINYUTHAM, Laongdaw; FRICK, Achim; SIENGCHIN, Suchart. Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAgPP)/Coconut Fiber Composites. **Advances In Mechanical Engineering**, v. 8, n. 5, p.1-9, 2016. SAGE Publications. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1177/1687814016645446">http://dx.doi.org/10.1177/1687814016645446</a>>. Acesso em: 16. mar. 2019.

THENEPALLI, T *et al.* Strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) fillers for enhancing hte mechanical properties of polypropylene polymers. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 2015. Disponível em:

<a href="https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_precipitated\_calcium\_carbonate\_CaCO3\_fillers\_for\_enhancing\_the\_mechanical\_properties\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_precipitated\_calcium\_carbonate\_CaCO3\_fillers\_for\_enhancing\_the\_mechanical\_properties\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_precipitated\_calcium\_carbonate\_CaCO3\_fillers\_for\_enhancing\_the\_mechanical\_properties\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_precipitated\_calcium\_carbonate\_CaCO3\_fillers\_for\_enhancing\_the\_mechanical\_properties\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_precipitated\_calcium\_researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_A\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polymers>">https://www.researchgate.net/publication/277947526\_strategy\_of\_polypropylene\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy\_of\_polypitated\_strategy

TROFIMOV, Anton; DRACH Borys; SEVOSTIANOV, Igor. Effective elastic properties of composites with particles of polyhedral shapes. **International Journal of Solids and Structures**, v. 120, p. 157 - 170, 2017. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2017.04.037">https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2017.04.037</a>. Acesso em: 05 fev. 2018.

TROMBINI, Rejane Cristina. **Desenvolvimento e caracterização de composições de polipropileno/cargas retardantes de chama**. 2004. 233f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

VENKATESH, Bellam; SANDEEP, Palle; RAMAKRISHNA, M.V.A. Synthesis and mechanical characterization of magnesium reinforced with SiC composites. **Materials Today: Proceedings**, p.1-6, set. 2019. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.133">http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.133</a>. Acesso em: 12 set. 2019.

WAGNER, Matthias. Thermal Analysis in Practice. Munich. Hanser Publishers, 2017.

WANG, Xuechun *et al.* Mechanical properties of polypropylene by diversely compatibilizing with titanate whiskers in composites. **Composites Science and Technology**, v. 164, p. 103-109, 2018. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.036>. Acesso em: 05 jun. 2018.

YAMAMOTO, Tetsuya; KAWAGUCHI, Kan. Synthesis of composite polymer particles with carbon nanotubes and evaluation of their mechanical properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 765-770, 2017. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.075>. Acesso em: 12 fev. 2018.

YANG, Kai; GU, Mingyuan. Enhanced thermal conductivity of epoxy nanocomposites filled with hybrid filler system of triethylenetetramine-functionalized multi-walled carbon nanotube/silane-modified nano-sized silicon carbide. **Composites: Part A**, v. 41, i.2, p. 215-221, 2010. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.019>. Acesso em: 15 mar. 2018.

YE, Tengke; XU, Yuxin; REN, Jie. Effects of SiC particle size on mechanical properties of SiC particle reinforced aluminum metal matrix composite. **Materials Science And Engineering: A**, v. 753, p.146-155, abr. 2019. Disponível: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.037">http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.037</a>. Acesso em: 23 maio 2019.

YUAN, Wenjing et al. Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO2 nanocomposites. **Polymer**, v. 151, p.242-249, ago. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.060">http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.060</a>>. Acesso em: 04 abril 2019.

ZANKEL, A. *et al.* Characterisation of Polymers in the Scanning Electron Microscope From Low-Voltage Surface Imaging to the 3D Reconstruction of Specimens. In: GRELLMAN, Wolfgang; LANGER, Beate (Ed.). **Deformation and Fracture Behavior of Polymer Materials**. Saxony-Anhalt: Springer, 2017. Cap. 7, p. 95-109.

ZEHETMEYER, Gislene. Nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita: Avaliação das propriedades e sua aplicação como embalagem de alimentos. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZHAN, J.m. et al. Tensile deformation of nanocrystalline Al-matrix composites: Effects of the SiC particle and graphene. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 156, p.187-194, jan. 2019. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.050">http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.050</a>. Acesso em: 23 maio 2019.

ZHENG, Rong; TANNER, Roger I.; FAN, Xi-Jun. **Injection Molding**: Integration of theory and modeling methods. New York : Springer, 2011.

# **APÊNDICE A**

Parâmetros	Valor	Unidade
Posição inicial de injeção	50	mm
Posição final de injeção	16	mm
Pressão de injeção (50-25mm)	35	bar
Pressão de injeção (25-16mm)	40	bar
Fluxo (50-25mm)	12	-
Fluxo (25-16mm)	12	-

## Parâmetros de injeção dos corpos de prova de tração sem PP-g-AM

Parâmetros de injeção dos corpos de prova de tração com PP-g-AM

Parâmetros	Valor	Unidade
Posição inicial de injeção	50	mm
Posição final de injeção	16	mm
Pressão de injeção (50-25mm)	40	bar
Pressão de injeção (25-16mm)	45	bar
Fluxo (50-25mm)	15	-
Fluxo (25-16mm)	15	-

## Parâmetros de injeção dos corpos de prova de impacto sem PP-g-AM

Parâmetros	Valor	Unidade
Posição inicial de injeção	50	mm
Posição final de injeção	35	mm
Pressão de injeção (50-25mm)	35	bar
Pressão de injeção (25-16mm)	40	bar
Fluxo (50-25mm)	12	-
Fluxo (25-16mm)	12	-

### Parâmetros de injeção dos corpos de prova de impacto com PP-g-AM

Parâmetros	Valor	Unidade
Posição inicial de injeção	50	mm
Posição final de injeção	35	mm
Pressão de injeção (50-25mm)	40	bar
Pressão de injeção (25-16mm)	45	bar
Fluxo (50-25mm)	15	-
Fluxo (25-16mm)	15	-