

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS

Willian Venâncio Lemos Belino (IC) Terezinha Jocelen Masson (Orientadora)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

O presente trabalho desenvolveu nanocompósitos híbridos de polipropileno (PP) carregados com fibra de poli-(parafenileno tereftalamida) (PPTA), denominada Kevlar®, e com cargas nanométricas de pseudoboemita (PSB), obtida pelo processo sol-gel, para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas e melhoradas quando comparadas as propriedades do polímero virgem. Os nanocompósitos são uma classe de materiais com propriedades melhores que a dos polímeros convencionais. As áreas de aplicação de nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços e o setor automotivo é dos setores com maior potencial de investimento na aquisição dos nanocompósitos, pelo grande interesse em utilizar materiais mais leves e resistentes em peças fabricadas tanto para as carroçarias quanto para os motores. O polipropileno puro e os nanocompósitos de polipropileno carregados com fibra de Kevlar e cargas nanométricas de pseudoboemitas: C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91% PP/4,5%Kevlar/4,5%PSB), foram caracterizados pelas seguintes propriedades: Ensaio reológico (índice de fluidez), ensaios mecânicos (Ensaio de Resistência à Tração, Ensaio de Flexão – Resistência à Flexão e Módulo de Flexão, Ensaio de Impacto, Ensaio de Dureza Shore D); ensaios térmicos (temperatura de distorção ao calor, sob carga-HDT e temperatura de Amolecimento Vicat – PAV) e ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV e espectroscopia por energia dispersiva – EDS).

Palavras-chave: Nanocompósitos. Polipropileno. Fibra de parafenileno tereftalamida (Kevlar). Pseudoboemita.

ABSTRACT

The present work developed polypropylene (PP) hybrid nanocomposites loaded with polyester (paraphenylene terephthalamide) (PPTA), called Kevlar®, and with nanometric charges of pseudoboehmite (PSB), obtained by the sol-gel process, to obtain materials with improved and differentiated properties when compared to virgin polymer properties. Nanocomposites are a class of materials with better properties than conventional polymers. The areas of application of nanotechnology cover practically all the industrial and service sectors and the automotive sector is of the sectors with the greatest investment potential in the acquisition of nanocomposites, due to the great interest in using lighter and more resistant materials in parts manufactured for both the bodywork and for the motors. Pure polypropylene and polypropylene

nanocomposites loaded with Kevlar fiber and nanometric pseudoboemite loads: C1 (96% PP / 3% Kevlar / 3% PSB) and C2 (91% PP / 4.5% Kevlar / 4.5% PSB), were characterized by the following properties: rheological tests (flow index), mechanical tests (tensile strength tests, flexural strength tests - flexural strength and flexural modulus, impact tests, hardness tests D); (SEM) and thermal analysis (heat distortion temperature, under HDT load and Vicat softening temperature - PAV) and scanning electron microscopy (SEM and EDS).

Keywords: Nanocomposites. Polypropylene. Paraphenylene terephthalamide fiber (Kevlar). Pseudoboemite.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de materiais poliméricos movimenta bilhões de dólares por ano, e o investimento no setor tem como objetivo a melhoria das propriedades e o aumento da competitividade, que são fatores fundamentais para a relação custo/benefício no mundo globalizado. A indústria automotiva encontra-se entre aquelas com maior potencial de investimento na aquisição dos nanocompósitos, pelos motivos (DAL CASTEL, et al, 2009).

Interesse em utilizar materiais mais leves e resistentes em peças fabricadas, tanto para as carroçarias quanto para os motores; pois esses materiais contribuem para a redução do peso dos veículos, melhorando a relação custo/benefício;

A boa resistência ao impacto de determinados polímeros nanomodificados os tornam em excelente alternativa para a produção de para-choques ou degraus para diversos tipos de automóveis;

A alta resistência térmica, permite seu aproveitamento na produção de peças para motores, mangueiras ou tanques de combustíveis.

1.1 OBJETIVO

Desenvolver um material nanocompósito híbrido a base de polipropileno e carregado com cargas nanométricas de pseudoboemita obtida através de um processo sol-gel e para-amida (kevlar®) para obter um material de matriz polimérica de polipropileno com melhores propriedades ao comparada com o polímero virgem.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 NANOCOMPÓSITO

Segundo Alves (2008), os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica. Esta classe começou a ser estudada na década de 1980 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósito de poliamida e argila. A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósito polimérico é a argila bentonita de origem natural. A argila bentonita pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, e é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de hidróxido de alumínio, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessuras que podem chegar a 1nm, e dimensões laterais que podem variar de 300 a vários microns (PAIVA; MORALLES; GUIMARÃES, 2006).

Segundo Paiva, Morales e Guimarães (2006), três principais tipos de estruturas podem ser obtidas quando um material cerâmico é disperso em uma matriz polimérica: estrutura de

fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas do material cerâmico levado a obtenção de uma estrutura com propriedades similares a um compósito convencional; estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre a camada no material cerâmico, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores a um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde o material cerâmico é completa e uniformemente disperso em uma matriz polimérica, maximizando as interações entre as fases e elevando significativamente as propriedades físicas e mecânicas.

A indústria automobilística está utilizando os avanços proporcionados pelos produtos “nano” e alguns modelos automotivos já utilizam vários componentes que são desenvolvidos pelo centro de pesquisas em parceria com fornecedores de matérias-primas e transformadores.

O desenvolvimento de novos materiais nanocompósitos, objetiva o aprimoramento das propriedades do polímero, a redução do custo de fabricação e a manutenção das propriedades organolépticas do material. A utilização de materiais cerâmicos que possam dar esta contribuição aos nanocompósitos é de grande importância na pesquisa e desenvolvimento da nanotecnologia.

2.2 POLIPROPILENO

Polipropileno é um polímero termoplástico convencional, linear, de grande importância, sendo atualmente classificado também dentro da categoria dos polímeros com aplicações em engenharia, devidas a sua versatilidade, aliada ao bom desempenho em inúmeras condições (MASSON,1998). O polipropileno é uma resina de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedade térmica, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência moderada. As propriedades da resistência podem ser significativamente aumentadas ou melhoradas através de materiais de reforços. A tenacidade é melhorada em gradações especiais de elevada massa molar modificadas com materiais de reforço, como borrachas (SOUZA, HAGE, 2009).

O polipropileno é um termoplástico que é originado pelo monômero chamado propileno (C_3H_6) e é polimerizado por um processo de reação de poliadição, com massa molar variando entre 80.000 e 5000.000. É um polímero semicristalino, com densidade aproximada de 0,90-0,91 g/cm³, índice de refração de 1,45 e temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão de -18°C e 165°C, respectivamente (CALISTER,2012).

O polipropileno, um dos materiais poliméricos mais comercializados, apresenta-se como um dos materiais mais utilizados no estudo de compósitos reforçados (ULLOA; MIRANDA; ANDRADE E SILVA, 2007). Compósitos poliméricos (também denominados plásticos reforçados) são materiais formados por uma fase matriz de material polimérica e uma fase

reforçadora (fase descontínua, normalmente uma fibra) (LUZ, GONÇALVES, DEL'ARCO JR., 2006). Entre as vantagens dos compósitos poliméricos estão: baixo peso, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas e ótimas propriedades mecânicas, quando comparados aos materiais convencionais de engenharia (SOUZA, 2009).

2.3 PARA-AMIDA (KEVLAR)

As fibras de para-aramida, comercialmente denominada de DuPont™ Kevlar® se destacam pelos altos valores específicos de resistência à tração e módulo de elasticidade e por estas características são utilizadas em produtos especiais com alto valor agregado e grande diferenciação no mercado. Além de suas aplicações na indústria de segurança – coletes a prova de balas, blindagens automobilísticas, luvas de proteção contra corte, entre outras, também é utilizada na indústria petrolífera, que utiliza um sistema trançado de filamentos contínuos de Kevlar® como reforço para a estrutura de cabos submersos; na indústria de mineração, na qual as fibras de aramida são utilizadas como reforço em esteiras transportadoras; na indústria de pneus, dentre outras (LOUREIRO, 2016).

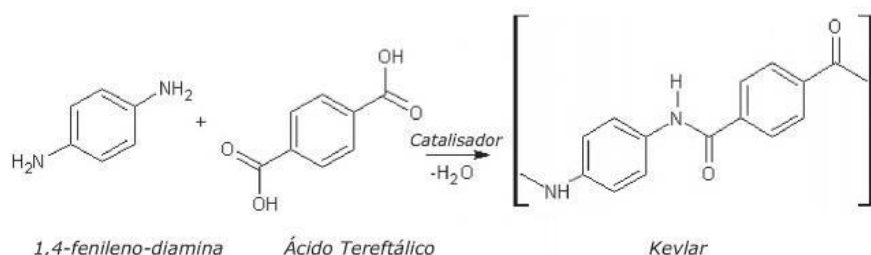
Segundo a Organização Internacional Normas (ISO), o termo aramida é um termo genérico para “uma fibra sintética composta por poliamida de longa cadeia em que, no mínimo, 85% de suas ligações amida estão diretamente ligadas a dois anéis aromáticos, e cujos grupos imida passam ser substituídos por até 50% dos grupos amida” (ISO 2076, 2013). O mero da para-aramida é exibido no dois, mas existem outras variações de aramida, sendo a meta-aramida e mais conhecida – comercializada pela DuPont com o nome Nomex ®. Em relação a sua estrutura molar, a principal diferença entre para-aramida e a meta-aramida está nas posições das ligações com os anéis aromáticos. Entretanto, esta mudança molar afeta diretamente a estrutura cristalina e, por sua vez, as propriedades mecânicas.

A aramida é um cristal líquido polimérico, cuja sigla é LCP - *Liquid Crystal Polymer*. Os LCP's se diferenciam dos outros tipos de polímeros, pois suas moléculas extensas e rígidas continuam altamente orientadas mesmo no solubilizado (LOUREIRO, 2016).

2.3.1 Polimerização da Para-aramida

A reação de polimerização da para-amida é representada no Esquema 2. Esta reação inicia-se com ácido tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$ ou $C_8H_6O_4$) e a p-fenilenodiamina ($C_6H_4(NH_2)_2$) em solvente. Então o polímero produzido é solubilizado em ácido sulfúrico e, logo em seguida, formam-se as fibras através do processo de fiação úmida. Os filamentos são levados em solução com carbonato de sódio para neutralização e remoções do ácido sulfúrico, obtendo-se uma fibra com alta resistência mecânica, química e térmica. Este processo de fiação (1973,1975), foi fundamental para o desenvolvimento e comercialização da fibra (TANNER, FITZGERALD, 1989; LOUREIRO, 2016).

Esquema 2 - Reação de polimerização do p-fenileno tereftalamida.

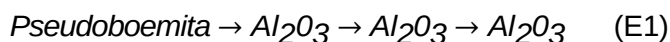


2.4 PSEUDOBOEMITA

A pseudoboemita (PSB) é um material cerâmico (polímero inorgânico) obtido pelo processo sol-gel, sendo constituído por uma rede de óxidos inorgânicos de alta porosidade e pureza (MARCOS, 2008; MUNHOZ JR, et al, 2016).

A pseudoboemita é considerada, por alguns, amorfa ou não cristalina à difração de raios- X, porém é cristalina á difração de elétrons (MARCOS, 2008; ALVES, 2008). No sentido estrito da palavra significa “boemita falsa”, que não é verdade, pois se trata de uma boemita com estrutura cristalina defeituosa ou mal cristalizada cuja composição química é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo $2 > x > 1$ (SOUZA SANTOS et al., 2000, MUNHOZ JR., et al, 2016).

Segundo Macedo et al. (2007), a pseudoboemita, obtida pelo processo sol-gel, pode ser utilizada para a obtenção de fases do hidróxido de alumínio, fornecendo as estruturas polimórficas da alumina, ou seja, pode ser utilizada para a obtenção de alumina pelo processo de calcinação do gel obtido, conforme a sequencia de transformação de fases do hidróxido de alumínio, fornecendo as estruturas polimórficas da alumina. As transformações de fase são observadas com o aumento da temperatura. A pseudoboemita fibrilar não é encontrada na natureza, sendo necessária sua síntese. A Equação (1) apresenta a reação de obtenção da alfa-alumina, que é um oxido de alumínio.



A temperatura da transformação de fase da pseudoboemita corundum se reduz de aproximadamente 30°C quando é adicionado F ou corundum, como germens de cristalização, ao sol de pseudoboemita (MACEDO et al., 2007). As transformações de fases da pseudoboemita em função da temperatura e sua morfologia foram estudadas por Souza Santos e outros (2000).

A pseudoboemita fibrilar não é encontrada em natureza, sendo, , um material sintético, apresentando diferentes comprimentos de fibras em função de tempo de envelhecimento empregado. Quanto mais tempo de envelhecimento, maior o comprimento das fibrilas, até um tamanho crítico de fibrilas que não aumenta mais a função do tempo (MUNHOZ JR., 2016).

2.4.1 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel envolve a formação de uma suspensão de partículas de tamanho coloidal dispersas num líquido (sol), e sua transformação numa rede contínua (gel). É realizada a baixas temperaturas, e sobre condições apropriadas, dando origem a um gel úmido, que após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, forma um produto sólido final (RING 1996, MIRANDA, et al, 2016).

A estrutura de gel tem importância fundamental na fabricação de cerâmica e vidros pelo processo sol-gel, podendo ser constituído tanto por uma rede de partículas coloidais e vidros pelo como por cadeias poliméricas. A química do processo sol-gel está baseada na hidrólise e posterior condensação de precursores moleculares, isto é, solução de um composto metálico que se forma numa massa sólida. As reações de hidrólise seguida de condensação das espécies hidratadas formam uma rede de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares. A polimerização restringe a difusão química e a segregação. O gel é seco, calcinado, e finalmente moído para a obtenção de um pó (MUNHOZ JR., et al, 2018).

No processo sol-gel é possível a obtenção de uma considerável homogeneidade de óxidos de metais em escala atômica. Aluminas ativadas, que podem ser obtidas pela calcinação de pseudoboemita, que possuem uma área superficial grande (250-300 m²/g) e uma estrutura de poro com superfície química bastante adequada para serem utilizadas em catálises e em adsorção. A pseudoboemita, obtida pelo processo sol-gel, pode ser utilizada para a obtenção de alumina. A calcinação do gel de pseudoboemita obtida pelo processo sol-gel segue a sequência de transformação de fases do hidróxido de alumínio, fornecendo as estruturas poliméricas de alumina (CARRIÓ et al., 2007).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados foram: béquer; provetas de 100 ml e 250 mL; pipetas de 20 mL e 100 mL; bureta de 25 mL; pás; água destilada; cloreto de alumínio; álcool polivinílico (PVAI) ; hidróxido de amônia 28%; fita para pH; baqueta de vidro.

3.2 Nanocompósitos

Os nanocompósitos de Polipropileno (PP) reforçados com Kevlar e Pseudoboemita (PSB) obtidos são constantes da Tabela 1.

Tabela 1: Composição das formulações Experimentais Obtidas

Denominação	Formulações	Composição
Co - PPpuro	Polipropileno puro	100% PP

C1	PP + Kevlar + PSB	96%PP/3%Kevlar/3%PSB
C2	PP + Kevlar + PSB	91% PP/4,5%Kevlar/4,5%PSB

3.3 MÉTODOS

Os nanocompósitos foram obtidos por intercalação por fusão e a incorporação da pseudoboemita tratada e da polpa de kevlar® na matriz polimérica foram realizadas em um misturador fechado MIX, TH equipamentos. Posteriormente, os compostos obtidos foram moídos em um moinho de facas SEIBT e processados por injeção, em uma injetora ROMI, PRIMAX 65 R, para obter diferentes corpos de provas. As amostras foram caracterizadas por meio de ensaios reométricos (índice de fluidez), ensaios mecânicos e morfológicos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4 PREPARO DA SOLUÇÃO

Para o preparo da solução, foram seguidos os passos:

- Utilizando um béquer foi, determinou-se a massa $m = 156,87\text{g}$ de cloreto de alumínio;
- Adicionou-se 160 mL de água destilada;
- Em outro béquer foi adicionado 90 ml de água destilada e 10 mL de álcool polivinílico (PVAI). Na solução de cloreto de alumínio adicionou-se 64 mL da solução de PVAI, para facilitar o gotejamento lento e a formação da pseudoboemita (PSB). Em seguida, a solução foi colocada em um agitador magnético por 30 minutos, para boa homogeneidade. Foi utilizado hidróxido de amônio (28%) para que o meio ficasse alcalino e assim, ocorreu a formação de pseudoboemita.

Inicialmente, adicionou-se em um Becker, 135 mL de hidróxido de amônio, onde foi gotejado a solução de cloreto de alumínio e PVAI. Utilizando uma bureta de 25 ml, mediu-se o pH por quatro vezes durante todo processo. Adicionou-se 20 ml de hidróxido de amônio 28% em cada medição para garantir pH igual a 11.

Ao final do gotejamento, pseudoboemita formada, foi filtrada em um funil de Büchner (com uma bomba a vaco MA05712) e lavada com água destilada até ficar pH 7. Nesse processo, o pH foi medido 6 vezes. A PSB ficou na geladeira por dois dias e depois levada para liofilização.

Colocou-se a pseudoboemita (PSB) em um misturador fechado MIX. A seguir, utilizou-se o moinho de facas SEIBT e processou-se por injeção, para a obtenção dos corpos de prova dos nanocompósitos para caracterização. Após a caracterização, comparou-se os valores obtidos nos ensaios para as formulações: polipropileno virgem (PPpuro), polipropileno com 3% de kevlar e 3% PSB (C1) e polipropileno com 5% de kevlar e 5% PSB (C2), ambas para um 1,00kg de polipropileno.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os ensaios para a medida referencial do índice de fluidez (IF) foram realizados no Plastômetro Tinius Olsen, modelo MP993a, conforme pode ser visualizado na Fotografia 1. Os ensaios seguiram a norma ASTM D1238, utilizando a condição E (temperatura $T = 190^{\circ}\text{C}$ e massa $M = 2,160\text{kg}$). Os nanocompósitos estavam na forma de grânulos irregulares, coletados após a etapa de moagem.

Fotografia 1 – Plastômetro Tinius Olsen MP993a.



A unidade usual do índice de fluidez é g/10min, conforme norma ASTM D-1238. Foram realizados 5 ensaios para cada composição, na condição L ($T = 230^{\circ}\text{C}$ e carga de 2,160 kg). Para os compósitos, o material utilizado estava na forma de grânulos, coletado após a etapa de extrusão das formulações em rosca dupla. A Tabela 2 apresenta os valores do índice de fluidez nas condições g/10min, 230°C , 2,16 kgf, obtidos para os nanocompósitos.

Tabela 2 - Resultados Médios dos Ensaio de Índice de Fluidez

Formulações	Índice de fluidez – IF (g/10min)
PP (puro)	$13,73 \pm 0,03$
C1: 96%PP/3%Kevlar/3%PSB	$8,60 \pm 0,09$
C2: 91%PP/4,5%Kevlar/4,5%PSB	$9,71 \pm 0,01$

De acordo com a Tabela 2, observou-se uma redução de aproximadamente 37% nos valores da formulação C1 em relação aos valores do PP puro e 29% nos valores do C2 em relação ao PP puro. Houve um aumento de aproximadamente 13% nos valores de C2 em relação ao C1.

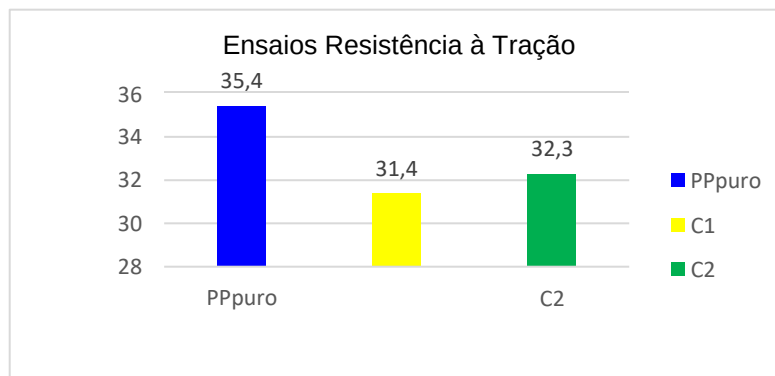
4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 Ensaio de Resistência à Tração (Mpa)

Os ensaios de tração foram realizados segundo a ASTM D 638-94, com 10 ensaios para cada composição. Para cada corpo-de-prova foi determinado a resistência à tração. A unidade utilizada nas determinações foi MPa. As medições foram realizadas em Máquina Universal de Ensaio Zwick/Roel com célula de carga 500 kgf. O Gráfico 1 apresentam os

valores médios da resistência à tração obtidos para o polipropileno puro (PP) e para os compósitos C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB).

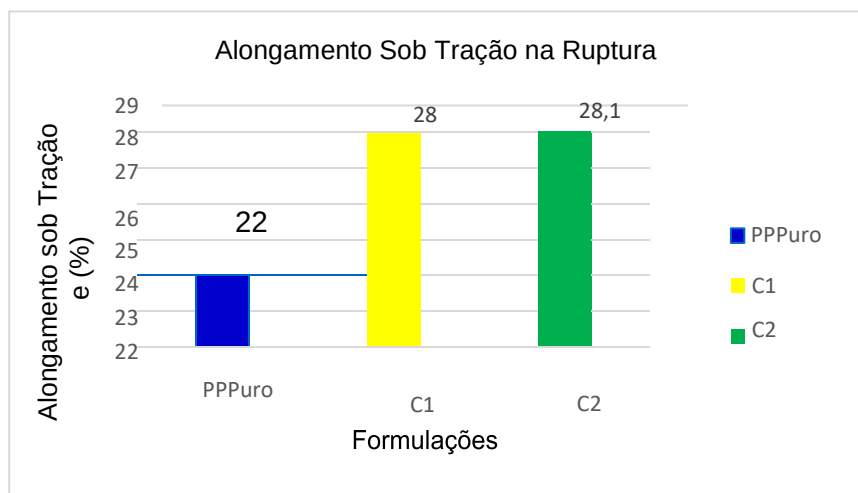
Gráfico 1 – Resultados dos Ensaios de Resistência à Tração



Observou-se que houve uma redução aproximada de 11% nos valores dos ensaios de resistência a tração de C1 em relação ao PP puro e de 9% em relação ao PP puro. Houve um aumento de 3% nos valores de C3 em relação ao C2.

O Gráfico 2 apresentam os resultados do alongamento na ruptura.

Gráfico 2 – Alongamento na Ruptura Sob Tração



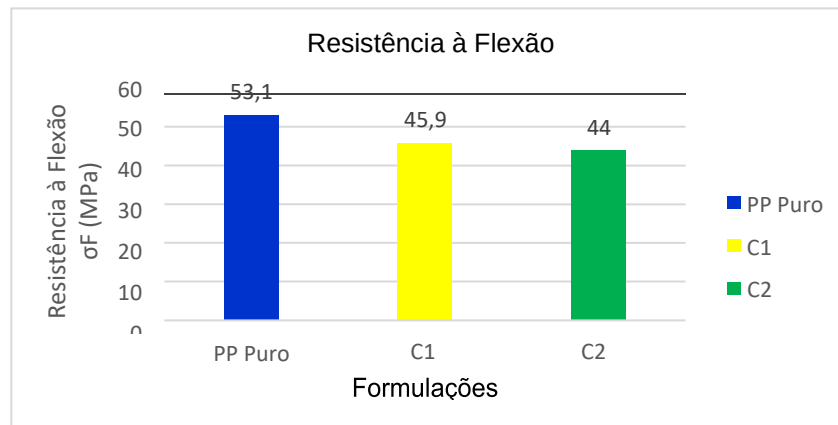
Observou-se que houve um acréscimo de aproximadamente 16% nos valores do alongamento na ruptura sob tração de C1 e de C2 em relação ao PP puro. A adição de kevlar provavelmente aumentou a ductilidade do compósito.

4.2.2 Ensaio de Flexão – Resistência à Flexão (Mpa) e Módulo de Flexão (Mpa)

O ensaio de flexão foi realizado segundo a ASTM D 790-94, com 10 ensaios para cada composição, em Máquina Universal de Ensaio, com célula de carga 500 kgf. Para cada corpo-de-prova determinou-se a Resistência à flexão (σ_F) e o Módulo de elasticidade sob flexão (σ_F). O Gráfico 3 fornece os valores da resistência à flexão obtidos para o polipropileno puro (PP) e para os nanocompósitos C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91%

P/4,5%Kevlar/4,5%PSB).

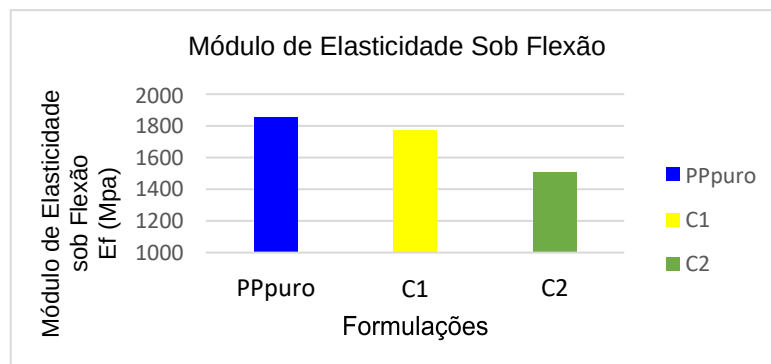
Gráfico 3 - Resultados dos Ensaio de Resistência à Flexão



Observou-se que houve uma redução aproximada de 14% nos valores dos ensaios de resistência a tração de C1 em relação ao PP puro e de 17% em relação ao PP puro. Houve uma redução de 4% nos valores de C3 em relação ao C2.

O Gráfico 4 apresentam os valores obtidos nos ensaios do Módulo de Elasticidade à Flexão (GPa) entre o PP puro e as formulações citadas, C1; C2 e C3.

Gráfico 4 – Ensaio Módulo de Resistência à Flexão

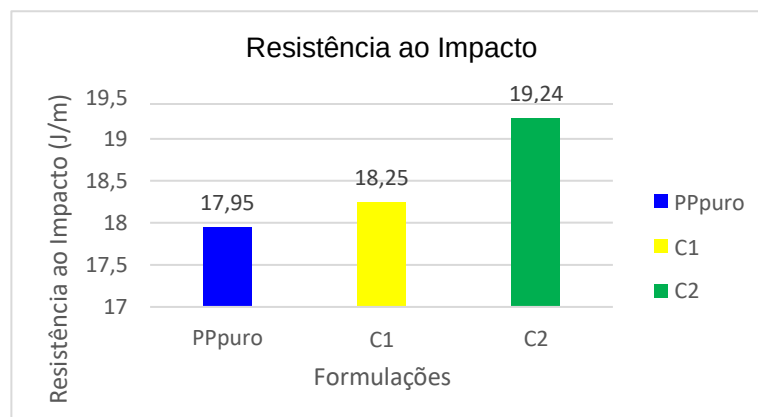


Observou-se que houve uma redução aproximada de 4,5% nos valores do módulo de elasticidade sob flexão nos valores de C1 em relação ao PP puro e de 19% em relação ao PP puro. Houve uma redução de 15% nos valores de C3 em relação ao C2. A redução dos valores de resistência a flexão em 3 pontos com a adição do reforço, provavelmente está associada ao aumento da ductilidade do material.

4.2.3 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados segundo a norma ASTM D 256-94, com 10 ensaios para cada composição. Para cada corpo-de-prova com entalhe determinou-se a energia necessária para ruptura do material por impacto, sendo que a unidade utilizada nas determinações foi em Joule por metro (J/m). O Gráfico 5 apresentam os valores dos ensaios da resistência ao Impacto Izod com entalhe obtidos para PPpuro e para os nanocompósitos C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB).

Gráfico 5 – Valores dos Ensaio de Resistência ao Impacto



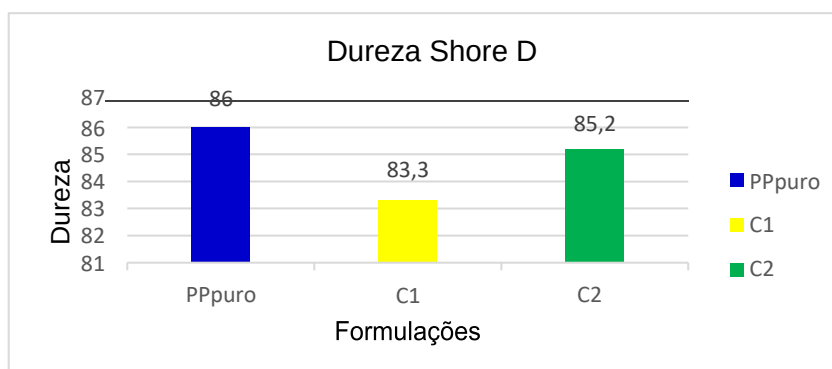
Observou-se que houve um acréscimo aproximado de 3,3% nos valores dos ensaios de resistência ao impacto de C1 em relação ao PP puro e de 7% em relação ao PPpuro. Houve um acréscimo de 5,5% nos valores de C3 em relação ao C2.

4.2.4 Ensaio de Dureza Shore D

Para cada composição. O Gráfico 5 apresentam os valores médios dos ensaios de dureza Shore D obtidos para o polipropileno puro (PP) e para os nanocompósitos C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91% P/ Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 2240, com 5 medidas 4,5%Kevlar/4,5%PSB). A dureza mede a resistência à penetração ou risco. As ligações cruzadas aumentam a dureza, e a adição de plastificantes ao polímero a diminuem.

A partir dos valores dos ensaios de Dureza Shore D, observou-se que houve um decréscimo de aproximadamente 3% nos valores do C1 em relação aos valores do PPpuro e de aproximadamente 1% nos valores de C2 em relação ao PPpuro. Os valores da dureza para C2 foi de aproximadamente 2,1% maior que o de C1.

Gráfico 6 – Resultados dos Ensaio de Dureza Shore D



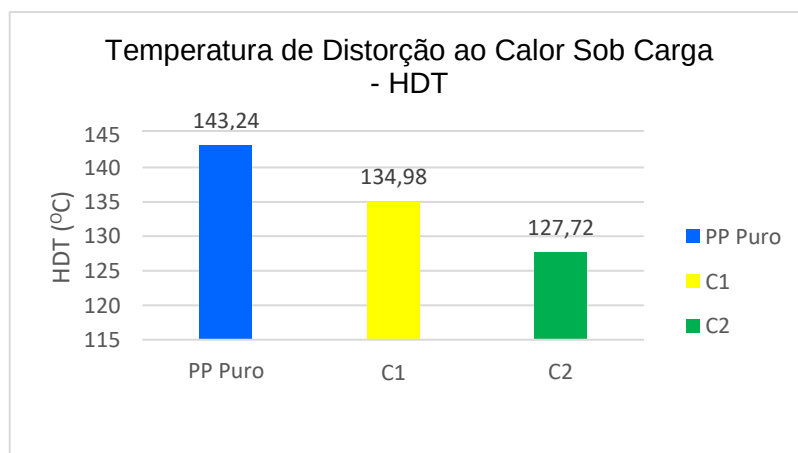
A redução da dureza do material, provavelmente está associada ao aumento da ductilidade conforme observado nos ensaios de tração.

4.3 ENSAIOS TÉRMICOS

4.3.1 Temperatura de Distorção ao Calor, sob Carga (HDT)

Foi utilizado o equipamento Medidor de Temperatura de Distorção Térmica (HDT) e Temperatura Vicat, marca Ceast, modelo HDT 6 Vicat P/N 6921. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 648-94, com 05 ensaios para cada composição, com duas tensões (455 kPa e 1820 kPa). O gráfico 7 apresenta os valores médios dos ensaios de temperatura de distorção ao calor sob carga, a uma tensão de 455 kPa, obtidos para o polipropileno puro (PP) e para os nanocompósitos C1 (96%PP/3%Kevlar/3%PSB) e C2 (91%PP/4,5%Kevlar/4,5%PSB).

Gráfico 7 - Resultados do Ensaio de Temperatura de Distorção ao Calor Sob Carga (tensão de 455 kPa)

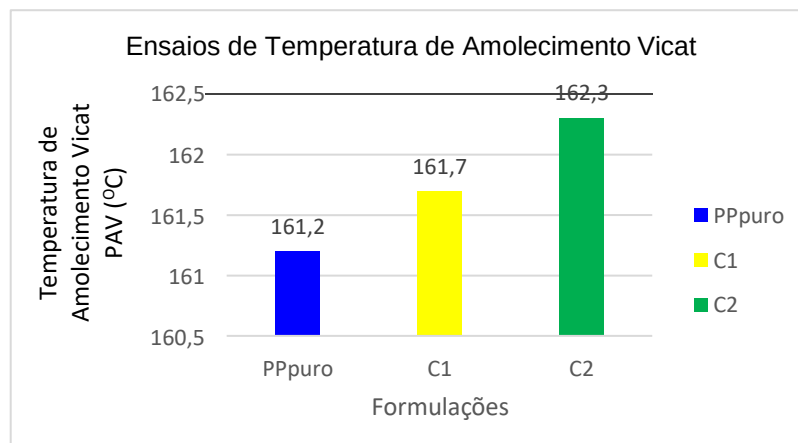


Observou-se um decréscimo de aproximadamente 5,8% nos valores de HDT na formulação C1 em relação do PP puro e de 10,8% nos valores de C2 em relação ao PP puro e um decréscimo de 5,4% na formulação C2 em relação aos valores da formulação C1.

4.3.2 Temperatura da Temperatura de Amolecimento Vicat - PAV (°C)

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat permite a definição da temperatura de trabalho máxima que um material pode ser submetido quando solicitado sob compressão. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D-1525, com 05 ensaios para cada composição. O gráfico 8 apresenta os valores dos ensaios do ponto de amolecimento Vicat obtidos para o polipropileno puro (PP) e para os compósitos C1, C2 e C3.

Gráfico 8 - Resultados do Ensaio de Temperatura de Amolecimento Vicat



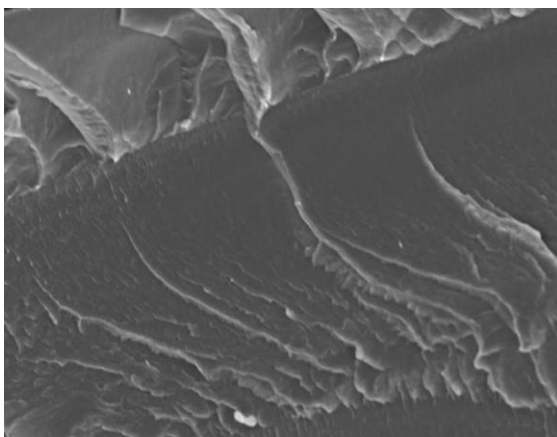
Analisando os dados da temperatura de amolecimento Vicat, observa-se que os resultados praticamente se equivalem e não houve redução do valor conforme esperado pela adição de pseudoboemita. Entretanto considerando que o compósito também possui Kevlar e que o mesmo aumentou a ductilidade, provavelmente a adição de kevlar impediu a redução da temperatura de amolecimento Vicat.

4.4 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV

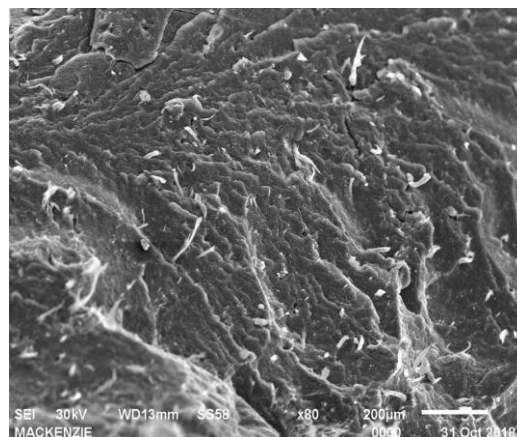
4.4.1 Micrografias do PP_{puro} e das formulações C1 e C2 com 50 vezes de aumento

As micrografias 1, 2 e 3 apresentam a microestrutura do PP_{puro} e das composições C1:96%PP/3%Kevlar/3%PSB e C2:91%P/4,5%Kevlar/4,5%PSB com 80 vezes de aumento.

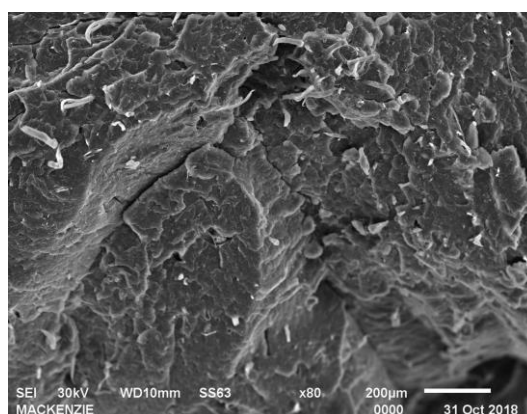
Micrografia 1 – PP_{puro} com 50 vezes de aumento



Micrografia 2 – Microestrutura do Compósito C₁ com 80 vezes de aumento



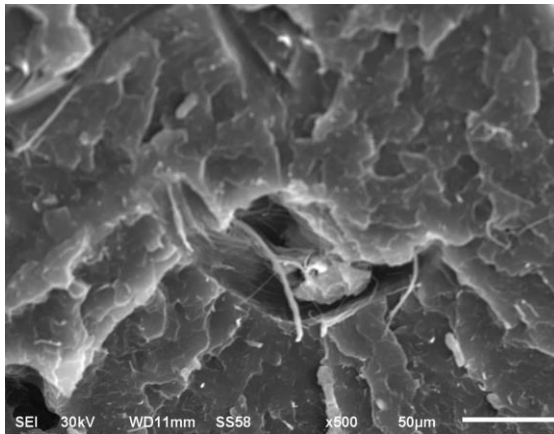
Micrografia 3 – Microestrutura do Compósito C₂ com 80 vezes de aumento



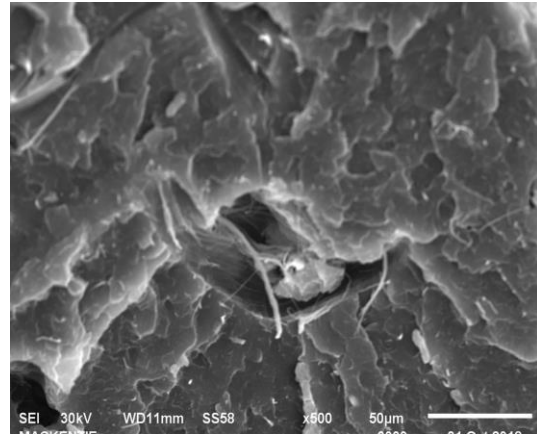
4.4.2 Micrografias do PP_{puro} e das composições C1 e C2 com 500 vezes de aumento

As micrografias 4, 5 e 6 apresentam a microestrutura do PP_{puro} e das composições C1: 96%PP/3%Kevlar/3%PSB e C2: 91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB com 500 vezes de aumento.

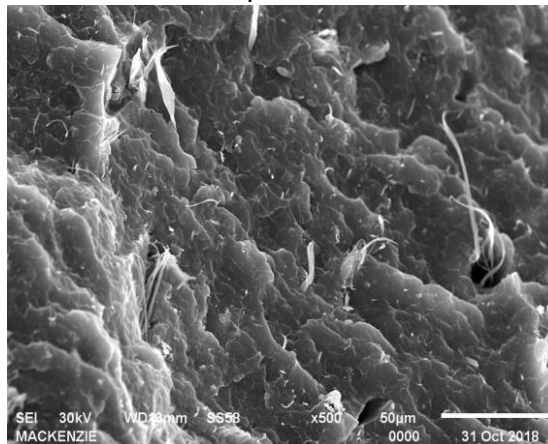
Micrografia 4 – PP_{puro} com 500 vezes de aumento



Micrografia 5 – Microestrutura do Compósito C1 com 500 vezes de aumento



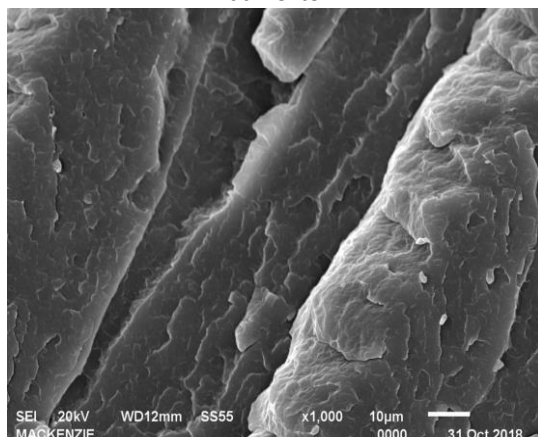
Micrografia 6 – Microestrutura do Compósito C2 com 500 vezes de aumento



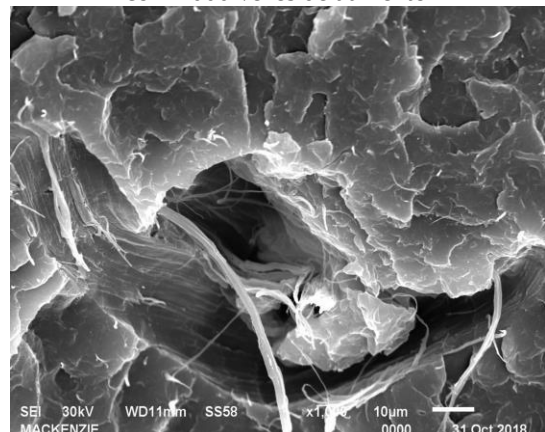
4.4.3 Micrografias do PP_{puro} e das Composições C1 e C2 com 1000 vezes de aumento

As micrografias 7, 8 e 9 apresentam a microestrutura do PP_{puro} C₁: 96%PP/3%Kevlar/3%PSB e C₂: 91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB com 1000 vezes de aumento.

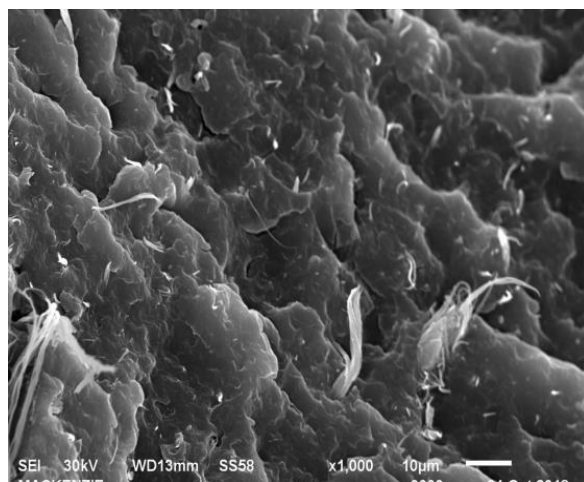
Micrografia 7 – PP_{puro} com 1000 vezes de aumento



Micrografia 8 – Microestrutura do Compósito C1 com 1000 vezes de aumento



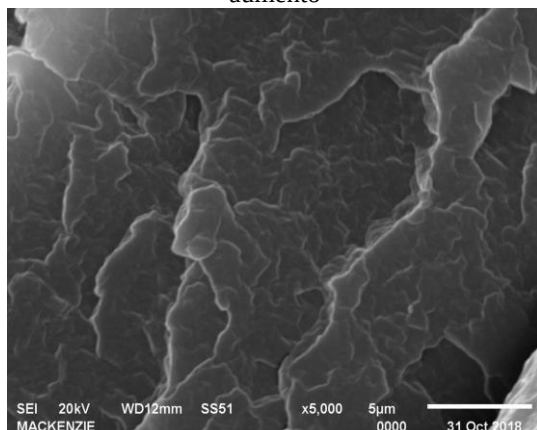
Micrografia 9 – Microestrutura do Compósito C₂ com 1000 vezes de aumento



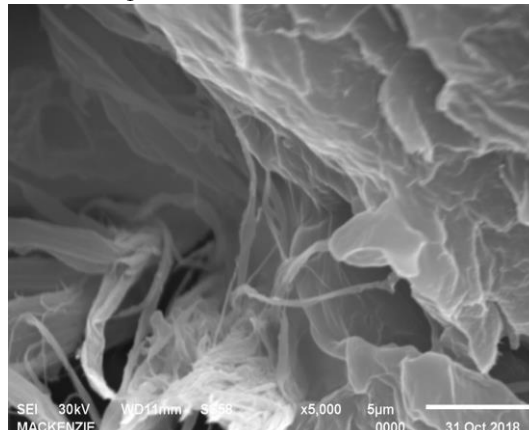
4.4.4 Micrografias do PP_{puro} e das composições C₁ e C₂ com 5000 vezes de aumento

As micrografias 10, 11 e 12 apresentam a microestrutura do PP_{puro}, C₁: 96%PP/3%Kevlar/3%PSB e C₂: 91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB com 5000 vezes de aumento.

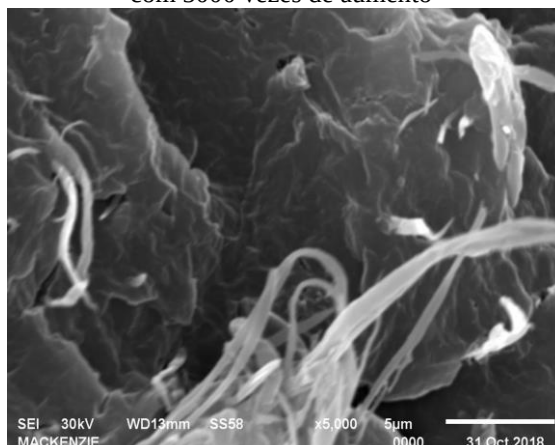
Micrografia 10 – PP_{puro} com 5000 vezes de aumento



Micrografia 11 – Microestrutura do Compósito C₁ com 5000 vezes de aumento

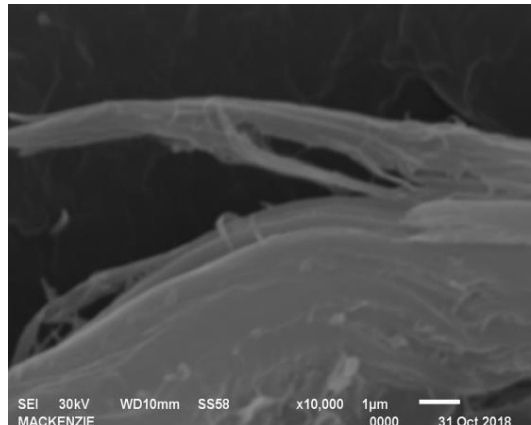


Micrografia 12 – Microestrutura do Compósito C₂ com 5000 vezes de aumento



As micrografias 13, 14 e 15 apresentam a microestrutura do PP puro, C1: 96%PP/3%Kevlar/3%PSB e C2: 91% P/4,5%Kevlar/4,5%PSB com 10.000 vezes de aumento.

Micrografia 14 – Microestrutura do Compósito C1
com 10000 vezes de aumento



A adição do material de reforço geralmente reduz o índice de fluidez dos polímeros, pois a presença de partículas na matriz polimérica restringe a mobilidade das macromoléculas, dificultando o fluxo do polímero fundido e consequentemente aumentando a sua viscosidade.

Quanto aos ensaios de tração houve um acréscimo de aproximadamente 16% nos valores do alongamento na ruptura sob tração de C1 e de C2 em relação ao PPpuro e uma redução aproximada de 11% nos valores dos ensaios de resistência a tração de C1 em relação ao PPpuro. A adição de kevlar provavelmente aumentou a ductilidade do

compósito.

Quanto aos ensaios de flexão houve uma redução aproximada de 4,5% nos valores do módulo de elasticidade sob flexão nos valores de C1 em relação ao PP puro e de 19% em relação ao PP puro. Houve uma redução de 15% nos valores de C3 em relação ao C2. A redução dos valores de resistência a flexão em 3 pontos com a adição do reforço, provavelmente está associada ao aumento da ductilidade do material;

Um acréscimo aproximado de 3,3% nos valores dos ensaios de resistência ao impacto de C1 em relação ao PP puro e de 7% em relação ao PP puro, pois como os valores dos ensaios do Índice de Fluidez são baixos, então a massa molar é alta, o que aumenta a resistência ao impacto. Houve um acréscimo de 5,5% nos valores de C3 em relação ao C2. Considerando-se o desvio padrão, pode-se afirmar que a variação é pequena;

Os valores obtidos nos ensaios de dureza praticamente se equivaleram. A dureza mede a resistência à penetração ou risco. As ligações cruzadas aumentam a dureza, e a adição de plastificantes ao polímero a diminuem. A pequena redução da dureza do material, provavelmente está associado ao aumento da ductilidade conforme observado nos ensaios de tração;

Os resultados de distorção térmica apresentam uma redução nos valores obtidos com a adição do reforço. A adição de pseudoboemita reduz a temperatura de distorção térmica e reduz a temperatura de amolecimento Vicat. Portanto, a redução dos valores de HDT é, provavelmente, devido a adição de pseudoboemita.

Os valores obtidos para a Temperatura de Amolecimento Vicat praticamente se equivalem e não houve redução do valor conforme esperado pela adição de pseudoboemita.

Entretanto considerando que o compósito também possui Kevlar e que o mesmo aumentou a ductilidade, provavelmente a adição de kevlar impediu a redução da temperatura de amolecimento Vicat.

Analisando-se as micrografias do MEV, o kevlar ficou bem distribuído nas amostras. De uma forma geral, a pseudoboemita promoveu uma melhoria na homogeneização do reforço na matriz de polipropileno (PP)

REFERÊNCIAS

ALVES, A.P., Polietileno de Alta Densidade Nanoestruturado com Pseudoboemita obtida pelos Processo Sol-Gel. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais.

São Paulo, 2008,

ARAJO E. M.; BARBOSA R; RODRIGUES, A. W. B., ITO, E. N., 2007, "Processing and

Characterization of Polyethylene/BrazilianUI Clay Nanocomposites. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing" - Materials Science & Engineering", Vol. 445, pp. 141-147.

BORSCHIVER, S., GUIMARÃES, M.J.O.C., SANTOS, T. N., SILVA, F. C., BRUM, P.R.C., Patenteamento em Nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos *nanoestruturados*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, nº. 4, Rio de Janeiro, 2005, p. 245- 248.

CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering - An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 2012.

CARRIÓ, J. G.; FALDINI, S. B.; MIRANDA, L. F.; KIYOHARA, P. K.; SILVA, L. G. A.; MUNHOZ JR, A. H. Structural analysis by the Rietveld method and SEM of irradiated pseudoboehmite and AL₂O₃, Zeitschrift fur Kristallographie, v.26, p. 537-542, 2007.

DAL CASTEL, C., DEMORI, R., LIBERMAN, S.A., OVIEDO, M.A.S., MAULER, R., Nanocompósitos de Oolipropileno. Uma alternativa para a Indústria Automotiva? INS: Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

LOUREIRO, L. Reutilização de Fibras de Para-aramida como Reforço Mecânico em Poliamida 6,6. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos-SP, 2016.

LUZ, S.M., GONÇALVES, A.R., DEL'ARCO JR., A.P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. Matéria (Rio J.) vol.11 no.2 Rio de Janeiro, 2006.

MACEDO, J. M.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; MIRANDA, L. F.; FALDINI, S. B.; KIYOHARA, P. K.; MUNHOZ JR, A. H. Estudo da síntese de alumina pelo processo sol-gel utilizando um planejamento experimental fatorial 2ⁿ, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2007.

MARCOS, K. N. P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MCINTYRE, J.E. Aramid fibres. Rev. Prog. Coloration, v. 25, p. 44–56,1995.

MASSON, T.J. , Desenvolvimento e Reciclagem de Materiais Híbridos: PP reforçado com pó de madeira e talco. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 1998.

MIRANDA, L. F. Estudo comparativo de Propriedades Mecânicas de Poliésteres Insaturados Reforçados com Fibras Curtas de Aramidas e Penas de Aves. 1994. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1994.

MIRANDA, L. F. ; MUNHOZ JR., A. H.; MASSON, T. J.; ROSSI, M. V. Influence of Concentration of Pseudoboehmite Nanofiller on the Thermal and Mechanical Properties in Polystyrene Compounds. Advances in Science and Technology (Online) , v. 97, p. 11-17, 2016

MUNHOZ JUNIOR, A. H.; MARTINS, J. S.; RIBEIRO, R. R.; MIRANDA, L. F.; ANDRADES, R.

C.; BERTACHINI, K. C.; SILVA, L. G. A.. Use of pseudoboehmite nanoparticles for drug delivery system of glucantime (R). Journal of Nano Research, v. 38, p. 47+, 2016.

MUNHOZ JR., A. H.; SILVA, H. S.; YAMAMOTO, M. V. ; MASSON, T. J.; OLIVEIRA, M. O.; MIRANDA, L. F.; ANDRADES, R. C.; PERES, R. M. Alpha-Alumina Synthesis. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE) , v. 912, p. 27-32, 2018.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARAES, T. R., Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros* [online]., vol.16, n.2, pp.136-140, 2006.

Ramos Filho, F. G., Melo, T. J. A., Rabello, M. S., Silva, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 383-392, 2005.

SANTOS, S. P.; SANTOS, S.H.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. *ElectronMicroscopyStudies. MaterialsResearch*, v.3, n.4, 104-114. 2000.

SOUSA, J.A.; HAGE JR., E. Compósitos Termoplásticos. São Carlos: 2009.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, 2ªedição, Alfred University, New York, p.60, Johnwiley – Interscience, 1995.

RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, Academic Press, San Diego, 1996.

SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, S.P., Standard Transition Aluminas *Electron Microscopy Studies, Materials Research*, vol3. nº4, p. 104-114, 2000.

TANNER, D.; FITZGERALD, J.A.; et al. The Kevlar Story - an Advanced Materials Case Study. *Advanced Materials*, v. 28, n. 5, p. 649–654, 1989.

ULLOA, M. E. P.; MIRANDA, L.F.; ANDRADE E SILVA, L.G., Ação da Radiação Ionizante em Compósito de Polipropileno/fibra de vidro “longa”. IN: *Anais da International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007*, 2007, Santos, 2007.

ALVES, A.P., Polietileno de Alta Densidade Nanoestruturado com Pseudoboemita obtida pelos Processo Sol-Gel. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Profissional em Engenharia de Materiais. São Paulo, 2008,

ARAÚJO E. M.; BARBOSA R; RODRIGUES, A. W. B., ITO, E. N., 2007, “Processing and Characterization of Polyethylene/BrazilianUI Clay Nanocomposites. A, *Structural Materials: properties, microstructure and processing*” - *Materials Science & Engineering*”, Vol. 445, pp. 141-147.

BORSCHIVER, S., GUIMARÃES, M.J.O.C., SANTOS, T. N., SILVA, F. C., BRUM, P.R.C., Patenteamento em Nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos *nanoestruturados*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, nº. 4, Rio de Janeiro, 2005, p. 245- 248.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.

CARRIÓ, J. G.; FALDINI, S. B.; MIRANDA, L. F.; KIYOHARA, P. K.; SILVA, L. G. A.; MUNHOZ JR, A. H. Structural analysis by the Rietveld method and SEM of irradiated pseudoboehmite and Al_2O_3 , *Zeitschrift für Kristallographie*, v.26, p. 537-542, 2007.

DAL CASTEL, C., DEMORI, R., LIBERMAN, S.A., OVIEDO, M.A.S., MAULER, R., Nanocompósitos de polipropileno. Uma alternativa para a Indústria Automotiva? INS: Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

LOUREIRO, L. Reutilização de Fibras de Para-aramida como Reforço Mecânico em Poliamida 6,6. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos-SP, 2016.

LUZ, S.M., GONÇALVES, A.R., DEL'ARCO JR., A.P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. *Matéria* (Rio J.) vol.11 no.2 Rio de Janeiro, 2006.

MACEDO, J. M.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; MIRANDA, L. F.; FALDINI, S. B.; KIYOHARA, P. K.; MUNHOZ JR, A. H. Estudo da síntese de alumina pelo processo sol-gel utilizando um planejamento experimental fatorial 2^n , Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2007.

MARCOS, K. N. P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MCINTYRE, J.E. Aramid fibres. *Rev. Prog. Coloration*, v. 25, p. 44–56, 1995.

MASSON, T.J. , Desenvolvimento e Reciclagem de Materiais Híbridos: PP reforçado com pó de madeira e talco. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 1998.

MIRANDA, L. F. Estudo comparativo de Propriedades Mecânicas de Poliésteres Insaturados Reforçados com Fibras Curtas de Aramidas e Penas de Aves. 1994. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1994.

MIRANDA, L. F. ; MUNHOZ JR., A. H.; MASSON, T. J.; ROSSI, M. V. Influence of Concentration of Pseudoboehmite Nanofiller on the Thermal and Mechanical Properties in Polystyrene Compounds. *Advances in Science and Technology* (Online) , v. 97, p. 11-17, 2016

MUNHOZ JUNIOR, A. H.; MARTINS, J. S.; RIBEIRO, R. R.; MIRANDA, L. F.; ANDRADES, R.

C.; BERTACHINI, K. C.; SILVA, L. G. A.. Use of pseudoboehmite nanoparticles for drug delivery system of glucantime (R). *Journal of Nano Research*, v. 38, p. 47+, 2016.

MUNHOZ JR., A. H.; SILVA, H. S.; YAMAMOTO, M. V. ; MASSON, T. J.; OLIVEIRA, M. O.; MIRANDA, L. F.; ANDRADES, R. C.; PERES, R. M. Alpha-Alumina Synthesis. *MATERIALS SCIENCE FORUM* (ONLINE) , v. 912, p. 27-32, 2018.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARAES, T. R., Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros* [online]., vol.16, n.2, pp.136-140, 2006.

RAMOS FILHO, F. G., MELO, T. J. A., RABELLO, M. S., SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 383-392, 2005.

SANTOS, S. P.; SANTOS, S.H.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. ElectronMicroscopyStudies. MaterialsResearch, v.3, n.4, 104-114. 2000.

SOUSA, J.A.; HAGE JR., E. Compósitos Termoplásticos. São Carlos: 2009.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing, 2ªedição, Alfred University, New York, p.60, Johnwiley – Interscience, 1995.

RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis, Academic Press, San Diego, 1996.

SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, S.P., Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies, Materials Research, vol3. nº4, p. 104-114, 2000.

TANNER, D.; FITZGERALD, J.A.; et al. The Kevlar Story - an Advanced Materials Case Study. Advanced Materials, v. 28, n. 5, p. 649–654, 1989.

ULLOA, M. E. P.; MIRANDA, L.F.; ANDRADE E SILVA, L.G., Ação da Radiação Ionizante em Compósito de Polipropileno/fibra de vidro “longa”. IN: Anais da International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007, 2007, Santos, 2007.

Contatos: willbelino@gmail.com e terezinha.masson@mackenzie.br