

## Influência do Processamento e da Alumina Sintetizada em Laboratório nas Propriedades do Polipropileno

A. M. Alves<sup>1\*</sup>, S. N. Cavalcanti<sup>1</sup>, R. R. Arimatéia<sup>1</sup>, P. Agrawal<sup>1</sup>, N. L. de Freitas<sup>1</sup>, T. J. A. de Mélo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat)

Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 07/04/2017; revisado em 08/05/2017; aceito em 26/05/2017)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do processamento e da alumina sintetizada em laboratório nas propriedades do polipropileno (PP). O PP injetado (PPi), o PP extrusado e injetado (PPEi) e o compósito (PP/Al-5pcr), foram caracterizados. Os resultados de DRX mostraram que alumina, possui estrutura cristalina do tipo coríndon e que a mesma não alterou a estrutura cristalina do PP, mas reduziu o grau de cristalinidade, enquanto que o processamento tornou o PP mais cristalino. As transições térmicas,  $T_m$  e  $T_c$  do PP praticamente não foram alteradas pelo processamento e alumina. Nas propriedades mecânicas, a resistência ao impacto foi alterada pelo processamento. Para o compósito, houve aumento do módulo elástico e redução na resistência à tração e ao impacto. No teste de inflamabilidade, o processamento acelerou o processo de queima e a alumina retardou quando comparado com o PP. Na análise reológica todos os sistemas apresentaram comportamento pseudoplástico. A viscosidade do PP foi reduzida com o processamento e pela presença da alumina, caracterizando degradação.

**Palavras-chave:** PP; processamento; compósito; alumina.

### Abstract:

This work aimed to evaluate the influence of the processing and the alumina synthesized in laboratory alumina on the polypropylene (PP) properties. The injected PP (PPi), the extruded and injected PP (PPEi) and the composite (PP / Al-5pcr), were characterized. The XRD results showed that alumina has a crystalline structure of the corundum type and that it did not alter the crystalline structure of the PP, but it reduced the degree of crystallinity, whereas the processing made the PP more crystalline. The thermal transitions,  $T_m$  and  $T_c$  of the PP were practically unchanged by processing and alumina. In the mechanical properties, the impact strength was altered by the processing. For the composite, there was increase of the elastic modulus and reduction in tensile and impact strength. In the flammability test, the processing accelerated the burning process and the alumina slowed when compared to the PP. In the rheological analysis all the systems presented pseudoplastic behavior. The viscosity of the PP was reduced with the processing and the presence of the alumina, characterizing degradation.

**Keywords:** PP; processing; composite; alumina.

### 1. Introdução

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados do mercado em produtos manufaturados em plásticos, e, por isso muito se tem pesquisado para melhorar o desempenho nos processos de sua síntese, composição e transformação [1]. O PP tem custo relativamente reduzido, baixa densidade, é resistente à corrosão, além de possuir alta cristalinidade e excelente barreira à umidade [2]. Porém, o PP tem certas limitações pela sua baixa rigidez, apresenta insuficiente resistência ao impacto à baixa temperatura, o que limita suas aplicações como plásticos de engenharia, além de apresentar instabilidade térmica durante o processamento [3].

Portanto, com o objetivo de ampliar as aplicações do PP, as pesquisas visam melhorar suas propriedades por meio da mistura com cargas, formando os compósitos e nanocompósitos e, por meio de estudos relacionados à influência do processamento nas propriedades do PP [4,5].

A alumina ( $Al_2O_3$ ) tem sido utilizada por pesquisadores em diferentes aplicações, devido às suas excelentes propriedades dielétricas, alta rigidez mecânica e resistência a ácidos e bases fortes, porém, o seu uso como cargas em polímeros ainda é incipiente [6]. A maioria dos estudos com alumina utiliza polímeros de custo mais elevado, tais como poli (tereftalato de etileno), poliamidas, resinas de poliuretano e epóxi [6, 7]. Entretanto, algumas pesquisas com alumina foram desenvolvidas na obtenção

\*Email: amanda.polanski@gmail.com (A. M. Alves)

de nanocompósitos com matrizes poliméricas de custo mais baixo, principalmente o PP, pois a mesma pode melhorar as propriedades mecânicas e térmicas, reduzir a inflamabilidade e diminuir o ciclo de moldagem do polímero por alterar a cinética de cristalização do mesmo [8].

Zhao e Li [9] observaram através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Ótica (MO) que as nanopartículas de  $Al_2O_3$  reduziram o tamanho do esferulito e a temperatura de cristalização do PP, atuando como agentes de nucleação eficazes. No entanto, não existiram diferenças significativas entre o grau de cristalinidade do PP puro e o dos nanocompósitos PP/ $Al_2O_3$ . Já os ensaios de tração mostraram que tanto o módulo de Young e a resistência à tração dos nanocompósitos PP/ $Al_2O_3$ , aumentaram proporcional ao aumento do teor das partículas, o que os autores sugeriram que a interação interfacial entre as nanopartículas e a matriz de PP foi relativamente forte. Duan e Fu [10] utilizaram o poli (n - acrilato de octadecil) sintetizado em laboratório, nas concentrações de 3 e 5 % em peso como agente de compatibilização para melhorar a adesão interfacial do compósito polipropileno/alumina trihidratada (PP/ATH). O PnOA foi misturado com ATH num misturador de alta velocidade durante 5 min, seguido pela adição de PP ao misturador com mistura continuada por mais 10 min. Estas misturas foram então diluídas numa extrusora dupla rosca. As razões de massa de ATH para PP foram variadas de 0/100, 40/100 a 60/100. A temperatura de extrusão foi de 230 °C. Em seguida, as misturas obtidas foram moldadas por injeção à 200 °C para realização dos ensaios de ensaio de tração e impacto. Os resultados mostraram que o poli (n - acrilato de octadecil) melhorou significativamente as propriedades mecânicas e o comportamento reológico dos compósitos de PP/ATH. As imagens obtidas no MEV corroboraram com os resultados das propriedades mecânicas que mostraram boa adesão interfacial entre o PP e a ATH. O poli (n - acrilato de octadecil) foi indicado pelos autores como um agente de compatibilização bastante promissor em compósitos de poliolefinas e alumina trihidratada. Li *et al.*[11] avaliaram a influência de dois métodos de obtenção de compósitos de PP/ $Al_2O_3$ , moagem mecânica (MG) e mistura por fusão (MM). Na moagem mecânica, uma configuração automática de MG foi aplicada para misturar a seco PP e  $Al_2O_3$  por 2 h para formar uma estrutura tipo núcleo-casca. Após esta fase mecânica de mistura a seco, a mistura foi prensada a quente a 200 °C durante 15 min para se obter uma folha. Os compósitos de PP/ $Al_2O_3$  obtidos por MM foram preparados utilizando um misturador interno (HAAKE PHEOMIX OS), durante 20 minutos à 200 °C. Posteriormente, a mistura foi cortada em pedaços e prensada a quente a 200 °C durante 15 min. A técnica de MG, produziram compósitos com uma estrutura segregada como pôde ser visto no MEV. Essa estrutura afetou a estabilidade térmica e recristalização do compósito, melhorando a dissipação de calor. Houve um aumento no módulo e redução na tração proporcional ao aumento do teor de alumina, independentemente do método utilizado. Babetto e Canevarollo [1] estudaram e

determinaram nível de degradação do polipropileno durante múltiplas extrusões em várias configurações de rosca, através de cromatografia por exclusão de tamanho e espectroscopia de infravermelho. Observaram que houve decréscimo do peso molecular e estreitamento da sua distribuição em função do número de extrusões e do aumento da agressividade da rosca, assim como, aumento da concentração de carbonilas e insaturações na cadeia polimérica.

Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, os estudos sobre desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos de PP/alumina, utilizaram alumina comercial, esse trabalho diferentemente irá utilizar uma alumina sintetizada no laboratório por reação de combustão, que é um método que tem se apresentado eficaz na produção de pós com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza. É um método fácil, seguro, rápido, de baixo consumo de energia e que possibilita a reprodução de pós cerâmicos em escala semi-piloto [12]. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo preliminar investigar a influência dos processos de extrusão e injeção e, da alumina sintetizada por reação de combustão em laboratório na concentração de 5 pcr, nas propriedades do polipropileno (PP).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Polipropileno (PP), H103, fornecido pela Braskem S.A, IF = 40g/10min (230°C/2,16 kg – ASTM D 1238). Alumina (Al) sintetizada pelo método de reação por combustão de acordo com os procedimentos utilizados por Silva *et al.* [13] e Costa e Kiminami [14].

### 2.2. Métodos

Para avaliar a influência do processamento nas propriedades do polipropileno foram seguidos dois procedimentos, no primeiro (item 2.2.1) o PP foi diretamente processado em uma máquina injetora e, no segundo (item 2.2.2), o PP foi processado em uma máquina extrusora e depois na máquina injetora. O PP foi utilizado como recebido do fabricante sem adição de aditivos estabilizantes.

#### 2.2.1. Processamento do PP por injeção (PPI)

Os grânulos de polipropileno foram utilizados para obtenção de corpos de prova em uma Injetora Arburg, Modelo Allrounder 270C Golden Edition. A temperatura de moldagem foi de 200 °C e a temperatura do molde foi de 20 °C. Os corpos de prova injetados foram utilizados para ensaios de tração (ASTM D638), impacto (ASTM D256) e demais caracterizações realizadas no trabalho. O polipropileno processado somente na injetora foi denominado de PPI.

### 2.2.2. Processamento do PP por extrusão e injeção (PPEi)

O PP extrusado e injetado passou pelo processo de extrusão em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer, com velocidade de rosca de 200 rpm e uma taxa de alimentação de 5 kg/h. A temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz foi de 200 °C. A configuração de rosca foi projetada para a mistura do PP

com a alumina, onde foram utilizadas quatro seções de misturas com elementos dispersivos (malaxadores) e distributivos (tipo turbina), conforme Figura 1. Após o processamento na extrusora, os grânulos foram secos, numa estufa à vácuo com temperatura de 80 °C durante 4 horas. Em seguida, os grânulos extrusados e secos foram moldados por injeção, conforme o procedimento usado para o PPI. O polipropileno processado por extrusado e injeção foi denominado de PPEi.

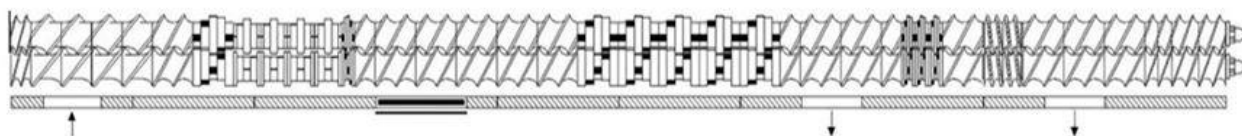


Figura 1 - Configuração da rosca da extrusora contendo elementos dispersivos e distributivos.

### 2.2.3. Preparação do compósito PP/Alumina

Para avaliar a influência da alumina na matriz de PP, o compósito de polipropileno (PP) e alumina (Al) foi preparado em duas etapas: na primeira etapa obteve-se um concentrado na proporção de 1:4 de PP e Alumina em um misturador interno RHEOMIX 600 da Thermo Scientific equipado com rotors do tipo roller sob temperatura de 200 °C, velocidade de rotação de 50 rpm durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50 g para todas as amostras. Na segunda etapa o concentrado foi moído em moinho de facas e diluído no PP na concentração de 5 pcr de alumina, em seguida o mesmo foi extrusado e moldado por injeção nos mesmos parâmetros usados para o PPI e PPEi (itens acima). O compósito PP/alumina com 5 pcr de alumina (extrusado e injetado), foi denominado de PP/Al-5pcr.

### 2.2.4. Técnicas de caracterizações

#### 2.2.4.1 Difração de raios x (DRX)

As análises de DRX da alumina sintetizada por reação de combustão, do PPI, do PPEi e do compósito PP/alumina, foram realizadas no aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2° a 80° e velocidade de varredura de 2°/min. A análise do compósito foi realizada em corpos de prova moldados por injeção.

#### 2.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC do PPI, do PPEi e do compósito PP/alumina foram feitos em amostras retiradas de corpos de prova moldados por injeção, utilizando um calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q20. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 250 °C, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C / min sob atmosfera de nitrogênio.

#### 2.2.4.3 Propriedades mecânicas

O ensaio de tração das amostras do PPI, do PPEi e do compósito PP/alumina, foi realizado numa máquina universal de ensaios Shimadzu AG-IS 100 kN, de acordo com a norma ASTM-D 638, em amostras do tipo I, operando a uma velocidade de 50 mm / minuto. O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado de acordo com ASTM-D 256 em amostras entalhadas, com dimensões de 63,5 mm x 12,7 mm x 3,2 mm, à temperatura ambiente utilizando um aparelho Ceast Resil 5.5. Os resultados relatados foram obtidos de uma média de dez amostras de cada material.

#### 2.2.4.4 Análise morfológica

Para a análise morfológica, as superfícies de fratura das amostras do PPI, do PPEi e do compósito PP/alumina submetidas a ensaios de resistência de impacto foram revestidas com ouro e analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS X550 Super Scan com EDX. A tensão utilizada no filamento variou entre 10 e 15 kV.

#### 2.2.4.5 Teste de inflamabilidade horizontal (UL 94 HB)

Esse teste foi realizado em corpos de prova injetados do PPI, do PPEi e do compósito PP/alumina, de acordo com a normalização da Underwrites Laboratories, (Norma UL 94). A taxa de queima linear “V”, em milímetros por minuto, para cada corpo de prova foi calculado, usando-se a Equação 1:

$$V = 60 \frac{L}{t} \quad (1)$$

Onde:

V= taxa de queima linear em mm/minuto

L = comprimento do corpo de prova, em milímetros.

t = tempo em segundos.

### 2.2.4.6 Propriedades reológicas em regime dinâmico-oscilatório

Os ensaios reológicos em regime oscilatório foram realizados em reômetro Anton Paar Physica MCR 301, equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, em temperatura de 200 °C, gap entre as placas de 1mm, e frequência angular variando de 0,1 a 600 rad/s, sob atmosfera de ar. A deformação, dentro da região de viscoelasticidade linear, utilizada foi de 1%. Estas análises foram realizadas no PP (grânulos, conforme recebido do fabricante), PPe (extrusado) e no compósito PP/alumina – 5 pcr (extrusado).

### 2.2.4.7 Propriedades reológicas em regime permanente

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados em baixas taxas de cisalhamento em um reômetro oscilatório/rotacional equipado com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro modelo Physica MCR 301 da Anton Paar em temperatura de 200 °C, sob atmosfera de ar, e taxa de cisalhamento variando de 0,01 a 10 s<sup>-1</sup> e gap entre as placas de 1 mm. Estas análises foram realizadas no PP (grânulos, conforme recebido do fabricante), PPe (extrusado) e no compósito PP/alumina – 5 pcr (extrusado).

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Difração de raios x (DRX)

Na Figura 2, está apresentado o difratograma da alumina sintetizada por reação de combustão em laboratório. Observa-se no difratograma a presença da fase cristalina majoritária  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob a forma do mineral Coríndon, a forma mais comum de alumina cristalina, sem a presença de fases secundárias [15 - 20]. Pode-se observar que todos os picos têm elevada intensidade, indicando que a amostra sintetizada por reação de combustão apresenta elevada cristalinidade, o mesmo padrão foi observado por Ramalho *et al.* [20] utilizando a mesma rota de síntese.

Na Figura 3 estão ilustrados os difratogramas de raios X do PPI, PPei e do compósito PP/Alumina – 5 pcr. O polipropileno que passou apenas pelo processo de moldagem por injeção (PPI) apresenta picos de difração em  $2\theta \sim 14,34^\circ$ ,  $17,00^\circ$ ,  $18,67^\circ$ ,  $22,03^\circ$  e  $25,48^\circ$ , que correspondem aos planos de difração cristalina (110), (040), (130) e (111) da fase  $\alpha$  cristalina do PP, respectivamente. Os valores encontrados são muito próximos dos picos relatados na literatura por Libano *et al.* [21], Tomar *et al.* [22], Hussain & Mohammad [23], Khan *et al.* [24], Devikala *et al.* [25], Montaug *et al.* [26]. Para o PP que foi extrusado e injetado (PPei), verifica-se que os picos de difração aumentam de intensidade, indicando que o PP torna-se mais cristalino após passar pelo processo de extrusão seguido de injeção. Essa alteração estrutural pode ser atribuída à degradação que reduz o peso molecular e torna as macromoléculas menores, facilitando sua mobilidade e, por conseguinte, o ordenamento durante o processo de

cristalização. A redução no peso molecular foi verificada por meio da mudança na viscosidade aparente e complexa, onde para o PPei a viscosidade é menor que a do PPI (verificar item 3.6 e 3.7). Observa-se que o compósito PP/Alumina, com 5 pcr de alumina, apresenta os mesmos picos de difração referentes à fase  $\alpha$  cristalina do PP, na faixa de  $2\theta \sim 10^\circ$  a  $30^\circ$ , indicando que a alumina não alterou a estrutura cristalina do polímero, conforme verificado também em outro trabalho [8, 11]. Contudo, verifica-se uma redução na intensidade de todas as reflexões dos compósitos em relação ao PP (exemplo em destaque no pico principal à esquerda da Figura 3), provavelmente as partículas da alumina dificultam a cristalização do PP, conforme também foi observado por Libano *et al.* [21]. Ainda é possível identificar a presença dos picos de difração característicos da alumina, (indicado por seta no destaque à direita da Figura 3)

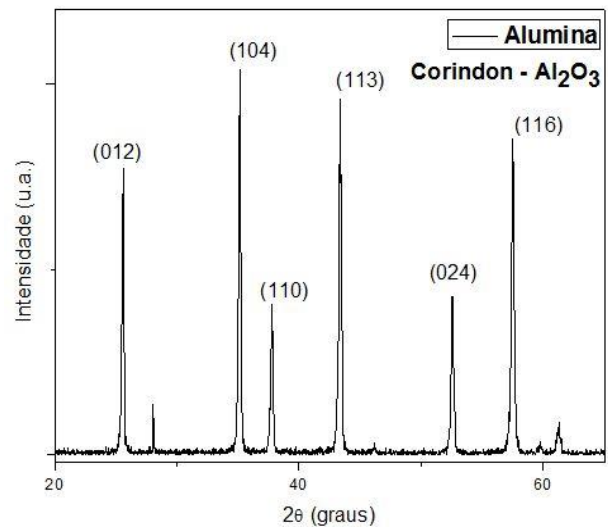


Figura 2. Difratograma de raio X da alumina sintetizada por reação de combustão.

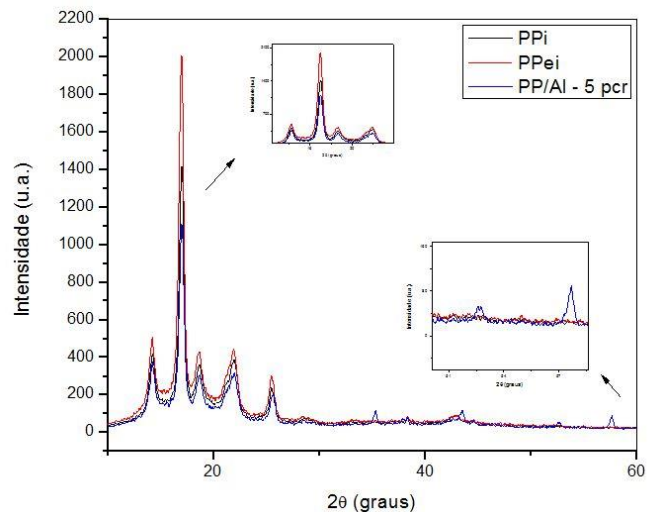


Figura 3. Difratograma de raio X do PPI, PPei e do compósito PP/Alumina – 5 pcr.

### 3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas durante a primeira fusão e cristalização do PPI, PPei e do compósito PP/alumina - 5 pcr. Os resultados estão apresentados na Tabela 1 e observa-se que a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) encontrada referente ao PP que foi apenas injetado (PPI) é de 164,7 °C, próxima dos valores determinados na literatura que estão em torno de 165°C [27]. Já para o PP processado por extrusão e injeção (PPei), a temperatura de fusão cristalina aumentou para 165,9 °C, indicando que o mesmo tornou-se mais cristalino. Ao adicionar 5 pcr de alumina, a  $T_m$  aumentou para 166,2 °C. Em geral as cargas restringem a mobilidade molecular, ou seja, aumenta a “rigidez” da cadeia e este efeito é mais pronunciado em concentrações mais elevadas, influenciando diretamente nas transições térmicas  $T_g$  e  $T_m$  do polímero [27]. O processamento de extrusão e injeção (PPei), influenciou pouco na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) quando comparada com a do PP somente injetado (PPI). Para compósito, a  $T_c$  também foi pouco afetada pela presença da alumina, onde mostra que as partículas de alumina não influem consideravelmente na cinética de cristalização do PP, provavelmente por apresentar tamanho médio de partículas elevado [6, 9, 20]. Já o grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PPei aumentou quando comparado ao do PPI, e diminuiu com a adição da alumina, conforme os valores calculados pela entalpia de fusão dividida pela entalpia de fusão do PP considerando 100% cristalino, apresentados na Tabela 1. Estes resultados estão de acordo com os observados por difração de raios X.

Tabela 1. Temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $G_c$ ) do PPI, PPei e do compósito PP/alumina - 5 pcr.

COMPOSIÇÃO	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$G_c$ (%)
PPI	164,7	123,1	32,9
PPei	165,9	122,0	36,7
PP/Al - 5 pcr	166,2	121,7	29,7

### 3.3 Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos do módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência ao impacto do PPI, PPei e do compósito de PP/alumina - 5 pcr. Observa-se que os processos de extrusão e injeção praticamente não alterou o módulo e a resistência à tração do PP. Já a resistência ao impacto, reduziu. Avaliando a influência da alumina em compósito com matriz de PP, pode-se observar um aumento de até 10% no módulo do compósito, com a adição de 5 pcr de alumina, isto pode ser explicado pelo fato de que a alumina tem maior rigidez que

a matriz de polipropileno, estes resultados estão de acordo com os de Mirjalili *et al.* [28]. A resistência à tração do compósito teve pouca alteração, reduziu menos de 10% com 5 pcr de alumina. O aumento na rigidez pode ser atribuído a incorporação das cargas, devido à formação de uma interfase rígida entre a matriz e as partículas. No entanto, outro mecanismo que também pode ser responsável pelo aumento da rigidez em compósitos é a formação de agregados de nanopartículas [8]. Com relação à resistência ao impacto, houve uma redução após a adição da alumina, isto implica que as partículas e/ou aglomerados de alumina, provavelmente atuaram como concentradores de tensão como foi observado na fotomicrografia das Figuras 4 (c), a presença da alumina cujas dimensões estão entre 5 e 20µm. Zhao e Li [9] observaram no ensaio de impacto do tipo Izod que a resistência ao impacto de nanocompósitos com nanopartículas de  $Al_2O_3$  modificada com o agente silano em matriz de PP, aumentou inicialmente com a adição de 1,5% em peso de  $Al_2O_3$  e diminuiu ligeiramente com a adição de 3,0 e 5,0%. Os autores atribuíram a redução à formação de aglomerados devido à má dispersão das partículas de alumina na matriz de PP. Silva [29] verificou um aumento no módulo e uma redução na resistência à tração e ao módulo, similar ao encontrado neste trabalho, e atribuiu tais resultados à presença de aglomerados de alumina na matriz polimérica que foram observados no MEV.

Tabela 2. Valores de módulo de elasticidade (E), resistência à tração (RT) e resistência ao impacto (RI) do PPI, PPei e do compósito PP/alumina - 5 pcr.

COMPOSIÇÃO	E (GPA)	RT (MPa)	RI (J/M)
PPI	1,9±0,07	36,0±0,4	27,2±1,7
PPei	1,9±0,01	35,5±0,4	24,8±1,7
PP/Al - 5 pcr	2,1±0,50	33,4±0,1	19,6±0,9

### 3.3. Análise morfológica

A Figura 4 ilustra as micrografias do PPI (Figura 4a), do PPei (Figura 4b) e do compósito de PP/Alumina - 5 pcr (Figuras 4c), todas com o aumento de 500 X. Na imagem da Figura 4 (c) podem ser observadas as partículas de alumina na matriz de polipropileno (destacadas pelos círculos brancos). Verifica-se partículas e/ou aglomerados de partículas com grandezas entre 5 e 20µm. A identificação destas partículas foi feita utilizando a técnica de EDX na área detalhada do compósito (ver Figura 4c), a análise confirmou por meio da composição química qualitativa que as partículas dispersas são de alumina (ver Figura 4d). Pedrazzoli *et al.* [8] observaram através do MEV, que as nanopartículas de alumina tratadas superficialmente ficaram mais dispersas na matriz que a alumina que não foi tratada superficialmente.

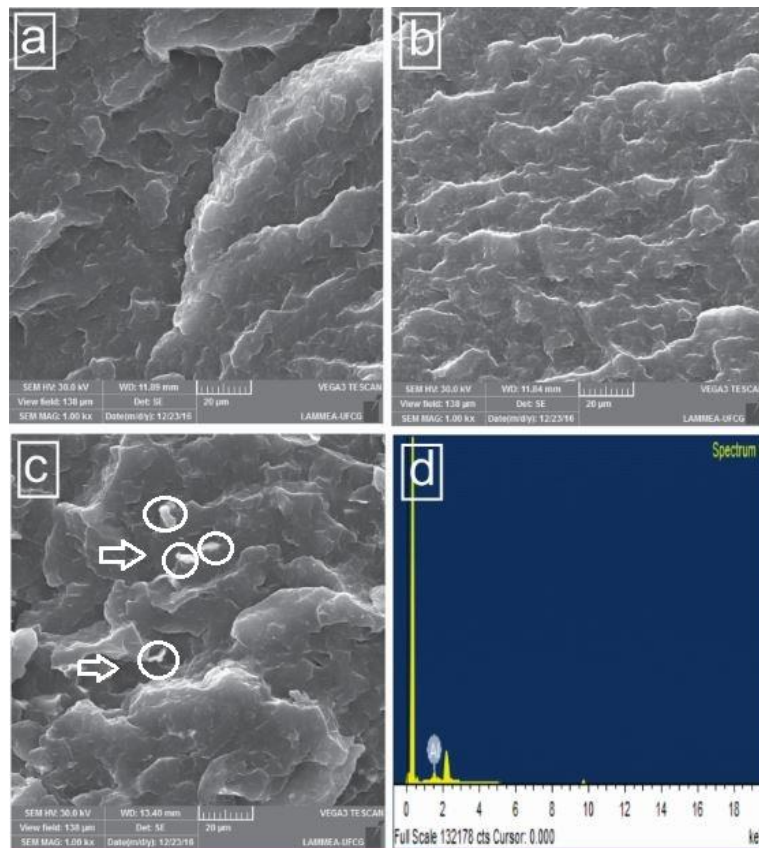


Figura 4. Fotomicrografias obtidas por MEV: (a) PPI; (b) PPei; (c) PP/Alumina – 5 pcr e (d) EDX do compósito PP/Alumina – 5 pcr.

Tabela 3. Valores da velocidade de queima (mm/min) e características da queima do PPI, PPei e do compósito PP/alumina – 5 pcr.

COMPOSIÇÃO	VELOCIDADE QUEIMA (MM/MIN)	CHAMA	FUMAÇA	GOTEJAMENTO
PPi	39,6 ± 9,1	**	**	***
PPei	49,6 ± 2,1	**	**	***
PP/Al – 5 pcr	33,8 ± 5,6	**	*	**

\*\* Alaranjada;

\* Preta com fuligem; \*\* Preta com muita fuligem;

\* Não Gotejou; \*\* Gotejou pouco; \*\*\* Gotejou bastante.

### 3.4. Teste de inflamabilidade horizontal (UL 94 HB)

A Tabela 3 apresenta os valores e as características apresentadas pelos materiais, obtidos durante a realização do ensaio de inflamabilidade para o PPI, PPei e o compósito PP/Alumina – 5 pcr. Observa-se que os processos de extrusão e injeção torna o PP mais inflamável do que o PP somente injetado, corroborado pelo aumento da velocidade de queima. Esse fato pode ser atribuído a redução no peso molecular devido à degradação que ocorre durante a passagem do PP pelos dois processos, como pode ser verificado no item 3.6 e 3.7 pela redução da viscosidade complexa e aparente.

Ao adicionar alumina no PP, ocorre atraso no processo de queima dos corpos de prova devido à redução dos valores da velocidade, ou seja, o compósito demora mais tempo para

queimar. Durante o ensaio, também foi possível verificar que o tempo de ignição dos corpos de prova do compósito era maior. Provavelmente, o atraso na queima do compósito esteja relacionado com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior da amostra devido à propriedade de barreira das partículas dispersas, o que sugere ter ocorrido com a alumina. Portanto, a alumina atuou como retardante de chama no PP, promovendo um retardo no processo de queima, redução de emissão de fumaça e o gotejamento quando comparado com o PP. Outros autores, Barbosa *et al.* [30] e Ray e Okamoto [31], também verificaram este mesmo efeito quando utilizaram argilas dispersas em matrizes poliméricas a base de poliolefinas.

### 3.5. Propriedades reológicas em regime dinâmico-oscilatório

A Figura 5 (a-b) ilustra as propriedades reológicas sob cisalhamento em regime oscilatório do PP (grânulos, conforme recebido do fabricante), PPe (extrusado) e do compósito de PP/alumina - 5 pcr (extrusado). A Figura 5 (a) ilustra a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ). Observa-se que todos os sistemas apresentaram o comportamento pseudoplástico, no qual a viscosidade complexa diminuiu com a frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas acima de 100 rad/s. Isto se deve ao fato do alinhamento preferencial das partículas da carga e/ou das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo), oferecer menor resistência a deformação, conforme reportado por et Kim *et al.* [32], Cassagnau [33] e Lee *et al.* [34]. Observa-se ainda que o processamento de extrusão afetou o comportamento do PP, onde a viscosidade reduziu significativamente quando comparado com o PP em grânulos, sem processar. Esse resultado sugere que o PP quando submetido ao processo de extrusão, sofre degradação levando à cisão de cadeias, o que diminui seu peso molecular médio e, por conseguinte a viscosidade. Essa alteração no peso molecular favorece ao

aumento da cristalinidade e da temperatura de fusão, conforme observado nas análises de DRX e DSC. Com relação ao compósito, à adição da alumina diminuiu a viscosidade, quando comparado com o PPe (extrusado), em geral espera-se o contrário, ou seja, com o aumento da concentração de cargas rígidas em matrizes poliméricas a viscosidade tende a aumentar. Portanto, este comportamento pode indicar que a alumina sintetizada pode estar degradando a matriz polimérica, reduzindo o peso molecular e, por conseguinte, diminuindo a viscosidade. Li *et al.* [11] relataram que a viscosidade ( $\eta^*$ ) diminuiu à medida que a concentração de alumina aumentou na matriz de PP. Na Figura 6 (b) observa-se que o módulo de armazenamento ( $G'$ ) em baixas frequências (<1 rad/s) praticamente não foi alterado pelo processamento. Ao adicionar a alumina, tem um pequeno aumento do módulo de armazenamento e sua inclinação torna-se menor, isto pode ser atribuído a formação de um pseudo-sólido, ou seja, há possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica enrijecendo o sistema, corroborando o resultado obtido no módulo elástico no ensaio mecânico de tração. O comportamento reológico dos nanocompósitos é mais sensível à concentração de nanopartículas em baixas frequências.

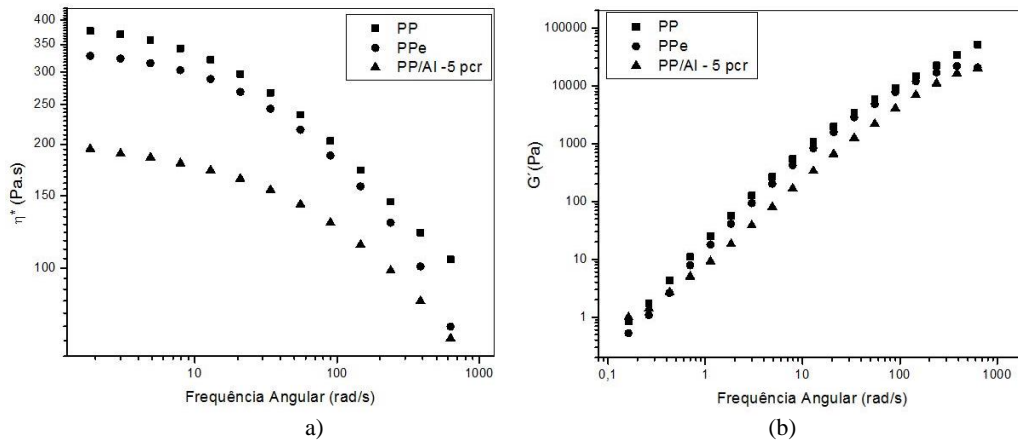


Figura 5. (a) Viscosidade complexa e (b) Módulo de armazenamento em função da frequência para o PP, PPe e para o compósito PP/alumina – 5 pcr.

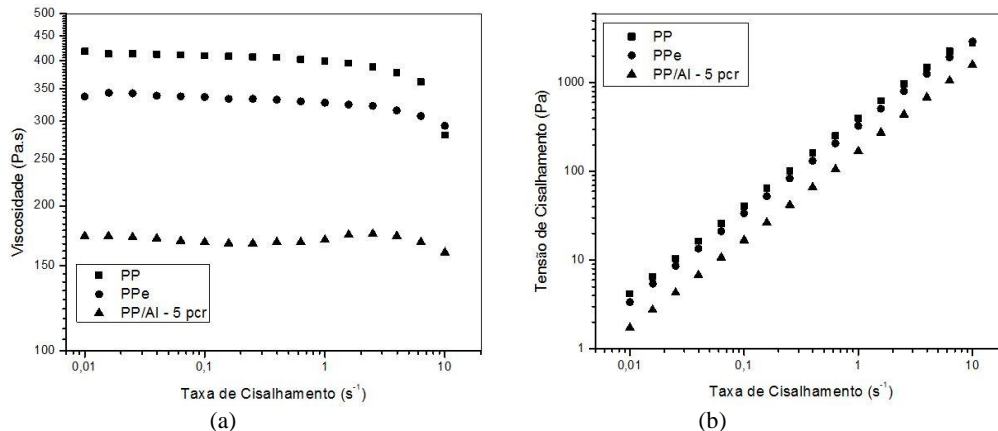


Figura 6. (a) Viscosidade aparente e (b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o PP, PPe e para o compósito PP/alumina – 5 pcr.

### 3.6. Propriedades reológicas em regime permanente

A Figura 6 (a-b) apresentam os resultados de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ( $0,1$  a  $10\text{ s}^{-1}$ ) para o PP (grânulos, conforme recebido do fabricante), PPe (extrusado) e do compósito de PP/alumina - 5 pcr (extrusado). Percebe-se na Figura 6 (a), que o comportamento reológico do PP é afetado pelo processamento de extrusão, onde a viscosidade reduz significativamente quando comparado com o PP sem processar (grânulos).

Ao adicionar 5 pcr de alumina a viscosidade aparente reduziu, o mesmo ocorreu no regime dinâmico-oscilatório. Observa-se ainda que todos os sistemas têm o mesmo comportamento de fluídos não-newtonianos. Na Figura 6 (b) tem-se as curvas de fluxo com a taxa de cisalhamento variando de  $0,01$  à  $10\text{ s}^{-1}$ , pode-se verificar, que a tensão de cisalhamento em baixas taxas de cisalhamento para o PPe é menor que a do PP, esse comportamento indica que o mesmo tem uma menor massa molar e, portanto, impõe um nível de tensão menor durante a deformação, o que está de acordo com os dados de DRX e DSC. Ao adicionar a alumina a tensão de cisalhamento diminuiu ao comparar com o PPe. O comportamento da tensão na curva de fluxo tem efeito direto na viscosidade, conforme visto anteriormente, uma vez que a mesma é obtida pela razão entre a tensão e a taxa de deformação sob cisalhamento.

### Conclusão

Neste trabalho, investigou-se a influência dos processos de injeção e extrusão e da adição da alumina sintetizada em laboratório por reação de combustão nas propriedades do PP. Em relação às características da alumina sintetizada, por meio da técnica de DRX, concluiu-se que a alumina apresentou estrutura cristalina do tipo coríndon. Os resultados de DRX mostraram que o processamento de extrusão e injeção tornou o PP mais cristalino e que a alumina sintetizada não alterou a estrutura cristalina do PP, mas dificultou a cristalização do mesmo, resultado confirmado também por DSC pela redução do grau de cristalinidade. O processamento e a alumina não alteraram significativamente as transições térmicas  $T_m$  e  $T_c$  do PP, portanto a alumina não atuou como agente nucleante. Nas propriedades mecânicas, apenas a resistência ao impacto foi alterada pelo processamento. Para o compósito, houve um pequeno aumento do módulo elástico devido à maior rigidez da alumina e redução na resistência à tração e ao impacto associada ao baixo grau de dispersão e elevado tamanho médio de partículas, confirmado por MEV. No teste de inflamabilidade, o processamento aumentou a velocidade de queima enquanto que a alumina promoveu atraso, além de contribuir para redução da emissão de fumaça e gotejamento quando comparado com o PPei. Na análise reológica o PP, PPe e o compósito apresentaram comportamento pseudoplástico, o processamento reduziu significativamente a viscosidade complexa e aparente e, no compósito, a adição de alumina promoveu redução nas

duas viscosidades, sugerindo ocorrência de degradação no PP. Já o módulo de armazenamento, aumentou com a adição de alumina confirmando o enrijecimento dos mesmos, conforme observado nas propriedades mecânicas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES e ao CNPq.

### Referências

- [1] Babetto, A. C., Canevarolo, S. V., Efeito do tipo de elemento de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (2), 90-99, 2000.
- [2] Rao, V.S., Yadav, V., Kumar, V.K., Chand, N., Combined effect of nanoclay and alumina addition on structure, TGA, DMA characteristics of nanoclay, and alumina-filled polypropylene nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25 (7), 851-863, 2011.
- [3] Uotila, R., Hippel, U., Paavola, S., Seppälä, J., Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure and mechanical properties. *Polymer*, 46, 7923-7930, 2005.
- [4] Sun, D., Zhang, R., Liu, Z., Huang, Y., Wang, Y., He, J., Han, B., Yang G., Polypropylene/silica nanocomposites prepared by in-situ sol-gel reaction with the aid of  $\text{CO}_2$ . *Macromolecules*, 38 (13), 5617-5624, 2005.
- [5] Ellis, T. S., D'Angelo, J. S., Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (6), 1639-1647, 2003.
- [6] Truong, L. T., Larsen, Å., Holme, B., Hansen, F. K., Roots, J., Morphology of syndiotactic polypropylene / alumina nanocomposites. *Polymer*, 52 (4), 1116-1123, 2011.
- [7] Tee, D.I., Mariatti, M., Azizan, A., See, C.H., Chong, K.F., Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 67 (11-12), 2584-2591, 2007.
- [8] Pedrazzoli, D., Khumalo, V. M., Karger-Kocsis, J., Pegoretti, A., Thermal, viscoelastic and mechanical behavior of polypropylene with synthetic boehmite alumina nanoparticles. *Polymer Testing*, 35, 92-100, 2014.
- [9] Zhao, H., Li, R.K.Y., Crystallization, mechanical, and fracture behaviors of spherical alumina-filled polypropylene nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(24), 3652-3664, 2005.
- [10] Duan, Y., Fu, Z., Influence of poly(n-octadecyl acrylate) on mechanical properties, melting behavior,



- and morphology of polypropylene/aluminum trihydroxide composites, *Fire and Materials*, 36 (8), 614-622, 2011.
- [11] Li, B., Li, R., Xie, Y., Properties and effect of preparation method of thermally conductive polypropylene / aluminum oxide composite. *Journal of Materials Science*, 52 (5), 2524-2533, 2016.
- [12] Leal, E., Neiva, L.S., GAMA, L., Costa, A.C.F.M., Síntese do catalisador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3.3, 47-55, 2008.
- [13] Silva, M. C., Costa, N. C. O., Lira, D. S., Dantas, J., Costa, A. C. F. M., Freitas, N. L., High energy milling of alumina synthesized by combustion reaction using a vertical shaft attritor mill: influence of the milling time length. *Materials Science Forum*, 820, 155-160, 2015.
- [14] Costa, A.C.F.M., Kiminami, R.H.G.A., Dispositivo para a produção de nanocompósitos cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção de nanocompósitos. Brasil, Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. *Revista de Propriedade Industrial - RPI*, BR 10 2012 002181-3, 2012.
- [15] Freitas, N. L., Fagury Neto, E., Lira, H. L., Gama, L., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M., Combustion synthesis of alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders. *Materials Science Forum*, 530-31, 631-636, 2006.
- [16] Castro, R. H. R., Gouvêa, D., Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina. *Cerâmica*, 49 (309), 55-60, 2003.
- [17] Silva, M. C., Cunha, R. B. L., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M., Freitas, N. L. Estudo da estrutura e morfologia da alumina preparada por reação de combustão usando recipientes de diferentes capacidades de produção. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica; 2012; Curitiba. Curitiba: Metallum; 2012.
- [18] Sharma, A., Modi, O. P., Gupta, G. K., Combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder using aluminium nitrate and urea as reactants - influence of reactant composition. *Advances in Applied Science Research*, 3 (6), 3819-3824, 2012.
- [19] Feret, F. R., Roy, D., Boulanger, C., Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (7), 1051-1061, 2000.
- [20] Ramalho, M. A. F., Freitas, N. L., Costa, A. C. F. M., Lira, H. L., Andrade, H. M. C., Gama, L., Morphological and structural analysis of alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with Zr prepared by combustion reaction. *Materials Science Forum*, 591-593, 750-754, 2008.
- [21] Libano, E., Visconte, L. L., Pacheco, É. B., Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. *Polímeros*, 22(5),430-435, 2012.
- [22] Tomar, A., Mahendia, S., Kumar, S., Structural characterization of PMMA blended with chemically synthesized PANi. *Advances in Applied Science Research*, 2 (3),327-333, 2011.
- [23] Hussain, R., Mohammad, D., X-ray diffraction study of the changes induced during the thermal degradation of poly (methyl methacrylate) and poly (methacryloyl chloride). *Turkish Journal of Chemistry*,28 (6),725-730, 2004.
- [24] Khan, M. S., Khalil, U., Nasar, G., Xrd Study of Binary Polymer Blend of PMMA/PVAC. *Journal of Pakistan Materials Society*,3 (1),22-26, 2009.
- [25] Devikala, S., Kamaraj, P., Arthanareeswari, M., Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites. *Chemical Science Transactions*,2 (S1),2278-3458, 2013.
- [26] Motaung, T., Luyt, A., Saladino, M., Martino, D., Caponetti, E., Morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA-zirconia nanocomposites prepared by melt compounding. *Express Polymer Letters*,6 (11), 871-881, 2012.
- [27] Canevarolo Júnior, S. V. *Ciência dos polímeros*. 2 ed. São Paulo, Artliber, 2002.
- [28] Mirjalili, F., Chuah, L., Salahi, E., Mechanical and morphological properties of polypropylene/nano alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites. *The ScientificWorldJournal*,2014,1-12, 2014.
- [29] Silva, V.L.D. Comportamento mecânico e de inflamabilidade de compósitos de polipropileno reciclado com fibra de coco e hidróxido de alumínio [dissertação]. Belém: Universidade Federal do Pará; 2006.
- [30] Barbosa, R., Araújo, E. M., Mélo, T. J. A., Ito, E. N., Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte II: comportamento de inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17 (2), 104-112,2007.
- [31] Ray, S. S., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28 (11), 1539-1641, 2003.
- [32] Kim, D. H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R., Paul, D. R., Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, 48 (18), 5308-5323, 2007.
- [33] Cassagnau, P. Melt rheology of organoclay and fumed sílica nanocomposites. *Polymer*, 49 (9), 2183-2196, 2008.
- [34] Lee, J., Yang, S-B., Jung, H-T., Carbon Nanotubes-Polypropylene Nanocomposites for Electrostatic. *Macromolecules*, 42 (21), 8328-8334, 2009.