

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

GUILHERME ELLER HAVERROTH

**COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE POLIPROPILENO E MICROESFERAS DE VIDRO
PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE DUTOS RÍGIDOS SUBMARINOS ATRAVÉS
DA INCORPORAÇÃO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Rio de Janeiro

2019

GUILHERME ELLER HAVERROTH

**COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE POLIPROPILENO E MICROESFERAS DE VIDRO
PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE DUTOS RÍGIDOS SUBMARINOS ATRAVÉS
DA INCORPORAÇÃO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

H387c Haverroth, Guilherme Eller
Compatibilização entre polipropileno e
microesferas de vidro para isolamento térmico de
dutos rígidos submarinos através da incorporação de
agentes compatibilizantes / Guilherme Eller
Haverroth. -- Rio de Janeiro, 2019.
98 f.

Orientador: Bluma Guenther Soares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. Isolamento térmico. 2. Polipropileno
sintático. 3. Agente compatibilizante. 4.
Poli(propileno-g-anidrido maleico). 5. Terpolímero
de etileno-éster acrílico-glicidil metacrilato. I.
Soares, Bluma Guenther, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

GUILHERME ELLER HAVERROTH

**COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE POLIPROPILENO E MICROESFERAS DE VIDRO
PARA ISOLAMENTO TÉRMICO DE DUTOS RÍGIDOS SUBMARINOS ATRAVÉS
DA INCORPORAÇÃO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 29 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA



Orientadora – Prof.^a Dra. Bluma Guenther Soares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira
Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste



Dr. Alexandre Santos Hansen
Petróleo Brasileiro S.A.



Prof.^a Dra. Ana Lucia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

À Renata por todo o amor e por ter sempre me apoiado e incentivado ao longo da nossa jornada.

À minha família Dalva (mãe), Wilmar (pai), Helena (irmã) e Chico (cunhado/amigo) pelo amor e carinho incondicional, mesmo eu estando longe e muitas vezes ausente.

A todos do LAB J-112, mas em especial a prof. Adriana, Elaine, Elisângela, Igor, Jéssica, Loan, Maria Eduarda, Ketly, Raiany, Ruan e Sarah por sempre terem sido pacientes e solícitos em me ensinar a utilizar os equipamentos de que necessitei.

Ao pessoal da Tecnologia (Alan, Bruno, Júlio, Rodrigo e Viviane) por terem me auxiliado na preparação dos corpos de prova e na realização dos ensaios mecânicos.

Àqueles que ao longo dos anos me auxiliaram no meu desenvolvimento intelectual através de conversas e discussões em altíssimo nível sobre os mais variados temas: Capico, Carelli, Emerich, Hegele, Raquel, Schramm, Surmas e Vinicius.

Ao pessoal da SUB/ES/EISE/EDR que me auxiliou com minhas atividades laborais inclusive durante minhas ausências, em especial ao Fábio Braga, ao Bruno Cunha e à Mônica Genaio.

Ao Normando Cunha (ShawCor) pela doação dos polipropilenos e das microesferas de vidro.

À Arkema pela doação dos copolímeros utilizados como agente compatibilizante.

RESUMO

Dutos são utilizados para o transporte de fluidos desde os primórdios da civilização humana. Na indústria do petróleo, em especial, os dutos desempenham papel fundamental nas etapas de produção, transporte e distribuição de hidrocarbonetos. No cenário onde os campos de hidrocarbonetos se localizam em ambiente *offshore*, os dutos rígidos submarinos se destacam pela versatilidade e customização que propiciam aos grandes projetos. Devido aos requisitos de garantia de escoamento, os dutos rígidos submarinos de produção e transporte de petróleo usualmente necessitam receber isolamento térmico de forma a minimizar a troca térmica entre o fluido transportado e o meio no qual estão inseridos. Dentre os diversos materiais passíveis de utilização, destaca-se o polipropileno sintático. Tal material se constitui de um compósito cuja matriz é polipropileno e a fase dispersa é composta por microesferas de vidro. As fases contínua e dispersa, entretanto, apresentam baixa afinidade química e conseqüentemente níveis de interação aquém do desejado. Em suma, o material pode vir a falhar quando submetido a solicitações mecânicas em decorrência da transferência de tensões ineficiente entre as fases. Diferentes abordagens têm sido utilizadas com o intuito de aprimorar a interação entre as fases e conseqüentemente elevar a capacidade de carga do material. Dentre as mais comuns, este trabalho abrange as duas consideradas mais promissoras: o uso de agentes compatibilizantes e a modificação das propriedades mecânicas da matriz através da substituição do polipropileno por polipropileno heterofásico. A eficácia das estratégias selecionadas é analisada através da realização de ensaios mecânicos de tração-deformação, avaliação do teor de água absorvida quando em imersão e realização de ensaios térmicos de calorimetria diferencial de varredura e análise dinâmico-mecânica. Para tal, são preparados compósitos com matrizes de polipropileno e polipropileno heterofásico e os agentes compatibilizantes poli(propileno-g-anidrido maleico) e terpolímero de etileno-éster acrílico-glicidil metacrilato. São utilizados teores de 1% a 5% em massa de agente compatibilizante. Após os ensaios, os resultados observados são ratificados qualitativamente através de análises por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chaves: Isolamento térmico. Polipropileno sintático. Agente compatibilizante. Poli(propileno-g-anidrido maleico). Terpolímero de etileno-éster acrílico-glicidil metacrilato.

ABSTRACT

Pipelines are largely used for fluid transport since the early stages of human civilization. In the oil and gas industry in particular, the pipelines play a key role for hydrocarbon production, transportation and distribution. In scenarios where hydrocarbon fields are located offshore, rigid subsea pipelines stand out due to versatility and customization provided to great projects. Due to flow assurance requirements, production and transport rigid subsea pipelines usually require some type of thermal insulation in order to reduce the heat transfer from fluid to the external environment. Among many suitable materials, the glass syntactic polypropylene highlights. This material is a composite composed by a polypropylene matrix and hollow glass microspheres as fillers. The continuous and the disperse phases, however, show poor chemical compatibility and low interaction levels as a consequence. In summary, the material may fail when submitted to mechanical loads due to the poor load transfer between phases. Different approaches have been used in order to enhance the interaction between continuous and disperse phases and consequently improve the load capacity of the material. Among the most popular, this essay approaches two which are considered the most promising: the use of compatibilizing agents; and the substitution of the polypropylene matrix by an heterophasic polypropylene matrix. The effectiveness of selected strategies is analyzed through mechanical stress-strain tests, evaluation of absorbed water during water immersion; and evaluation of thermal properties through differential scanning calorimetry and dynamic-mechanical analysis. For this purpose, composites with heterophasic polypropylene and polypropylene matrices and the compatibilizing agents poly (propylene-g-maleic anhydride) and ethylene-acrylic ester-glycidyl methacrylate terpolymer are prepared. Contents of 1% to 5% by weight of compatibilizing agent are used. After all, the main results observed are ratified through scanning electronic microscopy.

Keywords: Thermal insulation. Glass syntactic polypropylene. Compatibilizing agent. Poly(propylene-g-maleic anhydride). Ethylene-acrylic ester-glycidyl methacrylate terpolymer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Duto submarino isolado com polipropileno sintático em multicamadas (esquerda); falha em isolamento térmico de duto submetido a altas tensões/deformações (direita).	20
Figura 2 – Agente compatibilizante na interface entre matriz de fase dispersa.	30
Figura 3 – Valores de máxima tensão obtidos a partir dos compósitos de polipropileno.	46
Figura 4 – Valores de alongamento na ruptura obtidos com os compósitos de polipropileno.	47
Figura 5 – Valores de módulo de Young obtidos a partir dos compósitos de polipropileno.	49
Figura 6 – Valores de máxima tensão obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico.	50
Figura 7 – Valores de alongamento na ruptura obtidos com compósitos de polipropileno heterofásico.	51
Figura 8 – Valores de módulo de Young obtidos com compósitos de polipropileno heterofásico.	51
Figura 9 – Comparação entre valores de máxima tensão.	52
Figura 10 – Comparação entre valores de alongamento na ruptura.	53
Figura 11 – Absorção de água dos compósitos com matriz de polipropileno.	59
Figura 12 – Absorção de água dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.	60
Figura 13 – Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.	62
Figura 14 – Curvas de E' obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.	63
Figura 15 – Curvas de E'' obtidas a partir dos compósitos de polipropileno.	64
Figura 16 – Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.	65
Figura 17 – Curvas de E' obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.	66

Figura 18 – Curvas de E'' obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.	67
Figura 19 – Curvas de Tan Delta obtidas com amostras dos compósitos de polipropileno após ensaio de absorção de água.	68
Figura 20 – Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos de polipropileno heterofásico submetidos ao ensaio de absorção de água.	70
Figura 21 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico sem agente compatibilizante: (a) magnificação de 250x; (b) magnificação de 1000x.	71
Figura 22 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico com 3% m/m de T-GMA: (a) magnificação de 1000x; (b) magnificação de 4000x.	72
Figura 23 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico com 5% m/m de T-GMA: (a) magnificação de 2000x; (b) magnificação de 4000x.	73
Figura 24 – Micrografias do compósito de polipropileno heterofásico e 5 %m/m de PP-g-MA: (a) magnificação de 2000x; (b) magnificação de 4000x.	74
Figura 25 – Curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno e PP-g-MA.	92
Figura 26 – Variação de entalpia durante resfriamento das amostras de polipropileno e PP-g-MA.	92
Figura 27 – Curvas de DSC (aquecimento) dos compósitos de polipropileno e PP-g-MA.	93
Figura 28 – Variação de entalpia durante aquecimento das amostras de polipropileno e PP-g-MA.	93
Figura 29 – Curva de resfriamento dos compósitos de polipropileno e T-GMA.	94
Figura 30 – Variação de entalpia durante o resfriamento das amostras de polipropileno e T-GMA.	94
Figura 31 – Variação de entalpia durante o aquecimento dos compósitos de polipropileno e T-GMA.	95
Figura 32 – Curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.	95
Figura 33 – Variação de entalpia durante resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.	96
Figura 34 – Curva de aquecimento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.	96
Figura 35 – Variações de entalpia durante o aquecimento das amostras de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.	97

Figura 36 – Curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.	97
Figura 37 – Valores de variação de entalpia de cristalização dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.	98
Figura 38 – Valores de variação de entalpia de fusão dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composições utilizadas e teores de cada componente (percentual em massa).	40
Tabela 2	– Valores de máxima tensão, tensão de ruptura e alongamento na ruptura sob tração.	45
Tabela 3	– Valores de T_m , T_c , ΔH_m e ΔH_c obtidos para os compósitos com matriz de polipropileno e com matriz de polipropileno heterofásico.	54
Tabela 4	– Valores de T_g obtidos a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.	62
Tabela 5	– Valores de T_g obtidos a partir dos compósitos de polipropileno heterofásico.	66
Tabela 6	– Comparação entre os valores de T_g antes e após ensaio de absorção de água.	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	DUTOS RÍGIDOS SUBMARINOS.....	17
3.2	POLIPROPILENO SINTÁTICO EM APLICAÇÕES SUBMARINAS.....	22
3.3	COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E CARGA DE VIDRO	25
3.4	COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE MATRIZ E CARGA	28
3.4.1	Propriedades Mecânicas dos Compósitos com Esferas de Vidro	31
3.4.2	Cristalinidade e Estabilidade Térmica	35
3.4.3	Microestrutura e a Adesão entre Fases	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS	39
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	39
4.3	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS E CORPOS DE PROVA	40
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	41
4.4.1	Ensaio de Tração-Deformação	42
4.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	42
4.4.3	Absorção de Água	42
4.4.4	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	43
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO	45
5.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	54
5.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA	59
5.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	61
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	70
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERÊNCIAS	79

APÊNDICE A – CURVA DE TORQUE <i>VERSUS</i> TEMPO DO MISTURADOR INTERNO	87
APÊNDICE B – CURVAS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO	88
APÊNDICE C – CURVAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO OBTIDAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE DSC	92

1 INTRODUÇÃO

Dutos são utilizados para transporte de fluidos desde os tempos mais remotos da civilização humana. Na indústria de petróleo e gás, por sua vez, desempenham papel fundamental na viabilização técnica e econômica tanto de projetos *onshore* quanto de projetos *offshore*.

A exploração e a produção de hidrocarbonetos a partir de campos *offshore* ocorrem tradicionalmente através do transporte de fluidos do poço de produção até plantas de processamento localizadas em plataformas fixas ou flutuantes. Para tal transporte são utilizados dutos rígidos ou flexíveis. A depender dos requisitos de garantia de escoamento, faz-se necessária a adoção de isolamento térmico nos dutos de forma a serem preservadas as elevadas temperaturas do fluido em produção e/ou prolongados tempos de resfriamento.

Nos cenários que abrangem a opção por dutos rígidos, tradicionalmente são utilizados materiais poliméricos de baixa difusividade térmica como isolamento térmico. Dentre as diversas opções disponíveis, destaca-se o uso do material comumente identificado por polipropileno sintático – GSPP. Trata-se de um compósito constituído por matriz de polipropileno e carga de microesferas de vidro ocas, e que idealmente apresenta as propriedades térmicas desejadas sem que sejam comprometidas as propriedades mecânicas necessárias devido aos rigorosos requisitos impostos pelas etapas de instalação e operação.

O bom desempenho mecânico dos materiais compósitos depende diretamente da interação entre as fases contínua e dispersa. No caso do polipropileno sintático, as fases contínua e dispersa apresentam baixa afinidade química e conseqüentemente fraca adesão. Tal característica pode incorrer na separação entre fases quando o material é submetido a esforços mecânicos, potencialmente levando o material a falhar apresentando comportamento frágil. Este pode ser considerado o principal modo de falha do polipropileno sintático.

Diversas estratégias podem ser adotadas de modo a reduzir a probabilidade de falha do material quando submetido a solicitações mecânicas, tais como alterações na estrutura interna do material, modificações nas condições de utilização ou mesmo troca do material da matriz. Este trabalho aborda duas dentre as diversas

possibilidades existentes: adição de agentes compatibilizantes e modificação das propriedades da matriz através da troca do polímero que a constitui. Em ambos os casos busca-se a obtenção de um material cuja transmissão de solicitações mecânicas entre as fases ocorra de forma eficiente.

A influência da adição de dois agentes compatibilizantes nas propriedades do compósito é avaliada neste trabalho através de ensaios mecânicos e térmicos. Ainda, a eficácia dos agentes compatibilizantes é ratificada de forma qualitativa através da análise de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura.

A predominância da fase contínua nas propriedades mecânicas do compósito e o potencial de ganho através da modificação do material da matriz são avaliados através da substituição do polipropileno por polipropileno heterofásico, cuja constituição apresenta domínios com comportamento borrachoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o copolímero poli(propileno-g-anidrido maleico) – PP-g-MA – e o terpolímero poli(etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila) – T-GMA – como potenciais agentes compatibilizantes entre a matriz de polipropileno e a carga de microesferas de vidro utilizados em isolamentos térmicos de dutos rígidos submarinos.

Avaliar as modificações em propriedades mecânicas e térmicas do compósito oriundas da substituição de polipropileno por polipropileno heterofásico como material constituinte da matriz.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar, dentre os teores de agente compatibilizante utilizados, quais proporções apresentam melhores resultados nas avaliações das propriedades mecânicas.
- b) Identificar, dentre os agentes compatibilizantes selecionados, aquele com maior potencial de uso na indústria de isolamentos térmicos para dutos submarinos.
- c) Caracterizar os compósitos obtidos através de avaliações de propriedades térmicas e mecânicas.
- d) Identificar potenciais benefícios decorrentes do uso de polipropileno heterofásico em substituição ao polipropileno como matriz do compósito.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DUTOS RÍGIDOS SUBMARINOS

Dutos são largamente utilizados na indústria de óleo e gás para o transporte de hidrocarbonetos. Na exploração de campos de petróleo *offshore* são considerados recursos críticos e de alto investimento (PALMER; KING, 2008).

O ser humano necessita transportar fluidos de um local para outro desde os tempos mais remotos. Três formas básicas são utilizadas no transporte de fluidos: uso de recipientes abertos ou fechados, dutos ou através da alteração do estado físico dos fluidos transportados combinada com o uso de recipientes ou dutos (PALMER; KING, 2008).

A opção de utilização de recipientes abertos ou fechados apresenta como principais características a limitação no volume transportado aliado a distâncias relativamente curtas. O custo de aquisição ou implementação desta solução é usualmente baixo. Os custos de operação, entretanto, são mais elevados quando comparados aos custos da solução de transporte de fluidos por dutos. O uso de recipientes é atrativo principalmente no transporte de fluidos de alto valor, volumes variáveis e que demandam flexibilidade quanto à origem ou destino do transporte. Petróleo e gás natural liquefeito, por exemplo, são transportados em recipientes (navios tanque), pois desta forma um mesmo navio apresenta flexibilidade de origem e destino. É possível, inclusive, que um carregamento já em transporte tenha seu destino alterado conforme for o desejo do proprietário do produto transportado (PALMER; KING, 2008).

A alternativa de transporte de fluidos por dutos é caracterizada essencialmente pelos altos volumes transportados por longas distâncias. O custo de implementação deste modal incorre em elevados investimentos na aquisição de materiais e nas etapas de fabricação e instalação de infraestrutura. Os custos de operação, por sua vez, são reduzidos e permitem o transporte de grandes volumes a baixo custo. Este modal, entretanto, apresenta pouca ou nenhuma flexibilidade quanto à origem e ao destino do transporte. Portanto, torna-se um modal vantajoso quando não são esperadas alterações nas condições de operação ao longo da vida útil do sistema. Água e resíduos sanitários são transportados utilizando este modal uma vez que o

transporte destes fluidos é planejado para ocorrer de forma sistemática e sem grandes alterações por longos períodos, usualmente décadas quiçá séculos (PALMER; KING, 2008).

Hidrocarbonetos, água de formação e contaminantes tais como gás carbônico e ácido sulfídrico são transportados entre reservatórios e estações de processamento de petróleo através de dutos uma vez que a vida útil dos projetos contempla décadas de operação sistemática sem grandes alterações. No caso de reservatórios *offshore*, o uso de dutos interligando os reservatórios às plataformas de processamento se constitui da única alternativa viável para exploração das reservas petrolíferas (GUO *et al.*, 2014). Após serem processados nas plataformas, os hidrocarbonetos são transportados para as refinarias e unidades de tratamento em terra através de dutos ou navios tanques (PALMER; KING, 2008).

Os dutos submarinos são construídos a partir de materiais metálicos e poliméricos. Dentre as soluções disponíveis, destacam-se os dutos rígidos e os dutos flexíveis.

Os dutos flexíveis são constituídos por camadas intercaladas de aço de alta resistência e polímeros tais como poliamida e poli(fluoreto de vinilideno). Neste tipo de duto as camadas metálicas apresentam como principal função prover resistência mecânica. Por sua vez, as camadas poliméricas conferem isolamento térmico, reduzem o atrito entre as camadas metálicas, isolam as camadas metálicas da água do mar e atuam como barreira à permeação de fluidos entre as camadas metálicas (SIMONSEN, 2014; YUE *et al.*, 2013).

Os dutos rígidos, por sua vez, são construídos a partir de um tubo metálico, usualmente aço carbono de baixa liga, revestido por camadas poliméricas de epóxi, polipropileno, polietileno, poliuretano ou poliestireno. O tubo metálico é responsável pela resistência estrutural do sistema suportando os esforços de tração, compressão e flexão aos quais o duto estará submetido durante as fases de instalação e operação. As camadas poliméricas são responsáveis por prover proteção à corrosão ocasionada pelo meio externo e por prover isolamento térmico ao sistema mantendo o fluido transportado aquecido. Desta forma, evita-se a ocorrência de hidratos e o depósito de parafinas com consequente interrupção da produção (AZEVEDO *et al.*, 2010, 2012).

Palmer e King (2008) listam os materiais comumente utilizados como isolamento térmico de dutos rígidos submarinos:

- a) Poliuretanos nas formas espuma, sólida e sintática;
- b) Polipropileno nas formas espuma, sólida e sintática.

Os materiais sintáticos são compósitos constituídos por uma fase contínua, a matriz polimérica, e por uma fase dispersa, as microesferas de vidro ocas (AZEVEDO *et al.*, 2010, 2012; PALMER; KING, 2008).

Guo e colaboradores (2014) classificam os isolamentos térmicos para dutos em dois tipos básicos: seco e molhado. Os isolamentos térmicos do tipo seco são aqueles utilizados em sistemas *pipe-in-pipe* onde o anular formado por dois dutos de aço posicionados de forma concêntrica é preenchido com o material isolante. Neste sistema não há contato entre material isolante e fluidos, seja o fluido transportado ou o fluido constituinte do meio externo. Os principais materiais utilizados são os aerogéis, materiais sólidos porosos de baixa densidade produzidos por um processo sol-gel seguido de secagem supercrítica do gel em autoclave (FRICKE; EMMERLING, 1992). Em função dos altos custos envolvidos na fabricação e na instalação de dutos *pipe-in-pipe*, esta solução é pouco adotada (GUO *et al.*, 2014).

Os isolamentos térmicos molhados são aqueles utilizados externamente ao duto submarino, operando em contato com a água do mar. Dentre os tipos de isolamento térmico molhados destaca-se o uso dos sistemas multicamadas baseados em polipropileno. O polipropileno sintático, conforme demonstrado na Figura 1, é largamente utilizado no desenvolvimento de campos de petróleo em águas profundas e ultraprofundas com altas temperaturas de escoamento (AZEVEDO *et al.*, 2010; TURNER, 2011).

Kehr (2003) destaca algumas das vantagens dos sistemas em polipropileno multicamadas:

- a) Os materiais podem ser processados pelas mesmas instalações (fábricas) que processam os sistemas de revestimento anticorrosivo;
- b) Mais de uma extrusora pode ser utilizada visando aumento da produtividade e redução do tempo de aplicação;

- c) Os polipropilenos apresentam, em termos gerais, boa processabilidade;
- d) Os polipropilenos apresentam boas propriedades mecânicas e baixa absorção de água. Devido à sua natureza química, não reagem com a água do mar;
- e) São materiais compatíveis com os principais métodos de instalação de dutos rígidos submarinos: *s-lay*, *j-lay* e *reel-lay*.

Figura 1– Duto submarino isolado com polipropileno sintático em multicamadas (esquerda); falha em isolamento térmico de duto submetido a altas tensões/deformações (direita).



Fonte: elaborado pelo autor.

A instalação é usualmente a etapa de maior dispêndio econômico dentre as fases que compõem o ciclo de vida de um projeto de duto rígido submarino. As atividades de instalação usualmente exigem a mobilização de um barco de lançamento de dutos cujo custo diário de operação é elevado, na ordem de centenas de milhares de dólares. O custo diário da embarcação associado à taxa de lançamento é fundamental na avaliação da atratividade econômica do projeto. Os métodos de instalação mais utilizados podem ser descritos de forma sucinta conforme segue (GUO *et al.*, 2014; PALMER; KING, 2008):

- a) *S-lay*: o método consiste na construção do duto a bordo de embarcação do tipo balsa ou navio. A embarcação de lançamento recebe tubos de aço revestidos com 12 ou 24 metros de comprimento e os solda na posição horizontal de forma a construir o duto. As juntas soldadas são revestidas com revestimento anticorrosivo ou isolamento térmico compatíveis com o revestimento dos tubos. O duto é lançado através de uma estrutura metálica denominada *stinger* que tem como principal função suportar o duto. Durante o lançamento o duto assume o formato de “S” e permanece sob tensões e deformações controladas;

- b) *J-lay*: neste método o duto é construído por embarcação do tipo semissubmersível ou navio. Tubos com 12 ou 24 metros são soldados em linha de produção horizontal formando seções de 48 metros denominadas *quad joints*. As *quad joints* são verticalizadas de forma a serem soldadas no duto que se encontra suportado pela embarcação na configuração geométrica de um “J”;
- c) *Reel-lay*: o método consiste na fabricação de seções de dutos com aproximadamente um quilômetro de extensão em uma base em terra. Tais seções, denominadas *stalks*, são unidas por juntas soldadas e enroladas em um carretel instalado na embarcação de lançamento. Após o término do enrolamento, a embarcação se desloca para a locação da instalação e desenrola o duto na configuração de um “J”. Quando do término da instalação, a embarcação retorna à base para o enrolamento de uma nova seção. O método *reel-lay* é caracterizado por infligir altas tensões e deformações ao duto revestido durante os processos de enrolamento e desenrolamento uma vez que o regime plástico é alcançado.

Os dutos submarinos isolados termicamente são submetidos a diferentes tipos de solicitações mecânicas oriundas de fenômenos térmicos e mecânicos experimentados ao longo da vida útil. As solicitações de origem térmica prevalecem durante a fabricação dos tubos revestidos em decorrência das elevadas temperaturas de extrusão do polipropileno e da alta taxa de resfriamento imposta pelo *quenching* ao qual o material é submetido imediatamente após a extrusão do material fundido sobre o tubo. O elevado gradiente de temperaturas pode incorrer em tensões residuais e fragilização do material. Este fenômeno é considerado particularmente crítico no sistema composto por polipropileno e microesferas de vidro que, em última instância, pode apresentar comportamento frágil (AZEVEDO *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2014; KEHR, 2003).

Durante a instalação, por sua vez, os dutos são submetidos a elevados esforços de tração, compressão, flexão e fadiga de baixo ciclo (GUO *et al.*, 2014; PHAN *et al.*, 2013). A adequabilidade dos materiais selecionados, tanto para o tubo quanto para o isolamento térmico, é usualmente verificada através da realização de um programa de qualificação. Tal programa consiste na simulação dos esforços preditos numérica ou analiticamente associada à avaliação da integridade do isolamento térmico após

a aplicação dos esforços, incluindo análise da interface entre matriz e fase dispersa (AZEVEDO *et al.*, 2010, 2012; MELVE; ALI, 2005).

A fase de operação pode ser considerada como sendo a última etapa do ciclo de vida de um duto submarino onde a integridade estrutural do isolamento térmico é requerida. Nesta fase o duto está submetido a altas pressões e elevados gradientes de temperatura cuja variação se situa entre a temperatura do fluido transportado e a temperatura do meio externo. Sob tais condições agressivas, o atendimento a estreitos requisitos de condutividade térmica, coeficiente global de troca térmica, resistência à fluência e estabilidade térmica é indispensável (BOUCHONNEAU *et al.*, 2010; HANSEN; RYDIN, 2002; MELVE; ALI, 2005).

O conhecimento do comportamento mecânico e a melhora nas propriedades dos materiais utilizados como isolamento térmico de dutos desperta interesse face aos altos custos envolvidos na exploração e produção de hidrocarbonetos *offshore*, às elevadas solicitações mecânicas impostas aos materiais e aos restritos requisitos de desempenho térmico exigidos (PHAN *et al.*, 2013).

O estudo da interação entre a matriz de polipropileno e a carga de microesferas de vidro se justifica, portanto, pela busca da melhora na transferência de tensões entre as fases e conseqüente alteração do comportamento do compósito de frágil e quebradiço para dúctil e tenaz.

3.2 POLIPROPILENO SINTÁTICO EM APLICAÇÕES SUBMARINAS

Os primeiros materiais sintáticos foram desenvolvidos na década de 1960 com o intuito de prover fluibilidade a equipamentos submarinos, em especial a veículos submarinos operados remotamente ou autônomos denominados ROV. Os ROVs são utilizados em substituição às atividades de mergulho e nas situações onde o mergulho não é possível devido a restrições tecnológicas e fisiológicas (LE GALL *et al.*, 2014).

Os materiais compósitos apresentam estrutura complexa de difícil modelagem analítica e numérica cujas propriedades são oriundas da combinação das propriedades individuais de cada material constituinte e da sinergia existente entre estes componentes. Usualmente, os modelos utilizados na modelagem de materiais

simples não são capazes de representar de forma satisfatória os materiais sintáticos (GROSJEAN *et al.*, 2009; LE GALL *et al.*, 2014).

Além de apresentarem baixos valores de massa específica devido à baixa densidade das microesferas, os materiais sintáticos normalmente apresentam baixos valores de condutividade térmica e boa estabilidade química e dimensional quando submetidos a altas pressões e altas temperaturas, inclusive em meio aquoso. Estas características possibilitam o uso deste tipo de material como isolamento térmico de dutos e equipamentos submarinos instalados em águas profundas e ultraprofundas. Tal uso é comumente precedido de programa de qualificação onde o material é submetido a condições que simulam situações às quais os materiais estarão submetidos durante a sua vida útil. Elevados níveis de tensão, deformação e gradientes de temperatura são, em via de regra, adotados durante a execução dos programas de qualificação (AZEVEDO *et al.*, 2010, 2012; BOUCHONNEAU *et al.*, 2010; GROSJEAN *et al.*, 2009; LE GALL *et al.*, 2014; MELVE; ALI, 2005).

Dentre os materiais compósitos, o GSPP se destaca como o de maior utilização na indústria submarina, especialmente para o isolamento térmico de dutos. As formulações mais empregadas adotam matriz de polipropileno com teores de microesferas de vidro ocas variando de 25% a 30% em massa. As microesferas alteram tanto a condutividade térmica como as propriedades mecânicas do compósito, em especial a resistência à tração e a capacidade de deformação sob carregamentos mecânicos (LE GALL *et al.*, 2014; TURNER, 2011).

Grosjean e colaboradores (2009) observaram que as microesferas de vidro podem ser interpretadas como pontos frágeis no compósito, locais propícios para o início da falha do material quando o mesmo é submetido a carregamentos de tração, compressão e flexão. O argumento se baseia no fato das microesferas serem inclusões que introduzem heterogeneidades na matriz, interferindo na organização molecular. Ensaio de compressão uniaxial demonstraram que a falha estrutural do GSPP se inicia através do rompimento das microesferas, seguido do colapso das mesmas em decorrência do aumento do carregamento. Segundo os autores, ao colapsarem as microesferas deixam espaços vazios na matriz que passa a se comportar de forma análoga a uma espuma de células fechadas. O comportamento mecânico de polipropilenos espuma foi estudado por diversos autores como, por

exemplo, Mae, Omiya e Kishimoto (2008). Estes autores realizaram estudos numéricos e experimentais através dos quais demonstraram que o polipropileno espuma apresenta decréscimo nas propriedades mecânicas quando comparado ao material sólido.

Phan e colaboradores (2013) observaram que a contração da matriz de polipropileno é acentuada após o colapso das microesferas presentes em compósito submetido a cargas de compressão. Adicionalmente, observaram que ocorre retorno elástico parcial do material após a remoção da carga de compressão. Phan e colaboradores (2013) também estudaram a influência da temperatura nas propriedades mecânicas do GSPP. Os autores observaram que temperaturas elevadas reduzem a rigidez e a resistência ao escoamento da matriz. Observaram que, sob estas condições, uma parcela maior dos esforços mecânicos tem de ser suportada pelas microesferas de vidro quando o compósito é submetido a carregamentos mecânicos. Conseqüentemente, é observado aumento do teor de quebra de microesferas e o compósito apresenta falhas estruturais tais como trincas e fissuras mesmo quando submetido a solicitações mecânicas de menor intensidade.

Vipulanandan e Guezo (2017) corroboraram com os resultados de Phan e colaboradores (2013) ao observarem que a resistência ao escoamento e o comportamento mecânico em termos gerais do GSPP quando submetido à tensão uniaxial são influenciados pela temperatura e pela taxa de deformação. Resultados obtidos a partir de ensaios de tração-deformação demonstraram ter ocorrido redução da resistência ao escoamento conforme se elevou a temperatura. Em relação à taxa de deformação, os autores observaram comportamento inverso: o aumento da taxa de deformação incorreu no aumento da resistência ao escoamento conjugado com a acentuação do comportamento frágil do compósito. Os ensaios permitiram aos autores observar como comportamento geral a redução da resistência ao escoamento e a fragilização da matriz de polipropileno pela adição de microesferas de vidro. Segundo os autores, resultados análogos foram obtidos quando as microesferas de vidro foram substituídas por fibras de vidro curtas, descontínuas.

Azevedo e colaboradores (2010) observaram que a quebra seguida pelo colapso das microesferas de vidro, ao incorrer em falha estrutural da matriz polimérica, permite o ingresso de água no material. A absorção de água e sua influência nas

propriedades mecânicas do GSPP sob elevadas pressões e temperaturas também foram objeto de estudo de Grosjean e colaboradores (2009). Os autores demonstraram através de ensaios de envelhecimento a 80 °C em água deionizada e em água do mar que materiais sintéticos como o GSPP absorvem água por longo período até atingirem a saturação. Segundo os autores, a água absorvida pode contribuir para a degradação do material. Os subprodutos gerados durante o processo de envelhecimento, em especial aqueles situados na interface carga-matriz, podem induzir o aumento da pressão osmótica no interior do material e conseqüentemente o aumento da separação entre as fases. Desta forma, o ingresso de água no compósito é facilitado e se fomenta o ciclo de degradação da matriz.

3.3 COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E CARGA DE VIDRO

As propriedades térmicas e mecânicas dos materiais compósitos são consequência da natureza dos materiais constituintes das fases aliada às interações entre as fases. A interação interfacial entre fases se torna ainda mais preponderante em compósitos cuja matriz é constituída por uma poliolefina, e.g. polietileno e polipropileno, e a fase dispersa por carga de vidro. Materiais com base em silício, caso das fibras e microesferas de vidro, contêm grupamentos silanol (Si-OH) hidrofílicos na superfície. As poliolefinas, por sua vez, são materiais hidrofóbicos e, portanto, apresentam pouca ou nenhuma afinidade com os grupamentos silanol. A ocorrência simultânea de baixa interação entre as fases e má distribuição da fase dispersa na matriz, aliadas à baixa molhabilidade da matriz, pode incorrer na formação de aglomerados de fase dispersa e conseqüentemente na redução das propriedades mecânicas do compósito (SÖNMEZ *et al.*, 2015). Estudos como os desenvolvidos por Zhang, Guo e Zhang (2015) abordaram as dificuldades encontradas na obtenção de compósitos de polipropileno com carga de vidro que apresentem propriedades mecânicas de alto desempenho em decorrência da baixa interação interfacial entre as fases.

Nikzad, Masood e Sbarski (2011) observaram que a distribuição heterogênea da fase dispersa incorre na formação de regiões frágeis no compósito, com maior propensão à falha estrutural. Segundo os autores, o teor de carga no formato esférico adicionado ao compósito não deve ser superior a 30% em volume de forma a garantir a distribuição homogênea da carga e, desta forma, evitar-se aglutinações.

Porém, deve-se observar que os autores utilizaram matriz composta pelo copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e cargas de minério de ferro e minério de cobre, materiais cujas propriedades e características são distintas do polipropileno e das microesferas de vidro.

Zhang, Guo e Zhang (2015) observaram que a resistência mecânica do material compósito de polipropileno e carga de vidro é consequência direta do formato da carga, fibra ou esfera, e da razão de aspecto (no caso das fibras). Os autores concluíram que, no que tange à resistência mecânica, a razão de aspecto e o comprimento das fibras apresentam maior influência do que a fração volumétrica de carga presente no material. O módulo, segundo os autores, apresentou maior dependência da fração volumétrica de fibras e menor influência do comprimento das mesmas.

Liang e Wu (2012) observaram que as propriedades mecânicas dos compósitos podem ser influenciadas por outros fatores além do binômio fração volumétrica e razão de aspecto da carga. Segundo os autores, a distribuição das partículas na matriz e a compatibilidade entre as fases também apresentaram grande influência em propriedades como resistência ao escoamento, resistência ao impacto e no comportamento dúctil-frágil do material compósito.

As observações de Liang e Wu (2012) foram ratificadas por outros autores. Zhang, Guo e Zhang (2013) observaram que a força de adesão química entre fibra de vidro e matriz de polipropileno está diretamente relacionada à estrutura química da superfície da carga de vidro. Sönmez e colaboradores (2015), por sua vez, afirmaram que as propriedades dos materiais compósitos dependem da natureza das fases, da razão entre fases, do agente compatibilizante, da dispersão da carga, da razão de aspecto e da orientação da fase dispersa. Os autores observaram que a presença da carga induz à redução do índice de fluidez, aumento da dureza, aumento da opacidade, redução da elasticidade e da resistência à abrasão. Ainda, observaram que a presença da carga incorre no aumento da dificuldade de processamento do material que constitui a matriz.

A influência da presença de carga de vidro no estado fundido do polipropileno tem sido objeto de estudo recorrente. O polipropileno é um termoplástico processado

majoritariamente pelos processos de extrusão e injeção. Tais processos são baseados na transferência de energia térmica e mecânica ao material sob processamento de forma a plastificar o material até que a fusão cristalina seja alcançada. A transferência de energia da máquina para o material ocorre, principalmente, através da imposição de altas taxas de cisalhamento ao material processado (MANRICH, 2005). Desta forma, a compreensão da influência da presença da carga de vidro nas propriedades reológicas do fundido é objeto de interesse.

Hassan, Rahman e Yahya (2011), assim como Mobuchon e colaboradores (2005), observaram que a inclusão de carga de vidro incorre no aumento da viscosidade do fundido e na redução da entalpia de fusão do material processado. Segundo os autores, a inclusão de agente compatibilizante parece potencializar os fenômenos supracitados além de acentuar o comportamento elástico do material e reduzir o grau de cristalinidade do material processado.

Os compósitos de polipropileno e microesferas de vidro são corriqueiramente utilizados como isolamento térmico. Portanto, a compreensão do efeito da presença das microesferas nas propriedades térmicas do compósito também é de interesse. Diversos modelos foram propostos com o objetivo de prever a condutividade térmica equivalente do compósito como função do teor e das características das microesferas como, por exemplo, os modelos propostos por Agari, Ueda e Nagai (1993) e Nielsen (1973).

Liang (2014) propôs um modelo analítico teórico cujos resultados preditos concordam de forma satisfatória com resultados experimentais quando utilizados teores de carga de até 20%. Os resultados obtidos, de forma análoga, foram aderentes a resultados obtidos através de simulações numéricas realizadas por Liang e Li (2007) utilizando o método de elementos finitos. Segundo os autores, tanto os modelos teórico e numérico quanto os resultados experimentais indicaram redução linear da condutividade térmica com o aumento do teor de carga dentro da faixa de valores estudada.

3.4 COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE MATRIZ E CARGA

A fraca interação interfacial decorrente da baixa compatibilidade entre fases é considerada o principal mecanismo de falha dos materiais compósitos de polipropileno e carga de vidro. Quando submetidos a esforços mecânicos, a baixa adesão entre as fases incorre em fragilização do material (SÖNMEZ *et al.*, 2015; ZHANG; GUO; ZHANG, 2015).

Sjögren e Berglund (1997) estudaram os mecanismos de falha dos compósitos de polipropileno com esferas de vidro. Utilizaram em seu trabalho esferas de vidro sólidas sem qualquer tipo de tratamento superficial. Da mesma forma, nenhum tipo de agente compatibilizante foi adicionado ao compósito. Os autores observaram que a introdução de esferas de vidro na matriz polimérica incorreu em redução dos valores de alongamento na ruptura acompanhada de redução nos valores de tensão de escoamento. Segundo os autores, o tamanho das esferas pareceu pouco influenciar as propriedades mecânicas quando a fração volumétrica de esferas é reduzida. Entretanto, quando utilizadas frações volumétricas elevadas, o aumento no tamanho das esferas acarretou em redução acentuada nos valores de tensão de escoamento e de alongamento na ruptura. Os autores relataram ainda aumento nos valores do módulo de Young, sendo que a fração volumétrica de esferas influenciou de forma mais significativa do que o tamanho das esferas. Antagonicamente, os autores observaram redução nos valores do coeficiente de Poisson em consequência da quantidade de esferas. Segundo os autores, tal redução pode ser explicada pela presença de trincas localizadas na interface matriz-carga, considerado o local de início da falha mecânica do material.

Em seu estudo, Sjögren e Berglund (1997) observaram que a separação entre carga e matriz iniciou quando o compósito estava submetido a cerca de 0,7% de deformação elástica sob tração. Após este nível de deformação, observou-se um processo de escoamento (deformação plástica) da matriz nos arredores dos locais de separação entre as fases contínua e dispersa. Este processo é caracterizado pelo afastamento das regiões interfaciais descoladas incorrendo na abertura de trincas nas interfaces entre fases. Desta maneira, o material compósito tende a se comportar de forma análoga a um polipropileno espuma conforme descrito por Mae,

Omiya e Kishimoto (2008). Segundo os autores, a separação entre fases é potencializada pelo aumento do tamanho das esferas.

A adesão entre as fases contínua e dispersa pode ser aprimorada através da melhora da compatibilidade entre as fases. As estratégias mais utilizadas são: modificação da fase dispersa, modificação da fase contínua, modificação de ambas as fases ou adição de um agente de compatibilização.

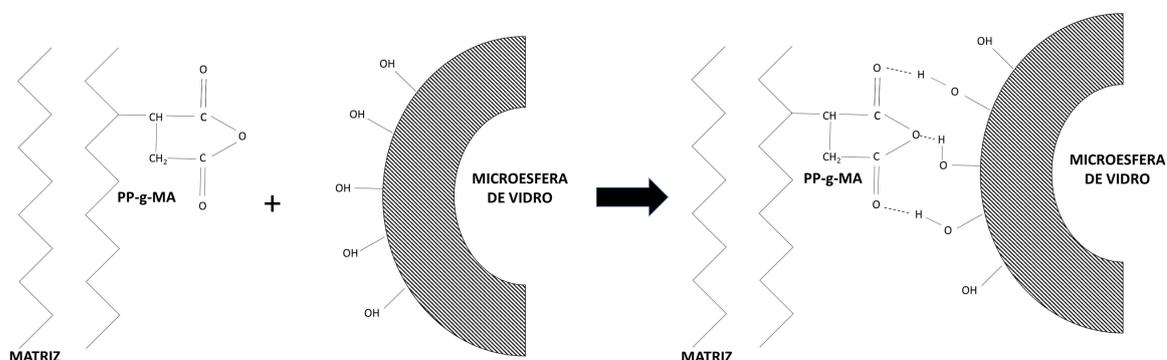
A modificação da fase dispersa, em especial cargas vítreas, é comumente realizada através da aplicação de silanos e titanatos em função da presença de silanois na superfície da carga. Amino silanos, epóxi silanos e metacrilóxi silanos, por exemplo, são moléculas que apresentam em uma das extremidades grupamentos silanois e na outra extremidade grupamentos amina, epóxi ou metacrilóxi. A extremidade com grupamento silanol interage, através de ligações de hidrogênio, com os grupamentos silanois presentes na carga de vidro. Por sua vez, a extremidade oposta interage com a matriz poliolefínica devido à afinidade entre grupamentos e matriz (PACAPHOL; AHT-ONG, 2017).

Quando a matriz é composta de polipropileno, entretanto, a funcionalização da carga de vidro pode não ser suficiente para melhorar de forma significativa a interação entre as fases uma vez que o polipropileno não apresenta grupamentos reativos para interagir com a carga funcionalizada. Por esta razão, o uso de copolímeros enxertados tais como PP-g-MA, poli(etileno-g-anidrido maleico) – PE-g-MA – e poli(propileno-g-glicidil metacrilato) – PP-g-GMA – tem despertado interesse. Estes copolímeros atuam como agentes promotores de aderência entre matriz e fase dispersa. Analogamente ao uso de silanos, o uso de copolímero enxertado como agente compatibilizante se baseia na interação entre parte da molécula do agente compatibilizante com a carga dispersa enquanto a outra parte interage com a fase contínua conforme demonstrado esquematicamente na Figura 2. Usualmente, a cadeia principal do copolímero reage com a matriz (mais abundante no compósito) e as cadeias enxertadas com a fase dispersa (BIKIARIS *et al.*, 2005; KULKARNI; MAHANWAR, 2014; SÖNMEZ *et al.*, 2015; ZHANG; GUO; ZHANG, 2015).

Segundo Zhang e colaboradores (2013), os copolímeros PP-g-MA e PP-g-GMA podem ser considerados os compatibilizantes mais promissores para uso em

compósitos de polipropileno em decorrência de possuírem cadeia principal em polipropileno e grupamentos funcionais que reagem facilmente com o vidro. De fato, PP-g-MA e PP-g-GMA são utilizados para compatibilização de polipropileno com materiais diversos tais como: fibras de vidro curtas (SGF), fibras de vidro longas (LGF), microesferas de vidro (GS), fibras sintéticas, fibras naturais, cargas minerais e elastômeros (ASGARI; MASOOMI, 2012; BALKAN; EZDEŞIR, 2012; BOBING HE *et al.*, 2011; QIN *et al.*, 2015; ROMERO-GUZMÁN *et al.*, 2008; ROOJ *et al.*, 2011; VALERIO-CÁRDENAS; ROMO-URIBE; CRUZ-SILVA, 2011; ZHANG; GUO; ZHANG, 2015).

Figura 2– Agente compatibilizante na interface entre matriz de fase dispersa.



Fonte: elaborado pelo autor.

O uso de fibras naturais (serragem, fibras celulósicas, fibras de bambu, dentre outras) compatibilizadas com micro e nanocargas através de agentes compatibilizantes copoliméricos têm despertado interesse tanto pelo apelo ecológico quanto pelo potencial tecnológico (FINA *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2016; PRACELLA; HAQUE; ALVAREZ, 2010).

Os agentes compatibilizantes PP-g-MA e PP-g-GMA podem ainda ser utilizados na compatibilização de misturas poliméricas ou de polímeros constituídos de matriz e fibras, ambos poliméricos. O PP-g-MA, por exemplo, é o copolímero mais utilizado como compatibilizante entre polipropileno e fibra de poli(tereftalato de etileno) – PET. O uso de tal compatibilizante, entretanto, apresenta a desvantagem de ter a água como subproduto da reação dos grupos terminais do PET com o anidrido maleico. Por este motivo o uso de outros agentes compatibilizantes, tal como o PP-g-GMA, têm despertado interesse. O PP-g-GMA apresenta um grupamento epóxi com capacidade de reagir com diversos outros grupos reativos tais como hidroxilas,

carboxilas, aminas e anidros (ASGARI; MASOOMI, 2012; KULKARNI; MAHANWAR, 2014).

Em suma, o uso de agentes compatibilizantes é motivado pela busca do aumento de adesão entre as fases contínua e dispersa aliado à melhora na dispersão da fase dispersa. A maior adesão entre as fases propicia melhor transferência de tensões enquanto a melhor dispersão da carga incorre em compósitos com propriedades mais homogêneas e normalmente de melhor desempenho. Comumente, a eficácia do agente compatibilizante é avaliada através da verificação de propriedades mecânicas, propriedades térmicas e da microestrutura do compósito (KULKARNI; MAHANWAR, 2014; SÖNMEZ *et al.*, 2015).

3.4.1 Propriedades Mecânicas dos Compósitos com Esferas de Vidro

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são resultado direto da transferência de tensões entre as fases contínua e dispersa e da homogeneidade na distribuição da fase dispersa. Materiais compósitos sem qualquer tipo de compatibilização entre as fases ou tratamento da fase dispersa podem apresentar comportamento frágil com baixos valores de resistência a carregamentos e alongamento. Propriedades mecânicas como resistência à tração e à flexão, em muitos casos, apresentam valores aquém do desejado quicá inferiores aos valores apresentados pelo material constituinte da fase contínua em sua forma pura (BOBING HE *et al.*, 2011; SÖNMEZ *et al.*, 2015; XIUJU *et al.*, 2011; ZHANG; GUO; ZHANG, 2015).

Liang e Li (2000) avaliaram o impacto da presença de microesferas de vidro em compósitos através da verificação dos valores das propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young. Os autores utilizaram em seu estudo microesferas de vidro *in natura* e microesferas de vidro tratadas com silano. Segundo os autores, foi possível observar a melhora na adesão interfacial entre matriz e fase dispersa quando da utilização das microesferas de vidro tratadas com o silano. Os resultados obtidos indicaram aumento nos valores do módulo de Young com o aumento do teor de microesferas. Em relação à tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura, os autores relataram observar redução nos valores obtidos com o aumento no teor de microesferas.

A resistência ao impacto Izod de compósitos de polipropileno e microesferas de vidro foi objeto de estudo de Liang (2007). O autor utilizou esferas com três diâmetros distintos (11 μm , 35 μm e 70 μm) e teores de carga no compósito variando entre 0% e 20%. Segundo o autor, o aumento no teor de carga até o limite de 15% incorreu no aumento dos valores de resistência ao impacto. Entretanto, foi observada redução no valor de resistência ao impacto quando utilizado teor de carga superior a 15%. Em relação ao tamanho das microesferas, o autor relata ter observado desempenho ligeiramente superior (valores mais elevados de resistência ao impacto) quando utilizadas microesferas de menores diâmetros.

A influência do tamanho das microesferas de vidro também foi objeto de estudo de Yang e colaboradores (2008). Neste estudo foram utilizados quatro tamanhos de microesferas de vidro: 15 μm , 10 μm , 5 μm e 2,5 μm . Segundo os autores, apesar da significativa dispersão dos resultados, foi possível observar a influência do tamanho das microesferas nas propriedades mecânicas através do aumento dos valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de flexão com a redução do tamanho das microesferas.

Zhang e colaboradores (2013) observaram que no caso da fase dispersa ser composta por fibras de vidro, algum nível de melhora nas propriedades mecânicas é alcançado através da orientação das fibras. Neste caso, mesmo cargas sem tratamento e compósitos sem agente compatibilizante podem apresentar algum incremento nas propriedades.

A modificação das propriedades mecânicas dos materiais através da adição de cargas e do uso de copolímero como agente compatibilizante tem sido objeto de estudos de diversos pesquisadores.

Kumar, Ghosh e Bhatnagar (2007) avaliaram os efeitos da adição de PP-g-MA em compósitos de polipropileno e fibras de vidro longas. Os autores determinaram o teor de compatibilizante que propiciou maior transferência de tensões entre as fases através de ensaios de resistência à tração longitudinal e resistência ao cisalhamento. Segundo os autores, o uso de teores de compatibilizante superiores a 2% não incorreu em melhora significativa das propriedades avaliadas. Tais resultados foram atribuídos à saturação de agente compatibilizante na interface

entre fases contínua e dispersa. O PP-g-MA aumenta a adesão entre fases através da interação do grupamento anidrido maleico com as hidroxilas presentes na superfície da carga de vidro. Uma vez que todas as hidroxilas interagiram, o acréscimo de PP-g-MA não geraria benefícios adicionais.

Zhang, Guo e Zhang (2015) realizaram estudo comparativo entre as eficácias apresentadas pelo PP-g-MA e pelo PP-g-GMA como agentes compatibilizantes em compósitos de polipropileno e fibras longas. Os autores avaliaram a influência dos agentes de compatibilização nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto Izod, resistência à tração e resistência à flexão. Segundo os autores, o aumento no teor de PP-g-MA acarretou em correspondente incremento nos valores das propriedades mecânicas avaliadas até ser atingido um pico de desempenho. Quanto ao PP-g-GMA, os autores observaram redução nos valores das propriedades estudadas com o aumento do teor de compatibilizante. Os autores justificaram tais resultados através da avaliação de que o PP-g-MA apresenta maior compatibilidade com a carga de vidro do que o PP-g-GMA possivelmente devido à maior afinidade do grupamento anidrido maleico com as microesferas de vidro do que a afinidade apresentada pelo grupamento glicidil metacrilato.

Sönmez e colaboradores (2015) estudaram a influência do uso de PP-g-MA como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno e fibras de vidro curtas cujas fibras de vidro foram funcionalizadas com 3-aminopropil trimetoxissilano. Os autores avaliaram compósitos com diferentes teores de fibra de vidro e teores de compatibilizante iguais a 1% e 3%. Segundo os autores, os valores de resistência à tração e de dureza foram elevados com o incremento do teor de fibras de vidro até ser atingido um valor de pico quando comparados aos valores obtidos com as amostras com mesmo teor de agente compatibilizante. O aumento do teor de agente compatibilizante, segundo os autores, acarretou na melhor plastificação da matriz e no aumento do teor de carga incorporável pela matriz sem significativas reduções nos valores das propriedades mecânicas avaliadas. Tais resultados foram atribuídos ao fato de tanto a fase contínua quanto a fase dispersa terem sido funcionalizadas com grupos que reagem entre si através de ligações de hidrogênio com consequente melhoria na transferência de tensões entre as fases.

A influência do teor de PP-g-MA nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno e fibra de vidro também foi objeto de estudo de Bobing He e colaboradores (2011). O estudo contemplou ainda as influências da taxa de aplicação dos carregamentos mecânicos e do índice de fluidez da matriz. Segundo os autores, foram observados aumentos nos valores de resistência à tração e resistência ao impacto em decorrência do uso do agente compatibilizante. Os autores observaram, através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, que o agente compatibilizante propiciou distribuição mais homogênea da carga e melhor adesão entre as fases.

Xiuju e colaboradores (2011) estudaram o efeito de agentes compatibilizantes tais como PP-g-MA e PP-g-GMA em compósitos de polipropileno com fibras de vidro e serragem. Foram utilizados teores de 30% de serragem, 10% de fibra de vidro e dois teores distintos de compatibilizantes: 3% e 6%. Segundo os autores, foi possível observar incremento nos valores de resistência à tração com a adição dos compatibilizantes sendo que o PP-g-MA apresentou resultados mais expressivos quando comparado aos demais compatibilizantes. Os resultados obtidos por Xiuju e colaboradores (2011) estão em consonância com os resultados obtidos pelos outros autores supracitados. O aumento nos valores das propriedades mecânicas através da adição de PP-g-MA pode ser atribuído, mais uma vez, às interações existentes entre o anidrido maleico e os grupamentos hidroxilas presentes na carga de vidro. Em relação à resistência ao impacto Izod, por sua vez, foram observados incrementos mais significativos nos resultados quando utilizado o compatibilizante PP-g-GMA. Os autores atribuíram estes resultados a possíveis emaranhamentos das cadeias de GMA enxertadas na cadeia principal de polipropileno. Quanto à variação nos teores de compatibilizante, os autores relataram não observar alterações significativas nas propriedades mecânicas avaliadas (resistência à tração, resistência à flexão, módulo de flexão e resistência ao impacto). Estes resultados foram atribuídos ao fato de terem sido utilizados elevados teores de agente compatibilizante.

Conforme observado por outros autores como, por exemplo, Kumar, Ghosh e Bhatnagar (2007), o uso de compatibilizante em teores acima do teor de saturação da interface matriz-carga pode se tornar inócuo uma vez que os grupos funcionais

reativos enxertados no agente compatibilizante não encontram grupamentos hidroxila disponíveis na superfície da carga de forma a aumentar o nível de interação entre as fases.

Xiuju e colaboradores (2011) também avaliaram o efeito da introdução de agente compatibilizante na absorção de água do material compósito. Para tal, ensaios de absorção de água foram realizados em amostras de compósitos contendo tanto PP-g-MA quanto PP-g-GMA. Segundo os autores, observou-se redução nos valores de água absorvida pelo compósito como consequência da introdução de ambos os agentes compatibilizantes. Os autores atribuíram este resultado a dois fatores: a interação entre compatibilizante e hidroxilas presentes na superfície da fase dispersa faz com que as hidroxilas não consigam reagir com a água; a maior interação e consequente adesão entre as fases reduz o espaço disponível para a água penetrar e difundir no material compósito.

Os parâmetros de processamento também podem influenciar no desempenho dos agentes compatibilizantes e conseqüentemente nas propriedades dos compósitos. Li e colaboradores (2016) estudaram a influência da temperatura de extrusão na atuação do PP-g-MA como agente compatibilizante em compósito com matriz de polipropileno. Foram analisadas imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura e propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento na ruptura. Segundo os autores, a difusão do compatibilizante da matriz para a região de interface entre as fases contínua e dispersa se constitui de um processo cinético controlado pela movimentação molecular influenciado pela temperatura. A utilização de temperaturas de processamento mais elevadas incorre no aumento da velocidade de difusão do compatibilizante e conseqüente aumento da quantidade de compatibilizante na interface, melhorando a transferência de tensão entre as fases. Os autores afirmaram ainda que através da escolha adequada da massa molar do PP-g-MA se faz possível o direcionamento das características da interface através do controle da temperatura durante o processamento. Conseqüentemente, torna-se possível o controle do efeito de reforço da carga.

3.4.2 Cristalinidade e Estabilidade Térmica

O tipo e a quantidade de agente compatibilizante podem influenciar no processo termodinâmico de cristalização da matriz de forma a serem alterados parâmetros tais

quais: grau de cristalinidade, temperaturas de início e término de cristalização, temperatura de fusão cristalina, variação de entalpia de cristalização, variação de entalpia de fusão cristalina e até mesmo a estabilidade térmica do compósito (LI *et al.*, 2015, 2016; LI; CHEN; ZHOU, 2008; VALERIO-CÁRDENAS; ROMO-URIBE; CRUZ-SILVA, 2011; XIUJU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2016).

A cinética de cristalização de compósitos de polipropileno com carga de serragem e SGF, onde matriz e carga foram compatibilizadas através da adição de PP-g-MA e PP-g-GMA, foi objeto de estudo de Zhang e colaboradores (2013). Os autores observaram redução nos valores de variação de entalpia de fusão cristalina e variação de entalpia de cristalização em relação aos valores apresentados pelo polipropileno puro. Em relação às temperaturas de início/pico de cristalização e temperatura de fusão cristalina, os autores observaram elevação nos valores através da adição de serragem e de fibra de vidro. Segundo os autores, estes resultados são um indicativo de que as cargas participam no processo de nucleação heterogênea atuando como núcleos de cristalização. Incremento mais pronunciado nos valores das temperaturas supracitadas foi observado quando da utilização do compatibilizante PP-g-MA, considerado pelos autores um indicativo de que o PP-g-MA pode induzir a cristalização do polipropileno e promover o aumento da taxa cristalização. Os autores relataram efeitos similares quando da utilização do PP-g-GMA. Avaliações quanto à estabilidade térmica demonstraram que ambos compatibilizantes podem promover o aumento da estabilidade térmica do compósito, elevando a temperatura de degradação. Os autores atribuíram tal resultado à melhora na adesão entre matriz e carga como resultado da formação de ligações entre as fases contínua e dispersa.

Xiuju e colaboradores (2011) já haviam relatado resultados similares em estudo realizado com compósitos de polipropileno e microcristais de celulose (MCC) onde as fases foram compatibilizadas através da adição de PP-g-MA e PP-g-GMA. Qualitativamente, o efeito observado pelos autores nas temperaturas de cristalização e de fusão cristalina foi idêntico ao observado por Zhang e colaboradores (2013). Em relação à estabilidade térmica, Xiuju e colaboradores (2011) relataram ter observado que ambos agentes de compatibilização pareceram

aumentar a estabilidade térmica do compósito sendo o PP-g-MA mais eficaz que o PP-g-GMA.

Li e colaboradores (2015) estudaram o efeito das microesferas de vidro e da taxa de resfriamento no processo de cristalização não isotérmico dos compósitos de polipropileno e microesferas de vidro. Os autores observaram acréscimo nos valores das temperaturas de início e pico de cristalização em decorrência da introdução das microesferas de vidro no polipropileno. Segundo os autores, tal resultado pode ser interpretado como indicativo da atuação das microesferas de vidro como agentes nucleantes. Os autores também relataram ter observado decréscimo nas taxas de nucleação e de crescimento de esferulitos com o aumento do teor de microesferas de vidro nos compósitos, indicativo de que as microesferas reduziram a mobilidade molecular da matriz.

3.4.3 Microestrutura e a Adesão entre Fases

Avaliações qualitativas do nível de adesão entre matriz e fase dispersa são comumente realizadas através de análises de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (SEM). Análises de superfícies obtidas através do faturamento criogênico do material compósito permitem observar o nível de adesão entre as fases através da avaliação de quanto da matriz está aderida à fase dispersa e de “vazios” decorrentes da extração da fase dispersa da matriz. Baixo nível de adesão entre fases tem sido observado a partir de análises por SEM para compósitos cujas cargas de vidro não foram funcionalizadas ou cuja composição não contempla o uso de agente compatibilizante (BOBING HE *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2012).

Liu e colaboradores (2012) estudaram a compatibilização entre polipropileno e microesferas de vidro através da adição do copolímero de poli(etileno-octeno) e anidrido maleico (POE-g-MA). Os resultados obtidos pelos autores corroboraram com resultados obtidos previamente por outros autores: a funcionalização da fase dispersa combinada com o uso de agente compatibilizante permitiu a obtenção de melhores propriedades mecânicas e melhor adesão entre fases. Imagens de superfícies fraturadas obtidas através de SEM permitiram observar maior adesão entre as fases quando da utilização de compatibilizante. Os autores observaram maior quantidade de matriz aderida à superfície das microesferas de vidro nas

superfícies fraturadas das amostras com compatibilizante quando comparadas às superfícies fraturadas de amostras sem agente de compatibilização.

Resultados qualitativamente análogos foram obtidos em estudos de compatibilização de polipropileno e fibras de vidro longas (BOBING HE *et al.*, 2011; KUMAR; GHOSH; BHATNAGAR, 2007; KUMAR; BHATNAGAR; GHOSH, 2008). Análises de imagens obtidas por SEM permitiram observar de forma qualitativa maior quantidade de material da matriz aderido à superfície da fase dispersa nas amostras onde foram utilizados agentes compatibilizantes. Os autores relataram ter sido possível observar, após fratura das amostras compatibilizadas, fibras com superfícies corrugadas e menor incidência de vazios devido à extração da fase dispersa em relação à matriz como consequência da baixa aderência entre fases.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os diferentes compósitos foram obtidos a partir dos materiais abaixo listados:

- a) Polipropileno, índice de fluidez 2,1 g/10min (ISO 1133-1, método B, 230 °C, 2,16 kg), densidade 0,905 g/cm³ (ISO 1183-1, método A), fabricado pela Borealis;
- b) Polipropileno heterofásico, índice de fluidez 0,75 g/10min (ASTM D1238, 230 °C, 2,16 kg), densidade 0,915 g/cm³ (ASTM D792), fabricado pela Braskem;
- c) Poli(propileno-g-anidrido maleico), índice de fluidez 10 g/10min (ASTM D1238, 190 °C, 0,325 kg), densidade 0,905 g/cm³ (ASTM D1505), fabricado pela Arkema;
- d) Terpolímero de etileno-éster acrílico-glicidil metacrilato, índice de fluidez 6 g/10min (ASTM D1238, 190 °C, 2,16 kg), densidade 0,94 g/cm³ (ASTM D1505), fabricado pela Arkema;
- e) Microesferas de vidro ocas, densidade 0,38 g/cm³, pressão de quebra 5500 psi, diâmetro médio 44 µm fabricado pela 3M.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os materiais foram processados e os corpos de prova obtidos utilizando-se os equipamentos:

- a) Misturador interno – Haake;
- b) Moedor de facas;
- c) Injetora de bancada – Thermo Haake;
- d) Prensa hidráulica quente.

Os ensaios de caracterização mecânica e térmica foram realizados utilizando-se os equipamentos:

- a) Máquina de Ensaio Universal – EMIC;
- b) Calorímetro Diferencial de Varredura – modelo 204F1 – NETZSCH-Gerätebau GmbH;
- c) Analisador Dinâmico-Mecânico – modelo Q 800 – TA Instruments;
- d) Microscópio Eletrônico de Varredura – modelo Vega 3 – Tescan;

e) Medidor de Difusividade Térmica – modelo *NanoFlash*[®] LFA 447 – NETZSCH-Gerätebau GmbH.

4.3 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS E CORPOS DE PROVA

Os compósitos foram obtidos a partir de matérias-primas em grãos, exceção às microesferas de vidro que são fornecidas no formato de esferas de dimensões micrométricas. Foram adotadas as composições conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composições utilizadas e teores de cada componente (percentual em massa).

Código de Identificação	Polipropileno Heterofásico	Polipropileno	Microesfera de Vidro	PP-g-MA	T-GMA
PPH100/0/0/0	100% m/m	0% m/m	0% m/m	0% m/m	0% m/m
PPH75/25/0/0	75% m/m	0% m/m	25% m/m	0% m/m	0% m/m
PPH74/25/1/0	74% m/m	0% m/m	25% m/m	1% m/m	0% m/m
PPH72/25/3/0	72% m/m	0% m/m	25% m/m	3% m/m	0% m/m
PPH70/25/5/0	70% m/m	0% m/m	25% m/m	5% m/m	0% m/m
PPH74/25/0/1	74% m/m	0% m/m	25% m/m	0% m/m	1% m/m
PPH72/25/0/3	72% m/m	0% m/m	25% m/m	0% m/m	3% m/m
PPH70/25/0/5	70% m/m	0% m/m	25% m/m	0% m/m	5% m/m
PPH100/0/0/0	0% m/m	100% m/m	0% m/m	0% m/m	0% m/m
PP75/25/0/0	0% m/m	75% m/m	25% m/m	0% m/m	0% m/m
PP74/25/1/0	0% m/m	74% m/m	25% m/m	1% m/m	0% m/m
PP72/25/3/0	0% m/m	72% m/m	25% m/m	3% m/m	0% m/m
PP70/25/5/0	0% m/m	70% m/m	25% m/m	5% m/m	0% m/m
PP74/25/0/1	0% m/m	74% m/m	25% m/m	0% m/m	1% m/m
PP72/25/0/3	0% m/m	72% m/m	25% m/m	0% m/m	3% m/m
PP70/25/0/5	0% m/m	70% m/m	25% m/m	0% m/m	5% m/m

Fonte: elaborado pelo autor.

Previamente à preparação das misturas, o quantitativo de cada componente foi determinado utilizando-se balança digital com fundo de escala de 1 mg. Os materiais foram processados no misturador interno conforme segue:

- a) Temperatura nominal de processamento: 190 °C;
- b) Tempo de processamento para fusão da matriz: 90 s;
- c) Tempo de mistura após adição das microesferas de vidro e do agente compatibilizante: 150 s;
- d) Tipo de rotor:
- e) Velocidade do rotor: 40 rpm
- f) Volume útil da câmara de mistura: 51 cm³;
- g) Massa de compósito obtida por batelada: aproximadamente 39,5 g.

A definição do tempo de mistura ocorreu em função da observação de escurecimento da massa processada quando utilizados tempos de mistura superiores a 5 minutos, possível indicativo de degradação do material. Optou-se pela utilização de velocidade de rotação moderada de forma a serem impostas baixas taxas de cisalhamento reduzindo a probabilidade de quebra das microesferas de vidro. A curva típica de torque *versus* tempo utilizada é apresentada no Apêndice A.

As massas obtidas com o misturador interno foram moídas em moedor de facas por tempo suficiente para que fossem obtidas partículas com dimensões da ordem de grandeza de grãos processáveis pela injetora de bancada.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos (tração-deformação), absorção de água, análise dinâmico-mecânica e microscopia eletrônica de varredura foram obtidos através de injeção em injetora de bancada. Foram utilizados os parâmetros:

- a) Pressão de injeção: 300 bar;
- b) Temperatura de injeção: 220 °C;
- c) Tempo de injeção: 5 s;
- d) Pressão de recalque: 210 bar;
- e) Temperatura de recalque: 220 °C;
- f) Tempo de recalque: 5 s;
- g) Temperatura do molde: 36 °C.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de difusividade térmica foram preparados em prensa quente a 240 °C com pressão de 5 ton durante 10 minutos. Foram obtidos corpos de prova com espessuras entre 0,2 mm e 0,4 mm.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura foram realizados com amostras obtidas diretamente das composições moídas, *i.e.*, partículas oriundas das massas moídas no moedor de facas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos obtidos foram caracterizados através de ensaios mecânicos, ensaios térmicos e de avaliação de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura conforme descrito nas seções subsequentes.

4.4.1 Ensaio de Tração-Deformação

As propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento sob tração foram determinadas através de ensaio realizado em máquina de ensaio universal EMIC. Os ensaios foram realizados conforme metodologia apresentada na norma ASTM D638. Em decorrência das dimensões do molde utilizado para confecção dos corpos de prova, as dimensões dos corpos de prova utilizados diferiram das dimensões indicadas pela norma de referência. Os corpos de prova obtidos apresentaram dimensões próximas ao tipo V descrito na norma. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada composição avaliada.

A seleção dos parâmetros de teste, em especial da velocidade de teste, ocorreu a partir da experimentação com corpos de prova sobressalentes. A partir dos resultados prévios obtidos, optou-se pela utilização dos seguintes parâmetros: célula de carga de 5 kN e velocidade de teste igual a 40 mm/min.

4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análises de DSC foram realizadas com o objetivo de avaliar a cristalização não isotérmica e a fusão cristalina das composições. Foram determinados para cada compósito os valores de temperatura de fusão cristalina, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão cristalina e variação de entalpia de cristalização. Os ciclos térmicos utilizados foram: resfriamento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, aquecimento a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminação da história térmica, resfriamento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para avaliação da cinética de cristalização, aquecimento a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ para avaliação da cinética de fusão cristalina, resfriamento a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram utilizados os parâmetros de ensaio:

- a) Faixa de temperaturas: $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) Taxa de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- c) Taxa de resfriamento: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- d) Atmosfera: inerte composta por nitrogênio;
- e) Massa dos corpos de prova: 5 g a 7 g.

4.4.3 Absorção de Água

O teor de absorção de água característico de cada compósito foi avaliado conforme o método 2 da norma ISO 62. Foram utilizados corpos de prova de seção retangular (dimensões aproximadamente iguais a $17,5\text{ mm} \times 12,5\text{ mm} \times 3,2\text{ mm}$) injetados

conforme os parâmetros citados na seção 4.3. As amostras foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas, resfriadas até a temperatura ambiente e então imersas em água destilada em ebulição. Após 30 minutos imersos, os corpos de prova foram resfriados em água destilada a temperatura ambiente por 15 minutos. Cada corpo de prova foi seco com papel filtro antes da pesagem. Os valores de massa dos corpos de prova foram determinados em balança com fundo de escala de 0,1 mg.

Após a avaliação da absorção de água, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de DMA com o objetivo de se determinar a influência da água absorvida na temperatura de transição vítrea e nas propriedades visco-elásticas dos compósitos.

4.4.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Análises dinâmico-mecânicas foram realizadas com os objetivos de determinar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada compósito e inferir a influência do agente compatibilizante nas propriedades visco-elásticas das composições. As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando-se o equipamento Q 800 TA Instruments com o método *single cantilever*. Foram utilizados os parâmetros:

- a) Dimensões nominais dos corpos de prova: 17,5 mm x 12,5 mm x 3,2 mm;
- b) Frequência: 1 Hz;
- c) Intervalo de temperaturas: -40 °C a 145 °C;
- d) Taxa de aquecimento: 3 °C/min.

Devido ao número elevado de amostras a serem confeccionados, optou-se por ensaiar dinâmico-mecanicamente somente os compósitos sem agente compatibilizante e os compósitos com os teores máximos de cada compatibilizante.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de serem obtidas imagens que permitissem a análise qualitativa da morfologia dos compósitos. As imagens foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 sob alto vácuo.

Através das imagens obtidas foi possível avaliar o nível de interação entre matriz e fase dispersa, além da presença ou não de agente compatibilizante na interface entre fases e a integridade das microesferas de vidro após todas as etapas de

processamento e confecção dos corpos de prova. Foram selecionadas para análise amostras consideradas as de maior interesse para o estudo, *e.g.* amostras dos compósitos sem agente compatibilizante e com os maiores teores de compatibilizante (3% m/m e 5% m/m). Ainda, estes são os valores mais utilizados nas referências consultadas. Optou-se por analisar somente as amostras oriundas da matriz de polipropileno heterofásico uma vez que estas amostras apresentaram menor influência dos agentes compatibilizantes nos ensaios mecânicos de tração-deformação.

As amostras analisadas foram criofraturadas e recobertas com ouro de modo a conferir características condutoras às superfícies analisadas. Após metalização, as amostras foram presas em suporte metálico e analisadas sob vácuo com magnificação variando de 250 a 4000 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO

Ensaio de tração-deformação possibilitam a caracterização dos materiais e a avaliação da adequabilidade ao uso proposto. Tipicamente, materiais compósitos apresentam incremento nos valores de resistência à tração (*i.e.*, tensão de escoamento e tensão na ruptura) e nos valores de módulo com o aumento no nível de interação entre as fases contínua e dispersa. Conforme anteriormente explanado, tal resultado é consequência da melhor transferência de carregamentos entre as fases. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos de máxima tensão, alongamento na ruptura e de módulo de Young. Curvas de tração-deformação obtidas com os ensaios são apresentadas no Apêndice B.

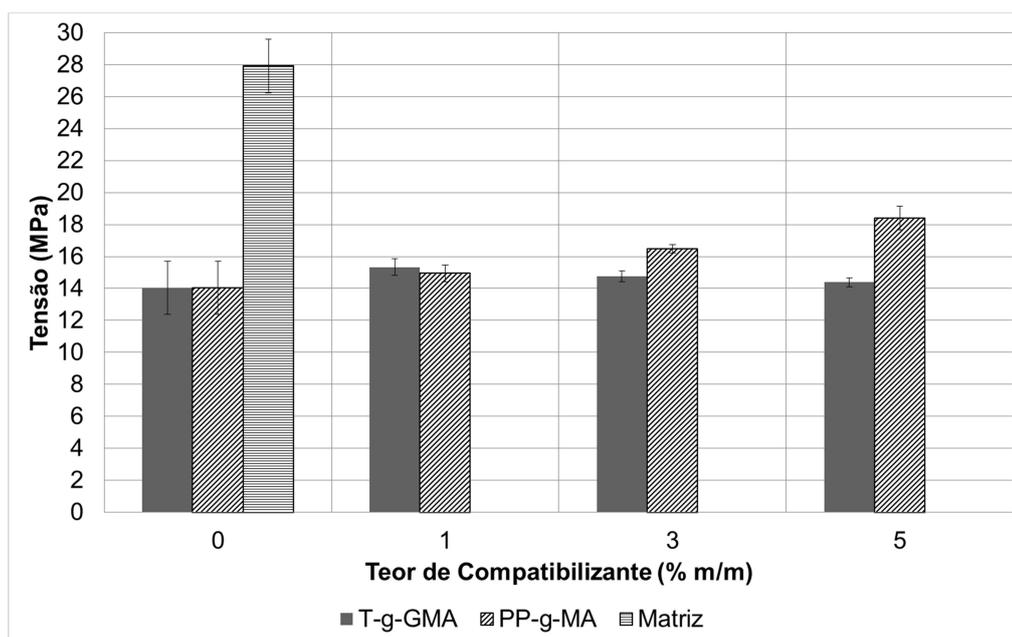
Tabela 2 – Valores de máxima tensão, alongamento na ruptura e módulo de Young sob tração.

Composição	Tensão Máxima (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Desvio Padrão (%)	Módulo de Young (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
PPH100/0/0/0	32,99	± 0,89	262,00	± 14,55	531,56	± 177,26
PPH75/25/0/0	18,67	± 1,08	81,47	± 9,39	1046,12	± 233,85
PPH74/25/1/0	18,73	± 0,46	51,06	± 8,71	1107,64	± 136,94
PPH72/25/3/0	19,14	± 0,61	56,25	± 11,36	1174,96	± 155,74
PPH70/25/5/0	18,85	± 0,61	44,90	± 7,44	1258,10	± 206,75
PPH74/25/0/1	18,11	± 0,86	55,12	± 10,80	1152,11	± 101,89
PPH72/25/0/3	18,04	± 0,50	52,56	± 7,02	934,15	± 110,10
PPH70/25/0/5	17,83	± 0,59	70,34	± 2,41	912,72	± 187,37
PPH100/0/0/0	27,93	± 1,68	321,94	± 43,10	887,69	± 41,12
PP75/25/0/0	14,04	± 0,52	91,48	± 20,27	920,08	± 243,01
PP74/25/1/0	14,94	± 0,26	73,44	± 16,31	1218,28	± 62,39
PP72/25/3/0	16,47	± 0,74	60,01	± 5,85	1289,59	± 52,89
PP70/25/5/0	18,39	± 1,31	11,47	± 2,46	1344,88	± 94,96
PP74/25/0/1	15,33	± 0,34	51,29	± 5,17	1015,15	± 75,93
PP72/25/0/3	14,74	± 0,27	67,98	± 7,17	950,43	± 92,85
PP70/25/0/5	14,38	± 0,97	36,31	± 11,35	876,37	± 63,26

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados dos ensaios de tração com os compósitos de polipropileno são apresentados de forma gráfica na Figura 3 para máxima tensão, Figura 4 para alongamento na ruptura e Figura 5 para módulo de Young.

Figura 3 – Valores de máxima tensão sob tração obtidos a partir dos compósitos de polipropileno.



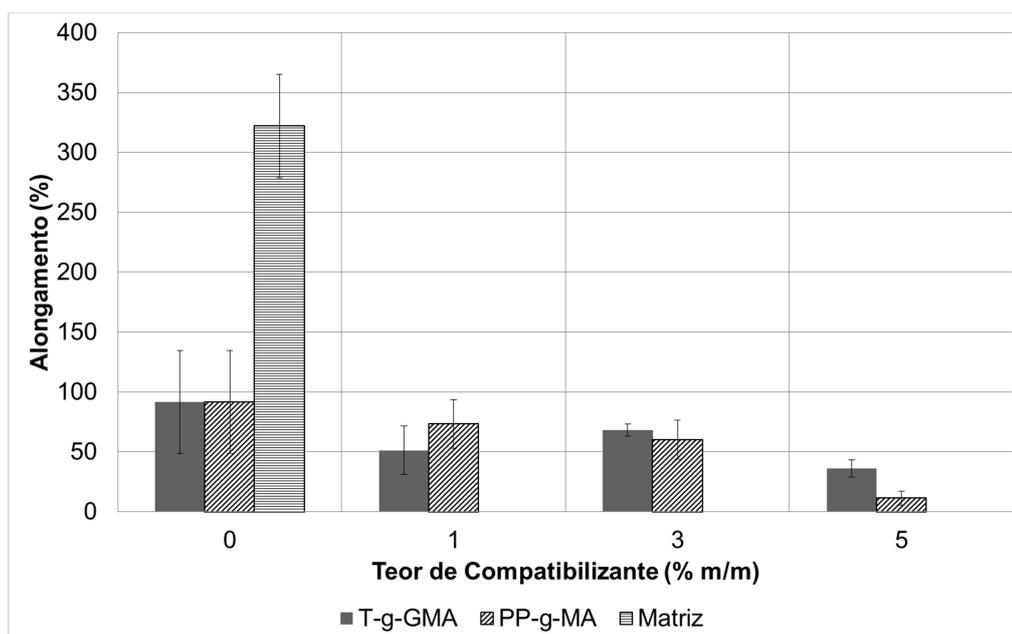
Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar a partir da Figura 3 que a introdução de microesferas de vidro na matriz incorreu em redução dos valores de resistência à tração para valores que são aproximadamente a metade dos valores apresentados pela matriz. Conforme mencionado anteriormente, as microesferas de vidro atuam como se fossem defeitos na matriz e conseqüentemente alteram o comportamento do material de dúctil para frágil. Os compósitos foram preparados com teores de 25% m/m de microesferas de vidro que correspondem a aproximadamente 50% v/v. A redução observada nos valores de resistência à tração condiz com a hipótese de que somente a matriz resiste à solicitação mecânica de tração, uma evidência indireta da pouca interação entre fases e da ineficiente transmissão de carregamentos entre matriz e fase dispersa.

Em relação aos valores de alongamento na ruptura, Figura 4, a incorporação de microesferas de vidro acarretou em redução significativa dos valores observados quando comparados aos valores apresentados pela matriz. Na média, os corpos de prova de compósito sem agente compatibilizante apresentaram alongamento na ruptura equivalente a somente 30% do valor médio apresentado pelos corpos de prova constituídos pela matriz somente, ou seja, observou-se redução de 70% no valor médio obtido.

A inclusão de 1 %m/m de agente compatibilizante, tanto PP-g-MA quanto T-GMA, incorreu em aumento de cerca de 9 % nos valores de resistência à tração quando comparados aos valores obtidos com o compósito sem agente compatibilizante. Estes resultados podem ser interpretados como indicativo da melhor interação entre fases com conseqüente melhor transmissão de carregamentos. Tal hipótese foi ratificada pelo aumento nos valores de módulo de Young apresentados na Figura 5.

Figura 4 – Valores de alongamento na ruptura obtidos com os compósitos de polipropileno.



Fonte: elaborado pelo autor.

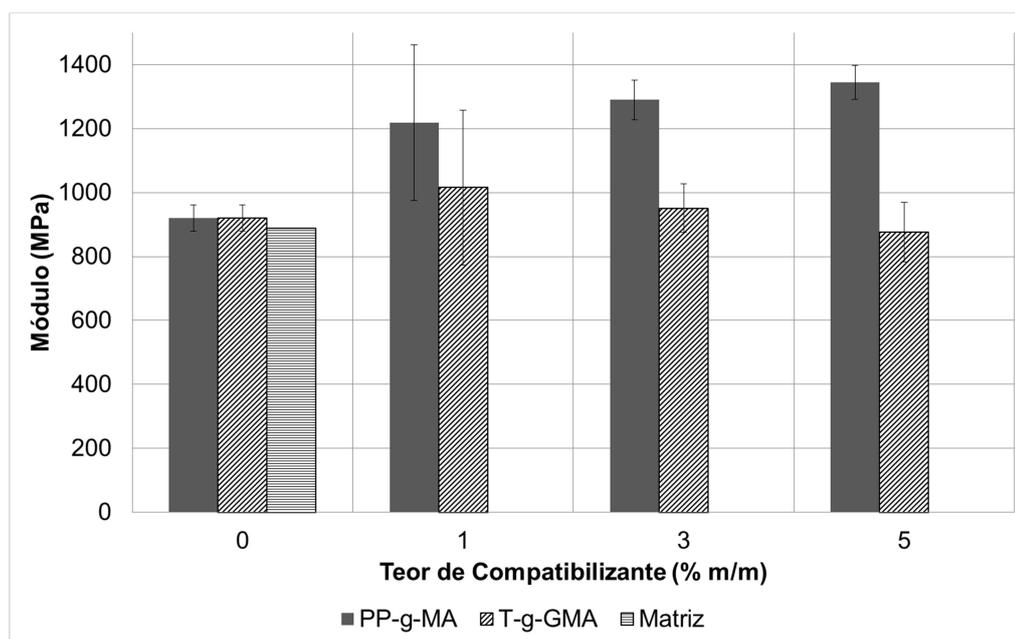
Os valores de alongamento na ruptura, por sua vez, apresentaram redução de cerca de 20% nos compósitos com PP-g-MA e cerca de 50% nos compósitos com T-GMA quando comparados aos valores obtidos com compósito sem compatibilizante. A explicação para tal resultado, entretanto, não parece estar relacionado ao causador da redução de resistência à tração. Conjectura-se que, possivelmente, as interações a nível molecular na matriz são alteradas pela presença das microesferas de vidro. Avalia-se que o processo de alinhamento das cadeias possa ser influenciado pela presença das microesferas de vidro de modo a dificultar a modificação da conformação estrutural das cadeias mesmo quando o material está submetido à tração.

Aumentos nos teores de compatibilizante para 3% m/m e 5% m/m apresentaram influências distintas a depender do compatibilizante utilizado. No caso do T-GMA, foi observada pouca quiçá nenhuma influência nos valores tanto de máxima tensão

quanto de alongamento na ruptura. Os valores do módulo de Young, por sua vez, apresentaram redução. Entretanto, foram observados valores elevados de dispersão dos resultados conforme é característico deste tipo de dado. Podem ainda ter exercido considerável influência na dispersão dos resultados o reduzido tamanho dos corpos de prova (tipo V da ASTM D638) e a não utilização de extensômetro. Tais restrições foram impostas pela limitada quantidade de material disponível para confecção dos corpos de prova e pela inexistência de extensômetros na infraestrutura disponível para utilização. Portanto, estatisticamente não é possível afirmar terem ocorrido de fato alterações significativas em decorrência do aumento do teor de T-GMA.

Aumentos nos teores de PP-g-MA, por sua vez, influenciaram de forma significativa tanto os valores de máxima tensão quanto os valores de alongamento na ruptura e os valores de módulo de Young. Observou-se incremento contínuo nos valores de máxima tensão tendo sido obtidos valores 30% superiores com 5% m/m quando comparados aos valores obtidos com o compósito sem agente compatibilizante. Incremento similar foi observado nos resultados de módulo de Young cujos valores com 5% m/m foram 46% superiores aos valores apresentados pelo compósito sem agente compatibilizante. Em relação ao alongamento na ruptura, foi observada redução de cerca de 90% nos valores obtidos com 5% m/m em relação ao compósito sem compatibilizante.

Figura 5 – Valores de módulo de Young obtidos a partir dos compósitos de polipropileno.

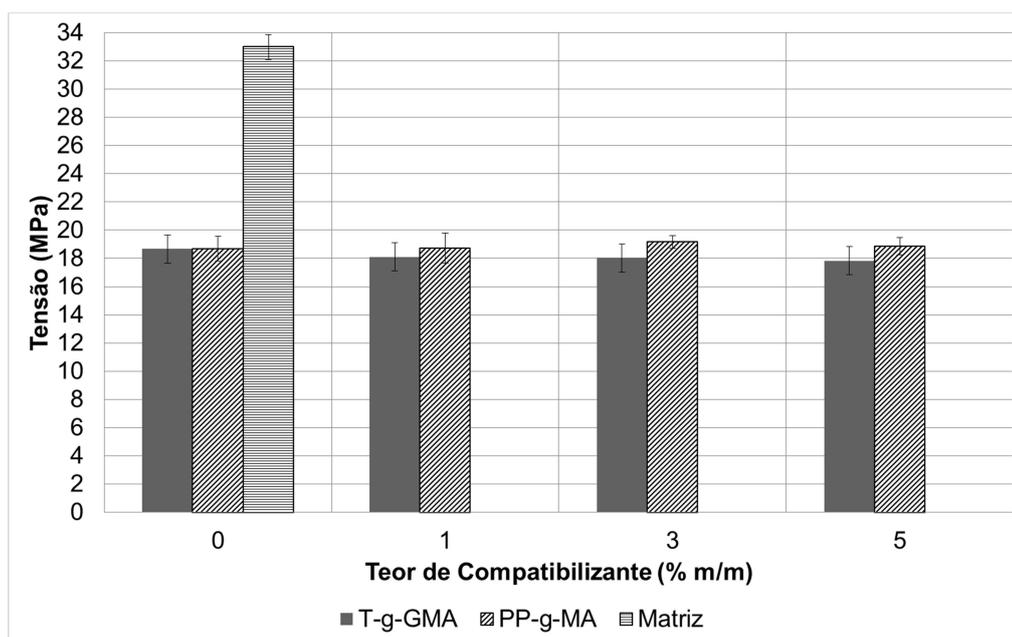


Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados dos ensaios de tração com os compósitos de polipropileno heterofásico são apresentados de forma gráfica na Figura 6 para máxima tensão, na Figura 7 para alongamento na ruptura e na Figura 8 para módulo de Young.

A introdução das microesferas de vidro incorreu em acentuada redução nos valores de máxima tensão e alongamento na ruptura (45% e 70%, respectivamente), resultados similares aos previamente observados com o compósito com matriz de polipropileno. Os valores do módulo de Young, por sua vez, aproximadamente dobraram com a inclusão das microesferas. Tal comportamento pode ser explicado pelas propriedades da matriz em si que é composta por domínios de polipropileno e domínios de etileno-propileno cujo comportamento é borrachoso. Desta forma, os valores de módulo de Young apresentados pela matriz de polipropileno heterofásico podem ser considerados baixos e o acréscimo de microesferas de vidro incorre no enrijecimento do material. Deve ainda ser observada a alta dispersão presente nos resultados obtidos.

Figura 6– Valores de máxima tensão obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico.



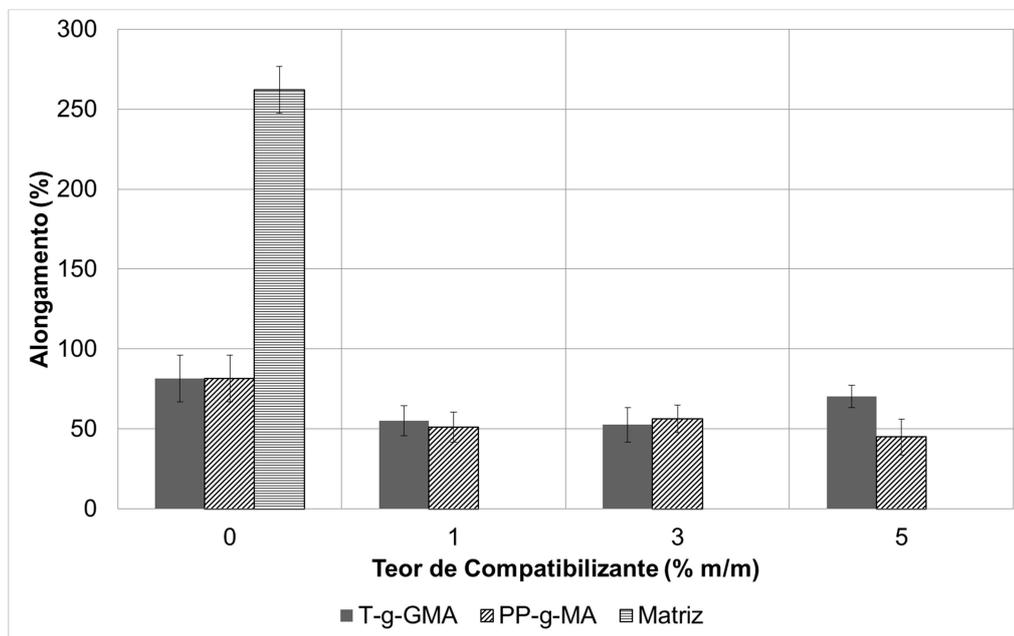
A adição de ambos os agentes compatibilizantes demonstrou pouca ou nenhuma influência nos valores de máxima tensão e alongamento na ruptura. Apesar de ter sido possível observar algum acréscimo nos valores de máxima tensão com a adição de PP-g-MA e alguma redução com o acréscimo de T-GMA, as máximas variações observadas nos valores médios obtidos foram iguais a acréscimo de 2,5% e decréscimo de 4,5%, respectivamente. Consideradas as dispersões inerentes aos dados que praticamente se sobrepõem, estatisticamente as variações foram consideradas de pouca relevância.

Em relação aos resultados de alongamento na ruptura, os valores obtidos apresentaram decréscimos entre 13% e 32% nos compósitos com T-GMA e reduções entre 31% e 45% nos compósitos com PP-g-MA em relação ao compósito sem agente compatibilizante. Tais variações foram consideradas menos significativas do que as variações observadas nos compósitos com matriz de polipropileno.

Os valores obtidos para módulo de Young, Figura 8, permitiram observar que a adição de PP-g-MA incorreu no aumento da rigidez do compósito quando comparado ao material sem agente compatibilizante. Ainda, o acréscimo no teor de PP-g-MA incorreu em aumento proporcional nos valores de módulo de Young. A

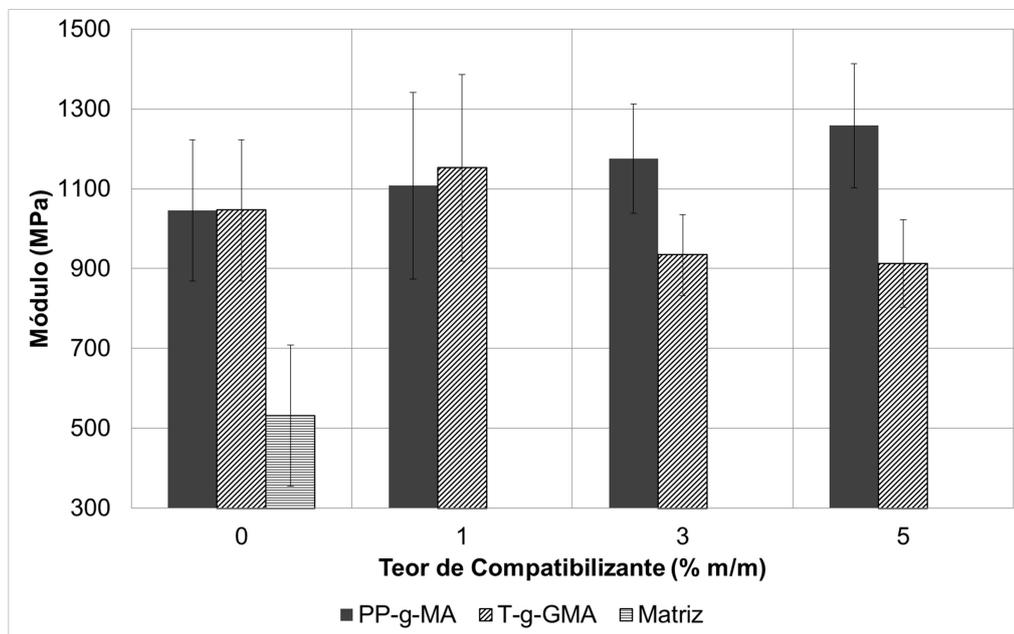
adição de T-GMA, por sua vez, incorreu em resultados análogos aos resultados obtidos com 1% m/m de PP-g-MA.

Figura 7– Valores de alongamento na ruptura obtidos com compósitos de polipropileno heterofásico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8– Valores de módulo de Young obtidos com compósitos de polipropileno heterofásico.



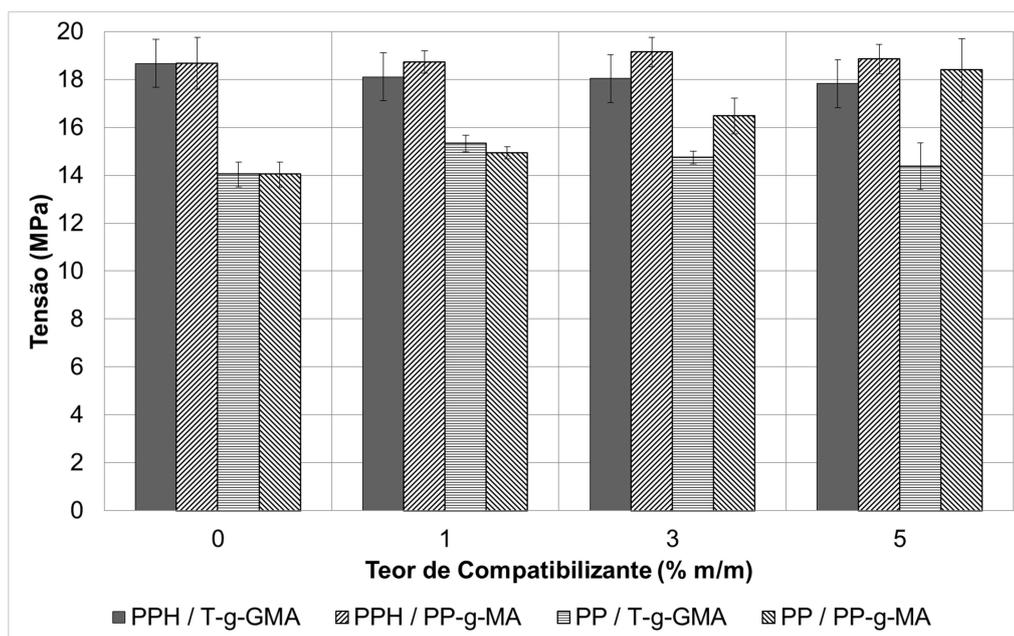
Fonte: elaborado pelo autor.

O aumento no teor de T-GMA, por sua vez, acarretou na redução dos valores de módulo de Young, sugerindo ter ocorrido redução nos valores de rigidez do material. Entretanto, tais conclusões devem ser avaliadas com parcimônia uma vez que a dispersão atrelada aos resultados é significativa. Em última instância, não há

diferença estatisticamente relevante nos valores de módulo de Young obtidos com os compósitos com T-GMA.

A comparação entre os resultados de máxima tensão obtidos com os compósitos de diferentes matrizes é apresentada na Figura 9. Para fins de clareza, não estão mostrados os resultados obtidos com os polímeros puros (matrizes somente).

Figura 9– Comparação entre valores de máxima tensão.



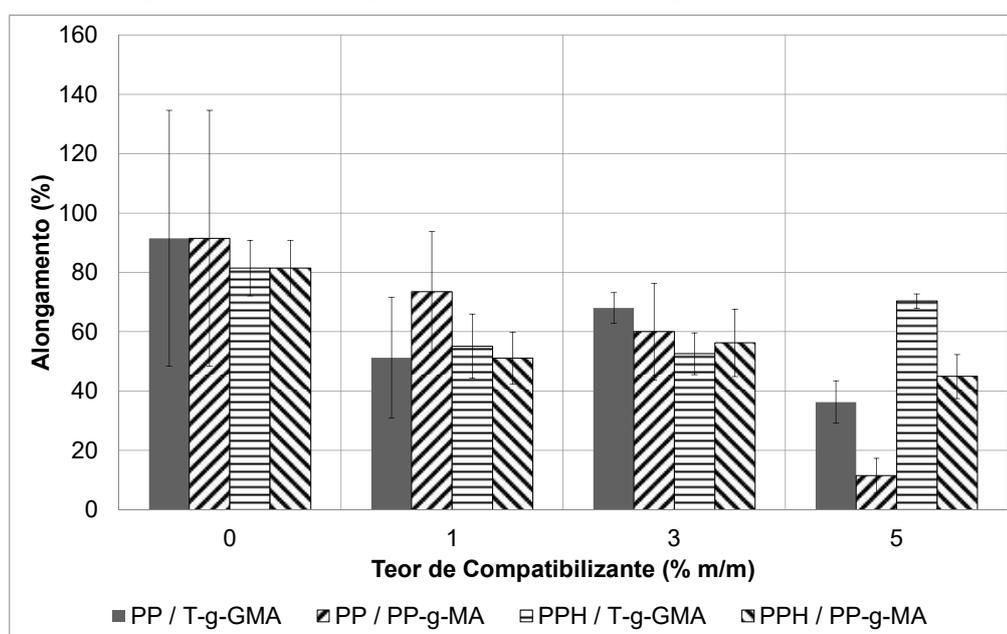
Fonte: elaborado pelo autor.

Observou-se que os valores de máxima tensão obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico foram mais elevados do que os valores obtidos com os compósitos de polipropileno, independentemente do tipo e do teor de agente compatibilizante. Resultados expressivos foram obtidos com o compósito de polipropileno e 5% m/m de PP-g-MA, similares aos resultados obtidos com o compósito cuja matriz era o polipropileno heterofásico.

A mesma tendência de incremento no valor da propriedade proporcional ao incremento no teor de agente compatibilizante não foi observada nos resultados de alongamento na ruptura cuja comparação é apresentada na Figura 10. Observou-se similaridade entre os resultados obtidos, com exceção aos resultados obtidos com os compósitos com 5% m/m de agente compatibilizante. Neste caso foi possível observar que os valores obtidos com o compósito de polipropileno heterofásico foram sistematicamente superiores aos valores obtidos com o compósito de

polipropileno. Tais resultados podem ser atribuídos às diferenças nas propriedades das matrizes. O polipropileno heterofásico apresenta domínios borrachosos de etileno-propileno que tornam o material mais resistente ao impacto, com menor rigidez e potencialmente mais dúctil.

Figura 10– Comparação entre valores de alongamento na ruptura.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos de tração foi possível inferir a eficácia dos agentes compatibilizantes T-GMA e PP-g-MA no aumento da interação interfacial entre matriz e fase dispersa e consequente melhora na transferência de carregamentos entre as fases. Os resultados obtidos indicaram maior eficácia do compatibilizante PP-g-MA como promotor da interação entre as fases.

Os resultados permitiram observar desempenho superior dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico em relação aos compósitos com matriz de polipropileno com e sem agente compatibilizante nos três parâmetros utilizados: máxima tensão, alongamento na ruptura e módulo de Young. Creditou-se tal efeito às características do polipropileno heterofásico que possui em sua estrutura núcleos de etileno-propileno. Observou-se ainda que a influência dos domínios borrachosos da matriz de polipropileno heterofásico se sobrepôs à influência dos agentes compatibilizantes.

5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os materiais utilizados neste estudo como matriz são polímeros semicristalinos e, portanto, apresentam temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) identificáveis por calorimetria diferencial de varredura.

A Tabela 3 apresenta os valores de T_m de pico e T_c de pico (doravante identificados somente por T_m e T_c) obtidos a partir da submissão das amostras dos compósitos de polipropileno e polipropileno heterofásico aos ciclos de aquecimento e resfriamento via DSC. A Tabela 3 apresenta, ainda, os valores de variação de entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e variação de entalpia de cristalização (ΔH_c).

Tabela 3 – Valores de T_m , T_c , ΔH_m e ΔH_c obtidos para os compósitos com matriz de polipropileno e com matriz de polipropileno heterofásico.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PPH100/0/0/0	164,8	-82,06	114,0	85,75
PPH75/25/0/0	165,8	-62,95	112,3	60,32
PPH74/25/1/0	164,7	-63,43	113,6	66,27
PPH72/25/3/0	164,9	-63,69	113,2	64,88
PPH70/25/5/0	164,6	-58,27	114,2	59,79
PPH74/25/0/1	164,1	-58,69	113,0	61,26
PPH72/25/0/3	164,9	-58,16	112,8	60,46
PPH70/25/0/5	164,3	-54,33	112,8	56,07
PPH100/0/0/0	165,6	-82,72	119,3	76,74
PP75/25/0/0	166,1	-65,74	118,5	60,05
PP74/25/1/0	163,7	-59,67	117,6	58,08
PP72/25/3/0	163,7	-61,78	118,6	58,36
PP70/25/5/0	163,0	-59,21	119,2	57,11
PP74/25/0/1	165,3	-59,66	119,5	57,23
PP72/25/0/3	165,9	-59,06	117,9	54,91
PP70/25/0/5	162,3	-59,23	113,4	62,74

Fonte: elaborado pelo autor.

As curvas de aquecimento e resfriamento obtidas através de ensaio de DSC são apresentadas no Apêndice C.

Os valores obtidos para variação de entalpia durante o processo de resfriamento das amostras de polipropileno e PP-g-MA permitiram observar que a introdução das microesferas de vidro acarretou em decréscimo de 0,8 °C no valor da T_c em relação ao valor obtido com a matriz. Este resultado foi considerado surpreendente uma vez que se esperava que as microesferas de vidro atuassem como agentes nucleantes

de cristais e, portanto, elevassem o valor de T_c conforme sugerido por Zhang e colaboradores (2013).

A adição de PP-g-MA, por sua vez, incorreu em efeitos opostos a depender do teor de compatibilizante utilizado. A adição de 1% m/m de PP-g-MA incorreu na redução do valor de T_c para 117,6 °C em relação ao valor de 118,5 °C obtido com o compósito sem compatibilizante e 119,3 °C em relação ao valor de T_c da matriz. Este resultado poderia ser interpretado como indicativo da atuação do PP-g-MA no sentido de dificultar a nucleação de cristais uma vez que o copolímero aumentaria a interação entre matriz e fase dispersa e reduziria a mobilidade molecular da matriz. O incremento no teor de PP-g-MA para 3% m/m e 5% m/m, entretanto, ocasionou o aumento dos valores de T_c para 118,6 °C e 119,2 °C, respectivamente. Tal resultado é análogo a resultados encontrados na literatura (XIUJU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013) e poderia levar à interpretação de que o PP-g-MA atua no sentido de incrementar o número de núcleos de cristalização, ou seja, o PP-g-MA atuaria como se fosse um agente nucleante.

A introdução de microesferas de vidro provocou redução dos valores de variação de entalpia de cristalização de 76,74 J/g para 60,05 J/g, indicativo de menor grau de cristalinidade do compósito em relação à matriz pura. Tal resultado era esperado uma vez que os cristais são regiões onde as cadeias estão espacialmente organizadas e as microesferas de vidro introduzidas no material dificultam a obtenção do grau de organização necessário para a formação e crescimento dos cristais. A incorporação de PP-g-MA, por sua vez, ocasionou nova redução nos valores de entalpia de cristalização: 58,08 J/g, 58,36 J/g e 57,11 J/g para 1% m/m, 3% m/m e 5% m/m respectivamente. Estes resultados também eram esperados uma vez que o PP-g-MA melhora a interação entre as fases e por consequência pode reduzir a mobilidade molecular, dificultando o crescimento dos cristais.

As curvas de aquecimento obtidas a partir dos compósitos de polipropileno e PP-g-MA indicaram aumento de 165,6 °C para 166,1 °C no valor da T_m com a introdução das microesferas de vidro. A introdução de PP-g-MA, por sua vez, incorreu no decréscimo dos valores de T_m em até 3 °C (caso do compósito com 5% m/m de PP-g-MA), corroborando o indicativo supracitado de que o PP-g-MA poderia atuar de forma a dificultar o processo de formação de cristais na matriz.

Os valores obtidos para variação de entalpia durante o processo de aquecimento das amostras de polipropileno com microesferas de vidro e com PP-g-MA corroboraram os resultados observados durante o resfriamento e cristalização das amostras, *i.e.* a introdução das microesferas de vidro incorreu na redução do valor de entalpia de fusão cristalina indicando menor grau de cristalinidade do material em decorrência da menor mobilidade molecular imposta pela presença das microesferas de vidro. A presença de PP-g-MA, por sua vez, acarretou em redução adicional nos valores de variação de entalpia de fusão cristalina indicando menor mobilidade molecular como consequência da melhor interação entre as fases contínua e dispersa.

Análises relativas aos processos de cristalização e fusão cristalina via DSC também foram realizadas com os compósitos de polipropileno e T-GMA. As curvas de resfriamento com os valores de T_c e valores de variação de entalpia de cristalização apresentaram resultados distintos e até certo ponto opostos aos resultados obtidos com a adição de PP-g-MA. A adição de 1% m/m de T-GMA incorreu no decréscimo no valor de T_c em 0,9 °C quando comparado ao valor obtido para o compósito sem compatibilizante. Aumentos nos teores de T-GMA para 3% m/m e 5% m/m acarretaram, por sua vez, em acréscimo nos valores de T_c em 0,1 °C e 0,7 °C, respectivamente, quando comparados aos valores obtidos com o compósito sem agente compatibilizante. Os resultados indicaram que os compatibilizantes T-GMA e PP-g-GMA podem atuar de forma antagônica durante o processo de cristalização não isotérmica.

Os valores obtidos para as variações de entalpia de cristalização indicaram a redução da mobilidade molecular com a adição de T-GMA. Entretanto, observou-se que as reduções nos valores de variação de entalpia foram pouco influenciadas pelo aumento no teor de T-GMA no compósito. Este resultado poderia ser interpretado como um indicativo da pouca influência do T-GMA no processo de cristalização não isotérmica.

Os valores de variação de entalpia obtidos durante o processo de aquecimento e fusão cristalina corroboraram esta interpretação. Os resultados obtidos para variação de entalpia demonstraram sofrer pouca ou nenhuma influência do teor de T-GMA nos compósitos.

A influência dos agentes compatibilizantes foi igualmente avaliada nos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico. Por serem matrizes diferentes, os valores de T_c e T_m obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico diferem cerca de 5 °C e 10 °C, respectivamente, em relação aos valores obtidos com os compósitos com matriz de polipropileno.

Similarmente ao observado com as amostras dos compósitos de polipropileno, as curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA indicaram que a inserção de microesferas de vidro acarretou na redução do valor de T_c . Para o compósito com polipropileno heterofásico, entretanto, a redução foi de 1,7 °C, valor mais significativo do que a redução de 0,8 °C observada no compósito de polipropileno. A inserção de PP-g-MA, por sua vez, ocasionou a elevação nos valores de T_c quando comparados ao valor de T_c do compósito sem compatibilizante. As adições de 1% m/m, 3% m/m e 5% m/m resultaram em incrementos de 1,3 °C, 0,9 °C e 1,9 °C, respectivamente. Conforme previamente mencionado, tais resultados podem ser interpretados como indicativo de que o PP-g-MA pode atuar como agente nucleante de cristais.

Ao serem avaliados os valores de variação de entalpia, observou-se que a adição de 1% m/m de PP-g-MA incorreu em significativo aumento no valor de variação de entalpia de cristalização (redução em cerca de 10%) quando comparado ao valor obtido com o compósito sem agente compatibilizante. Este resultado não era esperado uma vez que o mesmo poderia ser interpretado como indicativo de que o PP-g-MA atua aumentando o grau de cristalinidade do material. Incrementos nos teores de PP-g-MA, entretanto, ocasionaram decréscimo nos valores de entalpia de cristalização para valores próximos aos valores observados com o compósito sem agente compatibilizante.

Os resultados obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA durante o processo de aquecimento apresentaram menor influência do teor de PP-g-MA. Conforme pôde ser observado através das curvas de aquecimento (e nos valores apresentados na Tabela 3), os valores de T_m permaneceram praticamente inalterados em relação ao teor de PP-g-MA, todos próximos ao valor de T_m apresentado pela matriz (164,8 °C). Ressalta-se, entretanto que a introdução de PP-g-MA reduziu o valor de T_m em cerca de 1 °C quando comparado ao valor

apresentado pelo compósito sem agente compatibilizante, reforçando a hipótese de que o PP-g-MA poderia promover em algum nível o processo de cristalização.

Os resultados obtidos para variação de entalpia durante o processo de aquecimento das amostras de polipropileno heterofásico e PP-g-MA indicaram pouca influência do teor de PP-g-MA nos valores de variação de entalpia de fusão cristalina. Exceção feita para o compósito com 5% m/m de PP-g-MA onde foi observada redução no valor de variação de entalpia de fusão cristalina. Tais resultados corroboraram com os resultados obtidos durante o processo de resfriamento das amostras.

Em relação ao processo de resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA, observou-se que a introdução de microesferas de vidro ocasionou a redução em 1,7 °C do valor de T_c , corroborando com os resultados obtidos com os compósitos de polipropileno e PP-g-MA, polipropileno e T-GMA e polipropileno heterofásico e PP-g-MA. A introdução de T-GMA no compósito, por sua vez, demonstrou menor influência no processo de nucleação de cristais. Os resultados obtidos demonstraram variações menos significativas nos valores de T_c dos compósitos com T-GMA, entre 0,5 °C e 0,7 °C. Tais resultados poderiam ser interpretados como indicativo da pouca influência do T-GMA.

Os valores de variação de entalpia de cristalização obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA demonstraram não haver praticamente nenhum efeito do T-GMA na variação de entalpia de cristalização para os teores de 1% m/m e 3% m/m. O compósito com 5% m/m, por sua vez, apresentou redução no valor de variação de entalpia. Este resultado poderia ser um indicativo da interferência do T-GMA no processo de cristalização de forma a dificultar o crescimento dos cristais.

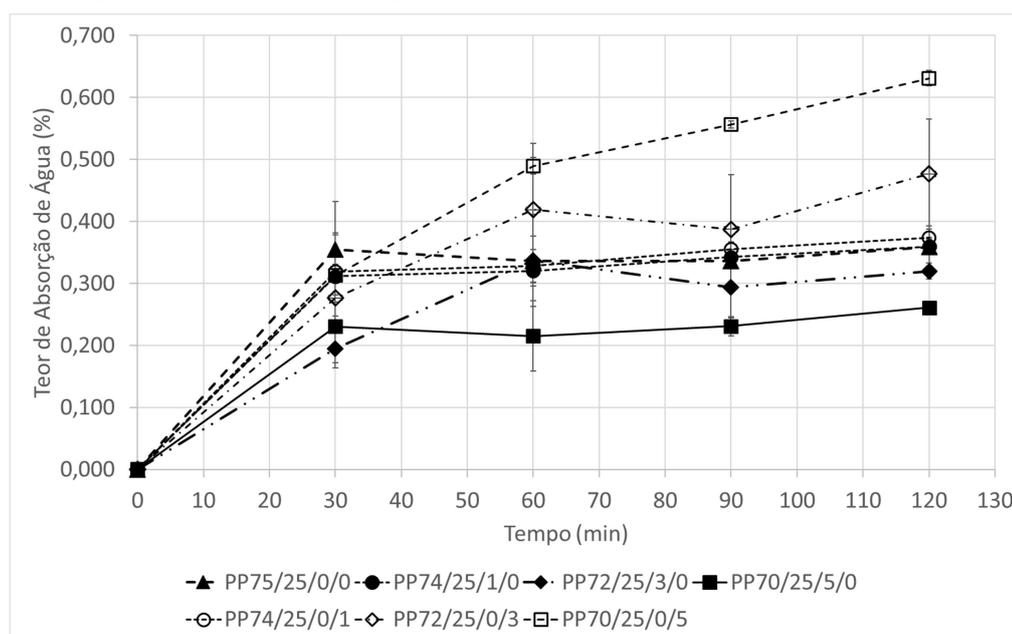
Os valores de variação de entalpia de fusão cristalina obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA correlacionaram bem com os resultados obtidos para variação de entalpia de cristalização, ou seja, foi observada pouca influência dos teores de 1% m/m e 3% m/m de T-GMA no processo de crescimento de cristais. O teor de 5% m/m, por sua vez, apresentou influência mais significativa de forma a reduzir o valor de variação de entalpia, indicativo de redução do grau de cristalinidade do material.

5.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Ensaio de absorção de água foram realizados com o objetivo de avaliar a influência dos agentes compatibilizantes no teor de água absorvida pelos compósitos quando sob imersão. Tal parâmetro se faz relevante para o presente estudo em decorrência da aplicação pretendida para os compósitos como isolamento térmico de dutos rígidos submarinos.

Os valores de teor de água absorvida (percentual em massa) obtidos a partir dos compósitos com matriz de polipropileno são apresentados na Figura 11. Apesar de não terem sido atingidos os valores de saturação, os resultados permitiram comparar os desempenhos de cada composição e a partir desta comparação inferir a influência dos agentes compatibilizantes.

Figura 11 – Absorção de água dos compósitos com matriz de polipropileno.



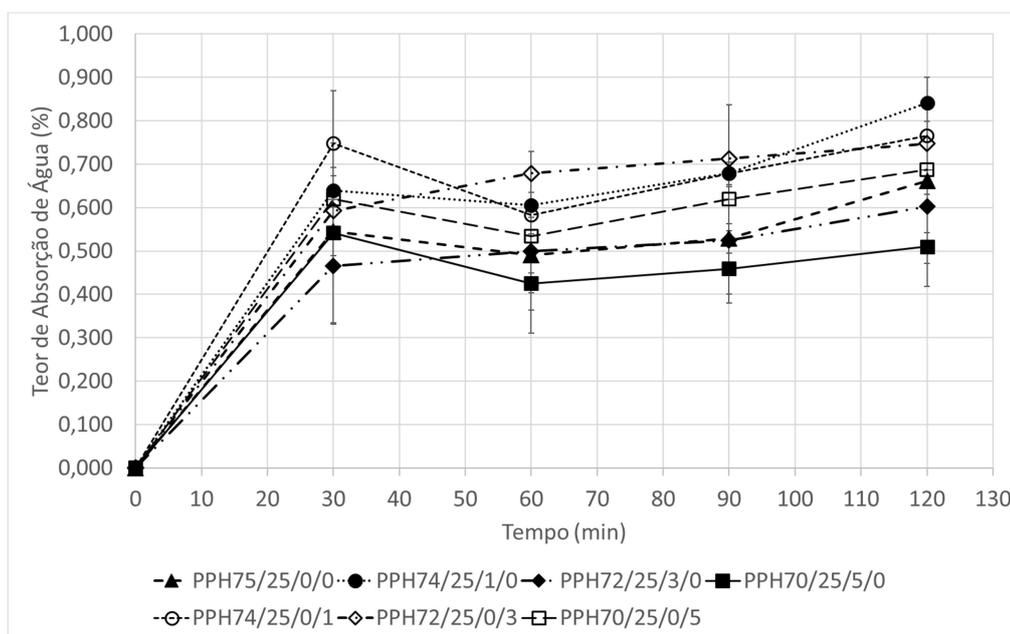
Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme demonstrado no gráfico, observou-se que os compósitos com T-GMA apresentaram valores mais elevados de absorção de água. Os resultados obtidos com este agente compatibilizante demonstraram que o nível de absorção de água foi superior inclusive ao compósito sem agente compatibilizante. Ainda, foi possível observar que o aumento no teor de T-GMA incorreu em aumento significativo do teor de água absorvida, ratificando o indicativo de que o T-GMA interage de forma mais significativa com a água do que com as microesferas de vidro. Os teores de água

absorvida observados após 120 minutos de imersão, por exemplo, foram cerca de 33% e 75% mais elevados para os compósitos com 3% m/m e 5% m/m de T-GMA, respectivamente, em relação aos valores obtidos para o compósito sem agente compatibilizante. Os resultados obtidos a partir dos compósitos com PP-g-MA, por sua vez, indicaram a atuação do compatibilizante no sentido de dificultar a absorção de água pelo material. Os valores de teor de água absorvida reduziram como consequência da introdução do PP-g-MA, sendo a redução cada vez mais pronunciada conforme foi aumentado o teor de compatibilizante. O compósito com 5% m/m de PP-g-MA, por exemplo, apresentou valores de teor de água absorvida aproximadamente 27% menores quando comparados aos valores obtidos com o compósito sem agente compatibilizante. Os resultados permitiram ainda observar a tendência de atingimento dos valores de saturação em menor tempo e com quantidades menores de água absorvida quando comparados ao compósito sem agente compatibilizante e aos compósitos com T-GMA.

Os resultados obtidos a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Absorção de água dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observou-se de imediato que os teores de água absorvida são significativamente mais elevados em relação aos teores observados nos compósitos de polipropileno. Os valores obtidos com o compósito de polipropileno heterofásico sem agente

compatibilizante, por exemplo, foram aproximadamente 85% superiores aos valores obtidos com o compósito de polipropileno sem agente compatibilizante. Diferenças similares foram observadas nos resultados obtidos com os compósitos com PP-g-MA onde os valores de teor de absorção de água obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico foram aproximadamente o dobro dos valores obtidos com os compósitos de polipropileno. Comparando-se os resultados obtidos com os compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA e polipropileno heterofásico e PP-g-MA, observou-se novamente teores mais elevados de absorção de água dos compósitos com T-GMA, à exceção do compósito com 1% m/m de PP-g-MA. Esta composição apresentou elevados valores de absorção de água, aproximadamente 27% superiores aos teores apresentados pelo compósito sem agente compatibilizante após 120 min de imersão, destoando dos resultados obtidos com os compósitos com 3% m/m e 5% m/m (9% e 22% inferiores ao compósito sem agente compatibilizante após 120 min de imersão, respectivamente). Credita-se este resultado a possíveis defeitos (microporos) presentes nos corpos de prova preparados a partir do compósito com 1% m/m de PP-g-MA.

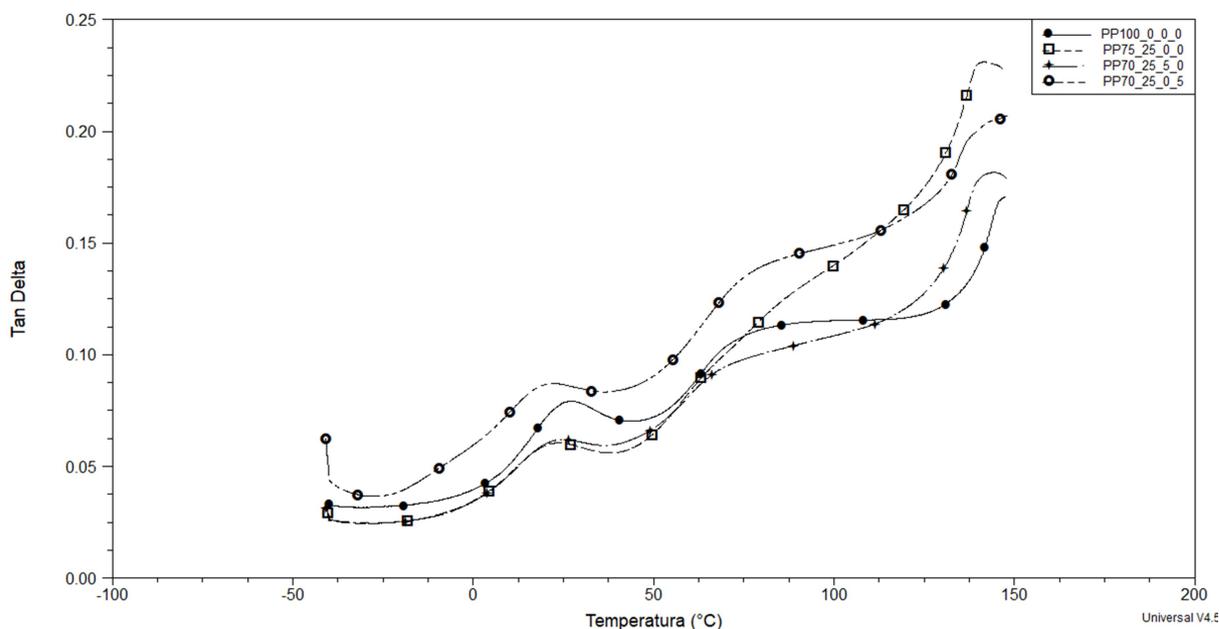
Os resultados obtidos com os compósitos de polipropileno e polipropileno heterofásico permitiram observar a influência antagônica dos agentes compatibilizantes. Enquanto o PP-g-MA promoveu a redução nos valores de teor de água absorvida por dificultar a permeação de água na interface matriz-carga, o T-GMA incorreu na maior absorção de água pelos compósitos devido à possível afinidade entre o grupamento GMA e a água. Ambos os efeitos observados podem ser interpretados como indicativo da presença dos agentes compatibilizantes na interface entre matriz e fase dispersa.

5.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Análises dinâmico-mecânicas foram realizadas objetivando a determinação dos valores de T_g e a avaliação da influência dos agentes compatibilizantes na componente elástica dos diferentes compósitos estudados. Dentre as diversas possibilidades apresentadas na literatura, foram adotados como valores de T_g os valores de pico das curvas relativas à tangente de perda mais próximos aos valores de pico observados nas curvas de módulo de perda. Tal escolha se encontra aderente às orientações contidas na norma ASTM D4065.

A Figura 13 apresenta as curvas de tangente de perda (Tan Delta) obtidas a partir das amostras dos compósitos com matriz de polipropileno.

Figura 13 – Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir das curvas de tangente de perda apresentadas na Figura 13 foram obtidos os valores de T_g listados na Tabela 4. Obteve-se o valor de 27,62 °C como valor da T_g da matriz de polipropileno, considerado elevado para este tipo de polímero.

Tabela 4 – Valores de T_g obtidos a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.

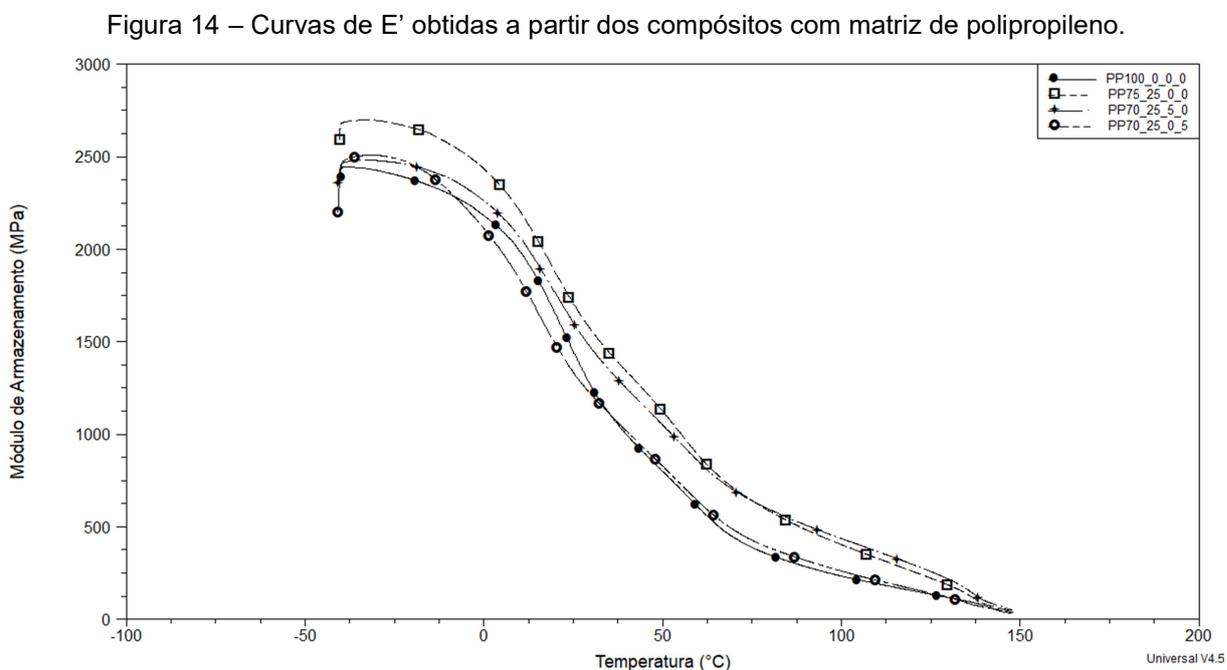
Composição	T_g (°C)
PP100/0/0/0	27,62
PP75/25/0/0	23,90
PP70/25/5/0	24,84
PP70/25/0/5	22,39

O resultado obtido a partir da amostra do compósito sem agente compatibilizante (PP75/25/0/0) demonstrou ocorrer a redução da T_g como consequência da introdução das microesferas. Este resultado pode ser interpretado como uma consequência da redução no nível de organização molecular da matriz decorrente da presença das microesferas de vidro. Desta forma, as cadeias estariam em menor grau de empacotamento e, portanto, com maior mobilidade.

O valor de T_g obtido a partir do compósito com 5% m/m de PP-g-MA foi igual a 24,84 °C, valor aproximadamente 1 °C superior ao valor obtido com o compósito sem

agente compatibilizante. A partir do compósito com 5% m/m de T-GMA, por sua vez, obteve-se o valor de 22,39 °C para T_g , valor aproximadamente 1,5 °C inferior ao valor da T_g obtido com o compósito sem agente compatibilizante e cerca de 2,5 °C inferior ao valor da T_g obtido com o compósito de polipropileno e PP-g-MA. Os valores de T_g obtidos indicaram haver pouca influência dos agentes compatibilizantes na transição de estado vítreo para borrachoso dos compósitos de polipropileno avaliados.

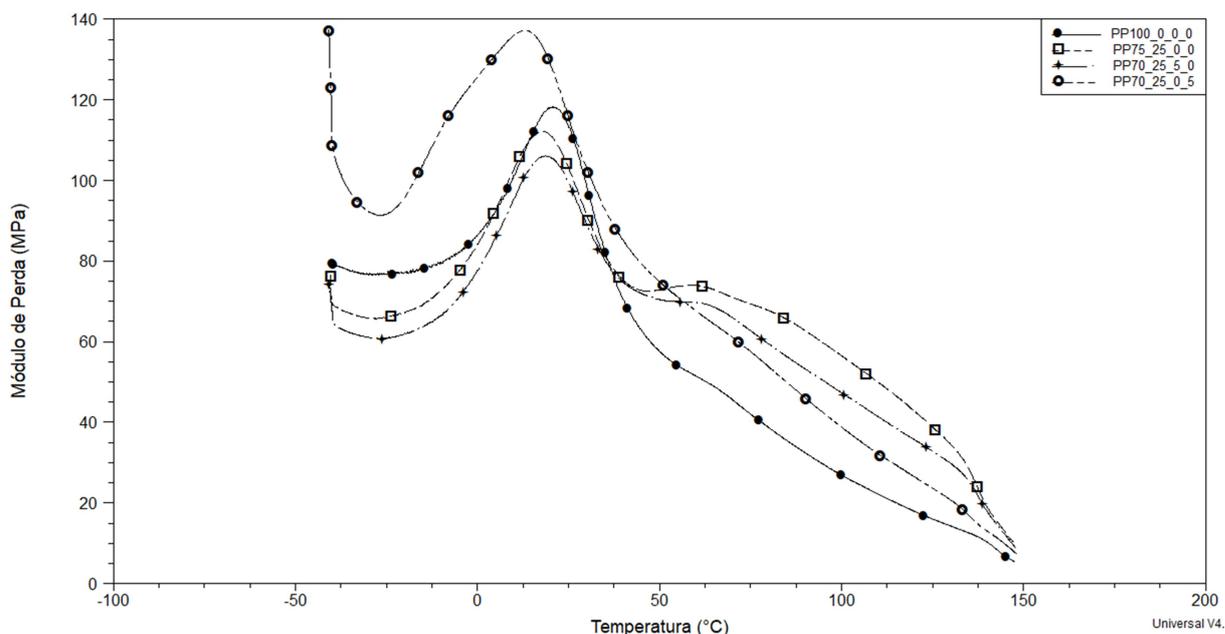
A Figura 14 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') obtidas a partir das amostras dos compósitos com matriz de polipropileno.



A Figura 15 apresenta as curvas de módulo de perda (E'') obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno.

Através de análise comparativa das curvas apresentadas na Figura 14 e na Figura 15, observou-se a predominância da componente elástica em relação à componente viscosa do material a partir de valores próximos à T_g . As curvas de E'' , entretanto, apresentaram taxa de decrescimento mais elevada do que as curvas de E' até a temperatura máxima utilizada no ensaio incorrendo em valores elevados da tangente de perda conforme pode ser observado na Figura 13.

Figura 15 – Curvas de E'' obtidas a partir dos compósitos de polipropileno.



Fonte: elaborado pelo autor.

As curvas obtidas para E', Figura 14, permitiram observar o aumento dos valores do módulo de armazenamento em decorrência da introdução das microesferas de vidro. Tal resultado poderia ser interpretado como indicativo do enrijecimento do material provocado pelas microesferas. A adição dos agentes compatibilizantes, por sua vez, incorreu em redução nos valores de E' quando comparados aos valores obtidos com o compósito sem compatibilizante, porém superiores aos valores apresentados pela matriz. Observou-se ainda que os compatibilizantes T-GMA e PP-g-MA influenciaram de forma similar o comportamento elástico dos compósitos na faixa de temperaturas onde o comportamento viscoso prevalece, isto é, nas temperaturas mais elevadas do que a T_g e onde as curvas de E' apresentaram expressivo decréscimo de valores.

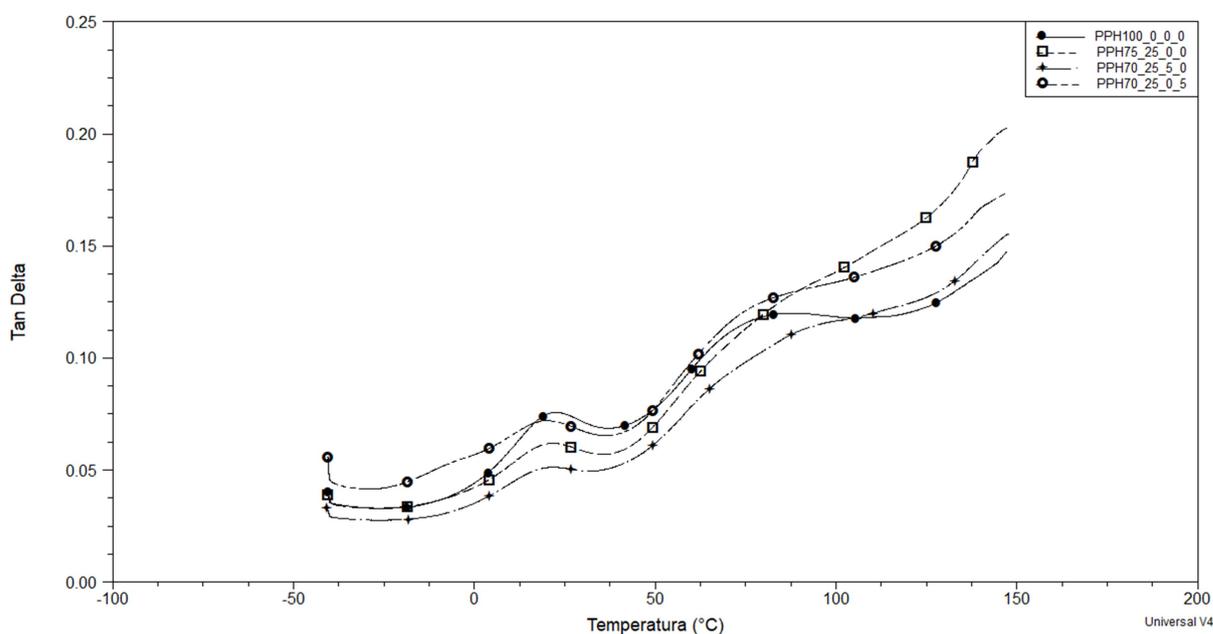
Avaliou-se que as curvas obtidas com o compósito com 5% m/m de PP-g-MA foram, em termos gerais, similares às curvas obtidas com o compósito sem agente compatibilizante, exceção feita à curva de módulo de perda (Figura 15). Neste caso, foi possível identificar a existência de um platô na faixa de temperaturas aproximadas de 40 °C a 60 °C, característico de sistemas poliméricos imiscíveis. Não foi possível, entretanto, identificar indicações características deste tipo de sistema nas curvas de módulo de armazenamento e tangente de perda. Em termos

gerais, considerou-se pouco significativa a influência do PP-g-MA nas propriedades viscoelásticas do compósito.

Em relação à influência do T-GMA na característica das curvas na faixa de temperaturas utilizada, observou-se que a introdução do compatibilizante incorreu no deslocamento das curvas do módulo de armazenamento e de tangente de perda para valores mais elevados do que aqueles observados para o compósito sem agente compatibilizante e com PP-g-MA, conforme pode ser observado na Figura 14 e na Figura 13 respectivamente. A curva referente ao módulo de perda, por sua vez, apresentou deslocamento para valores inferiores como consequência da introdução do T-GMA.

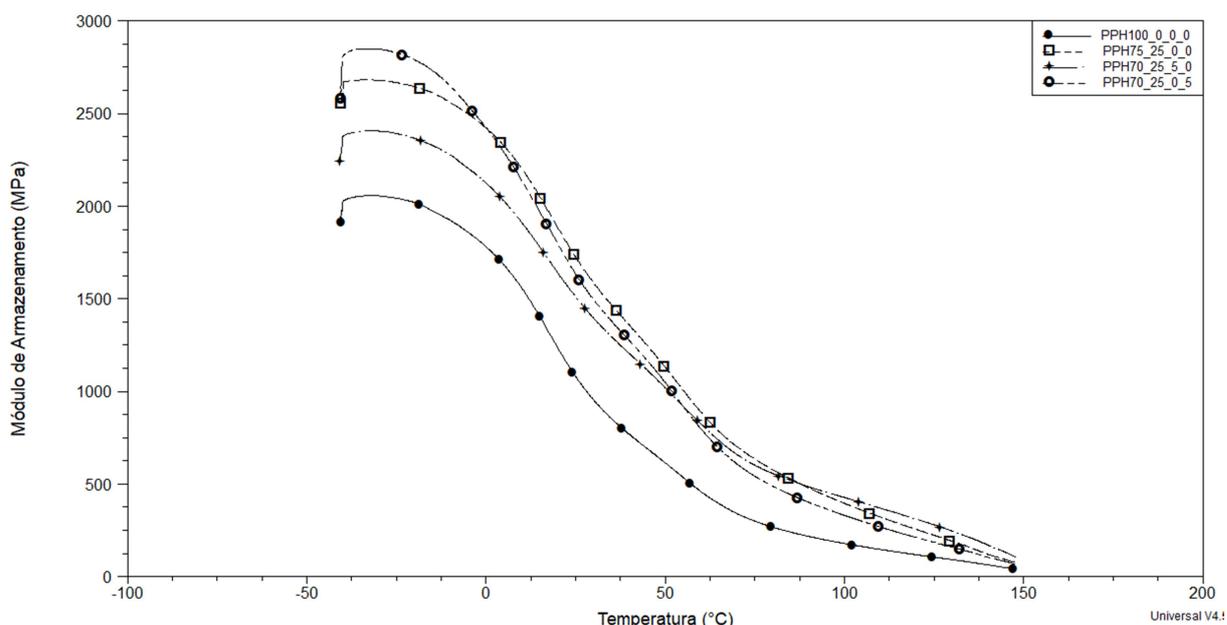
As curvas de tangente de perda obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico são apresentadas na Figura 16.

Figura 16– Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.



A Figura 17 e a Figura 18, por sua vez, contêm respectivamente as curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda.

Figura 17– Curvas de E' obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.



A partir das curvas de Tan Delta apresentadas na Figura 16 foram obtidos os valores de T_g apresentados na Tabela 5. Obteve-se para a matriz de polipropileno heterofásico o valor de T_g igual a 22,67 °C.

Comparando-se qualitativamente as curvas obtidas com as matrizes de polipropileno e polipropileno heterofásico, foi constatada similaridade entre os resultados. Em ambos os casos, foi observada considerável preponderância da componente viscosa (comportamento borrachoso) em relação à componente elástica em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea.

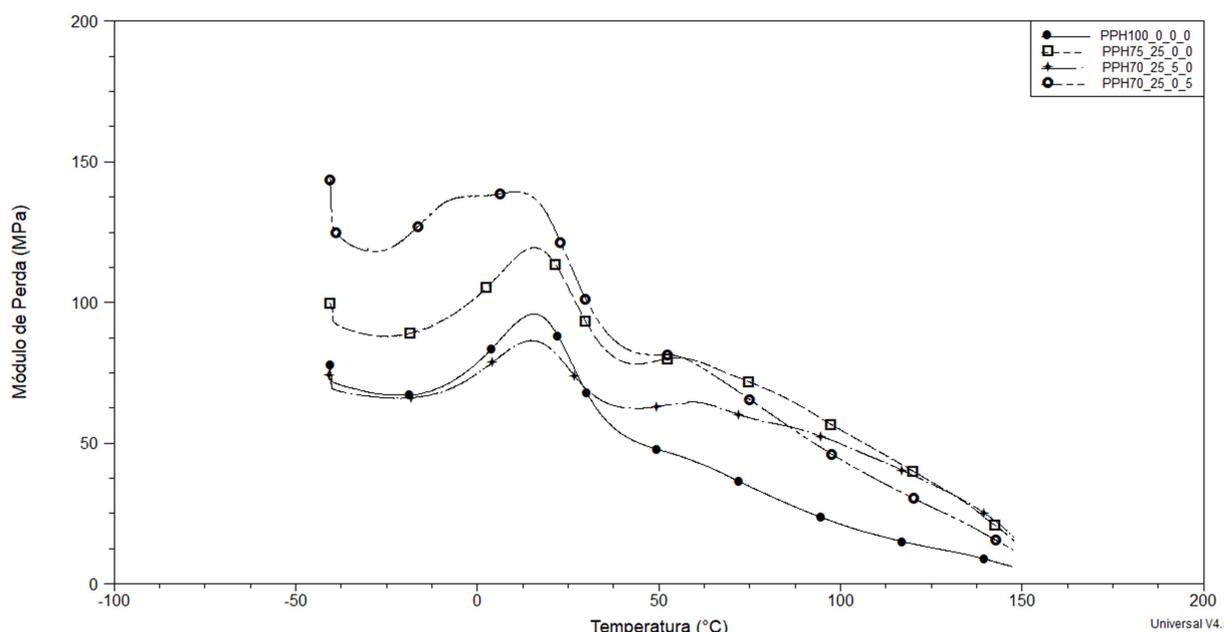
Tabela 5 – Valores de T_g obtidos a partir dos compósitos de polipropileno heterofásico.

Composição	T_g (°C)
PPH100/0/0/0	22,67
PPH75/25/0/0	21,64
PPH70/25/5/0	21,98
PPH70/25/0/5	19,70

Fonte: elaborado pelo autor.

A introdução das microesferas de vidro incorreu na redução do valor de T_g em aproximadamente 1 °C (de 22,67 °C para 21,64 °C), concordando com o resultado observado quando da análise dos compósitos com matriz de polipropileno.

Figura 18– Curvas de E'' obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico.



A partir das curvas oriundas das análises do compósito de polipropileno heterofásico com 5% m/m de PP-g-MA, obteve-se o valor de 21,98 °C para T_g . Considerou-se este valor praticamente igual ao valor de T_g obtido com o compósito de mesma matriz e sem agente compatibilizante. A comparação direta entre as curvas dos compósitos de polipropileno heterofásico sem agente compatibilizante e com 5% m/m de PP-g-MA permitiu observar a pouca ou nenhuma influência do PP-g-MA nas propriedades viscoelásticas avaliadas.

As curvas obtidas a partir do compósito de polipropileno heterofásico e 5% m/m de T-GMA permitiram observar o valor de 19,70 °C para T_g . O resultado foi aproximadamente 2 °C inferior ao valor de T_g obtido com o compósito de mesma matriz sem agente compatibilizante. Ainda, foi observado comportamento anômalo da curva de módulo de perda em relação às curvas obtidas com os outros compósitos: o pico de valor máximo característico das curvas de módulo de perda se apresentou na forma de um platô prolongado na faixa de temperaturas compreendidas entre os valores aproximados de -10 °C e 15 °C.

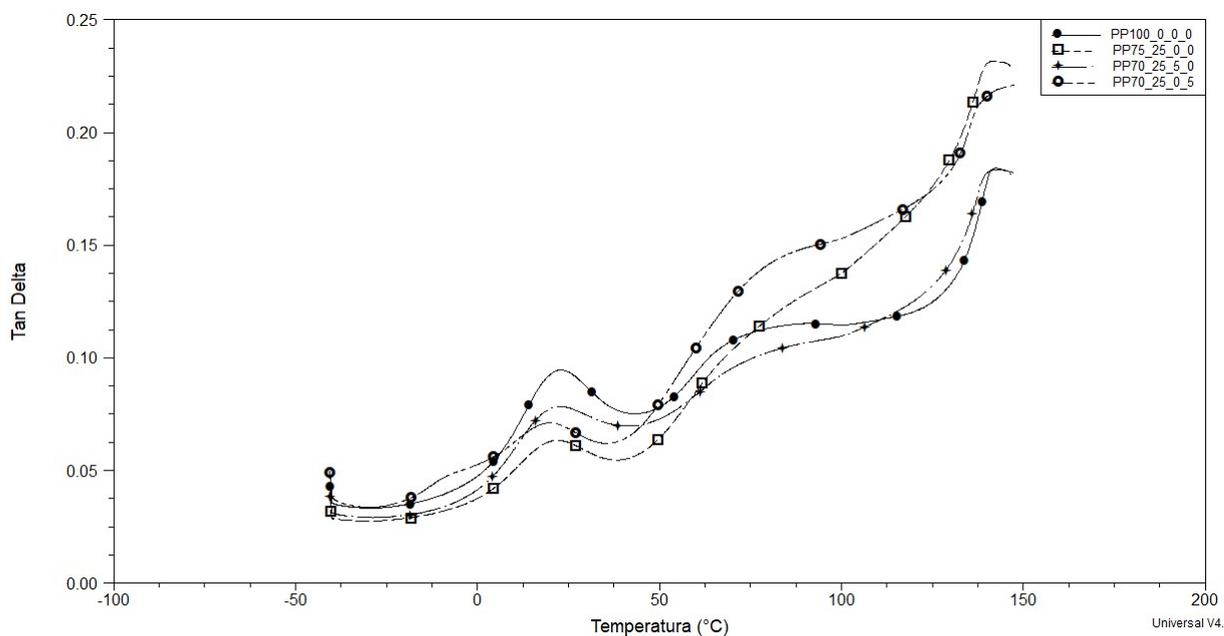
Comparando-se as curvas obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico e as curvas obtidas a partir dos compósitos com matriz de polipropileno, observou-se comportamento distinto. A adição de PP-g-MA incorreu em deslocamento das curvas para valores menores tanto do módulo de

armazenamento quanto do módulo de perda e da tangente de perda. A introdução de T-GMA, por sua vez, incorreu em efeito contrário: deslocamento das curvas para patamares mais elevados.

Em termos gerais, a introdução dos agentes compatibilizantes PP-g-MA e T-GMA nos compósitos de polipropileno e polipropileno heterofásico incorreu em alterações pouco significativas nos valores de T_g . Ainda, considerou-se que os agentes compatibilizantes apresentaram influência pouco significativa nas propriedades viscoelásticas avaliadas.

A influência da água absorvida nas propriedades viscoelásticas e em especial na temperatura de transição vítrea dos compósitos também foi avaliada através de ensaios de DMA. A Figura 19 apresenta as curvas de tangente de perda obtidas através de ensaios de DMA a partir de amostras dos compósitos de polipropileno após serem submetidas ao ensaio de absorção de água.

Figura 19– Curvas de Tan Delta obtidas com amostras dos compósitos de polipropileno após ensaio de absorção de água.



A partir da curva da tangente de perda referente ao compósito de polipropileno sem agentes compatibilizantes obteve-se o valor de 22,10 °C para T_g , valor 1,80 °C inferior ao valor obtido a partir do compósito que não foi submetido ao ensaio de absorção de água. A redução observada no valor de T_g pode ser interpretada como

um indicativo de que a água absorvida pode atuar de forma análoga a um plastificante no compósito, permitindo maior mobilidade das cadeias. Conforme mencionado por XIUJU e colaboradores (2011), entretanto, acredita-se que a água absorvida se localiza preferencialmente na interface entre as fases. Ou seja, a água não permeia pela matriz propriamente dita uma vez que são materiais quimicamente incompatíveis. Enquanto o polipropileno é uma molécula apolar, a água é conhecidamente polar.

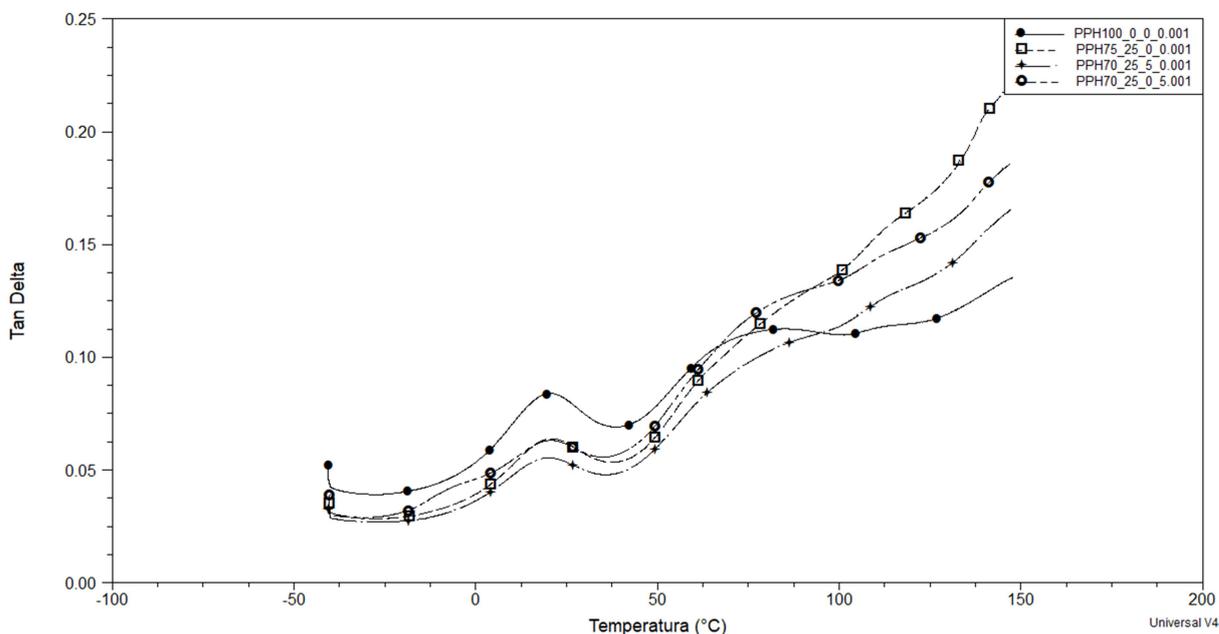
A curva de tangente de perda obtida com o compósito de polipropileno e 5% m/m de PP-g-MA após o ensaio de absorção de água, por sua vez, indicou para T_g o valor de 22,60 °C. Este valor é cerca de 2,2 °C inferior ao valor obtido com a amostra do mesmo compósito que não foi submetida ao ensaio de absorção de água. O resultado obtido para este compósito corrobora com a hipótese de ter ocorrido redução no valor de T_g em decorrência da absorção de água, conforme previamente observado com as amostras relativas ao compósito de polipropileno heterofásico sem agente compatibilizante.

A curva de tangente de perda obtida a partir das amostras do compósito de polipropileno com 5% m/m de T-GMA após o ensaio de absorção de água, analogamente ao observado com os demais compósitos de polipropileno supracitados, permitiu observar a redução no valor da T_g em cerca de 2,7 °C.

Avaliações similares foram realizadas com os compósitos cuja matriz é o polipropileno heterofásico. A Figura 20 apresenta as curvas de tangente de perda obtidas através de DMA com amostras dos compósitos com matriz de polipropileno heterofásico após terem sido submetidas ao ensaio de absorção de água.

À exceção do resultado obtido utilizando o compósito de polipropileno heterofásico com 5% m/m de T-GMA, observou-se redução dos valores de T_g como consequência da absorção de água, concordando com os resultados obtidos a partir dos compósitos com matriz de polipropileno. A Tabela 6 demonstra a comparação dos valores de T_g obtidos a partir das amostras que foram e das amostras que não foram submetidos ao ensaio de absorção de água.

Figura 20– Curvas de Tan Delta obtidas a partir dos compósitos de polipropileno heterofásico submetidos ao ensaio de absorção de água.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Comparação entre os valores de T_g obtidos com as amostras que foram e com as amostras que não foram submetidas ao ensaio de absorção de água.

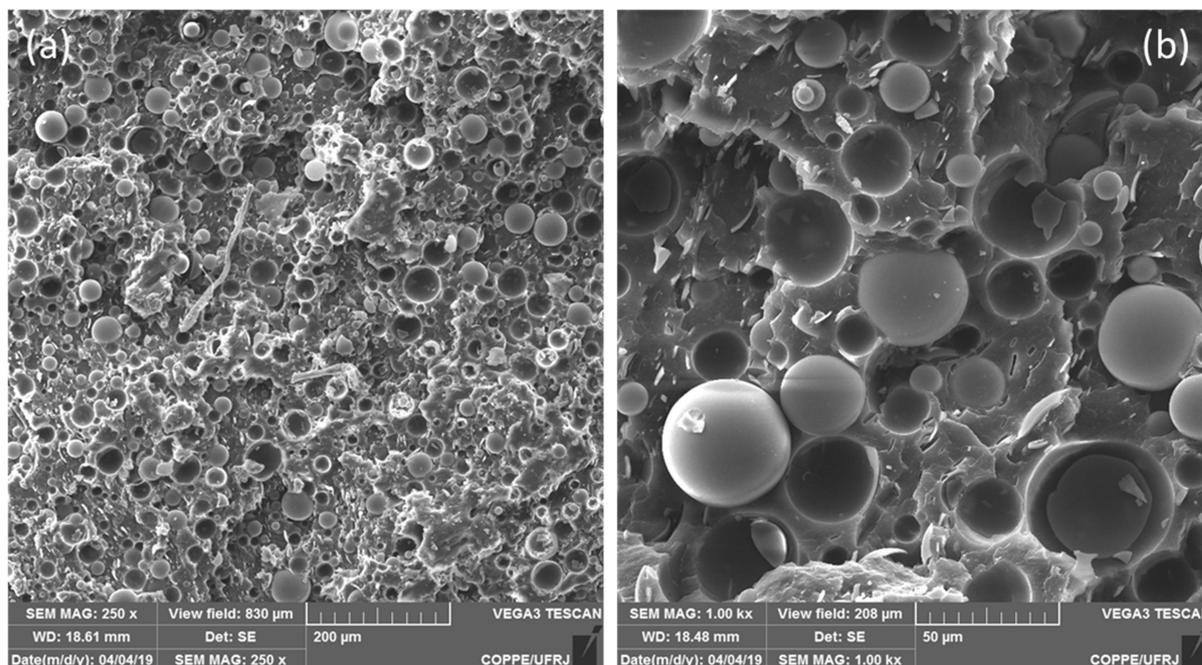
Amostra	T _g sem Absorção de Água (°C)	T _g após Absorção de Água (°C)	Varição (°C)
PPH75/25/0/0	21,64	20,78	-0,86
PPH70/25/5/0	21,98	19,83	-2,15
PPH70/25/0/5	19,70	20,92	1,22
PP75/25/0/0	23,90	22,10	-1,80
PP70/25/5/0	24,84	22,60	-2,24
PP70/25/0/5	22,39	19,71	-2,68

Fonte: elaborado pelo autor.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Micrografias foram obtidas através de SEM com os objetivos de avaliar a morfologia dos compósitos, a integridade das microesferas e a presença dos agentes compatibilizantes na interface entre as fases contínua e dispersa. A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas com o compósito de polipropileno heterofásico sem agente compatibilizante.

Figura 21 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico sem agente compatibilizante: (a) magnificação de 250x; (b) magnificação de 1000x.



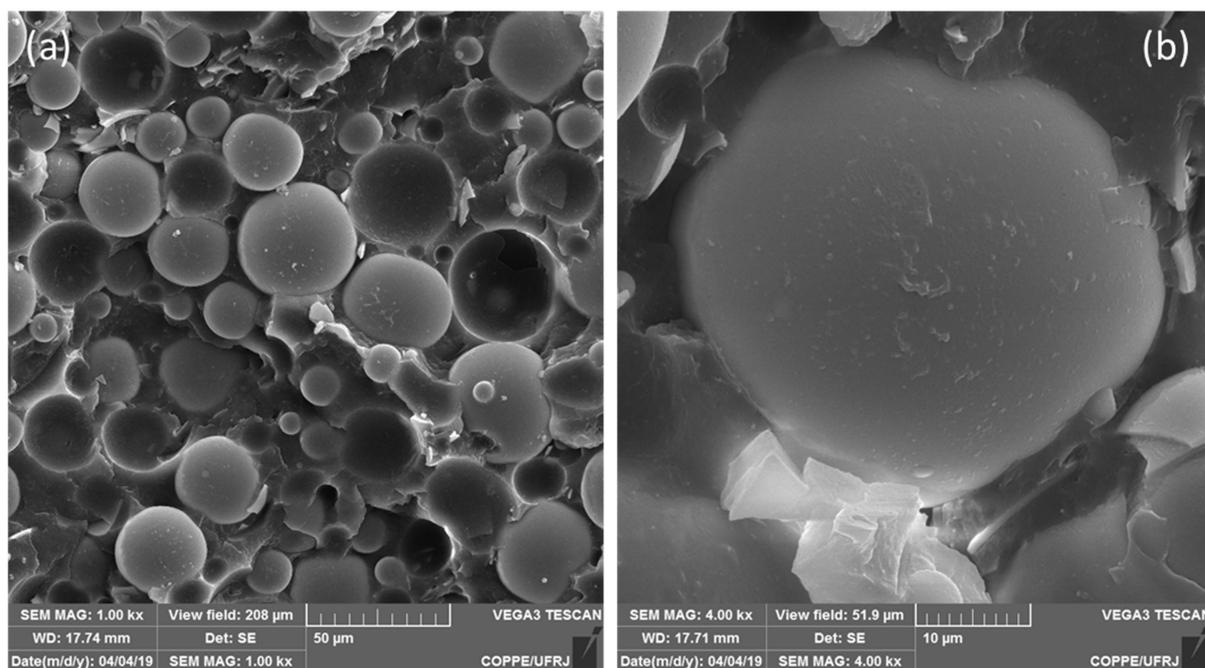
Fonte: elaborado pelo autor.

As micrografias obtidas permitiram observar dispersão homogênea das microesferas de vidro na matriz, indicativo de processamento adequado do material. Não foram observadas regiões com aglomeração significativa de carga, defeito que poderia levar à fragilização do compósito. Através de avaliação visual qualitativa constatou-se não ter ocorrido quebra significativa das microesferas, considerado outro importante defeito neste tipo de compósito. Ao se observar a micrografia com maior magnificação, Figura 21 (b), evidenciou-se sinais da baixa interação entre matriz e fase dispersa. Foi possível observar concavidades de geometria regular na matriz ocasionadas pela extração das microesferas de vidro durante o processo de criofaturamento. Devido à pouca interação entre as fases, a separação ocorreu de forma a não deixar traços da matriz na carga. O efeito da baixa interação pôde ser observado também através da avaliação das superfícies das microesferas de vidro; superfícies lisas onde não foi possível detectar traços de polímero.

Micrografias obtidas a partir do compósito de polipropileno heterofásico com 3% m/m de T-GMA são mostradas na Figura 22. As imagens permitiram observar, de forma qualitativa, maior interação entre as fases com a adição do agente compatibilizante. Conforme pode ser visto na Figura 22 (a), observou-se que a matriz envolve de forma mais significativa as microesferas. Não foram observadas concavidades na

matriz que pudessem evidenciar a fácil extração das microesferas quando do fraturamento do compósito. Em micrografia de maior magnificação, Figura 22 (b), foi possível observar inclusive a presença de polímero (matriz) na superfície das microesferas de vidro evidenciando o aumento da interação entre as fases.

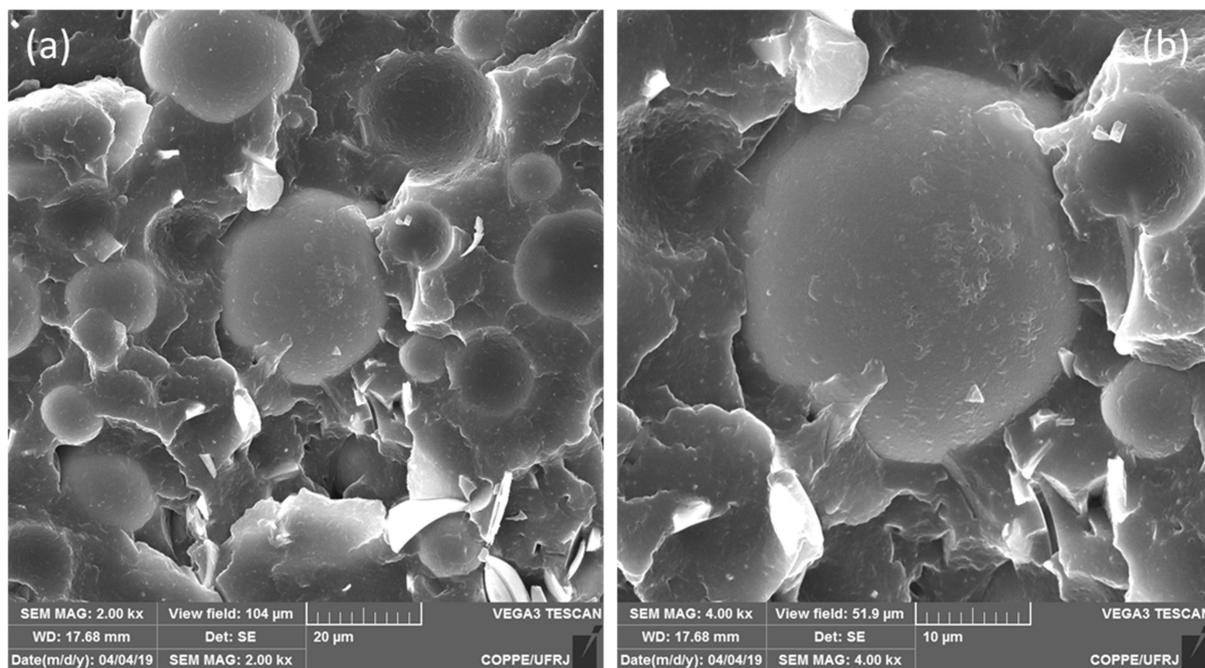
Figura 22 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico com 3% m/m de T-GMA: (a) magnificação de 1000x; (b) magnificação de 4000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Resultados análogos, porém mais pronunciados, foram evidenciados através das micrografias obtidas com o compósito de polipropileno heterofásico e 5% m/m de T-GMA, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Nestas imagens foi possível identificar com clareza a maior interação entre as fases. Conforme mostrado na Figura 23 (a), a matriz envolveu as microesferas de forma a parecer que as microesferas estavam de fato incrustadas no polímero. Não foram observados indícios de fácil extração de microesferas da matriz durante a fratura. Na imagem com magnificação de 4000 vezes, Figura 23 (b), ficou evidente a presença do polímero na superfície das microesferas de vidro em decorrência da presença do T-GMA na interface entre as fases.

Figura 23 – Micrografias dos compósitos de polipropileno heterofásico com 5% m/m de T-GMA: (a) magnificação de 2000x; (b) magnificação de 4000x.

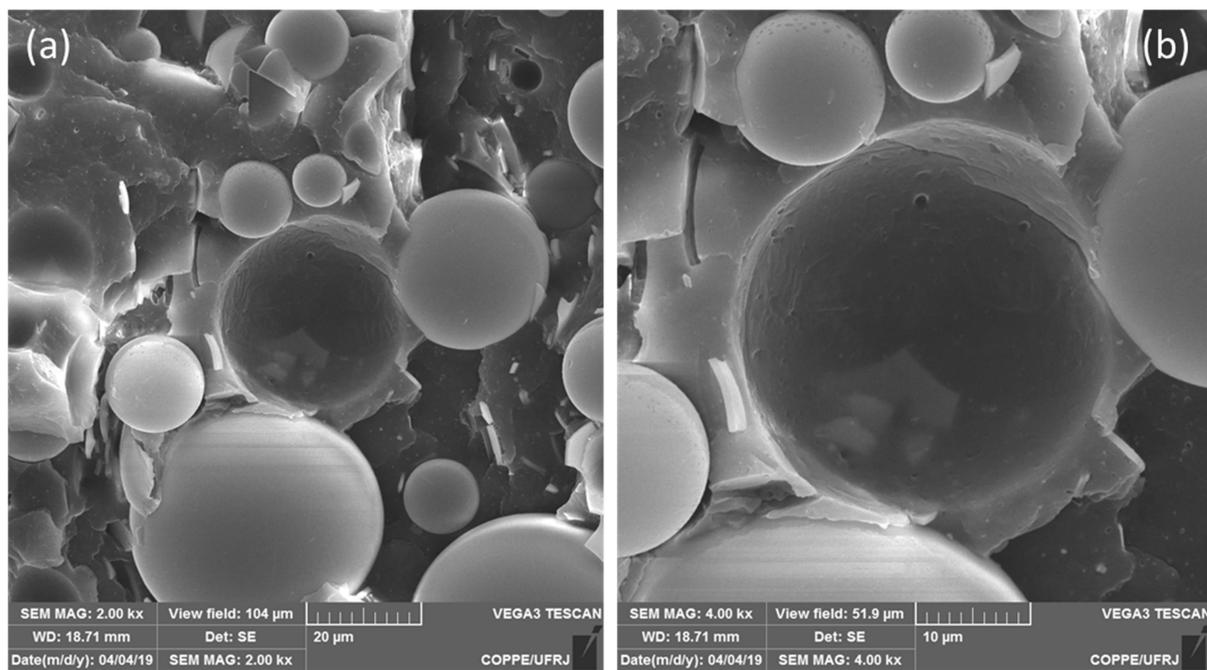


Fonte: elaborado pelo autor.

Resultados similares foram observados a partir dos compósitos com 5% m/m de PP-g-MA, conforme apresentado na Figura 24. Imagens obtidas com magnificação de 2000 vezes, Figura 24 (a) permitiram observar a boa integração das microesferas de vidro na matriz, sugerindo maior interação entre as fases como consequência da adição do agente compatibilizante.

Através da Figura 24 (b), com magnificação de 4000 vezes, foi possível observar significativa quantidade de polímero constituinte da matriz aderida à superfície das microesferas. Tal quantidade de polímero pode ser interpretada como uma confirmação do posicionamento e da atuação do agente compatibilizante PP-g-MA na interface entre matriz e fase dispersa.

Figura 24 – Micrografias do compósito de polipropileno heterofásico e 5 %m/m de PP-g-MA: (a) magnificação de 2000x; (b) magnificação de 4000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de polímeros na indústria de petróleo e gás tem crescido continuamente em decorrência da versatilidade e economicidade deste tipo de material. Materiais compósitos com matriz de polipropileno, tal qual o polipropileno sintático, são considerados o caso base na maioria dos projetos de isolamento térmico de dutos rígidos submarinos.

A adição do agente compatibilizante PP-g-MA se mostrou eficaz na modificação das propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de polipropileno. Em especial, os resultados dos ensaios de tração-deformação demonstraram a influência significativa exercida pelo PP-g-MA na transferência de solicitações mecânicas entre matriz e fase dispersa. O teor de 5% m/m se mostrou como o mais eficaz no intuito de aprimorar a transferência de tensões entre as fases contínua e dispersa. A partir dos ensaios nos corpos de prova com esta composição, observou-se aumento de aproximadamente 30% no valor médio de tensão e redução de cerca de 90% no valor médio de alongamento na ruptura quando comparados aos valores obtidos a partir dos corpos de prova oriundos do compósito sem agente compatibilizante. A redução observada no valor médio de alongamento na ruptura, em especial, foi considerada um ponto de atenção uma vez a aplicação pretendida para o compósito como isolamento térmico de dutos rígidos submarinos demanda bom desempenho desta propriedade.

A adição de T-GMA, por sua vez, mostrou-se menos eficaz na compatibilização entre as fases. Alguns resultados obtidos como, por exemplo, os valores de resistência à tração, indicaram perda de desempenho do compósito de polipropileno com o aumento no teor de T-GMA.

Resultados obtidos através das análises térmicas de DSC e DMA permitiram observar pouca ou nenhuma alteração nas propriedades térmicas do compósito de polipropileno decorrentes da adição de ambos os agentes compatibilizantes. Os resultados obtidos através de ensaios de DSC indicaram que os teores de compatibilizante de até 5% m/m utilizados não são suficientes para modificar de forma significativa os processos de cristalização e de fusão cristalina do compósito. Os resultados obtidos através das análises de DMA não permitiram observar picos

distintos referentes à matriz e aos agentes compatibilizantes, sugerindo haver miscibilidade entre os materiais. Tal comportamento era esperado, em especial no caso do PP-g-MA cuja cadeia principal é polipropileno. Os resultados dos ensaios de DMA permitiram ainda observar a pouca influência dos agentes compatibilizantes na temperatura de transição vítrea dos compósitos.

Os ensaios de absorção de água permitiram inferir a presença dos agentes compatibilizantes na interface entre a matriz de polipropileno e a fase dispersa. A redução do teor de água absorvida com o aumento do teor de PP-g-MA provavelmente ocorreu em decorrência da melhor adesão entre as fases com consequente redução de espaço disponível para a água permear e interagir com as hidroxilas presentes na superfície das microesferas. Resultados inconsistentes foram observados quando da utilização do T-GMA, tendo sido observados elevados teores de absorção de água nas amostras com 3% m/m de compatibilizante. Tais resultados podem ser interpretados como consequência do fato de a interação entre o grupamento GMA e a água ser mais significativo que a interação entre o GMA e as hidroxilas presentes na superfície das microesferas de vidro.

Imagens obtidas através de SEM permitiram ratificar a presença dos agentes compatibilizantes na interface entre as fases contínua e dispersa. As imagens avaliadas permitiram observar a maior presença de polímero na superfície das esferas conforme se aumentou o teor de compatibilizante. Foi possível observar a maior inserção das esferas na matriz, indicativo de maior interação entre as fases.

A substituição da matriz de polipropileno por matriz de polipropileno heterofásico indicou haver potencial de aprimoramento da resistência à tração, porém com perda nos valores de alongamento na ruptura. Os resultados dos ensaios de tração-deformação permitiram observar incremento significativo em relação aos resultados obtidos com matriz de polipropileno. A adição de PP-g-MA e T-GMA, por sua vez, mostrou-se pouco eficiente na modificação das propriedades mecânicas do compósito de polipropileno heterofásico. Os resultados foram considerados uma evidência da preponderância da influência dos núcleos borrachosos da matriz em relação à influência exercida pelos agentes compatibilizantes.

Os resultados obtidos através das análises térmicas dos compósitos com polipropileno heterofásico, analogamente ao observado com os compósitos de polipropileno, indicaram pouca ou nenhuma influência dos agentes compatibilizantes.

A presença dos agentes compatibilizantes na interface entre polipropileno heterofásico e microesferas de vidro, entretanto, foi evidenciada a partir dos resultados oriundos dos ensaios de absorção de água e SEM. O aumento do teor de PP-g-MA incorreu em redução diretamente proporcional no teor de água absorvida. Quanto ao uso do T-GMA, os resultados obtidos não permitiram o estabelecimento de correlação causal entre aumento no teor de água absorvida e aumento no teor de compatibilizante. As imagens obtidas através de SEM, entretanto, permitiram observar o aumento do teor de polímero presente na superfície das microesferas de vidro com o aumento no teor de compatibilizante.

Com base nos resultados obtidos se fez possível observar que o PP-g-MA se mostrou mais eficaz no objetivo proposto de aumentar o nível de interação entre as fases contínua e dispersa. Analogamente, foi possível identificar ganhos nas propriedades mecânicas do compósito através da substituição da matriz de polipropileno por matriz de polipropileno heterofásico. Para ambas as matrizes, não foram identificadas alterações significativas nas propriedades térmicas analisadas dos compósitos em decorrência da adição dos agentes compatibilizantes.

Avaliando-se os objetivos geral e específicos propostos na seção 2, é possível afirmar que à exceção da avaliação da condutividade térmica todos os objetivos propostos foram atingidos. Sugere-se como escopo para trabalhos futuros:

- a) Avaliação das propriedades térmicas: calor específico a pressão constante, condutividade térmica e difusividade térmica;
- b) Estudo do mecanismo de redução da propriedade de alongamento na ruptura como consequência da introdução do PP-g-MA;
- c) Avaliação da influência da introdução do PP-g-MA no compósito de polipropileno quando do processamento utilizando-se as mesmas técnicas e parâmetros utilizados na indústria (*i.e.*, extrusão em escala industrial);

- d) Avaliação dos impactos positivos e negativos da substituição do polipropileno pelo polipropileno heterofásico como matriz do compósito;
- e) Estudo da adoção de funcionalização das microesferas em substituição à adição de agente compatibilizante para aumento do nível de interação entre as fases contínua e dispersa.

REFERÊNCIAS

AGARI, Y.; UEDA, A.; NAGAI, S. Thermal conductivity of a polymer composite. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 49, n. 9, p. 1625–1634, 5 set. 1993. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1993.070490914>>. Acesso em: 08 ago. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard test methods for tensile properties of plastics. West Conshohocken, 2007. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D638-14>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

_____. **D792-13**: Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. West Conshohocken, 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D792.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

_____. **D1238-13**: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. West Conshohocken, 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D1238.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

_____. **D1505-18**: Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique. West Conshohocken, 2018. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D1505.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

_____. **D4065-12**: Standard practice for plastics: dynamic mechanical properties: determination and report of procedures. West Conshohocken, 2012. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D4065.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

_____. **E1461-13**: Standard test method for thermal diffusivity by the flash method. West Conshohocken, 2013. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/E1461.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

ASGARI, M.; MASOOMI, M. Thermal and impact study of PP/PET fibre composites compatibilized with Glycidyl Methacrylate and Maleic Anhydride. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 43, n. 3, p. 1164–1170, abr. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135983681100504X>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

AZEVEDO, F. B.; HAVERROTH, G. E.; CUNHA, B. R. M.; OLIVEIRA, R. T. B. Sistema Sintático para Revestimento Anticorrosivo e Isolamento Térmico de Duto Submarino em Marlim Sul. In: INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Abraco, 2010. CD-ROM.

AZEVEDO, F. B.; CUNHA, B. R. M.; HAVERROTH, G. E.; TEIXEIRA, M. J. B. Poliuretano Sintático – Qualificação da Tecnologia para Utilização em Dutos Rígidos Submarinos. In: INTERCORR 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: Abraco, 2012. CD-ROM.

BALKAN, O.; EZDEŞİR, A. Rheological behaviors of glass bead- and wollastonite-filled polypropylene composites modified with thermoplastic elastomers. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 33, n. 7, p. 1162–1187, jul. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.22245>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

- BIKIARIS, D. N.; VASSILIOU, A.; PAVLIDOU, E.; KARAYANNIDIS, G. P. Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 41, n. 9, p. 1965–1978, set. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705001278>>. Acesso em: 13 jun. 2018.
- BOBING HE; HENG, L.; JINHUA, L.; BIN, Y.; XIAN, C.; JINGWEI, F.; QIANG, F. Mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene composites and their influence factors. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S.l.], v. 30, n. 3, p. 222–228, fev. 2011. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684410391513>> Acesso em: 11 jun. 2018.
- BOUCHONNEAU, N.; SAUVANT-MOYNOT, V.; CHOQUEUSE, D.; GROSJEAN, F.; PONCET, E.; PERREUX, D. Experimental testing and modelling of an industrial insulated pipeline for deep sea application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 73, n. 1–2, p. 1–12, ago. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410510000793>>. Acesso em: 08 ago. 2019.
- FINA, A.; TABUANI, D.; PEIJS, T.; CAMINO, G. POSS grafting on PPgMA by one-step reactive blending. **Polymer**, [S.l.], v. 50, n. 1, p. 218–226, jan. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108009841>>. Acesso em: 13 jun. 2018.
- FRICKE, J.; EMMERLING, A. Aerogels. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.l.], v. 75, n. 8, p. 2027–2035, ago. 1992. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04461.x>>. Acesso em: 01 fev. 2019.
- GROSJEAN, F.; BOUCHONNEAU, N.; CHOQUEUSE, D.; SAUVANT-MOYNOT, V. Comprehensive analyses of syntactic foam behaviour in deepwater environment. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 44, n. 6, p. 1462–1468, mar. 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-3166-0>>. Acesso em: 11 jun. 2018.
- GUO, B.; SONG, S.; GHALAMBOR, A.; LIN, T. T. **Offshore pipelines: design, installation, and maintenance**. Second edition ed. Amsterdam: Elsevier, GPP, 2014.
- HANSEN, A. B.; RYDIN, C. **Development and Qualification of Novel Thermal Insulation Systems for Deepwater Flowlines and Risers Based on Polypropylene**. Proceedings of Offshore Technology Conference 2002. **Anais...** In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2002. Houston, Tex: Offshore Technology Conference, 2002. CD-ROM.

HASSAN, A.; RAHMAN, N. ABD.; YAHYA, R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S.l.], v. 30, n. 14, p. 1223–1232, jul. 2011. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684411417916>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **1131-1**: Plastics - determination of the melt mass-flow rate (mfr) and melt volume-flow rate (mvr) of thermoplastics - part 1: standard method. Geneva, 2011. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/44273.html>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

_____. **1183-1**: Plastics - methods for determining the density of non-cellular plastics - part 1: immersion method, liquid pycnometer method and titration method. Geneva, 2004. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/74990.html>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

_____. **62**: Plastics - determination of water absorption. Geneva, 2008. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/41672.html>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

KEHR, J. A. **Fusion-bonded epoxy (FBE): a foundation for pipeline corrosion protection**. Houston, Tex: NACE International, 2003.

KULKARNI, M.; MAHANWAR, P. Studies on the effect of maleic anhydride-grafted polypropylene with different MFI on mechanical, thermal and morphological properties of fly ash-filled PP composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 27, n. 12, p. 1679–1700, dez. 2014. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705712475009>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

KUMAR, K. S.; GHOSH, A. K.; BHATNAGAR, N. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites, Part 1: Tensile and flexural properties. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 28, n. 2, p. 259–266, abr. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20298>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

KUMAR, N.; MIREJA, S.; KHANDELWAL, V.; ARUN, B.; MANIK, G. Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 109, p. 277–285, jan. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836816320200>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

LE GALL, M.; CHOQUEUSE, D.; LE GAC, P.; DAVIES, P.; PERREUX, D. Novel mechanical characterization method for deep sea buoyancy material under hydrostatic pressure. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 39, p. 36–44, out. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294181400155X>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

LI, J. W.; YANG, K.; SONG, L.; HAN, L.; FENG, Y-K. Non-isothermal crystallisation of polypropylene/hollow glass microspheres composites. **Plastics, Rubber and Composites**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 68–73, mar. 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743289814Y.0000000121>>. Acesso em: 26 mai. 2019.

LI, J.-W.; SONG, L.; HAN, L.; ZHANG, B-H.; FENG, Y-K. Influence of Hollow Glass Microspheres Modified by a Rare-Earth/Titanium Coupling Agent on the Nonisothermal Crystallization of Polypropylene. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [S.l.], v. 55, n. 4, p. 372–381, 2 abr. 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2016.1153380>>. Acesso em: 03 out. 2018.

LI, Y.; LIN, Y.; NIE, M., WANG, Q.; ZHANG, X. New Insight into the Interfacial Enhancement of Polypropylene Glass Fiber Composites via a Compatibilizer: The Role of Injection Screw Temperature. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [S.l.], v. 55, n. 2, p. 138–148, fev. 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2015.1125064>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

LI, Y.; CHEN, L.; ZHOU, X. Interfacial crystalline behavior in glass-fiber/polypropylene composites modified by block copolymer coupling agents. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 43, n. 15, p. 5083–5091, ago. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-008-2588-z>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

LIANG, J.; LI, R. Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites. **Polymer International**, [S.l.], v. 49, n. 2, p. 170–174, fev. 2000. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291097-0126%28200002%2949%3A2%3C170%3A%3AAID-PI322%3E3.0.CO%3B2-U>>. Acesso em: 03 out. 2018.

LIANG, J. Z.; LI, F. H. Simulation of heat transfer in hollow-glass-bead-filled polypropylene composites by finite element method. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 419–424, maio 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941807000050>>. Acesso em: 03 out. 2018.

LIANG, J. Z.; WU, C. B. Effects of the glass bead content and the surface treatment on the mechanical properties of polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 123, n. 5, p. 3054–3063, 5 mar. 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.34850>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

LIANG, J.-Z. Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 42, n. 3, p. 841–846, 12 fev. 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0074-z>>. Acesso em: 03 out. 2018.

LIANG, J.-Z. Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 56, p. 431–434, jan. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836813004800>>. Acesso em: 03 out. 2018.

LIU, F.; WU, X-F.; GUO, M-Q.; YANG, Z-Q.; FAN, H-N.; LU, H-R.; XU, X-H. Phase Structure, Thermal, and Mechanical Properties of Polypropylene/Hollow Glass Microsphere Composites Modified with Maleated Poly(ethylene-octene). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [S.l.], v. 51, n. 7, p. 1449–1462, jul. 2012. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2011.629912>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

MAE, H.; OMIYA, M.; KISHIMOTO, K. Effects of strain rate and density on tensile behavior of polypropylene syntactic foam with polymer microballoons. **Materials Science and Engineering: A**, [S.l.], v. 477, n. 1–2, p. 168–178, mar. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307010398>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Ed., 2005.

MELVE, B.; ALI, D. Qualification of Thermal Insulation for Subsea Reeled Flowlines with a Design Temperature of 155C. In: PROCEEDINGS OF CORROSION 2005, Houston. **Anais...** Houston: NACE International, 2005. CD-ROM.

MOBUCHON, C.; CARREAU, P.; HEUZEY, M-C.; SEPEHR, M.; AUSIAS, G. Shear and extensional properties of short glass fiber reinforced polypropylene. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 247–264, jun. 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20088>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

NIELSEN, L. E. Thermal conductivity of particulate-filled polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 17, n. 12, p. 3819–3820, dez. 1973. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1973.070171224>>. Acesso em: 03 out. 2018.

NIKZAD, M.; MASOOD, S. H.; SBARSKI, I. Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for Fused Deposition Modeling. **Materials & Design**, [S.l.], v. 32, n. 6, p. 3448–3456, jun. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911000768>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 320, p. 70–81, jun. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217301238>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

PALMER, A. C.; KING, R. A. **Subsea pipeline engineering**. 2nd ed ed. Tulsa, Okla: PennWell Corporation, 2008.

PHAN, V. T.; CHOQUEUSE, D.; COGNARD, J. Y.; SOHIER, L. Experimental analysis and modelling of the long term thermo-mechanical behaviour of glass/polypropylene syntactic used on thermally insulated offshore pipeline. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 76, n. 2–3, p. 341–350, fev. 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944012002731>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

PRACELLA, M.; HAQUE, MD. M.-U.; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. **Polymers**, [S.I.], v. 2, n. 4, p. 554–574, 15 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/2/4/554>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

QIN, Y.; XU, Y.; ZHANG, L.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; YAN, X.; GUO, J.; GUO, Z. Shear-induced interfacial sheath structure in isotactic polypropylene/glass fiber composites. **Polymer**, [S.I.], v. 70, p. 326–335, jul. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386115300525>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

ROMERO-GUZMÁN, M. E.; ROMO-URIBE, A.; GONZÁLEZ, A. E.; CRUZ-SILVA, R. Melt rheology of polypropylene reinforced with polyaniline-coated short glass fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 109, n. 4, p. 2207–2218, 15 ago. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.28333>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

ROOJ, S.; THAKUR, V.; GOHS, U.; WAGENKNECHT, U.; BHOWMICK A. K.; HEINRICH, G. In situ reactive compatibilization of polypropylene/epoxidized natural rubber blends by electron induced reactive processing: novel in-line mixing technology. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.I.], v. 22, n. 12, p. 2257–2263, dez. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.1754>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

SENTHIL KUMAR, K.; BHATNAGAR, N.; GHOSH, A. K. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites, Part 2: Impact and fracture toughness. **Polymer Composites**, [S.I.], v. 29, n. 5, p. 525–533, maio 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20369>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

SIMONSEN, A. **Inspection and monitoring techniques for un-bonded flexible risers and pipelines**. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) — Offshore Technology / Marine and Subsea Technology, University of Stavanger, Stavanger, 2014.

SJÖGREN, B. A.; BERGLUND, L. A. Failure mechanisms in polypropylene with glass beads: Failure Mechanisms in Polypropylene with Glass Beads. **Polymer Composites**, [S.I.], v. 18, n. 1, p. 1–8, fev. 1997. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.10255>>. Acesso em: 03 out. 2018.

SÖNMEZ, M.; GEORGESCU, M.; VÂLSAN, M.; RADULESCU, M.; FICAI D.; VOICU, G.; FICAI, A.; ALEXANDRESCU L. Design and characterization of polypropylene matrix/glass fibers composite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 132, n. 26, p. n/a-n/a, 10 jul. 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.42163>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

TURNER, B. J. Polypropylene Coatings for High Temperatures and Thermal Insulation of Pipelines. In: PROCEEDINGS OF CORROSION 2011, Houston. **Anais**... Houston: NACE International, 2011. CD-ROM.

VALERIO-CÁRDENAS, C.; ROMO-URIBE, A.; CRUZ-SILVA, R. Electrically conducting polypropylene/polyaniline-grafted-short glass fiber composites: Microstructure and dynamic mechanical analysis. **Polymer Engineering & Science**, [S.l.], v. 51, n. 2, p. 254–263, fev. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21816>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

VIPULANANDAN, C.; AHOSSIN GUEZO, Y. J. Effects of temperature and strain rate on the tensile behavior of polypropylene composites insulator coatings used in offshore deepwater pipelines: ARTICLE. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 134, n. 36, p. 45209, 20 set. 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.45209>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

XIUJU, Z.; JUNCAI, S.; HUAJUN, Y.; ZHIDAN, L.; SHAOZAO, T. Mechanical Properties, Morphology, Thermal Performance, Crystallization Behavior, and Kinetics of PP/Microcrystal Cellulose Composites Compatibilized by Two Different Compatibilizers. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 24, n. 6, p. 735–754, nov. 2011. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705711403527>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

YANG, K.; YANG, Q.; LI, G.; KUANG, J.; JIANG, Z. Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of glass bead particles. **Polymer Composites**, [S.l.], v. 29, n. 9, p. 992–997, set. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20476>>. Acesso em: 03 out. 2018.

YUE, Q.; LU, Q.; YAN, J.; ZHENG, J.; PALMER, A. Tension behavior prediction of flexible pipelines in shallow water. **Ocean Engineering**, [S.l.], v. 58, p. 201–207, jan. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0029801812003903>>. Acesso em: 03 out. 2018.

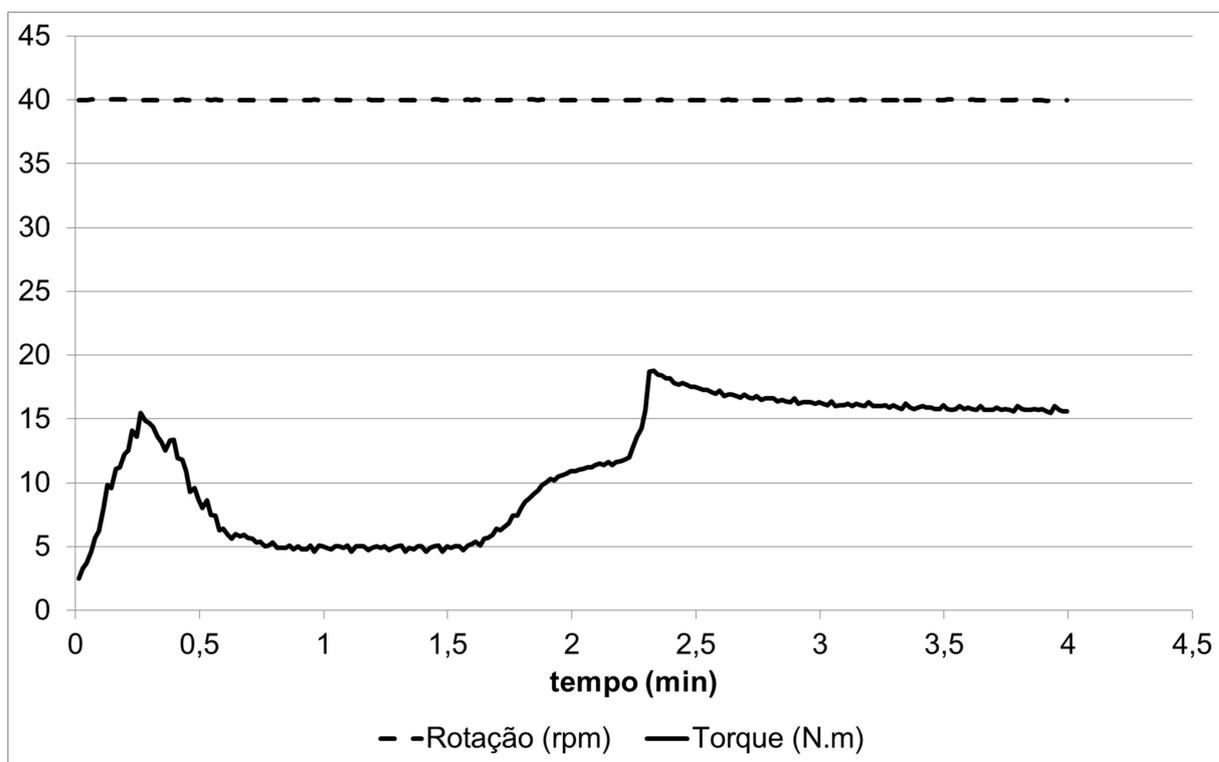
ZHANG, D.; GUO, J.; ZHANG, K. Effects of compatilizers on mechanical and dynamic mechanical properties of polypropylene–long glass fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 28, n. 5, p. 643–655, maio 2015. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705713486141>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

ZHANG, L.; QIN, Y.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; YAN, X.; GUO, J.; SHEN, C.; GUO, Z. Interfacial crystallization and mechanical property of isotactic polypropylene based single-polymer composites. **Polymer**, [S.l.], v. 90, p. 18–25, maio 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238611630132X>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

ZHANG, X.; YANG, H.; LIN, H.; TAN, S. Polypropylene hybrid composites filled by wood flour and short glass fiber: Effect of compatibilizer on structure and properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], v. 26, n. 1, p. 16–29, fev. 2013. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705711417030>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

APÊNDICE A – CURVA DE TORQUE *VERSUS* TEMPO DO MISTURADOR INTERNO

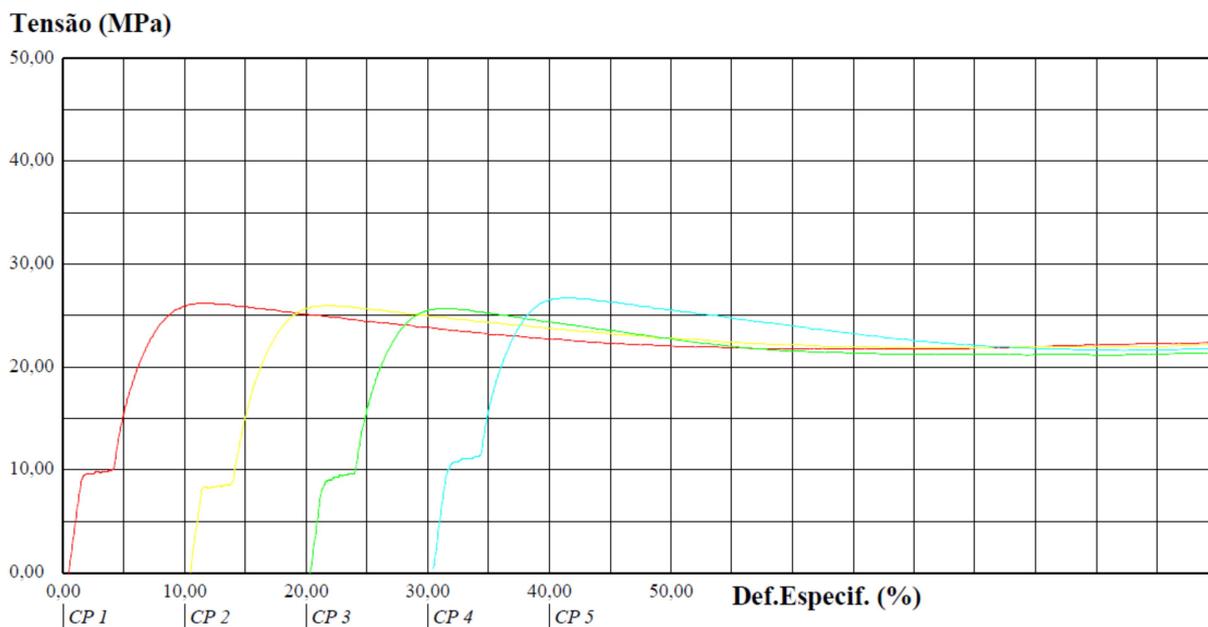
Figura 25 – Torque *versus* tempo.



Fonte: elaborado pelo autor.

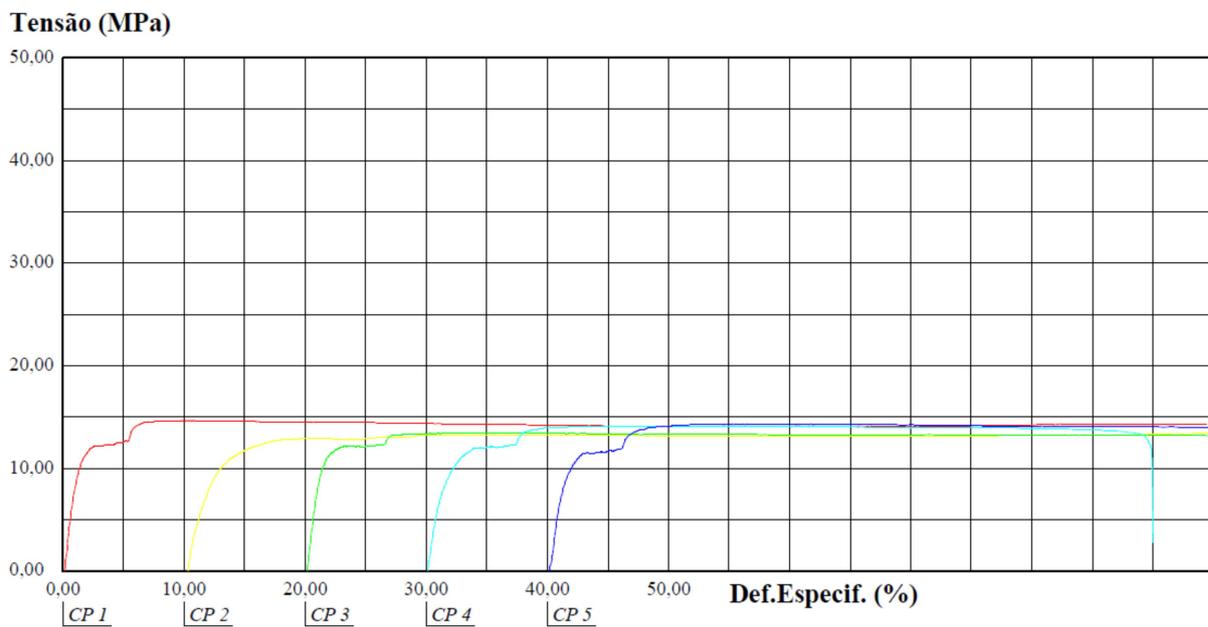
APÊNDICE B – CURVAS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO

Figura 26 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do polipropileno.



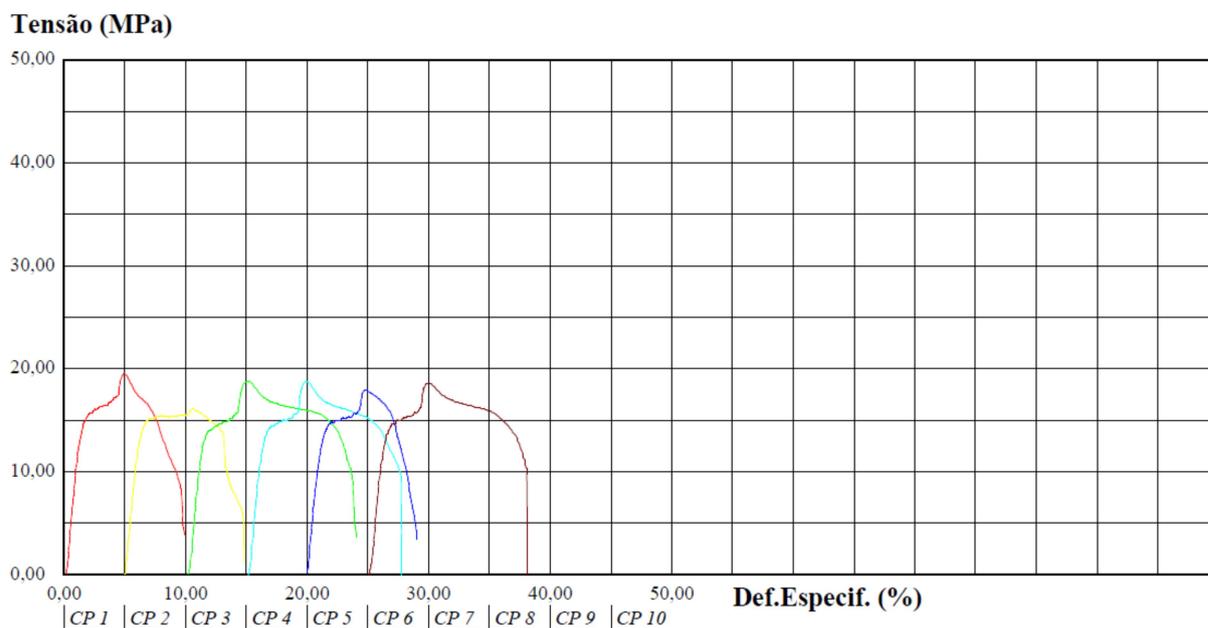
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 27 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do compósito de polipropileno.



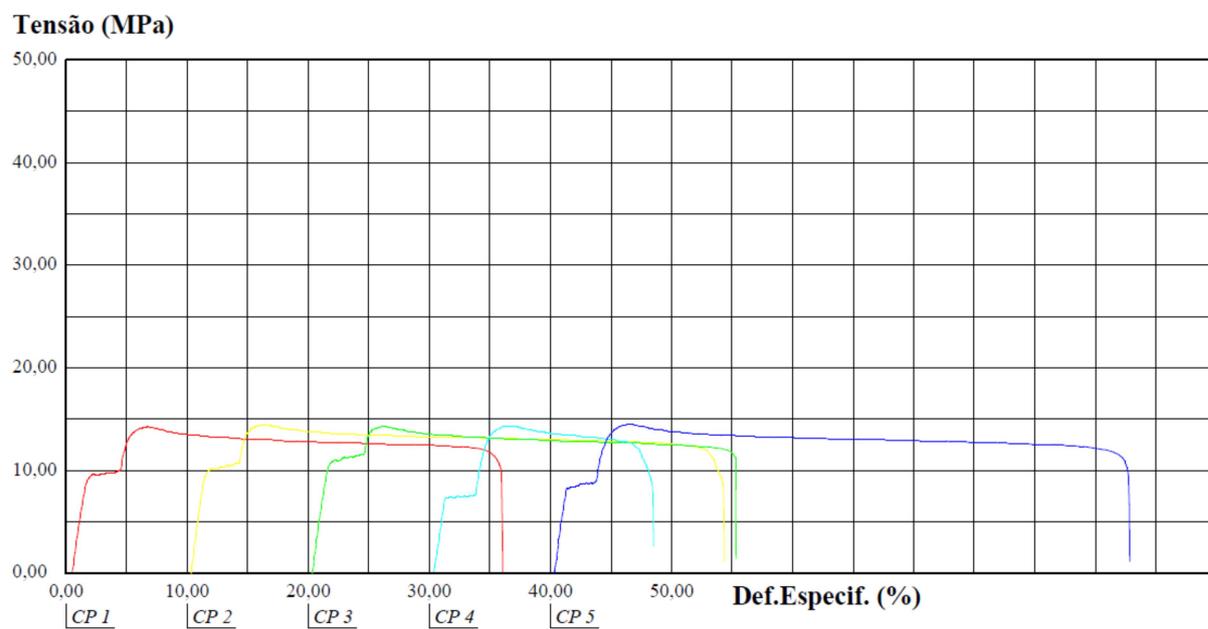
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do compósito de polipropileno e 5% m/m de PP-g-MA.



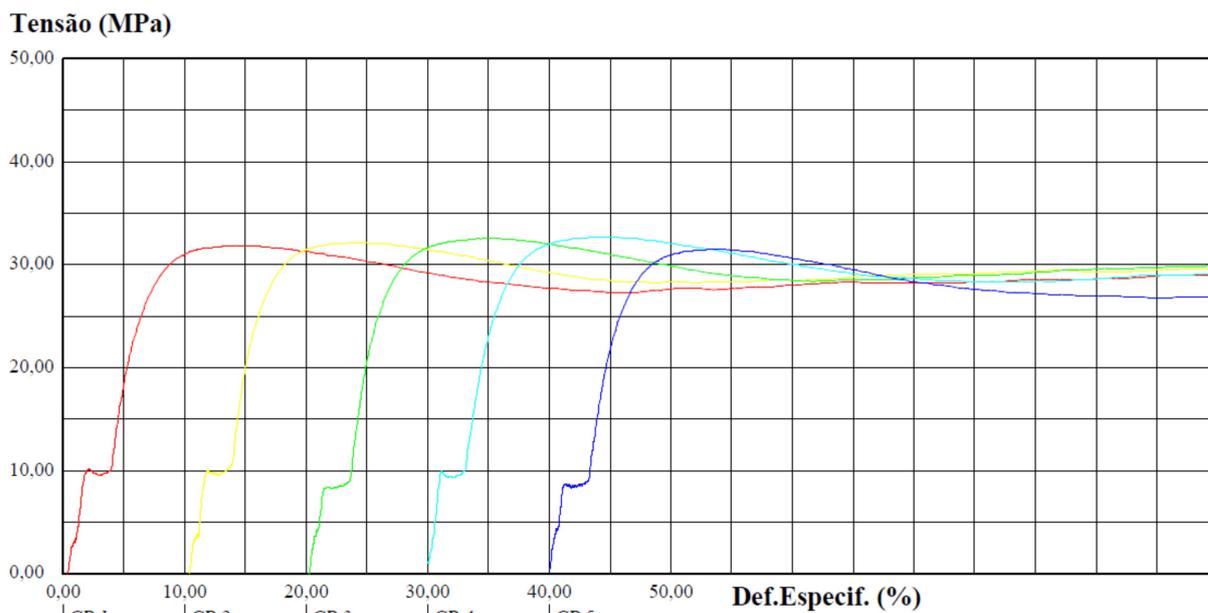
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do compósito de polipropileno e 5% m/m de T-GMA.



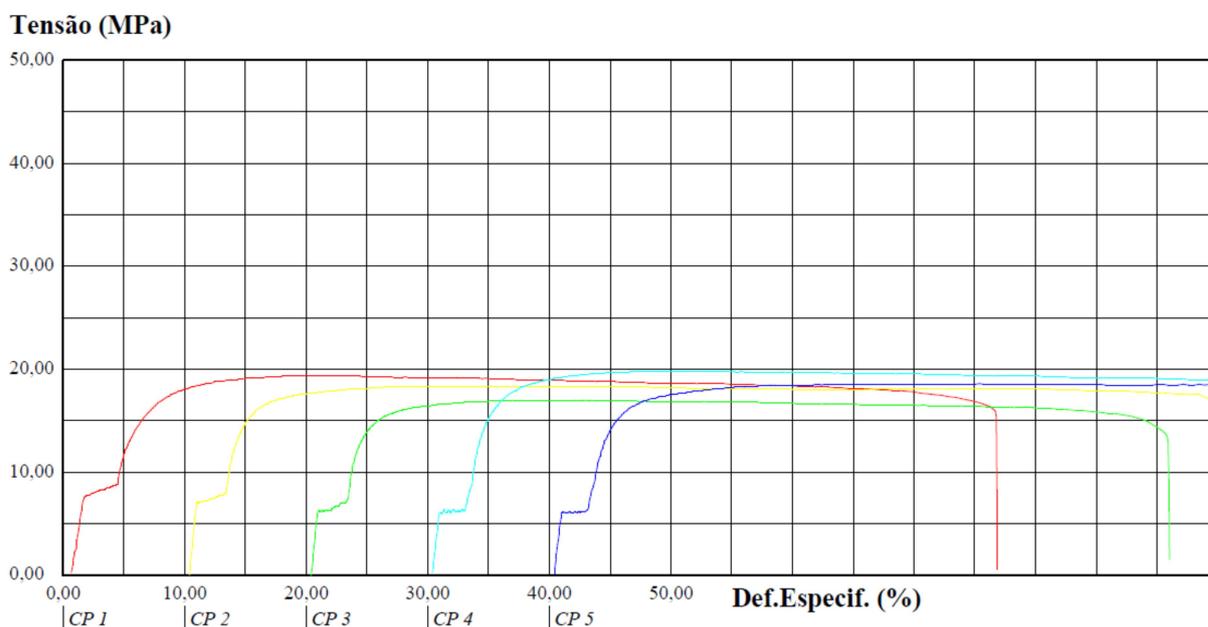
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do polipropileno heterofásico.



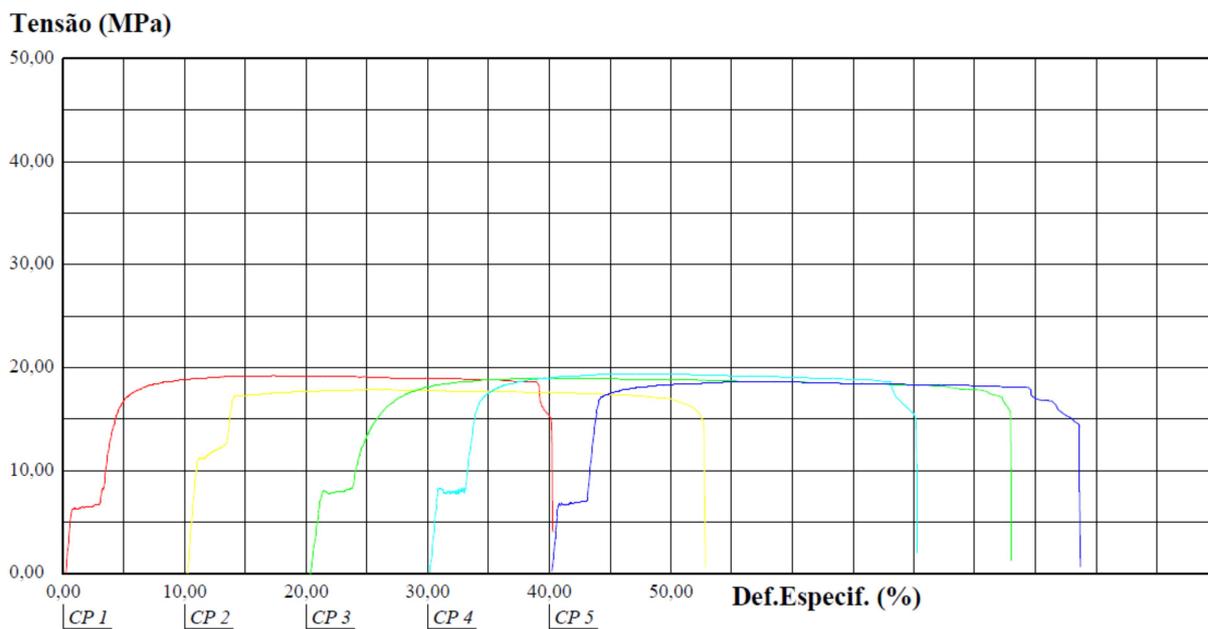
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 31 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do composto de polipropileno heterofásico.



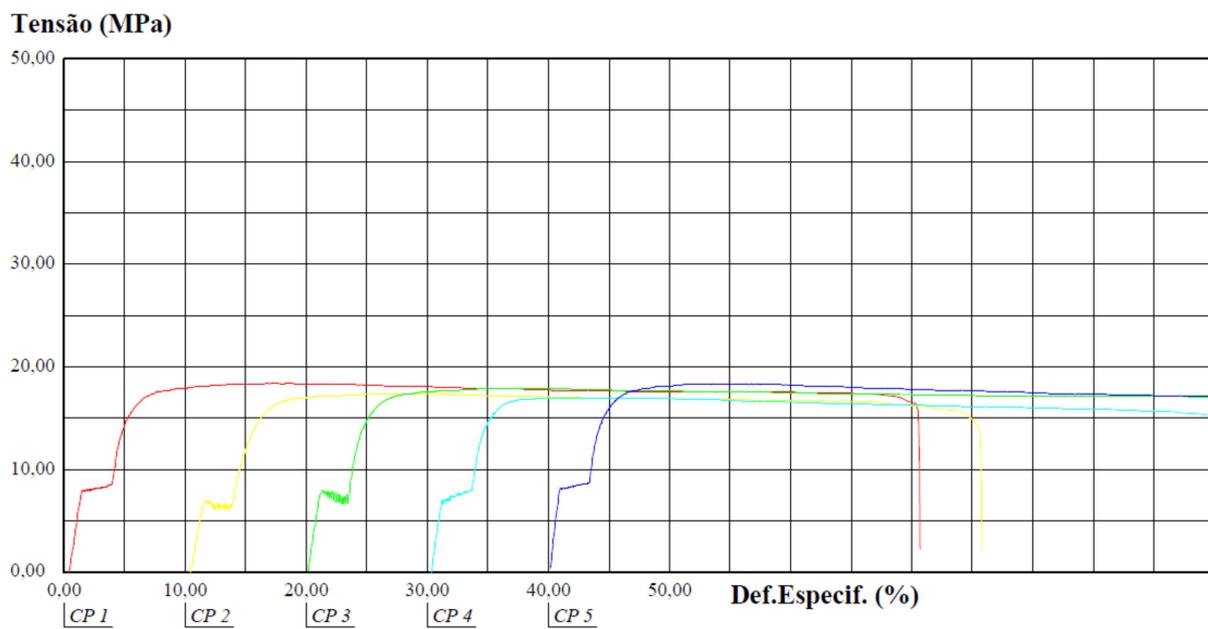
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do compósito de polipropileno heterofásico e 5% m/m de PP-g-MA.



Fonte: elaborado pelo autor.

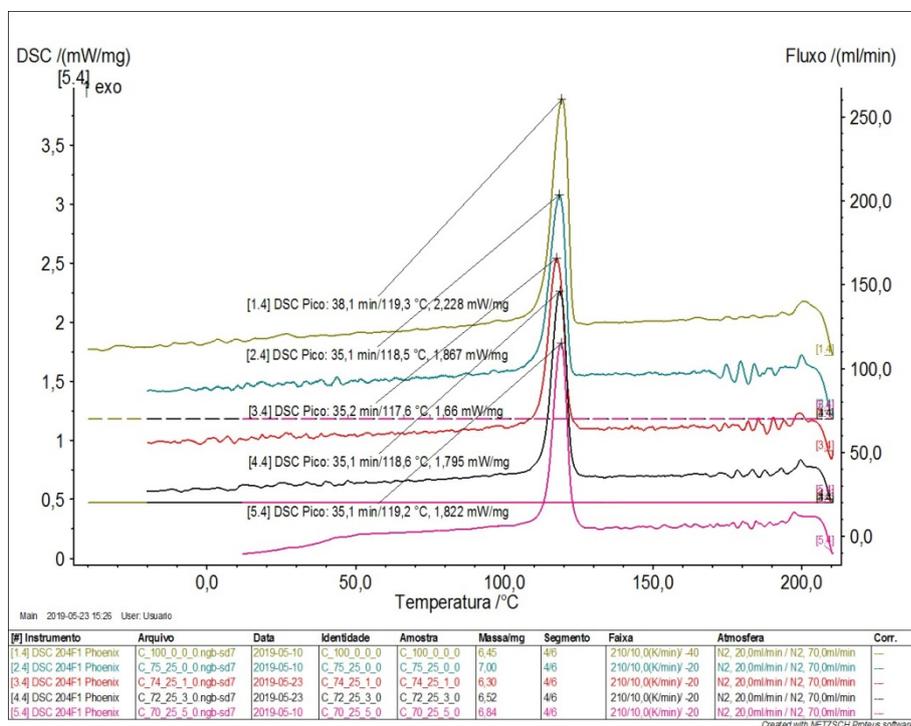
Figura 33 – Curvas de tração-deformação obtidas a partir do compósito de polipropileno heterofásico e 5% m/m de T-GMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

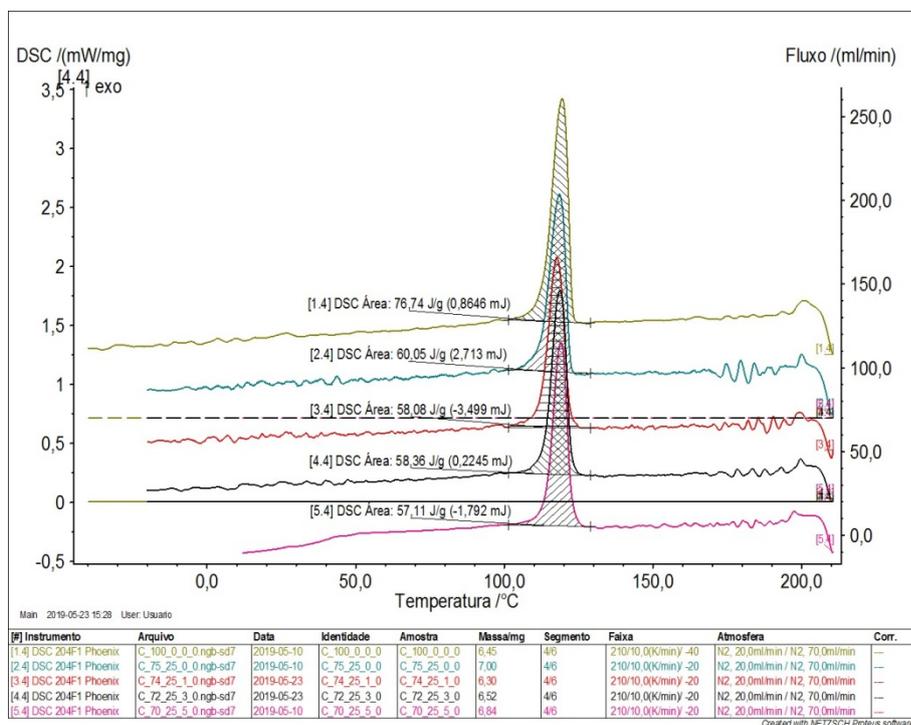
APÊNDICE C – CURVAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO OBTIDAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE DSC

Figura 34 – Curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno e PP-g-MA.



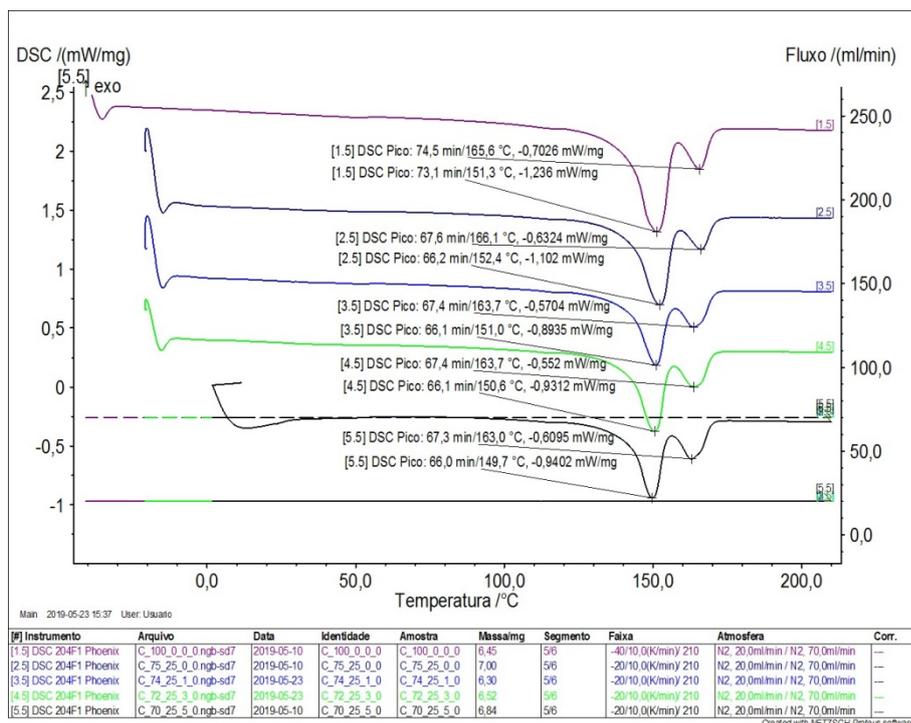
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 35 – Variação de entalpia durante resfriamento das amostras de polipropileno e PP-g-MA.



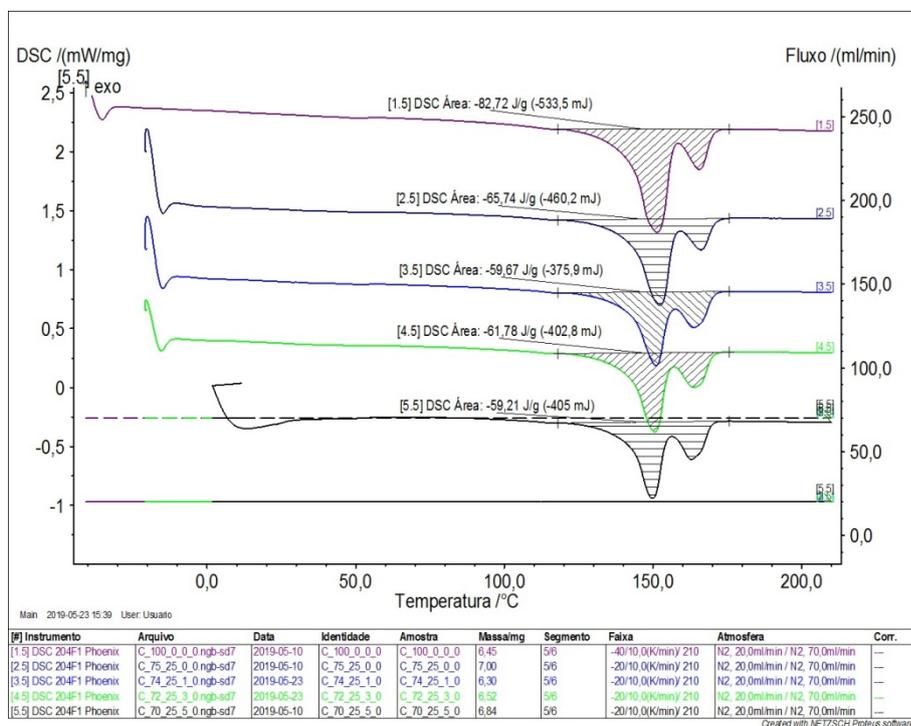
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36 – Curvas de DSC (aquecimento) dos compósitos de polipropileno e PP-g-MA.



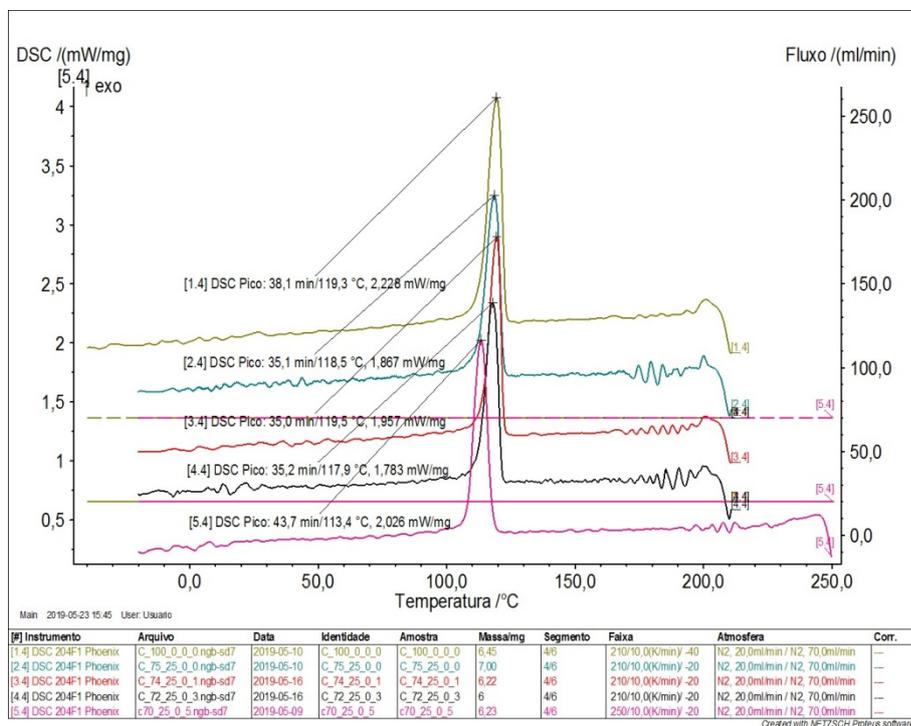
Fonte: elaborado autor.

Figura 37 – Variação de entalpia durante aquecimento das amostras de polipropileno e PP-g-MA.



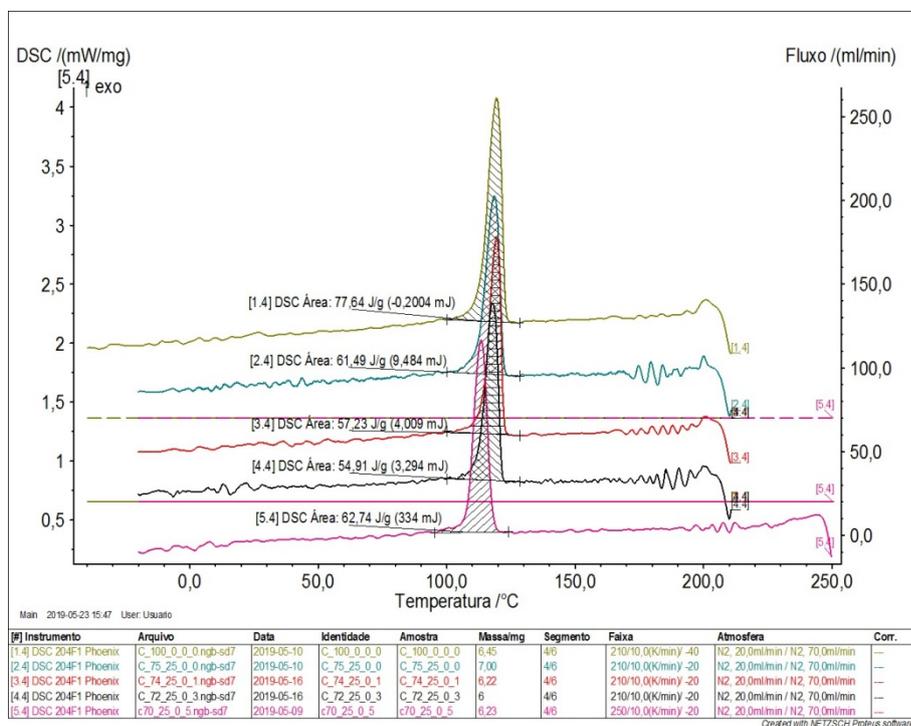
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38 – Curva de resfriamento dos compostos de polipropileno e T-GMA.



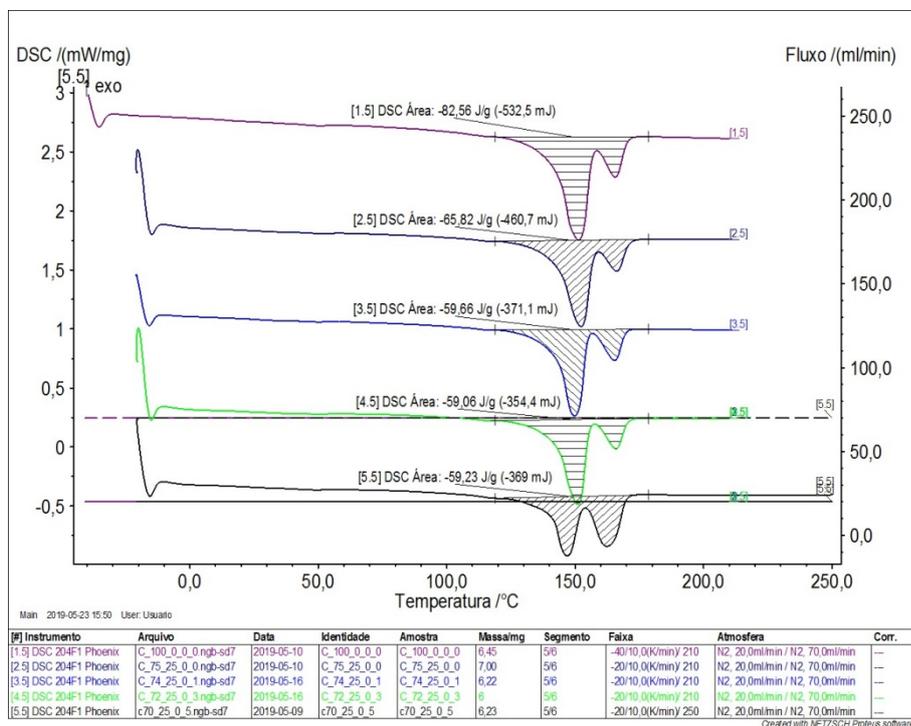
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39 – Variação de entalpia durante o resfriamento das amostras de polipropileno e T-GMA.



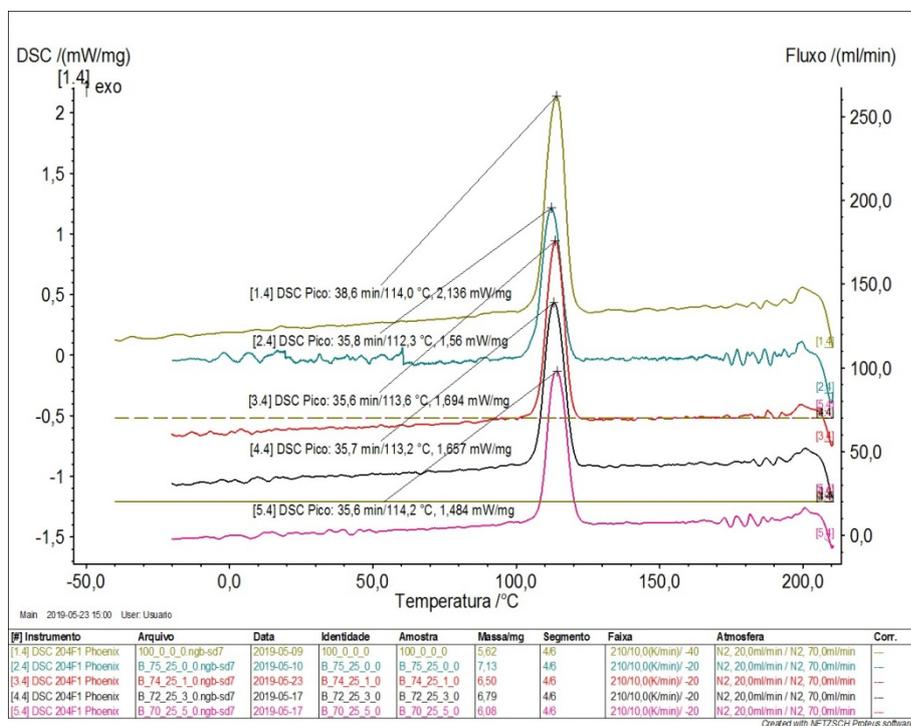
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40 – Variação de entalpia durante o aquecimento dos compostos de polipropileno e T-GMA.



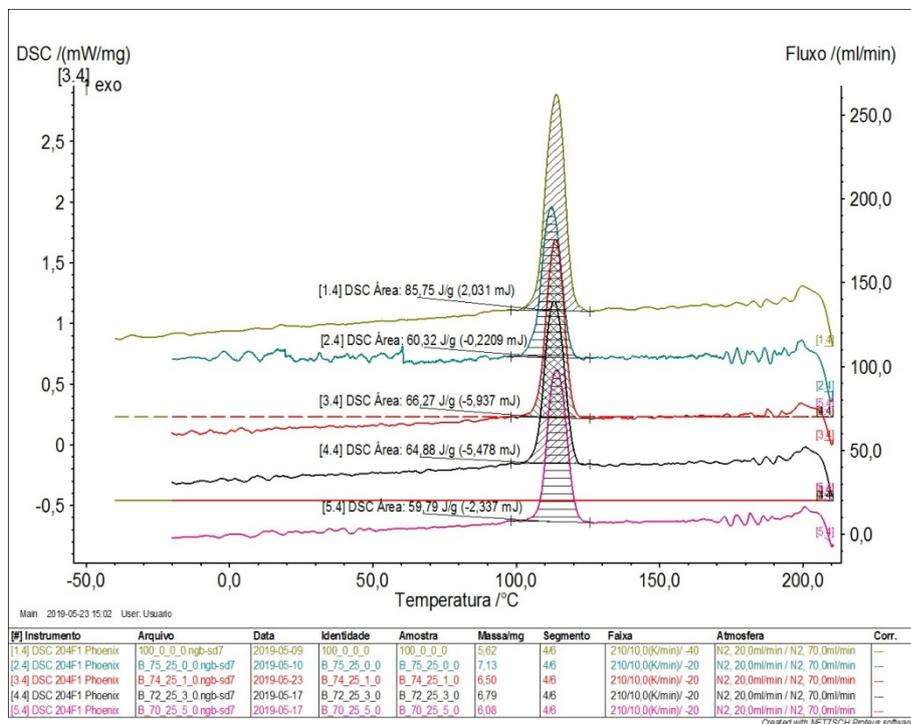
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 41 – Curvas de resfriamento dos compostos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.



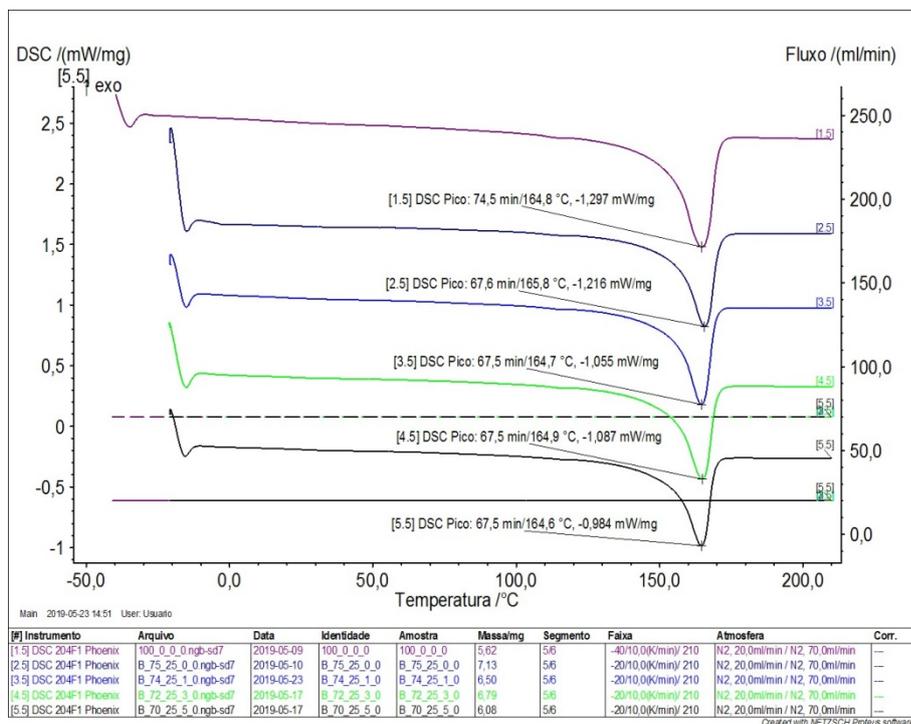
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 42 – Variação de entalpia durante resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.



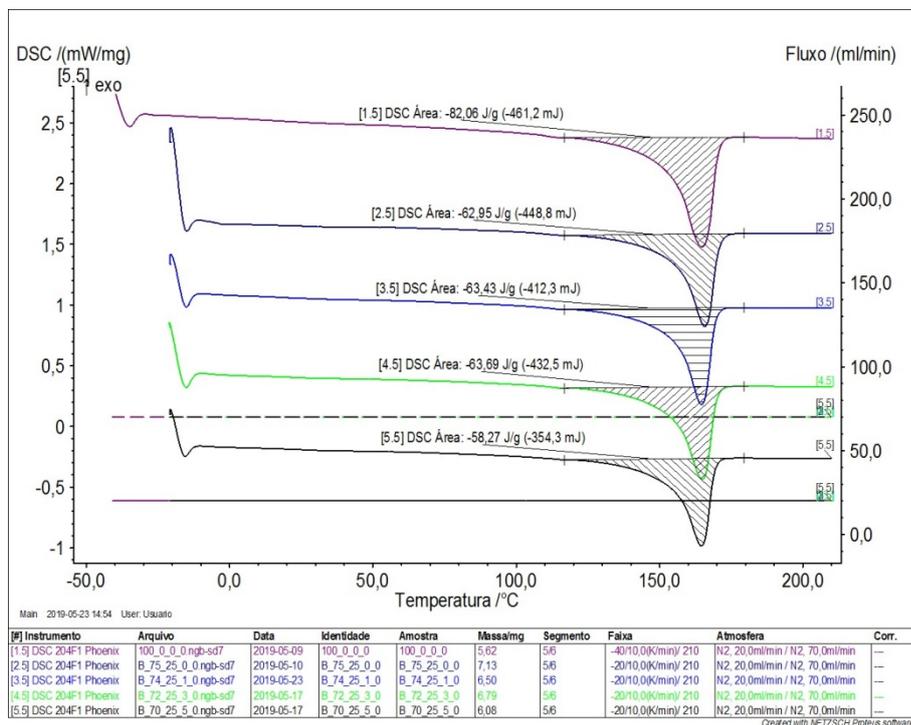
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 43 – Curva de aquecimento dos compósitos de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.



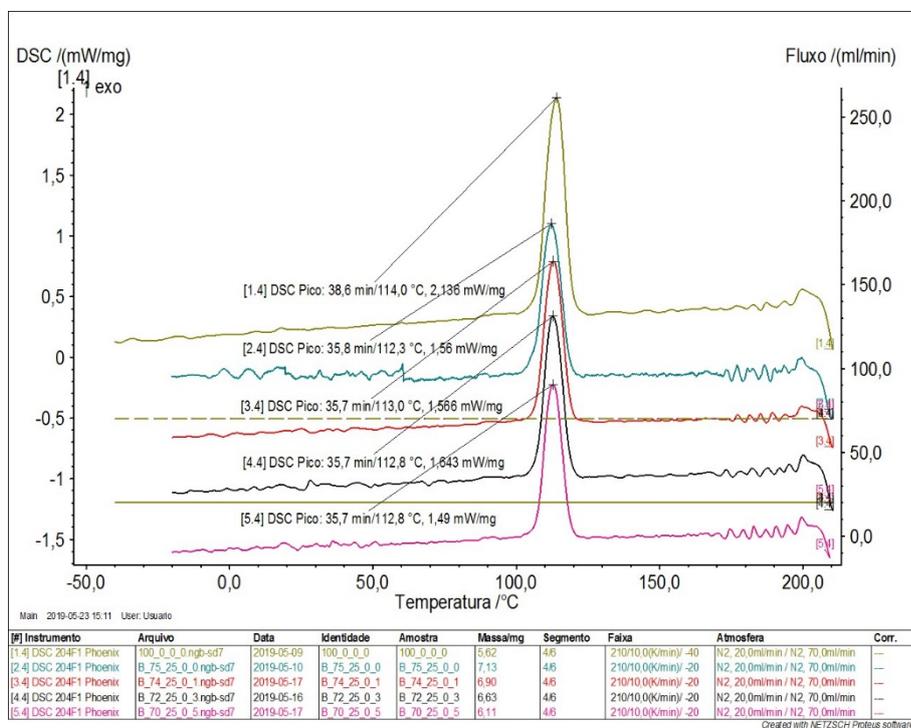
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 44 – Variações de entalpia durante o aquecimento das amostras de polipropileno heterofásico e PP-g-MA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 45 – Curvas de resfriamento dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 46 – Valores de variação de entalpia de cristalização dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.

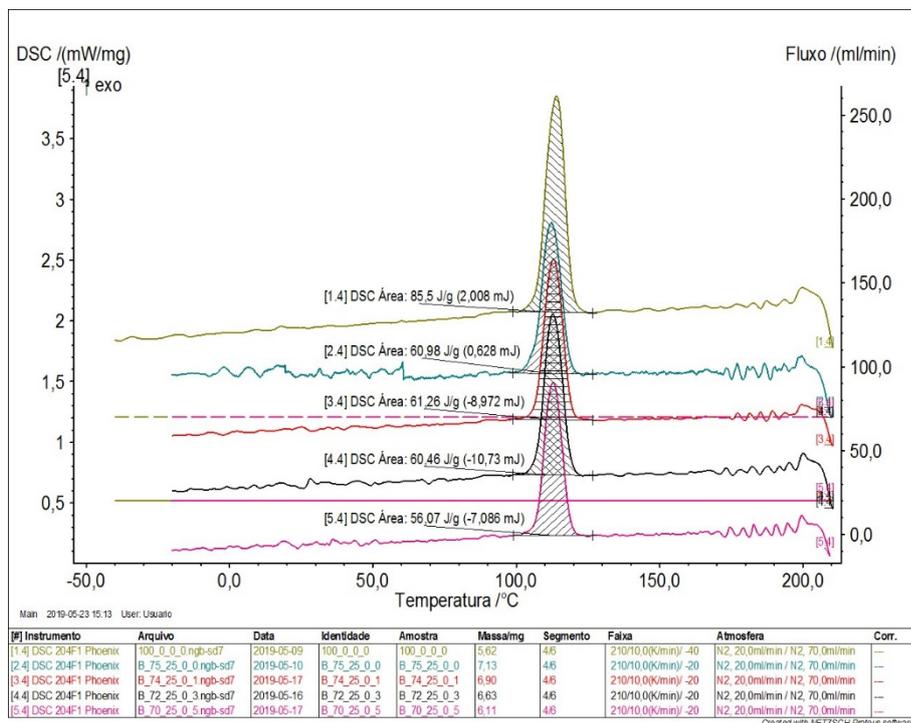


Figura 47 – Valores de variação de entalpia de fusão dos compósitos de polipropileno heterofásico e T-GMA.

