



---

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**FUNCIONALIZAÇÃO DO COMPÓSITO PP/EPDM/TALCO COM POLIPROPILENO  
GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO PARA PROMOVER ADESÃO EM  
SUBSTRATOS POLARES**

Letícia Capalonga Pittol  
206700

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana  
Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre  
2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Delvir e Cátia, por todo o incentivo em minha vida acadêmica, pelo apoio em todas as decisões que tomei e por me entenderem nos momentos em que estive ausente.

Ao meu namorado, Stéfano, pela paciência, compreensão e companheirismo.

À minha orientadora, Ruth Marlene Campomanes Santana, pela dedicação, pelo auxílio imprescindível em cada etapa do trabalho, pelas correções e sugestões, e por todo o aprendizado que me proporcionou.

À minha co-orientadora, Maria Madalena de Camargo Forte, pelas sugestões e encaminhamento do tema do trabalho.

À empresa Trinseo, em especial ao Rubens Chonson, pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho, e ao Vanderlei Ricci por ter contatado a empresa solicitando os materiais.

Ao Everton Esteves da General Motors e ao Victor Hugo da AkzoNobel, pelo auxílio com a pintura das amostras e teste de adesão, respectivamente.

Aos professores Carlos Avelleda e Edson Francisquetti, do IFSul Farroupilha, pela ajuda nas análises de FTIR-ATR e DSC.

Aos alunos Caroline, Fernando e Stéfany, ao mestrando Bruno, às doutorandas Andrea e Adriana, todos do Lapol, pela ajuda nos processamentos e caracterizações.

Ao Giordano Bernardes, pelas discussões sobre o trabalho.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão de mais essa etapa na minha vida.

## RESUMO

Materiais poliméricos são de grande interesse para a indústria automotiva, pois apresentam-se como uma solução para redução de peso, custo e inércia química. Diversas são as peças constituintes de um veículo que podem ser produzidas com resinas termoplásticas, tanto no exterior como no interior. Parachoque é um exemplo de peça automotiva produzida pelo processo de moldagem por injeção de compósitos com matriz de blendas termoplásticas. Para obter aparência similar à estrutura metálica dos carros, os parachoques passam por processos de pintura com tintas à base solvente. Porém, os polímeros utilizados na matriz do compósito apresentam comportamento hidrofóbico, superfície quimicamente inerte e baixa energia de superfície, proporcionando pouca ou nenhuma adesão com tintas polares e outros revestimentos de maior energia superficial. Para contornar os problemas de adesão, diversas são as técnicas de modificação de superfície tempo-dependentes disponíveis, como tratamentos por chama, por plasma, descarga corona entre outros, onde a molhabilidade é ajustada por modificação da energia livre de superfície, sendo que o tratamento perde a funcionalidade com o passar do tempo e o polímero volta a ter as propriedades superficiais iniciais. Este trabalho abordará, por tanto, uma técnica alternativa de aumento do grau de molhabilidade do substrato polimérico com o uso de agente funcionalizante (AF), e que apresente maior estabilidade ao longo do tempo. Para isso, foram adicionados três teores (1, 3 e 5pcr) de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) no compósito PP/EPDM/talco, composição básica dos parachoques automotivos, para funcionalização da superfície. Para avaliar as propriedades dos substratos funcionalizados foram realizados ensaios físicos, químicos, térmicos, adesivos, reológicos e mecânicos. Os resultados mostraram que os compósitos funcionalizados obtiveram uma melhora na molhabilidade da superfície, tornando-os menos hidrofóbicos, aumento na resistência ao impacto e diminuição do índice de fluidez, indicando que o agente funcionalizante também agiu como compatibilizante entre os componentes do compósito. A amostra com 3pcr de PPgAM foi a que apresentou os melhores resultados de molhabilidade e adesão, sendo considerada então, a concentração ótima dentre as composições estudadas.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>5</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>7</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>8</b>
<b>3.1 Polipropileno (PP)</b> .....	<b>8</b>
<b>3.2 Monômero de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)</b> .....	<b>10</b>
<b>3.3 Talco</b> .....	<b>11</b>
<b>3.4 Blendas Poliméricas</b> .....	<b>12</b>
<b>3.5 Compósitos</b> .....	<b>13</b>
3.5.1 Compósito PP/EPDM/talco .....	13
<b>3.6 Propriedades Superficiais</b> .....	<b>14</b>
3.6.1 Energia de Superfície .....	15
3.6.2 Ângulo de Contato e Molhabilidade .....	16
3.6.3 Adesão.....	18
3.6.4 Técnicas de Tratamento de Superfície de Polímeros .....	20
<b>3.7 Funcionalização de Polímeros</b> .....	<b>20</b>
3.7.1 Funcionalização de PP com anidrido Maleico (AM).....	21
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>23</b>
<b>4.2 Processamento</b> .....	<b>24</b>
4.2.1 Preparação das misturas .....	24
4.2.2 Injeção dos corpos de prova.....	26
<b>4.3 Caracterização das amostras</b> .....	<b>27</b>
4.3.1 Propriedades de Molhabilidade .....	27
4.3.2 FTIR-ATR .....	28
4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	29
4.3.4 Propriedades Colorimétricas e Ópticas .....	29
4.3.5 Adesão.....	30
4.3.5.1 Adesão de tintas .....	30
4.3.5.1.1 Análise de Adesão segundo a norma ABNT NBR 11003 .....	30

4.3.5.1.2 Análise de Adesão segundo a norma ASTM D3359-09.....	31
4.3.5.2 Teste de adesão em folha de alumínio .....	32
4.3.6 Índice de Fluidez do Fundido (MFI) .....	32
4.3.7 Resistência ao Impacto .....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1 Propriedade de Molhabilidade .....</b>	<b>34</b>
<b>5.2 FTIR-ATR.....</b>	<b>35</b>
<b>5.3 Comportamento Térmico dos Compósitos.....</b>	<b>38</b>
<b>5.4 Propriedades Colorimétricas e Ópticas .....</b>	<b>40</b>
<b>5.5 Adesão .....</b>	<b>42</b>
5.5.1 Adesão em Tintas.....	42
5.5.1.1 Adesão da tinta segundo norma ABNT .....	42
5.5.1.2 Adesão da tinta segundo norma ASTM .....	44
5.5.2 Adesão em folha de alumínio .....	45
<b>5.6 Índice de Fluidez .....</b>	<b>46</b>
<b>5.5 Resistência ao Impacto .....</b>	<b>47</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>49</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização dos polímeros começou bem antes da segunda guerra mundial, pois eles se apresentavam como alternativas de baixo custo se comparados aos materiais tradicionais. Hoje em dia, os polímeros não são mais utilizados somente pelo seu baixo custo, mas principalmente, pelas interessantes propriedades que apresentam, podendo ser aplicados como insumo para produção de outros bens ou na obtenção de produtos finais.

As matérias primas mais utilizadas pelas empresas do setor polimérico são as resinas termoplásticas, principalmente polipropileno (PP), polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC), que juntos representam 83% da matéria-prima utilizada. Os setores brasileiros que mais consomem produtos plásticos em sua composição são o setor alimentício e de bebidas que corresponde à 16% do consumo; a construção civil, que também corresponde à 16% do consumo, e o setor de automotivo, que corresponde à 15%, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) (1).

No setor automotivo, o grande interesse para a utilização de plásticos é a redução de peso e do custo. Segundo o diretor executivo do Sindicato das Indústrias de Material Plástico (SIMPLÁS) do Nordeste Gaúcho, aproximadamente 30% dos componentes que compõe um automóvel brasileiro são de material polimérico e estima-se que esse valor possa chegar a 50% em curto a mediano prazo (2). São diversas as peças que constituem os veículos automotivos que podem ser produzidas com resinas termoplásticas, tanto na parte interna como externa dos veículos, como por exemplo, o para-choque.

Os para-choques são peças automotivas produzidas pelo processo de moldagem por injeção de compósitos de matriz de blendas termoplásticas, sendo a blenda de polipropileno/copolímero de etileno propileno dieno (PP/EPDM) uma das mais utilizadas, com reforço de particulados minerais, geralmente talco. Afim de se obter aparência similar à estrutura metálica dos carros, após a injeção, os para-choques passam por processos de pintura, geralmente automatizados, com tintas à base solvente.

Os materiais poliméricos, geralmente possuem uma superfície quimicamente inerte, não porosa e hidrofóbica (baixa energia de superfície), que se caracteriza pela sua fraca aderência a outros materiais (3). Por isso, há a necessidade de modificação de sua superfície, visando aumentar energia de superfície e assim melhorar a interação entre os materiais, facilitando a adesão.

Diversos são as técnicas para a modificação da superfície, entre os mais utilizados, encontram-se o tratamento por chama, tratamento por plasma, descarga corona e flambagem. Estes processos, porém, são métodos não estáveis de tratamento de superfície, onde a energia superficial do substrato tende a diminuir com o passar do tempo.

Para proporcionar uma modificação estável na energia de superfície do polipropileno deve-se modificar a sua estrutura química, inserindo grupos funcionais à sua estrutura. Para isso, neste trabalho, estuda-se o efeito da adição de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) como agente funcionalizante no compósito PP/EPDM/talco, formulação específica para parachoque de carro, avaliando a sua estabilidade com o passar do tempo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Diminuir a hidrofobicidade aumentando o grau de molhabilidade da superfície do compósito PP/EPDM/talco, com o uso de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) como agente funcionalizante do PP, para promover adesão com tintas utilizadas na fabricação de parachoques na indústria automotiva.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal, as seguintes etapas se fizeram necessárias:

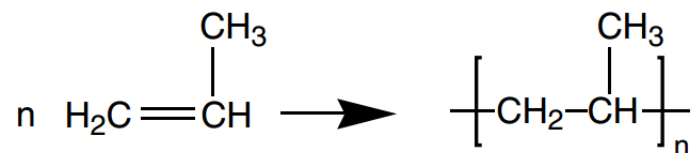
- Obtenção de compósitos funcionalizados com base no material original dos parachoques, com a incorporação de diferentes teores de PPgAM;
- Avaliar a influência do PPgAM nas propriedades físicas, térmicas, mecânicas, reológicas dos compósitos PP/EPDM/talco.
- Avaliar a influência do PPgAM na funcionalização do compósito PP/EPDM/talco;
- Avaliar a eficiência da funcionalização através de testes de adesão em tintas para setor automotivo e para setor de laminados com alumínio.
- Acompanhar a estabilidade da molhabilidade da superfície do compósito, durante 30 dias, através da medida do ângulo de contato e da aderência da tinta utilizada na pintura de parachoques por meio de teste de adesão.
- Determinar a concentração ótima do agente funcionalizante no compósito PP/EPDM/talco, que apresente melhor adesão a tinta.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

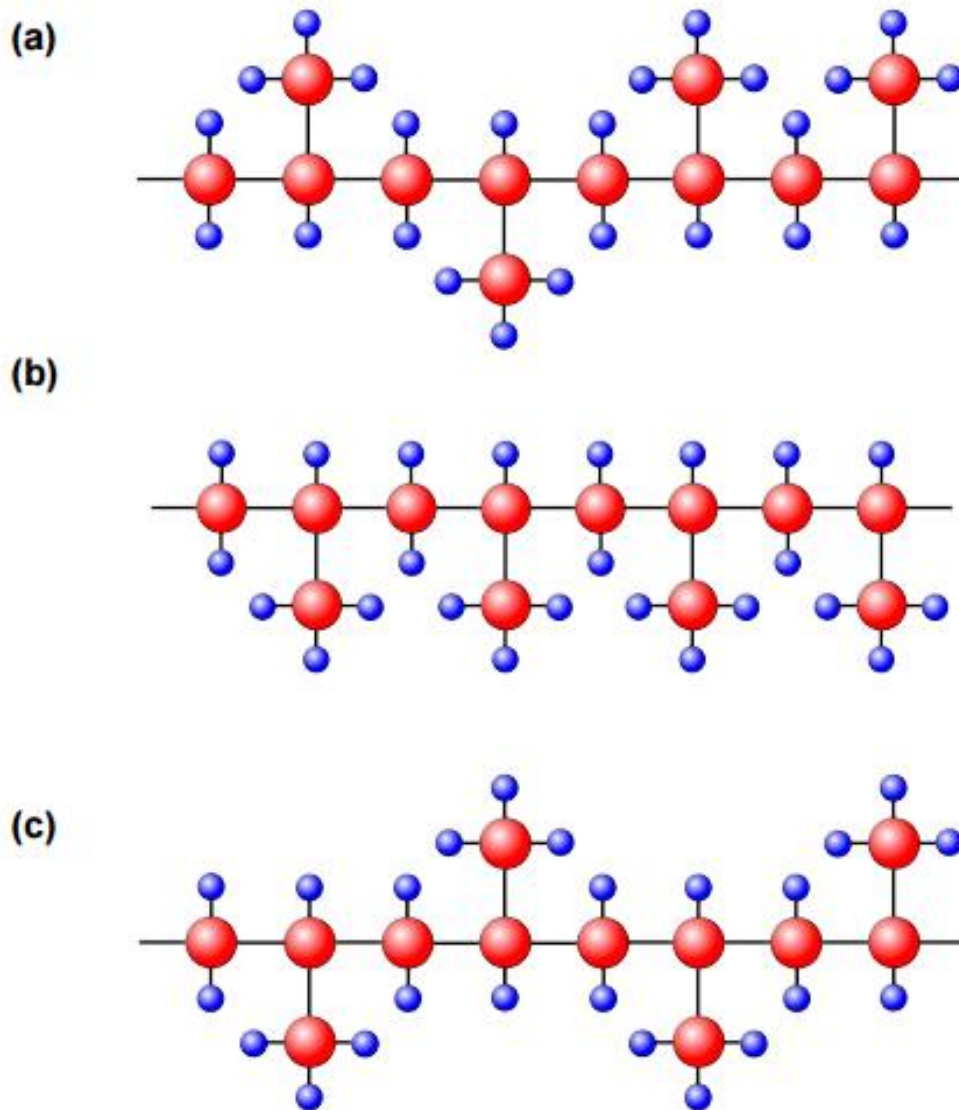
#### 3.1 Polipropileno (PP)

Polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino sintetizado por polimerização do propileno, um monômero derivado de produtos petrolíferos (4), em condições de temperatura e pressão específicas e com uso de um catalisador, sendo sua reação representada pela Figura 1. A reação se tornou comercialmente viável após Natta utilizar um catalisador estereoespecífico (catalisador estereoespecífico de Ziegler) que possibilitou o controle da orientação do grupo metila (CH<sub>3</sub>) na cadeia polimérica, o que leva à formação de estruturas regulares (5).



**Figura 1:** Reação de obtenção do PP (4).

Estas estruturas regulares podem ser do tipo atática, isotática ou sindiotática. Polipropileno atático é aquele que não tem regularidade na disposição do grupo metila, prevalecendo uma estrutura praticamente amorfa. Polipropileno isotático é aquele em que todos os grupos metila estão do mesmo lado e no mesmo plano da cadeia polimérica e o sindiotático é aquele em que os grupos metilas estão dispostos alternados, acima e abaixo, do plano da cadeia. Os polipropilenos isotáticos e sindiotáticos são mais cristalinos, devido à regularidade dos arranjos (5). As estruturas estereoregulares estão apresentadas nas Figuras 2a, 2b e 2c.



**Figura 2** – Estruturas isoméricas do polipropileno: (a) atático; (b) isotático; (c) sindiotático (6).

O PP apresenta um conjunto de propriedades vantajosas com relação aos demais termoplásticos, tais como: equilíbrio de rigidez e resistência mecânica, resistência química e térmica, processabilidade, reciclabilidade, entre outras (7,8). Além disso, é mais barato do que as outras resinas, tais como poliéster e nylon (8). O PP pode ser processado por diversos métodos tais como extrusão, injeção, sopro, rotomoldagem, compactação e termoformagem (7).

Além de PP homopolímero, existe uma vasta gama de copolímeros, geralmente de etileno e buteno, randômicos (aleatórios) ou de impacto. Copolímeros randômicos contêm tipicamente até 6% em massa de etileno ou outros comonômeros inseridos aleatoriamente ao longo da cadeia, o que reduz a cristalinidade e o ponto de fusão, por introdução de irregularidades na cadeia. Este grupo de copolímeros são usados onde baixo ponto de fusão ou menor módulo é desejável. Copolímeros de impacto geralmente contêm cerca de 40% em massa de borracha, intimamente dispersa no interior da matriz (9).

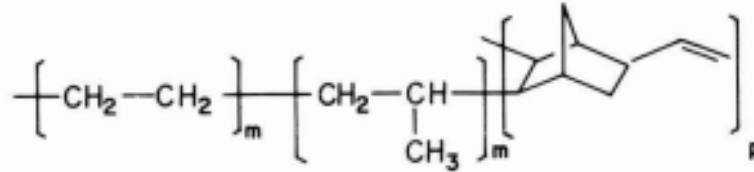
O PP homopolímero possui uma ampla faixa de aplicação em peças internas automotivas (11), embalagens (7,10), entre outros. Porém o comportamento frágil com relação à resistência ao impacto a baixas temperaturas limita a aplicação do polipropileno como plástico de engenharia (12,13). Para estas aplicações, onde alta resistência ao impacto a baixas temperaturas é requerida, faz-se necessário o uso de blendas de polipropileno com elastômeros, os chamados copolímeros de impacto. Nos copolímeros de impacto o polipropileno sofre tenacificação através da presença de uma fase elastomérica dispersa. Dentre os elastômeros utilizados na tenacificação do PP, o copolímero de eteno-propeno-dieno (EPDM) tem sido considerado o mais efetivo (13).

Graças à disponibilidade das técnicas de modificações, o PP está sendo cada vez mais utilizado em áreas em que, tradicionalmente, são redutos de plásticos de engenharia. Com essas modificações bem-sucedidas, o PP têm sido o material polimérico mais utilizado na indústria automobilística (14). Por ser em média de 15 a 20% mais leve que outros polímeros, a sua utilização contribui para a diminuição do peso do veículo, causando a economia de combustível e consequente diminuição de emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (11).

### **3.2 Monômero de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)**

O EPDM é um elastômero obtido pela copolimerização estereoespecífica do etileno, propileno e de um dieno não conjugado (15), de 1 a 5% (13,16), o qual pode ser 1,4 hexadieno, dicitlopentadieno ou etilideno norborneno. O produto fabricado

atualmente no Brasil utiliza o etilideno norborneno (16). A estrutura da borracha de EPDM está representa pela Figura 3 abaixo.



**Figura 3:** Estrutura do elastômero de EPDM (16).

O EPDM apresenta excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistência mecânica, resistência ao ozônio e à oxidação (15-17) mas sua principal característica é o fato de manter essas propriedades mesmo a baixas temperaturas (15). Além disso, o EPDM permite uma ótima incorporação de cargas e plastificantes, mostrando facilidade no seu processamento (17). Porém, os elastômeros de etileno-propileno são basicamente apolares, pois possuem uma cadeia com ligações CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, apresentando baixas propriedades adesivas (15).

Quando o EPDM contém grande quantidade de etileno, a formulação aceita um maior teor de cargas de reforço ou enchimento, além de misturar com maior facilidade. Isso é necessário para aplicações que exigem altas propriedades plásticas do polímero e a quantidade de terceiro monômero é escolhida de acordo com o grau de vulcanização desejado no produto final. Quanto maior o seu teor, maiores deverão ser os módulos elásticos, grau de reticulação e propriedades físicas do produto (17).

### 3.3 Talco

O talco é um mineral secundário encontrado em rochas metamórficas da degradação de minerais como olivina, piroxênio e anfibólio, e também ao longo de falhas em rochas ricas em magnésio. Talco puro tem a composição química Mg<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>.

Em sua célula unitária possui uma folha de brucita octaédrica [Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>] intercalada entre duas folhas de siloxana tetraédrica (Si<sub>2</sub>O)<sup>-2</sup>, unidas através de

ligações covalentes. Essa estrutura é eletricamente neutra e liga-se à camadas adjacentes por forças de Van der Waals. Desse modo, sofre clivagem muito facilmente. As faces das camadas consistem em átomos de oxigênio e os grupos hidroxila só são encontrados nas bordas quebradas, de modo que é bastante hidrofóbico.

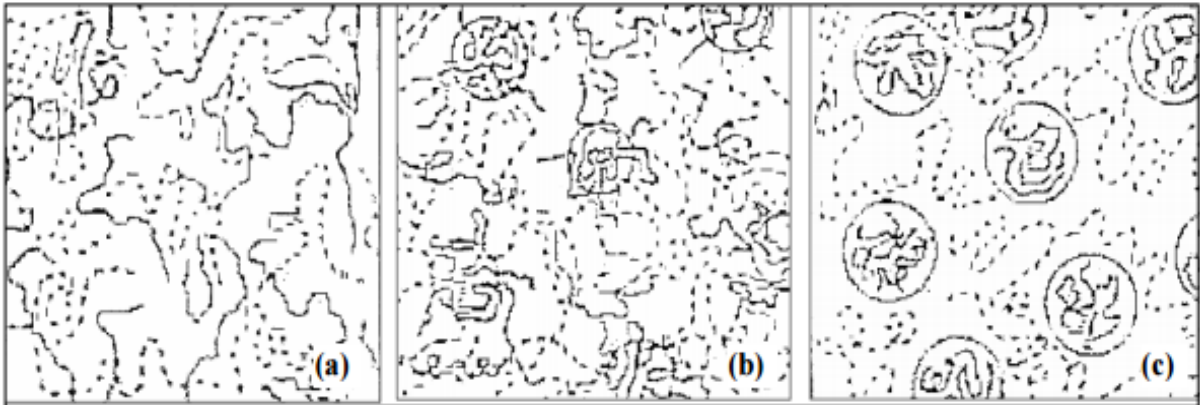
Por causa de sua relação de aspecto elevada, é usado em uma variedade de aplicações. Em borrachas, ele é usado como um agente de divisão e um enchimento semi-reforçador e em plásticos é usado para dar rigidez aos termoplásticos, principalmente PP, mas também alguns PE e Nylons (18).

### **3.4 Blendas Poliméricas**

Blendas poliméricas são sistemas originários da mistura física de duas ou mais substâncias macromoleculares, polímeros e/ou copolímeros, em que a concentração do segundo componente é superior à 2% em massa do primeiro (19). Essa mistura física diz respeito à uma mistura simples de materiais, no estado fundido, sem que ligações químicas ocorram (20).

As propriedades das blendas poliméricas são determinadas pela morfologia (tamanho, forma e distribuição) dos componentes da blenda. A morfologia da mistura depende da composição, das propriedades interfaciais, das condições de processamento e das propriedades reológicas dos componentes (21).

A mistura de diferentes tipos de polímeros produz blendas poliméricas miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis (Figura 4). A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do material. A  $T_g$  de um polímero é a temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade (22).



**Figura 4:** Representação da morfologia de blendas poliméricas. Sistemas a) miscível, b) parcialmente miscível e c) imiscível (23).

A formação de blendas de PP com elastômeros visa melhorar a resistência ao impacto do PP a baixas temperaturas. Muitas são as possibilidades de modificadores elastoméricos que são usados para este fim, incluindo copolímero em bloco de estireno-butadieno, poliisopreno e borracha natural, mas os copolímeros de etileno-propileno (EPM) e os terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) têm sido mais eficientes para esta aplicação (24).

### 3.5 Compósitos

Um material compósito é uma combinação de dois ou mais materiais quimicamente diferentes com uma interface distinta entre eles. Os materiais constituintes mantêm suas identidades separadas no compósito, mas sua combinação produz propriedades e características que são diferentes das dos constituintes. Um desses constituintes forma uma fase contínua e é chamado de matriz. O outro constituinte é um reforço na forma de fibras ou partículas que é, em geral, adicionado para melhorar as propriedades da matriz (25).

#### 3.5.1 Compósito PP/EPDM/talco

Elastômeros termoplásticos (TPE) à base de polipropileno (PP) e de etileno-propileno-dieno (EPDM) ganharam notoriedade pela facilidade de preparação de

compósitos e pela combinação das altas deformações de um elastômero e do processamento de um termoplástico (26). As propriedades dos diferentes tipos de blendas de PP/EPDM, são determinados, principalmente, pelo tipo de polipropileno utilizado, teor de eteno no polipropileno copolímero e no EPDM, peso molecular ou viscosidade do PP e do EPDM, distribuição de peso molecular do PP e do EPDM, grau de cristalinidade do EPDM, sistemas de estabilização do PP (27)

Com o objetivo de desenvolver produtos que combinem excelente resistência ao impacto com superior estabilidade dimensional e balanço de tenacidade e dureza, vem-se desenvolvendo rapidamente compósitos de matriz de blenda PP/EPDM e um reforço particulado, principalmente talco. Através da Tabela 1, pode-se verificar a influência do EPDM e do talco nas propriedades do PP copolímero de médio impacto (com teor de eteno entre 5 e 7%). As maiores aplicações para esses compósitos encontram-se na indústria automobilística, na fabricação de parachoques.

**Tabela 1:** Influência da utilização de EPDM e talco nas propriedades do PP (27).

<b>Propriedades</b>	<b>PP copo médio impacto</b>	<b>PP copo + 20% EPDM</b>	<b>PP copo + carga + EPDM</b>
Res. Tração (MPa)	29	21	16
Mod. Flexão	1400	900	1200
Res. Impacto IZOD			
c /entalhe (J/m) 23°C	85	700	300
HDT à 1,82 MPa (°C)	55	45	55
Contração (%)	1,0 - 2,0	1,0 - 2,0	0,8 - 1,5

### 3.6 Propriedades Superficiais

A caracterização das superfícies poliméricas se tornou muito importante nos últimos anos em função do crescente aumento das aplicações e interações entre os materiais poliméricos (28). A adesão e a pintura de poliolefinas termoplásticas, por exemplo, é uma notória fonte de problemas, principalmente em polipropileno e polietileno, se fazendo necessário o estudo das propriedades superficiais. As causas das dificuldades de adesão e pintura são múltiplas, sendo a baixa energia superficial dos hidrocarbonetos saturados um exemplo (29). Em certos casos, se faz necessário revestir ou modificar a superfície dos materiais poliméricos para satisfazer os

requisitos de adesão (30). A Tabela 2 apresenta a energia superficial de alguns polímeros.

Quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas num determinado processo, maior será a adesão de um material sobre o outro. As superfícies hidrofílicas são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto que as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície (30).

**Tabela 2:** Energias superficiais críticas de alguns polímeros a 25°C (32).

<b>Polímeros</b>	<b>Energia Superficial Crítica (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
Nylon 6,6	46
Poli(tereftalato de etileno) - PET	43
Poli(cloreto de vinilideno) - PVDC	40
Poli(cloreto de vinila) - PVC	39
Poli(metacrilato de metila) - PMMA	39
Policloropreno - CR	38
Poliestireno -PS	33
Polipropileno - PP	32
Polietileno - PE	31
Poli(floureto de vinila) - PVF	28
Poliisobutileno - PB	27
Poli(floureto de vinilideno) - PVDF	25
Poli(tetrafluoretileno) - PTFE	19

### 3.6.1 Energia de Superfície

O conceito de tensão superficial está associado à diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material (31), sendo a medida do aumento de energia livre de uma fase quando a área da sua superfície aumenta (29), podendo também ser interpretado como o trabalho reversível requerido para aumentar a superfície por unidade de área (31,32). A tensão superficial pode ser expressa em J/m<sup>2</sup>, sendo muitas vezes também chamada de energia de superfície ( $\gamma$ ) (31). A energia superficial será, portanto:



$$\frac{\text{Trabalho}}{\text{área}} = \frac{Fdx}{2ldx} = \frac{2\gamma dx}{2ldx} = \gamma$$

**Equação 1:** Cálculo da energia de superfície  $\gamma$

Quando um volume de líquido pode ajustar livremente a sua forma, de modo a minimizar a energia livre de superfície e, uma vez que a forma com a área de superfície menor é uma esfera, uma gotícula de um líquido tende para esta forma (32). De maneira geral, o termo tensão superficial é mais usado para designar líquidos, enquanto que o termo energia de superfície é mais utilizado para superfícies sólidas (31).

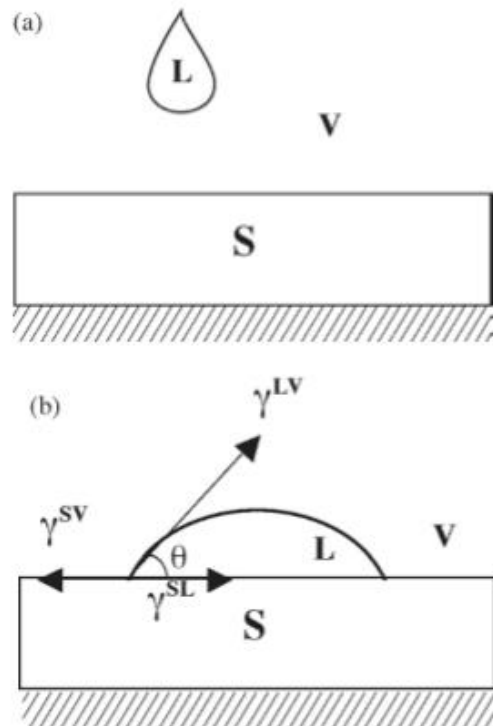
Se uma gota de líquido for colocada sobre um sólido, sua área superficial se deformará de acordo com os valores de energia superficial de todas as interfaces envolvidas. Quando um líquido se espalha ou recua por uma superfície sólida, três interfaces estão presentes: sólido/vapor (SV), líquido/sólido (LS) e líquido/vapor (LV). Cada interface possui uma determinada área de contato entre as fases correspondentes, possuindo um valor único de energia superficial ( $\gamma$ ). Determinam-se assim os valores de  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LS}$ ,  $\gamma_{SV}$ . Durante esse processo, tanto a pressão entre as interfaces quanto a temperatura das três fases podem ser consideradas constantes. Forma-se assim, um sistema termodinâmico cujo estado de equilíbrio corresponda à minimização da Energia Livre de Gibbs (33).

### 3.6.2 Ângulo de Contato e Molhabilidade

A molhabilidade é fortemente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato entre os materiais: quanto maior a molhabilidade, maior é a interação entre eles. A molhabilidade das superfícies pode ser quantificada pelo ângulo de contato de um líquido com o substrato sólido.

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida vai depender da relação entre as forças adesivas entre o líquido e a superfície do sólido e as forças coesivas do líquido, que contraem a gota na forma de uma esfera com superfície mínima (35), conforme representado na Figura 5. Quando a gota depositada na superfície não se espalha totalmente formando um filme, ela permanece na

superfície em um estado de molhamento parcial, formando um ângulo de contato de equilíbrio ( $\theta_e$ ) na borda da gota. Este é o ângulo da tangente da interface líquido-vapor na linha de contato de três fases (sólido-líquido-vapor).

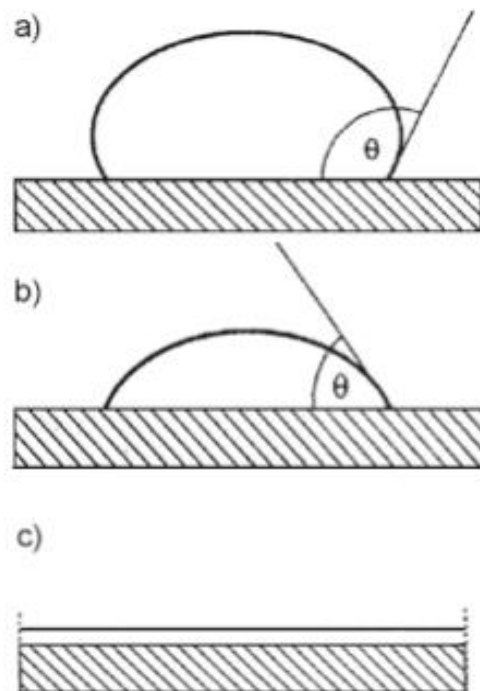


**Figura 5:** Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão (36).

O ângulo de contato é independente do tamanho das gotas e é descrito pela Equação 2 (32). Quando o ângulo de contato  $\theta > 90^\circ$ , não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido (Figura 6-a); quando o  $\theta < 90^\circ$ , há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente (Figura 6-b); quando  $\theta \approx 0^\circ$ , o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, há molhamento total (Figura 6-c) (36).

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

**Equação 2:** Equação de Young.

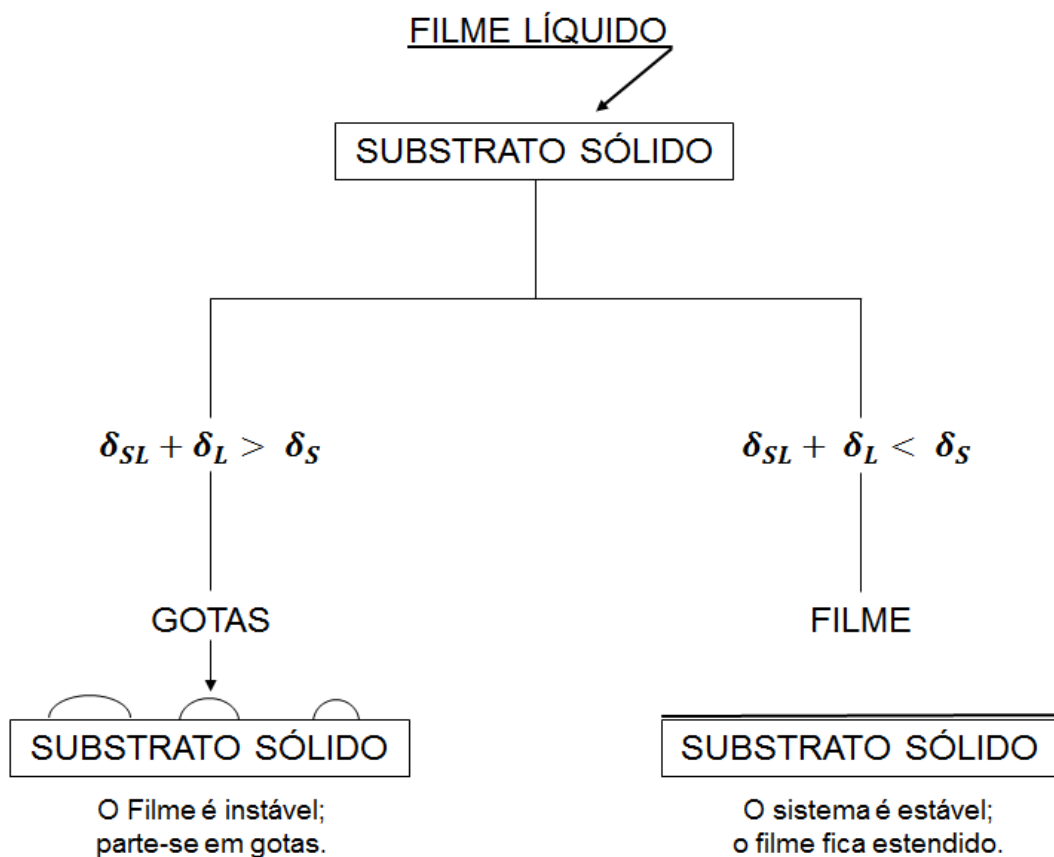


**Figura 6:** Representação do ângulo de contato (a) maior do que  $90^\circ$ , (b) menor do que  $90^\circ$  e (c) espalhamento total (36).

Na aplicação de um adesivo ou uma tinta, líquidos, sobre uma superfície, deseja-se sempre obter um ângulo de contato que seja o menor possível. Isto assegura o perfeito espalhamento do líquido na área que se deseja recobrir (29).

### 3.6.3 Adesão

Em diversas aplicações de materiais poliméricos procura-se a união de dois ou mais componentes para a fabricação do produto final (34). Recobrir uma superfície de poliolefina significa fazer desaparecer uma superfície de baixa energia, estável, fazendo estender-se sobre ela uma outra superfície. Se a outra superfície for de alta energia, resultará em um sistema instável. Então, haverá uma forte tendência a uma transformação espontânea: a contração do líquido e a exposição da poliolefina (Figura 7) (29).



**Figura 7:** As tensões superficiais do líquido, do sólido e a sua tensão interfacial ( $\delta_L$ ,  $\delta_S$  e  $\delta_{SL}$ ) determinam a estabilidade do filme líquido sobre a superfície (29).

Para que o espalhamento de um adesivo sobre a superfície das poliolefinas se torne mais fácil, faz-se necessário pelo menos uma das três coisas: aumentar a energia superficial do polímero, reduzir a tensão superficial do adesivo ou reduzir a energia interfacial entre o adesivo e o polímero. Os tratamentos de superfícies em poliolefinas geram grupos polares na sua superfície, aumentando a energia superficial do polímero e facilitando o espalhamento de adesivos ou tintas (29).

Tratamentos de aderência de polímeros têm sido amplamente utilizados na indústria automotiva, a fim de tornar os componentes poliméricos a base de polipropileno (que por ser um polímero hidrofóbico possui baixa molhabilidade e conseqüentemente baixa adesão) (37), tais como para-choques, adesivos permanentemente a tintas (30).

### **3.6.4 Técnicas de Tratamento de Superfície de Polímeros**

As técnicas de tratamento de superfície foram desenvolvidas para solucionar o problema da adesão de materiais em substratos poliméricos (34). Atualmente, várias técnicas de modificação de superfície de polímeros estão disponíveis, tratamento por chama, tratamento por plasma, descarga corona, entre outros, bem como modificação do polímero por funcionalização (34). Em todos estes métodos ocorrem reações que modificam química (27,34) ou fisicamente a superfície do polímero (34), onde a molhabilidade pode ser ajustada pela modificação da energia livre da superfície (37).

Os métodos como tratamento por chama, tratamento por plasma e descarga corona apresentam a desvantagem de que as peças ou filmes precisam ser previamente preparados e depois tratados e serem utilizados instantaneamente, pois são tratamentos tempo-dependentes, onde com o passar do tempo o tratamento perde a funcionalidade e o polímero volta a possuir as propriedades superficiais de antes do tratamento. A funcionalização de poliolefinas por outro lado, atua diretamente em toda a massa do polímero, fazendo com que o tratamento não seja superficial e tempo-dependente (34).

### **3.7 Funcionalização de Polímeros**

A modificação química dos polímeros comerciais existentes se apresenta como uma alternativa muito atrativa para alcançar a funcionalização dos polímeros sem o desenvolvimento de novos processos completos de polimerização. Idealmente, a reação de modificação somente incorpora os grupos funcionais desejáveis na cadeia do polímero sem mudar sua estrutura e propriedades, tais como peso molecular, temperatura de fusão e processabilidade.

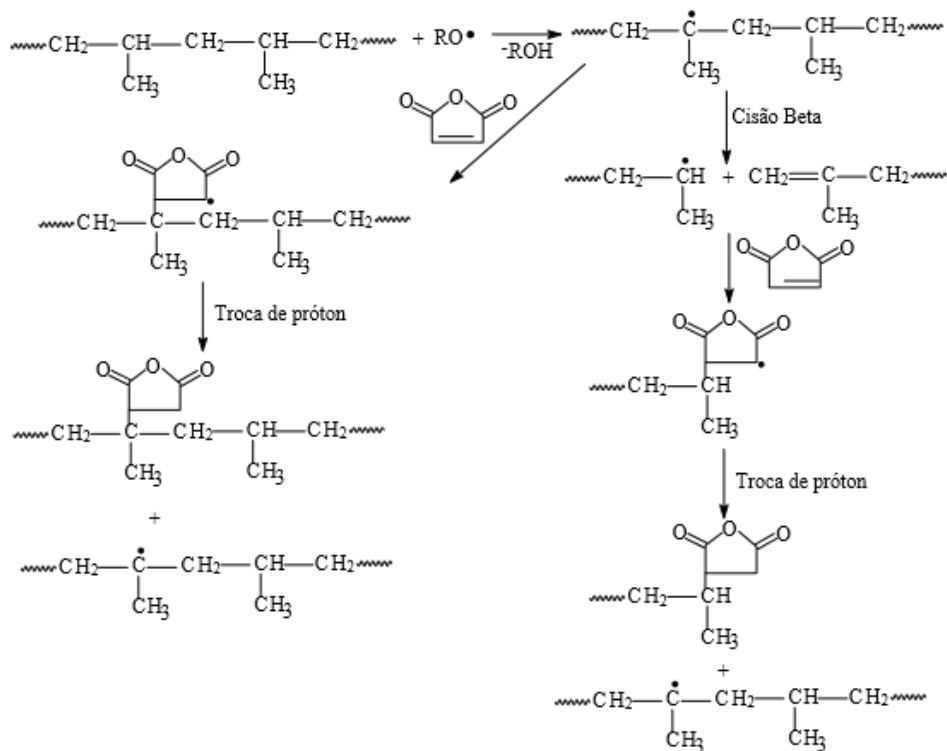
Existem apenas algumas técnicas limitadas para ativar completamente a estrutura molecular das cadeias alifáticas saturadas. A dificuldade se multiplica nos casos das poliolefinas, especialmente para PE e PP de alta cristalinidade. Eles têm uma solubilidade muito limitada e são propensos a cisões e/ou reticulações da cadeia (38). O método mais comum de introdução de funcionalidade em substratos de poliolefinas por extrusão reativa envolve graftização induzida por radicais livres. Em



O anidrido maleico tem sido, por mais de 20 anos, o grupo funcional mais utilizado na funcionalização de poliolefinas, devido à alta reatividade do grupo anidrido em reações subsequentes e à estabilidade térmica dos produtos obtidos (40,42). O processo mais usado é realizado em estado fundido utilizando extrusoras ou misturadores, mas pode ser feito também em solução ou fase sólida (40).

O AM é uma molécula altamente eficiente na funcionalização de PP (40). Nos processos convencionais, PP, AM e um peróxido iniciador são alimentados em uma extrusora e a reação de graftização se estabelece a uma temperatura de 20 à 40°C mais alta que a temperatura de fusão do PP (41). O mecanismo de reação da graftização do AM no PP está representado pela Figura 9.

Devido ao baixo controle de reação de radical livre e à natureza inerte da estrutura do PP (43), a graftização de AM envolve também reações secundárias indesejáveis, como a quebra de cadeia (cisão- $\beta$ ) (40,43), passando a existir a competição entre funcionalização do monômero na cadeia de PP e a cisão- $\beta$  das moléculas. Esses processos são dependentes da concentração local de AM e da temperatura que ocorre a reação. (40).



**Figura 9:** Mecanismo de graftização de AM em PP (40).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, condições de processamento e métodos de caracterização utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa estão descritos neste capítulo.

### 4.1 Materiais

Para o desenvolvimento experimental do trabalho foram utilizados os materiais abaixo especificados:

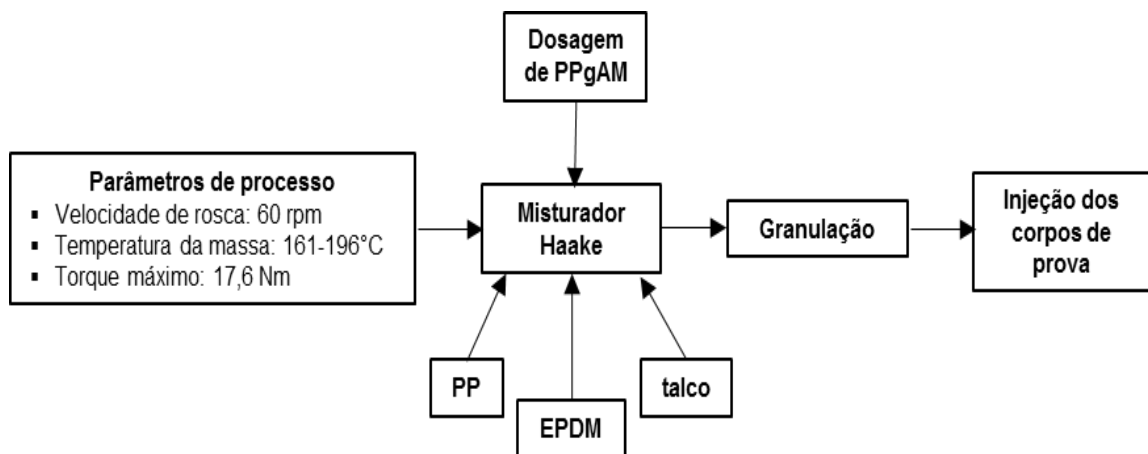
- Polipropileno sindiotático (sPP) fornecido pela Trinseo.
- Monômero de etileno-polipropileno-dieno (EPDM), comercializado sob código Engage™ 8200 pela Dow Chemical.
- Talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), fornecido pela Trinseo.
- Copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) comercializado sob o código Polybond 3200 fornecido pela Addivant.
- Fita adesiva 3M, referência 2525.
- Tinta automotiva na cor BCP Burning Hot, fornecida pela AkzoNobel, referência 032185.
- Primer 1K Cinza Condutivo RTU, fornecido pela AkzoNobel, referência 029333.
- Álcool isopropílico.
- Acetona.
- Água deionizada.
- Folha de Alumínio.
- Seringa.
- Estilete com lâmina de aço.
- Soprador térmico.
- Aerógrafo SW-168.
- Fita Adesiva.



## 4.2 Processamento

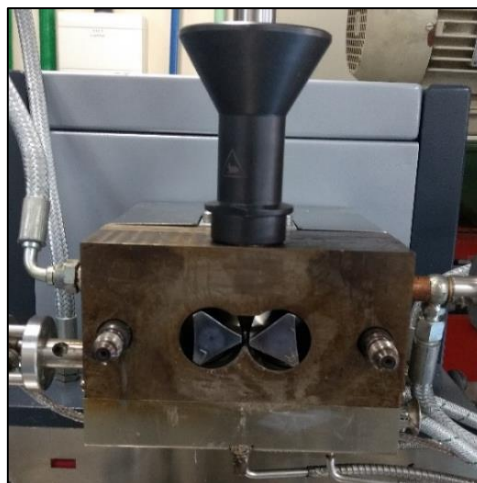
### 4.2.1 Preparação das misturas

A Figura 10 mostra o fluxograma de preparação dos compósitos de PP/EPDM/talco. Os compósitos foram preparados no Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol), em um misturador Haake Rheomix OS Polylab, rosca dupla com razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 25, considerando-se tempo de reação de 5 minutos após a adição dos materiais. A Figura 11 mostra o Haake utilizado para a preparação dos compósitos.



**Figura 10:** Fluxograma da preparação dos compósitos de PP/EPDM/talco.

Fonte: autora.



**Figura 11:** Haake utilizado para a mistura dos compósitos.

Fonte: autora.

Na Tabela 3 são mostradas as composições dos compósitos de PP/EPDM/talco, com e sem adição de agente funcionalizante. O teor de PP, EPDM e talco se mantiveram constantes.

**Tabela 3:** Composição dos compósitos de PP/EPDM/talco.

Amostra	PP (%m/m)	EPDM (%m/m)	Talco(% m/m)	PPgAM (pcr*)
PP0	65	25	10	-
PP1	65	25	10	1
PP3	65	25	10	3
PP5	65	25	10	5

\*pcr= partes por cem de resina.

Depois da mistura no Haake, os compósitos passaram por processo de granulação em moinho de facas Retsch, modelo SM300, pertencente ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem dos Materiais (Lacor), com velocidade das facas de 1000rpm e peneira de 2 mm de diâmetro. Na Figura 12-a é mostrado o moinho de facas utilizado par a granulação das amostras e na Figura 12-b é mostrada a amostra após passar pelo moinho.

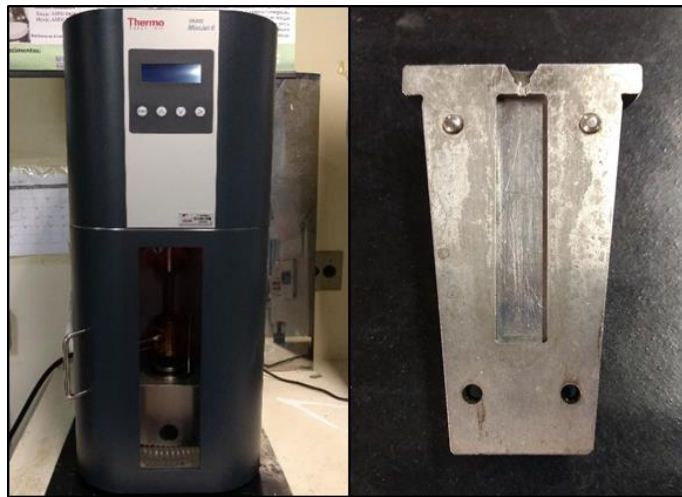


**Figura 12:** Moinho de facas utilizado na granulação das amostras e amostra após a granulação.

Fonte: autora.

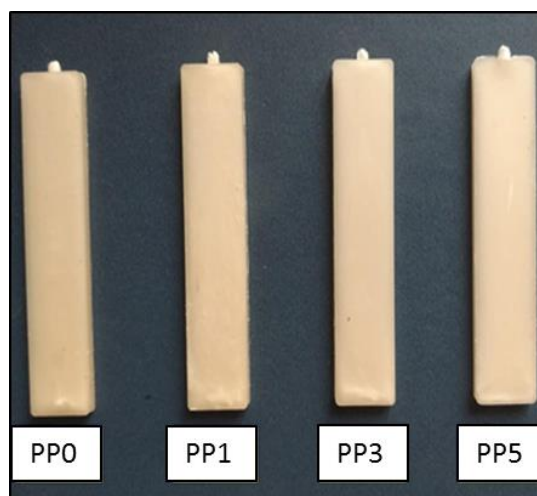
#### 4.2.2 Injeção dos copos de prova

Após a granulação, a injetora de bancada Thermo Scientific Haake MiniJet II, pertencente ao Lapol, foi utilizada para a obtenção dos corpos de prova. A temperatura adotada para a moldagem foi de 190°, com temperatura de molde de 40°C, sob pressão de injeção de 500 bar e pressão de recalque de 350bar, com tempo de injeção de 10s, produzindo corpos de prova para ensaio mecânico de impacto. Na Figura 13-a é mostrada a injetora de bancada, na Figura 13-b o molde para corpos de prova para ensaio de impacto e na Figura 14 os corpos de prova obtidos na injeção.



**Figura 13:** Injetora de bancada e molde utilizados na preparação dos corpos de prova.

Fonte: autora.

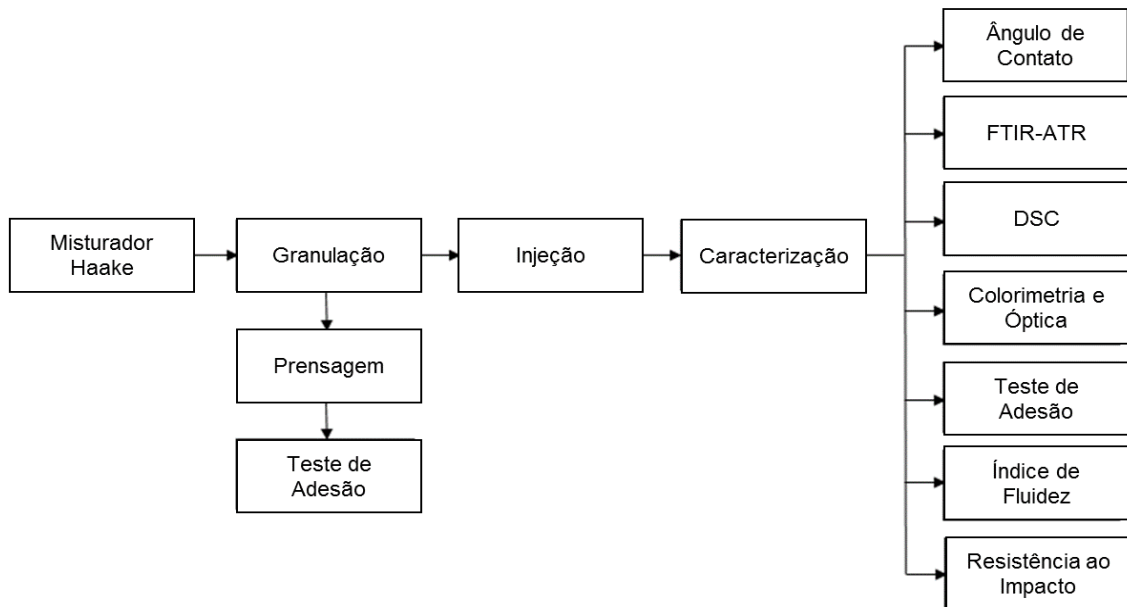


**Figura 14:** Corpos de prova injetados.

Fonte: autora.

### 4.3 Caracterização das amostras

A caracterização das amostras foi realizada através de ensaios físicos, químicos, térmicos, reológicos e mecânicos, conforme ilustrado na Figura 15.



**Figura 15:** Fluxograma de caracterização dos compósitos PP/EPDM/talco.

Fonte: autora.

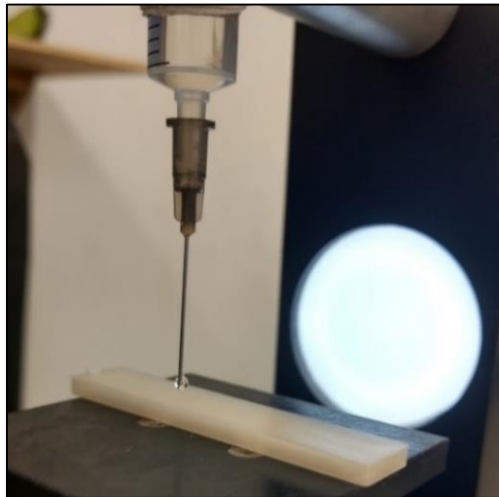
#### 4.3.1 Propriedade de Molhabilidade

As análises de ângulo de contato foram realizadas utilizando o tensiômetro da marca GBX do Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lacer), a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C} \pm 3$ ). Este equipamento possui acoplada uma câmera CCD que captura a imagem da gota disposta sobre as amostras (Figura 16).



**Figura 16:** Aparelho utilizado para medida do ângulo de contato (44).

Os corpos de prova foram devidamente limpos com acetona para que não houvesse nenhuma partícula na superfície capaz de comprometer a avaliação. Foi utilizado um corpo de prova de cada composição e para cada corpo de prova foram depositadas sete gotas de um líquido polar (água deionizada). A análise de ângulo de contato foi repetida após 30 dias para verificação da estabilidade da funcionalização. A Figura 17 demonstra o depósito da gota sobre o corpo de prova.



**Figura 17:** Depósito de gota de água sobre a superfície do corpo de prova.

Fonte: autora.

#### 4.3.2 FTIR-ATR

A caracterização da superfície das amostras foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), no Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFSul), campus Farroupilha, utilizando um espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo Frontier, com análise de componentes em uma faixa de  $4000$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , dotado de um ATR. A análise foi realizada na superfície das amostras. Foram realizadas dez varreduras e os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D3677.

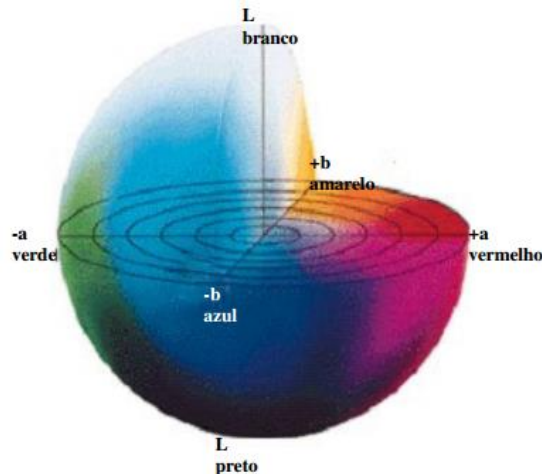
### 4.3.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados no Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFSul), campus Farroupilha, em um calorímetro Perkin Elmer DSC 6000, com dois ciclos de aquecimento em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20°C/min. No procedimento experimental, a amostra foi submetida a um primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C, resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, para determinação da  $T_c$ , e novamente aquecida até 200 °C, para a determinação da  $T_f$ . A  $T_c$  dos compósitos foi calculada utilizando a entalpia de fusão do polipropileno sindiotático 100% cristalino ( $\Delta H_f^{100\%}=166 \text{ J/g}$ ) (9).

### 4.3.4 Propriedades Colorimétricas e Ópticas

A análise de índice de amarelamento, branqueamento e brilho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro SpectroGuide, modelo Sphere Gloss, do fabricante BYK-Gardner, pertence ao Lapol. O objetivo da análise foi avaliar as possíveis alterações de cor e brilho entre as diferentes amostras.

Foram realizadas medidas em triplicata, em cada corpo de prova, em regiões escolhidas ao acaso. Obtiveram-se os valores dos parâmetros colorimétricos L, a e b, além do brilho. Os parâmetros L, a e b compõem as variáveis do espaço cromático CIELab, determinados pela Comissão Internacional de iluminação - CIE. A variável L representa a luminosidade, variando de preto (0) a branco (100), a variável a mostra a variação da coloração do verde (-a) ao vermelho (+a) e a variável b mostra a variação da coloração do azul (-b) ao amarelo (+b) (44). Esses parâmetros são coordenados em diagrama tridimensional (Figura 18), onde o encontro dos eixos em um ponto do diagrama define uma cor específica (45).



**Figura 18:** Representação do espaço colorimétrico  $L^*a^*b^*$  (45).

### 4.3.5 Adesão

#### 4.3.5.1 Adesão de tintas

Para a análise de adesão de tintas, duas rotas foram seguidas. Na primeira, os corpos de prova foram limpos com álcool isopropílico, secados com soprador térmico, e pintados com tinta automotiva com o auxílio de um aerógrafo. Na segunda rota, antes da aplicação da tinta foi aplicada uma camada de promotor (primer). Após a pintura, os corpos de prova das duas rotas ficaram em estufa por 72 horas para a cura da resina.

##### 4.3.5.1.1 Análise de Adesão segundo a norma ABNT NBR 11003

A análise de adesão de tinta segundo a norma ABNT NBR 11003 foi realizada na empresa AkzoNobel, no Complexo Industrial automotivo de Gravataí. O método utilizado foi o A (corte em X), o qual é utilizado para espessura de película seca maior ou igual a  $70\mu\text{m}$  e foram utilizados um corpo de prova de cada composição de compósito.

Em cada corpo de prova, em uma superfície plana, limpa e seca, foram executados dois cortes, interceptados ao meio, com um movimento contínuo e

uniforme. Um pedaço de fita adesiva específica para o ensaio foi aplicado sobre os cortes e alisada com o dedo. Após um minuto a fita foi removida de maneira firme e continua, com um ângulo de aproximadamente 180°. Após, a área ensaiada foi examinada quanto ao destacamento e a aderência classificada de acordo com a Tabela 4.

**Tabela 4:** Classificação do destacamento na interseção do método A.

Código	Figura
Y <sub>0</sub> Nenhum destacamento na interseção	
Y <sub>1</sub> Destacamento de 1 a 2 mm em um ou em ambos os lados na interseção	
Y <sub>2</sub> Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou em ambos os lados na interseção	
Y <sub>3</sub> Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados na interseção	
Y <sub>4</sub> Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados na interseção	

#### 4.3.5.1.2 Análise de Adesão segundo a norma ASTM D3359-09

A análise de adesão segundo a norma ASTM D3359-09 foi realizada no Lapol. Foram ensaiados um corpo de prova de cada composição de compósito, com e sem aplicação de promotor.

Foram aplicadas fitas de adesivos sobre a superfície pintada de cada corpo de prova e, em seguida, removidas, forçando um processo de descolagem. Após, a área ensaiada foi examinada qualitativamente, a olho nu, quanto ao destacamento da tinta e a aderência classificada de acordo com a Tabela 5.



**Tabela 5:** Classificação do grau de adesão de tintas em substrato sólido (adaptado da norma ASTM D3359-09).

<b>Classificação</b>	<b>% de tinta retida no substrato polimérico</b>
0B	0
1B	Menos de 5
2B	5 a 15
3B	15 a 35
4B	35 a 65
5B	Mais de 65

#### **4.3.5.2 Teste de adesão em folha de alumínio**

Grânulos de cada composição de compósito de PP/EPDM/talco foram laminados em prensa hidráulica com aquecimento, modelo Solar SL11, entre duas folhas de alumínio, a 200°C, 10 minutos de contato e 10 minutos de compressão de 7 toneladas, no Lapol. A fim de se avaliar qualitativamente a adesão da folha de alumínio no substrato (compósito), foram feitas tentativas de descolamento da folha.

#### **4.3.6 Índice de Fluidez do Fundido (MFI)**

Para a determinação do índice de fluidez (IF) das amostras, os corpos de prova foram caracterizados em um plastômetro da marca Ceast (Figura 19), no Lapol, de acordo com a norma ASTM D1238-10. Todas as medidas foram realizadas com o mesmo tempo de residência (3 minutos) e de corte (10 segundos), com temperatura de 230°C e carga de 2,16Kg.



**Figura 19:** Plastômetro utilizado para o ensaio de MFI.

Fonte: autora.

#### 4.3.7 Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no equipamento Impactor II, fabricante Ceast, do Lapol, seguindo a norma ASTM D256. Os ensaios foram realizados segundo o método Izod, sem entalhe, à temperatura ambiente. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 20. Para a realização do ensaio, o corpo de prova foi fixado por uma garra na posição vertical na máquina de ensaio onde chocou-se contra ele um pêndulo de 11J. Para cada ensaio foram utilizados cinco corpos de prova, sendo considerado como resultado a média destas cinco medidas.



**Figura 20:** Equipamento utilizado para o ensaio de resistência ao impacto Izod.

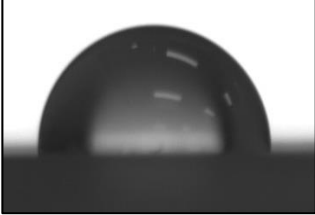
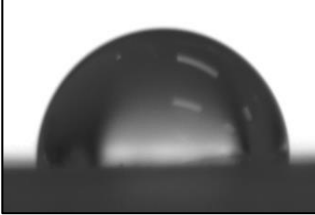
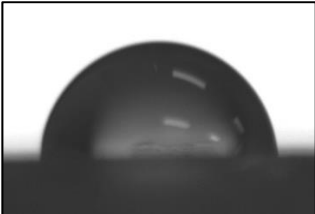
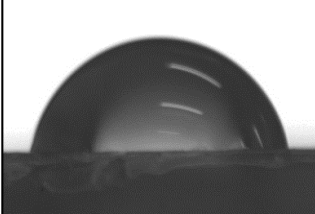
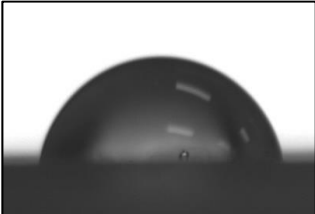
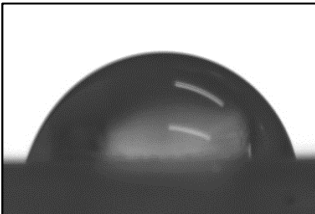
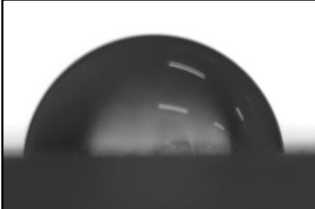
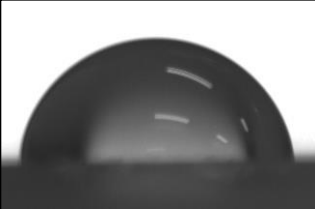
Fonte: autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Propriedade de Molhabilidade

Na Tabela 6, são apresentados os valores de ângulo de contato para o líquido polar (água deionizada), realizados no primeiro dia e 30 dias após a preparação da mistura. Os valores mostram a estabilidade química da funcionalização das amostras, uma vez que os ângulos de contato para cada amostra permaneceram similares.

**Tabela 6:** Ângulo de contato da água com a superfície das amostras com e sem adição de agente funcionalizante no dia 0 e dia 30.

Amostra	Ângulo (dia 0)		Ângulo (dia 30)	
PP0		$86,5^\circ \pm 1,46$		$86,5^\circ \pm 0,5$
PP1		$73,3^\circ \pm 5,6$		$72,8 \pm 2,64$
PP3		$71,1^\circ \pm 3,95$		$70,6^\circ \pm 5,76$
PP5		$74,8^\circ \pm 2,77$		$73,12^\circ \pm 0,5$

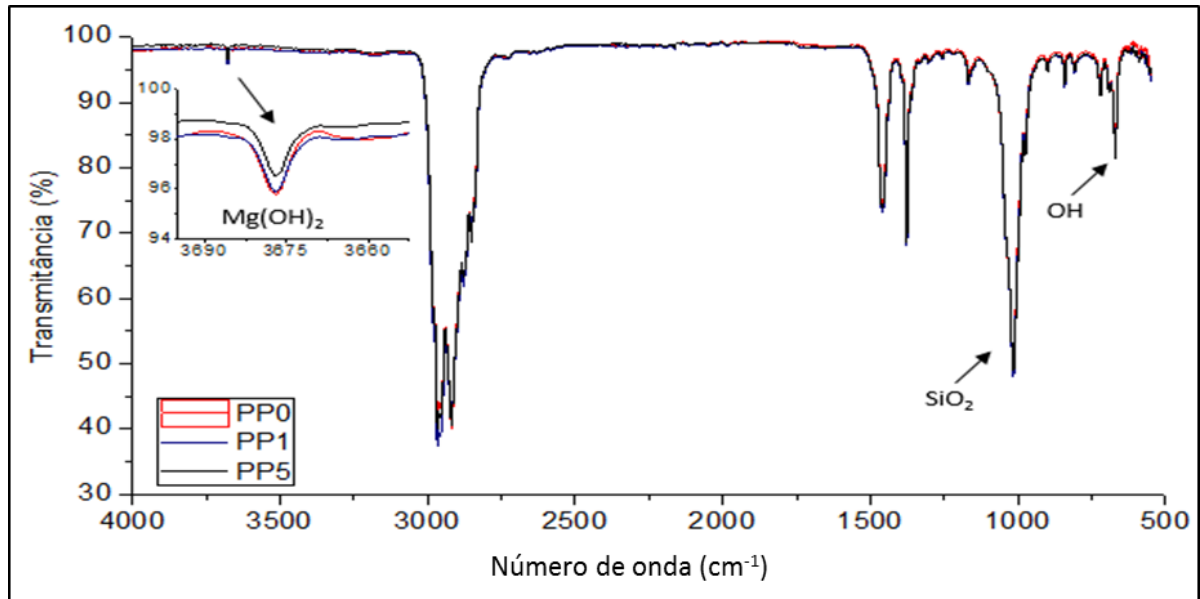
Inicialmente, para a amostra PP0, sem a adição de PPgAM, o ângulo de contato da água com o substrato foi de aproximadamente 86,5°. Para as amostras funcionalizadas, o ângulo de contato apresentou uma queda, dando sinais de melhora na molhabilidade. A amostra PP3 foi a que apresentou menor ângulo de contato, aproximadamente 71°, em comparação com as demais composições.

Após 30 dias, os testes foram repetidos e as amostras mantiveram a mesma tendência de molhabilidade, com ângulos de contato muito semelhantes aos encontrados na primeira medição. A repetibilidade dos resultados comprova a estabilidade do processo de funcionalização, mostrando que a reação não é tempo-dependente, pois com o passar do tempo o tratamento não perdeu a funcionalidade.

Contudo, somente estes resultados são insuficientes para garantir melhorias nas propriedades adesivas do substrato polimérico. É necessário que análises de adesão de tintas e de laminados sejam realizadas para suportar os resultados obtidos na análise de ângulo de contato.

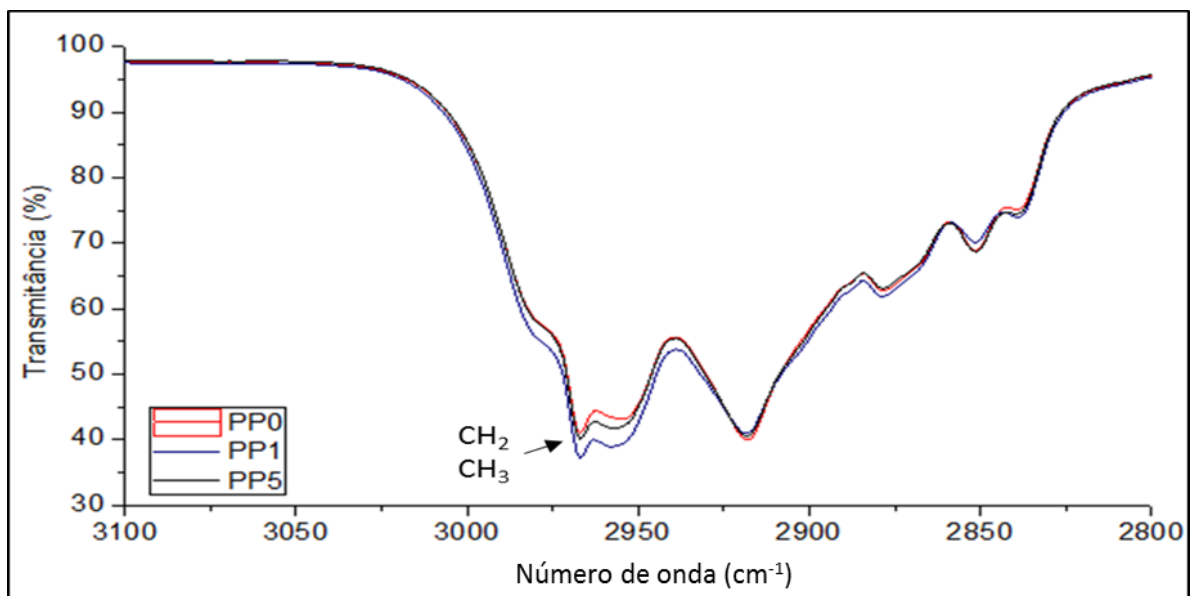
## 5.2 FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR das amostras sem e com adição de 1 e 5pcr de agente funcionalizante encontram-se na Figura 21. Verifica-se que todas as amostras apresentaram as bandas na região de 671  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo hidroxila (OH), em 1016  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao  $\text{SiO}_2$ , e em 3677  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Todas essas bandas estão relacionadas à presença da carga mineral, talco, cuja a composição química é  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .



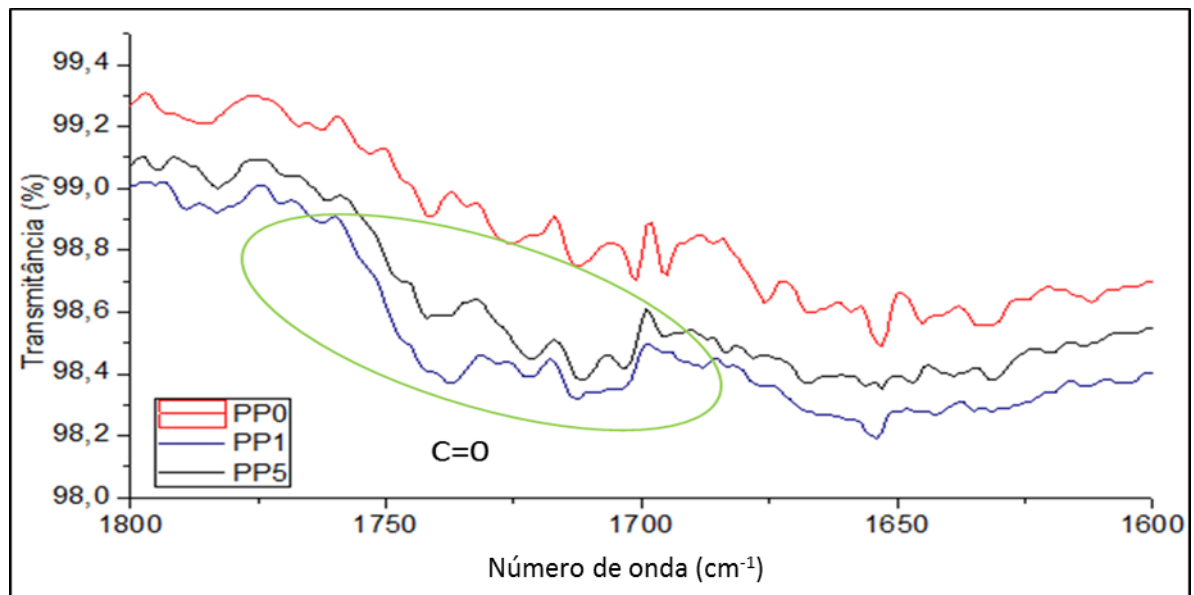
**Figura 21:** Espectros de FTIR das amostras de compósito de PP/EPDM/talco com 0, 1 e 5 pcr de agente funcionalizante na faixa de 4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .

As três amostras apresentaram picos na região da banda dos hidrocarbonetos alifáticos, secundários e terciários, em aproximadamente 2960 $\text{cm}^{-1}$ , porém para as amostras PP1 e PP5 a banda foi um pouco mais intensa, mostrando a influência dos carbonos provenientes do agente funcionalizante nas bandas dos hidrocarbonetos alifáticos. A Figura 22 apresenta os espectros de FTIR das amostras nessa região.



**Figura 22:** Espectros de FTIR das amostras de compósito PP/EPDM/talco com 0,1 e 5 pcr de agente funcionalizante na faixa de 3100 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 23 observa-se a presença do pico das deformações por estiramento dos grupos carbonilas do anidrido maleico entre 1740 e 1700 $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Silveira *et al*, 2012 (34), tais vibrações deveriam ocorrer próximas a 1790 $\text{cm}^{-1}$ . O deslocamento dessas vibrações pode estar ligado ao fato da presença da carga inorgânica talco, que causa interferência nos espectros. A presença dessas vibrações, mesmo que fracas, evidenciam a presença do PPgAM no substrato.



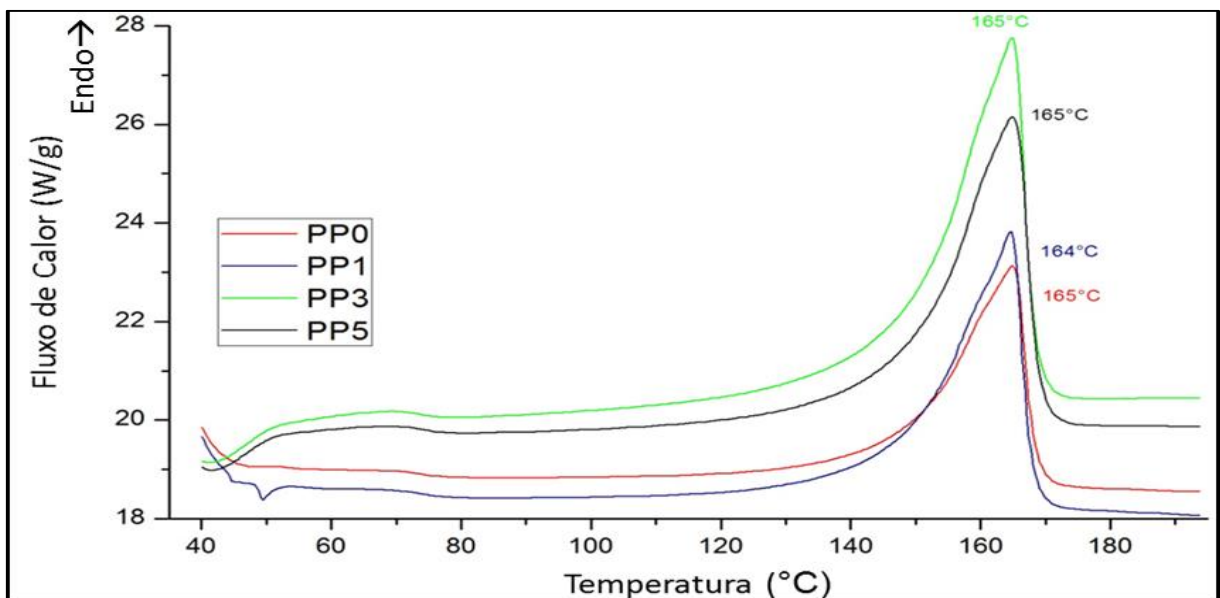
**Figura 23:** Espectros de FTIR das amostras de compósito de PP/EPDM/talco com 0,1 e 5pcr de agente funcionalizante na faixa de 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos os espectros apresentaram alto ruído. Esse resultado é esperado pois a técnica de FTIR-ATR atenua os feixes de infravermelho, analisando superficialmente a amostra, onde qualquer defeito superficial, rugosidades, opacidades, entre outros problemas influenciam a medida. Outro fator que influenciou a intensidade da banda das carbonilas foi o fato de o anidrido maleico também atuar como agente compatibilizante entre os componentes de compósito e, como a técnica avalia a superfície da amostra, os espectros relacionados às vibrações dos grupos carbonilas provenientes do anidrido maleico que atua internamente, como agente compatibilizante, não foram capturados, apenas os que ficaram na superfície como agente funcionalizante, gerando um sinal de baixa intensidade.

### 5.3 Comportamento térmico dos compósitos

A avaliação do comportamento térmico dos compósitos foi realizada por análises de DSC, com o objetivo de verificar o efeito da adição de diferentes concentrações do agente funcionalizante, PPgAM, na temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ), na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e na cristalinidade ( $X_c$ ) dos compósitos de PP/EPDM/talco.

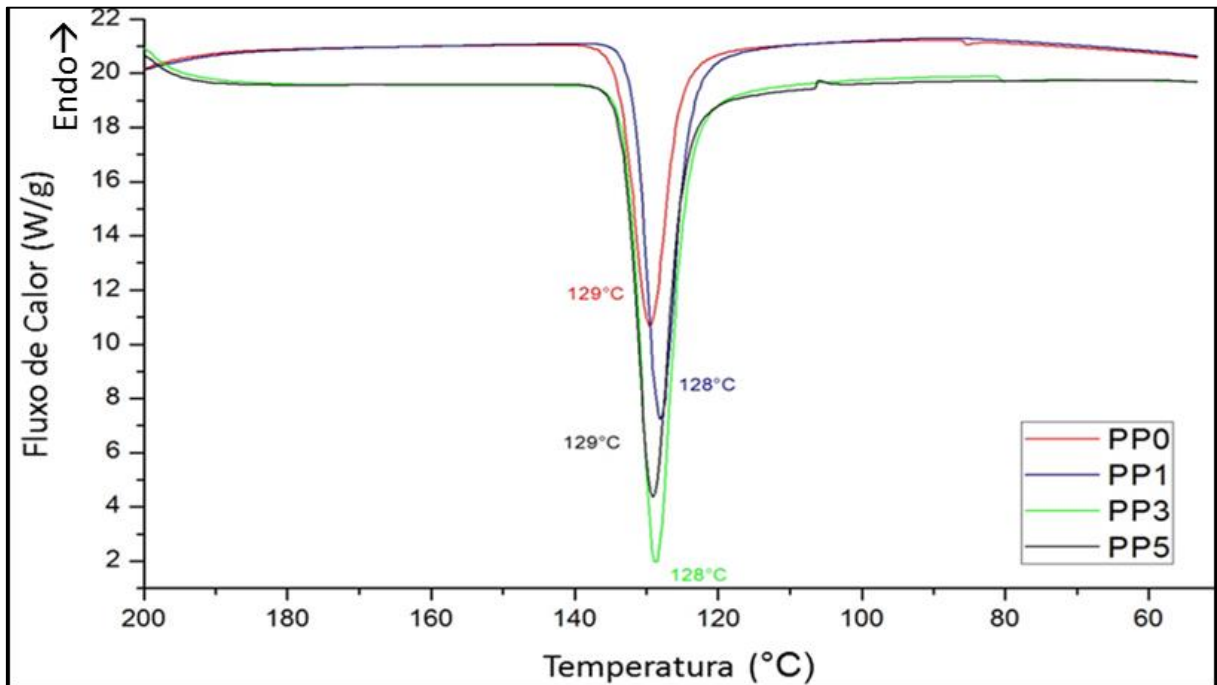
A  $T_f$  é a temperatura onde acontece a cinética máxima de fusão dos cristalitos das regiões cristalinas. O sistema necessita atingir um nível de energia suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas. De acordo com a Figura 24, observa-se que a adição de PPgAM, não causou variação na  $T_f$  do material, porém aumentou a entalpia de fusão, indicando aumento na cristalinidade.



**Figura 24:** Curvas endotérmicas de DSC dos compósitos de PP/EPDM/talco com e sem adição de agente funcionalizante, PPgAM.

A  $T_c$  representa a temperatura em que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias se organiza de forma regular, passando do estado fundido para o estado cristalino. A Figura 25 mostra a influência do PPgAM na cristalização dos compósitos. A presença do PPgAM não causou

alterações significativas na faixa de temperaturas do processo de cristalização dos compósitos, alternado apenas a entalpia de cristalização.



**Figura 25:** Curvas exotérmicas de DSC dos compósitos de PP/EPDM/talco com e sem adição de agente funcionalizante, PPgAM.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos na análise térmica. Observou-se pela curva de aquecimento que a temperatura de fusão de todas as amostras ficou entre 164 e 165°C e a entalpia de fusão variou entre 55,6 e 77 J/g, trazendo variações no grau de cristalinidade. Pela curva de resfriamento, observou-se que a temperatura de cristalização de todas as amostras ficou entre 128 e 129°C e que a entalpia de cristalização variou entre -72,7 e -51,3.

A cristalização atingiu um máximo na amostra PP3, que apresenta 3pcr de agente funcionalizante na sua composição. Este resultado é corroborado pelos eventos observados por Grigoriev *et al.*, 1973 (46), que atribui a formação de cristais grandes e perfeitos à flexibilidade da cadeia das moléculas poliméricas, quando nucleadas por pequenas adições de carga, sendo que teores mais elevados implicariam na nucleação de um número maior de sítios, formando cristais menores e menos perfeitos, ocasionado maior impedimento ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade.



A maior cristalinidade nos compósitos com adição de PPgAM comprova que o agente funcionalizante atuou como compatibilizante entre os componentes do compósito, e, uma vez que EPDM e talco são agentes nucleantes de PP, favoreceu-se a nucleação dos cristalitos ao aumentar a compatibilidade entre a interface talco/PP e entre a interface EPDM/PP.

**Tabela 7:** Resultados da análise térmica dos compósitos

Amostra	Fusão					Cristalização			
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	ΔH <sub>F</sub> (J/g)	X <sub>C</sub> (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>C</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	ΔH <sub>C</sub> (J/g)
PP0	148	165	169	55,6	37,2	134	129	125	-51,3
PP1	150	164	168	71,1	47,6	132	128	124	-65,2
PP3	148	165	168	77	51,4	133	128	124	-72,7
PP5	149	165	169	76,7	51,1	133	129	125	-72,5

A temperatura máxima de uso de uma peça plástica é determinada pela sua temperatura de amolecimento. No caso de polímeros semicristalinos, a temperatura máxima de uso é restringida a valores menores que a T<sub>f</sub>. Polímeros altamente cristalinos devem ter sua temperatura de uso muito abaixo da T<sub>f</sub>, pois temperaturas próximas a T<sub>f</sub> podem iniciar a fusão dos cristalitos pequenos, instabilizando dimensionalmente a peça.

#### 5.4 Propriedades Colorimétricas e Ópticas

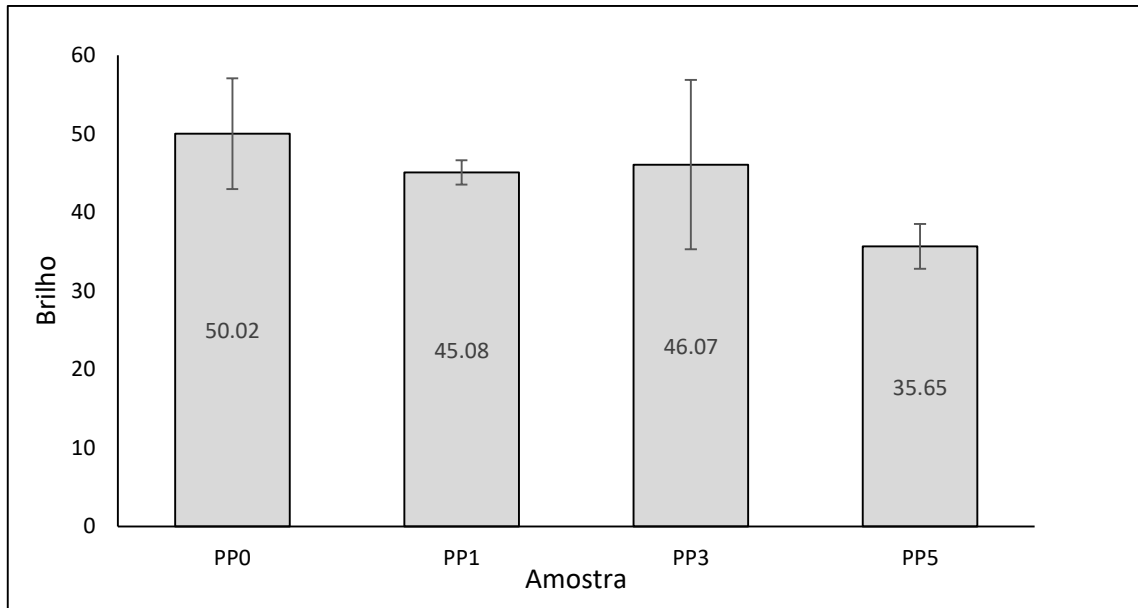
A Tabela 8 apresenta os valores de L\*, a\*, b\* e G medidos para as amostras de compósitos de PP/EPDM/talco com e sem adição de agente funcionalizante, PPgAM.

**Tabela 8:** Influência dos agente funcionalizante nas propriedades colorimétrica e ópticas

<b>Amostra</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>G</b>
<b>PP0</b>	70,68 ± 0,13	1,24 ± 0,02	6,64 ± 0,14	50,02 ± 7,05
<b>PP1</b>	69,81 ± 0,12	1,27 ± 0,27	7,64 ± 0,35	45,08 ± 1,56
<b>PP3</b>	71,33 ± 0,51	1,31 ± 0,05	6,23 ± 0,26	46,7 ± 10,79
<b>PP5</b>	72,11 ± 0,28	1,26 ± 0,05	5,72 ± 0,18	35,65 ± 2,85

O parâmetro L\*, que mede a luminosidade, diminuiu com a adição de 1pcr de agente funcionalizante, PPgAM, mas aumentou com a adição de 3 e 5pcr. A variação dos valores de L\* foram baixas e pode-se concluir que a adição do agente funcionalizante, em pequenas concentrações, não causa efeitos significativos na luminosidade das amostras. Todos os valores de L\* ficaram próximos de 70, o que evidencia a cor predominantemente clara das amostras. O parâmetro a, que quanto mais positivo indica que a amostra é mais vermelha e que quanto mais negativo, mais verde, também não sofreu alterações significativas e pode-se inferir que as pequenas variações são erros inerentes às análises. O parâmetro b\* mostra a variação da coloração do azul (-b) ao amarelo (+b), e todas amostras mostraram tendência ao amarelamento, sendo mais pronunciado na amostra PP1.

O fator G, que representa o brilho das amostras foi o parâmetro que apresentou mudanças significativas. A amostra com PP5 foi a que apresentou menor brilho. Já a amostra PP0, sem agente funcionalizante, foi a que apresentou maior brilho. Pode-se afirmar que a variação de brilho se deu pelas diferentes concentrações de agente funcionalizante na amostra. Como foi evidenciado na amostra térmica, as amostras com agente funcionalizante apresentaram maior grau de cristalinidade, o que explica a diminuição do brilho das amostras. O alto desvio padrão da amostra PP3 pode ter sido influenciado por um processo de injeção não homogêneo, e esse alto desvio impede uma análise mais crítica do resultado. A Figura 26 representa o comportamento do parâmetro G (brilho) nas diferentes composições do compósito.



**Figura 26:** Influência do teor de PPgAM no brilho das amostras

## 5.5 Adesão

Para avaliar a influência da funcionalização do substrato nas forças de adesão com outros tipos de substratos foram realizados os ensaios de adesão em tintas base nafta aromática e em folha de alumínio. Os resultados estão apresentados a seguir.

### 5.5.1 Adesão em tintas

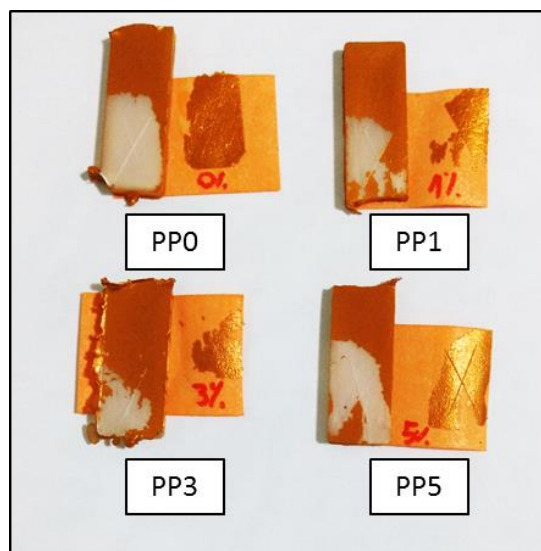
As análises de adesão dos substratos em tintas foram realizadas segundo as normas ABNT e ASTM. A norma ABNT é geralmente aplicada para substratos metálicos, mas é a norma utilizada na indústria automobilística para avaliar adesão de tintas em parachoques.

#### 5.5.1.1 Adesão da tinta segundo norma ABNT

Na Figura 27 estão as amostras ensaiadas segundo a norma ABNT NBR 1103, pelo método A. Nota-se que os substratos não tiveram aderência suficiente e os

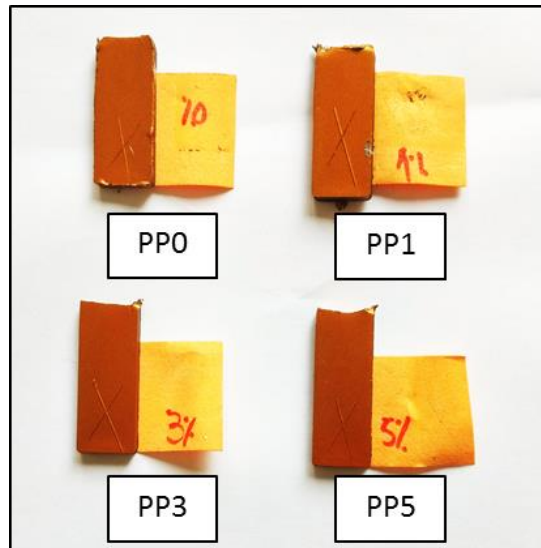
resultados não foram satisfatórios, pois a tinta foi removida juntamente com a fita adesiva em praticamente toda a extensão ensaiada.

As quatro amostras são classificadas como Y<sub>4</sub>, segundo a norma, pois houve deslocamento na interseção maior do que 6mm. Pode-se notar, porém, que dentre as amostras ensaiadas a amostra PP3 obteve melhores resultados, indicando que a funcionalização ocorreu, mesmo que insuficiente para garantir a total adesão com a tinta aplicada, especialmente a base da resina desta. Cabe mencionar que os substratos não receberam a camada prévia do primer, comumente aplicado neste tipo de artigo (parachoque).



**Figura 27:** Corpos de provas com e sem PPgAM revestidas com a tinta automotiva (sem primer) após ensaio de adesão.

Na Figura 28 estão as amostras, que receberam aplicação de primer antes da tinta, ensaiadas pela norma. Com a adição do primer antes da tinta automotiva, processo utilizado atualmente na indústria, nenhuma das amostras apresentou deslocamento da tinta, mostrando a eficiência do primer em aderir a tinta no substrato.

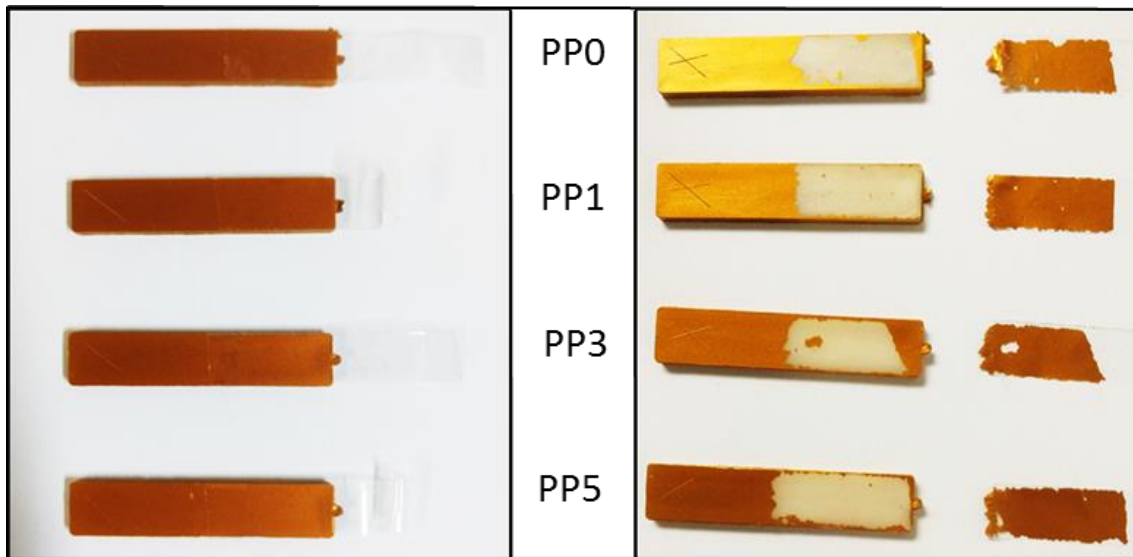


**Figura 28:** Corpos de provas com e sem PPgAM revestidas com primer e tinta automotiva após ensaio de adesão.

#### 5.5.1.2 Adesão da tinta segundo norma ASTM

Na Figura 29-a é mostrado a imagem das amostras com a tinta aplicada (sem primer) antes do ensaio e na Figura 29-b, é mostrado a imagem das amostras após o ensaio de adesão. Assim como no ensaio realizado pela norma ABNT, as amostras ensaiadas segundo a norma ASTM apresentaram remoção da tinta (esquerda) e a direita a fita adesiva com a tinta removida em praticamente toda a sua extensão aplicada.

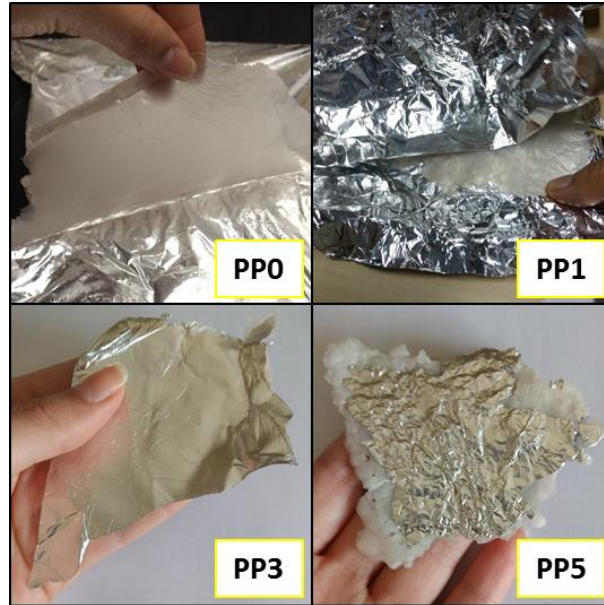
Pela classificação da norma, as amostras PP0, PP1 e PP5 possuem nível de adesão 0B, pois 0% de tinta ficou retida no substrato polimérico. A amostra PP3, teve menos de 5% de tinta retida, portanto, é classificada pela norma como 1B.



**Figura 29:** Corpos de provas com e sem PPgAM revestidas com a tinta automotiva (sem primer) após ensaio de adesão (autora).

### 5.5.2 Adesão em folha de alumínio

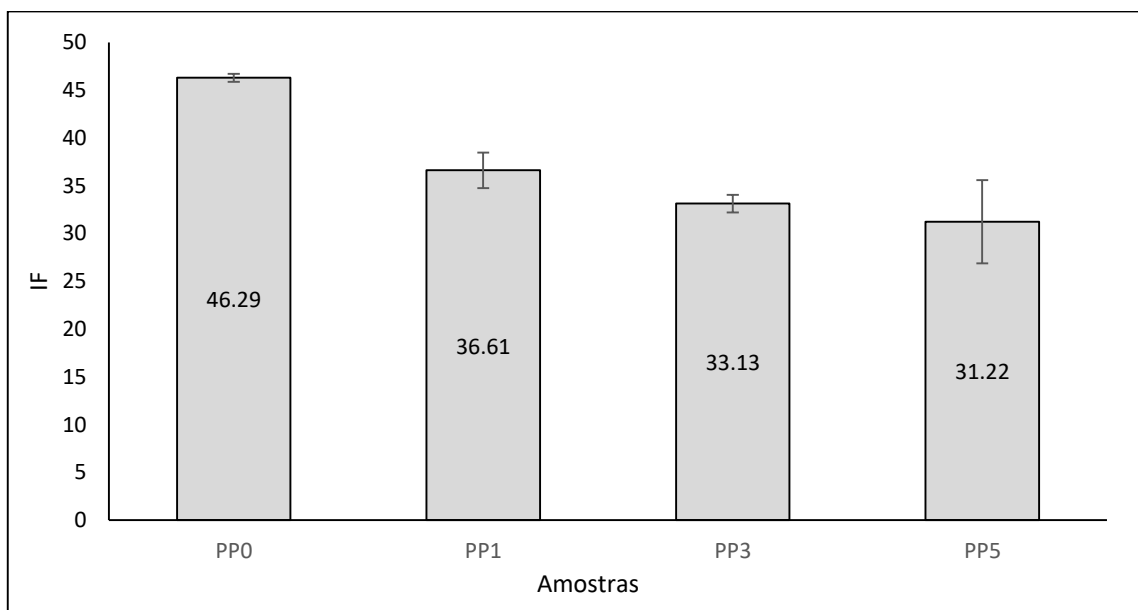
Os resultados obtidos pelo ensaio, conforme a Figura 30, indicam que as amostras de filme de compósito modificadas apresentam maiores forças de adesão que a amostra não modificada. Este desempenho pode ser explicado pela presença de grupos polares (C=O) derivados do agente funcionalizante PPgAM, que pode elevar a energia de superfície do substrato polimérico e assim facilitar a interação com a superfície do alumínio que possui uma energia superficial de 35 a 39 mN/m, sem tratamento (47) contribuindo para aumentar a resistência ao descolamento. Tais resultados também são encontrados por Silveira *et al.*, 2012 (34), no tratamento de filmes de PELBD com PPgAM.



**Figura 30:** Tentativas de descolamento da folha de alumínio dos substratos (a) PP0, (b) PP1, (c) PP3 e (d) PP5 (autora).

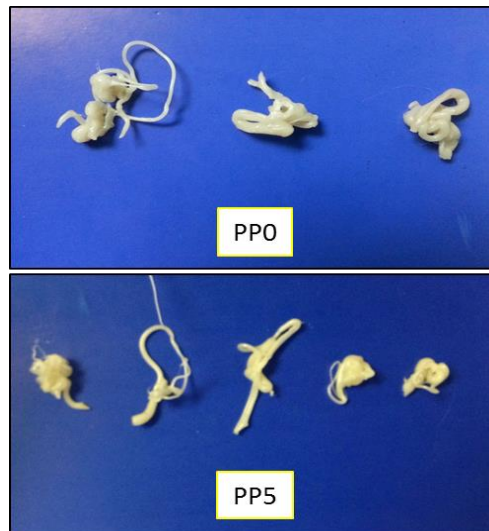
## 5.6 Índice de Fluidez

Avaliou-se o IF das amostras com e sem adição de agente funcionalizante, verificando-se que o aumento das concentrações de PPgAM (0,1, 3 e 5 em pcr) diminuiu o índice de fluidez, como pode ser observado na Figura 31.



**Figura 31:** Influência do teor de PPgAM no índice de fluidez dos compósitos.

A diminuição do índice de fluidez sugere uma menor mobilidade das cadeias, indicando um aumento na interação (compatibilidade) entre os componentes do compósito. Se a interação entre as superfícies for fraca, ocorre deslizamento livre na interface. A presença dos grupos polares do PPgAM promove uma interação mais forte entre a superfície do PP com o EPDM e entre a superfície do PP com o talco, dificultando o deslizamento entre as superfícies e resultando em uma diminuição do índice de fluidez. Tal comportamento é corroborado pelos resultados encontrados por Rosa *et al.*, 2007 (48). A Figura 32 mostra os cortes das amostras PP0 e PP5 no ensaio de IF, sendo nítido o aumento da viscosidade pela diferença no número de frações de amostra.



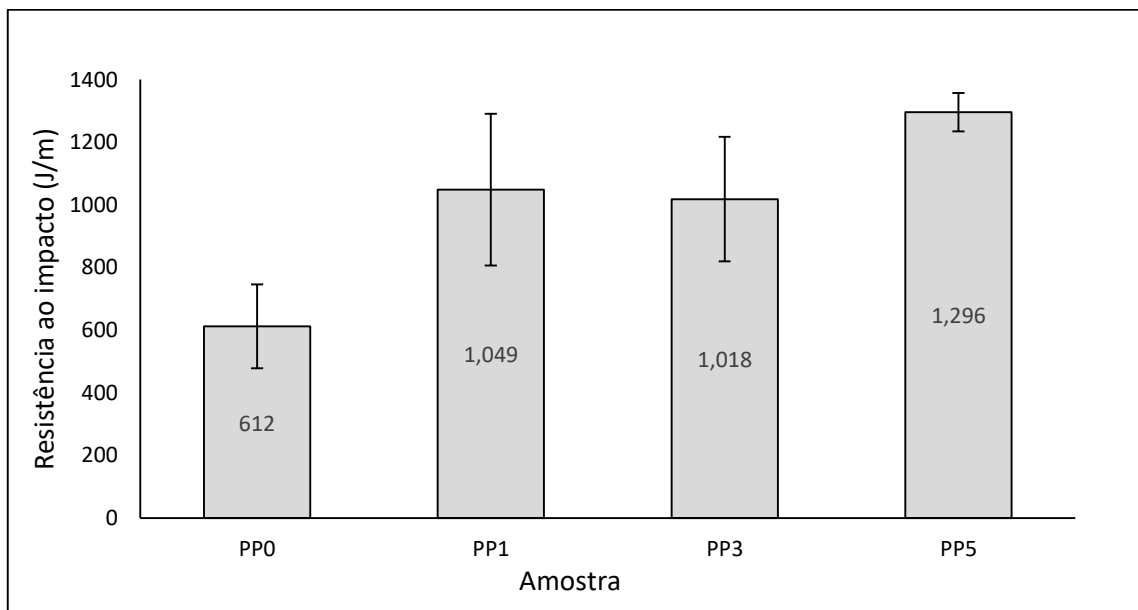
**Figura 32:** Cortes das amostras PP0 e PP5 durante o ensaio de IF.

### 5.7 Resistência ao impacto

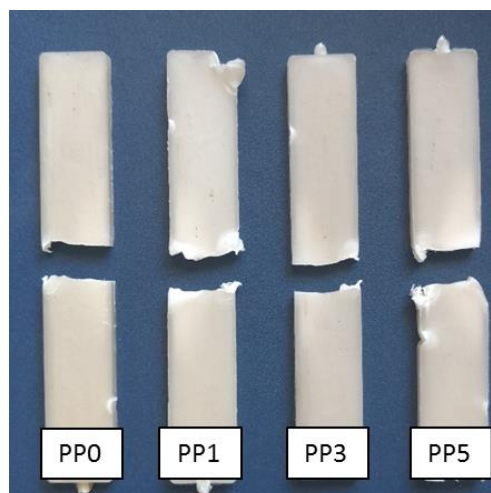
Os resultados para resistência ao impacto para as amostras PP0, PP1, PP3 e PP5 são mostrados na Figura 33. A maior resistência ao impacto foi observada para a amostra PP5 e a menor para a amostra PP0 (sem adição de PPgAM) o que indica, mais uma vez, que a presença de PPgAM favoreceu a interação entre as fases PP/EPDM/talco, aumentando a resistência ao impacto do compósito. Resultado confirma os resultados do IF dos compósitos discutidos acima. A Figura 34 mostra os corpos de prova após o ensaio, onde a ruptura foi completa em todas as amostras.



O aumento de resistência ao impacto está ligado ao fato de o copolímero grafitizado atuar também como agente compatibilizante entre os componentes do compósito. O comportamento mecânico de um compósito é determinado pela contribuição de cada componente, bem como pela morfologia da mistura e pela adesão interfacial. Agentes compatibilizantes aumentam a interação entre as fases do compósito, reduzem a tensão interfacial e estabilizam a morfologia, melhorando as propriedades mecânicas (49).



**Figura 33:** Influência do teor de PPgAM na resistência ao impacto dos compósitos



**Figura 34:** Corpos de prova após ensaio de impacto Izod (autora).

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a funcionalização de compósitos utilizados na fabricação de parachoques automotivos pela adição de agente funcionalizante: polipropileno graftizado com anidrido maleico para promover a adesão com tintas.

A funcionalização aumentou e estabilizou a molhabilidade da superfície, tornando os substratos menos hidrofóbicos, tendo o ângulo de contato estabilizado ao longo do período avaliado (um mês).

As espectroscopias de FTIR-ATR evidenciaram a presença de anidrido maleico nos compósitos, visto que os espectros das amostras funcionalizadas apresentaram picos característicos do estiramento das bandas do grupo carbonila provenientes do anidrido maleico, mas não evidencia que a funcionalização realmente ocorreu.

As temperaturas de fusão e cristalização do PP nas amostras não sofreram alteração com a funcionalização, porém ocorreram alterações nas entalpias de fusão, modificando o grau de cristalinidade, sendo que a amostra PP3, com 3pcr de agente funcionalizante, apresentou o maior grau de cristalinidade e a amostra PP0, sem adição de agente funcionalizante, o menor grau de cristalinidade. Estes resultados mostraram que o PPgAM além de funcionalizante, atuou como agente compatibilizante, promovendo uma melhor interação entre as fases PP/EPDM e PP/talco facilitando a nucleação do PP e, portanto, aumento no grau de cristalinidade.

Com relação às propriedades colorimétricas e ópticas, foi evidenciado que a adição do agente funcionalizante não altera significativamente a coloração das amostras, porém diminui o brilho.

O agente funcionalizante promoveu aumento na adesão da superfície das amostras e filmes funcionalizados, porém ainda não o suficiente para garantir total adesão com tintas e revestimentos.

Através do IF pode-se conferir que a viscosidade dos compósitos aumentou com a adição do agente funcionalizante, indicando que o PPgAM atuou também como agente compatibilizante entre os componentes do compósito, aumentando a interação entre eles.

Houve um acréscimo na resistência ao impacto com a adição do PPgAM, o que pode ser explicado pelo aumento do grau de cristalinidade e pela melhor interação entre os componentes do compósito, visto que há indícios de que o PPgAM atuou também como agente compatibilizante.

A concentração de 3 pcr (partes por cem de resina) de agente funcionalizante, mesmo que tenha apresentado resultados semelhantes à concentração de 5pcr, é a mais indicada do ponto de vista experimental e econômico.

Por fim, pode se concluir que o uso do agente funcionalizante PPgAM é uma alternativa aos tratamentos convencionais de modificação de superfícies, uma vez que possuem maior estabilidade ao longo do tempo e ainda por não agredir ao meio ambiente e a saúde do operador, uma vez que os processos convencionais geram ozônio e também podem ocasionar corrosão em metais, necessitando apenas de estudos mais aprofundados com controle maior de reação para conseguir melhorar os resultados de adesão de tintas e revestimentos ao substrato.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para avaliar a possibilidade de obtenção de melhores resultados para este estudo, seria interessante prosseguir com os seguintes passos:

- ✓ Adicionar maiores concentrações de agente funcionalizante na matriz polimérica e avaliar se diminui ainda mais a hidrofobicidade da superfície.
- ✓ Avaliar o desempenho do compósito em relação à adesão em tintas com diferentes tipos de solventes;
- ✓ Avaliar a estabilidade da molhabilidade da superfície durante maiores períodos de tempo;

## REFERÊNCIAS

1. ABIPLAST, Perfil 2012: “Indústria brasileira de transformação de material plástico”, 2012. Disponível em: [http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012\\_versao\\_eletronica.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica.pdf). Acesso em: 06/10/2016.
2. Klein, J., “Cadeia do plástico foca no setor automotivo”, 2014. Disponível em: <http://jcrs.uol.com.br/site/noticia.php?codn=175396>. Acesso em: 06/10/2016.
3. Manrich, S.; Santana, R.M.C., “Synthetic paper from plastic waste: influence of a surface treatment with corona discharge”. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.114, n.6, p.3420-3427, 2009.
4. Harper, C.A. “Modern Plastics Handbook”, Ed.; Mc-Graw-Hill; New York, 1999, capítulo 1.
5. Santana, L.C., “Obtenção e caracterização de compósito de polipropileno reforçado com fibra de palmeira”, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
6. Da Cunha, F. R., “Modelos para predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
7. Cavalcante, A.P.; Canto, L.B. “Uso de resíduo industrial a base de resina fenólica como carga para o polipropileno”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol 22, n.3, p. 245-252, 2012.
8. Goshal, S.; Gulgunje, P.; Kumar, S.; Verghese, N.; Wang, H. “High impact strenght polypropylene containing carbono nanotubes”. *Polymer*, vol 100, p 259-274, 2016.
9. Moore Jr., E.P. “Polypropylene Handbook”, Hanser Gardner Publications, Inc., Canadá, 1996.
10. Alberton, J.” Preparação e caracterização de compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) utilizados na produção de

chapas termoplásticas”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

11. Machado, M.M.; Pizzitola, I.C. dos P.; Wiebeck, H. “Propriedades mecânicas e comportamento a emissões de voláteis de compósitos de polipropileno/fibras curtas de sílica”. *Polímeros*, vol 21, n.3, p.223-228, 2011.

12. Costa, H. M. da; Ramos, V.D.; Siqueira, A. da S.; Silva, W.S. da. “Otimização de propriedades mecânicas de misturas ternárias de polipropileno (PP) /borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) /pó de pneus (SRT) sob tração e impacto usando a metodologia da superfície de resposta (MSR)”. *Polímeros*, vol 22, n.1, p.27-33, 2012.

13. De Paoli, M.A.; Maia, D.R.J. “Embranquecimento do polipropileno isotático injetado contendo TiO<sub>2</sub> como pigmento”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.10, n.4, p.209-217, 2000.

14. Dong, J.Y.; Shi, J. “Simultaneous cross-linking as a way to control physical growth of random ethylene-propylene copolymer during formation of high-impact polypropylene”. *Polymer*, Vol.85, p.10-18, 2016.

15. Diniz, M.F.; Dutra, R.C.L.; Junior, M.S. de O.; Mattos, E.C.; Santos, R.P. dos. “Caracterização por FT-IR da superfície de borracha de EPDM tratada via plasma por micro-ondas”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.22, n.5, p.440-446, 2012.

16. De Paoli, M.A.; Junior, W.A.G; Rodrigues, M.A. “Estabilidade de compostos de borracha de EPDM e de borracha natural perante solução de glutaraldeído”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.2, n.1, p.26-30, 1992.

17. Damazio, D.; Diniz, M.F.; Dutra, R.C.L.; Mattos, E.C. “Determinação por FT-IR de transmissão e reflexão (UATR) de etileno e propileno em EPDM”. *Polímeros Ciência e tecnologia*, vol.24, n.6, p.703-710, 2014.

18. Rother, R.N. “Particulate-Filled Polymer Composites”, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2003.

19. Utracki, L.A. “Polymer Alloys and Blends”, Hanser, Munich, 1989.

20. Imre, B.; Pukánszky B. "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends". *European Polymer Journal*, 49, p 1215-1233, 2013.
21. de Boer, A.P.; van Dam, J.; van Lent, B. J. J.; Veenstra, H. "Co-continuous morphology in Polymer Blends with SEBS block copolymers". *Polymer*, 40, p 6661-6672, 1999.
22. Araújo, E.M.; Basílio, S.K.T.;Bezerra, A.F.C.; Luna, C.B.B.; Da Silva, A.L.; Da Silva, D.F. "Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão". *Semina: Ciência Exatas e Tecnológicas*, v 36, n. 1, 2015.
23. Allen, R.B.; Fox, D.W. "Compatibility". *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v.3, p.765, 1985.
24. Carvalho, L.H.; Ferreira, K.R.M.; Leite, I.F.; Raposo, C.M.O.; Silva, S.M.L.; SIQUEIRA, A. da S. "Uso de argila organofílica na compatibilização de misturas PP/EPDM". *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.21, n.5, p.421-428, 2011.
25. Mallick, P.K. "Composites Engineering Handbook", Marcel Dekker, Inc., USA, 1997.
26. Braga, F.C.F.; Furtado, C.R.G.; Oliveira, M.G. "Influência do teor de polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades do nanocompósito PP/EPDM/Argila Organofílica". *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.22, n.3, p.267-272, 2012.
27. Simielli, E.R. "Principais Características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil". *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.3, n.1, p.45-49, 1993.
28. Abreu, C.A.M.; De Almeida, Y.M.B.; Knoechelmann, A.; Pinto, G.V.V.V. "Caracterização físico-química da superfície de filmes de poli(terefatalo de etileno)". *Polímeros Ciência e Tencologia*, vol.9, n.4, p.28-28, 1999.
29. Galembeck, F. "Superfícies de polietileno, suas características e sua adesão". *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.1,n.1, p.34-38, 1991.
30. Aronson, C.L.; Bholz, L.G.; Zand, A. "Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media". *Polymer*, vol.46, issue 13, p.4604-4613, 2005.

31. Burkarter, E., “Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
32. Atherton, S.; McHale, G.; Newton, M.I.; Shirtcliffe, N.J. “An introduction to superhydrophobicity”. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.161, issues 1-2, p. 124-138, 2010.
33. Wainberg, R., “Molhabilidade e rugosidade de superfícies: caracterização interferométrica e sua correlação com a rugosidade”, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
34. Silveira, M.R. da S., “Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
35. Coutinho, M.P., “Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercial”, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2007.
36. Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C.; Ribeiro, S. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, vol.54, n.330, p. 174-183, 2008.
37. Barbosa, L.G.; Horowitz, F.; Hübner, J.V.M.; Mauler, R.S.; De Oliveira, R.V.; Wanke, C.H. “Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou plasma”. *Polímero Ciência e Tecnologia*, vol.22, n.2, p.158-163, 2012.
38. Chung, T.C. M. “Functionalization of Polyolefins”, Academic Press, p. 65-78, USA, 2002.
39. Felix, A.H.O.; Mauler, R.S.; Nachtigall, S.M.B.; Ojeda, T. “Funcionalização do Polipropileno com Viniltriétoxisilano em Solução e no Estado Fundido”. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.8, n.4, p.69-76,1998.
40. Tedesco, A., “Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.



41. Cao, K.; Chen, Z. Li, Y.; Lu, Z.; Pang, X.; Shen, Z.; Qu,B.; Yao, Z. "New insight into the action of supercritical carbon dioxide for grafting of maleic anhydride onto isotactic polypropylene by reactive extrusion". *Chemical Engineering Science*, vol.65, issue 5, p.1621-1626, 2010.
42. Felix, A.H.O., "Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltrióxido de silano como agente de adesão", *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2002.
43. Krey, P.F., "Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli (tereftalato de etileno)", *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2002.
44. Scharnesky, C. C., "Estudo da degradação de artefatos de borracha natural aditivada com nanocargas", *Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2013.
45. Silva, R. de A., "Avaliação da perda de coloração artificial de ágatas", *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2006.
46. Grigoriev, V.; Gordienko,V.; Tynnyi A. Investigation of the structure and mechanical properties of filled polypropylene". *Sob.Mat.Sci.*, v.9, p.672, 1973.
47. Bittencourt, E.; Garcia, T.; Jova, Z. "Estudo do efeito do plasma de argônio, oxigênio e misturas na limpeza da superfície do alumínio por análise goniométrica". *Ciência e Tecnologia*, vol.13, n.22/23, p.63-69, 2010.
48. Rosa, S.M.L., " Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz", *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2007.
49. Barbosa, S.E.; Capiati, N.J.; Díaz, M.F. "Improvement of mechanical properties for PP/OS blends by in situ compatibilization". *Polymer*, vol.46, p. 6096-6101, 2005.