

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA - UEPG
SETOR DE ENGENHARIAS, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARCEL ANDREY DE GOES

EXTRUSÃO AUXILIADA POR FLUXO ELONGACIONAL DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ DE PVDF OU PP COM MMT, NTCMC OU GRAFITE

PONTA GROSSA

2022

MARCEL ANDREY DE GOES

EXTRUSÃO AUXILIADA POR FLUXO ELONGACIONAL DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ DE PVDF OU PP COM MMT, NTCMC OU GRAFITE

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, no programa de pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Coorientador: Dr. João Paulo Ferreira Santos

PONTA GROSSA
2022

G597 Goes, Marcel Andrey de
Extrusão auxiliada por fluxo elongacional de compósitos de matriz de
PVDFou PP com MMT, NTCMC ou grafite / Marcel Andrey de Goes. Ponta Grossa,
2022.
146 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.
Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos.

1. Fluxo elongacional. 2. Nanocompósitos. 3. Dispersão de partículas. I.
Carvalho, Benjamim de Melo. II. Santos, João Paulo Ferreira. III. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

MARCEL ANDREY DE GOES

EXTRUSÃO AUXILIADA POR FLUXO ELONGACIONAL DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ DE PVDF OU PP COM MMT, NTCMC OU GRAFITE

Tese aprovada como requisito para obtenção do título de doutor no programa Pós
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de
Ponta Grossa.



Ponta Grossa, 29 de agosto de 2022.

Benjamim de Melo Carvalho - Orientador
Dr. em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG



Leice Gonçalves Amurin
Dra. em Ciência e Engenharia dos Materiais
Centro de Tecnologia em Nanomateriais e
Grafeno - CTNANO



André Luís Marcomini
Dr. em Ciência e Engenharia de Materiais
Centro Federal de Educação Tecnológica
de Minas Gerais - CEFET-MG



Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Dra. em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG



Adriane Bassani Soweck
Dra. em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Dedicado à minha mãe Neusa de Goes (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Benjamim de Melo Carvalho, e coorientador João Paulo Ferreira dos Santos, pela orientação e todo conhecimento transmitido. Por todo auxílio na realização das análises e tratamento dos dados, pelo tempo gasto e disposição em todas as etapas do trabalho.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-ECM pela oportunidade de realizar este trabalho, o qual só foi possível devido a estrutura de equipamentos e colaboradores da instituição.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, e do PPG-ECM que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Ao complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LabMu) e seu corpo de funcionários, que permitiram a realização de diversas análises feitas neste trabalho com o uso de seus equipamentos e recursos humanos.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado que permitiu minha dedicação a realização do trabalho.

A minha família, que sempre me deu apoio em todos os momentos. Em especial, agradeço minha esposa Ingrid Vanat de Goes, pela paciência e por sempre estar ao meu lado sendo compreensiva.

RESUMO

A estrutura e as propriedades dos polímeros ou compósitos podem ser drasticamente modificadas por fluxos elongacionais aplicados durante o processamento. Neste trabalho, PVDF e PP foram utilizados como matrizes para produção de compósitos contendo como cargas montmorilonita (MMT), nanotubos de carbono de múltiplas camadas (NTCMC) ou grafite. Para o processamento foi construído um dispositivo capaz de aplicar fluxo elongacional (DFE) a uma taxa de $33,19 \text{ s}^{-1}$ durante a extrusão, para comparação dos efeitos causados pelo fluxo controlado, o processamento foi realizado com e sem o DFE para a produção de filamentos. O impacto do fluxo controlado no processamento foi avaliado sobre a dispersão das cargas, propriedades reológicas, mecânicas, e térmicas, para os diferentes compósitos e para os polímeros sem adição. Os resultados das medidas de tamanho de aglomerados mostraram que o uso do DFE foi capaz de proporcionar reduções nas dimensões dos aglomerados, para todas as cargas utilizadas. Os aglomerados de MMT em matriz de PVDF apresentaram diminuições de 55%. Além disso, o fluxo elongacional aumentou, significativamente, os valores de G' , G'' , η^* e o relaxamento (t_r) dos compósitos contendo NTCMC ou grafite, mas teve efeitos marginais para compósitos contendo MMT, isto em relação às composições homólogas processadas sem o DFE. Sobre as propriedades mecânicas, as composições processadas com o DFE atingiram valores de E , σ_M e E' maiores, o que se relaciona diretamente com a dispersão mais fina dos aglomerados na matriz polimérica para os compósitos e ao alinhamento das cadeias na direção do fluxo para o PVDF-el e PP-el. A presença de MMT em PVDF favoreceu a cristalização da fase piezoelétrica β , além disso, o fluxo elongacional aumentou a cristalinidade final dos compósitos com as diferentes cargas bem como das matrizes puras de PVDF-el e PP-el, onde este aumento foi de 9%. Neste caso, para os polímeros puros, este efeito encontra-se relacionado ao alinhamento das cadeias que pode favorecer a cristalização, enquanto para os compósitos se deve ao efeito nucleante mais acentuado para o processamento contando com o DFE.

Palavras-chave: Fluxo elongacional. Nanocompósitos. Dispersão de partículas.

ABSTRACT

The structure and properties of polymers, or composites, can be drastically modified by extensional flows applied during processing. In this work, PVDF and PP were used as matrices for the production of composites containing montmorillonite (MMT), multi wall carbon nanotubes (MWCNT) or graphite as fillers. For the processing, a device capable of applying extensional flow (EFD) was built, at a rate of 33.19 s^{-1} , during extrusion, to compare the effects caused by the controlled flow, the processing was carried out with and without the EFD for production of filaments. The impact of controlled flow in processing was evaluated on the dispersion of fillers, rheological, mechanical, and thermal properties for the different composites and for neat polymers. The results of the particle size measurements showed that the use of EFD was able to provide reductions in the agglomerates dimensions, for all the fillers used. MMT particles in PVDF matrix showed decreases of 55%. Furthermore, the extensional flow significantly increased the values of G' , G'' , η^* and the relaxation (t_r) of composites containing MWCNT or graphite, but had marginal effects for composites containing MMT, this in relation to homologous compositions processed without the EFD. Regarding the mechanical properties, the compositions processed with EFD reached higher values of E , σ_M and E' , which is directly related to the finer dispersion of particles in the polymer matrix for the composites and the alignment of the chains in the flow direction for the PVDF-el and PP-el. The presence of MMT in PVDF favored the crystallization of the β piezoelectric phase, in addition, the elongational flow increased the final crystallinity of the composites with different fillers as well as the pure matrices of PVDF-el and PP-el, where this increase was 9 %. In this case, for the pure polymers, this effect is related to the alignment of the chains that can favor the crystallization, while for the composites it is due to the more accentuated nucleating effect for the processing with the EFD.

Keywords: Elongational flow. Nanocomposites. Particle dispersion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polipropileno e Taticidade da Cadeia.....	20
Figura 2 – PVDF: (a) Cadeia constituída por n unidades monoméricas; (b) conformação zig-zag trans-planar (fase α) e (c) Conformação all-trans (fase β).	22
Figura 3 – Representação da estrutura cristalina da Montmorilonita.	23
Figura 4 – Mãe de todas as formas gráficas: o grafeno é um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensões.....	26
Figura 5 – Técnicas de produção de Grafeno ou nanopartículas de grafite.	27
Figura 6 – Evolução da estrutura do grafite com a moagem de cisalhamento: (a) grafite; (b) e (c) grafite após 20 horas de moagem.	28
Figura 7 – Nanotubos de carbono: (a) NTCCU; (b) NTCMC.....	29
Figura 8 – Emaranhado de NTCMC.....	29
Figura 9 – Comportamento de dependência da Condutividade elétrica em relação à Fração volumétrica de fase dispersa.....	31
Figura 10 – Condutividades em compósitos de PE com grafite.	33
Figura 11 – Comparativo entre o efeito de reforço de diferentes cargas derivadas do carbono: (a) Limite de resistência à tração; (b) Módulo elástico modelo teórico vs dados experimentais.	34
Figura 12 – Dependência da Viscosidade Complexa (η^*) em relação a quantidade de NTCMC para diferentes frequências.	36
Figura 13 –Sensibilidade da percolação em relação a diferentes propriedades reológicas.....	37
Figura 14 – Linhas de Fluxo em uma mudança de seção: (a) Fluido newtoniano; (b) Polímero.....	39
Figura 15 – Canal Semi-Hiperbólico.....	40
Figura 16 – Dispositivo de fluxo elongacional com anéis.	42
Figura 17 – Microscopia ótica de compósitos de PP/NFC.	43
Figura 18 – Evolução da dispersão dos NTCMC em PP ao longo do dispositivo elongacional de anéis.....	45
Figura 19 – (a) Dados de tamanho médio dos aglomerados e (b) resistividade elétrica.	46
Figura 20 – Efeito de reaglomeração dos NTCMC.....	46
Figura 21 – Efeito da reaglomeração na resistividade elétrica do compósito.....	47

Figura 22 – Efeito do fluxo elongacional do processamento de compósitos PP/Grafite.	48
Figura 23 – Componente de rosca, para extrusora dupla rosca.....	49
Figura 24 – Mini-extrusora de filamentos para impressão 3d Filmaq3d STD.....	52
Figura 25 – Esquema de montagem do bico de Fluxo elongacional na miniextrusora Filmaq3d STD.	53
Figura 26 – (a) Anéis e (b) bico de fluxo elongacional montado (BR 20 2021 022813 5).	54
Figura 27 – Sistema de processamento dos nanocompósitos: Miniextrusora Filmaq3d STD e Dispositivo Enrolador de Filamentos.....	57
Figura 28 – Micrografias da nanocarga de Cloisita 15A como recebida.	63
Figura 29 – Micrografias da carga de Grafite como recebida.....	64
Figura 30 – Micrografias da carga de NTCMC (NC7000) como recebida.	64
Figura 31 - Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PVDF/NTCMC, (b) PVDF/NTCMC-el.....	65
Figura 32 - Micrografias de seção transversal dos nanocompósitos: (a) PVDF/MMT; (b) PVDF/MMT-el; (c) PVDF/NTCMC; (d) PVDF/NTCMC-el; (e) PVDF/NTCMC/MMT; (f) PVDF/NTCMC/MMT-el.	66
Figura 33 - Tamanho médio dos aglomerados de NTCMC para composições extrudadas em matriz de PVDF com (vermelho) e sem (azul) o DFE.....	68
Figura 34 – Aglomerados de Grafite em filamentos extrudados: (a) PP/0,5G e (b) PP/0,5G-el.....	69
Figura 35 – Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PP; (b) PP-el; (c) PP/5,0G e (d) PP/5,0G-el.....	70
Figura 36 – Tamanho médio dos aglomerados de Grafite para composições extrudadas em matriz de PP com (vermelho) e sem (azul) o DFE.....	71
Figura 37 – Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PP/2,5NTCMC; (b) PP/2,5NTCMC-el; (c) detalhe de fibrilação em PP/2,5NTCMC-el.....	73
Figura 38 – Tamanho médio dos aglomerados de NTCMC para composições extrudadas em matriz de PP com (vermelho) e sem (azul) o DFE.....	74
Figura 39 – Imagens de microscopia ótica para as composições: (a) PP/0,5G, (b) PP/0,5G-el, (c) PP/2,5G e (d) PP/2,5G-el.	76
Figura 40 – Distribuição de tamanhos de aglomerados para as composições: (a) PP/0,5G, (b) PP/0,5G-el, (c) PP/2,5G e (d) PP/2,5G-el.	77

Figura 41 – Imagens de microscopia ótica para as composições: (a) PP/0,5NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC-el, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/2,5NTCMC-el.....	78
Figura 42– Distribuição de tamanhos de aglomerados para as composições: (a) PP/0,5NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC-el, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/2,5NTCMC-el.	79
Figura 43 – Medidas reológicas para os nanocompósitos em matriz de PVDF: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos nanocompósitos.	81
Figura 44 - Razão $G'-el/G'_0$ versus ω para nanocompósitos PVDF/NTCMC e PVDF/MMT.....	82
Figura 45 – Gráficos Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) PVDF/MMT; (b) PVDF/NTCMC e (c) PVDF/NTCMC/MMT.....	84
Figura 46 - Medidas reológicas para os compósitos de grafite em matriz de PP: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos.	85
Figura 47 – Curvas de G' e G'' em função da frequência angular para as composições: (a) PP/2,5G e (b) PP/2,5G-el.....	87
Figura 48 - Gráficos de Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) contendo 0,5% de grafite e (b) 2,5% de grafite.....	89
Figura 49 – Curvas de G' em função do teor de grafite para os compósitos em matriz de PP a 0,1 rad/s.....	90
Figura 50 – Medidas reológicas para os compósitos de grafite em matriz de PP: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos.	91
Figura 51 - Gráficos de Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) PP/0,1NTCMC; (b) PP/0,5NTCMC; (c) PP/1,0NTCMC; (d) PP/2,5NTCMC e (e) PP/5,0NTCMC.....	94
Figura 52 – Razão $G'-el/G'_0$ versus ω para compósitos PVDF/2,5G e PVDF/2,5NTCMC.....	95
Figura 53 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para a matriz e os nanocompósitos em PVDF.....	96
Figura 54 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para: (a) PP, (b) PP/0,1G, (c) PP/2,5G e PP/5,0G.	100
Figura 55 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para os nanocompósitos: (a) PP/0,1NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/5,0NTCMC.	103

Figura 56 – Curvas de DSC para nanocompósitos em matriz de PVDF extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).....	108
Figura 57 – Influência do DFE na cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PVDF.....	110
Figura 58 – Curvas de DSC para os compósitos de grafite em matriz de PP extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).....	111
Figura 59 - Influência do DFE na cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP durante o primeiro aquecimento (a) e segundo aquecimento (b).	113
Figura 60 – Curvas de DSC para nanocompósitos em matriz de PP extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).....	115
Figura 61 - Influência do DFE na cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP durante o primeiro aquecimento (a) e segundo aquecimento (b).....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do PP.	19
Tabela 2 – Propriedades características do PVDF.....	21
Tabela 3 – Propriedades de cargas condutoras baseadas em carbono.	25
Tabela 4 – Valores de φ_c e condutividade elétrica (σ) para NTCMC em diferentes matrizes.....	31
Tabela 5 – Dados de medida de área dos aglomerados e resistividade volumétrica.	44
Tabela 6 – Propriedades NC7000.....	51
Tabela 7 – Composições preparadas em matriz de PVDF.	55
Tabela 8 – Composições dos compósitos em matriz de PP com carga de grafite....	55
Tabela 9 – Composições dos compósitos em matriz de PP com carga de NTCMC.	56
Tabela 10 - Tamanho médio de aglomerado para os nanocompósitos em matriz de PVDF, extrudados com e sem o DFE.	67
Tabela 11 - Tamanho médio de aglomerado de Grafite para compósitos em matriz de PP, extrudados com e sem o DFE.	71
Tabela 12 - Tamanho médio de aglomerados de NTCMC para nanocompósitos em matriz de PP, extrudados com e sem o DFE.....	74
Tabela 13 - Frequência de crossover (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os nanocompósitos em matriz de PVDF.....	83
Tabela 14 – Medidas reológicas para os compósitos contendo carga de Grafite em matriz de PP processados sem e com o DFE medidos a 0,1 rad/s.....	86
Tabela 15 – Frequência de crossover (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os compósitos em matriz de PP.....	88
Tabela 16 – Medidas reológicas para os compósitos contendo carga de NTCMC em matriz de PP processados sem e com o DFE medidos a 0,1 rad/s.....	92
Tabela 17 – Frequência de crossover (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os nanocompósitos em matriz de PP.....	93
Tabela 18 – Propriedades mecânicas em tração para a matriz e os nanocompósitos em PVDF.....	96
Tabela 19 – Propriedades medidas em DMA para a matriz e os nanocompósitos em matriz de PVDF.....	98

Tabela 20 – Propriedades mecânicas em tração para a matriz e os compósitos em PP.	100
Tabela 21 – Propriedades medidas em DMA para o PP e os compósitos de grafite em matriz de PP.....	102
Tabela 22 – Propriedades mecânicas em tração para o PP e os nanocompósitos de NTCMC em PP.....	104
Tabela 23 – Propriedades medidas em DMA para a matriz e os nanocompósitos de NTCMC em matriz de PP.....	105
Tabela 24 - Temperatura de fusão (T_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PVDF.	108
Tabela 25 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), e cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.	111
Tabela 26 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), e cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.	115
Tabela 27 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.	116
Tabela 28 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP no segundo ciclo de aquecimento.....	118
Tabela 29 – Medidas feitas para as cargas em pó a partir das imagens de MEV...	143
Tabela 30 – Medidas feitas no software ImageJ para os aglomerados nos compósitos contendo uma carga em matriz de PVDF.	144
Tabela 31 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados nos compósitos híbridos de NTCMC e MMT em matriz de PVDF.	145
Tabela 32 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados de Grafite nos compósitos em matriz de PP.....	146
Tabela 33 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados de NTCMC nos nanocompósitos em matriz de PP.....	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
ADM	Análise Dinâmico-Mecânica
CIF	Cristalinidade Induzida por Fluxo
DFE	Dispositivo de fluxo elongacional
DMA	<i>Dynamic-Mechanical Analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
i-PP	Polipropileno isotático
L-DMA	Linear Dynamic Mechanical Analysis
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	Montmorilonita
MO	Microscopia ótica
NFC	Nanofibra de carbono
NTC	Nanotubo de carbono
NTCCU	Nanotubo de carbono de camada única
NTCMC	Nanotubo de carbono de múltiplas camadas
Pan	Polianilina
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 O POLIPROPILENO	19
3.2 O FLUORETO DE POLIVINILIDENO.....	21
3.3 MONTMORILONITA: CLOISITA 15A.....	23
3.4 CARBONO E SUAS VÁRIAS FORMAS.....	24
3.4.1 Grafeno e o Grafite.....	25
3.4.2 Nanotubos de Carbono (NTC).....	28
3.5 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM CARGAS DISPERSAS	30
3.5.1 Compósitos com partículas carbônicas.....	32
3.6 FLUXO ELONGACIONAL	38
3.6.1 Fluxo elongacional no processamento	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 MATERIAIS	51
4.2 MÉTODOS	52
4.2.1 Bico de Fluxo elongacional.....	52
4.2.2 Preparação das Formulações	54
4.3 CARACTERIZAÇÕES	57
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.3.2 Microscopia Ótica (MO).....	58
4.3.3 Reometria de Placas Paralelas	59
4.3.4 Ensaio de Tração dos Filamentos	60
4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (ADM).....	60
4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial	61
5 RESULTADOS	63
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	63
5.1.1 MEV das Cargas como fornecidas	63
5.1.2 MEV dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF	65

5.1.3 MEV dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP	69
5.1.4 MEV dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP	72
5.2 MICROSCOPIA ÓTICA (MO).....	75
5.2.1 MO dos compósitos de Grafite em Matriz de PP.....	75
5.2.2 MO dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP	78
5.3 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS	80
5.3.1 Reometria dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF	80
5.3.2 Reometria dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP	84
5.3.3 Reometria dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP	90
5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	95
5.4.1 Ensaio de Tração e DMA dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF	95
5.4.2 Ensaio de Tração e DMA dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP	99
5.4.3 Ensaio de Tração e DMA dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP	103
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	108
5.5.1 DSC dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF	108
5.5.2 DSC dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP	110
5.5.3 DSC dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP	115
6 CONCLUSÕES	120
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
REFERÊNCIAS.....	123
APÊNDICE A – ARTIGOS E DEMAIS CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS.....	142
ANEXO A – TABELAS DE VALORES MÉDIOS.....	143

1 INTRODUÇÃO

O fluxo elongacional é um tipo de fluxo de pressão em que a velocidade do material sofre aumentos ou reduções na direção do fluxo. Esse tipo de fluxo ocorre em muitos métodos de processamento de termoplásticos, como extrusão, sopro de filme e fiação de fibra (1). Embora seja relativamente comum seu uso na indústria de polímeros, o estudo dos efeitos do fluxo elongacional nas propriedades dos materiais poliméricos ou compósitos de matriz polimérica não é tão trivial. Entre as dificuldades encontradas para o estudo dos efeitos deste fluxo, encontra-se o desenvolvimento de um dispositivo capaz de promover sua aplicação controlada e avaliar os efeitos voltados a sua presença, nas propriedades do polímero ou compósito processado. Além disso, estender o uso de tais dispositivos para escalas produtivas é um desafio.

Sabe-se que mais de 50 % dos polímeros aplicados industrialmente no mundo são semicristalinos. Dentre esses, as poliolefinas são a classe mais representativa, com destaque para o Polipropileno (PP) e o Polietileno (PE) (2). O PP é um polímero termoplástico que possui características como baixa densidade, baixo custo, resistência química e pode ser processado por diversos métodos (3, 4). O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é também um polímero semicristalino, que pode apresentar propriedades piezoelétricas, o que tornam este atraente para aplicações como de conversão de energia envolvendo dispositivos micro-eletromecânicos, atuadores eletromecânicos e coletores de energia (5, 6).

Atualmente parte do desenvolvimento tecnológico depende de materiais compósitos que associam cargas carbônicas como os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (NTCMC), grafeno ou mesmo o grafite, em matrizes poliméricas. Por exemplo, em matriz de PP a presença de NTCMC pode trazer ganhos nas propriedades mecânicas (7), elétricas (8, 9), térmicas (10) e reológicas (11). Em PVDF, montmorilonitas (MMT) e o NTCMC, se destacam como algumas das nanocargas mais utilizadas em sinergismo com esta matriz. A inserção de NTCMC em PVDF pode proporcionar nanocompósitos possuindo resistência mecânica aumentada (12), condutividade elétrica (13) e condutividade térmica (14). Já a inserção de MMT no PVDF, pode favorecer as propriedades de barreira contra gases (15), cristalinidade (16) e condutividade elétrica (17).

Apesar do enorme potencial de aplicação dos nanocompósitos, quando se trabalha com nanocargas, um dos maiores desafios é conseguir a dispersão através

das matrizes poliméricas. Modelos teóricos têm mostrado excelentes propriedades para nanocompósitos contendo nanocargas como NTCMC e MMT (18, 19). No entanto, os resultados experimentais se mostram bem diferentes (20). Na maioria dos casos, essas enormes diferenças são atribuídas à fraca dispersão das nanocarga que, devido à sua alta área de superfície, apresentam uma grande tendência a formar aglomerados (21). Para os nanotubos, esta tendência pode ser agravada, pois os NTCMC são longos e tendem a se emaranhar (22). Assim, muitas estratégias têm sido dedicadas para melhorar os graus de dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas, como a funcionalização química (23), uso de ondas ultrassônicas (4), aplicação de fluxos de cisalhamento e elongacionais, etc (24).

O uso de campos de fluxo mecânico para melhorar a dispersão de cargas em matrizes poliméricas têm ganhado grande atenção por ser escalonável para grandes produções, além de ser ecologicamente correto, pois não utiliza solventes tóxicos e é livre de emissões de carbono (25, 26). Em geral, fluxos de cisalhamento são comumente aplicados em dispositivos de fusão/mistura, como em extrusoras e misturadores (25, 26). No entanto, sabe-se que o uso de fluxo elongacional em sinergismo com cisalhamento pode aumentar significativamente a erosão e a cinética de quebra de aglomerados, levando a melhor mistura dispersiva e distributiva de nanocargas. Novais; Covas e Paiva (27) desenvolveu um misturador elongacional modular de pequena escala com capacidade de aplicar campos de fluxo elongacional controlados em fundidos poliméricos. Esses autores estudaram a dispersão e reaglomeração de NTCMC (28) e grafeno (24) em matrizes de polipropileno (PP) e descobriram que a dispersão de ambas as cargas foi altamente melhorada devido às forças elongacionais. Yuan et. al. (29) desenvolveram uma extrusora de rotor excêntrico com base no fluxo elongacional. Eles também encontraram melhorias significativas na dispersão de MWCNT em PP.

No presente trabalho foi desenvolvido e patenteado um dispositivo que aplica fluxo elongacional diretamente através da matriz de uma extrusora. Estudou-se o impacto do processamento auxiliado por fluxo elongacional durante a extrusão nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de polímeros semicristalinos. Bem como, os efeitos no processamento auxiliado pelo fluxo elongacional em nanocompósitos de PVDF/NTCMC, PVDF/MMT, PP/NTCMC e PP/Grafite, quanto a dispersão das cargas e seus impactos nas propriedades listadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir um dispositivo capaz de acentuar a componente de fluxo elongacional no processamento por extrusão visando aumentar a eficácia de dispersão de cargas em matrizes termoplásticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um dispositivo para acentuar a componente elongacional no processamento via extrusão;
- Avaliar o efeito das cargas de montmorilonita, NTCMC e Grafite nas propriedades mecânicas, reológicas, morfológicas e térmicas em compósitos de matriz de PVDF ou PP;
- Comparar os níveis de dispersão obtidos no processo de extrusão convencional em relação ao processamento auxiliado com o dispositivo de fluxo elongacional;
- Avaliar os efeitos causados pelo dispositivo de fluxo elongacional nas propriedades mecânicas, reológicas, morfológicas e térmicas em relação a suas composições homólogas (processadas sem o dispositivo) em compósitos de matriz de PVDF ou PP.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O POLIPROPILENO

Entre as poliolefinas o Polipropileno (PP) encontra-se entre os termoplásticos mais aplicados na indústria devido a atrativa combinação de baixo custo e variedade de propriedades bem como facilidade de reciclagem (3, 30). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades características do PP.

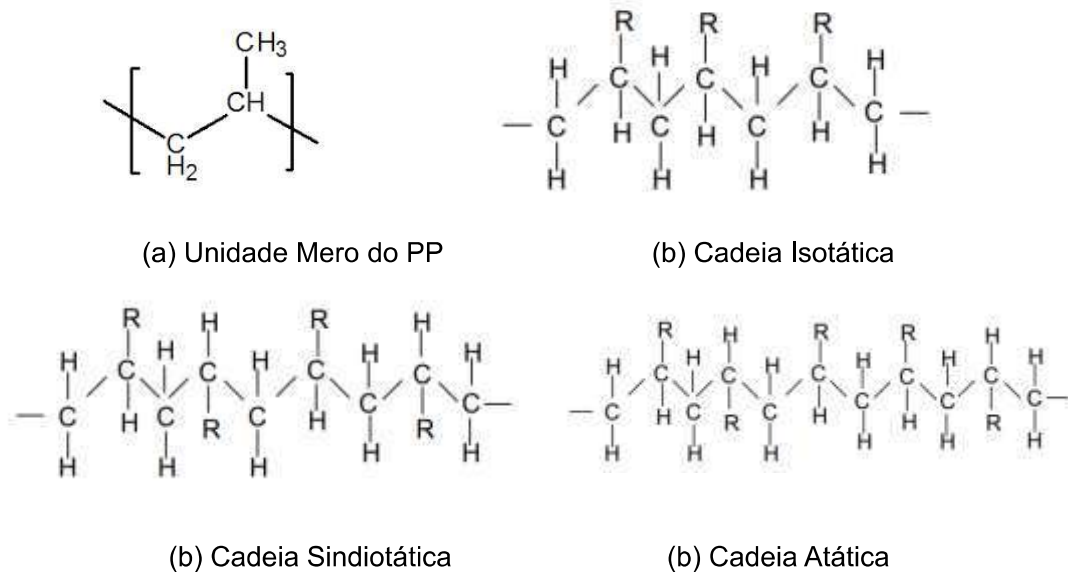
Tabela 1 – Propriedades do PP.

	Valores	Referência
Densidade (g/cm ³)	0,85 – 0,94	(31)
Condutividade elétrica (S/cm)	<<0,00 ($\approx 10^{-15} - 10^{-17}$)	(32)
Módulo Elástico (GPa)	1,14 – 1,55	(32)
Limite de Resistência à Tração (MPa)	31,00 – 41,40	(32)
Limite de Escoamento (MPa)	31,00 – 37,20	(32)
Cristalinidade (%)	30,00 – 60,00	(3)
Temperatura de Fusão (°C)	135,00 – 165,00	(31)
Transição Vítreá (°C)	-20,00 – -13,00	(3, 31, 33)

Fonte: o Autor (2022).

O PP é um polímero de cadeia linear, semicristalino e pode ser obtido por uma reação a partir do gás propileno, que é um subproduto do processo de refino do petróleo. A reação de polimerização é do tipo poliadição com o uso de sistema catalítico metalocênico, sendo mais comumente utilizado o sistema “Ziegler-Natta” o qual é tipicamente baseado em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquil-alumínio. O catalizador metalocênico utilizado na reação vai determinar características da cadeia como taticidade (Atático, Sindiotático ou isotático), massa molar, temperatura de transição vítreá e de fusão assim como relaciona-se com a cristalinidade do polímero formado (3, 33-35). A Figura 1 mostra a estrutura do mero propileno e as diferentes formas de taticidade das cadeias de PP.

Figura 1 – Polipropileno e Taticidade da Cadeia.



Fonte: o Autor (2022).

A maior parcela do PP comercial é do tipo isotático (iPP), configuração de cadeia indicada na Figura 1.b onde o radical R é um grupo CH_3 (3). Quanto a cristalinidade o PP pode apresentar as fases α , β e γ sendo que entre estas, a fase α do PP isotático (α iPP) é a mais comumente observada para processos realizados em pressão atmosférica e apresenta uma estrutura monoclinica (35). A fase β é metaestável e funde em temperaturas em torno de $\approx 155^\circ\text{C}$ diferentemente da α iPP que possui temperatura de fusão de $\approx 170^\circ\text{C}$ (35), a fase β apresenta uma estrutura do tipo trigonal que pode ser obtida por têmpera ou induzida por deformação mecânica. Na fase γ a estrutura cristalina é ortorrômbica (36) e sua quantidade fase pode ser aumentada por:

- I. Cristalização sob alta pressão (37, 38);
- II. Baixa massa molar (39, 40);
- III. Presença de defeitos de cadeia ou heterogeneidade química causada por ataticidade (41,42);
- IV. Unidades de comonômero de etileno na cadeia (34, 39).

Entre as aplicações mais comuns do PP encontra-se a produção de peças através da moldagem por injeção, incluindo ampla aplicação nos campos automotivo e de eletrodomésticos, que respondem por quase metade da produção. Outro terço da sua produção é usada em aplicações na forma de filamentos (corda, cordame e

correias) e, por fim, outra aplicação comum do PP é na produção de filmes com usos em embalagens (3, 43). Na última década, com o crescimento da manufatura aditiva e devido ao baixo custo do PP, alguns estudos recentes (44, 45) visam aplicar o PP como filamento embora nessa abordagem o mais comum é o uso associado a alguma carga (Carbônica, fibras ou argila) com o objetivo de aprimorar a estabilidade térmica e aumentar a resistência mecânica.

3.2 O FLUORETO DE POLIVINILIDENO

Devido a sua combinação única de propriedades tais como a atividade piezoelétrica, ferroeletricidade, facilidade de processamento, resistência térmica e química, o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) têm sido muito aplicado na produção de nanocompósitos para uso em aplicações como armazenamento de energia (46), produção de sensores (47), uso em membranas eletrolíticas (48) e ultra-membranas para dessalinização (49), entre outras. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades e seus valores característicos para o PVDF.

Tabela 2 – Propriedades características do PVDF.

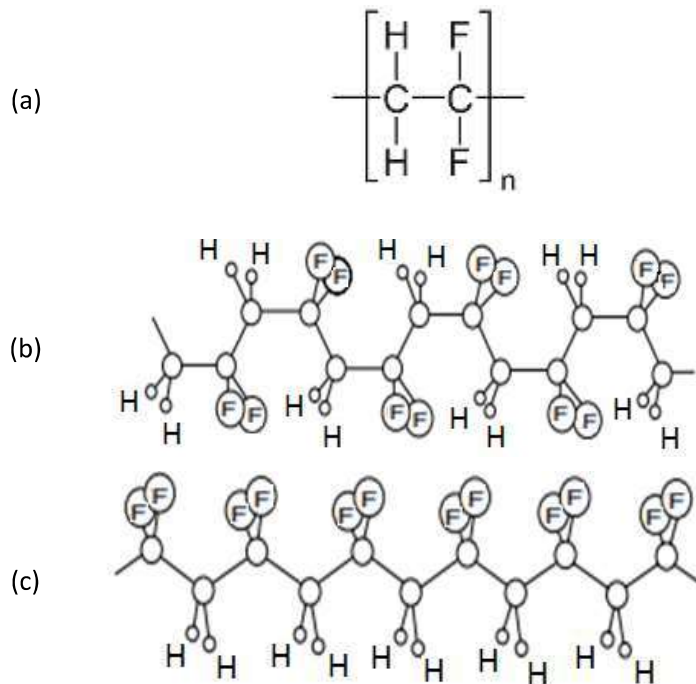
	Valores	Referência
Densidade (g/cm ³)	1,77	(50)
Condutividade elétrica (S/cm)	0,32.10 ⁻³	(51)
Módulo Elástico (GPa)	≈ 1,20	(52)
Limite de Resistência à Tração (MPa)	≈ 40,00	(52)
(52)Cristalinidade (%)	35,00 – 70,00	(53)
Temperatura de Fusão (°C)	155,00 – 175,00	(52)
Transição Vítreia (°C)	- 38,00 °C	(50)

Fonte: o Autor (2022).

As cadeias de PVDF são constituídas por unidades monoméricas que apresentam um par de Hidrogênios (H) e um par de átomos de Flúor (F) conforme representado na Figura 2.a. Quanto a cristalinidade o PVDF é um material semicristalino podendo atingir até 70 % de fase cristalina e apresenta polimorfismo sendo que entre as suas diferentes formas destacam-se como principais, as fases α , β , γ e δ (53). A fase α é a mais comumente encontrada e tem como característica sua apolaridade, o que é decorrente de sua cadeia em *zig-zag* trans-planar (Figura 2.b)

onde os átomos de Flúor alternam de lado em sua posição relativa a um corte plano da cadeia. Normalmente a fase α é obtida a partir da cristalização do polímero fundido com altas ou moderadas taxas de resfriamento (54, 55).

Figura 2 – PVDF: (a) Cadeia constituída por n unidades monoméricas; (b) conformação *zig-zag* trans-planar (fase α) e (c) Conformação *all-trans* (fase β).



Fonte: o Autor (2022).

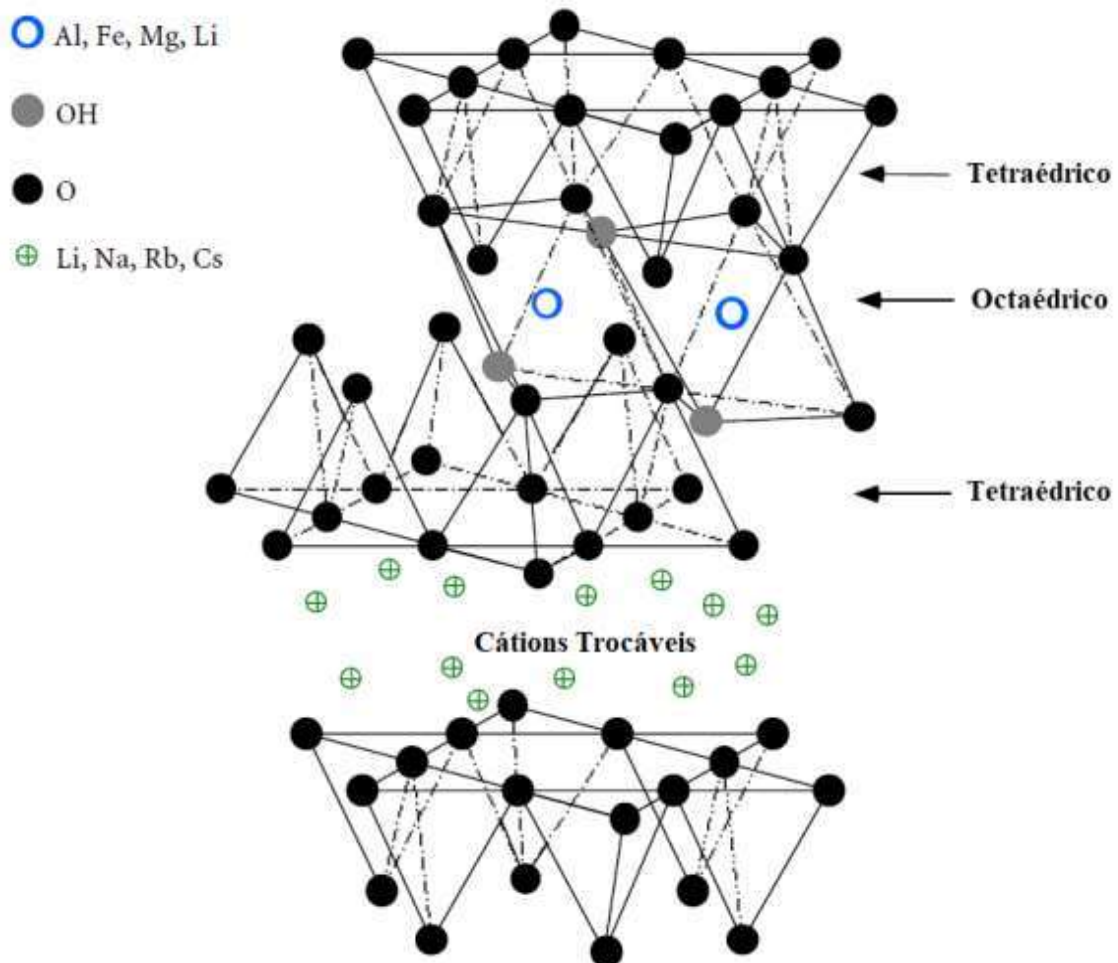
A fase β é a mais explorada e desejada em termos de propriedades piezoelétricas, as quais decorrem da forma *all-trans* de sua cadeia (Figura 2.c) que traz um maior grau de orientação para os dipolos presentes na direção normal ao eixo da cadeia principal (54, 55). Na matriz de PVDF pura a fase β pode ser induzida em maiores frações partindo-se do PVDF em solução e proporcionando que o processo de evaporação do solvente ocorra abaixo dos 70°C (56) ou também pelo alongamento, a partir do PVDF em sua fase α , a 80°C utilizando uma razão de alongamento entre 3 e 5 (56, 57).

3.3 MONTMORILONITA: CLOISITA 15A

As argilas são materiais naturais muito abundantes e que apresentam alta resistência mecânica e química. Além disso, possuem uma estrutura em camadas, a qual pode ser esfoliada para produzir uma área de superfície apreciável, podendo ser usada para a adsorção de moléculas (58, 59). Embora o conhecimento a respeito do uso de argilas seja datado desde a pré-história a tecnologia voltada para nanoargilas apresenta-se como um desenvolvimento relativamente recente (60).

A matéria-prima essencial da nanoargila é a montmorilonita (MMT) a qual apresenta uma estrutura composta por duas folhas tetraédricas, de silício rodeado por átomos de oxigênio, e uma octaédrica, com átomos de oxigênio compartilhados (61). A estrutura básica da MMT é mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Representação da estrutura cristalina da Montmorilonita.



Fonte: Adaptada de (62).

Sabe-se que a utilização de agentes modificadores nas argilas tipo montmorilonita proporciona melhorias na interação interfacial quando dispersas em matrizes poliméricas. Essa modificação acontece principalmente a partir da troca com os átomos substituíveis presentes entre as camadas tetraédricas (61, 62). A Cloisita 15 Å é uma MMT que foi modificada com um sal de amônio quaternário.

Nos últimos anos, nanocompósitos baseados em cargas de silicato em camadas dispersos em matriz polimérica, especialmente aqueles à base de montmorilonita orgânica modificada, têm recebido grande atenção tanto na pesquisa fundamental como na indústria, pois frequentemente apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira (63, 64). Para se obter nanocompósitos com desempenho adequado, no processamento as camadas das partículas de argila devem ser suficientemente dispersas e esfoliadas (delaminado em placas de argila individuais e uniformemente dispersas na matriz polimérica), intercaladas (camadas de argila expandida com espaçamento entre camadas aumentado, mas dispersas de maneira não uniforme) ou uma mistura de ambas morfologias esfoliadas e intercaladas (híbridas) (65).

A dimensão em nanoescala, a razão de aspecto elevada e o caráter hidrofílico das argilas MMT fazem sua dispersão durante o processamento em polímeros hidrofóbicos não polares, como poliolefinas, bastante difícil. Para resolver esse problema, a química de superfície do MMT é normalmente modificada através de reações de troca iônica com surfactantes catiônicos (por ex. sais de amônio quaternários), a fim de obter uma argila MMT mais organofílica. As argilas modificadas experimentam interações intercamadas reduzidas como manifestado pelas galerias expandidas que permitem a difusão de resinas de polímero entre as camadas dando origem a uma maior separação e, em última instância, à delaminação das plaquetas de argila (65, 66).

3.4 CARBONO E SUAS VÁRIAS FORMAS

A palavra carbono vem do latim “*carbo*” que para os romanos significava carvão ou brasa. Porém, o carbono é muito mais do que apenas carvão, dele derivam fibras de alta resistência, um dos melhores e mais comuns lubrificantes sólidos (grafite) e o material mais duro (diamante). Esses diversos materiais e outros mais, com propriedades tão distintas, têm em comum o mesmo elemento constituinte, o

Carbono. Este elemento é encontrado em abundância no universo, sendo o quarto elemento mais abundante no sistema solar, depois do hidrogênio, hélio e oxigênio (67).

O carbono é um elemento que além de poder ser encontrado no estado amorfo, também apresenta diferentes formas polimórficas como o diamante, a grafita, nanotubos e o grafeno. Entre as diferentes formas do carbono o grafeno e os nanotubos têm atraído um interesse muito grande na área de pesquisa devido a suas dimensões nanométricas, suas propriedades mecânicas e condutoras (68-70). Na Tabela 3 são apresentados alguns dados a respeito desses materiais.

Tabela 3 – Propriedades de cargas condutoras baseadas em carbono.

Material	Densidade (g/cm ³)	Condutividade Térmica (cal/s cm °C)	Condutividade Elétrica (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Módulo Elástico	Ref.
Grafite	2,250 - 2,307	5,0 E -1	1,4-2 E +3	-	(71, 72)
NTCMC	1,750	-	1 E +4	450 GPa	(72-74)
Grafeno	-	-	-	1,01 TPa	(72)

Fonte: o Autor (2022).

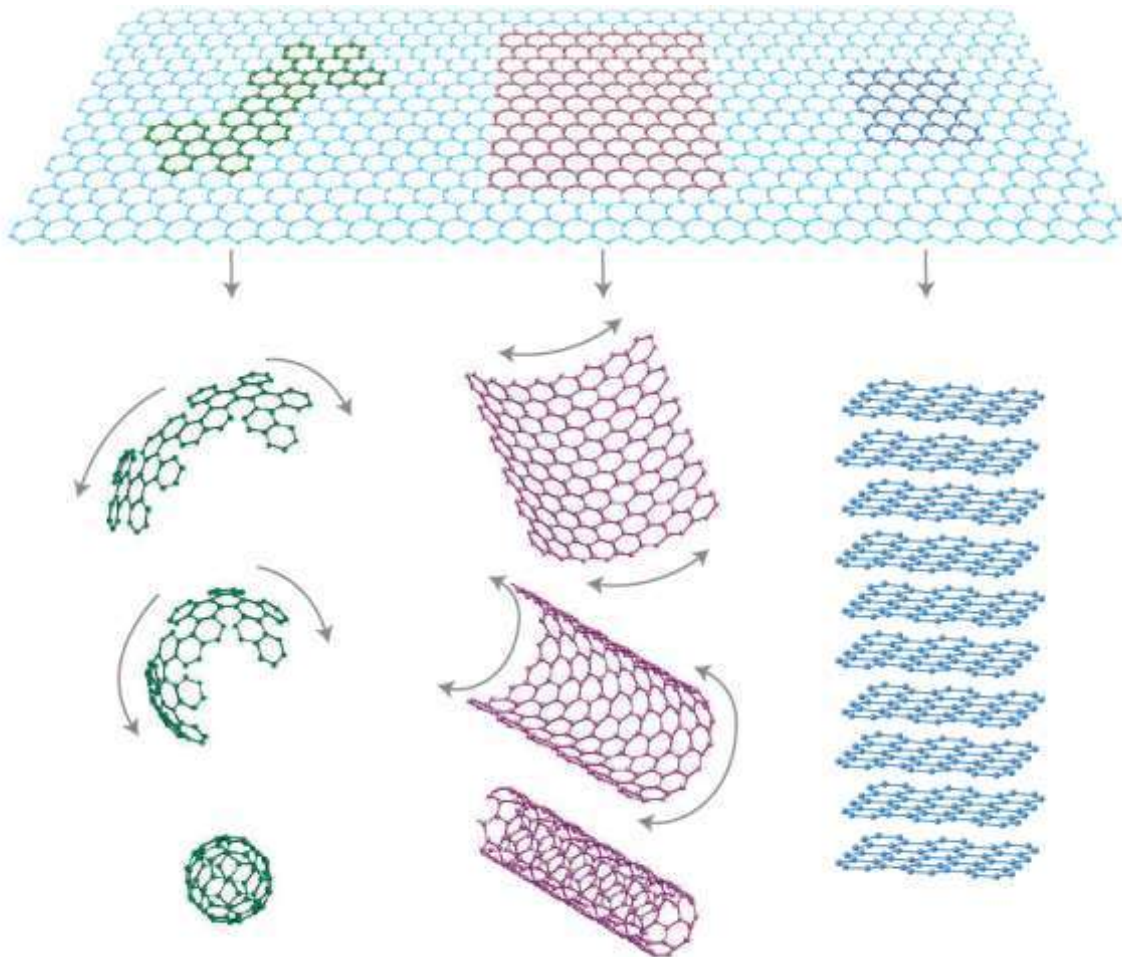
3.4.1 Grafeno e o Grafite

O grafeno é um material composto por uma camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 . Estes átomos encontram-se ligados formando uma rede bidimensional hexagonal ou também chamada de "*honeycomb lattice*" (rede favo de mel). Esta estrutura pode ser dita como a unidade básica para a construção das demais formas de carbono como mostra a Figura 4 (68, 69, 75).

Um único plano de átomos é dito um cristal 2D já um conjunto de 100 camadas, um filme fino de um material 3D. Sob esta perspectiva, surge o questionamento de qual seria o número de camadas necessárias para que uma estrutura constituída de planos de grafeno seja considerada 3D (75). No trabalho de Partoens e Peeters (76) foi demonstrado que a estrutura eletrônica evolui rapidamente com o número de camadas, sendo que a partir de 11 o comportamento passa a ser da grafita, ou seja, até um limite de 10 camadas ainda pode-se considerar que o material se apresenta com o comportamento de grafeno. Entre 6 e 10 camadas de grafeno chama-se de grafeno de poucas camadas, e de ~20-30 camadas é referido

como grafeno multicamadas ou então como grafita nanocristalina. A grafita pode ser visualizada como diversas camadas de grafeno empilhadas e ligadas umas às outras por meio de ligações do tipo Van Der Waals (68, 77).

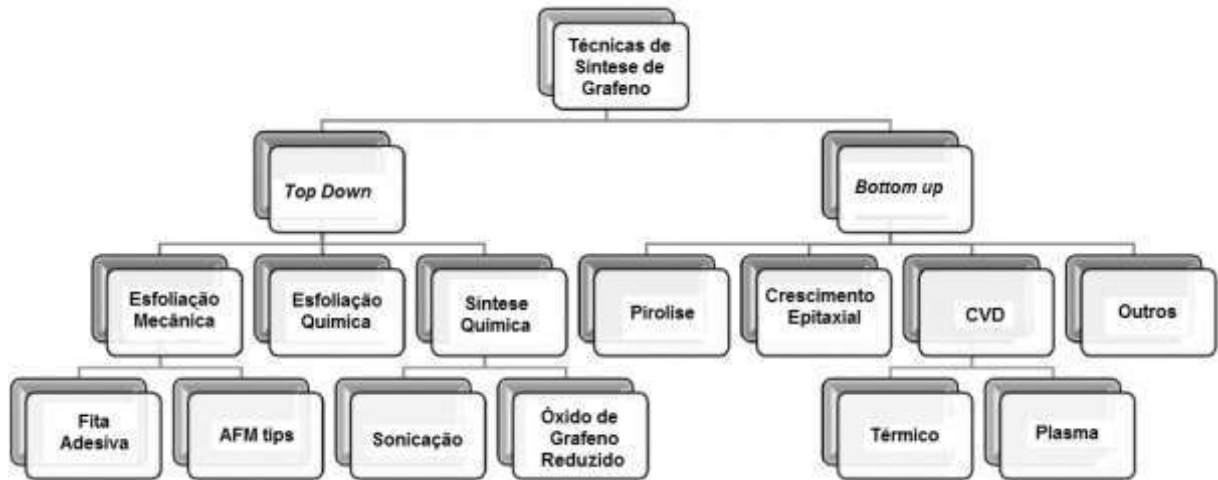
Figura 4 – Mãe de todas as formas gráficas: o grafeno é um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensões.



Fonte: (75).

O grafite, também chamado de grafita, é um material que tem sido estudado por sua combinação incomum de propriedades que ocorrem pelo alto grau de anisotropia de sua estrutura cristalina hexagonal. As nanopartículas de grafite e nano-folhas de grafite, ou o grafeno são materiais que podem ser obtidos partindo-se do grafite (70). A produção desses materiais nanométricos tem sido estudada via processos mecânicos e químicos. Na Figura 5 é mostrado um esquema de alguns tipos diferentes de técnicas de produção (68).

Figura 5 – Técnicas de produção de Grafeno ou nanopartículas de grafite.

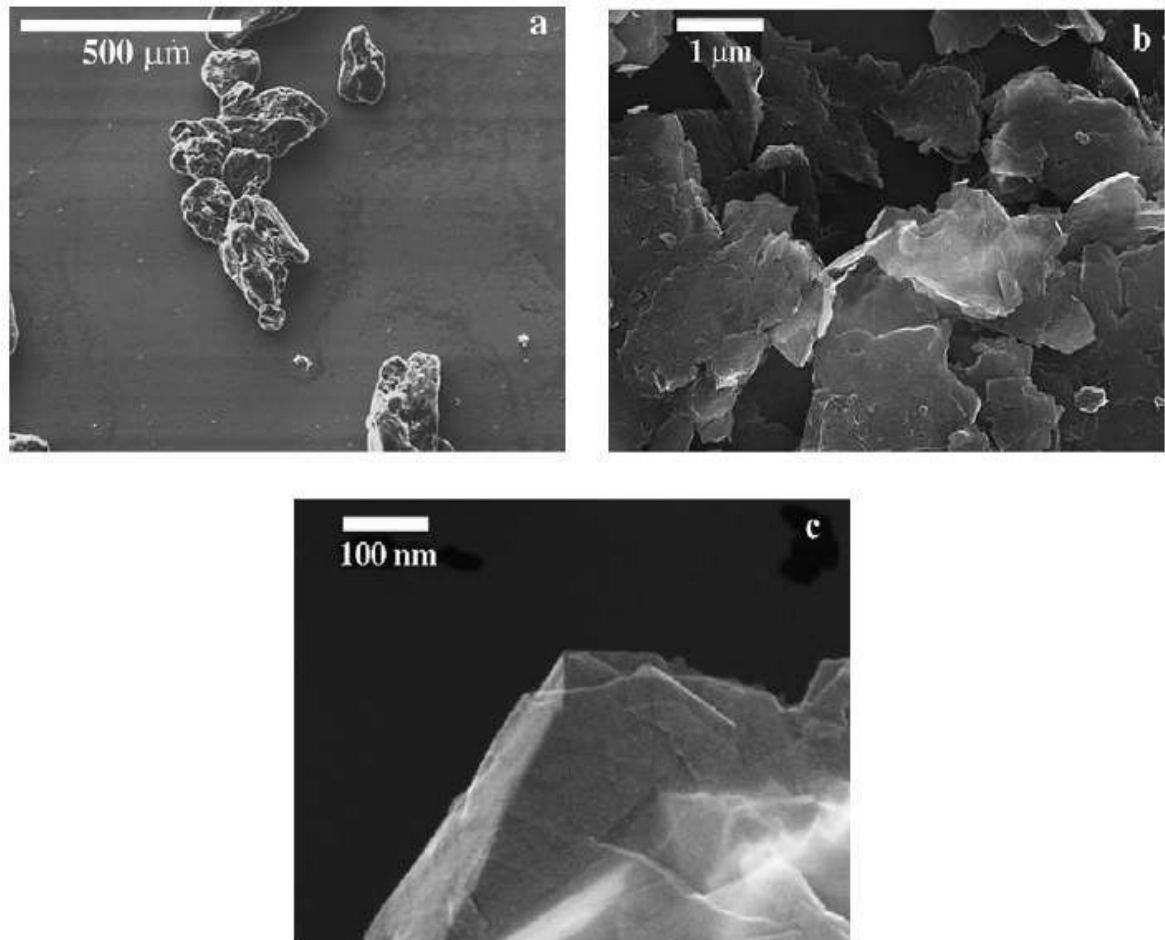


Fonte: Adaptada de (68).

A possibilidade de preparar tanto o grafeno quanto as nanopartículas de grafite por métodos mecânicos vem sendo muito estudada pela facilidade em relação aos processos químicos (78). A utilização de processos de moagem gera deformação plástica intensa no grafite causando diferentes tipos de defeitos e induzindo uma transformação estrutural. No processo de refino das partículas a evolução microestrutural do grafite durante a moagem é influenciada principalmente pelo tipo de esforço aplicado, que pode ser tanto de choque quanto de cisalhamento, sendo que o cisalhamento se demonstra mais eficiente em preservar a estrutura de camadas. Além disso exerce influência nesse processo a atmosfera utilizada e a presença de um meio líquido e agentes defloculantes. Quando a grafita é processada em moinhos planetários, onde o componente de cisalhamento da tensão aplicada é dominante, partículas altamente anisotrópicas com uma estrutura relativamente bem preservada são obtidas, enquanto que o carbono amorfo ou nanoporoso geralmente resulta da moagem com impactos do tipo choque (70, 79).

No trabalho de Antisari e colaboradores (70) foi estudada uma metodologia de moagem baseada em cisalhamento puro para o refino de partículas de grafite. Na Figura 6 é mostrada a evolução da estrutura após 20 horas de moagem, sendo possível notar que há redução de dimensão dos agregados de grafite, preservando-se a estrutura de folhas (Figuras 6.b e 6.c).

Figura 6 – Evolução da estrutura do grafite com a moagem de cisalhamento: (a) grafite; (b) e (c) grafite após 20 horas de moagem.

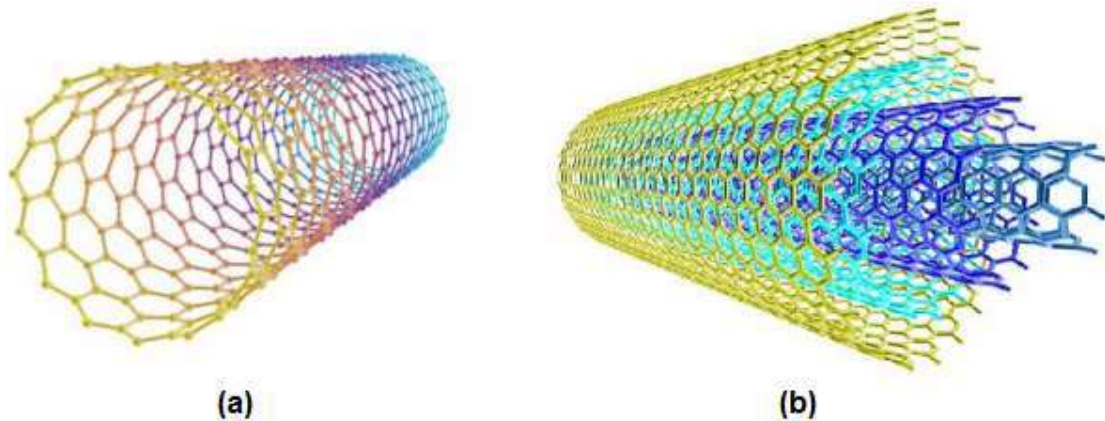


Fonte: Adaptada de (70).

3.4.2 Nanotubos de Carbono (NTC)

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 pelos pesquisadores japoneses Iijima e Ichihashi (80), estes materiais têm sido foco de estudo devido a sua estrutura tubular, propriedades mecânicas, propriedades elétricas e suas dimensões nanométricas. Esses materiais podem ser diferenciados em duas classes, (1) os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (NTCMC, Figura 7.b), os quais foram relatados em 1991 e os (2) nanotubos de carbono de camada única (NTCCU, Figura 7.a) que foram registrados pela primeira vez em 1993 pelo mesmo grupo de pesquisadores (81). Conforme o próprio nome sugere a diferença entre essas formas está no número de camadas que constituem as paredes dos nanotubos, onde os NTCCU apresentam uma única camada na sua parede, enquanto os NTCMC apresentam diversas camadas tubulares concêntricas (82, 83).

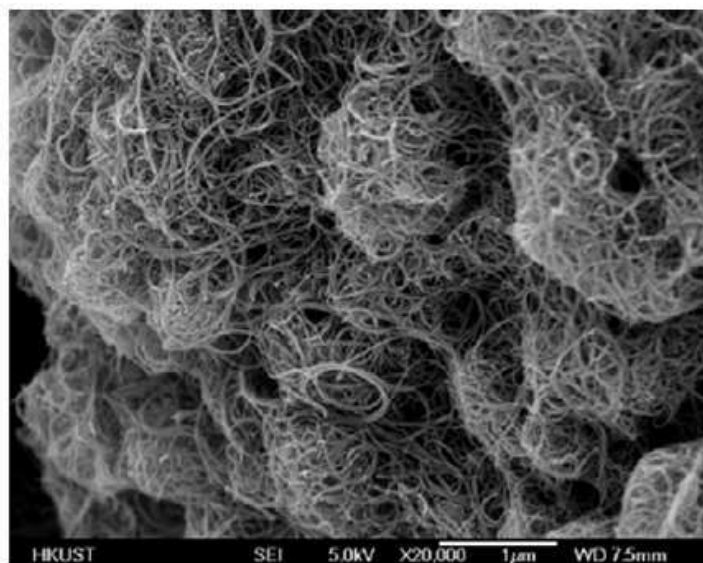
Figura 7 – Nanotubos de carbono: (a) NTCCU; (b) NTCMC.



Fonte: Adaptada de (84).

Mesmo após décadas de estudo, atingir o potencial total de uso dos nanotubos de carbono quando associados em compósitos, enfrenta dificuldades relacionadas à dispersão durante o processamento e também devido as interações interfaciais entre os NTC e a matriz polimérica (85, 86). A natureza do problema de dispersão para os NTC é bastante diferente de outros tipos de cargas convencionais, como partículas esféricas e fibras de carbono, pois neste caso o material apresenta diâmetro em escala nanométrica com alta razão de aspecto (>1000) e, portanto, área superficial extremamente grande. Além disso, os NTC comercializados são fornecidos na forma de pó, apresentando alto grau de emaranhamento (Figura 8), resultando em dificuldades de dispersão (21).

Figura 8 – Emaranhado de NTCMC.



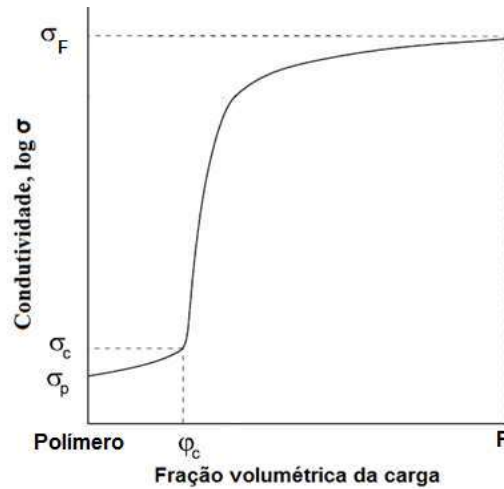
Fonte: Adaptada de (21).

3.5 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM CARGAS DISPERSAS

As cargas, ou também chamadas de enchimentos, são materiais que podem ser usados com finalidades diversas em associação com matrizes poliméricas, por exemplo, aumentando o volume do material polimérico, com a principal finalidade de redução dos custos, ou então podem atribuir propriedades específicas aos compósitos formados (87). Os compósitos de matriz polimérica contendo cargas dispersas são muito utilizados na indústria: automotiva, processamento/armazenamento de alimentos, eletrodomésticos, militar, indústria estrutural e aeroespacial, etc. (88). Por exemplo, os compósitos de matriz polimérica contendo cargas carbônicas (grafite, grafeno e nanotubos) ou partículas metálicas dispersas, são uma alternativa atrativa quando se deseja obter menores densidades, comparados aos metais, e também propriedades mecânicas (89, 89), condução térmica (90), elétrica (71) maiores se comparados a matrizes poliméricas isoladas. Entretanto os métodos de processamento aplicados são típicos da matriz e exercem grande influência no efeito das cargas sobre as propriedades finais do compósito (88).

Quando se fala das propriedades de materiais compósitos, sabe-se que estas estão relacionadas às dos componentes isolados, bem como suas frações volumétricas (32). Na Figura 9 é demonstrado o comportamento típico da condutividade elétrica, considerando uma matriz polimérica isolante e uma carga condutora dispersa. Quando a concentração do material disperso atinge o valor de Φ_{c1} , chamado de limiar de percolação, uma rede interconectada é formada no interior da matriz polimérica e assim o compósito têm sua condutividade elétrica aumentada, caso a carga dispersa seja condutora. Esta rede é formada pelos pontos de contato entre as partículas dispersas no interior da matriz polimérica. Com o aumento de concentração da fase dispersa acima de Φ_c , o valor da condutividade elétrica (σ) aumenta várias ordens de grandeza mesmo para pequenos incrementos da fração volumétrica da carga dispersa. Este comportamento ocorre até se atingir o limite F, acima do qual a condutividade elétrica não é muito sensível à fração volumétrica da fase dispersa, sendo atingida uma certa estabilidade do valor de condutividade elétrica (90).

Figura 9 – Comportamento de dependência da Condutividade elétrica em relação à Fração volumétrica de fase dispersa.



Fonte: o Autor (2022).

O valor de φ_c depende das características dos materiais que estão sendo empregados como matriz e carga. Além disso, também exerce influência o modo de processamento do compósito, os tratamentos que a carga recebeu (funcionalizações) e a dispersão obtida com o processamento realizado. Na Tabela 4 são mostrados alguns valores de φ_c para diferentes matrizes contendo nanotubos de carbono multicamadas (NTCMC). Nesta tabela está demonstrado como a razão de aspecto bem como os métodos de processamento podem exercer influência significativa nas propriedades de condutividade elétrica do compósito (18).

Tabela 4 – Valores de φ_c e condutividade elétrica (σ) para NTCMC em diferentes matrizes.

Matriz	Tratamento	l/d	φ_c (%m)	σ_{max} (S/m)	Processamento	Referência
PEBD	HCl/HNO ₃	<1000	2	3E+0 a 10%	Moagem de Alta energia	(91)
PEBD	-	100	15	5E-6 a 30%	Sonicação de Fundido	(92)
PEAD	Purificado	-	4	5 E-1 a 6%	Sonicação, Spray drier, extrusão	(93)
PP	-	-	0,44	2E+0 a 9%	Extrusão	(94)
PP	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ , filtrated	1000	1,5	2E-1 a 5%	Extrusão	(95)

Fonte: Adaptada de (18).

Além do comportamento da condutividade elétrica, a presença de cargas na matriz polimérica pode exercer influência nas propriedades mecânicas, reológicas, térmicas, morfológicas e afetam também a cristalização, no caso de matrizes com algum grau de cristalinidade. De uma forma geral, o que se observa é que, no caso da condutividade térmica, existe um aumento, devido a adição de cargas condutoras (96, 97, 98). Para as propriedades mecânicas o mais comum é um aumento no módulo elástico, tornando o compósito mais rígido que a matriz isolada, bem observa-se uma redução na capacidade de deformação plástica, ou seja, o material compósito acaba se tornando menos dúctil que a matriz isolada (89, 99). No que diz respeito a resistência termo-oxidativa, foi comprovado que a presença de *flakes* de Al confere maior resistência ao compósito por funcionar como uma barreira contra a difusão de oxigênio (100). Sob o ponto de vista de propriedades reológicas o que normalmente se observa é um aumento na viscosidade (η^*) e nos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') (92). Por fim, a cristalinidade bem como a temperatura de cristalização são, normalmente, aumentadas, possivelmente pela presença das partículas atuarem como núcleos para a cristalização heterogênea (101).

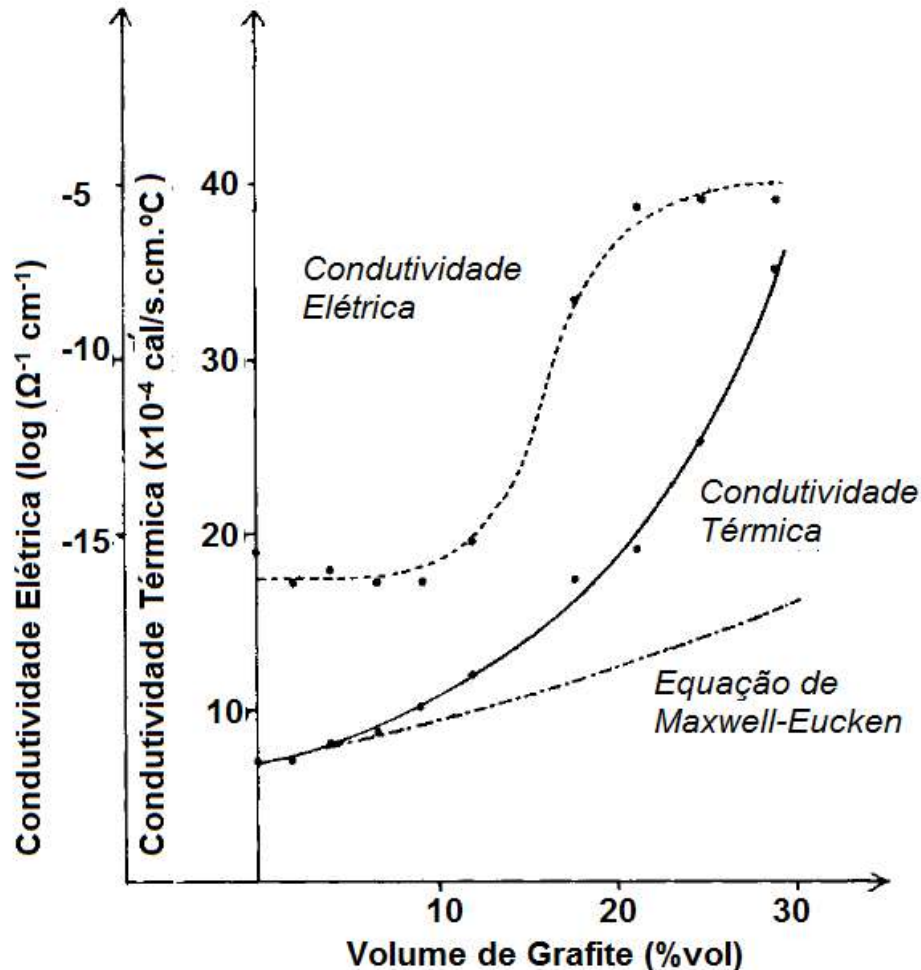
3.5.1 Compósitos com partículas carbônicas

Os compósitos com matrizes poliméricas que utilizam cargas carbônicas, comumente aplicam como cargas de baixo custo o grafite e o negro de fumo, por outro lado, como cargas mais nobres podem-se citar os nanotubos de carbono (NTC) e o grafeno. Classificamos como sendo cargas nobres devido ao seu valor agregado e também pela área superficial muito maior, se comparado ao grafite ou mesmo a algumas cargas metálicas particuladas, o que pode conferir aos compósitos propriedades elevadas com frações volumétricas muito menores. Por exemplo, comparando os trabalhos de Nurazreena et. al. (102) e Wu et. al. (103) onde a percolação elétrica para os compósitos contendo partículas de Al foi atingida em uma concentração de 30 % (vol./vol) e para o compósito contendo nanotubos o valor foi de 4 % (m/m), neste exemplo, um dos fatores determinantes na diferença de concentração utilizada é associado a área de superfície das cargas utilizadas.

No trabalho de Agari (71), a presença de grafite em uma matriz não condutora, de PE ($M_w=5000$), produziu um aumento das condutividades elétrica e térmica, sendo que a condutividade térmica apresenta um aumento gradual a medida que a

concentração de grafite aumenta, seguindo um padrão parabólico conforme mostrado na Figura 10.

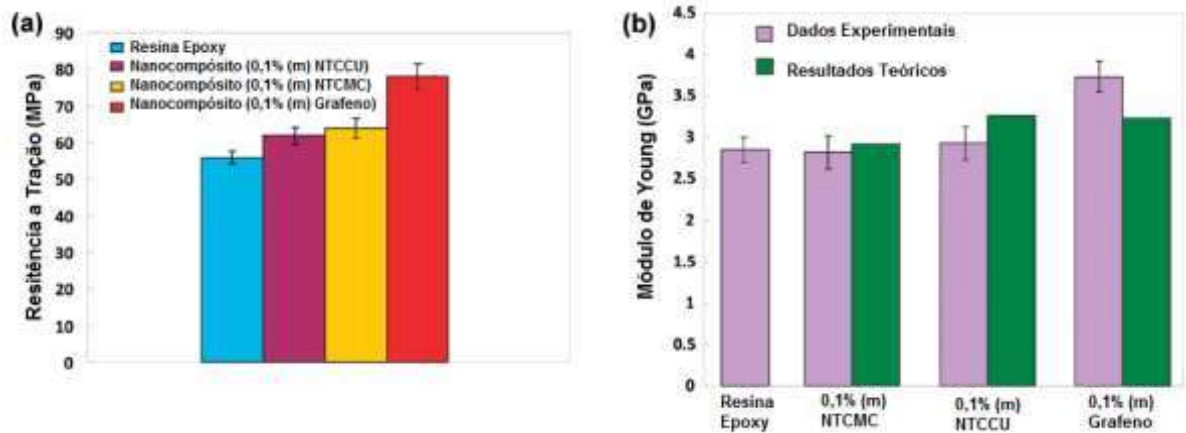
Figura 10 – Condutividades em compósitos de PE com grafite.



Fonte: Adaptada de (71).

A presença de cargas derivadas do carbono também causa efeitos sobre as propriedades mecânicas no compósito, normalmente o que se observa é o efeito convencional de reforço onde o módulo elástico (E) do compósito aumenta, em relação a matriz isolada, enquanto a ductilidade diminui. A exemplo do que foi dito, pode-se citar o estudo feito por Ma et. al. (21) o qual mostrou que a adição de 1,9 % (vol./vol) de grafeno pode aumentar o módulo elástico de uma matriz de PP em até 43 %, enquanto este mesmo valor reduz a deformação máxima em 99 %. O estudo feito por Rafiee et. al. (104) comparou o efeito de reforço em uma matriz epoxy (bisfenol-A) das cargas de grafeno, NTCMC e NTCCU, o resultado obtido neste estudo para as propriedades mecânicas é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Comparativo entre o efeito de reforço de diferentes cargas derivadas do carbono: (a) Limite de resistência à tração; (b) Módulo elástico modelo teórico vs dados experimentais.



Fonte: Adaptada de (104).

A Figura 11.a mostra que para o mesmo teor de nanocarga e mesmo processamento, o grafeno possui um maior aumento nas tensões limite de resistência a tração e também os valores experimentais (Figura 11.b) mostram que um maior aumento no módulo elástico. O modelo utilizado no trabalho de Rafiee et. al. (104) para o cálculo do módulo elástico do compósito contendo nanotubos é o de Halpin e Tsai (105), para compósitos reforçados com fibras descontínuas, considerando orientação aleatória que segue a Equação 1:

$$E_c = \frac{3}{8} \frac{1 + 2 \left(\frac{l_{nt}}{d_{nt}} \right) \left(\frac{E_{eq}/E_m}{(E_{eq}/E_m) + 2(l_{nt}/d_{nt})} \right)^{-1} V_{nt}}{1 - \left(\frac{E_{eq}/E_m}{(E_{eq}/E_m) + 2(l_{nt}/d_{nt})} \right)^{-1} V_{nt}} E_m + \frac{5}{8} \frac{1 + 2 \left(\frac{E_{eq}/E_m}{(E_{eq}/E_m) + 2} \right)^{-1} V_{nt}}{1 - \left(\frac{E_{eq}/E_m}{(E_{eq}/E_m) + 2} \right)^{-1} V_{nt}} E_m \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: E_c é o módulo elástico do compósito; l_{nt} é o comprimento dos nanotubos, d_{nt} é o diâmetro externo médio dos nanotubos; E_{nt} é o módulo elástico dos nanotubos, E_m é o módulo elástico da matriz; $E_{eq} = (2t/r_{nt})E_{nt}$, é o módulo equivalente do nanotubos considerando o tubo vazado como um cilindro sólido; t é a espessura da parede; r é o raio do nanotubos; V_{nt} é o volume de nanotubos.

Os cálculos feitos no trabalho de Rafiee et. al. (104) (Figura 11.b), mostram que o modelo utilizado tem uma melhor aproximação com os valores obtidos experimentalmente para os compósitos reforçados com NTCMC. Para o compósito contendo grafeno, o modelo utilizado foi adaptado considerando que as placas de

grafeno agem como fibras sólidas retangulares com largura (w), comprimento (l) e espessura (t). O modelo de Halpin e Tsai (105) foi modificado conforme mostrado nas equações 2, 3, 4 e 5:

$$E_c = \frac{3}{8} \frac{1 + \xi \eta_l V_{\text{eff, fib}}}{1 - \eta_l V_{\text{eff, fib}}} E_m + \frac{5}{8} \frac{1 + 2 \eta_w V_{\text{eff, fib}}}{1 - \eta_w V_{\text{eff, fib}}} E_m \quad (\text{Equação 2})$$

$$\eta_l = \frac{\left(\frac{E_{\text{eff, fib}}}{E_m} \right)^{-1}}{\left(\frac{E_{\text{eff, fib}}}{E_m} \right)^{-1} + \xi} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\eta_w = \frac{\left(\frac{E_{\text{eff, fib}}}{E_m} \right)^{-1}}{\left(\frac{E_{\text{eff, fib}}}{E_m} \right)^{-1} + 2} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: $V_{\text{eff, fib}}$ e $E_{\text{eff, fib}}$ são o volume efetivo de fibras e o módulo elástico efetivo das fibras; O parâmetro ξ depende da geometria e das condições de contorno, segundo Halpin e Thomas (106) para reforços retangulares:

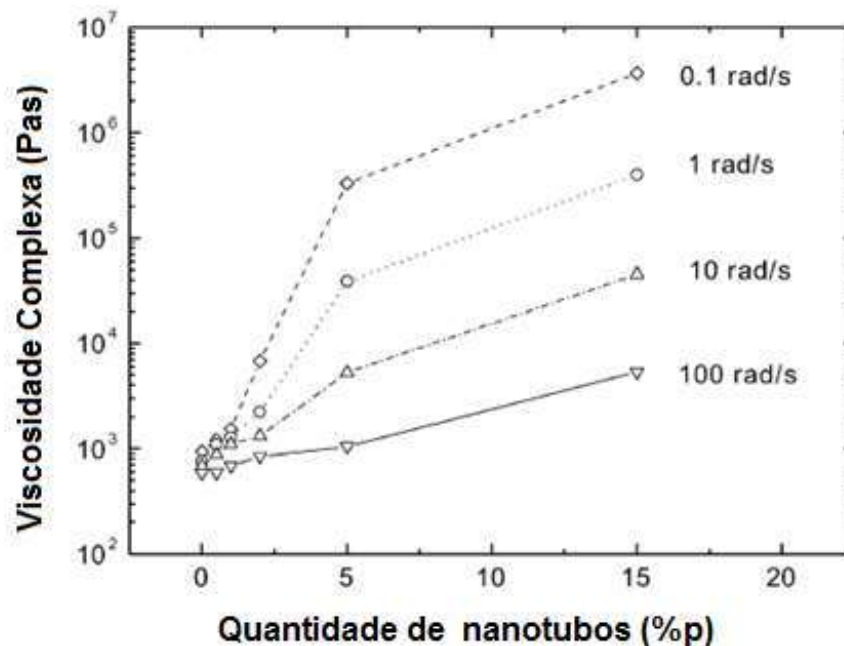
$$\xi = 2 \frac{(W+1)/2}{t} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: w , l e t são respectivamente os valores médios de largura, comprimento e espessura do reforço.

As propriedades finais dos compósitos contendo cargas são regidas pelas interações entre as partículas de modo que o grau de interação é dependente da concentração, tamanho e formato das partículas assim como da interface matriz/partícula e sua interação. Com o aumento da concentração o normal é observar também um aumento na interação entre as partículas, o que pode ser medido através da resposta reológica do compósito (107). Para uma matriz polimérica de baixa viscosidade, o comportamento típico das propriedades reológicas, em função da presença de uma carga em baixa frequência, é o aumento na viscosidade (η^*) e também nos módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') (108-111). Essas variações ocorrem à medida que o teor de carga é aumentado e as interações “Partícula-Partícula” e “Polímero-Partícula” crescem, isso torna-se mais evidente ao ser formada uma rede interconectada na concentração de percolação. Pode-se

detectar esta mudança de comportamento mediante a análise de diversas propriedades incluindo medidas de viscosidade complexa, conforme mostrado no trabalho de Pötschke; Fornes e Paul (112), onde para uma matriz de policarbonato (PC) contendo NTCMC foram feitas medidas de viscosidade em diferentes frequências para amostras contendo teores de nanotubos, variando entre 0,5-15 %. Por meio das diferentes curvas demonstradas na Figura 12 é possível notar que a percolação reológica neste material ocorreu em uma fração em torno de 2 % em peso de NTCMC, sendo isto evidenciado pelo aumento na viscosidade complexa, o qual se demonstra mais pronunciado para baixas frequências de oscilação.

Figura 12 – Dependência da Viscosidade Complexa (η^*) em relação a quantidade de NTCMC para diferentes frequências.

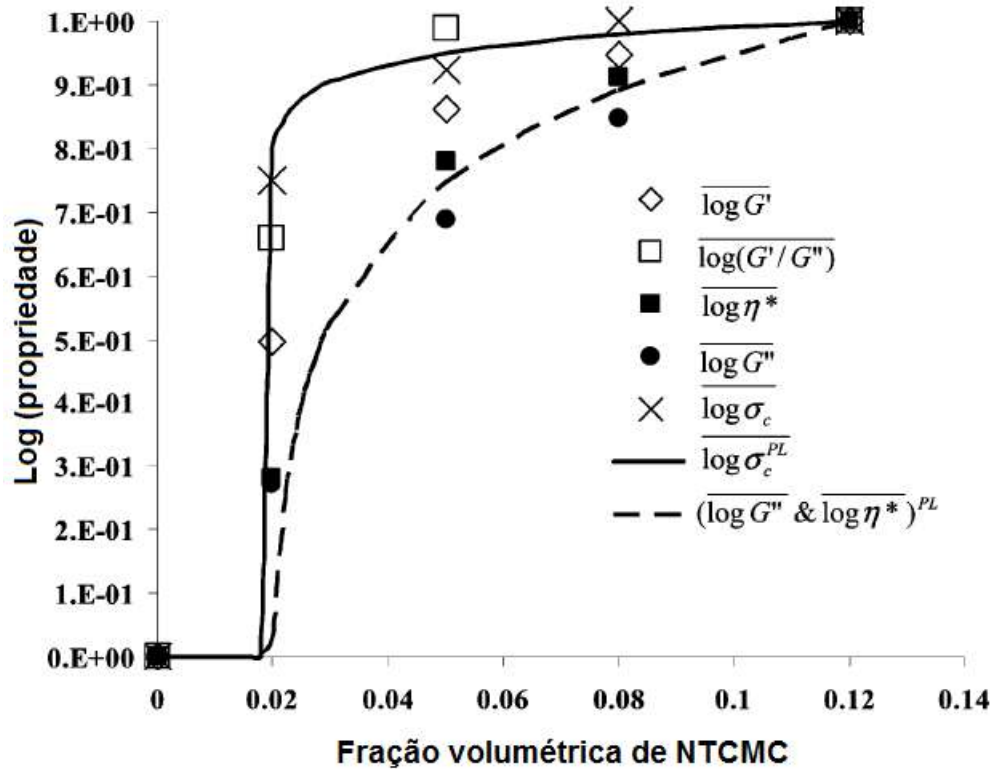


Fonte: Adaptada de (112).

O valor de concentração para a percolação reológica pode também ser identificado por meio de outras propriedades reológicas além da η^* como por meio de medidas de G' ou utilizando a relação entre G'/G'' . Essa flexibilidade traz com ela uma certa discordância entre os autores a respeito de qual valor utilizar na medida da percolação reológica. No trabalho de Kota et. al. (111) foi feita uma análise para demonstrar qual propriedade reológica seria mais sensível à percolação. Para isto o autor levantou curvas normalizadas de diferentes propriedades (Figura 13)

demonstrando que η^* e G'' são menos sensíveis quando comparados ao G' e a relação G'/G'' .

Figura 13 – Sensibilidade da percolação em relação a diferentes propriedades reológicas.



Fonte: Adaptada de (111).

Apesar do enorme potencial de aplicação dos compósitos contendo cargas nanométricas, um dos maiores desafios é conseguir bons graus de dispersão através das matrizes poliméricas. Modelos teóricos mostram a possível existência de excelentes propriedades para os nanocompósitos, por exemplo os estudos que associam NTCMC e argila montmorilonita (MMT) em matriz de PVDF realizados por Bauhofer e Kovacs (18) ou no estudo de Berhan e Sastry (113). No entanto, os resultados experimentais demonstram valores bastante diferentes (20). Na maioria dos casos, essas enormes diferenças são atribuídas à fraca dispersão das nanopartículas devido à sua alta área de superfície (86) e sua tendência a formar aglomerados (21). Para partículas como os nanotubos, os fatores relacionados a dispersão podem ser agravados, pois os NTCMC são longos, retorcidos, tendem a se emaranhar (22) e também há possibilidade da existência de forças de Van Der Waals entre os mesmos (85), o que dificulta ainda mais a dispersão destas partículas. Todos estes são fatores que devem ser vencidos para uma boa dispersão, pois a falta de

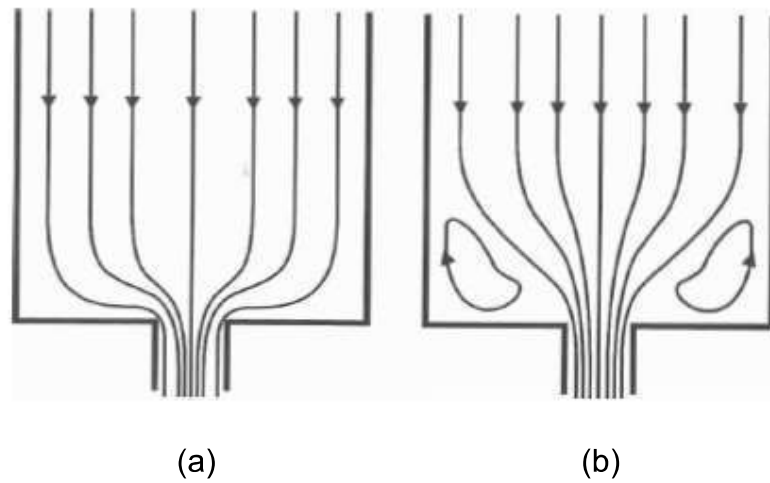
bons níveis de dispersão contribui para reduzir tanto as propriedades elétricas (114) quanto mecânicas (115, 116) nos compósitos contendo NTC.

A incorporação de partículas nanométricas em matrizes poliméricas enfrenta a dificuldade de dispersá-las uniformemente, devido à quantidade excepcionalmente grande de área de superfície apresentada. Assim, muitas estratégias têm sido desenvolvidas para melhorar o grau de dispersão de nanocargas, como os nanotubos, em matrizes poliméricas. Métodos como a funcionalização química (23), uso de ondas ultrassônicas (4), fluxos cisalhantes e elongacionais (24), moagem, polimerização *in-situ* (117), método de coagulação (118), etc. Entre os diferentes métodos de dispersão utilizados o processo de extrusão ainda é a técnica mais comumente aplicada para se incorporar e dispersar cargas em uma matriz polimérica, sendo as extrusoras dupla rosca mais eficientes para a dispersão, por promoverem um maior cisalhamento e associar no processo o fluxo elongacional o qual é mais eficiente para prover a dispersão se comparado ao fluxo com cisalhamento puro (119-122).

3.6 FLUXO ELONGACIONAL

O fluxo elongacional ou extencional é um tipo de fluxo de pressão no qual, na presença de uma seção convergente ou divergente, o material transportado sofre um aumento ou redução de velocidade na direção do fluxo gerando gradientes elongacionais (123). Considerando um fluido sujeito a um fluxo, onde uma variação na geometria do canal promove uma forte deformação elongacional, acompanhada por um aumento na velocidade de fluxo do fundido, como pode ser visto na Figura 14, isto tem um forte efeito sob as linhas de fluxo resultando numa aceleração na direção do fluxo. Neste tipo de fluxo uma molécula pequena como a da água sofrerá aceleração ao passar pelo capilar, por outro lado, para uma macromolécula, enquanto a porção inicial da molécula sofrerá uma aceleração ao entrar no capilar a sua “cauda” estará a uma velocidade menor resultando em uma “elongação” ou estiramento da macromolécula (124). O fluxo elongacional apresenta algumas vantagens em relação ao fluxo em cisalhamento, entre elas pode-se citar: (1) gera melhor mistura dispersiva e distributiva; (2) pode ser economicamente viável utilizando seções convergentes e divergentes; (3) é significativamente mais eficiente energeticamente; (4) não é limitado pela razão de viscosidade (125).

Figura 14 – Linhas de Fluxo em uma mudança de seção: (a) Fluido newtoniano; (b) Polímero.



Fonte: (124).

Como mostra a Figura 14.b, na entrada de um capilar é possível surgirem vórtices, os quais são responsáveis por uma perda de carga na região da entrada do capilar, essa perda pode estar associada à elasticidade do material e aos gradientes de deformação elongacional. Para um polímero esta perda de carga pode ser expressa por (124):

$$\Delta P = \Delta P_{Capilar} + \Delta P_{Entrada} \quad (\text{Equação 6})$$

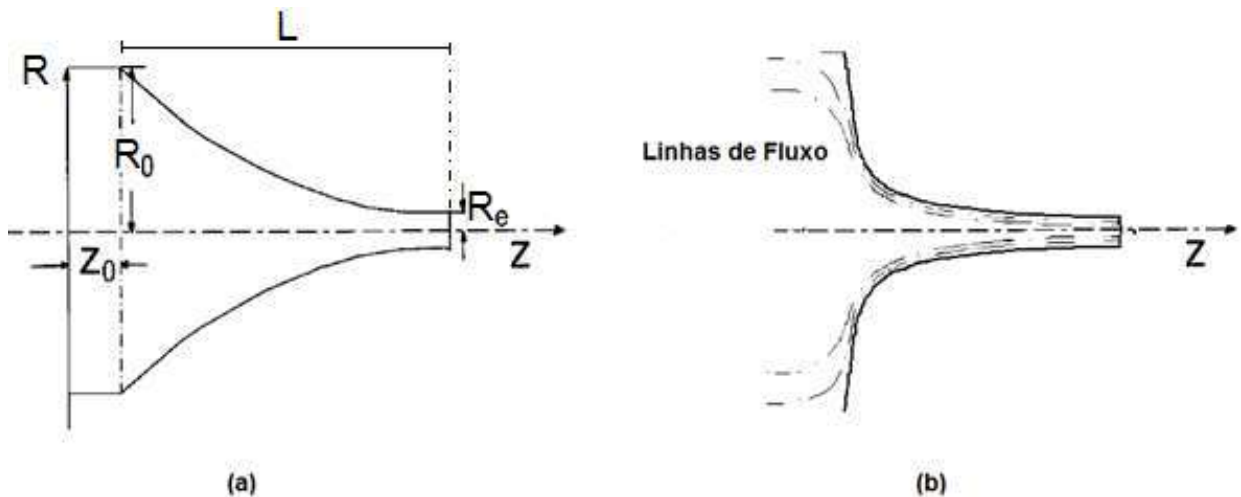
Polímeros com ramificações longas como o Polietileno de baixa densidade (PEBD) formam vórtices, enquanto polímeros lineares como o PEAD não apresentam este fenômeno, além deste, polímeros como o PP e o PVC também não demonstram a formação de vórtices em capilares (124).

Quando um material polimérico é submetido a um fluxo elongacional o mesmo está sujeito a uma resistência que se opõe ao fluxo, esta é denominada de viscosidade elongacional ($\eta(\epsilon)$). Tal viscosidade, para fluídos viscoelásticos, tende a ser muito maior que a viscosidade em cisalhamento ($\eta(\gamma)$) o que por sua vez causa maiores tensões hidrodinâmicas, favorecendo a dispersão de aglomerados. Segundo a razão de Trouton, para fluídos newtonianos (126):

$$\frac{\eta(\epsilon)}{\eta(\gamma)} = 3 \quad (\text{Equação 7})$$

Collier; Romanoschi e Petrovan (127) desenvolveram um tipo de matriz semi-hiperbólica a qual é capaz de gerar um campo de deformação elongacional uniforme. A taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$) neste tipo de matriz é constante, sendo que isto é possível devido a aceleração gradual e uniforme obtida durante o escoamento em função da redução contínua da área de seção transversal do canal. Um esquema representativo da geometria deste tipo de canal é mostrada na Figura 15.a (128, 129).

Figura 15 – Canal Semi-Hiperbólico.



Fonte: Adaptada de (127).

O canal semi-hiperbólico é uma opção para facilitar a determinação da viscosidade elongacional ($\eta(\epsilon)$) de polímeros, pois as tensões de cisalhamento geradas entre o fluido e as paredes do canal são muito pequenas e acabam por influenciar muito pouco nos cálculos. Isto ocorre devido a interface polímero/matriz fazer parte das linhas de fluxo naturais desenvolvidas durante este fluxo elongacional uniaxial, conforme demonstrado esquematicamente pelas linhas de fluxo apresentadas na Figura 15.b (127). Nesta situação a viscosidade elongacional ($\eta(\epsilon)$) será dependente apenas da taxa de deformação elongacional ($\dot{\epsilon}$), uma vez que os componentes do tensor tensão nos eixos r e z também são constantes e dependentes de $\dot{\epsilon}$ (128, 130):

$$\eta(\varepsilon) = \frac{\tau_{z,z} - \tau_{r,r}}{\dot{\varepsilon}} \quad (\text{Equação 8})$$

Para um canal cilíndrico a vazão volumétrica será dependente do raio do canal e da velocidade axial (v_z), uma vez que as velocidades em x e y serão constante e iguais para um mesmo plano, dessa forma a vazão (Q) pode ser obtida por (128):

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z \cdot r \cdot dz = \pi v_z R^2 \quad (\text{Equação 9})$$

A taxa de deformação alongacional ($\dot{\varepsilon}$) pode ser determinada pela Equação 10:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{Q}{\pi R_0^2 L} (e^{\varepsilon_H} - 1) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde ε_H refere-se à deformação verdadeira conhecida como logarítmica ou *Hencky strain*, que é a taxa de mudança de tamanho ou forma de um corpo em relação ao seu tamanho ou forma inicial. Para um fluxo alongacional essa deformação pode ser dada por:

$$\varepsilon_H = \ln \left(\frac{R_0^2}{R_e^2} \right) \quad (\text{Equação 11})$$

Em que R_0 e R_e são respectivamente os raios da entrada e da saída do canal semi-hiperbólico, como demonstrado na Figura 15. As suposições feitas por Collier; Romanoschi e Petrovan, para o desenvolvimento do equacionamento desta geometria semi-hiperbólica são de que (127):

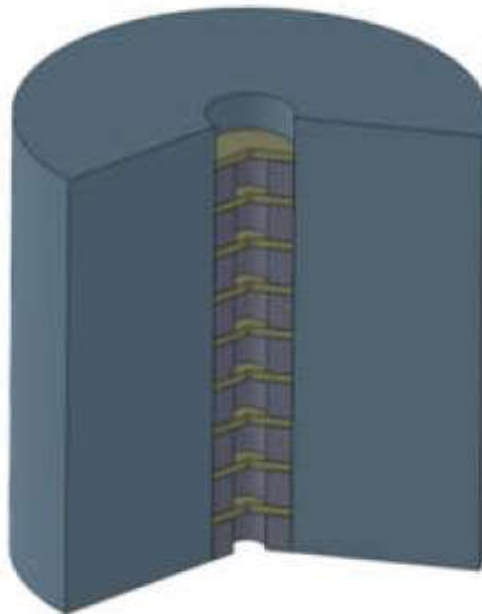
- O fluido é incompressível;
- O sistema é isotérmico;
- O fluxo é constante;
- As tensões atuantes no fluido dependem unicamente da taxa de deformação; o fluido pode ser descrito por uma equação constitutiva generalizada.

3.6.1 Fluxo elongacional no processamento

Embora o fluxo elongacional tenha seus efeitos conhecidos e seja relativamente comum na indústria de polímeros, o estudo dos seus efeitos nas propriedades destes materiais não é tão trivial. Esse tipo de fluxo ocorre em muitos métodos de processamento de termoplásticos, como extrusão, sopro de filme, fiação de fibra e também em misturadores, que utilizam como princípio o fluxo elongacional, por exemplo, na homogeneização de produtos de reator, produção de blendas e também para incorporação de plastificantes (1). Vários estudos têm se dedicado a avaliar os efeitos do aumento da dispersão proporcionado pelo fluxo elongacional quando aplicado ao processamento de nanocompósitos através da construção de dispositivos em escala laboratorial (28, 125, 131).

No trabalho de Covas; Novais e Paiva (131) foi estudado um compósito de nanofibras de carbono (NFC), com diâmetros entre 60 e 150 nm e comprimentos de até 100 μm , em matriz de PP e PP grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM). O qual foi processado utilizando um dispositivo de fluxo elongacional composto por anéis (esquema mostrado na Figura 16) em comparação ao processamento em uma extrusora dupla rosca.

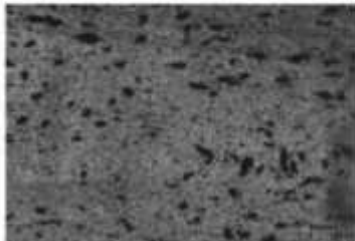
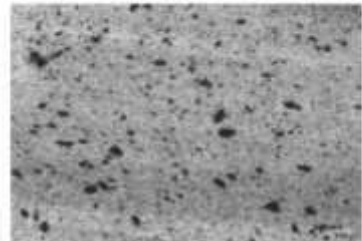
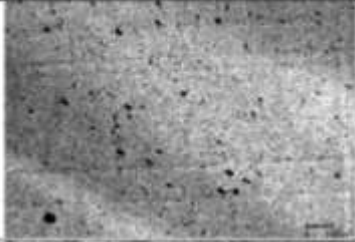
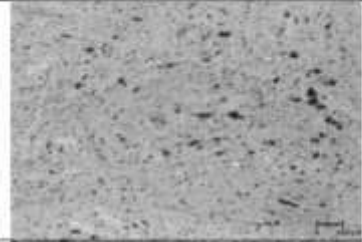
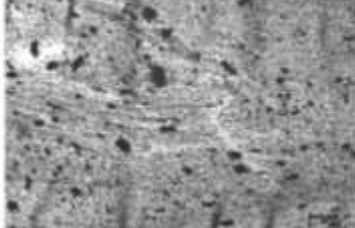
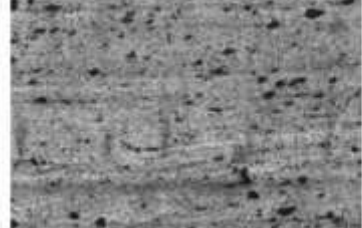
Figura 16 – Dispositivo de fluxo elongacional com anéis.



Fonte: Adaptada de (131).

Como mostra a Figura 16, o dispositivo utilizado por Covas; Novais e Paiva (131) conta com uma série de 12 anéis com mesmo diâmetro externo e diâmetros internos variando, mantendo uma sequência de fluxo convergente/divergente em uma razão de compressão de 8:1. Este dispositivo foi acoplado a um reômetro capilar para processamento. Na Figura 17 são mostradas imagens de microscopia ótica obtidas neste trabalho.

Figura 17 – Microscopia ótica de compósitos de PP/NFC.

Método de Processamento	Amostra	Imagem de MO Tipica	Amostra	
Dupla Rosca	PP + 5% NFC		PP + PP-g-A-M + 5% NFCF (4,25% NFC)	
Anéis				
Dupla rosca + Anéis				

Fonte: Adaptada de (131).

Segundo Covas; Novais e Paiva (131), seus resultados apontam para uma melhoria na dispersão, utilizando o sistema de processamento via fluxo elongacional (dispositivo de anéis) se comparada a extrusora dupla rosca utilizada. Com base nas imagens de microscopia ótica foi feito um tratamento para medida de área dos aglomerados levando aos resultados mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados de medida de área dos aglomerados e resistividade volumétrica.

Amostra	Método de Mistura	Área média dos Aglomerados (μm^2)	Resistividade Volumétrica ($10^{10}\Omega.m$)
PP+5% NFC	Dupla Rosca	100 ± 17	2,5 ± 0,5
	Anéis	70 ± 9	<i>0,6 ± 0,5</i>
	Dupla rosca + anéis	80 ± 30	0,7 ± 0,4
PP+PP-g-AM+5% NCF*	Dupla Rosca	90 ± 20	1,9 ± 0,5
	Anéis	80 ± 10	<i>0,2 ± 0,3</i>
	Dupla rosca + anéis	60 ± 20	2,3 ± 0,1

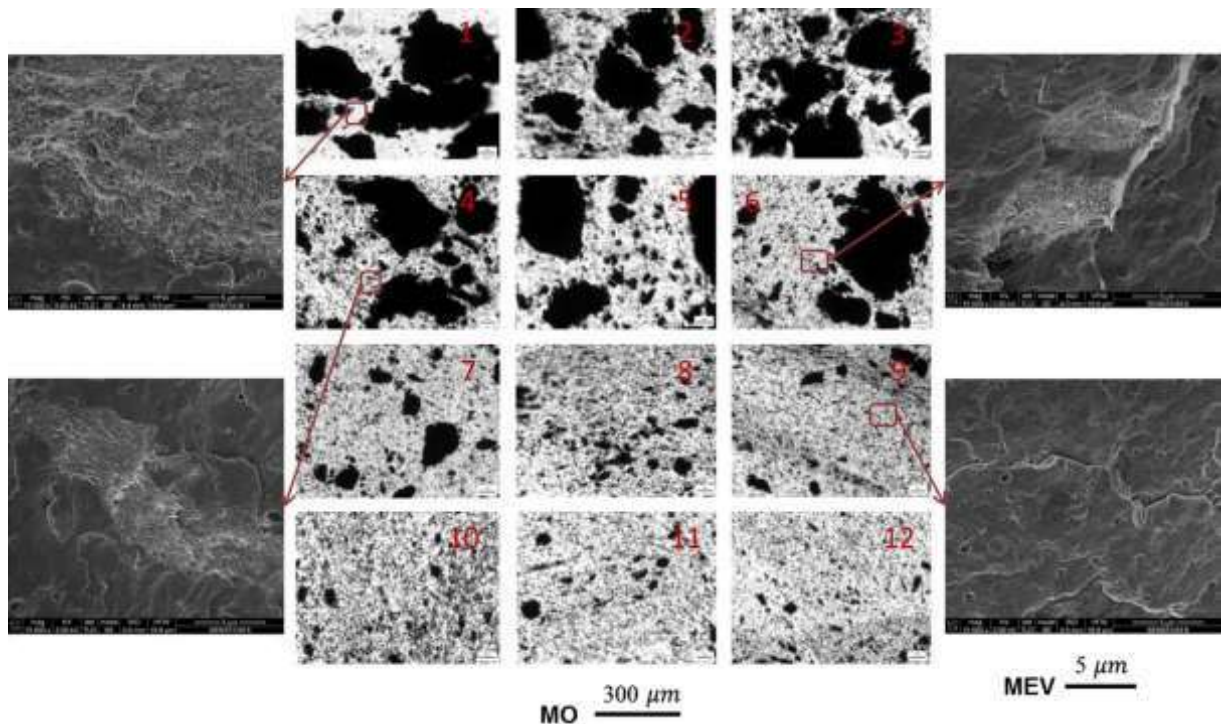
*Nanofibras de Carbono Funcionalizadas.

Fonte: Adaptada de (131).

Com os dados expostos na Tabela 5 é possível notar que houve uma redução no tamanho médio dos aglomerados com o uso do dispositivo de fluxo elongacional, ou seja, obteve-se uma melhor dispersão se comparada ao processamento na extrusora dupla rosca. Também foi relatada uma melhoria na dispersão para o processo de extrusão com a utilização de materiais funcionalizados e um efeito oposto para o processamento com o dispositivo de anéis. Além disso, em função da melhor dispersão foi verificada uma redução na resistividade volumétrica dos compósitos processados via fluxo elongacional (resultados em *itálico* na Tabela 5).

O trabalho desenvolvido por Jamali; Paiva e Covas (28), também utilizou o mesmo dispositivo de anéis para produzir um compósito de PP com 4 % em peso de NTCMC. Para demonstrar a evolução da dispersão foram feitas imagens de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), estas imagens estão ilustradas na Figura 18. O resultado demonstra a redução dos aglomerados e a melhor dispersão na estrutura ao longo dos anéis, sendo que a partir do 8º anel não se observam aglomerados de maiores proporções.

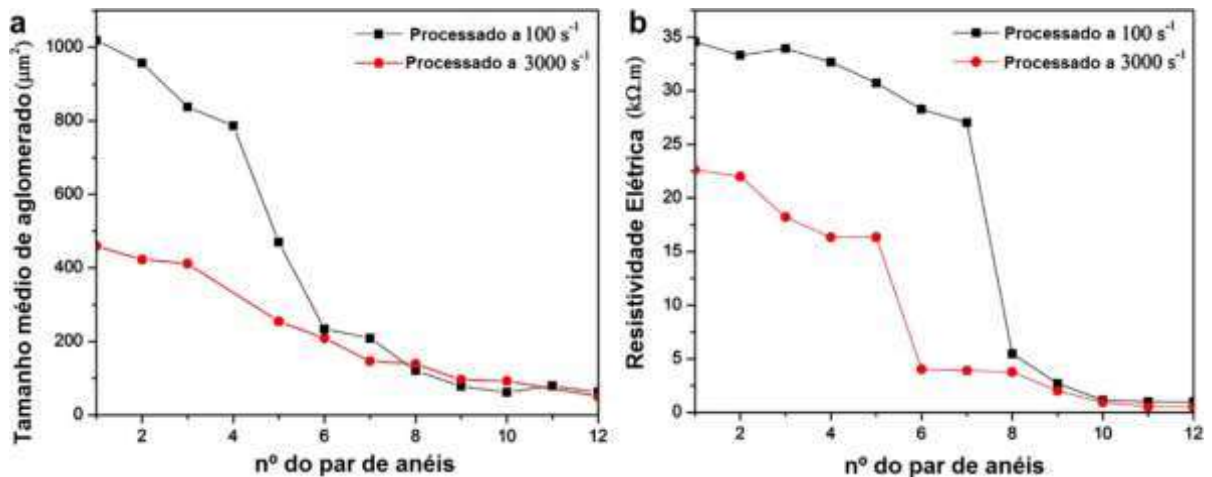
Figura 18 – Evolução da dispersão dos NTCMC em PP ao longo do dispositivo elongacional de anéis.



Fonte: Adaptada de (28).

Para quantificar os resultados expostos nas imagens de microscopia, Jamali; Paiva e Covas (28) fez um levantamento do tamanho médio dos aglomerados e também da resistividade elétrica do material de cada par de anéis, este resultado é mostrado na Figura 19. Onde em “a” é demonstra a redução do tamanho dos aglomerados ao longo dos pares de anéis do dispositivo de fluxo elongacional, além disso, também se mostra que uma maior taxa (3000 s^{-1}) resulta em menores aglomerados já nos primeiros anéis do dispositivo. Os resultados de resistividade elétrica (Figura 19.b) mostram uma redução desta propriedade em função da melhor dispersão dos NTCMC e também que com a maior taxa (3000 s^{-1}) é necessário um menor número de anéis para se atingir um mesmo valor de resistividade elétrica

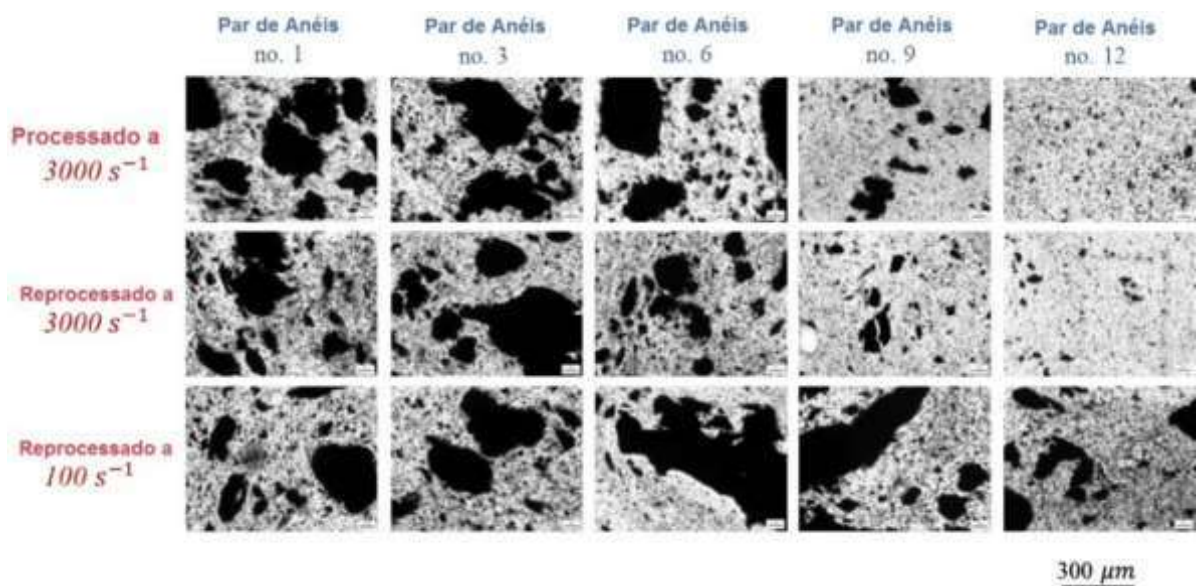
Figura 19 – (a) Dados de tamanho médio dos aglomerados e (b) resistividade elétrica.



Fonte: Adaptada de (28).

Jamali; Paiva e Covas (28) também realizaram experimentos realizando o reprocessamento do material processado na taxa de 3000 s^{-1} , os resultados (Figura 20) mostram que o reaquecimento do material no reservatório do reômetro leva a uma reaglomeração significativa dos NTCMC, como mostra as imagens da esquerda na Figura 20. Além disso, o nível da taxa no reprocessamento determinará o estado de dispersão final. Utilizando uma mesma taxa de reprocessamento (3000 s^{-1}) a evolução da morfologia (Figura 20, linha central) ocorre de forma similar ao processamento inicial enquanto para a taxa menor (100 s^{-1}) a dispersão é menos eficiente (Figura 20, linha de baixo) e o extrudado apresenta uma morfologia mais grosseira.

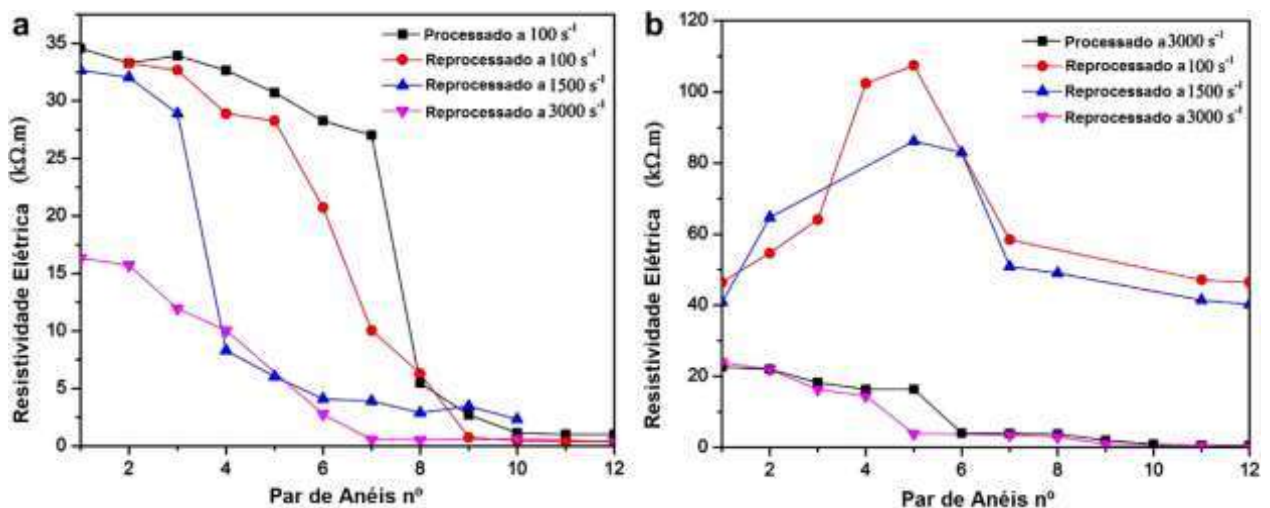
Figura 20 – Efeito de reaglomeração dos NTCMC.



Fonte : Adaptada de (28).

O efeito de reaglomeração dos NTCMC também exerce influência nas propriedades elétricas, conforme mostra a Figura 21. Para o material processado na taxa de 100 s^{-1} (Figura 21.a) o aumento na taxa de reprocessamento diminui o número de anéis necessários para atingir a maior redução na resistividade elétrica. Para o processamento na taxa maior (3000 s^{-1} – Figura 21.b) o reprocessamento em uma taxa menor (100 s^{-1} ou 1500 s^{-1}) causa um aumento progressivo na resistividade para os primeiros 5 pares de anéis e a resistividade é maior para o reprocessamento em taxas menores que a usada no processamento.

Figura 21 – Efeito da reaglomeração na resistividade elétrica do compósito.



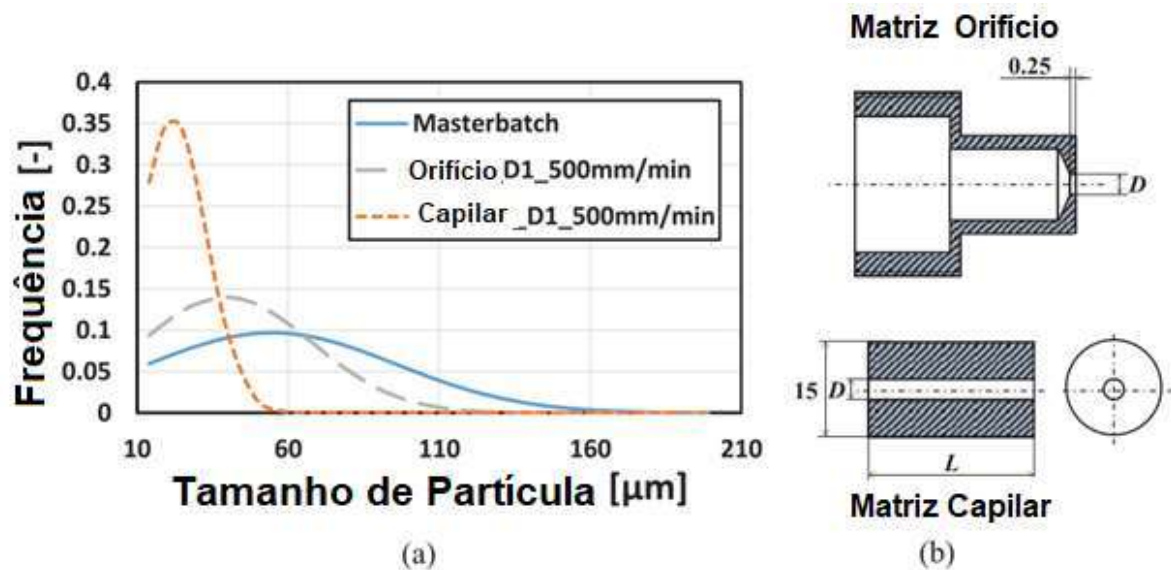
Fonte: Adaptada de (28).

Como apontado em trabalhos anteriores (28, 119, 131), o fluxo elongacional é mais eficiente do que o fluxo de cisalhamento tanto para distribuição quanto para mistura dispersiva. Mesmo assim a maioria dos processos industriais para a fabricação de compósitos polímero/nanotubos de carbono são baseados na mistura por fusão em uma extrusora contínua, onde a eficiência de mistura depende do tipo de fluxo gerado no material fundido durante o processamento. Em extrusoras, dois componentes de fluxo são comumente envolvidos, o fluxo elongacional e o de cisalhamento, sendo que o mais comum é a componente cisalhante ser predominante (132). Dessa forma, acentuar o efeito dispersivo superior, da componente de fluxo elongacional, durante o processamento por extrusão pode trazer ganhos em termos de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica (133).

No estudo de Matsumoto et. al. (134) utilizou-se um reômetro capilar para induzir aplicação de fluxo elongacional em um “*master-batch*” PP/Grafite. Neste

estudo, foi avaliado que além do fluxo elongacional ser mais eficiente na redução de tamanho das partículas de grafite no compósito (como mostra a Figura 22.a), também foi mais eficiente em promover o processo de exfoliação do grafite, o que proporcionou um aumento significativo (200 %) no valor do módulo de armazenamento (G') medido, para o processamento com o fluxo elongacional mais acentuado.

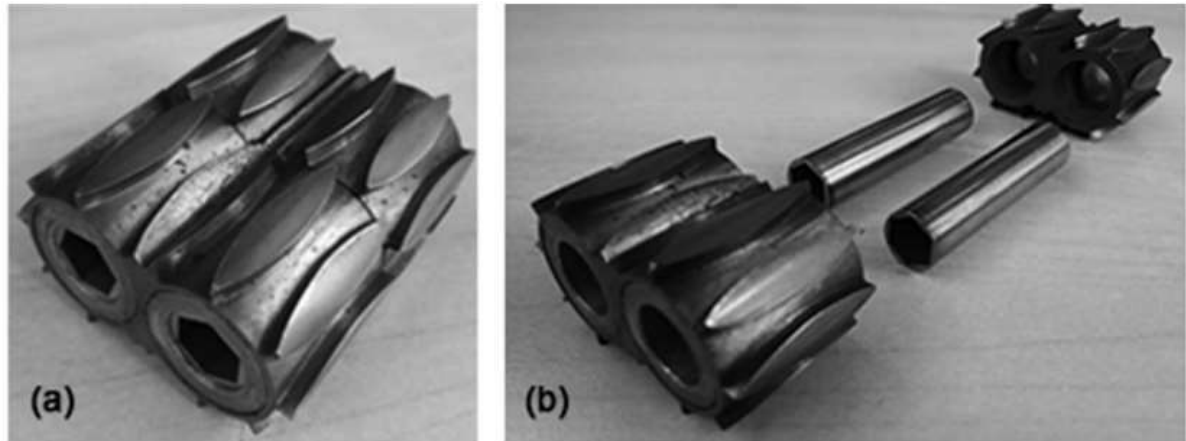
Figura 22 – Efeito do fluxo elongacional do processamento de compósitos PP/Grafite.



Fonte: Adaptada de (134).

Não é somente no processamento de compósitos que o efeito dispersivo do fluxo elongacional é comprovado. Os estudos realizados por Carson; Covas e Maia (135, 136), apresentaram uma abordagem diferente, a qual busca avaliar uma componente de rosca desenvolvida para uma extrusora duplarosca. Esta componente apresenta canais com formatos hiperbólicos, como mostra a Figura 23, e foi confeccionada para potencializar o fluxo elongacional no processamento.

Figura 23 – Componente de rosca, para extrusora dupla rosca.



Fonte: adaptada de (135).

A componente de rosca mostrada na Figura 23, foi avaliada na produção de blendas imiscíveis de PP e Poliestireno (PS) (80/20 %p.), onde mostrou que é capaz de proporcionar reduções de tamanho de até 30 % nos domínios de PS. O estudo realizado por Chen e Maia (120) também utilizaram uma componente de rosca, para extrusora dupla rosca, com o objetivo de acentuar o fluxo elongacional no processamento de uma blenda de PS/Poliamida-6 (PA-6) (80/20) e neste estudo foram proporcionadas reduções entre 40-50 % no tamanho dos domínios de PA-6.

As condições de processamento como pressão (137, 138), taxa de resfriamento (139, 140) e condições de fluxo (141, 142) podem causar impactos na cristalinidade do material polimérico e causar alterações na cinética, microestrutura final ou conteúdo de cristalinidade. A aplicação de fluxos durante ou após a cristalização do polímero fundido pode resultar em orientação molecular, ou seja, alinhamento de cadeias que por sua vez traz mudanças significativas no processo de cristalização (143). Esse fenômeno é conhecido como “Cristalização Induzida por Fluxo” (CIF) e pode reduzir significativamente o tempo de indução para cristalização (144), aumentar o número de pontos de nucleação para que os cristais se originem e também proporcionar ganhos em termos de propriedades mecânicas (1). Nos trabalhos de Chellamuthu et. al. (143) e White; Winter e Rothstein (145), um reômetro de estiramento elongacional de filamento foi usado com um forno customizado, para investigar o efeito do fluxo uniaxial na cristalização de poli-1-buteno isotático e PP isotático, respectivamente. Os autores demonstraram que é possível aumentar a cristalinidade em até 25 % com o uso controlado de taxas de estiramento durante a cristalização. No trabalho de Chellamuthu et. al. (143), esse acréscimo na

crystalinidade foi associado ao aumento da orientação e alinhamento das cadeias poliméricas devido ao fluxo elongacional, o que potencializa os precursores filiformes responsáveis pela formação dos cristais na morfologia shish-kebab. No entanto, a morfologia do shish-kebab nem sempre é formada na cristalização pela introdução de uma taxa elongacional, como apontado no estudo de White; Winter e Rothstein (145).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais como matrizes:

- PP: sob o nome comercial H301 (densidade igual a 0,905 g/cm³), fornecido pela Braskem o qual foi submetido ao processo de micronização em um moinho (Micron Powder Systems, modelo CF Bantam) a 100 rpm com injeção de nitrogênio. Após trituração, o material foi peneirado em malha 80.
- PVDF: com o nome comercial Kynar 1000HD, foi adquirido da Arkema Inc. A densidade e o índice de fluxo de fusão (MFI) são 1,78 g/cm³ e 1,1 g/10 min (a 230 °C/5,0 kgf), respectivamente. O PVDF foi moído em moinho (Micron Powder Systems, modelo CF Bantam) a 100 rpm com injeção de nitrogênio líquido para obtenção de um pó micronizado. Após trituração, o material foi peneirado em malha 80.

O processo de micronização dos polímeros foi realizado para melhorar a pré-mistura (antes da extrusão) dos componentes.

As cargas utilizadas neste trabalho foram:

- Grafite: grade industrial doado pela empresa Azzu Resinas.
- Montmorillonita (MMT), Cloisita 15A, foi adquirida da *Southern Clay Products* com densidade de 1,66 g/cm³;
- Nanotubos de Carbono multicamadas (NTCMC) fornecido pela empresa Nanocy[®]I sob o nome comercial NC7000. Os dados deste material segundo a ficha técnica estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades NC7000.

Propriedade	Unidade	Valor	Método de Medida
Diâmetro médio	10 ⁻⁹	9,5	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Comprimento médio	µm	1,5	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Pureza	%	90	Análise termogravimétrica
Área de superfície	m ² /g	250-300	Análise de área de superfície BET
Resistividade Volumétrica	Ω.cm	10 ⁻⁴	Método de teste interno (resistividade no pó)

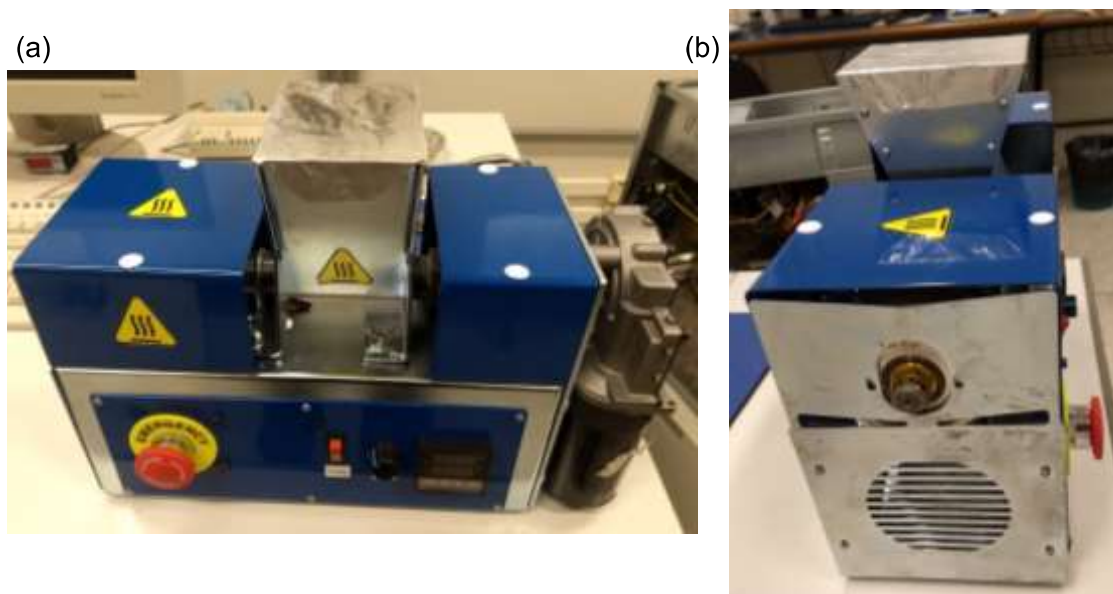
Fonte: adaptada de (74).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Bico de Fluxo elongacional

Para processar os nanocompósitos acentuando-se a componente de fluxo elongacional durante o processamento dos filamentos foi desenvolvido um bico para ser acoplado a uma mini-extrusora Filmaq3d STD (diâmetro do parafuso de 22 mm e $L/D = 9,1$), mostrada na Figura 24.

Figura 24 – Mini-extrusora de filamentos para impressão 3d Filmaq3d STD.

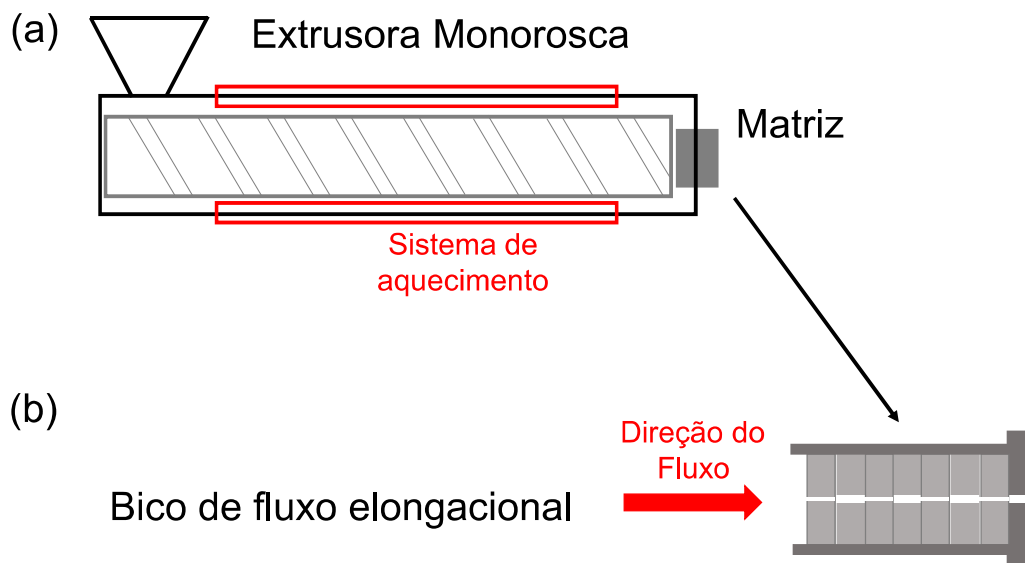


Fonte: o Autor (2022).

O dispositivo de fluxo elongacional (DFE) foi desenvolvido com base no trabalho de Covas; Novais e Paiva (131) no qual as variações de velocidade de fluxo são promovidas pela associação de anéis com mesmo diâmetro externo e diâmetros internos variáveis. Para este trabalho foram associados 7 anéis com diâmetros internos alternando-se entre 2 e 4 mm e mesmo comprimento de 4 mm. A matriz atuou como suporte para montagem dos 7 anéis e também como um “oitavo anel”, com diâmetro interno de 4 mm, fechando assim uma sequência de 8 anéis que, com base no trabalho de Jamali; Paiva e Covas (28), são suficientes para promover os maiores ganhos em termos de dispersão de NTCMC em um dispositivo de fluxo elongacional similar ao produzido neste trabalho. O diferencial apresentado nesta abordagem é a

possibilidade de associar um dispositivo para acentuar o fluxo elongacional em uma extrusora monorosca, que está entre os dos principais equipamentos utilizados no processamento de materiais poliméricos no estado amolecido/fundido. Um esquema de como foi montado esse dispositivo juntamente a matriz da miniextrusora utilizada é mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Esquema de montagem do bico de Fluxo elongacional na miniextrusora Filmaq3d STD.

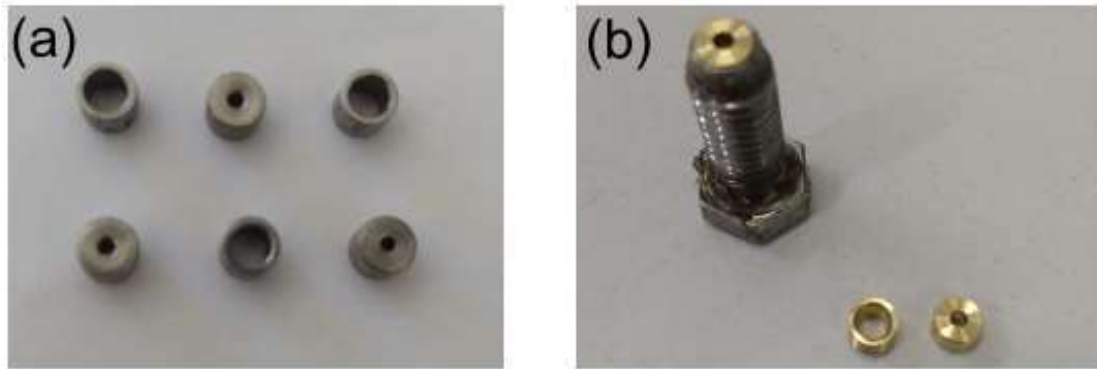


Fonte: adaptada de (133).

Ao ser acoplado o DFE ao final do canal de extrusão, garante-se que as cargas passem por um processo de dispersão baseado na componente cisalhante predominante no fluxo promovido pela rosca da extrusora e, ao final do canal, o material será submetido a um adicional de fluxo elongacional com o objetivo de melhorar a dispersão das partículas na matriz polimérica. O DFE, conforme ilustrado na Figura 25.b, foi produzido com sua carcaça em aço contando com uma frente sextavada e o corte mais baixo roscado para montagem na extrusora. O protótipo final (BR 20 2021 022813 5) usado no presente trabalho é mostrado na Figura 26.b e conta com os anéis em latão. De acordo com os cálculos feitos, levando-se em conta as dimensões e utilizando-se as equações 9, 10 e 11, a taxa elongacional estimada para o dispositivo foi de $33,19 \text{ s}^{-1}$. Para garantir essa taxa elongacional para todos os materiais processados (uma vez que apresentam viscosidades bem diferentes), a

temperatura de processamento foi ajustada de maneira a proporcionar a mesma vazão (Q), fornecendo o mesmo valor de taxa, uma vez que os demais parâmetros são dependentes da geometria.

Figura 26 – (a) Anéis e (b) bico de fluxo elongacional montado (BR 20 2021 022813 5).



Fonte: o Autor (2022).

4.2.2 Preparação das Formulações

As diferentes composições foram processadas com e sem o DFE na mini-extrusora Filmaq3d STD, ajustada em sua rotação máxima da rosca (30 rpm). Todas as composições foram processadas com e sem o uso do DFE e, para facilitar a identificação, aquelas onde foi utilizado este dispositivo serão apresentadas com o sufixo “-el” ao longo do trabalho.

Para os nanocompósitos em matriz de PVDF, os materiais (PVDF e MMT) foram secos por 24 horas a 70°C. Na sequência, foram pesados seguindo as proporções mostradas na Tabela 7, pré-misturados em um saco plástico e adicionados dentro do alimentador da mini-extrusora ajustada para uma temperatura de 270 °C. Para essa matriz todas as composições apresentam 3 % em peso (%p.) de carga. A nomenclatura utilizada para os nanocompósitos foi PVDF/NTCMC, PVDF/MMT, PVDF/NTCMC/MMT, onde PVDF/NTCMC possui 3 %p. de NTCMC, PVDF/MMT têm 3 %p. de MMT e PVDF/NTCMC/MMT apresenta 1,5 % de NTCMC e 1,5 %p. de MMT. A concentração das cargas de 3 %p. foi selecionada baseando-se nos trabalhos de Arko et. al. (25), Chiu (146) e Celzard et. al. (147). Este valor está acima do limite teórico de percolação considerando uma matriz polimérica genérica preenchida com NTCMC (18) ou MMT (26). O nanocompósito PVDF/NTCMC/MMT foi proposto para avaliar o comportamento de sinergismo para as cargas em PVDF.

Tabela 7 – Composições preparadas em matriz de PVDF.

Composições	PVDF (%p.)	PVDF (%v.)	MMT (%p.)	MMT (%v.)	NTCMC (%p.)	NTCMC (%v.)
PVDF	100	100,0	0	0,0	0	0,0
PVDF/MMT	97	96,8	3	3,2	0	0,0
PVDF/NTCMC	97	96,9	0	0,0	3	3,1
PVDF/NTCMC/MMT	97	96,9	1,5	1,6	1,5	1,5

Fonte: o Autor (2022).

Os compósitos com matriz de PP foram processados a 200°C seguindo as proporções apresentadas na Tabela 8 para a carga de grafite. Os valores estudados foram de 0,1, 0,5, 1,0, 2,5 e 5 % em volume (%v.) de grafite sendo estes estabelecidos com base nos trabalhos de Rzeczkowski; Krause e Pötschke (148), Feng et. al. (149) e Panwar et. al. (150) onde mudanças significativas nas propriedades do compósito já foram verificadas nas concentrações de 10 %p. de grafite (5 %v = 11,51 %p., com base na densidade de 2,2785 g/cm³ para o grafite e 0,905 g/cm³ para o PP). Foram trabalhadas composições com teores menores de grafite para avaliar se a dispersão promovida pelo bico de fluxo elongacional é capaz de proporcionar aumento de propriedades, devido a níveis maiores de dispersão e também para possibilitar uma comparação entre os efeitos para duas cargas carbônicas (grafite e NTCMC).

Tabela 8 – Composições dos compósitos em matriz de PP com carga de grafite.

Composições	PP (%p.)	Grafite (%p.)	PP (%v.)	Grafite (%v.)
PP	100,00	0,00	100,00	0,00
PP/0,1G	99,75	0,25	99,90	0,10
PP/0,5G	98,77	1,23	99,50	0,50
PP/1,0G	97,56	2,44	99,00	1,00
PP/2,5G	94,04	5,96	97,50	2,50
PP/5,0G	88,49	11,51	95,00	5,00

Fonte: o Autor (2022).

Para a nanocarga de NTCMC em matriz de PP, a Tabela 9 apresenta as diferentes composições processadas a uma temperatura de 200°C. As composições são análogas àquelas com grafite e foram nomeadas com base no teor de NTCMC. Assim, por exemplo, a composição PP/0,1NTCMC apresenta um teor de 0,1 %v. de

NTCMC, sendo que esses valores foram determinados com base nas densidades dos materiais puros (1,75 g/cm³ para o NTCMC e 0,905 g/cm³ para o PP). A faixa de composições utilizada para o NTCMC foi baseada na ficha técnica do produto (74) na qual a informação é que a percolação elétrica pode ser atingida para termoplásticos em concentrações entre 0,5 e 4,5 %p. e isso acarreta também mudanças nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas. Além disso os trabalhos de Jamali; Paiva e Covas (28), Ma et. al. (21), Kota et. al. (111), Kharchenko et. al. (94) e Pötschke; Fornes e Paul (112) também utilizaram em frações contidas no intervalo de valores escolhidos, sendo que os compósitos processados nesses trabalhos apresentaram níveis significativos de modificação nas propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e reológicas.

Tabela 9 – Composições dos compósitos em matriz de PP com carga de NTCMC.

Composições	PP (%p.)	NTCMC (%p.)	PP (%v.)	NTCMC (%v.)
PP	100,00	0,00	100,00	0,00
PP/0,1NTCMC	99,81	0,19	99,90	0,10
PP/0,5NTCMC	99,06	0,94	99,50	0,50
PP/1,0NTCMC	98,12	1,88	99,00	1,00
PP/2,5NTCMC	95,36	4,64	97,50	2,50
PP/5,0NTCMC	90,92	9,08	95,00	5,00

Fonte: o Autor (2022).

Todas as composições foram processadas na forma de filamentos, sendo utilizado ao final do processamento um banho com água (23 ± 2 °C) para resfriamento. Para coleta, utilizou-se um dispositivo enrolador o qual foi montado com um motor de limpador de para brisa e um *Pulse Width Modulation* (PWM) para ajuste de rotação, tendo sido utilizada em todos os processamentos a velocidade mínima de rotação. O sistema de processamento é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Sistema de processamento dos nanocompósitos: Miniextrusora Filmaq3d STD e Dispositivo Enrolador de Filamentos.



Fonte: o Autor (2022).

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica em MEV, as amostras das cargas de Montmorilonita (Cloisita 15A), Grafite e NTCMC foram avaliadas na forma de pó depositado sobre fita de carbono e metalizadas com ouro. A análise foi realizada em um MEV Tescan Mira 3 pertencente ao C-LabMu. Com as imagens obtidas, foi realizado um levantamento dos tamanhos médios da espessura das camadas de grafite e Cloisita 15A, além dos diâmetros dos NTCMC. Para isso, foi utilizado o software ImageJ tomando-se 20 medidas em 4 imagens diferentes, sendo realizadas 5 medidas em cada imagem para obter-se um valor médio.

Para avaliar a morfologia dos filamentos extrudados e o grau de dispersão das cargas na matriz de PVDF, foi utilizado o MEV Vega 3, da Tescan, operando a 15 kV. As amostras foram cortadas com estilete a partir dos filamentos extrudados e metalizadas com ouro para análise de sua seção transversal. O software imageJ foi utilizado para medir o tamanho médio dos aglomerados de carga. Para os compósitos contendo apenas uma carga, foram feitas 10 medidas e para o compósito híbrido (PVDF/NTCMC/MMT) 20 para compor os cálculos dos valores médios de tamanho de aglomerado.

Nos compósitos em matriz de PP foram cortadas amostras a partir dos filamentos extrudados para analisar a seção transversal. Foi utilizado recobrimento com ouro, e para a análise foi utilizado o equipamento Vega 3 da Tescan. Para este material foram preparadas 3 amostras para cada composição, tomadas em lugares aleatórios ao longo do comprimento dos filamentos. Para cada amostra foram feitas 10 imagens em ampliações variando entre 300 – 2500x para ser feita uma estimativa do tamanho dos agregados (Grafite ou NTCMC), tomando 10 medidas para cada composição.

4.3.2 Microscopia Ótica (MO)

As amostras utilizadas nesta análise foram preparadas a partir da microtomia dos filamentos extrudados. Devido à alta rigidez dos compósitos e a complexidade de preparação, este procedimento foi executado no Centro Técnico Histopatológico de Curitiba. As amostras selecionadas para este processo foram: PP/0,5G, PP/2,5G, PP/0,5NTCMC e PP/2,5NTCMC. Todas elas nas condições de processamento com e sem o uso do DFE.

Os filamentos extrudados foram cortados com bisturi e resfriados em nitrogênio líquido para evitar alterações morfológicas nos compósitos, antes da blocagem em parafina fundida a 65 °C. Após a inclusão, os blocos foram resfriados em placas refrigeradas para solidificação da parafina. Antes da microtomia, os blocos ficaram sobre placas refrigeradas à 5 °C por um tempo mínimo 15 minutos, para evitar deformações plásticas durante o corte.

Os cortes, com espessura de 10µm, foram feitos com um micrótomo rotativo manual American Optical 820. Os filmes obtidos foram colocados entre lâminas de vidro. As imagens foram capturadas com o microscópio ótico de luz polarizada Olympus BX51, equipado com uma câmera Olympus QColor 3. Foram feitas 5 imagens em ampliação de 200x nas quais, utilizando-se o software ImageJ, foi feito um levantamento da distribuição das áreas dos agregados. O levantamento destas medidas foi realizado para corroborar com os resultados obtidos na análise de MEV, assim como proporcionam maior confiabilidade para as conclusões, a respeito do efeito dispersivo do fluxo elongacional, devido ao número muito maior de medidas por imagem.

4.3.3 Reometria de Placas Paralelas

A caracterização reológica foi realizada a partir do material dos filamentos extrudados e dos materiais puros picotados, com o reômetro oscilatório *Discovery Hybrid Rheometer* (DHR-2) da *TA Instrumnts*, instalado no laboratório C-LabMu. Utilizou-se placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distancia de trabalho de 1 mm, taxa de deformação controlada e atmosfera de nitrogênio. Nesta análise avaliamos os efeitos das diferentes cargas assim como o efeito do fluxo elongacional no processamento.

Foram realizadas varreduras em amplitude para detectar a região de viscoelasticidade linear e em seguida realizou-se varreduras em frequência:

- PVDF: temperatura de 270°C, frequência variando de 0,1 a 100 rad/s e deformação de 0,3 %;
- PP: temperatura de 200°C, frequência variando entre 0,1 a 100 rad/s e deformação de 0,3 %.

Com os dados da análise em frequência foram levantadas as curvas de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) versus frequência angular (ω).

O tempo de relaxação curto, t_r , foi calculado para todos os nanocompósitos de acordo com a expressão (151):

$$t_r = \frac{1}{\omega_c} \cdot (2\pi) \quad (\text{Equação 12})$$

Onde, ω_c corresponde à frequência em que $G' = G''$, ou seja, cruzam-se as linhas. O valor de ω_c foi determinado graficamente, utilizando o *software* Origin.

Para uma análise do efeito do fluxo elongacional sobre o espectro de relaxação das cadeias moleculares quando associadas às diferentes cargas, foram traçadas as curvas de viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η'), conhecidas como Cole-Cole. Para isso foram utilizadas as equações 13 e 14:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \cdot (2\pi) \quad (\text{Equação 13})$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \cdot (2\pi) \quad (\text{Equação 14})$$

4.3.4 Ensaio de Tração dos Filamentos

Para avaliar as propriedades mecânicas em tração dos materiais preparados, bem como o efeito do fluxo elongacional no processamento, foram feitas medidas utilizando uma máquina de ensaios universal Shimadzu Autograph AGS - 10 kN. Utilizou-se uma taxa de deformação de 5 mm/min e um máximo de deformação de 21 mm/mm, isso devido ao escorregamento de algumas amostras a partir deste valor de deformação. Este comportamento foi observado, possivelmente, devido ao formato do corpo de prova (Filamento). Ressalta-se que a decisão de realizar a análise diretamente nos filamentos é devido à possibilidade do fenômeno de reaglomeração (24, 28) das partículas de carga com o reaquecimento que seria necessário para produzir corpos de prova de acordo com a norma.

Foram analisadas 10 amostras na forma de filamentos cortadas diretamente do material extrudado. Nesta análise foram medidos os valores de tensão máxima (σ_M) e também foi estimado o valor do módulo elástico, pelo método da secante (ASTM D638). Em relação ao módulo elástico ressalta-se que é apenas uma estimativa pois a análise não foi realizada com o uso de extensômetro.

4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (ADM)

Também referida como DMA (*Dynamic-Mechanical Analysis*), foi realizada utilizando o equipamento *Discovery Hybrid Rheometer* (DHR-2) da *TA Instruments*, no qual as medições foram feitas com o acessório *Linear Dynamic Mechanical Analysis* (L-DMA) para filmes e filamentos. Nessa análise, foram utilizados filamentos de 50 mm com espaçamento entre as garras de 35 mm. Com o equipamento operando em tração, o sistema foi ajustado para carga axial de 1 N, força dinâmica de 30 % da carga axial, frequência de 1 Hz, deslocamento axial de 20 μ m e temperatura de 30°C.

Nesta análise, os módulos de armazenamento (E') e os módulos de perda (E'') foram medidos. Foram feitas 8 medições para duas amostras de cada material.

Esta análise foi realizada de forma complementar à análises em tração. Avaliou-se os efeitos das diferentes quantidades de carga sobre as propriedades medidas, assim como o efeito associado a presença do fluxo elongacional no processamento.

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

Comumente referida por sua sigla DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) esta análise foi realizada com o objetivo de avaliar o efeito do processamento com o DFE, assim como da presença das diferentes cargas nas transições térmicas e cristalinidade das matrizes poliméricas. A análise de DSC foi realizada em um equipamento da Shimadzu, DSC60 com ciclos de aquecimento e resfriamento, em atmosfera de Nitrogênio (N_2) com vazão de 50 ml/min. Os parâmetros de aquecimento são listados abaixo para os diferentes materiais:

- PVDF: taxa de aquecimento/resfriamento de 20°C/min, de 25°C a 220 °C;
- PP: taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, de 25°C a 200 °C (2 ciclos);

As temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) foram determinadas de acordo com a metodologia da norma ASTM D3418. A cristalinidade foi estimada a partir do calor de fusão, corrigindo-se o teor de polímero e usando-se o valor para 100% de cristalinidade ($\Delta H_{100\%}$) de 105 J/g (152) para o PVDF e de $\Delta H_{100\%} = 138$ J/g (153) para o PP. As determinações a respeito das entalpias de transição foram baseadas na norma ASTM D3417, e para o cálculo da cristalinidade utilizou-se a equação 15.

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\Delta H_{\text{Compósito}}}{\Delta H_{100\%} \cdot \text{Fração de Matriz}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde os valores de ΔH são dados em J/g e a concentração da matriz na mistura é considerada em massa (%p.).

Esta análise teve como objetivo avaliar o fenômeno de cristalização induzida por fluxo, nas matrizes poliméricas semicristalinas (PVDF e PP), além de avaliar o efeito nucleante proporcionado pela presença de cargas nos diferentes compósitos processados.

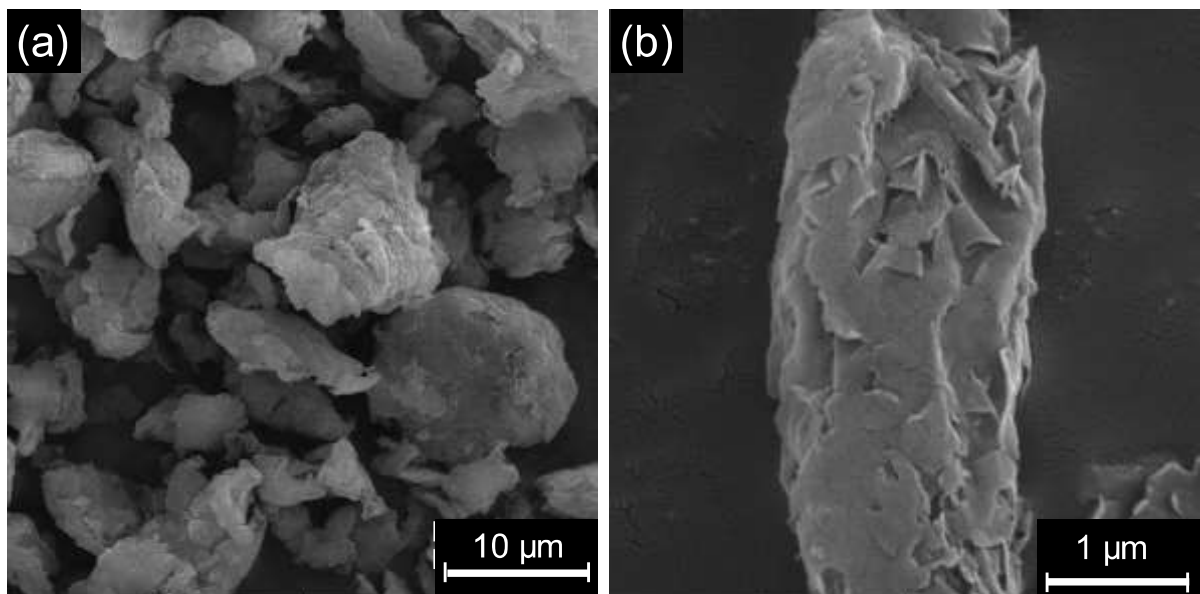
5 RESULTADOS

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.1.1 MEV das Cargas como fornecidas

A Figura 28.a apresenta o aspecto geral na nanocarga de Cloisita 15A como fornecida, a qual é constituída por aglomerados de estruturas em camadas ou também chamadas de folhas. Na Figura 28.b é mostrada uma ampliação em um aglomerado que torna mais evidente a estrutura em folhas, característica de argilas do tipo montimorilonita (61). As medidas feitas em relação a espessura das camadas da nanocarga de Cloisita 15A resultaram no valor médio de 27,2 nm ($\pm 7,6$) reafirmando que a carga em questão se enquadra como uma nanocarga uma vez que uma de suas dimensões é nanométrica.

Figura 28 – Micrografias da nanocarga de Cloisita 15A como recebida.

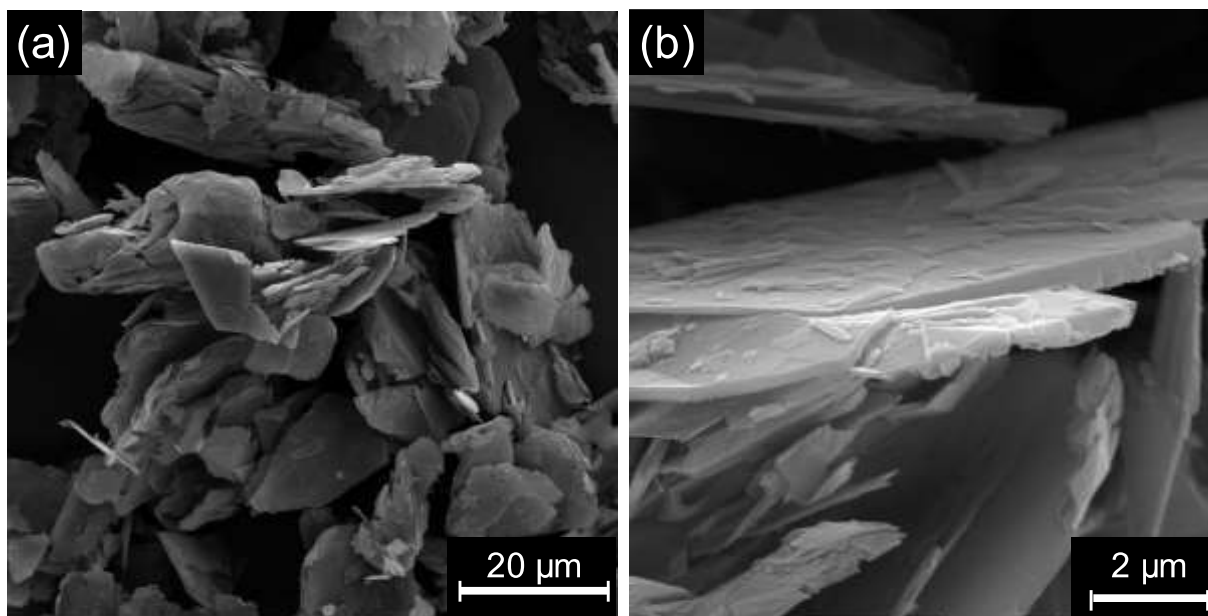


Fonte: o Autor (2022).

As micrografias apresentadas na Figura 29 mostram a carga de grafite como recebida. Na Figura 29.a, já é evidente o formato característico dos agregados de Grafite pela presença de placas empilhadas, formando os agregados convencionais deste material, conforme relatam outros estudos (68, 70, 75, 154). O valor médio de espessura das placas individuais de grafite, medidas com o uso do software ImageJ,

foi de $0,15 \mu\text{m}$ ($\pm 0,11$) sendo que os valores apresentaram variação entre $0,08 \mu\text{m}$ e $0,52 \mu\text{m}$.

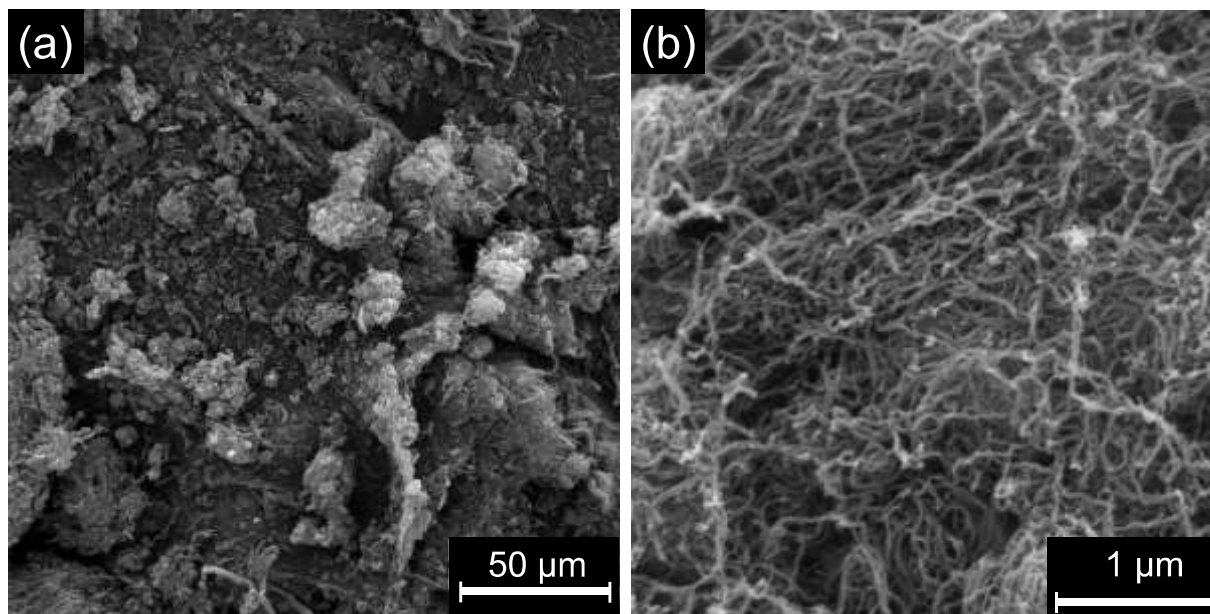
Figura 29 – Micrografias da carga de Grafite como recebida.



Fonte: o Autor (2022).

Para os nanotubos de carbono, a Figura 30 traz as micrografias feitas para a carga de NC7000 como recebida.

Figura 30 – Micrografias da carga de NTCMC (NC7000) como recebida.



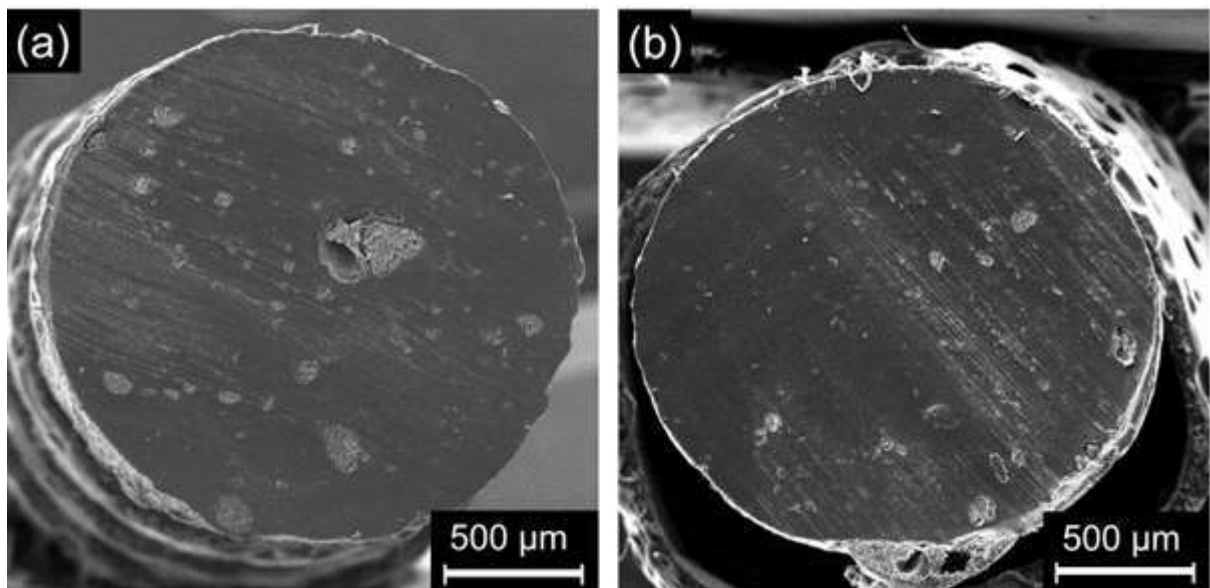
Fonte: o Autor (2022).

A Figura 30.a traz uma visão geral do material, demonstrando os aglomerados característicos de NTCMC, que são constituídos por um emaranhado de nanotubos conforme já relatam outros estudos (21, 28). A Figura 30.b permite uma visualização mais detalhada dos nanotubos de carbono, presentes nos aglomerados desta carga. As medidas feitas no diâmetro dos nanotubos, encontram-se em torno do valor médio de 9,98 nm ($\pm 2,88$), sendo que foram encontrados valores variando entre 5,50 e 19,00 nm. O valor médio obtido encontra-se próximo ao valor de diâmetro fornecido na ficha técnica do NC7000 (74), que é de 9,5 nm. Todos os valores medidos e utilizados para os cálculos discutidos nesta seção estão disponíveis no ANEXO A (Tabela 29).

5.1.2 MEV dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF

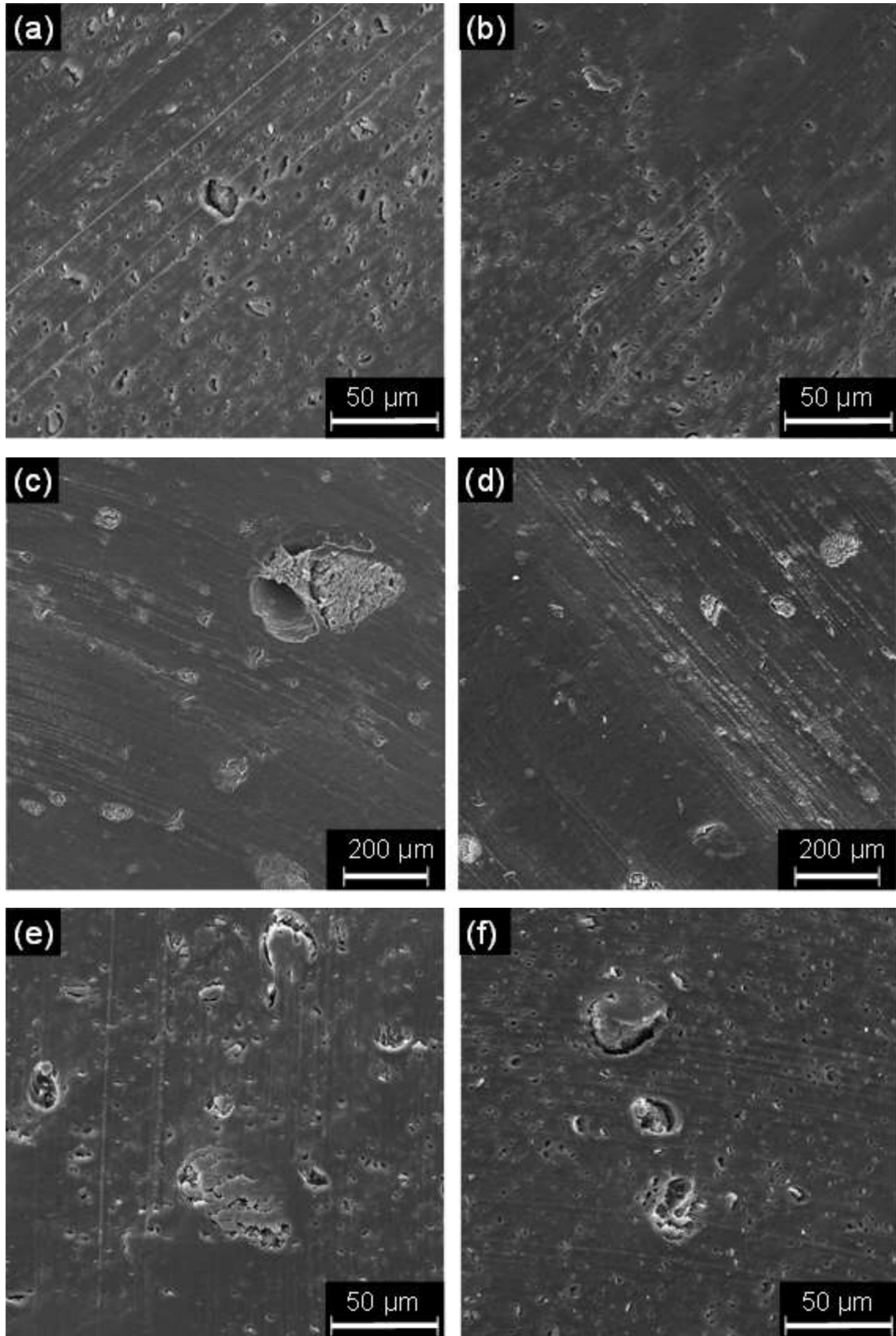
A Figura 31 e 32 apresentam micrografias de seção transversal dos filamentos PVDF/NTCMC produzidos. A Figura 31.a mostra a amostra obtida sem o uso DFE e a Figura 31.b aquela obtida com o uso do dispositivo elongacional. Os diâmetros médios dos filamentos extrudados com matriz de PVDF foram 1,8 mm ($\pm 0,4$), independentemente do uso de fluxo elongacional ou tipo de carga.

Figura 31 - Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PVDF/NTCMC, (b) PVDF/NTCMC-el.



Fonte: o Autor (2022).

Figura 32 - Micrografias de seção transversal dos nanocompósitos: (a) PVDF/MMT; (b) PVDF/MMT-el; (c) PVDF/NTCMC; (d) PVDF/NTCMC-el; (e) PVDF/NTCMC/MMT; (f) PVDF/NTCMC/MMT-el.



Fonte: o Autor (2022).

A Figura 32 mostra micrografias de MEV da seção transversal, com ampliações maiores, de todos os filamentos de nanocompósitos extrudados sem o uso de DFE (a, c e e) e com o uso desta configuração elongacional (b, d e f) em matriz de PVDF. A partir das micrografias, aglomerados de NTCMC ou MMT podem ser observados através da matriz de PVDF. De uma forma geral pode-se perceber que as imagens dos nanocompósitos processados com o DFE demonstram a presença de um maior número de aglomerados com menores dimensões, sejam de NTCMC ou MMT.

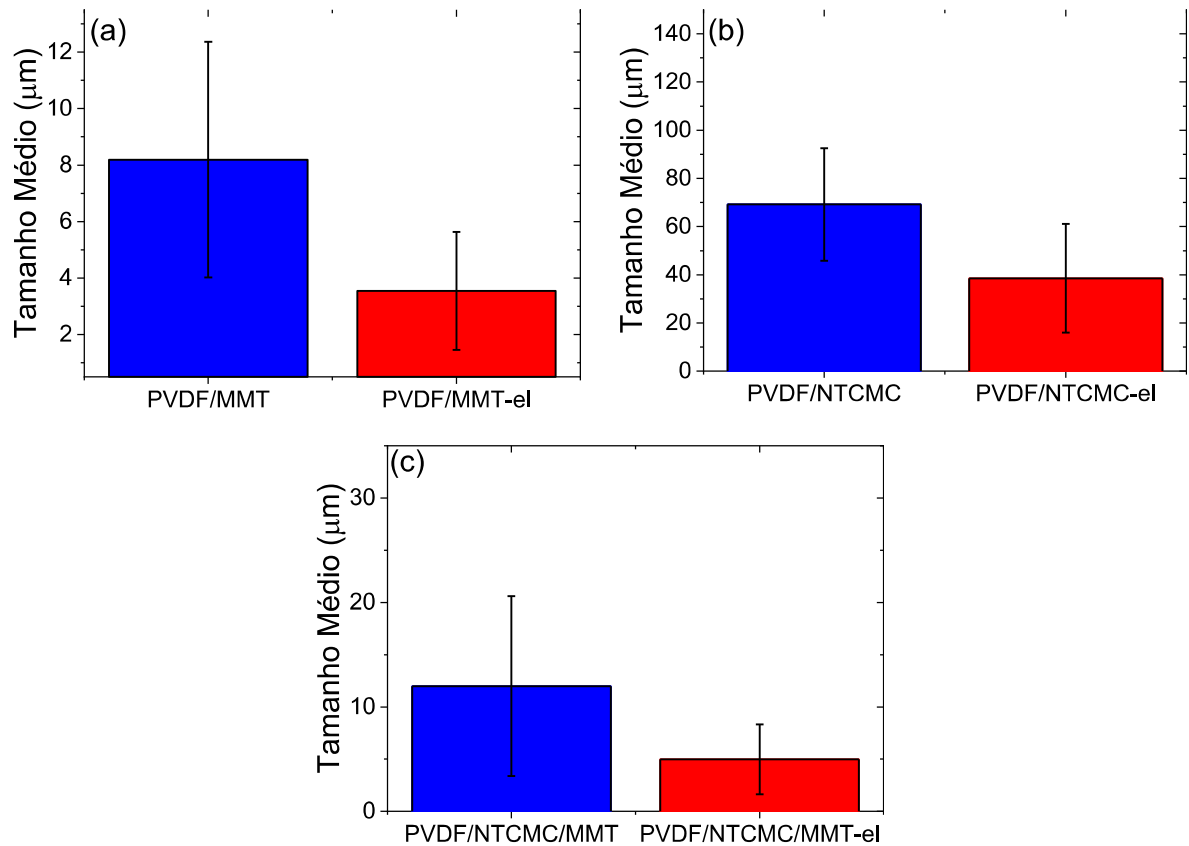
Os diâmetros médios dos aglomerados foram então determinados. A Tabela 10 resume esses valores e a Figura 33 mostra os gráficos dessas médias. Pode-se perceber que o dispositivo elongacional foi eficaz para promover a fragmentação dos aglomerados NTCMC e MMT. Nos nanocompósitos extrudados sob escoamentos elongacionais, os aglomerados de NTCMC e MMT tiveram, respectivamente, tamanhos de 44 % e 55 % menores, do que seus homólogos extrudados sem o uso do dispositivo de fluxo elongacional. Além disso, maior homogeneidade nos tamanhos, ou seja, um menor desvio padrão, foi claramente alcançado nas amostras extrudadas sob fluxos elongacionais. Para os nanocompósitos híbridos PVDF/NTCMC/MMT, o efeito da redução de tamanho devido ao fluxo elongacional foi de 58 %. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores que também demonstraram a eficiência dos fluxos elongacionais para melhorar a quebra de aglomerados de NTCMC em outras matrizes poliméricas (28, 121, 131, 155).

Tabela 10 - Tamanho médio de aglomerado para os nanocompósitos em matriz de PVDF, extrudados com e sem o DFE.

Composições	Tamanho Médio (μm)*	Desvio Padrão
PVDF/MMT	8,20	$\pm 4,20$
PVDF/MMT-el	3,50	$\pm 2,10$
PVDF/NTCMC	69,20	$\pm 23,40$
PVDF/NTCMC-el	38,50	$\pm 22,50$
PVDF/NTCMC/MMT	12,00	$\pm 8,60$
PVDF/NTCMC/MMT-el	5,00	$\pm 3,30$

*Todos os valores utilizados para os cálculos de tamanhos médios expostos nesta tabela estão disponíveis no ANEXO A – Tabela 30 e Tabela 31
Fonte: o Autor (2022).

Figura 33 - Tamanho médio dos aglomerados de NTCMC para composições extrudadas em matriz de PVDF com (vermelho) e sem (azul) o DFE.



Fonte: o Autor (2022).

Da Figura 33, também é importante notar que os tamanhos dos aglomerados de NTCMC foram maiores do que os dos aglomerados MMT. Essa diferença, possivelmente, está ligada às razões de aspecto mais altas do NTCMC, o que os torna mais propensos a formar emaranhados, gerando agregados com tamanhos maiores. Assim, pode-se concluir que a configuração do fluxo elongacional, até certo nível, foi eficaz para promover a quebra dos aglomerados de nanotubos em matriz de PVDF.

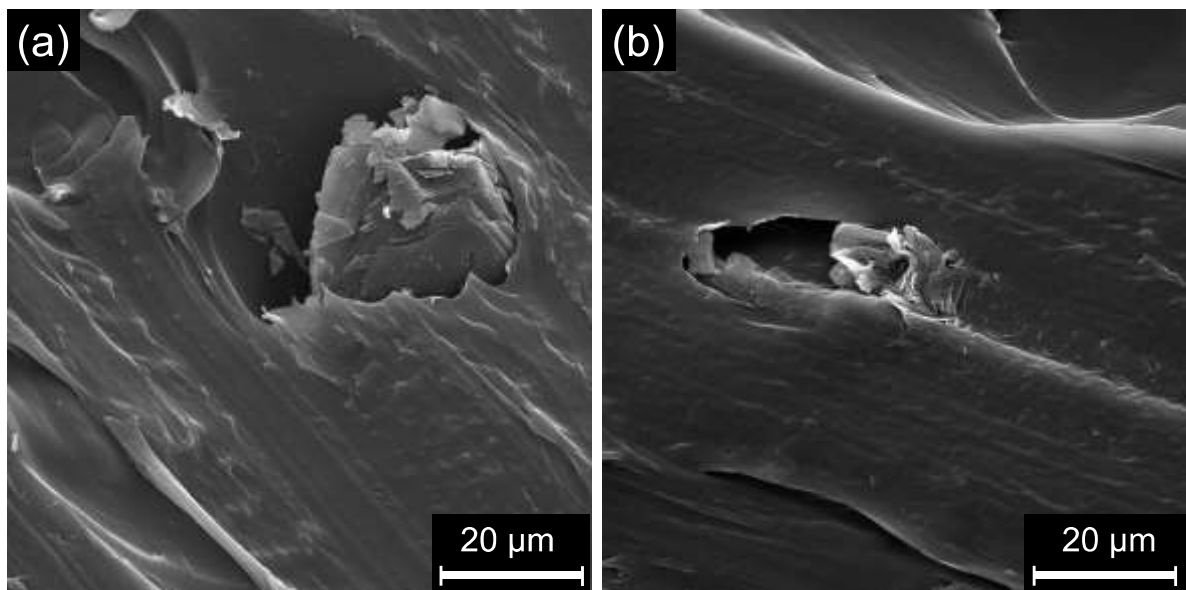
Sabe-se que a mistura dispersiva de cargas em matrizes poliméricas está relacionada ao processo de quebra dos aglomerados das cargas, que depende do equilíbrio entre as forças coesivas (que mantêm os aglomerados unidos) e as forças hidrodinâmicas de ruptura e erosão, causadas pelos campos de fluxos cisalhantes e elongacionais (21, 109). Assim, as medições realizadas demonstraram que graus melhorados de mistura dispersiva foram alcançados devido à presença da configuração de fluxo elongacional na extrusora. Melhorar a mistura dispersiva é muitas vezes um alvo durante a maioria dos processamentos de uma composição,

pois aumenta a área de interação entre a carga e a matriz polimérica, proporcionando propriedades finais melhoradas, como resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica (20, 156).

5.1.3 MEV dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP

Para o caso da matriz de PP contendo carga de grafite, o contraste gerado entre matriz e carga não é tão evidente como foi observado para matriz de PVDF. Porém, em ampliações maiores, foi possível perceber a presença dos agregados de grafite em torno dos quais observou-se a abertura de um buraco como mostrado na Figura 34, o qual provavelmente foi produzido durante o corte da amostra.

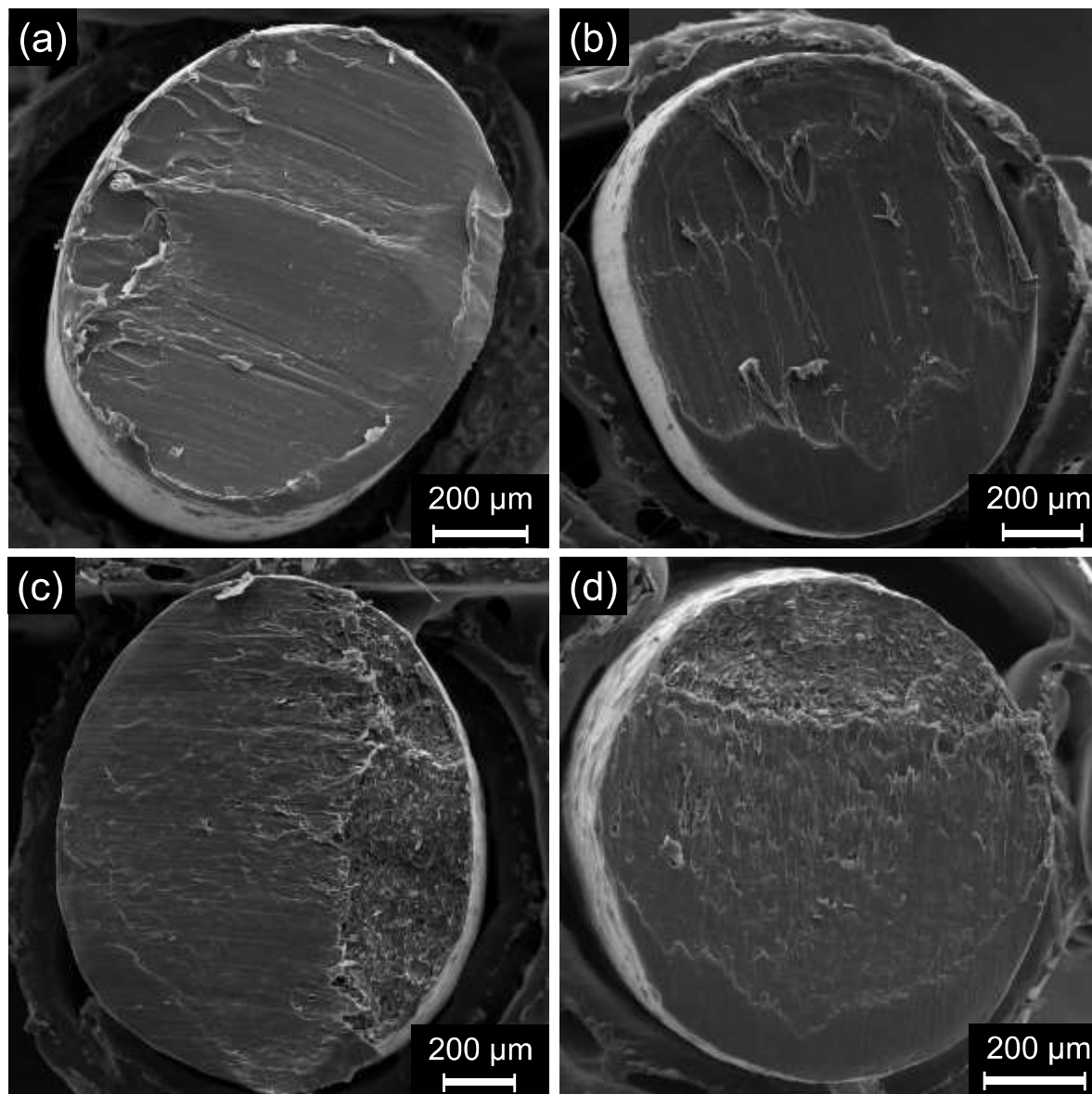
Figura 34 – Aglomerados de Grafite em filamentos extrudados: (a) PP/0,5G e (b) PP/0,5G-el.



Fonte: o Autor (2022).

Nas micrografias apresentadas na Figura 35 são mostrados os aspectos gerais da seção transversal dos filamentos das composições padrão (PP) e contendo 5 %v. de carga de grafite, processados sem (Figura 35.c) e com (Figura 35.d) o DFE acoplado à extrusora. Pelas micrografias apresentadas na Figura 35 não foi possível notar nenhuma variação significativa, devido à presença do fluxo elongacional no processamento, apenas que o corte com estilete resultou em uma superfície irregular.

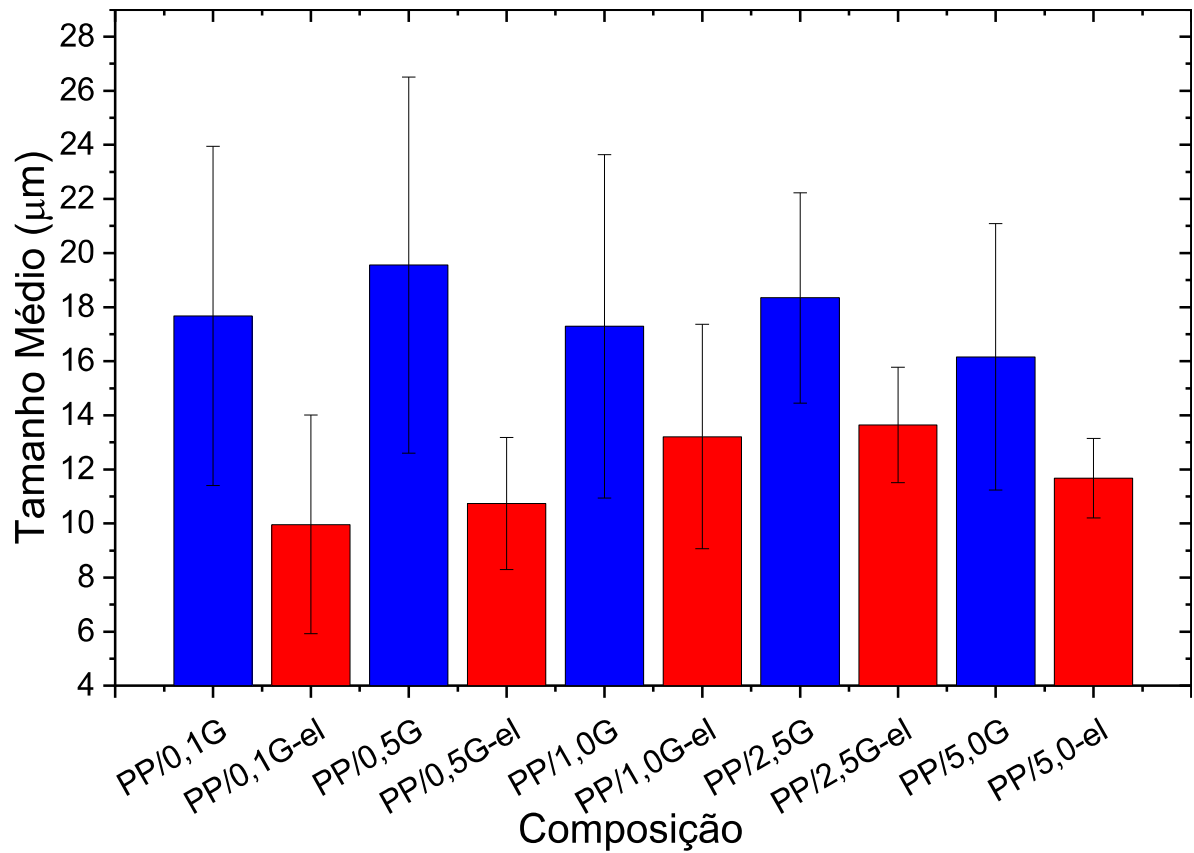
Figura 35 – Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PP; (b) PP-el; (c) PP/5,0G e (d) PP/5,0G-el.



Fonte: o Autor (2022).

Medidas foram tomadas a partir das micrografias conforme descrito na metodologia, sendo os valores médios apresentados na Figura 36 e, de forma resumida, na Tabela 11.

Figura 36 – Tamanho médio dos aglomerados de Grafite para composições extrudadas em matriz de PP com (vermelho) e sem (azul) o DFE.



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 11 - Tamanho médio de aglomerado de Grafite para compósitos em matriz de PP, extrudados com e sem o DFE.

Composições	Tamanho Médio (µm)*	Desvio Padrão
PP/0,1G	17,67	± 6,27
PP/0,1G-el	9,96	± 4,05
PP/0,5G	19,56	± 6,95
PP/0,5G-el	10,74	± 2,44
PP/1,0G	17,29	± 6,35
PP/1,0G-el	13,21	± 4,15
PP/2,5G	18,34	± 3,89
PP/2,5G-el	13,64	± 2,13
PP/5,0G	16,16	± 4,93
PP/5,0-el	11,68	± 1,48

*Todos os valores utilizados para os cálculos de tamanhos médios expostos nesta tabela estão disponíveis no ANEXO A – Tabela 32.

Fonte: o Autor (2022).

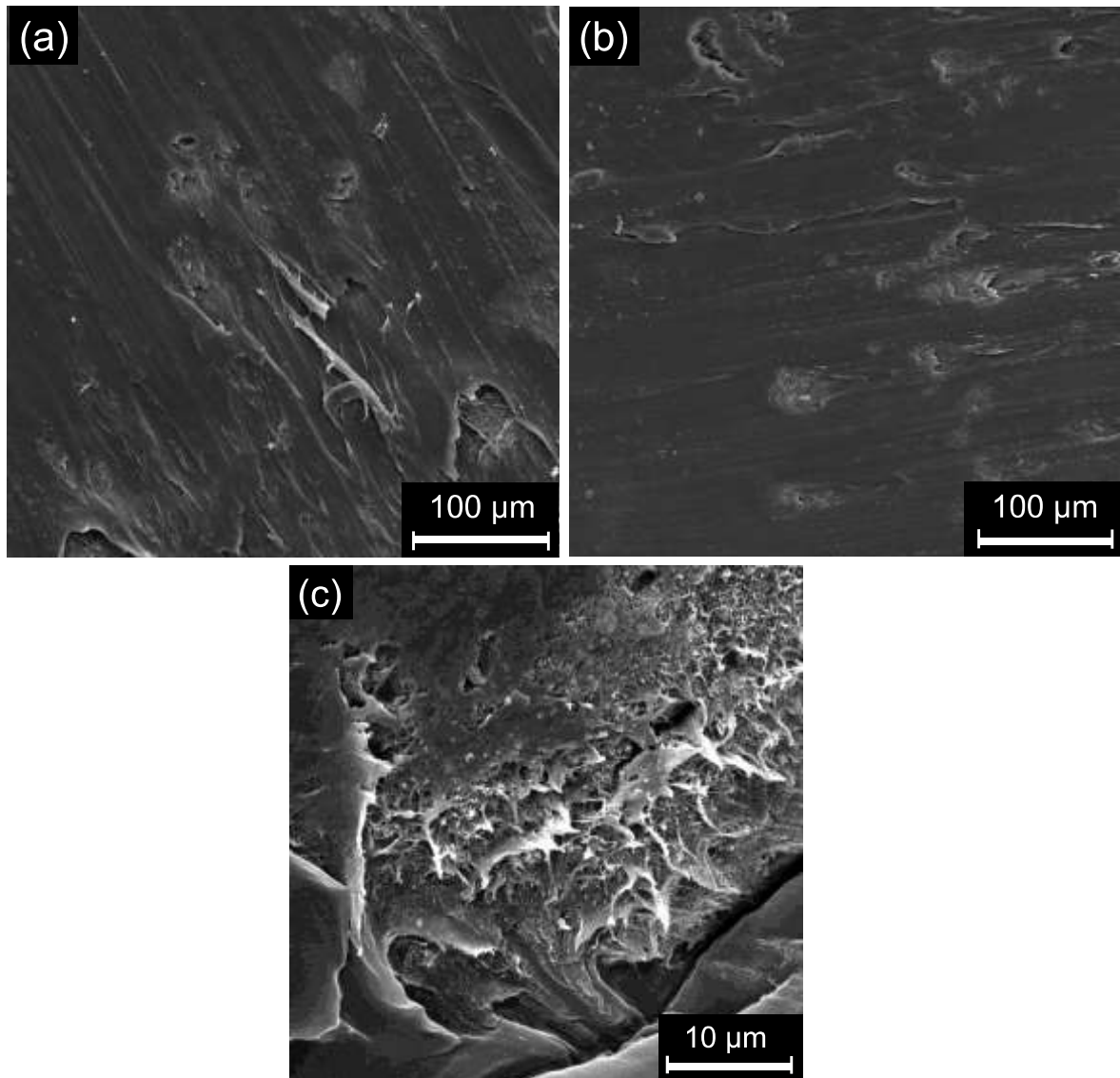
Como demonstra a Figura 36, as composições extrudadas com o DFE apresentam tamanhos menores de aglomerados se comparadas às suas homólogas processadas na ausência do dispositivo. Além disso, como no caso dos aglomerados de NTCMC em matriz de PVDF, os desvios em relação à média (Tabela 11) também foram menores para as composições processadas com o DFE. Tal resultado indica que o dispositivo desenvolvido, torna mais homogêneo o tamanho de aglomerados durante o processamento. A maior redução no tamanho dos agregados foi verificada para a composição PP/0,5G-el, a qual demonstrou um valor de 45 % em relação a sua homóloga processada sem o DFE. Este resultado está em concordância com o esperado, devido ao DFE acentuar o fluxo elongacional durante o processamento e, conforme outros trabalhos já apontam (119, 131, 157, 158), este fluxo é mais eficaz em promover dispersão de aglomerados, se comparada a um fluxo cisalhante.

5.1.4 MEV dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP

Para os nanocompósitos contendo 2,5 %v. de NTCMC, a Figura 37 mostra as micrografias das formulações processadas sem (Figura 37.a) e com o DFE (Figura 37.b). Visualmente não foi possível verificar nenhuma alteração significativa entre as composições processadas sem e com o DFE.

A Figura 37.c traz em uma ampliação maior os detalhes em torno de uma partícula de agregado de NTCMC. É mostrado o fenômeno de fibrilação o que é característico do rompimento de materiais reforçados com fibras e que já foi avaliado em outros estudos e é característico para compósitos de matriz polimérica contendo NTCMC (159, 160).

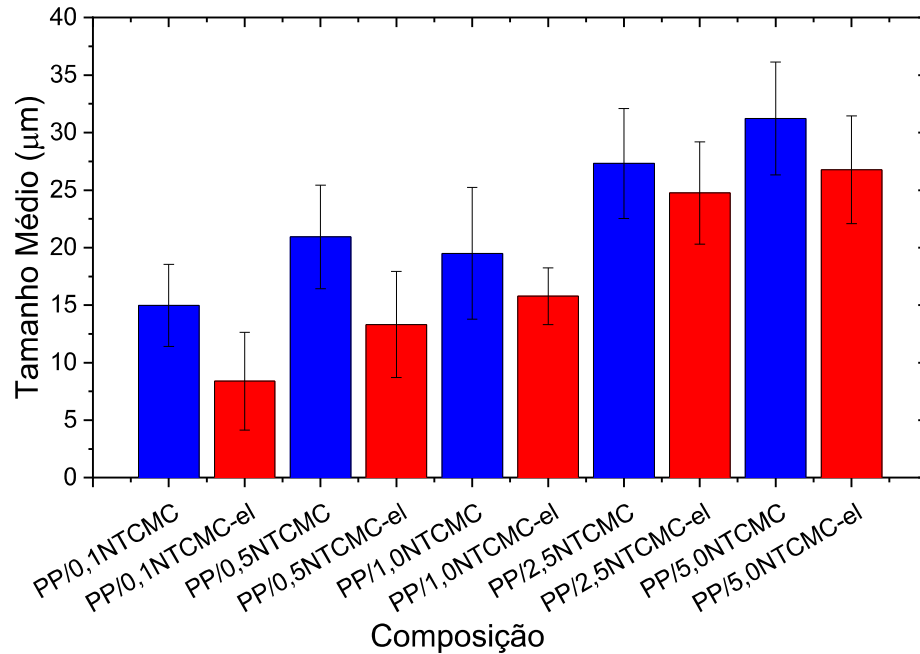
Figura 37 – Seção transversal dos filamentos extrudados: (a) PP/2,5NTCMC; (b) PP/2,5NTCMC-el; (c) detalhe de fibrilação em PP/2,5NTCMC-el.



Fonte: o Autor (2022).

As medidas de tamanho de aglomerado foram realizadas, sendo apresentadas na Figura 38 e Tabela 12.

Figura 38 – Tamanho médio dos aglomerados de NTCMC para composições extrudadas em matriz de PP com (vermelho) e sem (azul) o DFE.



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 12 - Tamanho médio de aglomerados de NTCMC para nanocompósitos em matriz de PP, extrudados com e sem o DFE.

Composições	Tamanho Médio (µm)*	Desvio Padrão
PP/0,1NTCMC	15,00	± 3,57
PP/0,1NTCMC-el	8,39	± 4,24
PP/0,5NTCMC	20,93	± 4,50
PP/0,5NTCMC-el	13,31	± 4,61
PP/1,0NTCMC	19,51	± 5,73
PP/1,0NTCMC-el	15,78	± 2,47
PP/2,5NTCMC	27,32	± 4,78
PP/2,5NTCMC-el	24,75	± 4,46
PP/5,0NTCMC	31,22	± 4,90
PP/5,0NTCMC-el	26,77	± 4,69

*Todos os valores utilizados para os cálculos de tamanhos médios expostos nesta tabela estão disponíveis no ANEXO A – Tabela 33.

Fonte: o Autor (2022).

Com base nos tamanhos médios obtidos, foi possível verificar que existe uma tendência a serem produzidos menores aglomerados de NTCMC para o processamento dos filamentos com o dispositivo elongacional, chegando a uma redução máxima de 44 % para os aglomerados no compósito PP/0,1NTCMC-el, em

relação ao seu homólogo processado sem a presença do DFE. Este resultado apresenta-se similar aos obtidos no trabalho de Covas; Novais e Paiva (131) onde avaliou-se comparativamente os níveis de dispersão promovidos por uma extrusora duplarosca e um dispositivo de fluxo elongacional para um compósito constituído de 5 % em peso de nanofibras de carbono em matriz de PP. Neste estudo, obteve-se uma redução em torno de 30 % (da medida em área superficial dos aglomerados de nanofibras de carbono) em relação ao processamento em extrusora duplarosca.

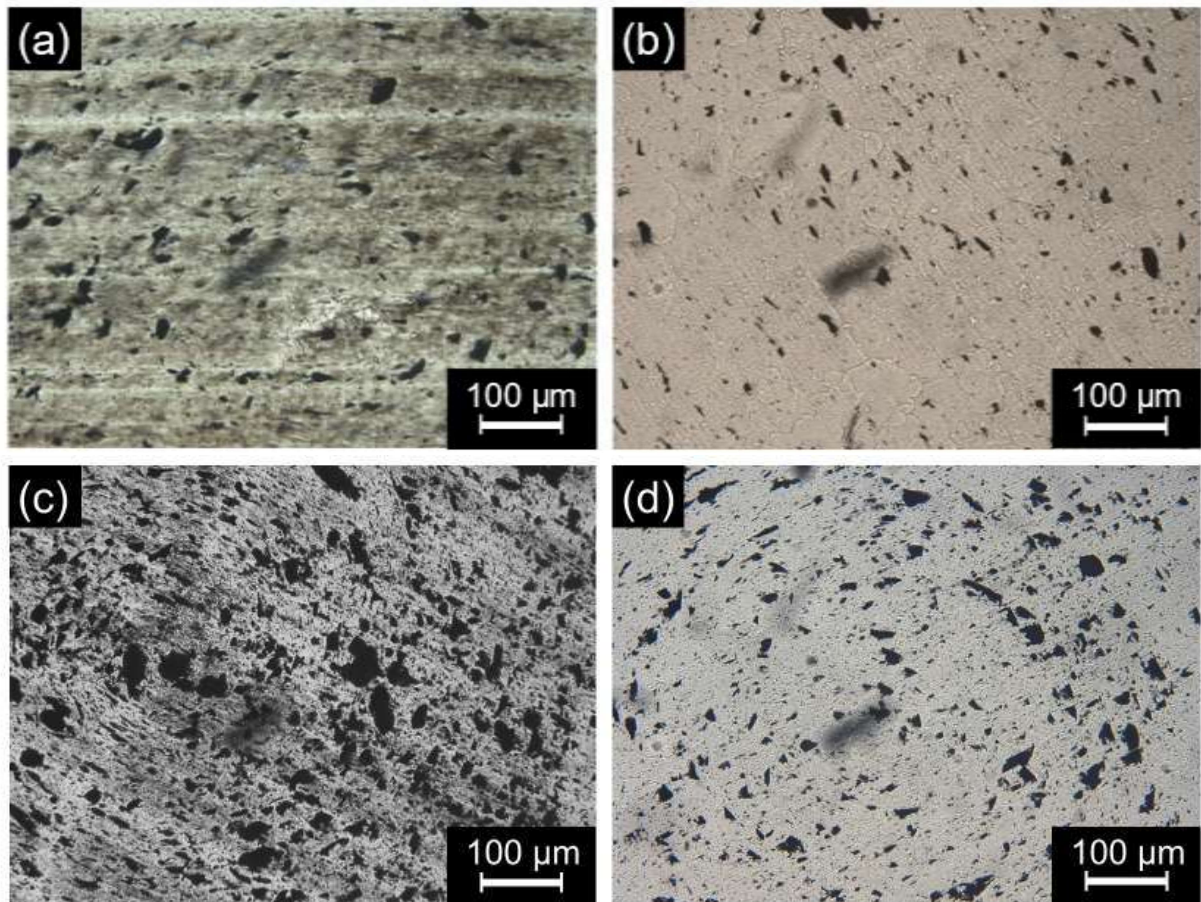
Outra tendência para o NTCMC, mostrada na Figura 38, é que o valor do tamanho médio de agregado tende a aumentar com o acréscimo da concentração desta carga na matriz de PP. Este aumento no tamanho médio de partícula pode estar associado a maior dificuldade de dispersar os nanotubos de carbono. Isso devido a sua alta razão de aspecto, elevada área superficial e, como mostrado nas micrografias do NTCMC (Figura 30), sua apresentação na forma em pó traz aglomerados constituídos por emaranhados de nanotubos, como já observado em outros trabalhos (21, 22). Além desta configuração característica do NTCMC, este material pode apresentar algum grau de atração devido a forças de Van der Waals (85), que será crescente quanto maior a concentração desta carga na matriz contribuindo, assim, para uma maior tendência a aglomeração que deve ser vencida durante o processo dispersivo.

5.2 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

5.2.1 MO dos compósitos de Grafite em Matriz de PP

A Figura 39 mostra as imagens que apresentam a morfologia geral dos compósitos com grafite, selecionados para a análise de MO. As imagens a e c, na Figura 39, são das composições PP/0,5G e PP/2,5G que, em comparação com suas análogas processadas com o DFE, apresentam aglomerados de grafite com dimensões maiores. Este resultado corrobora com os dados obtidos na análise de MEV para essas composições, onde os valores de tamanho médio de partícula (Tabela 11), para o processamento com o DFE na extrusão, apontam reduções de 46% e 26% respectivamente para PP/0,5G-el e PP/2,5G-el.

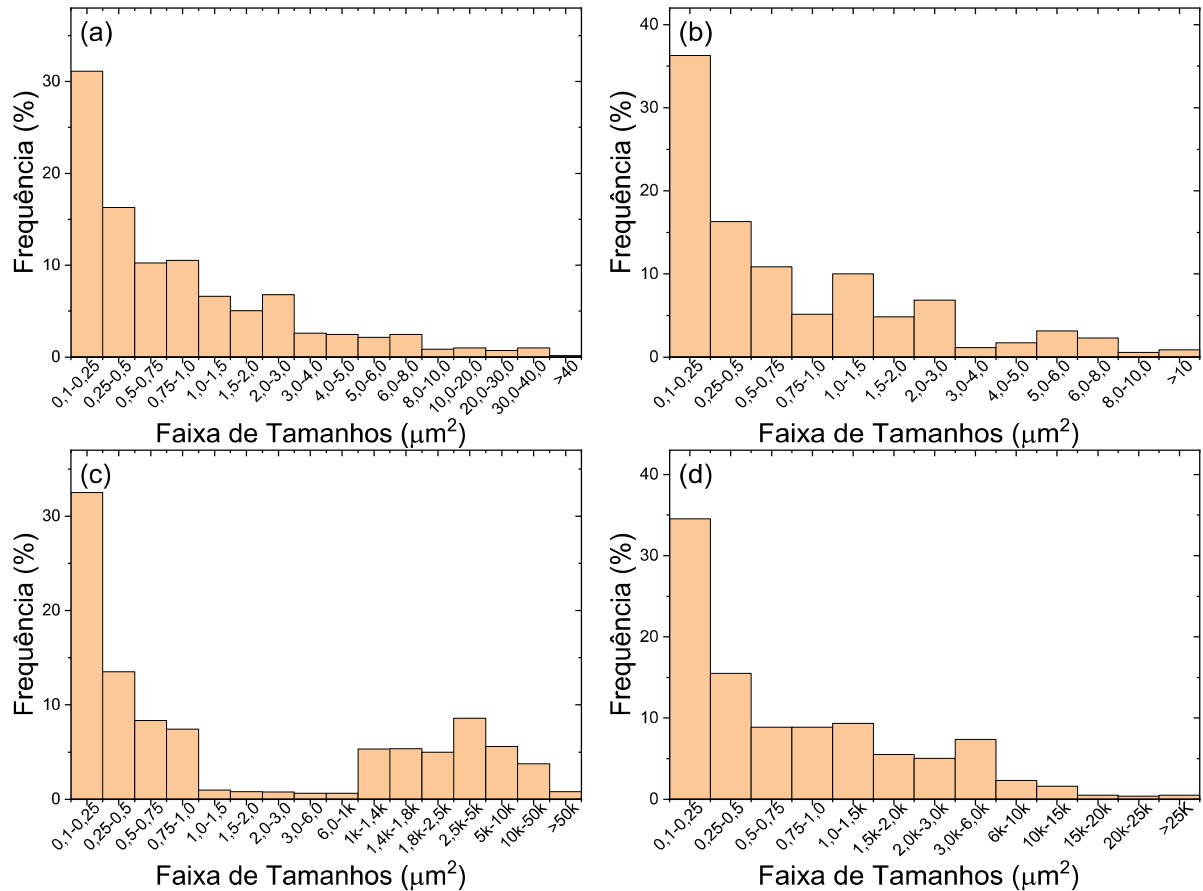
Figura 39 – Imagens de microscopia ótica para as composições: (a) PP/0,5G, (b) PP/0,5G-el, (c) PP/2,5G e (d) PP/2,5G-el.



Fonte: o Autor (2022).

Os resultados da análise de tamanho de aglomerados, baseada na área dos agregados em μm^2 , feita com a ferramenta de análise de partícula, do Software ImageJ, são mostrados na Figura 40. Para a composição contendo 0,5 % de grafite, os resultados (Figura 40 a e b) mostram que a composição processada sem o uso do DFE, apresenta 47 % dos agregados abaixo de $0,5 \mu\text{m}^2$ enquanto àquela processada com o auxílio do fluxo elongacional apresentou 52 % dos agregados abaixo deste valor. Mostrando assim uma contribuição do DFE na dispersão das partículas de grafite na matriz de PP. A composição com 2,5 % de grafite (Figura 40 c e d) processada sem o uso de fluxo elongacional apresentou 61 % dos agregados com tamanhos abaixo de $1,0 \mu\text{m}^2$, enquanto a sua análoga processada com o DFE apresentou 71 % dos seus agregados, abaixo deste valor. As composições com 2,5% de grafite, mostraram também uma redução na fração dos aglomerados acima de $10000 \mu\text{m}^2$, o valor foi de 5 % para 3 %, sendo o valor mais baixo para a composição PP/2,5G-el.

Figura 40 – Distribuição de tamanhos de aglomerados para as composições: (a) PP/0,5G, (b) PP/0,5G-el, (c) PP/2,5G e (d) PP/2,5G-el.



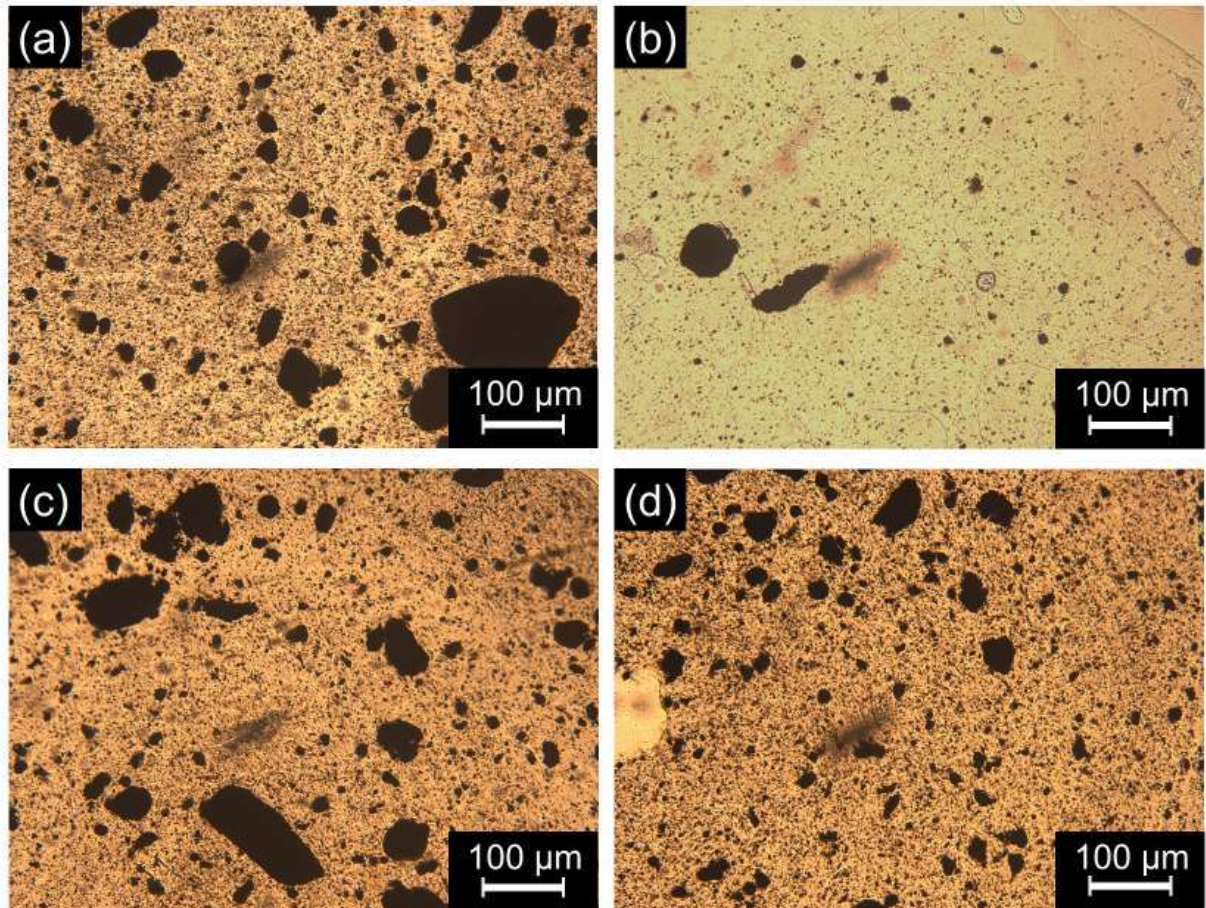
Fonte: o Autor (2022).

Os resultados apresentados nesta seção apontam para uma contribuição do fluxo elongacional na redução dos tamanhos dos agregados de grafite. Neste sentido a maior redução foi observada para os compósitos contendo 2,5 % de grafite. O efeito dispersivo era esperado, uma vez que o fluxo elongacional é mais eficiente para promover misturas dispersivas e distributivas (125), e neste trabalho o uso do DFE torna este fluxo mais pronunciado no processamento, gerando assim maior capacidade para dispersar as partículas dos aglomerados. Além disso, os perfis das curvas de distribuição de tamanhos podem indicar a existência de uma parcela de aglomerados de grafite com tamanhos menores que $0,1 \mu\text{m}^2$, isto devido o comportamento tradicional das curvas de distribuição de frequências de medidas físicas tenderem a uma distribuição normal ou gaussiana (161). Acredita-se que o uso do tratamento de imagem, necessário para aplicar a medição de tamanhos, tenha tornado inviável medir esta faixa mais fina de aglomerados.

5.2.2 MO dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP

A morfologia dos compósitos, contendo NTCMC é mostrada na Figura 41. Onde, a esquerda, são mostradas as imagens para os compósitos contendo 0,5 % (Figura 41.a) e 2,5 % (Figura 41.c) de NTCMC processadas sem o auxílio do DFE. Em comparação com as morfologias apresentadas para as composições homólogas, processadas com o DFE, percebe-se uma redução na quantidade de aglomerados de NTCMC com dimensões maiores.

Figura 41 – Imagens de microscopia ótica para as composições: (a) PP/0,5NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC-el, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/2,5NTCMC-el.

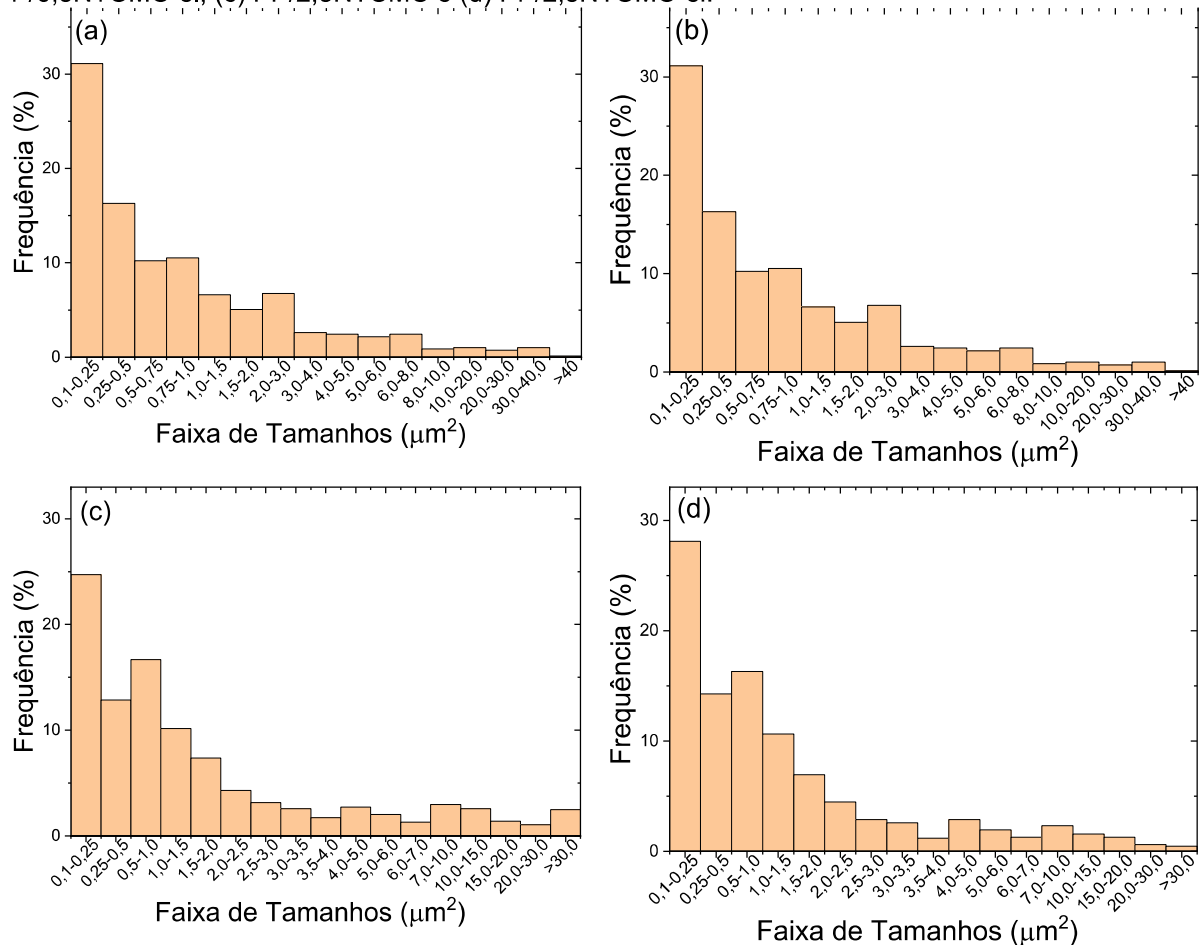


Fonte: o Autor (2022).

A análise de tamanho dos aglomerados demonstrou que, para a composição contendo 0,5 % de NTCMC (Figura 42.a e b), a fração abaixo de $1 \mu\text{m}^2$ passou de 60 % para 71 %, quando processada com a presença do DFE na extrusão. De forma similar, para as composições processadas com 2,5 % de NTCMC, a quantidade de aglomerados abaixo de $1 \mu\text{m}^2$ foi de 54 % para 59 % com auxílio do DFE. Estes

resultados corroboram com o comportamento verificado na análise de tamanhos feita com base nos aglomerados avaliados por MEV (Tabela 12), na qual as composições aqui avaliadas apresentaram tamanhos de aglomerados reduzindo de 20,93 μm para 13,31 μm e de 27,32 μm para 24,75 μm , respectivamente, para as composições contendo 0,5 % e 2,5 % de NTCMC.

Figura 42– Distribuição de tamanhos de aglomerados para as composições: (a) PP/0,5NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC-el, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/2,5NTCMC-el.



Fonte: o Autor (2022).

A redução de tamanho de agregado com a aplicação de fluxos elongacionais no processamento já é um fenômeno conhecido (125) e já foi avaliado para compósitos contendo diferentes teores de NTCMC como relatado no estudo de Jamali; Paiva e Covas (28). Neste estudo um dispositivo, também baseado em anéis para promover aplicação de fluxo elongacional, foi desenvolvido para ser acoplado a um reômetro capilar e, assim, avaliar o poder dispersivo na produção de nanocompósitos contendo 4 %p. de NTCMC. Verificou-se uma tendência de redução

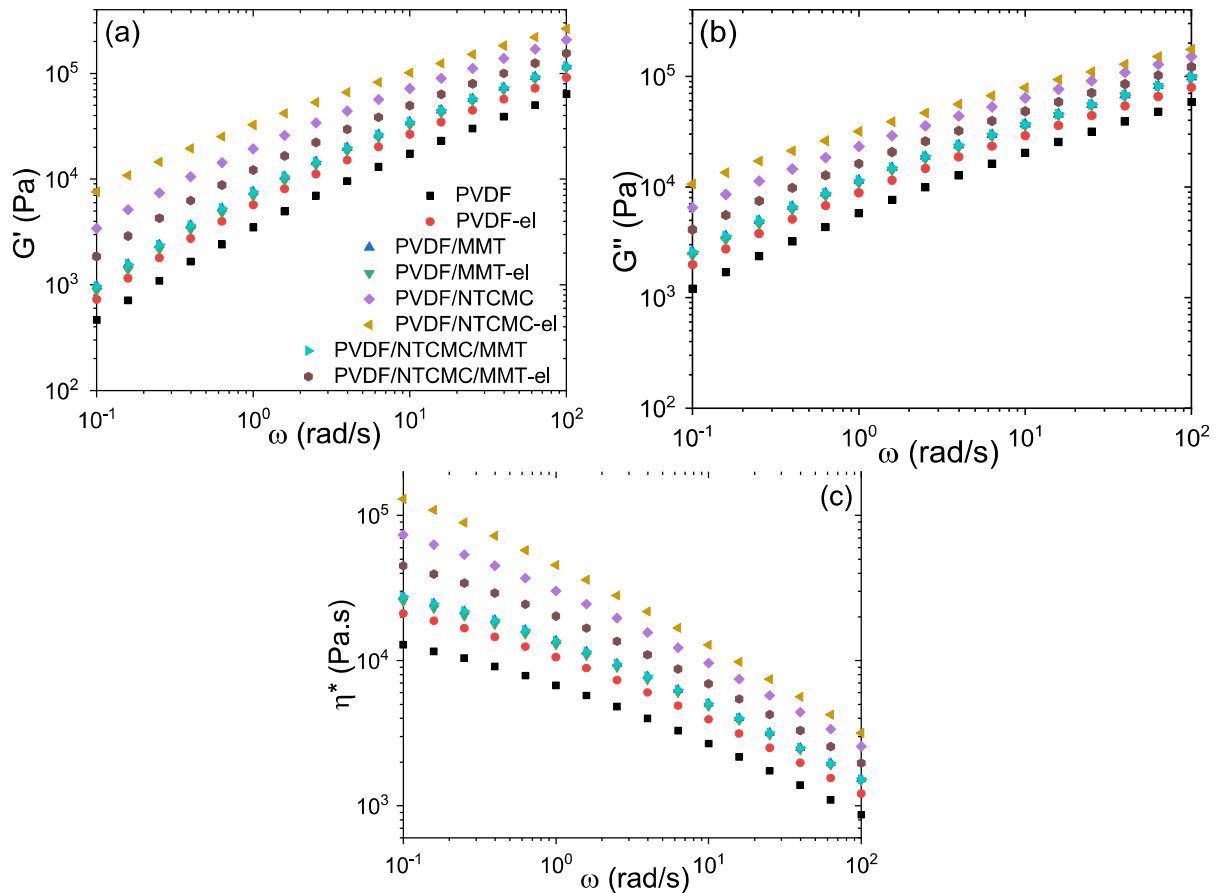
de tamanho médio dos aglomerados para o processamento contando com o fluxo elongacional maior. Os resultados apresentados nesta seção, corroboram com os da seção anterior (voltados a análise de tamanhos com base nas imagens de MEV) e permitem afirmar que a abordagem dada no presente trabalho traz uma opção de dispositivo que permite ganhos em termos de dispersão, mediante seu uso em um método de processamento compatível com largas escalas produtivas que é a extrusão.

5.3 REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

5.3.1 Reometria dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF

Medições reológicas em regime oscilatório são ferramentas poderosas para avaliar os arranjos internos entre macromoléculas e nanocargas em nanocompósitos de matriz polimérica (26, 162, 163). A Figura 43 mostra os módulos de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) versus frequência angular (ω) dos nanocompósitos para as diferentes composições processadas em matriz de PVDF. Como esperado, G' e G'' aumentaram notavelmente com a frequência, enquanto η^* apresentou uma redução. Ao longo da faixa de frequências utilizada na análise, os valores de G' , G'' e η^* apresentaram a seguinte ordem: PVDF/NTCMC > PVDF/NTCMC/MMT > PVDF/MMT > PVDF. Portanto, os nanocompósitos contendo maiores quantidades de NTCMC apresentaram valores maiores de G' , G'' e η^* do que os outros. Consequentemente, em ordem decrescente tem-se as composições PVDF/NTCMC com 3 % em peso NTCMC, PVDF/NTCMC/MMT com 1,5 % em peso de NTCMC e PVDF/MMT com 0 % em peso de NTCMC. Sabe-se que os nanotubos de carbono podem facilmente emaranhar-se entre si e com as cadeias poliméricas (4, 21). Essas redes interconectadas apresentam alto módulo e alta viscosidade (20, 164, 165). Além disso, o NTCMC apresenta razões de aspecto mais elevadas do que a carga de MMT. Consequentemente, quanto maior a razão de aspecto, mais emaranhadas serão as redes da nanocarga.

Figura 43 – Medidas reológicas para os nanocompósitos em matriz de PVDF: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos nanocompósitos.

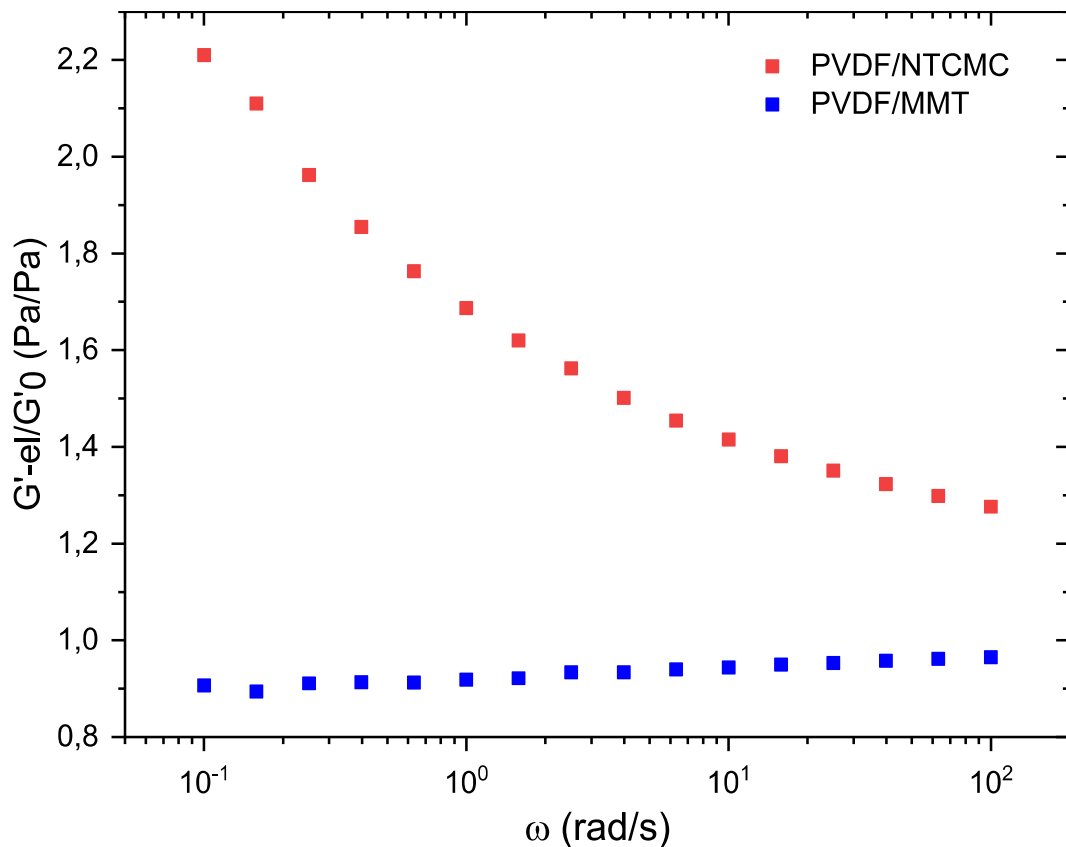


Fonte: o Autor (2022).

Em relação à influência do fluxo elongacional nas propriedades viscoelásticas, notou-se que os nanocompósitos contendo NTCMC processados com o uso do DFE apresentam valores de G' , G'' e η^* notavelmente maiores do que os outros. Por exemplo, a $0,1 \text{ rad/s}$, PVDF/NTCMC apresentou $G' = 3426 \text{ Pa}$, $G'' = 6500 \text{ Pa}$ e $\eta^* = 73475 \text{ Pa.s}$, enquanto PVDF/NTCMC-el apresentou $G' = 7572 \text{ Pa}$, $G'' = 10581 \text{ Pa}$ e $\eta^* = 130113 \text{ Pa.s}$. Para estas composições, aumentos de 121 %, 63 % e 77 % foram encontrados para, respectivamente, G' , G'' e η^* . Do ponto de vista reológico, este resultado mostra que maiores graus de dispersão de NTCMC foram alcançados para nanocompósitos contendo NTCMC, extrudados sob fluxo elongacional em comparação com suas contrapartes extrudadas sem fluxo elongacional. A alternância dos fluxos de convergência e divergência contribuiu para reduzir as dimensões dos aglomerados de NTCMC, conforme já apontado nas Figura 33 e Tabela 10. Resultados semelhantes foram observados por Ke et. al. (167), ou seja, níveis superiores de dispersão associados a maiores valores de G' e η^* .

Para os nanocompósitos com teores de MMT, efeitos menos significativos do fluxo elongacional nas propriedades viscoelásticas foram observados. A Figura 44 mostra a razão G'_{-el}/G'_0 versus ω , para as composições PVDF/NTCMC e PVDF/MMT. Possivelmente, as razões de aspecto mais altas para a nanocarga de NTCMC os tornam mais propensos a serem alinhados e dispersos por forças elongacionais, e de erosão à medida que passam pela sequência de anéis. Portanto, para os nanocompósitos contendo NTCMC, o fluxo elongacional conduziu o sistema em direção a uma rede percolada.

Figura 44 - Razão G'_{-el}/G'_0 versus ω para nanocompósitos PVDF/NTCMC e PVDF/MMT.



Fonte: o Autor (2022).

Os valores de *crossover* (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) foram determinados e são mostrados na Tabela 13. Pode-se notar que os nanocompósitos contendo NTCMC apresentaram tempos de relaxação mais longos que os outros: a composição PVDF/NTCMC teve tempos de relaxação 10 vezes maior do que aqueles de PVDF/MMT. O t_r foi de 2,24 s para PVDF/NTCMC, enquanto para PVDF/MMT foi de 0,34 s e para PVDF puro foi de 0,14 s. Novamente, esses resultados podem ser

atribuídos à rede emaranhada e bem estabelecida entre os NTCMC e as cadeias de PVDF.

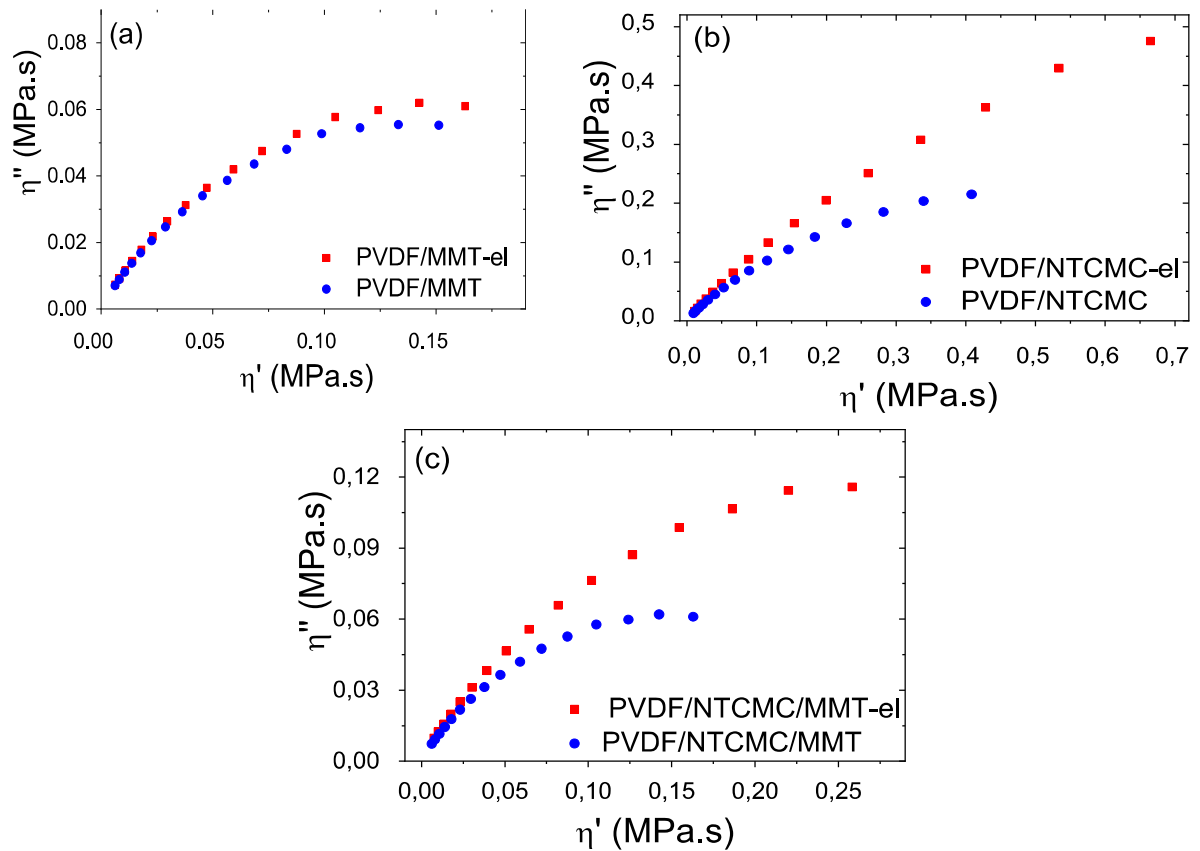
Tabela 13 - Frequência de *crossover* (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os nanocompósitos em matriz de PVDF.

Composição	ω_c (rad/s)	t_r (s)
PVDF/MMT	18,30	0,34
PVDF/MMT-el	17,20	0,36
PVDF/NTCMC	2,80	2,24
PVDF/NTCMC-el	0,70	9,00
PVDF/NTCMC/MMT	16,30	0,38
PVDF/NTCMC/MMT-el	8,10	0,77

Fonte: o Autor (2022).

Em relação à influência do fluxo elongacional, pode-se perceber que, para nanocompósitos contendo NTCMC, o *crossover* foi significativamente deslocado para frequências mais baixas, ou seja, tempos de relaxação mais longos, que estão envolvidos com graus mais elevados de interação entre NTCMC e o PVDF. Isto indica que graus melhorados de dispersão foram alcançados para essas composições devido à dispersão mais fina de NTCMC na matriz de PVDF. A influência do fluxo elongacional nos tempos de relaxação pode ser claramente observada nos gráficos de Cole-Cole, ou seja, a viscosidade imaginária (η'') versus a viscosidade real (η') mostrada na Figura 45. Os gráficos de Cole-cole estão relacionados com o espectro de relaxação de cadeias moleculares (168, 169). Um perfil arqueado pode ser observado para todas as amostras, o que é esperado para sistemas heterogêneos possuindo amplos espectros de relaxação (170). É conhecido que curvas mais suaves estão associadas a tempos de relaxação mais elevados (171). Os nanocompósitos de PVDF/NTCMC-el exibiram as curvas mais suaves. Consequentemente, pode-se afirmar que redes PVDF-NTCMC emaranhadas foram constituídas, possuindo dispersão melhorada devido ao processamento com o DFE e uma boa interação, as quais são mais difíceis de deformar, retardando assim o processo de relaxação.

Figura 45 – Gráficos Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) PVDF/MMT; (b) PVDF/NTCMC e (c) PVDF/NTCMC/MMT.

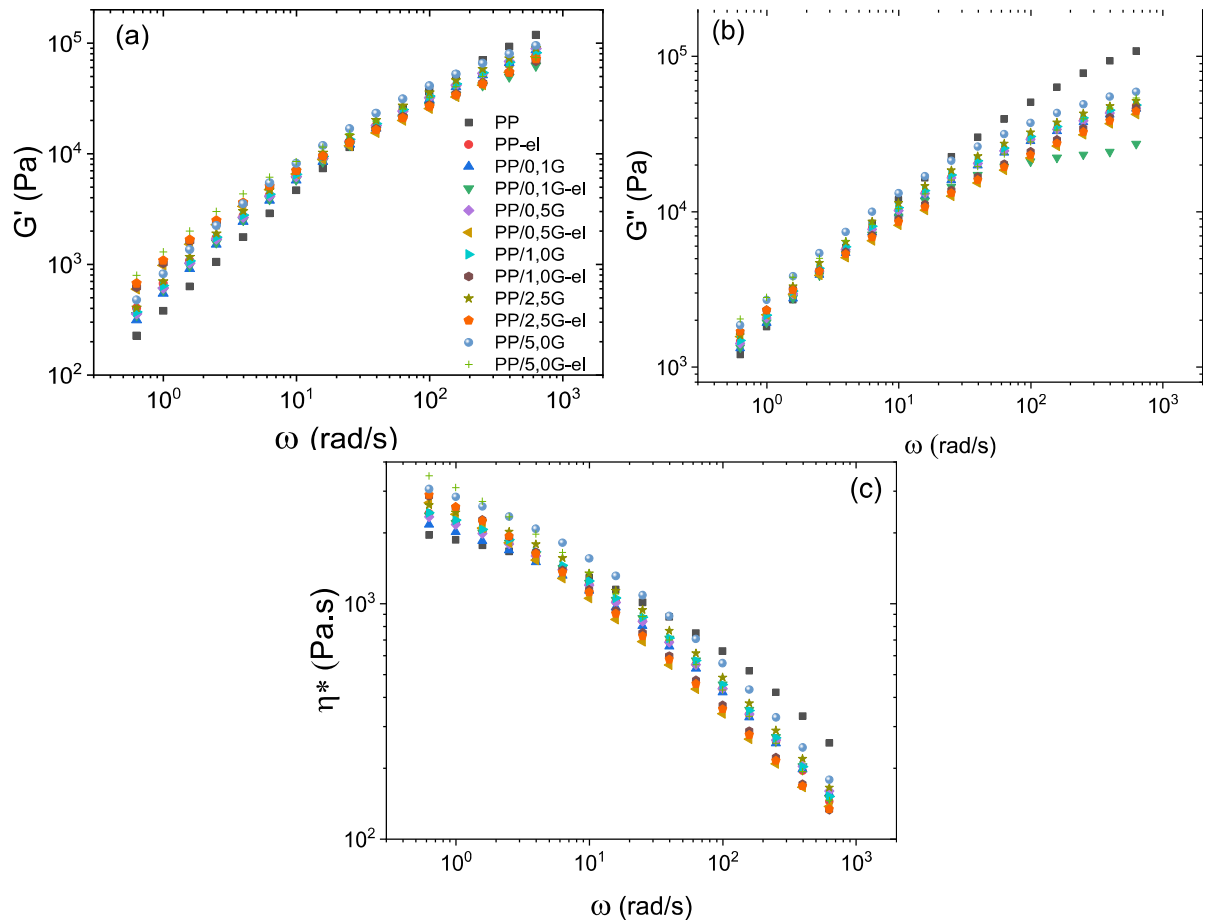


Fonte: o Autor (2022).

5.3.2 Reometria dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP

Com as medidas realizadas para os compósitos em matriz de PP contendo como carga o grafite, foram construídos os gráficos de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω). É possível notar que G' e G'' aumentam (Figura 46.a e b) significativamente com o aumento de ω , ao longo da faixa de frequências utilizadas na análise, enquanto η^* diminui (Figura 46.c). Para a faixa de frequências utilizada, as diferenças entre os valores medidos não foram tão significativas quanto no caso da matriz de PVDF (Figura 43).

Figura 46 - Medidas reológicas para os compósitos de grafite em matriz de PP: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos.



Fonte: o Autor (2022).

A Tabela 14, construída com base nos valores apresentados para as diferentes composições na frequência angular de 1 rad/s, permite verificar a existência de um aumento nos valores de G' , G'' e η^* em função do teor de grafite. De maneira geral, quanto maior a quantidade de grafite, maiores valores são atingidos para essas propriedades. Este aumento é um comportamento comum, atribuído à adição de cargas rígidas a uma matriz polimérica, resultando em uma mudança na dinâmica de movimentação das macromoléculas, restringindo sua mobilidade (110, 172, 173).

Tabela 14 – Medidas reológicas para os compósitos contendo carga de Grafite em matriz de PP processados sem e com o DFE medidos a 0,1 rad/s.

Composições	G' (Pa)	G'' (Pa)	η^* (Pa.s)
PP/0,1G	545,499	1932,57	2016,52
PP/0,1G-el	585,044	1940,48	2035,28
PP/0,5G	610,585	2068,43	2165,73
PP/0,5G-el	977,447	2174,49	2394,09
PP/1,0G	640,43	2159,92	2262,33
PP/1,0G-el	1021,23	2336,23	2560,4
PP/2,5G	704,353	2324,39	2438,97
PP/2,5G-el	1083,43	2324,68	2575,54
PP/5,0G	822,471	2709,42	2843,4
PP/5,0G-el	1299,24	2813,53	3112,05

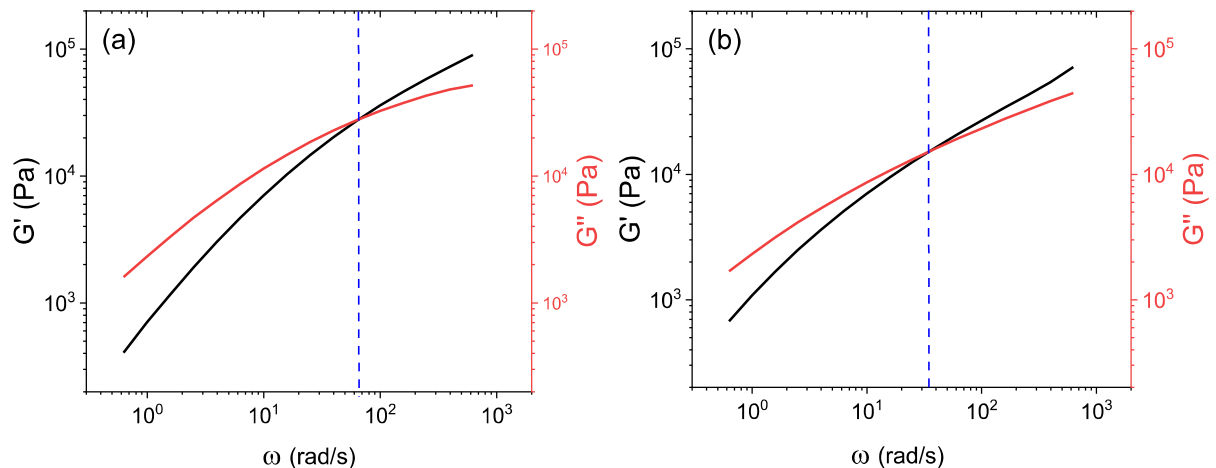
Fonte: o Autor (2022).

Com relação aos efeitos do fluxo elongacional no processamento, a Tabela 14 mostra que, de maneira geral, as composições quando processadas com o DFE, apresentam maiores valores para G' , G'' e η^* . Por exemplo, os valores encontrados para a composição PP/0,5G, foram de $G' = 610,58$ Pa, $G'' = 2068,43$ Pa e $\eta^* = 2165,73$ Pa.s, enquanto para PP/0,5G-el os valores foram de $G' = 977,45$ Pa, $G'' = 2174,49$ Pa e $\eta^* = 2394,09$ Pa.s. Neste caso, os aumentos foram de 60 %, 5 % e 10 %, respectivamente para G' , G'' e η^* . Valores maiores nessas propriedades indicam, neste contexto, que do ponto de vista reológico um nível de dispersão mais elevado foi atingido (174, 175). Este resultado assemelha-se ao comportamento verificado para os compósitos em matriz de PVDF e mostra que, para os compósitos contendo grafite em matriz de PP, maiores níveis de dispersão também foram atingidos quando processados com auxílio do fluxo elongacional na extrusão.

Os valores apresentados na Tabela 14 também mostram que, para todas as medidas nas diferentes composições, os valores de G'' são maiores que G' ($G'' > G'$), o que indica um comportamento predominantemente viscoso para todas as composições. Em frequências mais altas ocorre uma inversão e os valores de G' passam a ser maiores, conforme mostram os gráficos apresentados na Figura 49. O valor de ω , onde ocorre esta inversão é chamado de *crossover*. Esse valor pode ser relacionado ao tempo de relaxação das cadeias poliméricas e, em altas frequências, o comportamento do material é mais “sólido” porque as cadeias de polímero não têm tempo suficiente para seguir a deformação imposta. Por outro lado, em baixas

frequências, as cadeias poliméricas têm tempo suficiente para relaxar. Por esse motivo em frequências mais altas, o comportamento elástico é dominante, enquanto o viscoso é mais importante em frequências baixas (173, 176).

Figura 47 – Curvas de G' e G'' em função da frequência angular para as composições: (a) PP/2,5G e (b) PP/2,5G-el.



Fonte: o Autor (2022).

Pela Figura 47, pode-se verificar que o valor da frequência de *crossover* para a composição PP/2,5G-el, processada com o DFE, encontra-se em um valor menor. Para avaliar de forma mais clara os efeitos do fluxo elongacional no tempo de relaxação foram determinados graficamente os valores de *crossover* e, com base nesses calculou-se os tempos de relaxação, os quais são mostrados na Tabela 15, para todas as composições contendo grafite em matriz de PP.

De acordo com os dados da Tabela 15, o fluxo elongacional demonstrou um efeito claro sobre os valores de *crossover*. Houve um deslocamento para menores frequências nas composições processadas com o DFE. Consequentemente, tempos de relaxação mais longos foram encontrados, indicando que graus mais altos de interação entre as cadeias de PP e as partículas de grafite são obtidos para as composições processadas com o auxílio do fluxo elongacional. Por exemplo, a composição PP 2,5G-el apresentou um tempo de relaxação 90 % maior que sua composição análoga processada sem o DFE. Tal resultado corrobora com os valores medidos de tamanho de partícula, apresentados nas Figuras 36 e 40, onde encontrou-se que existe uma tendência de redução no tamanho dos aglomerados de grafite com o uso do DFE.

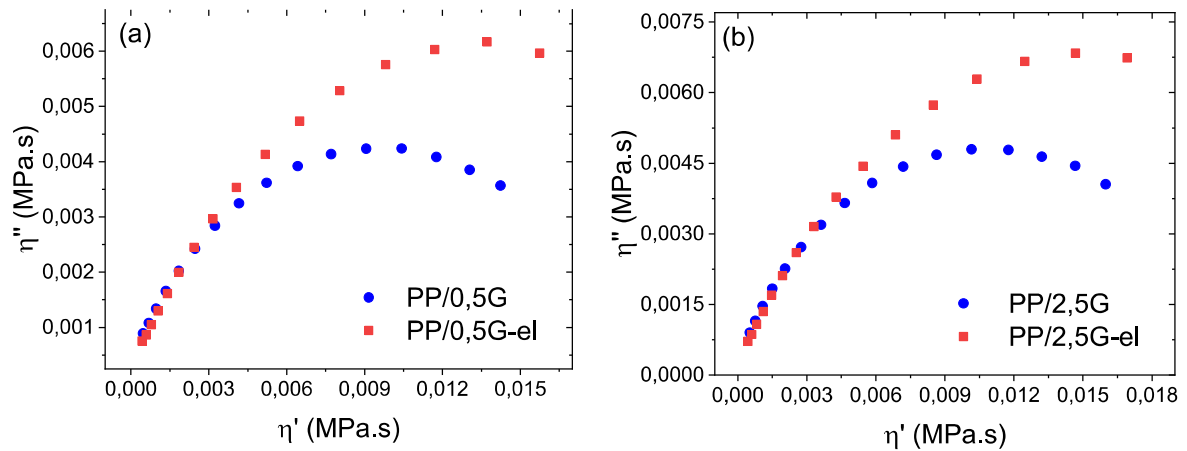
Tabela 15 – Frequência de crossover (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os compósitos em matriz de PP.

Composição	ω_c (rad/s)	t_r (s)
PP/0,1G	74,21	0,085
PP/0,1G-el	47,82	0,131
PP/0,5G	67,53	0,093
PP/0,5-el	37,89	0,166
PP/1,0G	68,89	0,091
PP/1,0G-el	40,24	0,156
PP/2,5G	65,93	0,095
PP/2,5G-el	34,83	0,180
PP/5,0G	65,66	0,096
PP/5,0G-el	35,89	0,175

Fonte: o Autor (2022).

Os gráficos Cole-Cole são ferramentas de estudo reológico bem conhecidas para investigar a respeito dos tempos de relaxação em compósitos contendo cargas, e, nesse contexto, os principais fatores que podem influenciar são o aumento na interação entre as cargas/cadeias poliméricas assim como a formação de uma rede interconectada entre as partículas de carga (177). A Figura 50 mostra as curvas Cole-Cole para as composições contendo 0,5 % e 2,5 % de grafite, na qual observou-se a maior variação em termos de tamanho de partícula, de acordo com as medidas apresentadas na Tabela 11. Desta forma, acredita-se que o maior nível de dispersão atingido para as composições processadas com o DFE trouxe também um maior nível de interação entre as cadeias de PP e as partículas de carga de grafite o que por sua vez, atuou aumentando os tempos de relaxação conforme apontam os resultados da Tabela 15. Confirmou-se isto também pelo perfil traçado nas plotagens Cole-Cole, onde as curvas em vermelho representam maiores tempos de relaxação e correspondem as composições processadas contando com o auxílio do fluxo elongacional.

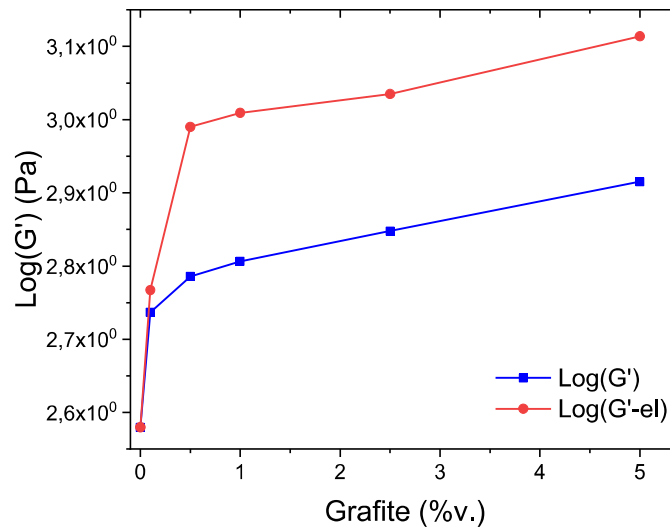
Figura 48 - Gráficos de Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) contendo 0,5% de grafite e (b) 2,5% de grafite.



Fonte: o Autor (2022).

Segundo Kota et. al. (111) é possível identificar a percolação mediante medidas reológicas, sendo as propriedades mais sensíveis a este fenômeno os valores de G' e a relação entre G'/G'' em baixas frequências. Para avaliar a possibilidade da formação de uma rede interconectada entre as partículas de grafite construiu-se as curvas mostradas na Figura 49, seguindo as recomendações expostas no trabalho de Kota et. al. (111), para uma frequência de 0,1 rad/s. Inicialmente as curvas mostram um salto em G' devido à presença de grafite na matriz de PP. Além disso, os valores encontrados para G' nas composições processadas com o DFE apresentam-se sempre maiores em relação às processadas sem o DFE. A partir do valor de 0,5 %v. de grafite as variações encontradas são pouco significativas construindo uma espécie de platô em torno do valor de 3×10^0 Pa para a curva das composições processadas com o DFE e em torno de $2,8 \times 10^0$ Pa para o processamento sem uso do dispositivo de fluxo elongacional. Por este comportamento, acredita-se que talvez exista uma relação entre os platôs inferiores e a forma de processamento utilizada para dispersão das cargas, uma vez que ao inserir o fluxo elongacional no processamento deslocou-se os valores de G' para pontos mais altos.

Figura 49 – Curvas de G' em função do teor de grafite para os compósitos em matriz de PP a 0,1 rad/s.



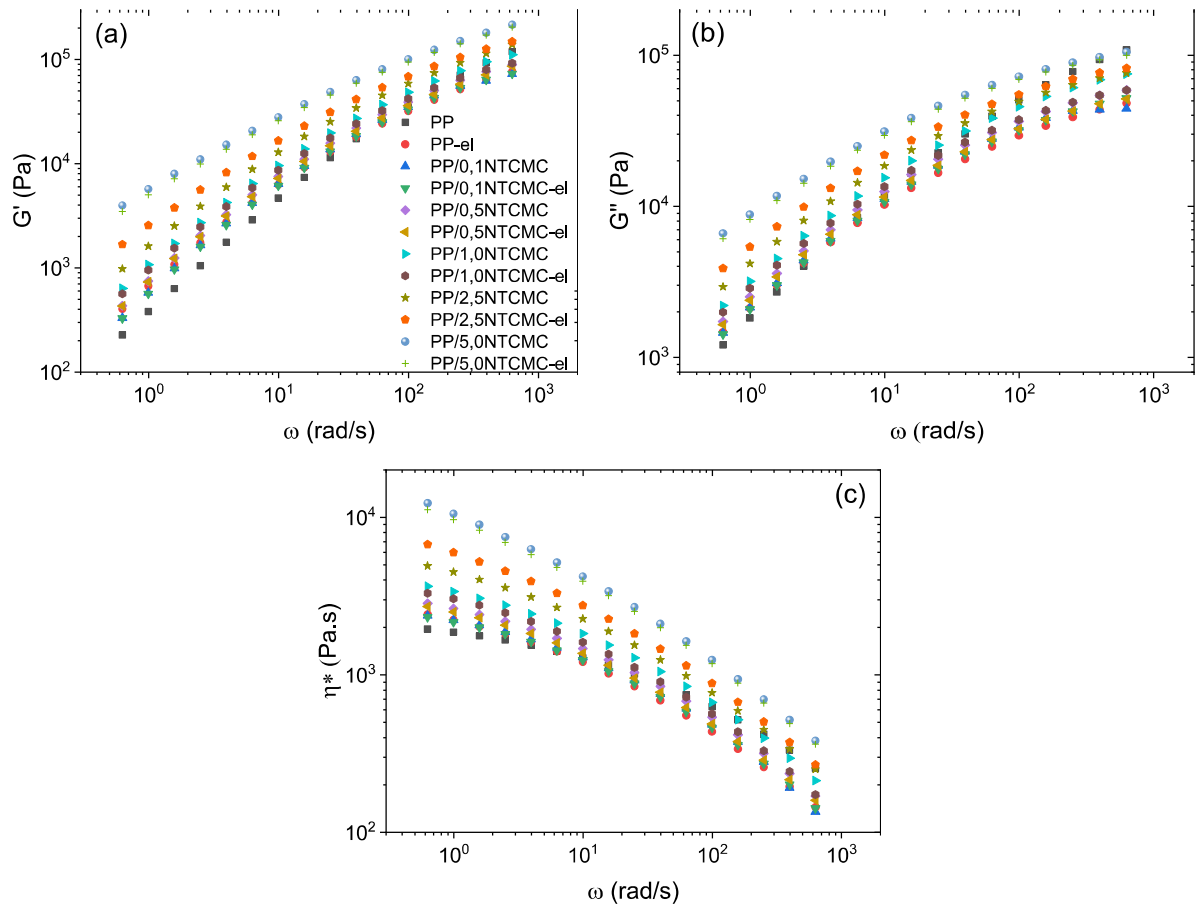
Fonte: o Autor (2022).

Os platôs identificados na Figura 49 são, possivelmente, relativos ao nível inferior e, para construir-se uma curva completa, seriam necessárias composições com frações volumétricas maiores de grafite. Pode-se citar como exemplo o trabalho de Agari (71) onde, para uma matriz de PE, o valor de percolação elétrica foi atingido em torno de 15 %v. de grafite. Outro exemplo de que frações volumétricas maiores são necessárias, é exposto no trabalho de Wu et. al. (103) onde, foi avaliada a correlação entre a percolação elétrica e reológica para carga de grafite em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). Neste trabalho, a percolação elétrica foi identificada entre 8 – 20 %v. de grafite enquanto a percolação reológica exibiu 2 saltos um em torno de 8 %v. e outro próximo a 20 %v. de grafite. Com base nestes estudos e no comportamento apresentado na Figura 49, pode-se afirmar que o platô encontrado nas curvas expostas é relativo ao platô inferior, da curva que expõe a percolação reológica.

5.3.3 Reometria dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP

As medidas reológicas feitas com os nanocompósitos contendo NTCMC em matriz de PP permitiram a construção das curvas de G' , G'' e η^* mostradas na Figura 50. O perfil apresentado pelas curvas segue o modelo convencional, onde G' e G'' aumentam para maiores valores de ω , enquanto para η^* diminui.

Figura 50 – Medidas reológicas para os compósitos de grafite em matriz de PP: (a): Módulos de armazenamento (G'), (b): Módulos de perda (G''), (c): Viscosidade complexa (η^*) dos compósitos.



Fonte: o Autor (2022).

A Tabela 16 apresenta os valores de G' , G'' e η^* para todos os compósitos contendo diferentes teores de NTCMC. De uma maneira geral, observa-se que quanto maior a quantidade de NTCMC presente no nanocompósito, maiores serão os valores associados ao módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e da viscosidade complexa (η^*). Sabe-se que esta tendência é o comportamento mais comumente observado para nanocompósitos contendo quantidades crescentes de NTCMC. Portanto, os resultados obtidos estão em concordância com outros trabalhos similares, que também avaliaram os efeitos de diferentes quantidades de NTCMC sobre as propriedades reológicas (22, 178-181).

Tabela 16 – Medidas reológicas para os compósitos contendo carga de NTCMC em matriz de PP processados sem e com o DFE medidos a 0,1 rad/s.

Composições	G' (Pa)	G'' (Pa)	η^* (Pa.s)
PP/0,1NTCMC	565,486	2079,02	2163,6
PP/0,1NTCMC-el	577,832	2139,24	2225,22
PP/0,5NTCMC	731,268	2389,19	2509,09
PP/0,5NTCMC-el	745,223	2516,01	2635,08
PP/1,0NTCMC	952,334	2873,26	3039,69
PP/1,0NTCMC-el	1074,03	3187,59	3377,81
PP/2,5NTCMC	1616,19	4176,13	4496,78
PP/2,5NTCMC-el	2562,85	5387,13	5990,75
PP/5,0NTCMC	5022,42	8203,73	9659,46
PP/5,0NTCMC-el	5694,19	8816,92	10539,9

Fonte: o Autor (2022).

As propriedades reológicas de nanocompósitos contendo nanotubos de carbono em matrizes poliméricas, dependem de diversos fatores como as características da carga, razão de aspecto, teor utilizado, dispersão, peso molar do polímero e da interação interfacial entre o polímero e carga (21). O efeito da presença do fluxo elongacional trata também de aspectos voltados à dispersão das nanocargas, uma vez que o fluxo elongacional traz uma melhoria em termos de dispersão de partículas (28, 119, 131, 182). Desta forma, com base nos valores da Tabela 16, houve um aumento nas propriedades avaliadas, sempre que o nanocompósito foi processado com o DFE. No trabalho de Fan (188), foi avaliado o efeito do nível de dispersão de NTCMC em suspensões, tendo sido verificado que maiores níveis de dispersão podem ser relacionados a valores mais altos de G', G'' e η^* . Por exemplo, a composição PP/2,5NTCMC-el apresentou aumentos de 59 %, 29 % e 33 %, respectivamente para G', G'' e η^* . Este mesmo efeito, também foi observado para a carga de grafite em matriz de PP no item 5.3.2.

Para avaliar os efeitos do fluxo elongacional nas propriedades reológicas dos nanocompósitos, foram determinados os valores da frequência de *crossover* (ω_c) e também do tempo curto de relaxação (t_r), os quais são apresentados na Tabela 17. Quando processados com o DFE, os nanocompósitos têm suas frequências de *crossover* deslocadas para valores mais baixos (Tabela 17), ou seja, tempos de relaxação mais longos, que estão relacionados com graus mais elevados de interação entre NTCMC e o PP. Da mesma forma que para a carga de grafite estes resultados

reafirmam que foi atingida uma dispersão mais fina de NTCMC através na matriz de PP.

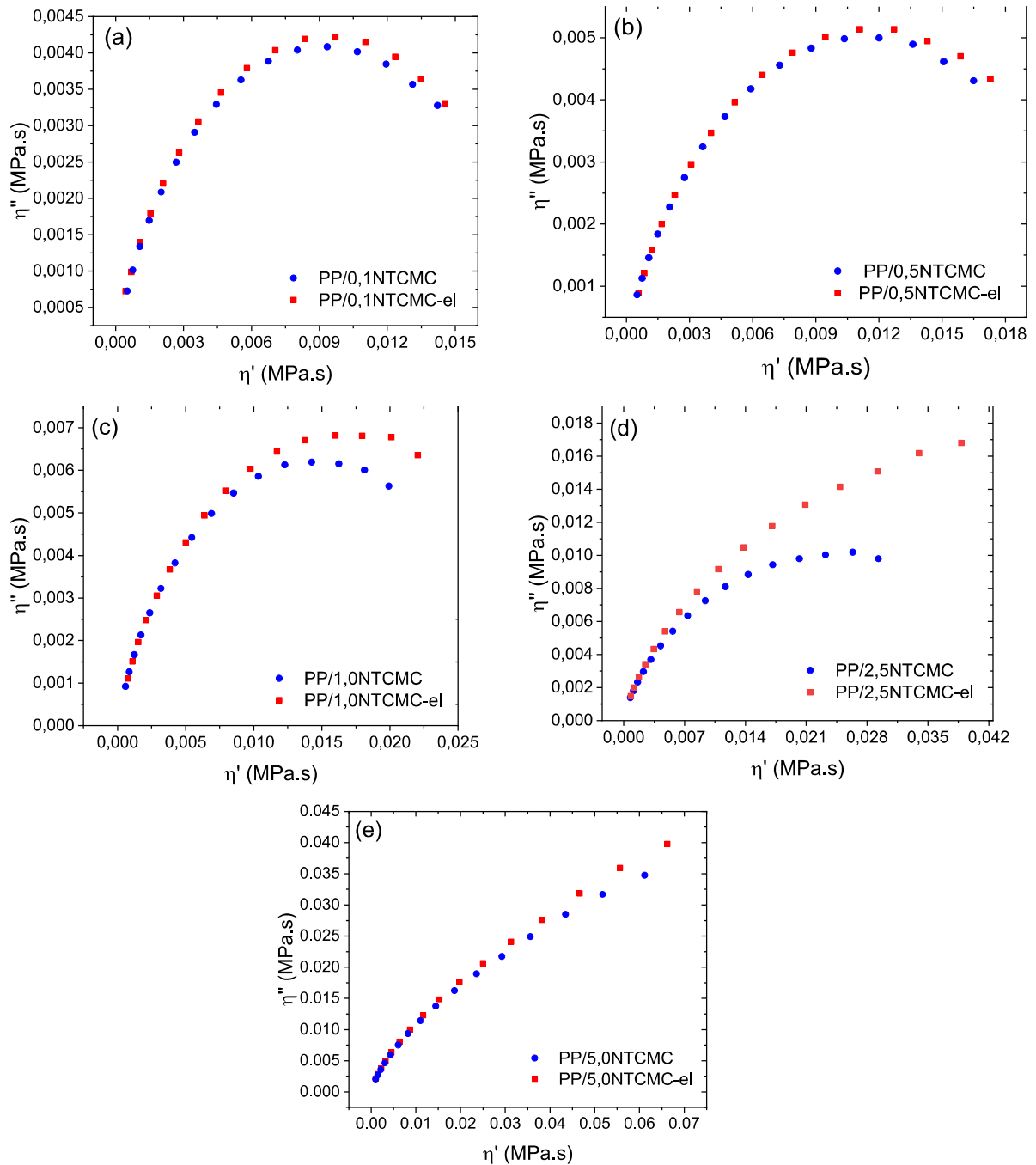
Tabela 17 – Frequência de *crossover* (ω_c) e tempo curto de relaxação (t_r) para os nanocompósitos em matriz de PP.

Composição	ω_c (rad/s)	t_r (s)
PP/0,1NTCMC	84,03	0,075
PP/0,1NTCMC-el	83,53	0,075
PP/0,5NTCMC	75,41	0,083
PP/0,5NTCMC-el	63,08	0,100
PP/1,0NTCMC	75,11	0,084
PP/1,0NTCMC-el	59,63	0,105
PP/2,5NTCMC	47,92	0,131
PP/2,5NTCMC-el	34,97	0,180
PP/5,0NTCMC	19,31	0,325
PP/5,0NTCMC-el	19,52	0,323

Fonte: o Autor (2022).

A influência do fluxo elongacional nos tempos de relaxação pode, também, ser observada nos gráficos Cole-Cole, mostrados na Figura 51. As curvas Cole-Cole obtidas para os nanocompósitos de matriz de PP contendo teores de NTCMC, demonstram que a presença do DFE induziu a curvas mais suaves (pontos em vermelho) o que se relaciona com tempos de relaxação mais longos. Tal resultado pode ser encarado como um indício de que um maior nível de dispersão foi atingido para as composições processadas com a presença do DFE, permitindo que uma rede com mais interações PP-NTCMC tenha sido constituída durante o processamento, formando uma rede mais consistente induzindo a maiores tempos de relaxação. As maiores diferenças foram observadas para as composições contendo 1,0 e 2,5 %v. de NTCMC. Um comportamento similar a este também foi verificado para os nanocompósitos em matriz de PVDF, e para os compósitos com carga de grafite como já apresentado nas Figuras 45 e 48.

Figura 51 - Gráficos de Cole-Cole para composições com e sem dispositivo de fluxo elongacional: (a) PP/0,1NTCMC; (b) PP/0,5NTCMC; (c) PP/1,0NTCMC; (d) PP/2,5NTCMC e (e) PP/5,0NTCMC.

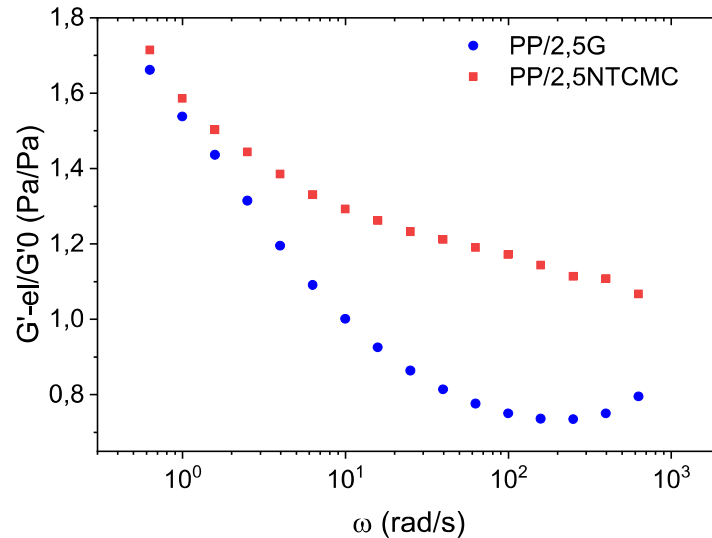


Fonte: o Autor (2022).

Para ilustrar o efeito diferenciado das cargas de grafite e NTCMC em PP, construiu-se, para as composições contendo 2,5 %v. de carga, as curvas de $G'-el/G'0$ em função de ω , que são mostradas na Figura 52. As curvas mostram que houve um efeito similar ao observado na composição PVDF/NTCMC (Figura 44), indicando que possivelmente este efeito é decorrente do tipo de carga. Além disso, em comparação

com o grafite, as razões de $G'-el/G'_0$ para o NTCMC apresentam um efeito mais pronunciado em frequências maiores que 10 rad/s, uma vez que os valores da razão caem para próximos de 1 para o grafite, indicando que $G'-el$ e G'_0 são similares.

Figura 52 – Razão $G'-el/G'_0$ versus ω para compósitos PVDF/2,5G e PVDF/2,5NTCMC.



Fonte: o Autor (2022).

Os NTCMC tornam mais difícil a movimentação molecular por conta de possuir maior razão de aspecto, além de apresentar maior tendência de emaranhar-se entre si e com as cadeias poliméricas (4, 21), isso em relação as cargas de MMT e grafite. Essas redes interconectadas apresentam alto módulo de armazenamento e alta viscosidade (20, 164, 165) o que também justifica os maiores valores encontrados nessa relação ($G'-el/G'_0$) para a carga de NTCMC em relação a MMT (Figura 44) e ao grafite (Figura 52). Além disso, como os valores encontrados são diferentes de 1, demonstra-se que houve um efeito em função do processamento realizado com o DFE, o qual relaciona-se com uma melhoria no nível de dispersão, conforme apontam as medidas de tamanho de agregado, feitas nas imagens de MEV, mostradas na Tabelas 12 para os NTCMC e na Tabela 11 para o grafite.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

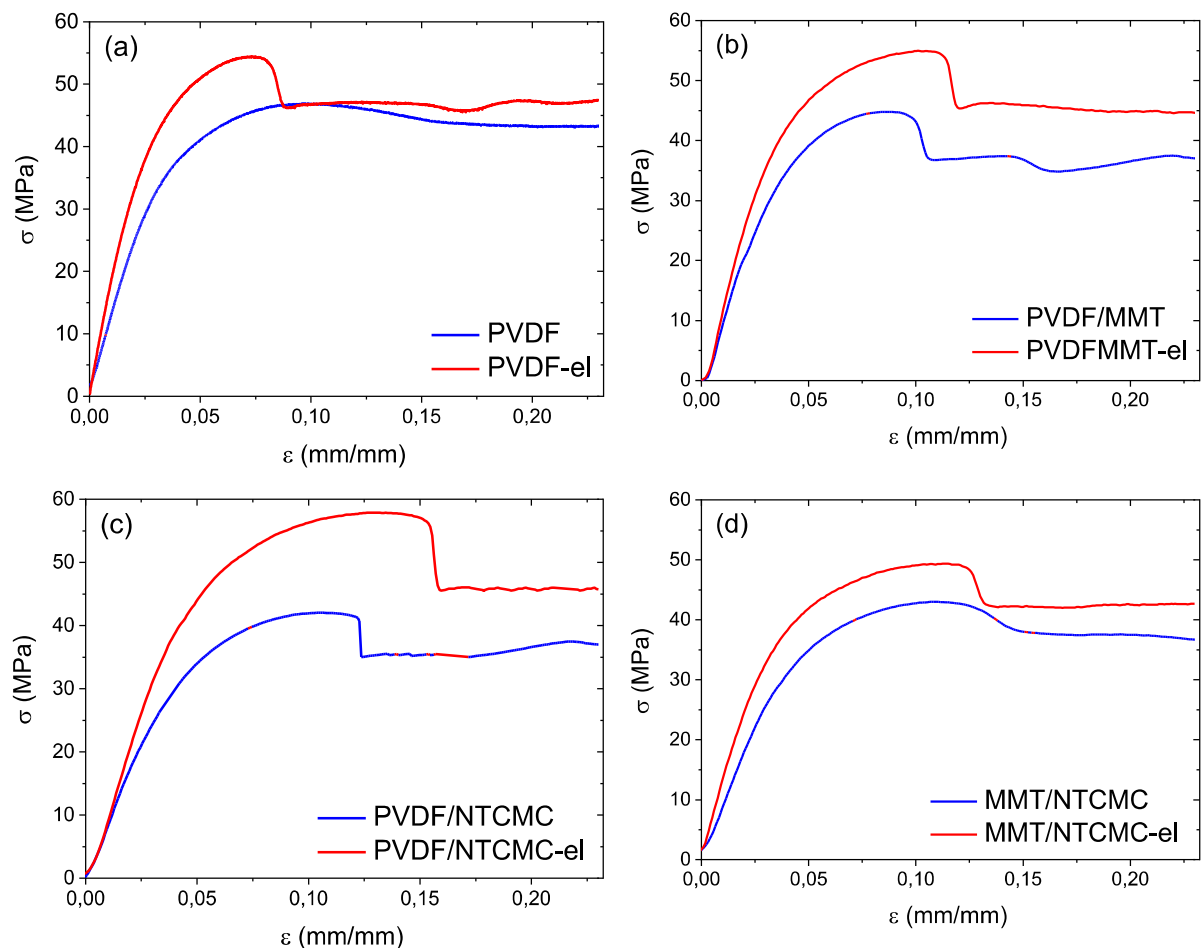
5.4.1 Ensaio de Tração e DMA dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF

Os principais resultados para a matriz de PVDF e todos os nanocompósitos processados estão resumidos na Tabela 18 e na Figura 53.

Tabela 18 – Propriedades mecânicas em tração para a matriz e os nanocompósitos em PVDF.

Composições	σ_M (MPa)	Desvio Padrão	E (GPa)	Desvio Padrão
PVDF	46,30	1,50	1,32	0,014
PVDF-el	59,68	4,94	1,94	0,030
PVDF/MMT	45,11	2,51	0,98	0,046
PVDF/MMT-el	54,43	4,74	1,26	0,008
PVDF/NTCMC	40,84	6,80	0,85	0,021
PVDF/NTCMC-el	49,70	3,63	1,05	0,030
PVDF/MMT/NTCMC	44,53	4,14	0,90	0,010
PVDF/MMT/NTCMC-el	54,11	3,91	1,26	0,039

Fonte: o Autor (2022).

Figura 53 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para a matriz e os nanocompósitos em PVDF.

Fonte: o Autor (2022).

Houve uma diferença significativa, ocasionada pela presença do fluxo elongacional nas propriedades mecânicas em tração. Quando extrudadas com auxílio do dispositivo de fluxo elongacional, as curvas tensão vs. deformação apresentaram

aumento em termos de rigidez, o que é refletido na inclinação da curva na região de deformação elástica, trazendo inclinações maiores (curvas em vermelho na Figura 53). Os valores estimados do módulo elástico (E) assim como as tensões máximas (σ_M) medidas pelo equipamento, também apresentaram maiores valores quando processados sob fluxo elongacional, conforme mostra a Tabela 18.

Nos trabalhos de Münstedt (184) e Tabatabaei; Carreau e Aji (185), foi demonstrado que o uso de taxas de elongacionais crescentes pode resultar em um aumento nas propriedades mecânicas de polímeros semicristalinos na direção do fluxo. Sendo esse efeito dependente de parâmetros do processo como taxa de resfriamento e de estiramento. Esse tipo de efeito pode ser associado à capacidade do fluxo elongacional estirar e alinhar as macromoléculas na direção do fluxo (157, 186). O dispositivo de fluxo elongacional, utilizado no presente trabalho foi montado acoplado à matriz de extrusão (conforme demonstrado na Figura 25), desta forma a direção do fluxo elongacional é a mesma do comprimento dos filamentos. Portanto, acredita-se que tenham sido produzidos filamentos com maior grau de orientação das cadeias de PVDF nesta direção, o que foi também refletido nas propriedades de tração, conforme mostrado na Figura 53.a. Os valores de σ_M , para a matriz processada com e sem o DFE (Tabela 18) mostram que houve um aumento em torno de 29 % para a condição de processamento com o DFE.

Para os nanocompósitos produzidos em matriz de PVDF este aumento de rigidez apresentado nas Figuras 55 b, c e d, assim como o aumento nos valores de σ_M , são, possivelmente, associados a maior dispersão nos compósitos com as nanocargas de MMT, NTCMC e para o híbrido de MMT/NTCMC, processados com o DFE. Os valores medidos mostrados na Tabela 10 e Figura 33, bem como as medidas reológicas mostradas na Figura 45 dão suporte a afirmação de que níveis mais altos de dispersão foram alcançados para as composições processadas com o auxílio do DFE, demonstrando a eficiência do dispositivo.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma ferramenta indispensável ao avaliar as propriedades viscoelásticas de polímeros semicristalinos (187). As propriedades medidas por DMA, para as diferentes composições processadas com e sem o DFE são mostradas na Tabela 19.

Tabela 19 – Propriedades medidas em DMA para a matriz e os nanocompósitos em matriz de PVDF.

Composições	E' (GPa)	Desvio Padrão	E'' (GPa)	Desvio Padrão	E* (GPa)
PVDF	3,12	0,41	0,16	0,03	3,12
PVDF-el	4,38	0,76	0,22	0,04	4,45
PVDF/MMT	3,18	0,36	0,15	0,02	3,18
PVDF/MMT-el	3,66	0,35	0,17	0,02	3,66
PVDF/NTCMC	2,30	0,39	0,10	0,02	2,30
PVDF/NTCMC-el	3,88	0,37	0,18	0,02	3,88
PVDF/MMT/NTCMC	2,77	0,44	0,12	0,01	2,77
PVDF/MMT/NTCMC-el	3,40	0,23	0,15	0,01	3,40

Fonte: o Autor (2021).

O módulo de Young é tipicamente associado ao módulo de armazenamento (E') ou também chamado de módulo dinâmico, desta forma esta propriedade é, também, relacionada à rigidez do material avaliado (188). Em relação aos valores obtidos para E', foram encontrados trabalhos em que esta propriedade apresenta-se em torno de 3 GPa (189, 190), o que mostra que foram encontrados valores coerentes para esta matriz (Tabela 19). Dessa forma, com base nos valores apresentados na Tabela 19 e no comportamento demonstrado nas curvas de tração (Figura 53), pode-se afirmar com maior confiabilidade que a matriz de PVDF e os nanocompósitos apresentaram maior rigidez quando processados utilizando o DFE no processamento de extrusão. Os aumentos nos valores de E' foram de 40 %, 15 %, 69 % e 23 %, respectivamente, para o PVDF-el, MMT-el, NTCMC-el e MMT/NTCMC-el. Entre os diferentes compósitos, aqueles contendo NTCMC apresentaram os maiores ganhos em E' quando processados com o DFE, o que está em concordância com os resultados encontrados na análise reológica em estado fundido. Essa nanocarga trouxe maiores níveis de interação PVDF-NTCMC possivelmente por constituir redes interconectadas de alto módulo e viscosidade, conforme mostraram os resultados apresentados nas Figuras 43, 44 e 45. Outro ponto relevante, dentro da discussão dos valores de E' e E'', é que as diferenças significativas observadas nos valores medidos são atribuídas à falta do extensômetro durante a análise em tração e pela geometria do corpo de prova estar fora do que é exigido pela norma, pois na tração foram ensaiados diretamente os filamentos.

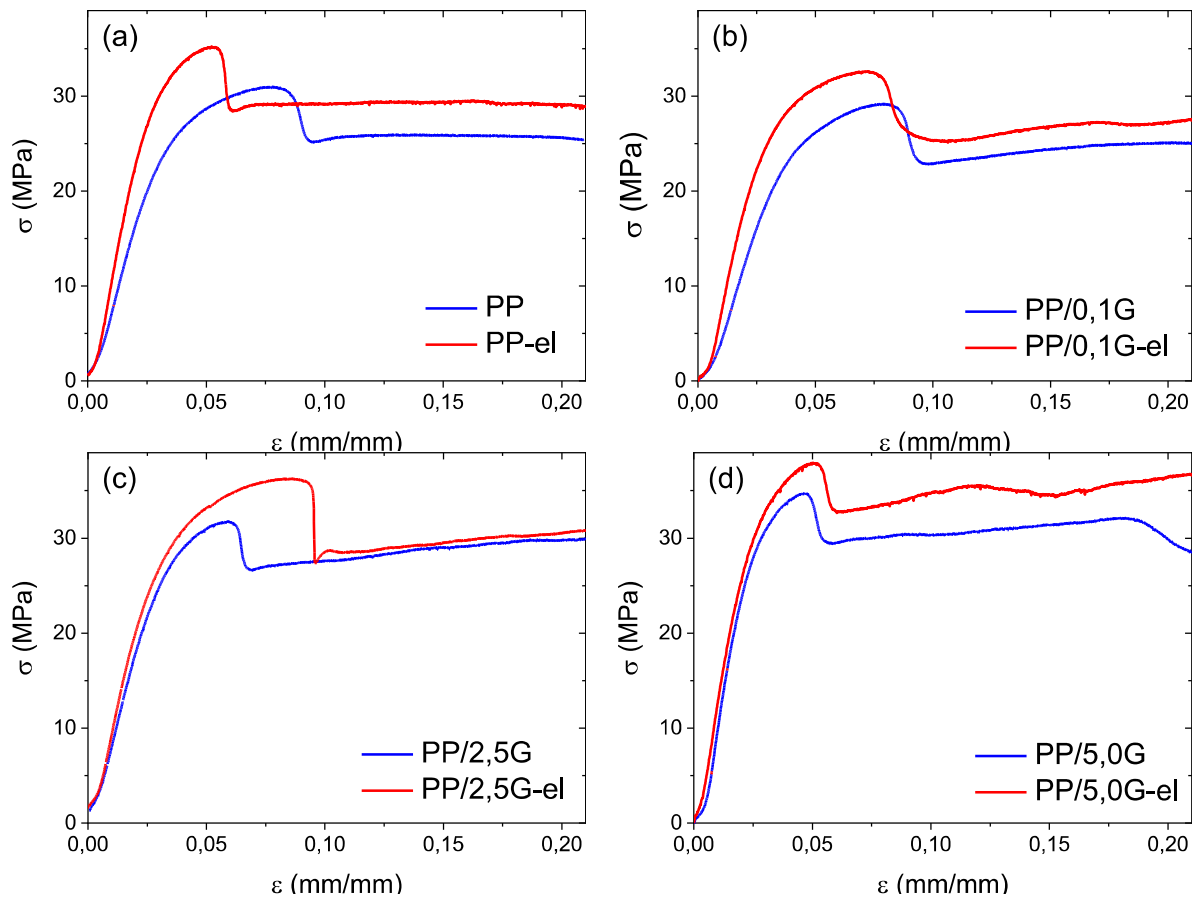
Os módulos de perda (E'') ou também chamados de módulos de perda dinâmica, são geralmente associados à resposta viscosa do material, estando

relacionados à sua tendência de dissipar a energia que foi aplicada ao mesmo (188). Com relação a esta propriedade, os valores medidos (Tabela 19) demonstram que o fluxo exlongacional contribui para o seu aumento, visto que os valores medidos aumentaram em 37 %, 13 %, 80 % e 25 % respectivamente para o PVDF-el, MMT-el, NTCMC-el e MMT/NTCMC-el. Os módulos de perda dinâmica são frequentemente associados com “atrito interno” e esta é uma propriedade sensível a mudanças morfológicas e heterogeneidades estruturais (190). Nessa perspectiva, pode-se interpretar que a presença do fluxo elongacional resultou em alguma mudança morfológica, na forma como as cadeias são organizadas ou mesmo na constituição de interações nanocarga/polímero, resultando em um aumento no “atrito interno” associado aos valores de E'' . Os valores mostram que os maiores ganhos foram para os nanocompósitos contendo NTCMC, o que pode-se associar as medidas reológicas em estado fundido, onde este efeito superior também foi verificado para esta carga. A formação de redes interconectadas entre as nanocargas/polímero ou nanocarga/nanocarga levou à tempos de relaxação maiores assim como valores de G' , G'' e η^* quando processadas com o DFE. Dessa forma, a maior interação interna associada ao maior nível de dispersão trouxe também um aumento da fricção/atrito interno no estado sólido, aumentando a energia dissipada na resposta viscosa do polímero, e conseqüentemente aumentando também os valores de E'' . Para a matriz de PVDF, houve também um aumento significativo de 37 % em E'' quando processada na presença do DFE, neste caso a modificação que contribuiu para tal comportamento pode estar associada ao alinhamento das cadeias poliméricas, bem como possíveis alterações na cristalinidade da matriz polimérica.

5.4.2 Ensaio de Tração e DMA dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP

A Figura 54 apresenta as curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) para a matriz de PP e os compósitos processados com 0,1 %, 2,5 % e 5,0 %v. de grafite, nas condições de processamento com e sem o DFE durante a extrusão. Os valores estimados do módulo elástico (E) assim como as tensões máximas (σ_M) medidas no ensaio de tração são resumidos na Tabela 20.

Figura 54 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para: (a) PP, (b) PP/0,1G, (c) PP/2,5G e PP/5,0G.



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 20 – Propriedades mecânicas em tração para a matriz e os compósitos em PP.

Composições	σ_M (MPa)	Desvio Padrão	E (GPa)	Desvio Padrão
PP	29,99	1,50	0,77	0,017
PP-el	35,54	2,58	1,08	0,043
PP/0,1G	29,83	0,45	0,63	0,018
PP/0,1G-el	31,97	1,56	0,91	0,010
PP/0,5G	30,67	0,68	0,76	0,153
PP/0,5G-el	31,33	0,63	0,85	0,098
PP/1,0G	31,94	0,94	0,62	0,052
PP/1,0G-el	32,80	0,55	0,92	0,058
PP/2,5G	33,83	0,48	1,26	0,124
PP/2,5G-el	35,10	1,20	1,31	0,086
PP/5,0G	34,42	1,05	1,13	0,056
PP/5,0G-el	37,74	1,43	1,29	0,061

Fonte: o Autor (2022).

Com base nas curvas para a matriz de PP (Figura 54.a), verifica-se que com o processamento auxiliado pelo DFE, existe um aumento na rigidez que também é demonstrado pelos valores estimados de módulo de Young (E), apresentados na Tabela 20. Além disso, as medidas de σ_M também apontam um efeito de acréscimo (18 %) com o processamento contendo a adição de fluxo elongacional. Esse resultado corrobora com àqueles apresentados para a matriz de PVDF (Figura 53.a) que também apresentou este mesmo efeito. Tal comportamento, possivelmente, está associado ao efeito de alinhamento das cadeias na direção do fluxo elongacional, que é um fenômeno conhecido e já explorado industrialmente na produção de filmes com orientação, que demonstram propriedades mecânicas superiores na direção do fluxo aplicado (186). Além disso, sabe-se que o uso de maiores taxas elongacionais no processamento podem contribuir para aumentos de cristalinidade (143, 144), o que também pode ser associado a aumento nas propriedades mecânicas de materiais poliméricos semicristalinos, como é o caso das matrizes em uso neste trabalho (PVDF e PP).

O efeito do fluxo elongacional nos compósitos contendo grafite, mostrados na Figura 54.b, c e d, aponta que houve um acréscimo na rigidez, mais pronunciado nas curvas para a composição contendo 0,1 %v. de grafite. O aumento de rigidez pode também ser confirmado com base nos valores estimados do módulo de Young (Tabela 20). Além disso, os valores de σ_M , conforme os resultados da Tabela 20, mostram que houve um acréscimo na condição de processamento com o DFE, chegando a um máximo de 10 % para a composição PP/5,0G-el. Houve também um aumento nos valores de σ_M à medida que se aumenta a concentração de grafite na composição, porém, este aumento não foi muito significativo. Esses resultados encontram-se em concordância com os efeitos observados no trabalho de Huang et. al. (174), onde com maiores níveis de dispersão, foram observadas propriedades mecânicas superiores em compósitos contendo partículas de grafite (3 %p.) em matriz de PU. Outro fator que permite afirmar com maior segurança que houve uma melhoria na dispersão das partículas de grafite na matriz de PP são as medidas feitas de tamanho de partícula (Tabela 11) e as medidas reológicas (Tabela 14 e Figura 48).

Quanto as propriedades medidas por DMA, para os compósitos de PP/Grafite e sua matriz isolada, os valores medidos de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e os valores estimados de módulo complexo (E*) são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Propriedades medidas em DMA para o PP e os compósitos de grafite em matriz de PP.

Composições	E' (GPa)	Desvio Padrão	E'' (GPa)	Desvio Padrão	E* (GPa)
PP	1,59	0,12	0,11	0,01	1,59
PP-el	1,89	0,37	0,13	0,02	1,89
PP/0,1G	1,53	0,26	0,10	0,02	1,53
PP/0,1G-el	1,62	0,12	0,10	0,01	1,62
PP/0,5G	1,56	0,06	0,10	0,03	1,56
PP/0,5G-el	2,03	0,85	0,12	0,04	2,03
PP/1,0G	2,82	0,48	0,21	0,02	2,83
PP/1,0G-el	2,91	0,13	0,18	0,01	2,92
PP/2,5G	3,18	0,44	0,21	0,03	3,19
PP/2,5G-el	3,25	0,15	0,21	0,01	3,26
PP/5,0G	2,74	0,86	0,24	0,11	2,75
PP/5,0G-el	3,34	0,27	0,23	0,02	3,35

Fonte: o Autor (2022).

No estudo realizado por Das e Satapathy (191), foi encontrado um valor de E' em torno de 1,5 GPa para o PP processado por extrusão, o que permite afirmar que os valores encontrados neste trabalho encontram-se em concordância com a literatura para a matriz de PP (1,59 GPa). Tipicamente os valores do módulo de armazenamento são associados aos valores do módulo de elástico (188), o que permite associar este resultado com o que foi visualizado nas curvas do ensaio de tração. Com base nos valores apresentados na Tabela 21, observa-se que houve um aumento nos valores de E', com o processamento por extrusão auxiliado pelo DFE. Isto permite reafirmar que houve um aumento de rigidez para os materiais processados nesta condição, como apresentado nas diferentes inclinações da região elástica das curvas do ensaio de tração (Figura 56). Os aumentos observados em E' foram de 19 %, 6 %, 30 %, 12%, 3 % e 22 % respectivamente para o PP-el, PP/0,1G-el, PP/0,5G-el, PP/1,0G-el, PP/2,5G-el e PP/5,0G-el. Além do acréscimo em E', causado pelo processamento com o DFE, foi verificado um aumento de rigidez em função dos teores crescentes de grafite na composição. Este aumento se apresenta mais pronunciado a partir da composição PP/0,5G-el que em relação a composição PP/0,1G-el, teve um aumento de 25 % em E'.

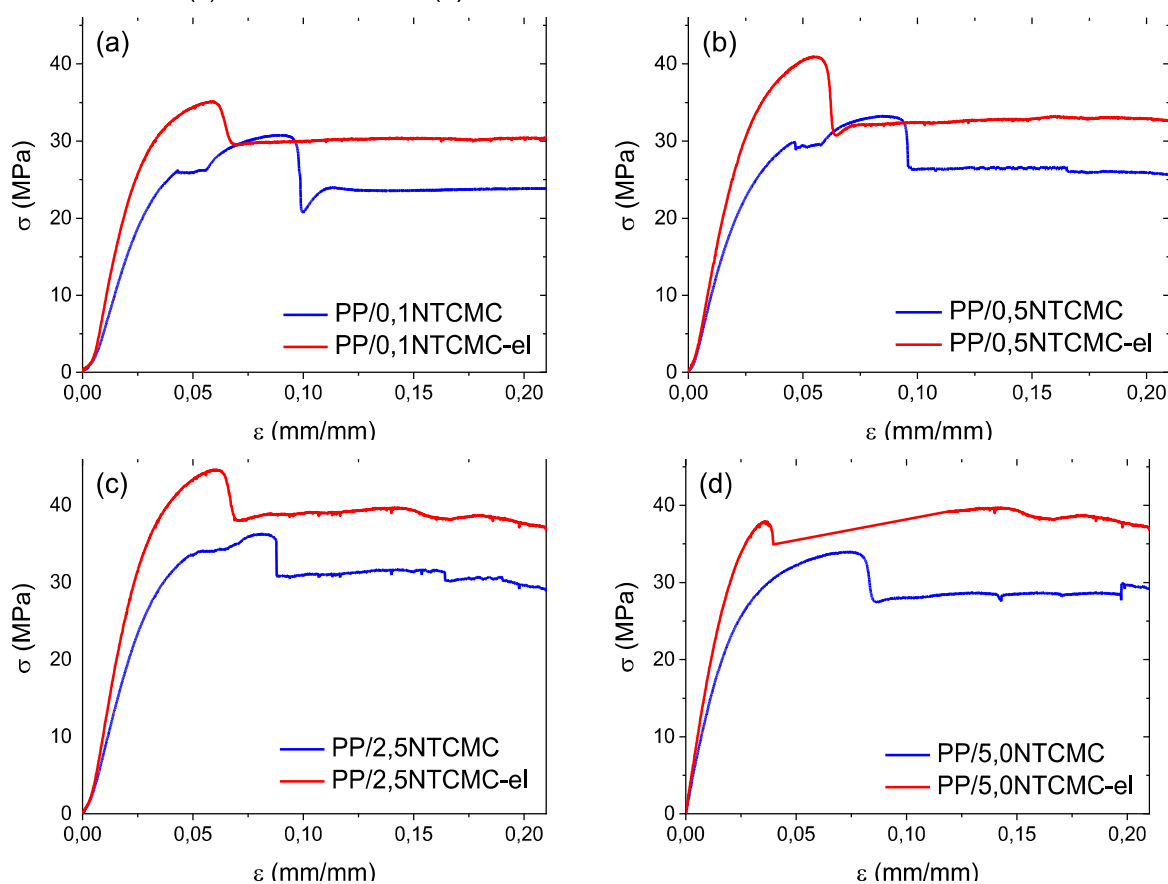
Em relação aos valores do módulo de perda (E''), observou-se comportamento análogo a matriz de PVDF, ou seja, aumento em função do processamento com o DFE, apenas para o PP-el e PP/0,5G-el. Para as demais composições não houve

nenhuma clara tendência nesta propriedade em função do processamento. Por outro lado, quando analisamos apenas os teores crescentes de grafite na composição, existe um aumento nesta propriedade (E'').

5.4.3 Ensaio de Tração e DMA dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP

Os resultados do ensaio de tração dos nanocompósitos contendo NTCMC em matriz de PP, são representados na Figura 55 e na Tabela 22.

Figura 55 – Curvas Tensão (σ) vs. Deformação (ϵ) para os nanocompósitos: (a) PP/0,1NTCMC, (b) PP/0,5NTCMC, (c) PP/2,5NTCMC e (d) PP/5,0NTCMC.



Fonte: o Autor (2022).

A Figura 55 mostra que o efeito causado pelo fluxo elongacional, no processamento dos nanocompósitos de NTCMC em matriz de PP, foi similar ao exibido pelos nanocompósitos em matriz de PVDF (Figura 53) e para os compósitos de grafite em matriz de PP (Figura 54). Existe um aumento tanto na rigidez (módulo elástico) quanto no valor de tensão máxima (σ_M), encontrados nas curvas dos

materiais processados por extrusão auxiliado pelo DFE, como também mostram os valores apresentados na Tabela 22. Os aumentos para as composições processadas com o DFE, no valor estimado de módulo elástico (E), foram de 40 %, 33 %, 29 %, 12%, 30 % e 42 % respectivamente para PP-el, PP/0,1NTCMC-el, PP/0,5NTCMC-el, PP/1,0NTCMC-el, PP/2,5NTCMC-el e PP/5,0NTCMC-el. Para os valores de tensão máxima (σ_M) encontramos acréscimos de 18 %, 10 %, 21 %, 16 %, 23 % e 5 %, respectivamente, para PP-el, PP/0,1NTCMC-el, PP/0,5NTCMC-el, PP/1,0NTCMC-el, PP/2,5NTCMC-el e PP/5,0NTCMC-el.

Tabela 22 – Propriedades mecânicas em tração para o PP e os nanocompósitos de NTCMC em PP.

Composições	σ_M (MPa)	Desvio Padrão	E (GPa)	Desvio Padrão
PP	29,99	1,50	0,77	0,017
PP-el	35,54	2,58	1,08	0,043
PP/0,1NTCMC	31,91	2,18	0,72	0,0175
PP/0,1NTCMC-el	35,03	1,60	0,96	0,0499
PP/0,5NTCMC	33,55	1,64	1,01	0,0116
PP/0,5NTCMC-el	40,49	1,48	1,30	0,0389
PP/1,0NTCMC	35,82	3,51	1,17	0,0158
PP/1,0NTCMC-el	41,45	1,92	1,31	0,0203
PP/2,5NTCMC	36,48	1,89	0,96	0,0091
PP/2,5NTCMC-el	44,70	2,23	1,25	0,0536
PP/5,0NTCMC	34,73	2,01	1,33	0,0428
PP/5,0NTCMC-el	36,39	2,69	1,89	0,0545

Fonte: o Autor (2022).

Sabe-se que as propriedades de nanocompósitos são dependentes de diversos fatores como técnica de dispersão, interação interfacial entre polímero e carga e aspectos relacionados a carga (como área superficial) (7, 192). No contexto deste trabalho, variamos o processamento adicionando a presença do DFE na extrusão. Portanto, este comportamento de acréscimo nas propriedades mecânicas pode ser relacionado, com base nas evidências apresentadas, aos maiores níveis de dispersão dos NTCMC na matriz de PP, como apontam as medidas de tamanhos de aglomerados (Tabela 12 e Figura 42) e as medidas reológicas (Tabelas 16, 17 e Figura 51). O resultado de melhoria de dispersão, para processamentos com fluxo elongacional, já foi demonstrado em outros trabalhos como, por exemplo, no estudo de Covas; Novais e Paiva (131) avaliou-se, comparativamente, os níveis de dispersão

promovidos por uma extrusora dupla rosca e um dispositivo de processamento, contando com a aplicação de fluxo elongacional como elemento mais representativo de fluxo. Para compósitos de 5 %p. de nanofibras de carbono em matriz de PP, foi verificada uma redução em torno de 30 % (da medida em área superficial dos aglomerados de nanofibras) em relação ao processamento em extrusora dupla rosca.

A Tabela 23 apresenta as medidas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e do módulo complexo (E^*) para os nanocompósitos contendo NTCMC em matriz de PP.

Tabela 23 – Propriedades medidas em DMA para a matriz e os nanocompósitos de NTCMC em matriz de PP.

Composições	E' (GPa)	Desvio Padrão	E'' (GPa)	Desvio Padrão	E^* (GPa)
PP	1,59	0,12	0,11	0,01	1,59
PP-el	1,89	0,37	0,13	0,02	1,89
PP/0,1NTCMC	3,24	0,24	0,20	0,02	3,25
PP/0,1NTCMC-el	4,41	0,68	0,27	0,04	4,42
PP/0,5NTCMC	3,29	0,39	0,20	0,03	3,30
PP/0,5NTCMC-el	4,50	0,52	0,29	0,03	4,51
PP/1,0NTCMC	3,55	0,30	0,21	0,02	3,55
PP/1,0NTCMC-el	4,17	0,25	0,25	0,02	4,18
PP/2,5NTCMC	4,06	0,14	0,25	0,01	4,07
PP/2,5NTCMC-el	5,69	0,58	0,32	0,03	5,69
PP/5,0NTCMC	3,43	0,28	0,18	0,02	3,44
PP/5,0NTCMC-el	4,33	0,47	0,24	0,03	4,33

Fonte: o Autor (2022).

Os resultados de E' (Tabela 23), confirmam o comportamento observado nas curvas apresentadas na Figura 57 e, também, os dados da Tabela 22. Ou seja, as composições processadas com fluxo elongacional apresentam valores de E' superiores a suas composições análogas processadas sem o DFE. Os aumentos observados foram de 36 %, 37 %, 17 %, 40 % e 26 %, respectivamente para as composições PP/0,1NTCMC-el, PP/0,5NTCMC-el, PP/1,0NTCMC-el, PP/2,5NTCMC-el e PP/5,0NTCMC-el. Este comportamento, onde relacionamos o aumento de E' com o aumento de rigidez, também exibido nas curvas da Figura 55 para as composições processadas com auxílio do fluxo elongacional, foi observado para os nanocompósitos em matriz de PVDF (Figura 53 e Tabela 19) assim como para os compósitos de grafite

em matriz de PP (Figura 54 e Tabela 21). Este efeito deve-se a maior capacidade dispersiva do processamento, ao associar o fluxo elongacional na extrusão, o que produziu nanocompósitos com agregados de NTCMC mais dispersos, resultando no aumento da rigidez dos nanocompósitos. Segundo Pratyush et. al. (7), para compósitos reforçados com nanotubos, a questão crítica para se obter um reforço mecânico efetivo é a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. Sob este aspecto uma dispersão ideal deve assegurar que cada nanotubo seja revestido pela matriz polimérica, o que vai proporcionar uma transferência de cargas da matriz para a rede de nanotubos de carbono. Com base nisto, pode-se afirmar que uma dispersão mais eficiente foi obtida para os nanotubos de carbono em matriz de PP, quando processados por extrusão auxiliada com o DFE. Sobre este aspecto, pode-se comparar os valores de E' obtidos para as composições PP/0,1NTCMC-el e PP/2,5NTCMC que foram de 4,41 GPa e 4,06 GPa, respectivamente. Com base nestes valores (Tabela 23), verifica-se a importância da dispersão das partículas para atingir ganhos significativos nas propriedades mecânicas, uma vez que o valor de E' encontrado para a composição contendo 0,1 % de NTCMC (PP/0,1NTCMC-el) é 27% maior que o valor encontrado para a composição contendo 0,5 % de NTCMC (PP/0,5NTCMC), sendo que a diferença entre estes valores pode ser associada aos ganhos em dispersão, proporcionados pela adição do fluxo elongacional no processamento por extrusão.

No trabalho de Sonawane; Thakur e Paul (193), para os nanocompósitos processados com 1% de nanotubos de carbono, foi encontrado um valor em torno de 2,5 GPa para E' na temperatura de 30°C. Este valor é cerca de 40 % menor do que o valor encontrado aqui neste trabalho para a composição PP/1,0NTCMC (3,55 GPa). Esta diferença pode ser atribuída a forma como foi feita a medida, no trabalho de Sonawane (200) foram injetadas amostras após o processamento por extrusão. Enquanto neste trabalho, utilizamos os filamentos para fazer as medidas e, nesta situação, pode existir também um aumento das propriedades mecânicas devido ao alinhamento das cadeias na direção do fluxo. Além disso, o formato das cargas de NTCMC, pode contribuir para que ocorra alinhamento destas na direção do fluxo, o que também pode ter ajudado para que esta diferença significativa tenha ocorrido, quando compara-se os valores encontrados com os do trabalho de Sonawane; Thakur e Paul (193).

No que diz respeito ao efeito dos teores crescentes de NTCMC, o trabalho de Xu et. al. (194) mostrou que para nanocompósitos em matriz de Poliamida, existe uma tendência de aumento para os valores de E' e E'' , quando existe um acréscimo na quantidade de nanotubos na composição. Neste sentido, os valores obtidos neste trabalho apontam para valores crescentes nas composições com até 2,5 % v. de NTCMC para os valores de E' e E'' . Se compararmos as composições contendo 0,1 e 2,5 % v. de NTCMC, existe um aumento em torno de 25 % em E' e E'' nas composições processadas sem o DFE. Enquanto, para as composições processadas com o fluxo elongacional o aumento foi de 29 % em E' e 19 % em E'' (valores referentes ao comparativo das composições contendo 0,1 e 2,5 %v de NTCMC).

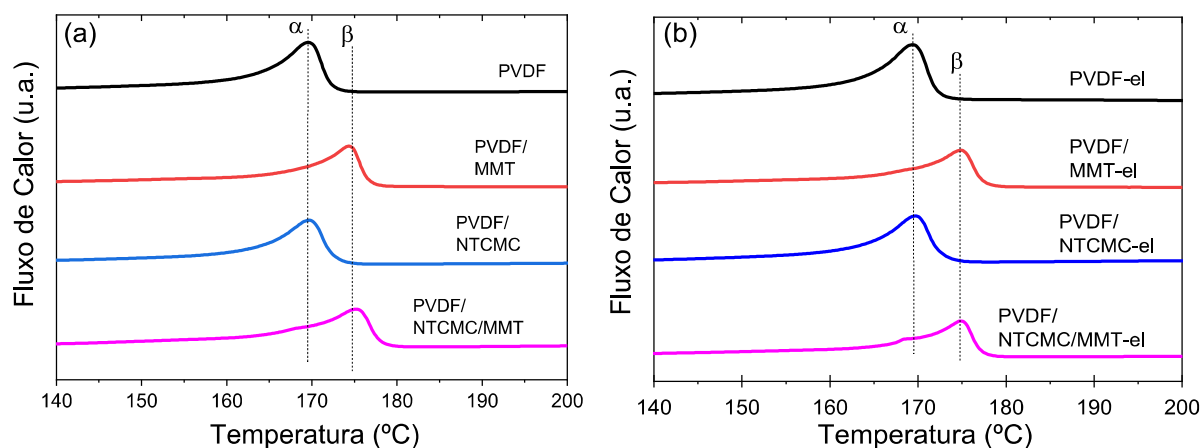
Os valores de E'' (Tabela 22), encontrados para os nanocompósitos de NTCMC em matriz de PP, mostram que houve um aumento nesta propriedade para as composições processadas com o fluxo elongacional na extrusão. Estes acréscimos foram de 18 %, 35 %, 45 %, 19 %, 28 % e 33 %, para as composições PP-el, PP/0,1NTCMC-el, PP/0,5NTCMC-el, PP/1,0NTCMC-el, PP/2,5NTCMC-el e PP/5,0NTCMC-el. Um comportamento similar a este também foi verificado para os nanocompósitos em matriz de PVDF (Tabela 19). Os módulos de perda dinâmica (E'') são comumente associados ao "atrito interno" e são sensíveis a modificações morfológicas e/ou estruturais no material polimérico (190). Dessa forma, é possível associar que o fluxo elongacional, no processamento dos nanocompósitos, resultou em alguma alteração na organização/conformação das cadeias e/ou na interação nanocarga-polímero ocasionando aumento no "atrito interno" (E''). Possivelmente, o maior nível de dispersão dos agregados (Figura 38 e Tabela 12) contribuiu para formação de maiores interações entre NTCMC/PP, o que por sua vez, trouxe um aumento da fricção/atrito interno e da energia dissipada na resposta viscosa do polímero. Outro fator que pode afetar o módulo de perda (E'') é o alinhamento das cadeias poliméricas. No trabalho de Luo et. al. (195) foi verificado que existe um acréscimo exponencial no valor de E'' conforme o grau de orientação das cadeias poliméricas aumenta. Neste sentido, pode-se também atribuir uma parcela do acréscimo nos valores de E'' , para os nanocompósitos processados com o DFE, a um possível alinhamento das cadeias na direção do fluxo. Além disso, tem-se também a possibilidade de uma contribuição devido ao fenômeno de cristalinidade induzida por fluxo (CIF).

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

5.5.1 DSC dos Nanocompósitos em Matriz de PVDF

A Figura 56 exibe as curvas DSC relativas à primeira fusão, refletindo o histórico térmico do processamento por extrusão dos nanocompósitos em matriz de PVDF. As principais propriedades térmicas relacionadas a este processo estão resumidas na Tabela 24.

Figura 56 – Curvas de DSC para nanocompósitos em matriz de PVDF extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 24 - Temperatura de fusão (T_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PVDF.

Composição	$T_{m\alpha}$ (°C)	$T_{m\beta}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidade (%)
PVDF	169,6	-	142,3	57,8	55,0
PVDF-el	169,4	-	141,2	66,6	63,5
PVDF/MMT	-	174,5	146,5	47,7	44,1
PVDF/MMT-el	-	174,9	145,3	52,5	48,5
PVDF/NTCMC	169,9	-	142,4	54,8	50,2
PVDF/NTCMC-el	169,8	-	141,4	59,9	55,3
PVDF/NTCMC/MMT	-	175,2	145,2	54,3	50,1
PVDF/NTCMC/MMT-el	-	175,0	146,1	59,7	55,2

Fonte: o Autor (2022).

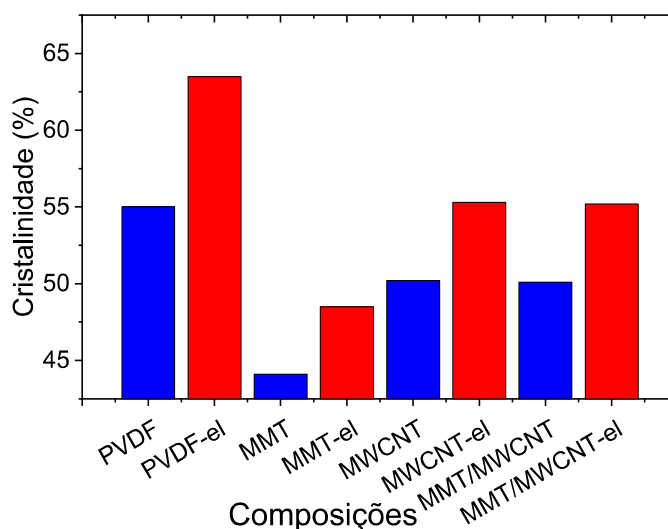
A amostra de PVDF puro teve um único pico de fusão, onde a temperatura de fusão (T_m) foi de aproximadamente 170 °C, sendo esta atribuída à fusão dos cristais da fase α ((46)). O mesmo comportamento foi observado para as composições PVDF-

el, PVDF/NTCMC e PVDF/NTCMC-el, ou seja, a T_m foi de ≈ 170 °C para todas essas amostras. Assim, para essas misturas, não houve influência da carga de NTCMC ou do fluxo elongacional na temperatura de fusão do PVDF. Por outro lado, para os nanocompósitos contendo MMT, a T_m foi deslocada para temperaturas mais altas, em torno de 175°C. Esses resultados estão de acordo com os observados por Chiu (146) e Wang et. al. (196), sendo que o valor mais alto pode estar envolvido com a fusão dos cristais da fase β (152). Assim, pode-se afirmar que a presença de MMT induziu a formação da fase β , conforme demonstrado em outros trabalhos (146, 152). No entanto, teorias que explicam os mecanismos por trás disso não foram encontradas. É possível que as interações coulômbianas envolvendo a superfície da argila contendo silicatos promovam um alongamento das moléculas de PVDF, favorecendo assim um alinhamento dos dipolos, o que está em linha com a estrutura da fase beta. Sabe-se que α é a fase mais comum dos cristais de PVDF; porém não possui características piezoelétricas. Por outro lado, a fase β é conhecida por sua atividade piezoelétrica devido ao alinhamento de seus dipolos na mesma direção (5, 197). Portanto, grandes esforços são geralmente feitos para obter maiores quantidades da fase β em PVDF, para aplicações eletrônicas e de detecção (47). Alguns estudos demonstraram que é possível cristalizar a fase β a partir do fundido, produzindo compósitos de PVDF/argila montmorilonita (MMT) contendo percentuais de 3-5 % de argila (198-200). Vale ressaltar que para o híbrido PVDF/NTCMC/MMT, ombros suaves podem ser observados no lado esquerdo do pico de fusão principal. Esses ombros podem estar relacionados com cristais de fase α restantes coexistindo com cristais de fase β .

Em relação à cristalinidade, a Tabela 24 e o gráfico apresentado na Figura 57 mostram claramente que o fluxo elongacional teve um efeito notável no aumento da mesma. O maior acréscimo ocorreu para PVDF puro, um aumento de 9 %. Em relação à influência do fluxo elongacional, sabe-se que forças elongacionais promovem o alinhamento das macromoléculas (201), podendo favorecer a cristalização, fenômeno este conhecido como cristalinidade induzida por fluxo (CIF). Dessa forma, possivelmente este aumento de cristalinidade para o PVDF se relaciona ao alinhamento das estruturas poliméricas, facilitando assim a nucleação dos cristais. Para os nanocompósitos, os graus de cristalinidade foram menores comparados ao valor obtido para a matriz, provavelmente porque a presença das nanocargas pode dificultar o movimento molecular, conforme já relatado em outros estudos utilizando

MMT (152, 202, 203). O mesmo efeito foi observado para compósitos PVDF/NTCMC, relatado no estudo de Ke et. al. (204), para carregamentos de NTCMC acima de 1 % em peso. No que diz respeito à influência do fluxo elongacional no processamento dos nanocompósitos, houve um aumento de cristalinidade o qual pode estar relacionado à redução de tamanho de partícula das nanocargas, que já foi evidenciada neste trabalho (Tabela 10, Figura 33). Sabe-se que o fenômeno de nucleação heterogênea é induzido pela presença de partículas que apresentam menor energia de superfície, facilitando a nucleação de cristais (205). Desta forma, a redução de tamanho dos agregados tende a criar maior área superficial de nanocarga, facilitando a nucleação dos cristais e, assim, contribuindo para aumentar a cristalinidade dos nanocompósitos.

Figura 57 – Influência do DFE na cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PVDF.

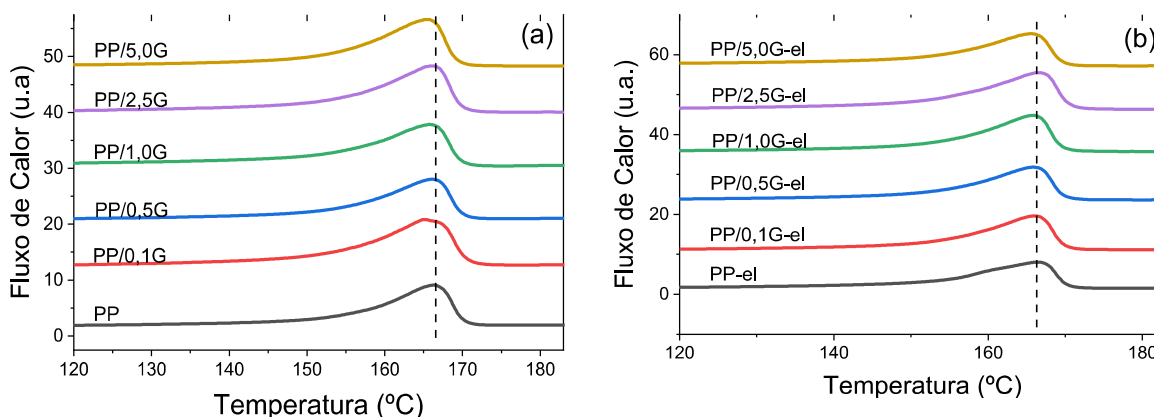


Fonte: o Autor (2022).

5.5.2 DSC dos Compósitos de Grafite em Matriz de PP

As curvas obtidas no primeiro pico de fusão, que trazem o histórico térmico do processamento na extrusão, são apresentadas na Figura 58 para todos os compósitos processados com grafite em matriz de PP. Na Figura 58.a são mostradas as curvas para o processamento sem uso do DFE no processamento e para a Figura 58.b são mostrados os resultados para o processamento contando com o DFE na extrusão. A Tabela 25 resume as principais propriedades térmicas medidas no primeiro ciclo de aquecimento.

Figura 58 – Curvas de DSC para os compósitos de grafite em matriz de PP extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 25 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), e cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.

Composição	T_{m1} (°C)	T_{c1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	Cristalinidade 1 (%)
PP	166,09	117,45	91,87	66,57
PP-el	165,82	115,64	104,35	75,62
PP/0,1G	165,38	120,92	91,88	66,41
PP/0,1G-el	165,78	123,01	98,44	71,15
PP/0,5G	166,02	121,64	92,83	66,44
PP/0,5G-el	165,86	124,11	99,46	71,19
PP/1,0G	165,58	123,21	96,64	68,32
PP/1,0G-el	166,09	124,82	100,07	70,74
PP/2,5G	166,27	124,1	99,49	67,80
PP/2,5G-el	166,63	124,02	103,44	70,49
PP/5,0G	165,70	124,89	87,88	56,35
PP/5,0G-el	165,53	129,18	100,33	64,33

Observação: o índice “1” faz referência a serem propriedades medidas no primeiro ciclo de aquecimento da amostra.

Fonte: o Autor (2022)

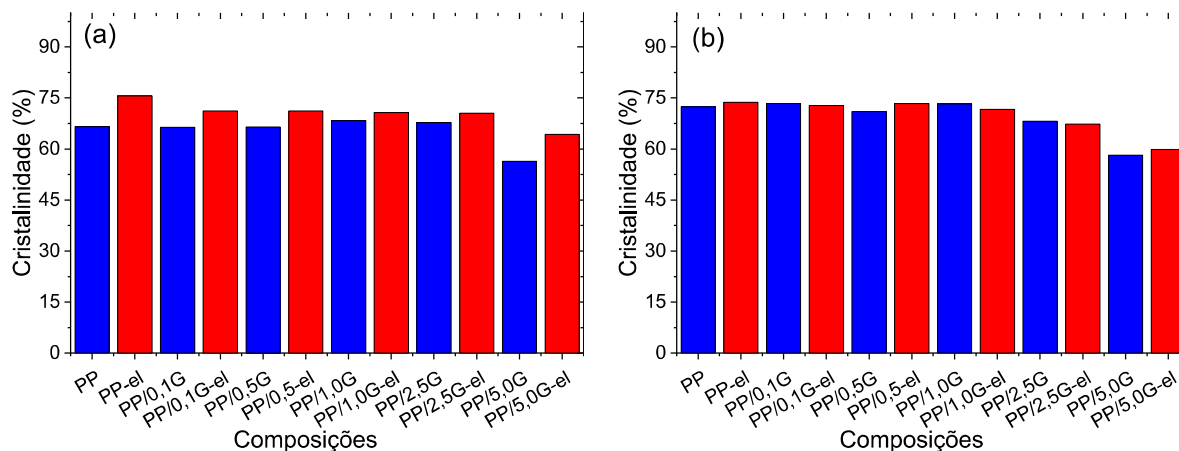
O pico de fusão foi observado em torno de 166 °C, o que está em acordo com valores encontrados em outros estudos (3, 189, 190). Não foi observada diferença significativa devido à presença do dispositivo de fluxo elongacional no processamento, conforme mostrado na Tabela 25. As curvas e os valores também demonstram que não houve variação significativa nos valores das temperaturas de fusão cristalina (T_m) para o primeiro ciclo de aquecimento em função das diferentes quantidades de grafite na composição. Este comportamento pode ser considerado normal, uma vez que as

quantidades de grafite utilizadas neste trabalho não ultrapassam 12 % em peso e, de acordo com o trabalho de Akinci (206) foi observada uma diferença de 1,38 °C para mais, em relação a matriz de PP com um acréscimo de 50 % em peso de grafite.

Quanto à cristalinidade, a Tabela 25 traz os valores encontrados para o cálculo baseado no primeiro pico de fusão, determinados com o uso da Equação 15, que já leva em consideração a correção pela massa da carga no compósito. No que diz respeito ao efeito da carga de grafite sobre a cristalinidade, não foi observado nenhum aumento muito significativo em relação aos diferentes teores de grafite utilizados neste trabalho, em especial para o processamento sem o auxílio do DFE. A única exceção é a composição PP/5,0G onde foi verificada uma redução da cristalinidade de 15 % em relação ao valor obtido para a matriz (67%). Outros trabalhos já desenvolvidos avaliando os efeitos do grafite em matriz de PP obtiveram resultados que demonstram um acréscimo relativamente pequeno na cristalinidade. Por exemplo, no trabalho de Pagé e Gopakumar (199) houve um acréscimo de cerca de 7 % na cristalinidade, em relação ao PP puro utilizado no trabalho, para uma adição de 5 % em peso de grafite, sendo comparável, no presente trabalho, à composição PP/2,5G onde foi observado um aumento de cerca de 2 % na cristalinidade em relação ao PP puro utilizado neste trabalho. Esta diferença observada pode ser relacionada ao processamento utilizado no trabalho de Pagé e Gopakumar (199), onde utilizou-se um misturador termo cinético de alta intensidade que apresenta maior capacidade dispersiva se comparado ao processamento por extrusão.

Avaliando os efeitos da presença do fluxo elongacional sobre a cristalinidade, o gráfico apresentado na Figura 59.a e a Tabela 25 permitem concluir que houve um acréscimo nos valores de cristalinidade das composições quando processadas com o uso do DFE. Para o PP-el houve um aumento de 9 % na cristalinidade devido à presença do fluxo elongacional no processamento.

Figura 59 - Influência do DFE na cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP durante o primeiro aquecimento (a) e segundo aquecimento (b).



Fonte: o Autor (2022).

O processamento de um polímero semicristalino pode afetar significativamente suas propriedades (144). Sua cristalinidade pode ser aumentada pelo uso de fluxos elongacionais, que podem ser aplicados durante a cristalização do polímero fundido, e produzir orientação molecular podendo afetar dramaticamente o processo de cristalização. Nos trabalhos de Chellamuthu et. al. (143) e White; Winter e Rothstein (145), um reômetro de estiramento elongacional de filamento foi usado com um forno customizado para investigar o efeito do fluxo uniaxial na cristalização de poli-1-buteno-isotático e polipropileno-isotático, respectivamente. Os autores demonstraram que é possível aumentar a cristalinidade dos polímeros semicristalinos em até 25 % com o uso controlado de taxas elongacionais durante a cristalização através do fenômeno de cristalinidade induzida por fluxo. No trabalho de Chellamuthu et. al. (143) este aumento na cristalinidade foi associado ao aumento da orientação e alinhamento das cadeias poliméricas em escoamentos elongacionais que potencializam os precursores filiformes responsáveis pela formação dos cristais na morfologia “*shish-kebab*”. No entanto, a morfologia do *shish-kebab* nem sempre é formada na cristalização pela introdução de uma taxa elongacional como apontado no estudo de White; Winter e Rothstein (145). Com base nestes estudos, pode-se afirmar que o aumento de cristalinidade observado para o PP-el pode ser relacionado a cristalinidade induzida por fluxo. Além disso, é possível que essas regiões de alinhamento/orientação das cadeias tenham dado origem a cristais na morfologia *shish-kebab*, porém, quanto a isto não foram feitas análises para comprovar a presença desta estrutura cristalina.

Aumentos de cristalinidade também foram encontrados para todos os compósitos quando processados contando com o fluxo elongacional no processamento. Os acréscimos observados, em relação às composições processadas sem o DFE, foram de 13 %, 7 %, 4 %, 4 % e 14 % respectivamente para as composições PP/0,1G-el, PP/0,5G-el, PP/1,0G-el, PP2,5G-el e PP/5,0G-el. A composição PP/2,5G-el apresentou um acréscimo de 6% na cristalinidade em relação à matriz de PP processada sem o DFE, sendo coerente com o estudo de Pagé Gopakumar (199), onde houve um acréscimo de cerca de 7 % na cristalinidade. Acredita-se que o aumento da cristalinidade dos compósitos contendo grafite em função da condição de processamento auxiliada por fluxo elongacional deve-se ao maior nível de dispersão dos agregados na matriz polimérica o que já foi evidenciado no presente trabalho pelas medidas de tamanho de agregado (Figura 36 e Tabela 11). Esta redução de tamanho contribuí para o processo de nucleação de cristais, reduzindo a energia de nucleação pela presença de maior quantidade de superfícies sólidas (agregados menores de grafite), o que por sua vez é um fator que pode levar ao aumento de cristalinidade (205).

Um forte indício de que o aumento de cristalinidade observado nos compósitos é uma contribuição dada pela redução de tamanhos de agregados e pela orientação molecular proporcionada pelo uso do DFE, pode ser observado com base nos valores apresentados na Figura 59.b e na Tabela 26, coletados no segundo ciclo de aquecimento da amostra, ou seja, após eliminação do histórico trazido pelo processamento. Os valores de cristalinidade tendem a um mesmo valor indiferente do método de processamento utilizado, apresentando diferenças que não excedem 2 % entre as diferentes condições de processamento. Por exemplo, para a matriz onde na condição de processamento do PP-el foi observado um acréscimo de 9 % no primeiro pico de fusão, no segundo pico a diferença apresenta uma redução significativa para 2 %, o que possivelmente se deve à perda de orientação e da contribuição deste efeito na cristalinidade. Para os compósitos, além da remoção do efeito de orientação molecular, com o reaquecimento, ocorre também o fenômeno de reaglomeração dos agregados (28), o que se reflete na redução do efeito nucleante.

Tabela 26 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), e cristalinidade dos compósitos de grafite em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.

Composição	T_{m2} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	Cristalinidade ₂ (%)
PP	163,55	117,85	99,88	72,38
PP-el	163,47	115,10	101,68	73,68
PP/0,1G	164,76	120,56	101,5	73,37
PP/0,1G-el	165,28	122,13	100,68	72,77
PP/0,5G	165,19	122,41	100,17	71,69
PP/0,5G-el	165,33	125,05	102,49	73,35
PP/1,0G	164,65	123,06	103,62	73,25
PP/1,0G-el	164,47	124,61	101,41	71,69
PP/2,5G	165,13	123,85	100,04	68,17
PP/2,5G-el	165,5	123,66	98,78	67,31
PP/5,0G	165,85	125,38	90,73	58,17
PP/5,0G-el	166,27	128,88	93,32	59,84

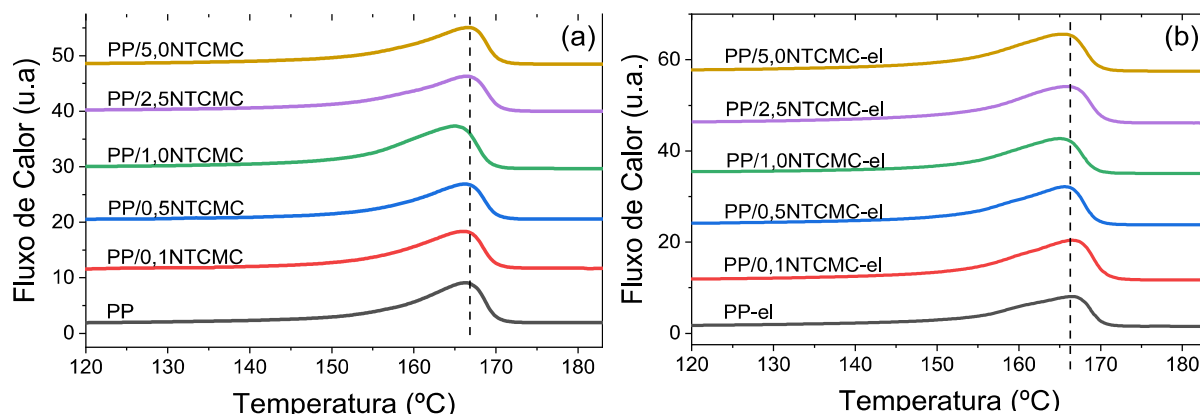
Observação: o índice “2” faz referência a serem propriedades medidas no segundo ciclo de aquecimento da amostra.

Fonte: o Autor (2022)

5.5.3 DSC dos Nanocompósitos de NTCMC em Matriz de PP

Para todas as composições dos nanocompósitos contendo NTCMC em matriz de PP as curvas do primeiro pico de fusão, que trazem o histórico térmico do processamento, são mostradas na Figura 60, sendo algumas das propriedades térmicas resumidas na Tabela 27.

Figura 60 – Curvas de DSC para nanocompósitos em matriz de PP extrudados sem (a) e com o dispositivo de fluxo elongacional (b).



Fonte: o Autor (2022).

Tabela 27 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP no primeiro ciclo de aquecimento.

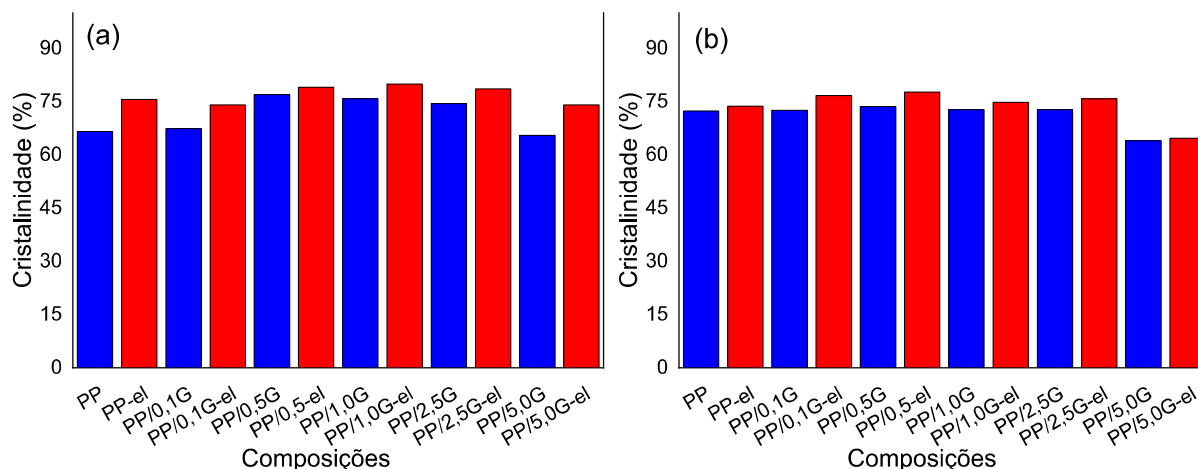
Composição	T_{m1} (°C)	T_{c1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{c1} (J/g)	Cristalinidade₁ (%)
PP	166,09	117,45	91,87	-94,86	66,57
PP-el	165,82	115,64	104,35	-97,59	75,62
PP/0,1NTCMC	165,99	121,72	93,20	-97,93	67,41
PP/0,1NTCMC-el	166,22	123,77	102,38	-98,68	74,05
PP/0,5NTCMC	166,21	121,58	107,24	-89,97	76,98
PP/0,5NTCMC-el	165,88	125,79	110,12	-99,91	79,05
PP/1,0NTCMC	165,66	124,55	106,57	-95,33	75,77
PP/1,0NTCMC-el	164,57	127,40	112,45	-97,47	79,95
PP/2,5NTCMC	166,47	120,44	107,69	-99,68	74,42
PP/2,5NTCMC-el	165,56	128,34	113,71	-100,85	78,58
PP/5,0NTCMC	166,71	123,53	99,40	-90,90	65,49
PP/5,0NTCMC-el	165,16	129,78	112,39	-89,52	74,05

Fonte: o Autor (2022).

No que diz respeito a temperatura de fusão cristalina (T_m), não foi possível identificar nenhuma variação significativa ou mesmo algum tipo de tendência (linhas tracejadas na Figura 60) tanto em relação a presença da carga nanométrica de NTCMC, quanto devido à presença de fluxo elongacional no processamento. Os valores da T_m obtidos ficaram entre 164,57 e 166,71 °C, conforme mostram os valores da Tabela 27, o que está de acordo com o esperado com base em outros trabalhos que processam nanocompósitos com essa matriz (31, 153, 207). Com os valores obtidos para entalpia de fusão (ΔH_m) foram determinadas as cristalinidades de cada uma das composições, sendo encontrados valores entre 65 e 80 %. Wu et. al. (208) encontraram valores de cristalinidade para compósitos em matriz de PP entre 56 e 63 %, enquanto Líbano; Visconte e Pacheco (153) relatam cristalinidades entre 70 e 81 %.

A análise voltada ao efeito do fluxo elongacional no processamento demonstra que, assim como para os nanocompósitos em matriz de PVDF e àqueles contendo grafite como carga, observa-se uma tendência de aumento na cristalinidade em função da presença do fluxo elongacional durante o processamento. Essa tendência é apresentada na Figura 61 em “a” para o primeiro aquecimento e em “b” para o segundo aquecimento.

Figura 61 - Influência do DFE na cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP durante o primeiro aquecimento (a) e segundo aquecimento (b).



Fonte: o Autor (2022).

Assim como nos outros compósitos analisados neste trabalho, esse aumento possivelmente está associado ao efeito nucleante dos agregados, relacionado ao efeito de redução de tamanho de agregado promovido pelo DFE no processamento. A tendência de aumento de cristalinidade para o primeiro ciclo de aquecimento (Figura 63.a) mostra que quando processados os compósitos com auxílio do DFE existe uma tendência de aumento de cristalinidade. A Tabela 27 mostra que estes aumentos são de 10 %, 3 %, 5 %, 6 % e 13 %, respectivamente, para os compósitos PP/0,1NTCMC-el, PP/0,5NTCMC-el, PP/1,0NTCMC-el, PP/2,5NTCMC-el e PP/5,0NTCMC-el. Para a composição PP/5,0NTCMC observou-se uma redução da cristalinidade em relação as demais composições, a qual possivelmente está associada a presença dos nanotubos que podem dificultar o processo de cristalização gerando menores valores de cristalinidade (204).

Para o segundo aquecimento (Figura 61.b), os valores de cristalinidade (Tabela 28) permaneceram acima de 70 % para quase todas as composições, com exceção daquelas contendo 5 %v. de NTCMC onde o efeito de redução de cristalinidade pela restrição gerada pelos NTCMC foi mais significativo, produzindo cristalinidades de 64 % para a composição PP/5,0NTCMC e 65 % para a homóloga processada com o DFE. Embora todas as composições, tenham passado por um ciclo térmico, removendo o histórico do processamento, ainda assim observou-se uma tendência de maior cristalinidade para as composições processadas com o DFE conforme mostra o gráfico apresentado na Figura 63.b. Embora com maiores cristalinidades houve uma redução da diferença entre os valores e, nesse caso, os

aumentos encontrados foram de até 6 % para a composição PP/0,1NTCMC-el que é quase 50 % menor comparado ao valor obtido no primeiro ciclo para esta composição (10 %). Tal redução, pode estar relacionada ao efeito de reaglomeração das partículas de NTCMC com o reaquecimento, fenômeno este já demonstrado em outros trabalhos (24, 28). Além disso, tem-se também uma perda na orientação molecular, reduzindo o efeito da cristalinidade induzida por fluxo.

Tabela 28 – Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), Temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade dos nanocompósitos em matriz de PP no segundo ciclo de aquecimento.

Composição	T_{m2} (°C)	T_{c2}	ΔH_{m2} (J/g)	ΔH_{c2} (J/g)	Cristalinidade 2 (%)
PP	163,55	117,85	99,88	-93,99	72,38
PP-el	163,47	115,10	101,68	-97,59	73,68
PP/0,1NTCMC	164,06	121,03	100,28	-97,91	72,53
PP/0,1NTCMC-el	165,34	123,93	106,06	-97,11	76,71
PP/0,5NTCMC	165,37	121,36	102,64	-90,34	73,68
PP/0,5NTCMC-el	165,28	125,77	108,22	-99,57	77,68
PP/1,0NTCMC	165,96	126,13	102,33	-97,15	72,76
PP/1,0NTCMC-el	166,29	127,34	105,18	-98,54	74,79
PP/2,5NTCMC	164,61	124,67	102,35	-97,90	72,69
PP/2,5NTCMC-el	166,91	128,10	109,66	-97,40	75,78
PP/5,0NTCMC	165,71	127,28	97,04	-83,26	63,93
PP/5,0NTCMC-el	166,06	129,51	98,13	-79,36	64,65

Fonte: o Autor (2022).

Com relação as temperaturas de cristalização (T_c) observa-se que todas as composições contendo NTCMC apresentaram valores ligeiramente mais altos para os nanocompósitos processados com o DFE. A maior diferença foi verificada nas composições contendo 2,5 %v. de NTCMC, onde para o processamento com o DFE o valor foi 7,9 °C maior durante o primeiro resfriamento e 3,4 °C maior para o segundo aquecimento. Assim, mesmo após um ciclo de reaquecimento, são mantidas maiores temperaturas de cristalização para as composições processadas com o DFE, porém em um nível menor, provavelmente devido à reaglomeração dos agregados de NTCMC. Sabe-se que um valor de T_c maior para um mesmo polímero pode indicar também um maior grau de cristalinidade, por ser necessário um menor grau de super-resfriamento para início do processo de cristalização (209, (210)). Pode ser associado

também à um efeito nucleante, relativo a um maior número de superfícies sólidas (maior número de aglomerados de NTCMC para as composições processadas com o DFE) (10, 211). Este efeito nucleante das partículas de NTCMC foi observado também no trabalho de Liu et. al. (212). Acredita-se que o maior valor de T_c verificado para as composições processadas com a presença do fluxo elongacional tenha sido um reflexo dos maiores níveis de dispersão alcançados, conforme discutido nas análises de tamanho de aglomerados e reológica, apontando menores tamanhos dos aglomerados e maiores níveis de interação entre PP-NTCMC no processamento com a presença do DFE.

6 CONCLUSÕES

Foi possível projetar e construir um dispositivo simples e eficiente para proporcionar aplicação de fluxo elongacional controlado durante o processamento por extrusão. O dispositivo construído aplicou uma taxa elongacional estimada de $33,19 \text{ s}^{-1}$. O DFE foi submetido a um pedido de patente como modelo de utilidade (BR 20 2021 022813 5).

O uso do DFE no processamento dos nanocompósitos demonstrou eficácia, ao reduzir o tamanho dos aglomerados dos diferentes tipos de cargas utilizadas neste trabalho. As estimativas de tamanho de aglomerados, feitas por MEV, para os nanocompósitos em matriz de PVDF, apontaram reduções dos aglomerados de NTCMC e MMT, respectivamente, de 44 % e 55 %, em comparação a seus homólogos extrudados sem o uso do DFE. Corroborando com este resultado, as medidas de tamanho de partícula, levantadas a partir das imagens de MO, da composição com 2,5 % de grafite mostraram que 10 % a mais dos aglomerados atingiram tamanhos abaixo de $1 \mu\text{m}^2$ quando processadas com o DFE. Além do efeito de redução de tamanho de partícula, com base nas medidas tomadas nas imagens de MEV, foi verificada uma maior homogeneidade nos tamanhos dos aglomerados, ou seja, de uma forma geral, encontrou-se um menor desvio padrão nas medidas de tamanho de partícula, para as amostras extrudadas com auxílio do dispositivo de fluxo elongacional.

As medidas reológicas mostraram que os nanocompósitos em matriz de PVDF e PP contendo maiores quantidades de NTCMC ou Grafite, apresentaram valores maiores de G' , G'' e η^* , sendo isto mais evidente para baixas frequências. Comparando as diferentes cargas utilizadas neste trabalho (MMT, Grafite e NTCMC), o efeito mais pronunciado de aumento em G' , G'' e η^* foi observado para os NTCMC, possivelmente, devido aos nanotubos de carbono poderem facilmente emaranhar-se entre si e com as cadeias poliméricas constituindo redes interconectadas que apresentam alto módulo e alta viscosidade.

Em relação à influência do fluxo elongacional nas propriedades viscoelásticas, notou-se que os nanocompósitos contendo NTCMC ou grafite, processados com o uso do DFE apresentam valores de G' , G'' e η^* maiores em relação as composições homólogas processadas sem o dispositivo de fluxo elongacional. Este efeito não se mostrou muito significativo para os nanocompósitos contendo MMT, e foi mais

pronunciado para o NTCMC. Além disso, o processamento com o DFE, contribuiu para que os valores de crossover (ω_c) fossem deslocados para frequências mais baixas, ou seja, tempos de relaxação (t_r) mais longos foram alcançados, que estão envolvidos com graus mais elevados de interação entre as cadeias poliméricas e as cargas utilizadas. De uma forma geral, valores maiores nessas propriedades indicam que, do ponto de vista reológico, um nível de dispersão mais elevado foi atingido.

Sobre as propriedades mecânicas, o efeito de teores crescentes das cargas de NTCMC e grafite, foi de aumentar os valores do módulo elástico (E), tensão máxima (σ_M) e do módulo de armazenamento (E').

Os efeitos causados sobre as propriedades mecânicas pelo uso do DFE foram de aumentar os valores de E, σ_M e E', em comparação as composições homólogas processadas sem o dispositivo. Tal efeito foi observado tanto para as matrizes de PVDF e PP sem adições quanto, para as diferentes composições contendo MMT, NTCMC ou grafite. Esse comportamento, possivelmente, deve-se ao alinhamento das cadeias na direção do fluxo assim como, a melhoria da dispersão das diferentes cargas na matriz polimérica, o que contribui para o efeito de reforço da matriz.

Em relação à cristalinidade, sem avaliarmos os efeitos do fluxo elongacional no processamento, para os nanocompósitos de PVDF/MMT, o MMT atuou como um agente nucleante, favorecendo a cristalização da fase piezoelétrica β do PVDF. Quanto a composição PVDF/NTCMC houve uma redução de 9 % na cristalinidade em relação a matriz isolada. Para os compósitos PP/Grafite, efeitos de aumento de cristalinidade, foram verificados entre 1 - 2,5 %v. de grafite.

O processamento com o DFE demonstrou ser capaz de aumentar a cristalinidade do PVDF e do PP, assim como em todos os nanocompósitos os valores de cristalinidade foram maiores para o processamento auxiliado pelo fluxo elongacional. Para o PVDF-el e PP-el, os aumentos na cristalinidade foram de 9 %. Este comportamento, possivelmente, se deve ao fenômeno de cristalinidade induzida por fluxo (CIF). Por outro lado, para os compósitos processados com o auxílio do fluxo elongacional, o aumento de cristalinidade é, também, atribuído a maior dispersão das partículas de carga, as quais atuam como nucleantes para os cristais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para direcionar os próximos estudos de otimização de dispersão utilizando fluxos elongacionais, visando dispersão de cargas com elevada área superficial:

- Desenvolver um dispositivo similar para ser acoplado à matriz da extrusora com maior capacidade de processamento;
- Desenvolver um dispositivo baseado em anéis com maiores comprimentos e maiores variações no raio interno, com a intenção de acentuar ainda mais o efeito dispersivo;
- Processar em tal dispositivo compósitos contendo 2% p. de MMT e 2%.p de NTCM ou grafeno.
- Avaliar tal dispositivo no processo esfoliação de grafite para compósitos com teores acima de 30% em volume.

Para trabalhos que buscam avaliar o fenômeno de cristalização induzida por fluxo, utilizar o dispositivo desenvolvido conforme as sugestões anteriores para:

- Avaliar polímeros semicristalinos com diferentes massas molares e buscar uma correlação entre a vazão final da extrusora e o aumento no grau de cristalinidade;
- Utilizando polímeros de diferentes massas molares, processados sob condição de fluxo elongacional acentuado, avaliar as propriedades reológicas em regime oscilatório em baixas frequências ($<0,1$ rad/s) e em regime não oscilatório para avaliar o alinhamento das cadeias na direção do fluxo e seus efeitos sobre as propriedades reológicas.

REFERÊNCIAS

- (1) KELLER, A.; KOLNAAR, H. W. H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation. **Materials Science and Technology**, 2006. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527603978.mst0210>. Acesso em 13/09/22.
- (2) MILEVA, D.; TRANCHIDA, D.; GAHLEITNER, M. Designing polymer crystallinity: An industrial perspective. **Polymer Crystallization**, v. 1, n. 2, p. 1–16, 2018. DOI: 10.1002/pcr2.10009.
- (3) HISHAM A. MADDAH. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. **American Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01.
- (4) SANTOS, J. P. F.; ARJMAND, M.; MELO, G. H. F.; et al. Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 141, p. 333–341, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.052.
- (5) LIU, Z. H.; PAN, C. T.; LIN, L. W.; LAI, H. W. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 193, p. 13–24, 2013. DOI: 10.1016/j.sna.2013.01.007.
- (6) CHEN, X.; XU, S.; YAO, N.; SHI, Y. 1.6 v nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. **Nano Letters**, v. 10, n. 6, p. 2133–2137, 2010. DOI: 10.1021/nl100812k.
- (7) PRATYUSH BEHERA, R.; RAWAT, P.; KUMAR TIWARI, S.; KUMAR SINGH, K. A brief review on the mechanical properties of Carbon nanotube reinforced polymer composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 2109–2117, 2019. DOI: doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.277.
- (8) MÜLLER, M. T.; KRAUSE, B.; KRETZSCHMAR, B.; PÖTSCHKE, P. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1535–1542, 2011.
- (9) DUBNIKOVA, I.; KUVARDINA, E.; KRASHENINNIKOV, V.; et al. The effect of multiwalled carbon nanotube dimensions on the morphology, mechanical, and electrical properties of melt mixed polypropylene-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. NA-NA, 2010. DOI: onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.31979.
- (10) ASSOULINE, E.; LUSTIGER, A.; BARBER, A. H.; et al. Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 5, p. 520–527, 2003. DOI: 10.1002/polb.10394.
- (11) BANERJEE, J.; KUMMARA, S.; PANWAR, A. S.; et al. Influence of carbon nanotube type and novel modification on dispersion, melt-rheology and electrical

- conductivity of polypropylene/carbon nanotube composites. **Polymer Composites**, v. 42, n. 1, p. 236–252, 2021. DOI: 10.1002/pc.25821.
- (12) CHANG, C. M.; LIU, Y. L. Mechanical properties of PVDF nanocomposites using PVDF-modified multi-walled carbon nanotube as an additive. 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials 2010, ACCM 2010. **Anais 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials 2010** . v. 1, p.554–557, 2010.
- (13) RAM, R.; RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D. Composites: Part A Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/ multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity. **COMPOSITES PART A**, v. 69, p. 30–39, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.11.003.
- (14) WANG, Z.; SUN, L.; LI, X.; LI, B.; WANG, S. Preparation and Characterization of Thermal Conductive Composite Membranes of Aligned Esterified Carbon Nanotubes/Poly(vinylidene fluoride). **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 5, p. 515–522, 2015. DOI: 10.1080/03602559.2014.935403.
- (15) REZAEI, M.; ISMAIL, A. F.; HASHEMIFARD, S. A.; BAKERI, G.; MATSUURA, T. Experimental study on the performance and long-term stability of PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes for CO₂ separation process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 26, p. 147–157, 2014. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.04.021.
- (16) ROY, S.; THAKUR, P.; HOQUE, N. A.; BAGCHI, B.; DAS, S. Enhanced electroactive β -phase nucleation and dielectric properties of PVdF-HFP thin films influenced by montmorillonite and Ni(OH)₂ nanoparticle modified montmorillonite. **RSC Advances**, v. 6, n. 26, p. 21881–21894, 2016. DOI: 10.1039/c6ra00864j.
- (17) PRASANTH, R.; SHUBHA, N.; HNG, H. H.; SRINIVASAN, M. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 2, p. 307–318, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.10.033.
- (18) BAUHOFFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 10, p. 1486–1498, 2009. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- (19) ZARE, Y.; RHEE, K. Y. Tensile modulus prediction of carbon nanotubes-reinforced nanocomposites by a combined model for dispersion and networking of nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 22–32, 2020. Korea Institute of Oriental Medicine. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.10.025.
- (20) KASEEM, M.; HAMAD, K.; KO, Y. G. Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: A review. **European Polymer Journal**, v. 79, p. 36–62, 2016. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.04.011.

- (21) MA, P. C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, p.1345–1367, 2010. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- (22) DU, F.; SCOGNA, R. C.; ZHOU, W.; et al. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. **Macromolecules**, v. 37, n. 24, p. 9048–9055, 2004. DOI: 10.1021/ma049164g.
- (23) ZHU, B.; BAI, T.; WANG, P.; et al. Selective dispersion of carbon nanotubes and nanoclay in biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with improved toughness, strength and thermal stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 1272–1280, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.262.
- (24) VILAVERDE, C.; SANTOS, R. M.; PAIVA, M. C.; COVAS, J. A. Dispersion and re-agglomeration of graphite nanoplates in polypropylene melts under controlled flow conditions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 143–151, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.010.
- (25) GRAF, A.; ZAKHARKO, Y.; SCHIESSL, S. P.; et al. Large scale, selective dispersion of long single-walled carbon nanotubes with high photoluminescence quantum yield by shear force mixing. **Carbon**, v. 105, p. 593–599, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.002.
- (26) DA R. SILVANO, J.; RODRIGUES, S. A.; MARINI, J.; et al. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 3, p. 801–808, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.009.
- (27) NOVAIS, RUI M.; COVAS, J. A.; PAIVA, M. C. The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 833–841, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.01.017.
- (28) JAMALI, S.; PAIVA, M. C.; COVAS, J. A. Dispersion and re-agglomeration phenomena during melt mixing of polypropylene with multi-wall carbon nanotubes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 701–707, 2013. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.005.
- (29) YUAN, D.; WU, T.; CHEN, R. YUAN; ZHANG, G. ZHEN; QU, J. PING. Investigation on Properties of Polypropylene/Multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposites Prepared by a Novel Eccentric Rotor Extruder Based on Elongational Rheology. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 57, n. 5, p. 348–363, 2018. DOI: 10.1080/00222348.2018.1462648.
- (30) RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; et al. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 219–227, 2007. DOI: 10.1590/s0104-14282007000300011.

- (31) MACHADO, G. **Estudo da Morfologia e Cristalinidade em Polipropileno Isotático Submetido a Deformação Uniaxial em Temperatura Ambiente**, 2002. Tese de Doutorado (Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, agosto, 2002. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3710>. Acesso em: 13/09/2020.
- (32) CALLISTER JR., WILLIAM D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 8^o ed. Rio de Janeiro, 2013.
- (33) SALDIVAR, E.; VIVALDO, E. **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing**. Wiley, 2013. ISBN 9781118480793.
- (34) FORESTA, T.; PICCAROLO, S.; GOLDBECK-WOOD, G. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: Effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates. **Polymer**, v. 42, n. 3, p. 1167–1176, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00404-3.
- (35) LOTZ, B. α and β phases of isotactic polypropylene: A case of growth kinetics “phase reentrancy” in polymer crystallization. **Polymer**, v. 39, n. 19, p. 4561–4567, 1998. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10147-1.
- (36) COLOMBE, G.; GREE, S.; LHOST, O.; et al. Correlation between mechanical properties and orientation of the crystalline and mesomorphic phases in isotactic polypropylene fibers. **Polymer**, v. 52, n. 24, p. 5630–5643, 2011. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.09.035.
- (37) CAMPBELL, R. A.; PHILLIPS, P. J. The gamma phase of high-molecular weight polypropylene: 1. Morphological aspects. **Polymer**, v. 34, n. 23, p. 4809–4816, 1993. DOI: doi.org/10.1016/0032-3861(93)90002-R.
- (38) PAE, K D; MORROW, D R; SAUER, J. A. Interior Morphology of Bulk Polypropylene Structure Studies on Ternary Vanadium- Molybdenum Oxides. **Nature**, v. 219, n. 1956, p. 1965–1966, 1966.
- (39) SAUER, J. A.; PAE, K. D. Structure and thermal behavior of pressure-crystallized polypropylene. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 11, p. 4959–4968, 1968. DOI: 10.1063/1.1655893.
- (40) ADDINK, E. J.; BEINTEMA, J. Polymorphism of crystalline polypropylene. **Polymer**, v. 2, n. C, p. 185–193, 1961. DOI: 10.1016/0032-3861(61)90021-0.
- (41) TURNER-JONES, A. Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by dsc and x-ray methods. **Polymer**, v. 12, n. 8, p. 487–508, 1971. DOI: 10.1016/0032-3861(71)90031-0.
- (42) ALAMO, R. G.; KIM, M. H.; GALANTE, M. J.; ISASI, J. R.; MANDELKERN, L. Structural and kinetic factors governing the formation of the γ polymorph of isotactic polypropylene. **Macromolecules**, v. 32, n. 12, p. 4050–4064, 1999. DOI: 10.1021/ma981849r.
- (43) TWEDE, DIANA; GODDARD, R. **Materiais para Embalagens**. 2^o ed. São Paulo, 2009. ISBN 8521204450.
- (44) AUMNATE, C.; LIMPANART, S.; SOATTHIYANON, N.; KHUNTON, S.

- PP/organoclay nanocomposites for fused filament fabrication (FFF) 3D printing. **Express Polymer Letters**, v. 13, n. 10, p. 898–909, 2019. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.78.
- (45) NGO, T. D.; KASHANI, A.; IMBALZANO, G.; NGUYEN, K. T. Q.; HUI, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, v. 143, n. December 2017, p. 172–196, 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- (46) SANTOS, J. P. F.; DA SILVA, A. B.; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Nanofibers of poly(vinylidene fluoride)/copper nanowire: Microstructural analysis and dielectric behavior. **European Polymer Journal**, v. 101, p. 46–55, 2018. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.017.
- (47) LIU, Z. H.; PAN, C. T.; SU, C. Y.; et al. A flexible sensing device based on a PVDF/MWCNT composite nanofiber array with an interdigital electrode. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 211, p. 78–88, 2014. DOI: 10.1016/j.sna.2014.03.012.
- (48) KIM, Y. J.; AHN, C. H.; LEE, M. B.; CHOI, M. S. Characteristics of electrospun PVDF/SiO₂ composite nanofiber membranes as polymer electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1–2, p. 137–142, 2011. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.01.046.
- (49) SILVA, T. L. S.; MORALES-TORRES, S.; FIGUEIREDO, J. L.; SILVA, A. M. T. Multi-walled carbon nanotube / PVDF blended membranes with sponge- and finger-like pores for direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 357, p. 233–245, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.025.
- (50) SUKITPANEENIT, P.; CHUNG, T. S. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1–2, p. 192–205, 2009. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.05.029.
- (51) WANG, Y. J.; KIM, D. Crystallinity, morphology, mechanical properties and conductivity study of in situ formed PVdF/LiClO₄/TiO₂ nanocomposite polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 9, p. 3181–3189, 2007. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.070.
- (52) MALMONGE, F. L.; LANGIANO, S. C.; CORDEIRO, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. Thermal and Mechanical Properties of PVDF / PANI Blends. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 465–470, 2010.
- (53) LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 1–27, 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
- (54) FERREIRA, A.; COSTA, P.; CARVALHO, H.; et al. Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: Effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1653–1658, 2011. DOI: 10.1007/s10965-011-9570-1.

- (55) HAPONSKA, M.; TROJANOWSKA, A.; NOGALSKA, A.; et al. PVDF membrane morphology - Influence of polymer molecularweight and preparation temperature. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 1–14, 2017. DOI: 10.3390/polym9120718.
- (56) SENCADAS, V.; GREGORIO, R.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. α to β phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 48, n. 3, p. 514–525, 2009. DOI: 10.1080/00222340902837527.
- (57) GOMES, J.; NUNES, J. S.; SENCADAS, V.; LANCEROS-MENDEZ, S. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). **Smart Materials and Structures**, v. 19, n. 6, 2010. DOI: 10.1088/0964-1726/19/6/065010.
- (58) VOET, A. Reinforcement of elastomers by fillers: Review of period 1967–1976. **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, v. 15, n. 1, p. 327–373, 1980. DOI: 10.1002/pol.1980.230150107.
- (59) GAYLORD, N. G; ENGER, H.; DAVIS, L.; TAKAHASHI, A. Modification of polymers. **Polymer Science and Technology**, vol 21. Springer, Boston, MA. DOI: doi.org/10.1007/978-1-4613-3748-5_1
- (60) UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 39, n. 12, p. 2804–2814, 2008. DOI: 10.1007/s11661-008-9603-5.
- (61) BARBALHO, G. H. Incorporação De Montmorilonita Organofílica Em Termoplásticos Para a Produção De Nanocompósitos. **Holos**, v. 1, p. 2–15, 2018. DOI: 10.15628/holos.2018.6008.
- (62) GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. **Advances in Polymer Science**, v. 138, p. 108–147, 1999. DOI: 10.1007/3-540-69711-x_3.
- (63) LESZCZYŃSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. **Thermochemica Acta**, v. 454, n. 1, p. 1–22, 2007. DOI: 10.1016/j.tca.2006.11.003.
- (64) DINTCHEVA, N. T. Z.; ARRIGO, R.; MORREALE, M.; et al. Effect of elongational flow on morphology and properties of polymer/CNTs nanocomposite fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, p. 1612–1619, 2011. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.012.
- (65) RAY, S. S.; OKAMOTO, M. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites, 6a Melt Rheology and Foam Processing. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, n. 12, p. 936–944, 2003. DOI: 10.1002/mame.200300156.
- (66) KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, v. 42, n. 10, p. 4493–4499, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00801-6.

- (67) PIERSON, H. O. **HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES Properties, Processing and Applications**. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS, 1993. ISBN 0815513399.
- (68) BHUYAN, M. S. A.; UDDIN, M. N.; ISLAM, M. M.; BIPASHA, F. A.; HOSSAIN, S. S. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, v. 6, n. 2, p. 65–83, 2016. Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1.
- (69) SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; BISSETT, M.; AGO, H. Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 15, p. 4572–4613, 2017. DOI: 10.1039/c7cs00160f.
- (70) ANTISARI, M. V.; MONTONE, A.; JOVIC, N.; et al. Low energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano-sheets. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 11, p. 1047–1050, 2006. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.08.002.
- (71) AGARI Y, U. T. T. Thermal conductivity of polymer filledwith carbon materials: effect of conductive particle chains on thermal conduc- tivity. **J Appl PolymSci**, v. 30, p. 2225–35, 1985.
- (72) RAFIEE, M. A. **Graphene-based composite materials**. 2011. Tese de doutorado (Engenharia Mecânica) - Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, Maio, 2011.
- (73) SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. **Advanced Materials**, v. 11, n. 11, p. 937–941, 1999. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<937::AID-ADMA937>3.0.CO;2-9.
- (74) NANOCYL. **Technical Data Sheet: NC7000™**. 2016. Disponível em: <http://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/07/DM-TI-02-TDS-NC7000-V08.pdf>. Acesso em 10/06/2019.
- (75) NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.
- (76) PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 7, p. 1–11, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.075404.
- (77) KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
- (78) WELHAM, N. J.; BERBENNI, V.; CHAPMAN, P. G. Effect of extended ball milling on graphite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 349, n. 1–2, p. 255–263, 2003. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00880-0.
- (79) CHEN, Y.; GERALD, J. F.; CHADDERTON, L. T.; CHAFFRON, L. Nanoporous carbon produced by ball milling. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 19, p. 2782–2784, 1999. DOI: 10.1063/1.124012.

- (80) IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
- (81) IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. DOI: 10.1038/363603a0.
- (82) GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049–3060, 2005. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.08.052.
- (83) LI, C.; CHOU, T. W. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1517–1524, 2003. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00072-1.
- (84) FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**, 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, julho de 2008.
- (85) THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- (86) SCHADLER, L. S. **Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites**. ed. 1, pp. 77-153. WILEY-VCH, 2003. ISBN 9783527602124.
- (87) NILAGIRI BALASUBRAMANIAN, K. B.; RAMESH, T. Role, effect, and influences of micro and nano-fillers on various properties of polymer matrix composites for microelectronics: A review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 6, p. 1568–1585, 2018. DOI: 10.1002/pat.4280.
- (88) SHARMA, R. P.; KUMAR, M. Mechanical and Tribological Performance of Polymer Composite Materials: A Review. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1455, n. 1, 2020. DOI: 10.1088/1742-6596/1455/1/012033.
- (89) POORNIMA, C.; SHESHADRI, C. E. P.; MALLIK, U. S. Effect of PP and PP/MWCNT-COOH nanocomposites on mechanical properties. **AIP Conference Proceedings**, v. 2204, n. January, p. 1–5, 2020. DOI: 10.1063/1.5141591.
- (90) MAMUNYA, Y. P.; DAVYDENKO, V. V.; PISSIS, P.; LEBEDEV, E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 1887–1897, 2002. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00064-2.
- (91) GORRASI, G. ET AL. Incorporation of Carbon Nanotubes into Polyethylene by High Energy Ball Milling: Morphology and Physical Properties. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 45, n. April, p. 597–606, 2007. DOI: 10.1002/polb.
- (92) ZHAO, D.; LEI, Q.; QIN, C.; BAI, X. Melt process and performance of multi-walled carbon nanotubes reinforced LDPE composites. **Pigment and Resin Technology**, v. 35, n. 6, p. 341–345, 2006. DOI: 10.1108/03699420610711344.

- (93) ZHANG, Q.; RASTOGI, S.; CHEN, D.; LIPPITS, D.; LEMSTRA, P. J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique. **Carbon**, v. 44, n. 4, p. 778–785, 2006. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.09.039.
- (94) KHARCHENKO, S. B.; DOUGLAS, J. F.; OBRZUT, J.; GRULKE, E. A.; MIGLER, K. B. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. **Nature Materials**, v. 3, n. 8, p. 564–568, 2004. DOI: 10.1038/nmat1183.
- (95) PRASHANTHA, K.; SOULESTIN, J.; LACRAMPE, M. F.; et al. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 10, p. 735–745, 2008. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.87.
- (96) LIN, Z.; LIU, Y.; RAGHAVAN, S.; et al. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: Toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 15, p. 7633–7640, 2013. DOI: 10.1021/am401939z.
- (97) KIM, K.; KIM, J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, p. 67–74, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.02.052.
- (98) ZHU, D.; YU, W.; DU, H.; et al. Thermal Conductivity of Composite Materials Containing Copper Nanowires. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1155/2016/3089716.
- (99) SONG, P.; PENG, Z.; YUE, Y.; et al. Mechanical properties of silicone composites reinforced with micron- and nano-sized magnetic particles. **Express Polymer**, v. 7, n. 6, p. 546–553, 2013. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.51.
- (100) LOPES, C. M. A.; FELISBERTI, M. I. Composite of low-density polyethylene and aluminum obtained from the recycling of postconsumer aseptic packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 5, p. 3183–3191, 2006. DOI: 10.1002/app.23406.
- (101) HUANG, X.; KIM, C.; MA, Z.; et al. Correlation between rheological, electrical, and microstructure characteristics in polyethylene/aluminum nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 20, p. 2143–2154, 2008. DOI: 10.1002/polb.21547.
- (102) NURAZREENA; HUSSAIN, L. B.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Metal filled high density polyethylene composites - Electrical and tensile properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 19, n. 4, p. 413–425, 2006. DOI: 10.1177/0892705706062197.
- (103) WU, G.; LIN, J.; ZHENG, Q.; ZHANG, M. Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2442–2447, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.02.017.
- (104) RAFIEE, M. A.; RAFIEE, J.; WANG, Z.; et al. Enhanced Mechanical Properties

- of. **ACS nano**, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 2009. DOI: 10.1021/nn9010472.
- (105) HALPIN, J. C.; TSAI, S. W. Environmental Factors in Composite Materials Design. **Mechanics of Composite Materials**, v. 1, n. 1, p. 749–767, 1969. DOI: doi.org/10.1016/B978-0-08-006421-5.50041-1.
- (106) HALPIN, J. C.; THOMAS, R. L. Ribbon Reinforcement of Composites. **Journal of Composite Materials**, v. 2, n. 4, p. 488–497, 1968. DOI: 10.1177/002199836800200409.
- (107) BIGG, D. M. Rheological behavior of highly filled polymer melts. **Polymer Engineering and Science**, v. 23, n. 4, p. 206–210, 1983. DOI: 10.1002/pen.760230408.
- (108) ISWANDI; JAAFAR, S.; SULONG, A. B.; TEUKU, H. Critical Powder Loading and Rheological Properties of Polypropylene / Graphite Composite Feedstock for Bipolar Plate Application. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 20, n. 3, p. 687–696, 2016. DOI: 10.17576/mjas-2016-2003-30.
- (109) OXFALL, H.; RONDIN, J.; BOUQUEY, M.; et al. Elongational flow mixing for manufacturing of graphite nanoplatelet/ polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2679–2686, 2013. DOI: 10.1002/app.38439.
- (110) BAS, A. B.; YILMAZ, O.; IBIS, A.; et al. Melt flow properties of graphite nanoplatelets-filled polypropylene. **Journal of Composite Materials**, v. 51, n. 19, p. 2793–2804, 2017. DOI: 10.1177/0021998316675502.
- (111) KOTA, A. K.; CIPRIANO, B. H.; DUESTERBERG, M. K.; et al. Electrical and Rheological Percolation in Polystyrene / MWCNT Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 40, p. 7400, 2007. DOI: 10.1021/ma0711792.
- (112) PÖTSCHKE, P.; FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3247–3255, 2002. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00151-9.
- (113) BERHAN, L.; SASTRY, A. M. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 75, n. 4, p. 1–8, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevE.75.041120.
- (114) FU, S.; CHEN, X.; LIU, P. Preparation of CNTs/Cu composites with good electrical conductivity and excellent mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 771, n. November, p. 138656, 2020. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138656.
- (115) COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; GUN'KO, Y. K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 689–706, 2006. DOI: 10.1002/adma.200501851.
- (116) KIM JK, M. Y. **Engineered interfaces in fiber reinforced composites**. 1 ed. Oxford: Elsevier, 1998. ISBN 9780080530970.
- (117) MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon

- nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006. DOI: 10.1021/ma060733p.
- (118) DU, F.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I. Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube / Poly (methyl methacrylate) Composites and Their Modulus , Electrical Conductivity , and Thermal Stability. **Journal of Polymer Science: Part B**, p. 3333–3338, 2003.
- (119) GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixer as dispersion device in such systems. **Chem. Eng. Commun.** v. 277, n. March 2013, p. 225–277, 1982.
- (120) CHEN, H.; MAIA, J. M. Improving dispersive mixing in compatibilized polystyrene/polyamide-6 blends via extensiondominated reactive single-screw extrusion. **Journal of Polymer Engineering**, v. 41, n. 5, p. 397–403, 2021. DOI: 10.1515/polyeng-2020-0230.
- (121) CUNHA, E.; PAIVA, M. C.; HILLIOU, L. Dispersion of graphite nanoplates during melt mixing. **Society of Plastic Engineers**, v. 2, p. 1–3, 2015. DOI: 10.2417/spepro.006072.
- (122) WANG, Y.; HUANG, J. S. Single screw extrusion compounding of particulate filled thermoplastics: state of dispersion and its influence on impact properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 11, p. 1779–1791, 1996. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960613)60:11<1779::AID-APP1>3.0.CO;2-I.
- (123) NOVAIS, RUI M; COVAS, J. A.; PAIVA, M. C. Composites : Part A The effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene. **Composites Part A**, v. 43, n. 6, p. 833–841, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.01.017.
- (124) BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. D. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2º ed. EduFScar, 2005. ISBN 8576000482.
- (125) TOKIHISA, M.; YAKEMOTO, K.; SAKAI, T.; et al. Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 8, p. 1040–1050, 2006. DOI: 10.1002/pen.
- (126) THOMAS, SABU; MULLER, R. Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites. **Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites**. p.135–185, 2016.
- (127) COLLIER, J. R.; ROMANOSCHI, O.; PETROVAN, S. Elongational Rheology of Polymer Melts and Solutions. , **Polymer**, v. 52, n. 24, p. 2357–2367, 1998.
- (128) FEIGL, K.; TANNER, F. X.; EDWARDS, B. J.; COLLIER, J. R. A numerical study of the measurement of elongational viscosity of polymeric fluids in a semihyperbolically converging die. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 115, n. 2–3, p. 191–215, 2003.
- (129) KAMERKAR, P. **Experimental Study of Slip Flow in the Semi- hyperbolically Converging Dies**. 2005. Tese de Doutorado (Engenharia Química) - 2005. University of Tennessee, Knoxville, 2005.

- (130) KAMERKAR, P. A.; EDWARDS, B. J. An Experimental Study of Slip Flow in Capillaries and Semihyperbolically Converging Dies. **Polymer Engineering and Science**, 2007. DOI: 10.1002/pen.
- (131) COVAS, J. A.; NOVAIS, R. M.; PAIVA, M. C. A comparative study of the dispersion of carbon nanofibres in polymer melts. 27th World Congress of the Polymer Processing Society. **Anais 27th World Congress of the Polymer Processing Society**. p.1–5, 2011. Marrakech. Disponível em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14695/1/full_paper_dispe_rsiion_JAC_MCP.pdf>. Acesso em 26/04/2019.
- (132) DUC, B. N.; SON, Y. Enhanced dispersion of multi walled carbon nanotubes by an extensional batch mixer in polymer/MWCNT nanocomposites. **Composites Communications**, v. 21, n. August, p. 100420, 2020. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100420.
- (133) DE GOES, M. A.; WOICICHOWSKI, L. A.; DA ROSA, R. V. V.; SANTOS, J. P. F.; CARVALHO, B. DE M. Improving the dispersion of MWCNT and MMT in PVDF melts employing controlled extensional flows. **Journal of Applied Polymer Science**, , n. August, p. 1–11, 2020. DOI: 10.1002/app.50274.
- (134) MATSUMOTO, K.; NAKADE, Y.; SUGIMOTO, K.; TANAKA, T. An investigation on dispersion state of graphene in polypropylene/graphite nanocomposite with extensional flow mixing. **AIP Conference Proceedings**, v. 1914, n. 2017, 2017. DOI: 10.1063/1.5016782.
- (135) CARSON, S. O.; COVAS, J. A.; MAIA, J. M. A New Extensional Mixing Element for Improved Dispersive Mixing in Twin-Screw Extrusion, Part 1: Design and Computational Validation. **Advances in Polymer Technology**, v. 36, n. 4, p. 455–465, 2015. DOI: 10.1002/adv.21627.
- (136) CARSON, S. O.; MAIA, J. M.; COVAS, J. A. A New Extensional Mixing Element for Improved Dispersive Mixing in Twin-Screw Extrusion, Part 2: Experimental Validation for Immiscible Polymer Blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 1, p. 167–175, 2016. DOI: 10.1002/adv.21653.
- (137) ANGELLOZ, C.; FULCHIRON, R.; DOUILLARD, A.; et al. Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (γ phase). **Macromolecules**, v. 33, n. 11, p. 4138–4145, 2000. DOI: 10.1021/ma991813e.
- (138) STEIGER, M. Crystal growth in porous materials - I: The crystallization pressure of large crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 282, n. 3–4, p. 455–469, 2005. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.05.007.
- (139) BOYER, S. A. E.; HAUDIN, J. M. Crystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot-stage microscopy set-up. **Polymer Testing**, v. 29, n. 4, p. 445–452, 2010. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.02.003.
- (140) KONG, W.; ZHU, B.; SU, F.; et al. Melting temperature, concentration and cooling rate-dependent nucleating ability of a self-assembly aryl amide nucleator on poly(lactic acid) crystallization. **Polymer**, v. 168, n. February, p. 77–85, 2019. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.02.019.

- (141) LAGASSE, R. R.; MAXWELL, B. An experimental study of the kinetics of polymer crystallization during shear flow. **Polymer Engineering & Science**, v. 16, n. 3, p. 189–199, 1976. DOI: 10.1002/pen.760160312.
- (142) AMIRDINE, J.; HTIRA, T.; LEFEVRE, N.; et al. A novel approach to the study of extensional flow-induced crystallization. **Polymer Testing**, v. 96, 2021. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107060.
- (143) CHELLAMUTHU, M.; ARORA, D.; WINTER, H. H.; ROTHSTEIN, J. P. Extensional flow-induced crystallization of isotactic poly-1-butene using a filament stretching rheometer. **Journal of Rheology**, v. 55, n. 4, p. 901–920, 2011. DOI: 10.1122/1.3593471.
- (144) HAAS, T. W.; MAXWELL, B. Effects of shear stress on the crystallization of linear polyethylene and polybutene-1. **Polymer Engineering & Science**, v. 9, n. 4, p. 225–241, 1969. DOI: 10.1002/pen.760090402.
- (145) WHITE, E. E. B.; WINTER, H.; ROTHSTEIN, J. P. Extensional-flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. **Rheologica Acta**, v. 51, n. 4, p. 303–314, 2012. DOI: 10.1007/s00397-011-0595-5.
- (146) CHIU, F. C. Comparisons of phase morphology and physical properties of PVDF nanocomposites filled with organoclay and/or multi-walled carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 681–692, 2014. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.054.
- (147) CELZARD, A.; MCRAE, E.; DELEUZE, C.; et al. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. **Physical Review B**, v. 53, n. 10, p. 6209–6214, 1996. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.6209.
- (148) RZECZKOWSKI, P.; KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P. Characterization of highly filled PP/graphite composites for adhesive joining in fuel cell applications. **Polymers**, v. 11, n. 3, 2019. DOI: 10.3390/polym11030462.
- (149) FENG, C.; NI, H.; CHEN, J.; YANG, W. Facile Method to Fabricate Highly Thermally Conductive Graphite/PP Composite with Network Structures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 30, p. 19732–19738, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b03723.
- (150) PANWAR, V.; PARK, J.-O.; PARK, S.-H.; KUMAR, S.; MEHRA, R. M. Electrical, dielectric, and electromagnetic shielding properties of polypropylene-graphite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 3, p. 1306–1314, 2010. DOI: 10.1002/app.29702.
- (151) BEATRICE, C. A. G.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3581–3592, 2010. DOI: 10.1002/app.
- (152) PENG, Q. Y.; CONG, P. H.; LIU, X. J.; et al. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. **Wear**, v. 266, n. 7–8, p. 713–720, 2009. DOI: 10.1016/j.wear.2008.08.010.
- (153) LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, É. B. A. V. Propriedades

- térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430–435, 2012. DOI: 10.1590/S0104-14282012005000063.
- (154) DU, W.; JIANG, X.; ZHU, L. From graphite to graphene: Direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 36, p. 10592–10606, 2013. DOI: 10.1039/c3ta12212c.
- (155) KHAJEHPOUR, M.; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U. Dielectric properties of multiwalled carbon nanotube/clay/polyvinylidene fluoride nanocomposites: Effect of clay incorporation. **Polymer Composites**, v. 37, n. 1, p. 161–167, 2016. DOI: 10.1002/pc.23167.
- (156) SENGUPTA, R.; CHAKRABORTY, S.; BANDYOPADHYAY, S.; et al. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. **Engineering**, v. 47, p. 21–25, 2007. DOI: 10.1002/pen.
- (157) DINTCHEVA, N. T.; AL-MALAIKA, S.; LA MANTIA, F. P. Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1571–1588, 2009. DOI: 10.1002/pat.1648.
- (158) FERRÁS, L. L.; FERNANDES, C.; SEMYONOV, D.; NÓBREGA, J. M.; COVAS, J. A. Dispersion of graphite nanoplates in polypropylene by melt mixing: The effects of hydrodynamic stresses and residence time. **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 1–17, 2021. DOI: 10.3390/polym13010102.
- (159) GUAN, Y.; ZHANG, H.; WANG, Y. New insight into the binding interaction of hydroxylated carbon nanotubes with bovine serum albumin. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 556–563, 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2014.01.058.
- (160) SUBRAMANIAN, R.; SHANMUGAM, K.; MARAPPAN, S. Fabrication of robust superhydrophobic coatings using PTFE-MWCNT nanocomposite: Supercritical fluid processing. **Surface and Interface Analysis**, v. 50, n. 4, p. 464–470, 2018. DOI: 10.1002/sia.6392.
- (161) MARIA, S.; BARBOSA, B.; COSTA, G. C. V.; FRANCO, C. **Probabilidade e Estatística**. 2º ed. Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, 2003.
- (162) HSISSOU, R.; BEKHTA, A.; DAGDAG, O.; et al. Rheological properties of composite polymers and hybrid nanocomposites. **Heliyon**, v. 6, n. 6, 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04187.
- (163) DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J. Rheological Behavior of Nanocomposites. **Nanocomposite Materials**. p.233–264, 2016.
- (164) BEHERA, K.; CHIU, F. C. Evident improvements in the rigidity, toughness, and electrical conductivity of PVDF/HDPE blend with selectively localized carbon nanotube. **Polymer Testing**, v. 90, n. June, p. 106736, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106736.
- (165) ZHANG, Q.; FANG, F.; ZHAO, X.; et al. Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 40, p. 12606–12611,

2008. DOI: 10.1021/jp802708j.

- (166) KE, K.; WANG, Y.; LIU, X. Q.; et al. A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 3, p. 1425–1432, 2012. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.09.007.
- (167) KE, K.; WANG, Y.; ZHANG, K.; et al. Melt viscoelasticity, electrical conductivity, and crystallization of PVDF/MWCNT composites: Effect of the dispersion of MWCNTs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S1, p. E49–E57, 2012. DOI: doi.wiley.com/10.1002/app.36293.
- (168) POOTHANARI, M. A.; XAVIER, P.; BOSE, S.; et al. Compatibilising action of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate/polypropylene (PC/PP) blends: phase morphology, viscoelastic phase separation, rheology and percolation. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 8, p. 1–15, 2019. DOI: 10.1007/s10965-019-1833-2.
- (169) LI, L. P.; YIN, B.; ZHOU, Y.; et al. Characterization of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell structure. **Polymer**, v. 53, n. 14, p. 3043–3051, 2012. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.05.003.
- (170) LI, H. H.; ZUO, M.; LIU, T.; et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the morphology evolution, conductivity and rheological behaviors of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends during isothermal annealing. **RSC Advances**, v. 6, n. 12, p. 10099–10113, 2016. DOI: 10.1039/c5ra23002k.
- (171) CODOU, A.; ANSTEY, A.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Novel compatibilized nylon-based ternary blends with polypropylene and poly(lactic acid): Morphology evolution and rheological behaviour. **RSC Advances**, v. 8, n. 28, p. 15709–15724, 2018. DOI: 10.1039/c8ra01707g.
- (172) QAISS, A.; BOUHFID, R.; ESSABIR, H. Effect of Processing Conditions on the Mechanical and Morphological Properties of Composites Reinforced by Natural Fibres. **Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites**. p.177–197, 2015. Cham: Springer International Publishing. ISBN 978-3-319-07944-8.
- (173) ESSABIR, H.; ACHABY, M. E. I.; HILALI, E. M.; BOUHFID, R.; QAISS, A. EI. Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. **Journal of Bionic Engineering**, v. 12, n. 1, p. 129–141, 2015. DOI: 10.1016/S1672-6529(14)60107-4.
- (174) HUANG, A.; WANG, H.; ELLINGHAM, T.; PENG, X.; TURNG, L. S. An improved technique for dispersion of natural graphite particles in thermoplastic polyurethane by sub-critical gas-assisted processing. **Composites Science and Technology**, v. 182, n. June, p. 107783, 2019. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107783.
- (175) VERMANT, J.; CECCIA, S.; DOLGOVSKIJ, M. K.; MAFFETTONE, P. L.; MACOSKO, C. W. Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. **Journal of Rheology**, v. 51, n. 3, p. 429–450, 2007. DOI:

10.1122/1.2516399.

- (176) BENSALAH, H.; GUERAOU, K.; ESSABIR, H.; et al. Mechanical, thermal, and rheological properties of polypropylene hybrid composites based clay and graphite. **Journal of Composite Materials**, v. 51, n. 25, p. 3563–3576, 2017. DOI: 10.1177/0021998317690597.
- (177) AZIZI, H.; GHASEMI, I. Investigation on the dynamic melt rheological properties of polypropylene/wood flour composites. **Polymer Composites**, v. 30, n. 4, p. 429–435, 2009. DOI: 10.1002/pc.20573.
- (178) ABBASI, S.; CARREAU, P. J.; DERDOURI, A.; MOAN, M. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate. **Rheologica Acta**, v. 48, n. 9, p. 943–959, 2009. DOI: 10.1007/s00397-009-0375-7.
- (179) HUANG, Y. Y.; AHIR, S. V.; TARENTJEV, E. M. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 12, p. 1–9, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.125422.
- (180) FERNANDEZ, M.; HUEGUN, A.; SANTAMARIA, A. Relevance of rheology on the properties of PP/MWCNT nanocomposites elaborated with different irradiation/mixing protocols. **Fluids**, v. 4, n. 1, 2019. DOI: 10.3390/fluids4010007.
- (181) ROSTAMI, A.; MASOOMI, M.; FAYAZI, M. J.; VAHDATI, M. Role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on rheological, thermal and electrical properties of PC/ABS blend. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32880–32890, 2015. DOI: 10.1039/c5ra04043d.
- (182) TOKIHISA, M.; YAKEMOTO, K.; SAKAI, T. Extensional Flow Mixer for Polymer Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, p. 1–6, 2006. DOI: 10.1002/pen.20542.
- (183) FAN, Z.; ADVANI, S. G. Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions. **Journal of Rheology**, v. 51, n. 4, p. 585–604, 2007. DOI: 10.1122/1.2736424.
- (184) MÜNSTEDT, H. Extensional rheology and processing of polymeric materials. **International Polymer Processing**, v. 33, n. 5, p. 594–618, 2018. DOI: 10.3139/217.3532.
- (185) TABATABAEI, S. H.; CARREAU, P. J.; AJJI, A. Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation. **Polymer**, v. 50, n. 17, p. 4228–4240, 2009. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.06.071.
- (186) PETRIE, C. J. S. One hundred years of extensional flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 137, n. 1–3, p. 1–14, 2006. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2006.01.010.
- (187) PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 339–345, 2012. DOI:

10.1016/j.msea.2011.10.100.

- (188) JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S.; HASSAN, A.; DUNGANI, R.; HADIYANE, A. Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 619–624, 2013. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.068.
- (189) CORREIA, D. M.; COSTA, C. M.; LIZUNDIA, E.; et al. Influence of Cation and Anion Type on the Formation of the Electroactive β -Phase and Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Ionic Liquids Blends. **Journal of Physical Chemistry C**, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07986.
- (190) SENCADAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; SABATER I SERRA, R.; ANDRIO BALADO, A.; GÓMEZ RIBELLES, J. L. Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy. **European Physical Journal E**, v. 35, n. 5, 2012. DOI: 10.1140/epje/i2012-12041-x.
- (191) DAS, A.; SATAPATHY, B. K. Structural, thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of cenosphere filled polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 32, n. 3, p. 1477–1484, 2011. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.08.041.
- (192) FIEDLER, B.; GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; NOLTE, M. C. M.; SCHULTE, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 16, p. 3115–3125, 2006. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.01.014.
- (193) SONAWANE, S. S.; THAKUR, P. P.; PAUL, R. Study on visco-elastic properties enhancement of MWCNT based polypropylene nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, n. 11, p. 929–933, 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.417.
- (194) XU, X.; SANEI, S. H. R.; STEINMETZ, E.; GOHN, A.; WILLIAMS, J. Effect of microstructure uncertainty and testing frequency on storage and loss moduli of injection molded MWCNT reinforced polyamide 66 nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 85, n. December 2019, p. 106455, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106455.
- (195) LUO, F.; LIU, X.; YAN, C.; et al. Molecular orientation dependent dynamic viscoelasticity in uni-axially drawn polycarbonate. **Polymer Testing**, v. 69, p. 528–535, 2018. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.06.009.
- (196) WANG, M.; ZHAO, F.; GUO, Z.; DONG, S. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organo-montmorillonite clays nanocomposite lithium polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 21, p. 3595–3602, 2004. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.028.
- (197) HOLMES-SIEDLE, A. G.; WILSON, P. D.; VERRALL, A. P. PVdF: An electronically-active polymer for industry. **Materials and Design**, v. 4, n. 6, p. 910–918, 1983. DOI: 10.1016/0261-3069(84)90003-7.
- (198) SONG, Y. M.; ZHAO, Z. DI; YU, W. X.; LI, B.; CHEN, X. F. Morphological

- structures of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite nanocomposites. **Science in China, Series B: Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 790–796, 2007. DOI: 10.1007/s11426-007-0079-8.
- (199) PAGÉ, D. J. Y. S.; GOPAKUMAR, T. G. Properties and crystallization of maleated polypropylene/graphite flake nanocomposites. **Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 920–929, 2006. DOI: 10.1295/polymj.PJ2006020.
- (200) CHING, O. P.; BAK LUNG, M. W. Effects of montmorillonite (MMT) inorganic fillers on polyvinylidene (PVDF) mixed matrix membrane. **Applied Mechanics and Materials**, v. 625, p. 696–700, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.696.
- (201) GAO, X. R.; LI, Y.; HUANG, H. D.; et al. Extensional Stress-Induced Orientation and Crystallization can Regulate the Balance of Toughness and Stiffness of Polylactide Films: Interplay of Oriented Amorphous Chains and Crystallites. **Macromolecules**, v. 52, n. 14, p. 5278–5288, 2019. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00932.
- (202) PRIYA, L.; JOG, J. P. Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 15, p. 1682–1689, 2002. DOI: 10.1002/polb.10223.
- (203) YU, W.; ZHAO, Z.; ZHENG, W.; et al. Crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 3, p. 491–498, 2009. DOI: 10.1002/pen.21308.
- (204) KE, K.; WANG, Y.; LIU, X.; et al. Composites : Part B A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly (vinylidene fluoride) matrix. **Composites Part B**, v. 43, n. 3, p. 1425–1432, 2012. DOI: 10.1002/app.36293.
- (205) DIRKSEN, J. A.; RING, T. A. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 10, p. 2389–2427, 1991. DOI: 10.1016/0009-2509(91)80035-W.
- (206) AKINCI, A. Mechanical and structural properties of polypropylene composites filled with graphite flakes. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 35, n. 2, p. 91–94, 2009.
- (207) LIU, Z.; LI, L.; ZHENG, G.; et al. Effect of small amount of multi-walled carbon nanotubes on crystallization and thermal-mechanical properties of overflow microinjection molded isotactic polypropylene. **Composites Communications**, v. 21, n. June, p. 100381, 2020. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100381.
- (208) WU, P.; LUO, X.; ZHANG, T.; YANG, Q. Contribution of oriented structure and rigid nanofillers to mechanical enhancement of die-drawn PP/MWCNT composites. **Polymer Testing**, v. 81, n. October 2019, p. 106165, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106165.
- (209) SCHICK, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 6, p. 1589–1611, 2009.

DOI: 10.1007/s00216-009-3169-y.

- (210) MUCHA, M.; KRÓLIKOWSKI, Z. Application of DSC to study crystallization kinetics of polypropylene containing fillers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, n. 2, p. 549–557, 2003. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000005193.66789.ea.
- (211) SEVEN, K. M.; COGEN, J. M.; GILCHRIST, J. F. Nucleating agents for high-density polyethylene-A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 56, n. 5, p. 541–554, 2016. DOI: 10.1002/pen.24278.
- (212) LIU, Z.; LI, L.; ZHENG, G.; et al. Effect of small amount of multi-walled carbon nanotubes on crystallization and thermal-mechanical properties of overflow microinjection molded isotactic polypropylene. **Composites Communications**, v. 21, n. June, p. 100381, 2020. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100381.

APÊNDICE A – ARTIGOS E DEMAIS CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS

ARTIGOS PUBLICADOS

A1 - *Journal of Applied Polymer Science* (FI = 3,125): “*Improving the dispersion of MWCNT and MMT in PVDF melts employing controlled extensional flows*” - 2020; <https://doi.org/10.1002/app.50274>.

ARTIGOS ACEITOS

B1 - *Revista Polímeros* (FI = 1,611): “*Impact of Controlled Extensional Flow during Extrusion of PP, PVDF and LDPE*”.

B1 - *Revista Polímeros* (FI = 1,611): “*Improving the dispersion of MWCNT in PP using controlled extensional flow*”.

ARTIGOS EM REVISÃO

B1 - *Material's Research* (FI = 1.609): “*Improved dispersion of Graphite in PP using controlled extensional flow*”.

PATENTES

Modelo de Utilidade (BR 20 2021 022813 5): Bico de Anéis Elongacionais para Melhoria de Dispersão na extrusão de Filamentos.

CO-ORIENTAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso (Eng. De Materiais UEPG): “*Influência de Fluxo Elongacional na Morfologia, Comportamento Térmico, Mecânico e Reológico de Nanocompósitos de PVDF/MMT/Nanotubos de Carbono*”.

Trabalho de Conclusão de Curso (Eng. De Materiais UEPG): “*Dispersão de Nanotubos de Carbono em Polipropileno via Fluxo Elongacional*”.

Iniciação Científica (Eng. De Materiais UEPG): “*Produção de filamentos de impressão 3D a partir de PS e elastômero termoplástico TC6GPZ com e sem MWCNT*”.

ANEXO A – TABELAS DE VALORES MÉDIOS

Tabela 29 – Medidas feitas para as cargas em pó a partir das imagens de MEV.

Medida	Espessuras Cloisita 15A (nm)	Espessuras Grafite (μm)	Diâmetros NTCMC (nm)
1	29,00	0,23	19,00
2	32,00	0,13	12,00
3	36,00	0,11	10,50
4	20,00	0,09	11,50
5	25,00	0,12	12,50
6	25,00	0,52	5,50
7	22,00	0,13	10,00
8	33,00	0,14	7,00
9	22,00	0,1	9,50
10	18,00	0,14	8,50
11	27,00	0,13	8,00
12	23,00	0,11	11,50
13	49,00	0,38	11,00
14	24,00	0,08	8,00
15	29,00	0,12	11,50
16	19,00	0,11	10,00
17	26,00	0,12	7,00
18	40,00	0,1	7,00
19	21,00	0,09	9,50
20	24,00	0,08	10,00
Média	27,20	0,15	9,98
Desvio Padrão	7,69	0,11	2,88

Fonte: o Autor (2022).

Tabela 30 – Medidas feitas no software ImageJ para os aglomerados nos compósitos contendo uma carga em matriz de PVDF.

Medidas	PVDF/ MMT	PVD/ MMT-ei	PVDF/ NTCMC	PVDF/ NTCMC-ei
1	5,27	9,12	113,09	45,86
2	4,59	3,11	62,19	41,84
3	9,49	2,97	83,38	30,45
4	18,42	3,88	48,35	26,94
5	10,05	1,38	56,28	60,37
6	6,91	3,80	70,22	14,09
7	8,83	2,95	53,82	11,71
8	5,58	2,48	50,20	23,56
9	8,60	3,30	53,68	41,05
10	4,16	2,48	88,71	81,40
Media	8,19	3,55	69,18	38,53
Desvio	4,17	2,08	23,39	22,53

Fonte: o Autor (2022).

Tabela 31 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados nos compósitos híbridos de NTCMC e MMT em matriz de PVDF.

Medidas	PVDF/NTCMC/MMT	PVDF/NTCMC/MMT-el
1	7,14	4,06
2	5,37	2,12
3	4,09	4,61
4	6,24	3,54
5	4,76	2,16
6	4,60	3,86
7	4,35	1,65
8	10,26	1,81
9	4,29	2,48
10	11,66	1,92
11	8,33	4,97
12	15,73	11,36
13	12,88	12,54
14	28,94	7,99
15	16,39	10,15
16	7,68	3,53
17	18,38	2,88
18	12,30	6,56
19	30,69	5,72
20	15,67	5,91
Média	11,99	4,99
Desvio	8,61	3,34

Fonte: o Autor, 2022.

Tabela 32 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados de Grafite nos compósitos em matriz de PP.

	PP/0,1 G	PP/0,1 G-el	PP/0,5 G	PP/0,5 G-el	PP/1,0 G	PP/1,0 G-el	PP/2,5 G	PP/2,5 G-el	PP/5,0 G	PP/5, 0-el
1	28,63	10,86	29,66	9,74	30,38	17,57	20,24	12,00	14,48	11,69
2	23,07	9,43	19,54	12,03	21,60	9,49	13,65	12,03	19,54	13,83
3	16,77	17,63	13,09	8,68	9,48	20,56	22,34	13,27	26,82	10,17
4	16,14	15,62	11,14	9,48	16,00	10,83	14,41	12,96	20,61	9,50
5	14,46	7,29	27,39	13,47	19,30	17,15	14,25	12,12	11,98	10,98
6	10,66	11,03	26,82	8,33	10,82	7,86	24,46	11,24	15,73	11,81
7	15,18	8,59	19,72	7,91	12,00	9,26	20,04	13,39	16,36	10,50
8	22,49	4,91	13,43	14,52	17,99	14,06	14,91	15,19	10,94	12,93
9	7,79	8,51	11,94	9,62	21,89	13,52	17,66	17,72	12,17	11,57
10	21,53	5,76	22,84	13,60	13,49	11,82	21,47	16,46	12,96	13,80
Média	17,67	9,96	19,56	10,74	17,29	13,21	18,34	13,64	16,16	11,68
Desvio	6,27	4,05	6,95	2,44	6,35	4,15	3,89	2,13	4,93	1,48

Fonte: o Autor (2022).

Tabela 33 – Medidas feitas no ImageJ para os aglomerados de NTCMC nos nanocompósitos em matriz de PP.

	PP/0,5 NTCM C	PP/0,5 NTCM C-el	PP/1,0 NTCM C	PP/1,0 NTCM C-el	PP/2,5 NTCM C	PP/2,5 NTCM C-el	PP/5,0 NTCM C	PP/5,0 NTCM C-el	PP/0,5 NTCM C	PP/0, 5NTC MC-el
1	22,35	10,50	17,35	14,79	32,58	23,45	33,63	31,94	22,35	10,50
2	19,82	13,99	21,51	15,26	18,75	27,32	29,37	23,57	19,82	13,99
3	15,19	24,77	12,54	14,45	29,84	35,82	26,17	32,82	15,19	24,77
4	19,35	15,46	15,57	15,55	24,85	22,80	27,23	22,45	19,35	15,46
5	22,03	12,58	16,41	13,47	21,17	22,34	26,74	33,44	22,03	12,58
6	18,65	8,14	19,69	18,59	26,87	25,06	42,81	27,84	18,65	8,14
7	16,19	13,93	20,14	16,03	29,81	21,23	30,09	20,18	16,19	13,93
8	23,25	10,81	17,58	18,73	25,34	24,39	31,21	23,46	23,25	10,81
9	21,10	13,23	33,94	19,33	32,03	19,73	34,27	27,53	21,10	13,23
10	31,39	9,73	20,34	11,63	31,95	25,38	30,72	24,46	31,39	9,73
Média	20,93	13,31	19,51	15,78	27,32	24,75	31,22	26,77	20,93	13,31
Desvio	4,50	4,61	5,73	2,47	4,78	4,46	4,90	4,69	4,50	4,61

Fonte: o Autor (2022).