

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: Polipropileno H-605, fornecido pela Braskem, índice de fluidez médio de 2,4 g/10min a 230⁰C na forma peletizada; pentóxido de nióbio em pó fabricado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM); Beta-Fosfato Tricálcico produzido pela Merck, Brasil; Irganox 1010 fabricado pela BASF, utilizado como antioxidante.

3.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica do pentóxido de nióbio foi efetuada por Muylaert ^[55], em equipamento Back Scater, fabricado pela Marvel Instruments.

3.3 Determinação do índice de fluidez (MFI) do polipropileno e dos compósitos produzidos

A determinação do índice de fluidez do polipropileno foi efetuada utilizando o plastômetro de Extrusão, Modelo: MELT FLOW QUICK INDEX fabricado pela CEAST, a 230⁰C e carga de 2,16 N de acordo com a norma ASTM D1238 ^[56].

3.4 Processamento dos compósitos de polipropileno (PP) carregados com óxido de nióbio (Nb_2O_5) e fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Para o processamento desses materiais foram utilizadas duas rotas de processamento. A primeira envolveu a utilização de um máster concentrado preparado na extrusora mono-rosca, e diluições posteriores na extrusora de dupla. A outra rota envolveu o processamento do material na extrusora mono-rosca e na dupla-rosca, com a mesma concentração. A segunda rota se tornou necessária, em virtude das análises termogravimétricas efetuadas terem demonstrado que não houve a incorporação da carga na concentração desejada de forma satisfatória.

Na primeira rota, após seleção das condições adequadas de processamento do polipropileno em extrusora monorosca AX Plásticos, modelo: AX30:32, razão L/D=32, um concentrado de PP/ Nb_2O_5 foi preparado com a concentração de 15% do pentóxido de nióbio e 0,5% de Irganox, utilizado como antioxidante. A mistura foi feita manualmente em uma sacola plástica, antes de ser adicionado todo o material no alimentador, ou seja, o polímero em pellets e a carga em pó foram pré-misturadas e adicionadas de uma só vez no alimentador da extrusora.

O perfil de temperatura utilizado da zona de alimentação até a zona de dosagem foi de 180°C/190°C/200°C/210°C/220°C. O máster foi então diluído em extrusora de rosca dupla Leistritz, modelo: ZSE18MAXX-40D, partindo de uma pré mistura realizada entre o máster e o polímero virgem, possibilitando a obtenção das seguintes concentrações: PP/3% Nb_2O_5 , PP/5% Nb_2O_5 e PP/10% Nb_2O_5 . A velocidade de rotação dos parafusos utilizada foi de 500 rpm e o perfil de temperatura adotado foi de 200/210/190/190/190/200/220/220/ 230°C. A velocidade de dosagem foi de 5Kg/h (dosador gravimetrico).

Na segunda rota de processamento foram utilizadas as mesmas extrusoras e os mesmos perfis de temperatura, mas não se utilizou o máster concentrado. As amostras foram processadas nas mesmas concentrações na mono-rosca e posteriormente na dupla-rosca. Dessa forma, compósitos de polipropileno carregados com óxido de nióbio foram processados com as seguintes composições: PP/10% Nb_2O_5 e PP/14% Nb_2O_5 . Através dessa rota foram processados também compósitos ternários, que além do polipropileno e do pentóxido de nióbio, continham também o beta-fosfato tricálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Compósitos ternários com as seguintes

concentrações: PP/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂, PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ foram então desenvolvidos. Polipropileno virgem para efeito de comparação foi processado nas mesmas condições.

Vale ressaltar também que antes do processamento, procedimentos de secagem do polímero, da carga e dos compósitos foram efetuados visando eliminar a umidade que se deposita nos materiais.

Em resumo, após o processamento por extrusão foram obtidas as seguintes amostras: amostra 1: PP virgem; amostra 2: PP/3%Nb₂O₅ (1ªrota); amostra 3: PP/5%Nb₂O₅ (1ªrota); amostra 4: PP/10%Nb₂O₅ (1ªrota) ; amostra 5: PP/10%Nb₂O₅ (2ªrota); amostra 6: PP/14%Nb₂O₅ (2ªrota); amostra 7: PP/ 10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂ (2ªrota); amostra 8: PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ (2ªrota), como pode também ser observado na Tabela 2:

Tabela 2- Distribuição das composições das amostras

Amostras	1ªRota	2ªRota	Nb₂O₅	Ca₃(PO₄)₂
2	X	-	3%	-
3	X	-	5%	-
4	X	-	10%	-
5	-	x	10%	-
6	-	x	14%	-
7	-	x	10%	2%
8	-	x	5%	5%

Fonte: O Autor, 2018.

3.5 Determinação das propriedades mecânicas em tração e impacto do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅ e PP/Nb₂O₅/Ca₃(PO₄)₂

As propriedades mecânicas em tração do PP e dos compósitos foram determinadas utilizando a Máquina de Ensaio Universais, SHIMADZU, modelo: Autograph AG-X plus 100 kN, com célula de carga de 5 kN e velocidade de estiramento de 20 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a Norma ASTM D-638 ^[57], Corpos de prova tipo 1 foram utilizados e obtidos através de

moldagem por injeção e foram posteriormente entalhados. As propriedades de impacto foram obtidas através de ensaios do tipo Izod, segundo a norma ASTM D-256 [58]. A máquina utilizada foi a INSTRON, modelo: CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos através de moldagem por injeção.

Obtenção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos em tração e de impacto através de Moldagem por Injeção.

3.6 Moldagem por Injeção

Para obtenção dos corpos de prova para esses ensaios, se utilizou a injetora Arburg, modelo: Allrounder 270S, nas seguintes condições experimentais: temperatura: 210/200/190/180/170°C; volume dosificado para o corpo de prova de tração: 28 cm³; volume dosificado para o corpo de prova de impacto: 23 cm³; volume de comutação: 3 cm³; vazão: 15 cm³/s; pressão de injeção: 1000 bar; pressão de recalque: 450 bar; tempo de recalque: 2 s; tempo de resfriamento: 30 s.

3.7 Determinação da Estabilidade Térmica das Amostras e da Concentração de Carga Incorporada ao Polímero Através de Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras assim como o teor de carga efetivamente incorporada ao polipropileno foram determinados através de análise termogravimétrica. As análises foram realizadas no aparelho Perkin Elmer modelo STA 6000. As amostras na forma de pellets foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C, a uma taxa de 10 °C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.8 Determinação das Propriedades Térmicas do Polipropileno e dos Compósitos Obtidos

As propriedades térmicas do polipropileno e dos materiais obtidos foram determinadas através de análise térmica diferencial de varredura (DSC). Os ensaios foram realizados em equipamento de análise térmica, DSC Q1000 da T.A. Instruments.

As amostras na forma de pellets foram introduzidas no equipamento, e analisadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. As propriedades foram determinadas aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 280 °C, a uma taxa de 10 °C/min. As propriedades foram determinadas após o terceiro aquecimento e resfriamento.

3.9 Análise Morfológica dos Compósitos Obtidos Através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente, alguns dos corpos de prova desenvolvidos para os ensaios de tração do tipo 1 foram fraturados em nitrogênio líquido. Após esse procedimento a superfície das amostras foram metalizadas. As amostras foram então analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Hitachi TM 3030, que continha um analisador por dispersão de energia de raios-X EDS.

3.10 Determinação das Propriedades Reológicas dos Compósitos

As propriedades reológicas dos compósitos foram determinadas através de reometria capilar em cisalhamento utilizando o reômetro capilar Rheograph 25 da Ghottfert. As dimensões do capilar utilizado foram de 30 mm comprimento e 2 mm de diâmetro. A temperatura utilizada no barril foi de 200 °C e as velocidades de

deslocamento do pistão foram: 0,069; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; e 6,94 mm/s. As correções aplicadas foram de Weisseberg-Rabinowitsch.

3.11 Moldagem por Prensagem e Fresagem

A moldagem por compressão e uma posterior fresagem foram necessárias para a obtenção de corpos de prova para o ensaio microbiano.

No processo de moldagem por compressão foi utilizada uma prensa Carver, a temperatura de 210 °C, pressão 8 KPa e o tempo de moldagem de 5 min. Decorrido esse tempo, a placa foi submetida a um choque térmico em uma bacia com água a temperatura ambiente. Após a prensagem das placas, se obteve através da fresagem os corpos de prova para os ensaios microbiológicos. A fresagem foi efetuada na Fresadora Roland, modelo MDX-40 A.

3.12 Avaliação da atividade antimicrobiana das amostras e das cargas utilizadas nesse estudo

Esse ensaio é constituído de diversos experimentos que serão descritos a seguir:

3.12.1 Procedimento 1- Análise qualitativa para avaliação de contaminação das amostras por bactérias e da capacidade antibacteriana das amostras

Nesse ensaio, as seguintes amostras na forma de pellets foram utilizadas: polipropileno virgem, amostra L; polipropileno puro processado, amostra M, (essa amostra é a denominada amostra 1 no ensaio mecânico); polipropileno/10%Nb₂O₅/Irganox, amostra N, (essa amostra é a denominada amostra 4 no ensaio mecânico); polipropileno/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂, amostra O, (essa amostra é a

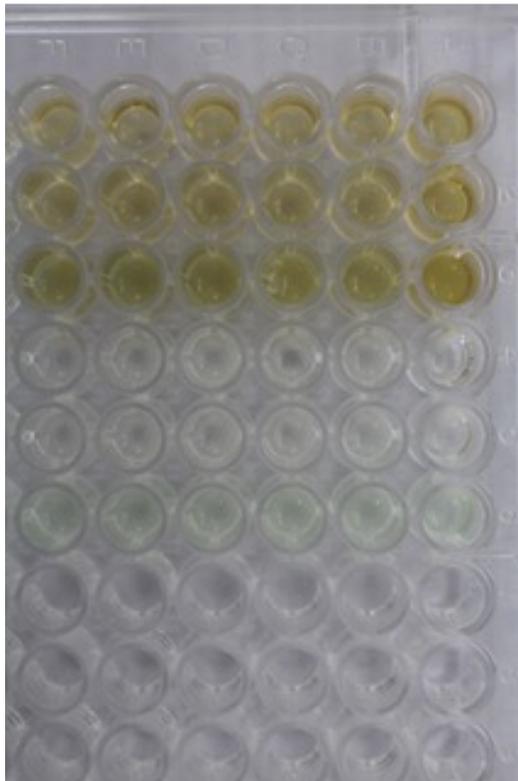
denominada amostra 7 no ensaio mecânico); polipropileno/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂, amostra P, (Essa amostra é a denominada amostra 8 no ensaio mecânico); polipropileno/14%Nb₂O₅, amostra Q, (processada apenas na mono-rosca, sem sofrer o segundo processamento).

Nesse primeiro procedimento, todas as amostras foram introduzidas em um frasco, juntamente com um caldo de nutrientes e incubadas por 24 horas, para analisar visualmente se as amostras já estavam contaminadas por bactérias adquiridas durante o processamento. A turbidez no caldo indica contaminação por bactérias.

3.12.2 Procedimento 2- Avaliação da formação de agentes bactericidas pelos materiais em estudo

No segundo procedimento, visando verificar se os materiais em estudo exudavam agentes antibactericidas, as amostras introduzidas em um frasco foram esterilizadas em uma autoclave a 121⁰C por 15 minutos a 1 atm. As seguintes bactérias foram então colocadas em um meio de cultura: *Staphylococcus aureus*; *Pseudomonas aeruginosa*; *Escherichia coli*. As amostras foram então colocados em contato com as bactérias e o caldo de nutrientes nos poços (Figura 2). Cada amostra em solução foi posteriormente introduzida em placa de Agar, para observar se houve o crescimento de bactérias.

Figura 2 - Avaliação da ação antibacteriana das amostras



Fonte: O Autor, 2017.

3.12.3 Procedimento 3- Avaliação da capacidade antibacteriana das amostras na forma de discos e da formação de biofilmes na superfície das amostras

O terceiro procedimento foi efetuado para verificar a capacidade antibacteriana de amostras quando confrontadas com a bactéria *Streptococcus mutans* e a formação de biofilmes de bactérias na superfície das amostras. Nesse procedimento foram utilizados discos das amostras obtidos através de moldagem por compressão e posterior fresagem. Esse procedimento foi aplicado as seguintes amostras: PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂, amostra A, (essa amostra é a denominada amostra 8 no ensaio mecânico); PP/14%Nb₂O₅, amostra B, (essa amostra é a denominada amostra 6 no ensaio mecânico); PP/10%Nb₂O₅-Irganox, amostra C, (essa amostra é a denominada amostra 4 no ensaio mecânico); PP puro, amostra D, (essa amostra é a denominada amostra 1 no ensaio mecânico).

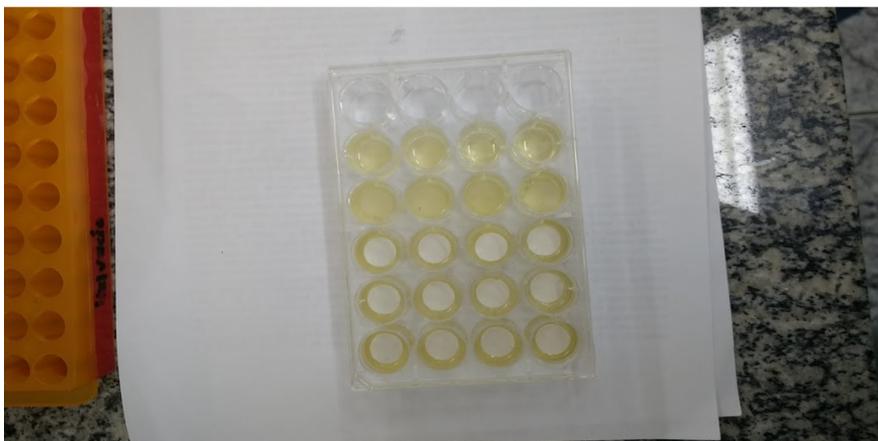
Os discos A, B, C e D foram colocados nos tubetes de laboratório. Esses tubetes foram colocados dentro de um papel cirúrgico. Cada papel cirúrgico continha dois tubetes de amostra. Cada papel cirúrgico foi então vedado em máquina seladora e colocado em autoclave nas condições descritas anteriormente. Os discos foram então introduzidos em uma placa que continha 24 orifícios, sendo confrontados com as bactérias (100 microlitros) e o meio de cultura Agar BHI (Brain Heart Infusion) (900 microlitros). Esse meio de cultura foi autoclavado e colocado na geladeira antes do uso. Uma solução salina de 2% de sacarose foi adicionada ao meio de cultura. Essa solução foi esterilizada filtrando a amostra em filtro de 0,22 micrometros. A bactéria utilizada foi *Streptococcus mutans* (capacidade cariogênica), que foi inicialmente introduzida em um tubo contendo 5 mL de uma solução salina (0.9%). O branco ou amostras de controle positivo foram preparadas somente com meio de cultura e bactérias. Amostras de controle negativo foram preparadas somente com o meio de cultura. Discos controle sem bactérias, mas somente com o meio de cultura, foram preparados de forma similar. A distribuição das amostras na placa é apresentada na Tabela 3 e na Figura 3.

Tabela 3 - Distribuição das amostras na placa

Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Controle positivo (Meio de cultura+Bactéria).
Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Controle positivo (Meio de cultura+Bactéria).
Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Controle negativo (Meio de cultura)
Amostra Controle A	Amostra Controle B	Amostra Controle C	Amostra Controle D	Controle negativo (Meio de cultura)

Fonte: O autor, 2017.

Figura 3 - Placa com os discos, o meio de cultivo e as bactérias



Fonte: O autor, 2017.

A placa foi submetida a uma atmosfera de CO_2 , produzida colocando a placa em um recipiente com uma vela acesa, onde um algodão embebido em água também foi colocado. Esse recipiente foi fechado e colocado dentro de uma estufa durante o período de 48 horas. Após esse período, 10 microlitros de amostra de cada poço da microplaca foram pipetados e colocados em uma placa de Agar. Essa placa foi colocada em estufa. Posteriormente, através de inspeção visual, se verificou se houve crescimento ou não de bactérias.

De formar a avaliar a formação de biofilmes de bactérias na superfície das amostras, os discos dispostos na placa de 24 orifícios foram transferidos para outra placa (Figura 4), um pouco maior, e submetidos a três processos de lavagem com solução salina. Em cada lavagem foi utilizado 1 ml de salina de solução salina. Posteriormente, 1 ml de solução 0,1% de cristal violeta foi adicionada a cada poço e cada amostra permaneceu em contato com essa solução por 20 minutos.

Figura 4 - Placas com os discos e a solução de cristal violeta 0,1% nos poços



Fonte: O autor, 2017.

Transcorrido esse tempo, duas lavagens das amostras com solução salina foram efetuadas. Após essa etapa, 450 microlitros de etanol 70% foi adicionado a cada poço e o meio (álcool + solução de cristal violeta) foi homogeneizado. Amostras desse meio foram então analisadas através de método espectrométrico na região do visível. Quatro replicatas foram efetuadas para cada amostra. As amostras com biofilmes de bactérias na superfície apresentarão maior absorbância, em virtude, de conterem maior concentração de cristal violeta que fica retido no citoplasma das células das bactérias. A disposição das amostras na placa Elisa utilizada para analisá-las no espectrofotômetro é apresentada na Tabela 4. A Figura 5 ilustra a colocação da placa Elisa contendo as amostras no espectrofotômetro.

Tabela 4 - Mapa indicando como foram divididas as amostras na placa de ELISA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
B	A ₂	A ₂	A ₂	A ₂	B ₂	B ₂	B ₂	B ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂
C	A ₃	A ₃	A ₃	A ₃	B ₃	B ₃	B ₃	B ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
D	A _c	A _c	A _c	A _c	B ₄	B ₄	B ₄	B ₄	C ₄	C ₄	C ₄	C ₄
E	D ₁	D ₁	D ₁	D ₁								
F	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	B _{rnc}	B _{rnc}	B _{rnc}		V	V	V	
G	D ₃	D ₃	D ₃	D ₃	B _{rnc}	B _{rnc}	B _{rnc}		V	V	V	
H	D _c	D _c	D _c	D _c	B _{rnc}	B _{rnc}	B _{rnc}		V	V	V	

Legenda: (V) – Vazio; (B_{rnc}) - Branco.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 5 - Espectrofotômetro com a placa de ELISA e as amostras



Fonte: O autor, 2017.

3.12.4 Procedimento 4- Análise da ação antibactericida das cargas: Pentóxido de Nióbio e Fosfato de Cálcio

Análises foram também efetuadas em concentrações diferentes de cada carga mineral: Pentóxido de Nióbio- amostra X; Fosfato de Cálcio- amostra Y, de forma a avaliar a ação antibactericida dessas cargas. Com essa finalidade, inicialmente 0,1 g de ambas as amostras foi pesado e colocadas cada uma em um microtubo, nos quais 1ml de meio BHI 0,2% de sacarose foi adicionado. Essas amostras foram reservadas para serem adicionadas posteriormente aos poços contendo meio de cultura, amostras e bactérias, dispostos em duas microplacas: uma microplaca com 96 poços para adição de amostra X; outra microplaca com 96 poços para adição de amostra Y. Em cada poço da linha A (Tabela 5) foram adicionados 100 microlitros da solução da amostra X, dispostas no micro tubo, e 90 microlitros de meio BHI 0,2% de sacarose, foram adicionados nas demais linhas. Diluições sucessivas de cada amostra no meio de cultura foram feitas até a linha G. Poços de controle positivo e negativo foram introduzidos na linha H. Nos dois

primeiros poços H foram adicionados meio e bactéria e no último poço foi adicionado apenas o meio, sem bactéria (Tabela 5). Procedimento similar foi realizado na placa 2 com a amostra Y. Diferentes colônias de bactérias foram utilizadas. Como ilustrado na Tabela 5, nas colunas (1-3) foram introduzidas as bactérias *Staphylococcus aureus*. Nas colunas (4-6) foram introduzidas as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* e nas colunas (7-9), as bactérias *Escherichia coli*

Tabela 5 - Mapa com as diluições

	S. Aureus			P. Aeruginosa			E.Coli		
A (mg/l)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B (mg/l)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
C (mg/l)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D (mg/l)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
E (mg/l)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
F (mg/l)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
G (mg/l)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
H	CP	CP	CN	CP	CP	CN	CP	CP	CN

Fonte: O autor, 2017.

As placas foram corretamente fechadas e colocadas em um recipiente que continha um algodão embebido em água, de forma que a atmosfera não ficasse sem umidade e foram levadas para a estufa. Nas amostras contidas nas microplacas se adicionou solução do corante Resazurina, que apresenta coloração azulada. Na presença de bactérias, essa solução se torna rósea.

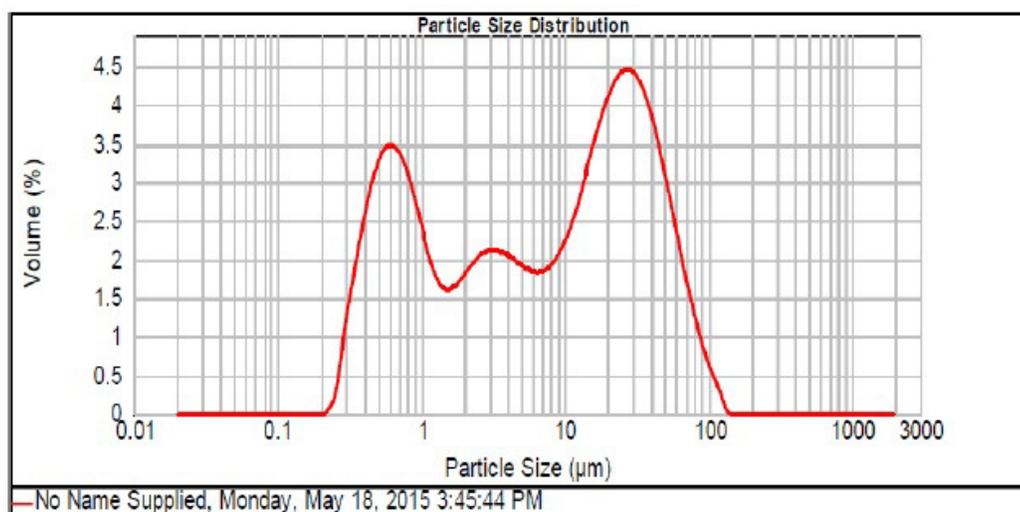
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os principais resultados obtidos nesse estudo são apresentados e discutidos a seguir:

4.1 Análise granulométrica do pentóxido de nióbio

É fato conhecido que as propriedades mecânicas de compósitos poliméricos carregados com carga particulada são fortemente influenciadas pelo tamanho da partícula, adesão interfacial entre a partícula e a matriz polimérica e pela fração volumétrica de carga utilizada^[59,60]. Sendo assim, os resultados da análise granulométrica do pentóxido de nióbio obtidos por MUYLAERT^[55], integrante do mesmo grupo de pesquisa, que efetuou um trabalho preliminar sobre o efeito da adição dessa carga ao polipropileno são apresentados na Figura 6, uma vez que no presente trabalho, o mesmo lote de pentóxido de nióbio está sendo utilizado.

Figura 6 - Granulometria do pentóxido de nióbio



Fonte: MUYLAERT^[55].

É observado neste gráfico que as partículas de pentóxido de nióbio apresentam uma distribuição larga de tamanhos de partículas que se estende de 0,2

até 100 micrometros. A curva de distribuição de tamanho de partículas do pentóxido de nióbio apresentou três picos em 0,6; 3 e 25 micrometros e a inspeção visual mostra que mais de 70% das partículas apresenta tamanho superior a 1 micrometro.

Esses resultados mostram que a carga utilizada nesse estudo se encontra em escala micrométrica, ou seja, não se espera nesse trabalho desenvolver nanocompósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio. Por outro lado, a distribuição larga de tamanho de partículas pode gerar forças de interação entre as partículas da carga e à matriz distintas, uma vez que as partículas menores tendem a interagir melhor com a matriz polimérica. Além disso, partículas pequenas inferiores a 20 micrometros podem ter uma força superficial superior ao próprio peso e promover a formação de aglomerados de carga^[9].

4.2 Determinação das condições de processamento adequadas para o polipropileno em extrusora monorosca

A escolha das condições adequadas do processamento do polipropileno em extrusora monorosca, ou seja, condições nas quais os processos de degradação significativos não ocorram, várias determinações de índice de fluidez foram efetuadas. Os resultados dessas determinações se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Índice de fluidez (MFI) do polipropileno processado em extrusora monorosa utilizando o perfil de temperatura: 180/190/200/210/220°C

Amostras	MFI médio (g/10min)	Desvio Padrão
Dados do Fabricante	1,9-2,4	-
PP antes do processamento	2,40	0,01
PP processado a 50 rpm	3,37	0,04
PP processado a 69 rpm	2,90	0,10
PP processado a 100 rpm	3,25	0,31

Fonte: O autor, 2017.

A análise desses resultados, mostra que o índice de fluidez do polipropileno está de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante.

Os resultados mostram também que a melhor condição de processamento obtida foi quando a velocidade de 69 rpm foi utilizada, pois nessa condição o MFI da amostra não foi muito alterado, indicando que não houve degradação severa do polímero.

É de extrema importância mencionar aqui alguns detalhes que foram observados durante o processamento, antes de entrar na discussão de outros resultados.

Durante o processamento da amostra de polipropileno carregada com 15% de nióbio (máster) em extrusora monorosca, foi observado que o material se tornou quebradiço, com alguns pontos de descontinuidade, sugerindo que o polímero não estivesse conseguindo incorporar adequadamente esse teor de carga. A impressão que se teve é que nas condições adotadas, as partículas não se distribuíam de forma uniforme na matriz polimérica, gerando algumas vezes, um material com acabamento superficial ruim e com fraturas, e outras vezes, um material aparentemente uniforme. De qualquer forma, o material obtido nessa primeira rota de processamento foi diluído na extrusora de rosca-dupla, dando origem a um material aparentemente homogêneo e sem fratura.

Na segunda rota de processamento, a carga particulada foi misturada com o polímero nas concentrações desejadas, adicionada aos poucos no funil de alimentação da extrusora monorosca, gerando materiais com bom acabamento superficial e aparentemente homogêneos. Os materiais obtidos foram também reprocessados em extrusora de rosca dupla.

É importante mencionar que o polímero e a carga não podiam ser alimentados somente na extrusora de rosca dupla, em virtude do polímero se apresentar na forma de pellets e a carga na forma de pó. As condições de processamento estabelecidas para a extrusora de rosca dupla foram as mesmas adotadas em um ensaio preliminar realizado por MUYLAERT^[55].

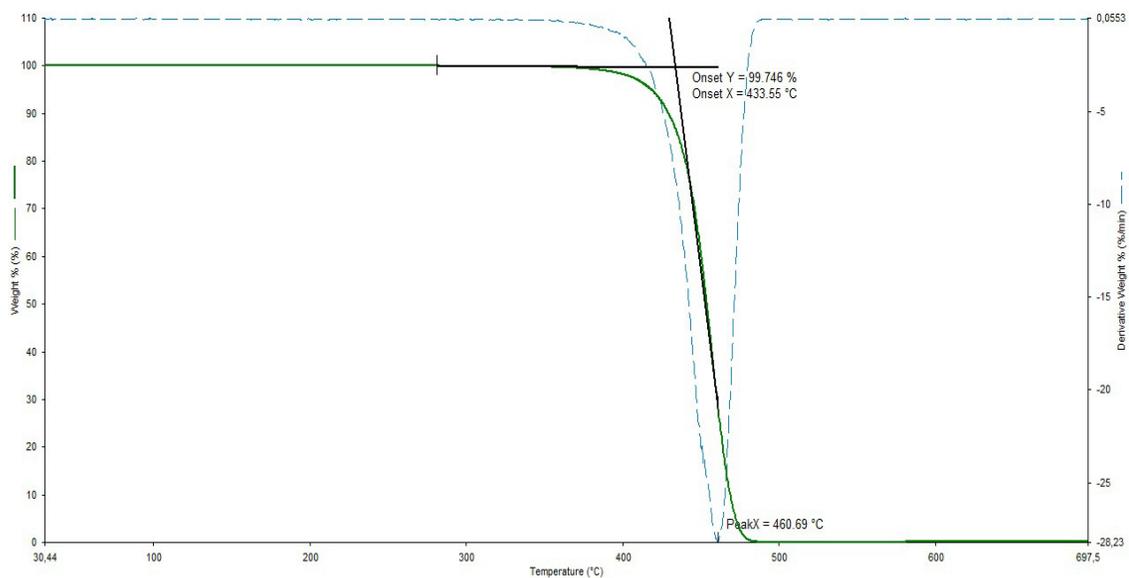
4.3 Resultados das propriedades térmicas e mecânicas das amostras de polipropileno (PP) e dos compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) obtidos através da primeira rota de processamento

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização térmica: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória de varredura (DSC), ensaio de tração e de impacto, e microscopia eletrônica de varredura referentes às amostras que passaram pela primeira rota de processamento.

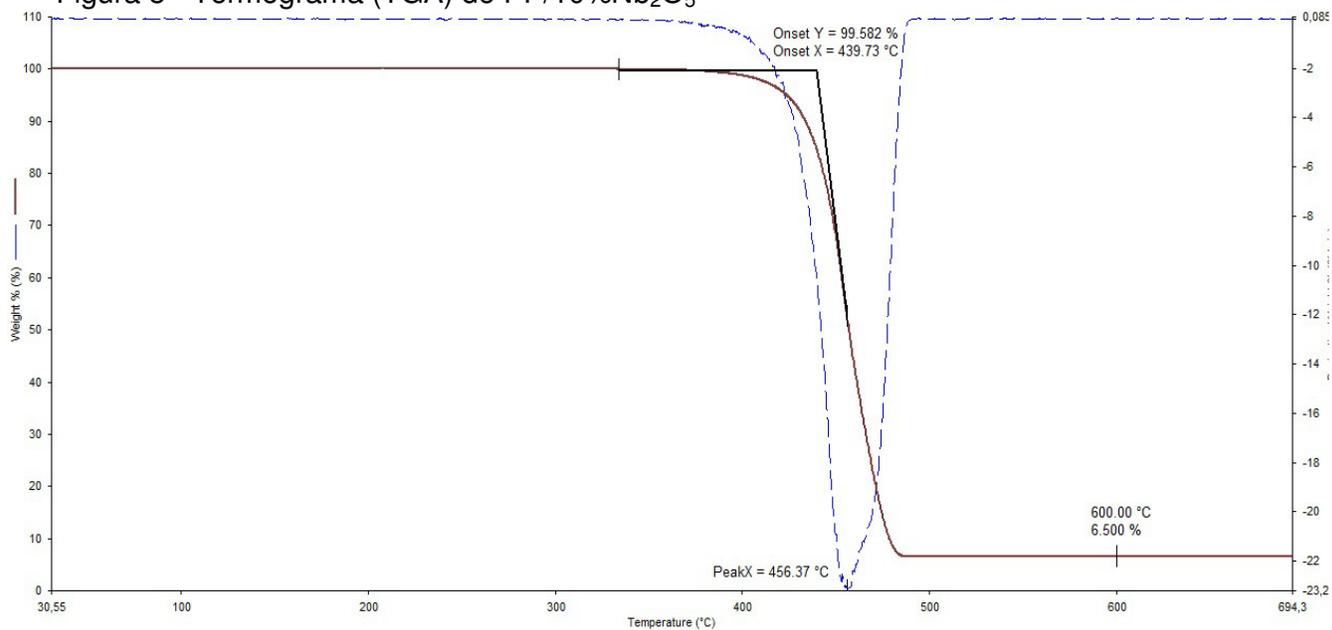
4.3.1 Resultados das análises térmicas

As análises de TGA dos materiais obtidos apresentaram gráficos bem semelhantes. Sendo assim, a título de ilustração, foi apresentada nesse trabalho apenas a Figura 7 relativa à amostra 1, correspondente ao PP puro processado e na Figura 8 a amostra 4, relativa ao PP/10% Nb_2O_5 . As demais curvas estão apresentadas no Apêndice A. As informações obtidas através das análises de TGA de todas as amostras são apresentadas na Tabela 7.

Figura 7 - Termograma (TGA) do PP puro processado



Fonte: O autor, 2017.

Figura 8 - Termograma (TGA) do PP/10%Nb₂O₅

Fonte: O autor, 2017.

É possível observar nos gráficos que o polímero não possui nenhuma perda de massa devido à perda de água. Isso é uma característica do polipropileno, que possui absorção de água mínima (menor que 0,03%) [61], por ser uma molécula apolar e a água uma molécula polar, ou seja, não há afinidade entre as moléculas

dessas substâncias. Logo dificilmente haverá água absorvida ou adsorvida pelo material.

Outro fato interessante que pode ser observado em todos os gráficos obtidos é que a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima se reduziu com a adição de carga, sugerindo que o processo de perda de massa se torna levemente acelerado com a adição da carga. O pentóxido de nióbio é tido como um catalisador de compostos orgânicos^[24], logo pode ter acelerado o processo de degradação do polímero.

Tabela 7 - Resultados TGA amostras da primeira rota

Amostras	Tonset	Tmáx	%Massa residual
1-PP puro	434 °C	461 °C	0%
2-PP/3%Nb ₂ O ₅	426 °C	454 °C	1,9%
3-PP/5%Nb ₂ O ₅	432 °C	457 °C	3,0%
4-PP/10%Nb ₂ O ₅	440 °C	456 °C	6,5%

Fonte: O autor, 2017.

Em temperaturas mais elevadas, há a degradação total do polímero, possibilitando a obtenção da massa residual que corresponde à massa da carga inorgânica adicionada, uma vez que o pentóxido de nióbio é inerte até 700°C. Assim, a análise de TGA possibilitou a obtenção do teor de carga efetivamente incorporado ao polipropileno. A partir desse momento, os compósitos analisados foram denominadas de acordo com a concentração real de carga incorporada: Amostra 1: PP; Amostra 2: PP/1,9%Nb₂O₅, Amostra 3: PP/3%Nb₂O₅ e Amostra 4: PP/6,5%Nb₂O₅. Vale ressaltar que em um ensaio de TGA são utilizadas microgramas de amostra. Sendo assim, uma fração tão pequena representar uma massa que foi processada na ordem de quilogramas pode ser contestável. Como a análise é muito demorada e o equipamento utilizado não pertence ao TecPol, não houve possibilidade de se obter duplicata ou triplicata das análises efetuadas.

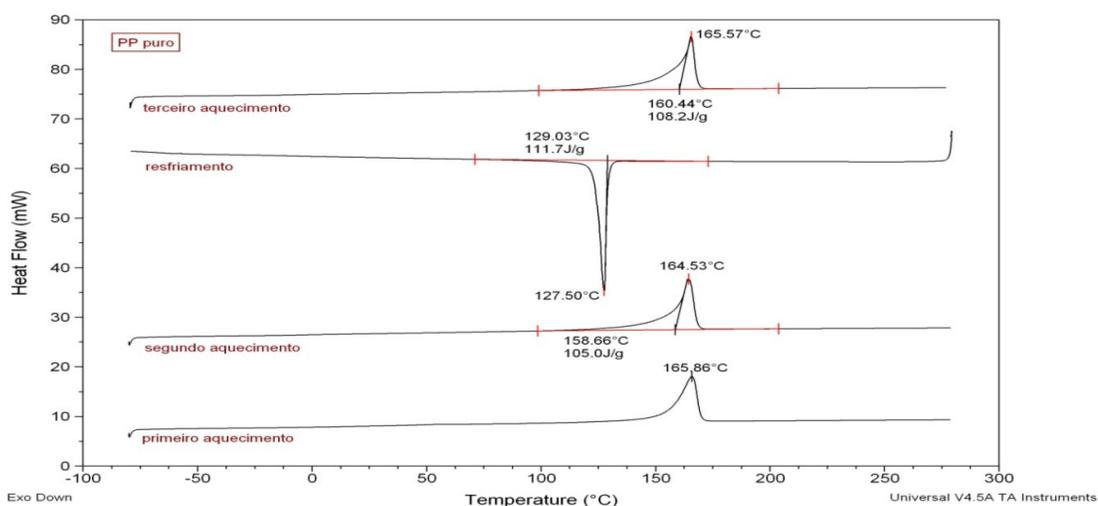
Os resultados obtidos evidenciaram que há diferença entre o teor real de carga incorporada ao polímero e aquela introduzida ao material. Esse comportamento, entretanto, já era esperado. Ao misturar o polímero em pellets com o pentóxido de nióbio na forma de pó manualmente, antes da introdução dos

materiais na garganta da extrusora, pode ter havido perda da carga que de certa forma apresenta uma granulometria fina. Além disso, a carga apresenta tendências a se aderir nas paredes do equipamento, como se verificou na adição do material no funil de alimentação. Comportamento similar tem sido observado por outros autores durante o processamento de polipropileno carregado com cargas minerais em extrusora. MORELLI e colaboradores^[62], também observaram diferenças substanciais, através do ensaio de TGA, das concentrações de argila introduzidas e efetivamente incorporadas ao processarem nanocompósitos de argila e polipropileno.

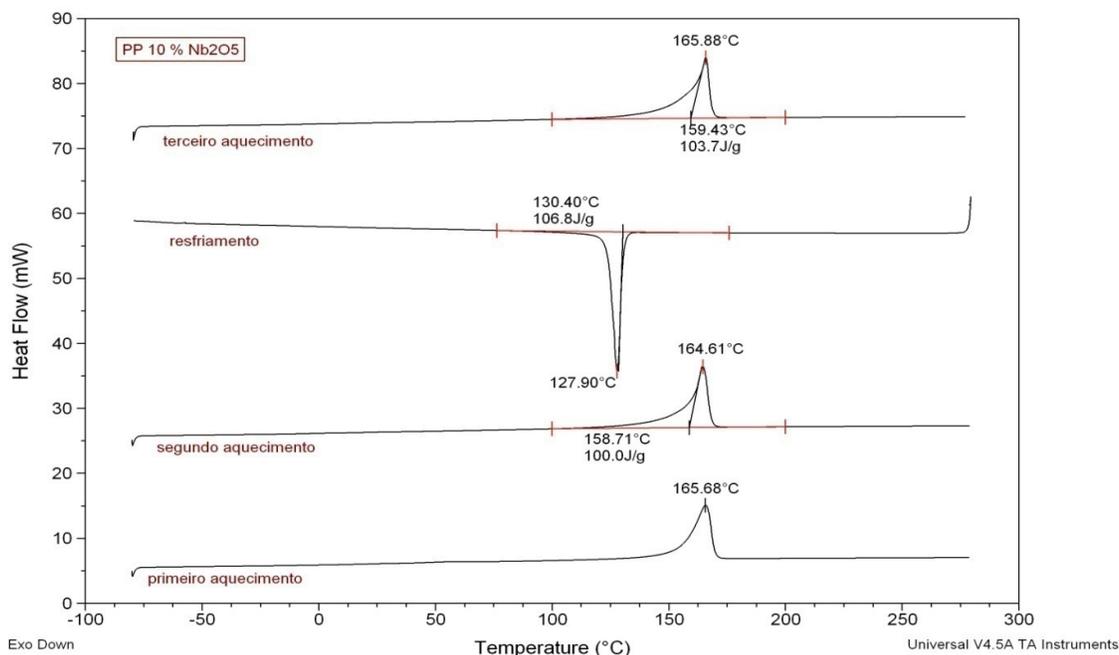
Pode ser observado na Tabela 7 que a adição de teores baixos de pentóxido de nióbio parece reduzir a estabilidade térmica do polímero, uma vez que a temperatura de início da degradação (Tonset) apresenta valor inferior ao apresentado pelo PP puro, quando 1,9 e 3,0% de carga foram adicionados ao polímero. Com a adição de um teor maior de carga, entretanto, há um aumento da estabilidade térmica do polímero.

A seguir serão apresentados os resultados do ensaio de DSC. A título de ilustração serão apresentados apenas as curvas correspondentes a amostra 1, Figura 9 e amostra 4 Figura 10. As demais curvas são apresentadas no Apêndice.

Figura 9 - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC amostra 1- PP puro processado



Fonte: O autor, 2017.

Figura 10 - Curvas obtidas pelo ensaio de DSC amostra 4- PP/10%Nb₂O₅

Fonte: O autor, 2017.

O perfil das curvas de DSC obtidas são muito semelhantes, ou seja, não há a formação de um segundo pico de fusão a 147 °C que poderia indicar a formação de fase β do polipropileno, devido a um possível efeito nucleante da carga particulada^[63].

Os resultados obtidos através das análises de DSC são apresentados na Tabela 8:

Tabela 8 - Dados DSC amostras processadas pela primeira rota

Amostras	T _{melt} (°C)	T _{cristalização} (°C)	ΔH Fusão (J/g)	ΔH Crist. (J/g)	Cristalinidade
1-PP Puro	166	129	108	112	52%
2-PP/1,9%Nb ₂ O ₅	160	130	118	122	57%
3-PP/3%Nb ₂ O ₅	160	130	101	105	50%
4-PP/6,5%Nb ₂ O ₅	159	130	104	107	53%

Fonte: O autor, 2017.

É possível notar que ao se adicionar a carga ao polímero, há uma redução da temperatura de fusão para todas as amostras. Esse resultado sugere que a carga atua formando cristais dispersos e menos compactos, o que torna mais fácil a separação dos mesmos. O resultado obtido por alguns autores mostra que não há influência da adição da carga particulada, no caso, carbonato de cálcio, na temperatura de fusão do polipropileno^[63]. Por outro lado segundo a literatura, as cargas podem restringir o movimento das moléculas, o que acaba elevando a temperatura de fusão do polipropileno. ALVES^[64], observou um acréscimo da temperatura de fusão do polipropileno, quando a alumina foi adicionada ao polipropileno.

A temperatura de cristalização do polipropileno não foi alterada de forma significativa com a adição das cargas, com exceção do resultado obtido com a adição de 3% de carga. Como não há a presença de um segundo pico de fusão do polipropileno, os resultados obtidos mostram que o pentóxido de nióbio não atuou como agente nucleante nas concentrações utilizadas.

Para os cálculos do grau de cristalinidade, se utilizou o calor de fusão de 209 J/g para o PP 100% cristalino^[65]. Vale ressaltar que o grau de cristalinidade foi corrigido pela equação: $\Delta H_f / (\%PP/\Delta H_0)$, onde o ΔH_f é o calor de fusão para a amostra, $\%PP$ é a fração de polímero no compósito e ΔH_0 é o calor de fusão para o PP 100% cristalino^[66]. Essa correção foi utilizada devido a redução da massa de polipropileno em virtude da adição da carga.

Os resultados obtidos mostram que a adição de um baixo teor de carga (amostra 2) promoveu um aumento no grau de cristalinidade do polipropileno. A possibilidade da carga atuar como agente nucleante quando usada em baixas concentrações, gerando pequenos pontos de descontinuidade na massa polimérica e assim pontos formadores de cristais requer investigação. Não se observou, entretanto, nenhuma indicação de formação de fase β .

4.3.2 Resultados das propriedades mecânicas em tração e da resistência ao Impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidos através da primeira rota de processamento

Os valores médios das propriedades mecânicas dos materiais analisados obtidas através do ensaio de tração são apresentados na Tabela 9:

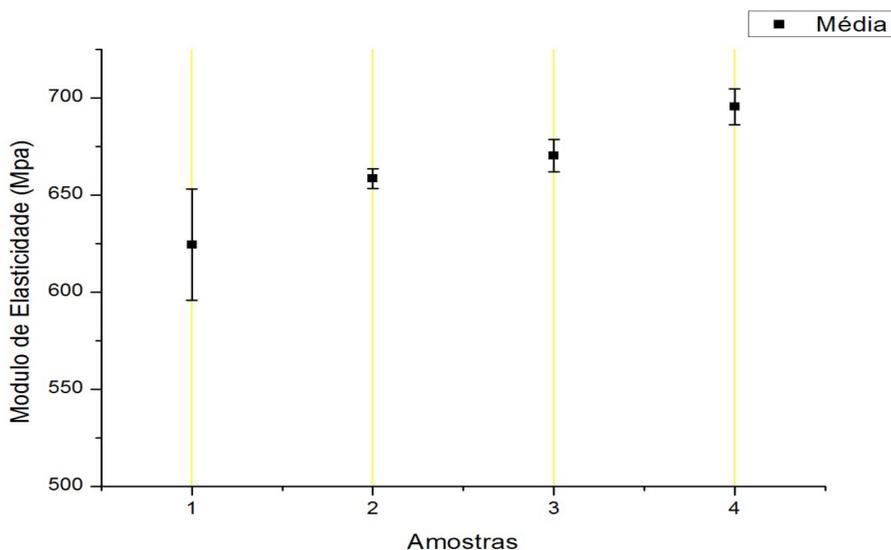
Tabela 9 - Resultado mecânico em tração do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅

Amostras	Módulo de Elasticidade MPa	Desvio. Padrão	Tensão de Escoamento MPa	Desvio. Padrão	Alongamento na Ruptura %	Desvio. Padrão
1-PP Puro	624,32	28,59	22,53	0,32	19,03	2,44
2-PP/1,9%Nb₂O₅	658,43	5,03	22,98	0,07	116,95	41,27
3-PP/3%Nb₂O₅	670,15	8,41	23,08	0,10	100,45	34,77
4-PP/6,5%Nb₂O₅	695,42	9,25	23,20	0,10	89,67	27,02

Fonte: O autor, 2017.

Através da análise da Tabela 9 e da Figura 11 é possível observar que o módulo de elasticidade do PP apresenta um aumento efetivo com o aumento das concentrações de óxido de nióbio. Esse efeito enrijecedor era esperado, devido ao fato do óxido de nióbio ser uma carga rígida que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas.

Figura 11 - Módulo elástico do polipropileno e dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidos através da primeira rota de processamento



Fonte: O autor, 2017.

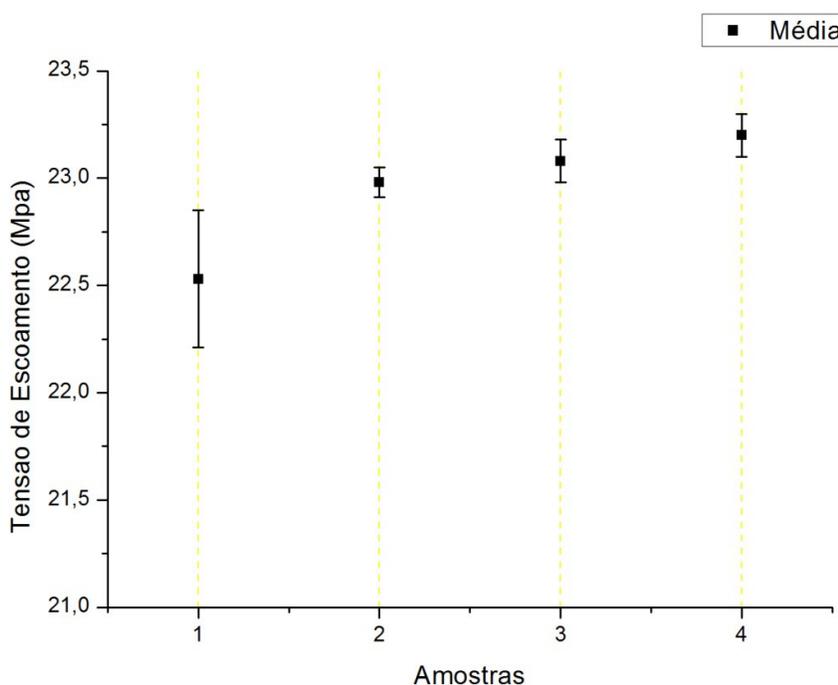
Os valores de alongamento na ruptura mostram que com a adição do pentóxido de nióbio houve um aumento substancial do alongamento na ruptura do PP. Os resultados mostram também que há uma tendência a obtenção de valores mais baixos do alongamento na ruptura com a adição de teores crescentes de carga. O Nb₂O₅ promove o aumento da ductilidade do PP. Esse resultado não era esperado, uma vez que em geral, a adição de cargas inorgânicas ao polipropileno tornam o material mais rígido, aumentando o módulo de elasticidade e diminuindo o alongamento na ruptura^[67].

Segundo GAYMANS e colaboradores^[68], cargas inorgânicas com tamanho inferior a 5 micrometros e razão de aspecto próxima a 1 podem atuar como agentes de tenacificação do polipropileno. O mecanismo de tenacificação envolve a atuação da carga como um agente de concentração de tensões durante a deformação, por uma diferença entre o módulo elástico da carga e da matriz. Devido a esse efeito de concentração de tensões, há o desenvolvimento de um estado triaxial de tensões ao redor das partículas que promove o descolamento da partícula na interface com a matriz. Os vazios criados pelo descolamento, alteram o estado de tensões na matriz polimérica que circunda esses vazios e reduzindo a tendência do material à propagação de trincas, uma vez que a deformação é aliviada. Um mecanismo então

que envolve a formação de bandas de cisalhamento se torna operante e o material se torna apto a absorver maiores quantidades de energia durante deformação, apresentando maior tenacificação em ensaios de impacto. Sendo assim, o maior escoamento das cadeias poliméricas promovido pela adição do pentóxido de nióbio, nesse estudo talvez possa ser atribuído a esse fenômeno,

Os valores de tensão de escoamento dos materiais em estudo apresentados na Tabela 9 podem ser visualizados na Figura 12.

Figura 12- Tensão de escoamento do polipropileno e dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidos através da primeira rota de processamento



Fonte: O autor, 2017.

A tensão de escoamento do polipropileno apresenta um aumento com a adição da carga. Com o incremento da adição de teores maiores de óxido de carga se observou também uma tendência ao aumento da tensão de escoamento. A tensão de escoamento é função da área de contato da carga com a matriz e da adesão interfacial. O aumento na resistência dos compósitos de matrizes poliméricas observado devido a adição de baixas concentrações de cargas inorgânicas pode ser atribuído a dispersão homogênea de partículas, porque as partículas bem dispersas

promovem o aumento da trajetória de propagação de trincas, a absorção de energia durante a deformação, aumentando a deformação plástica^[67].

Vale ressaltar também que a tensão de escoamento obteve também um ligeiro aumento gradual com o aumento das concentrações de óxido, o que pode ser considerado como um ganho de resistência mecânica.

É válido ressaltar que todas as amostras carregadas com pentóxido de nióbio apresentaram um desempenho mecânico superior ao do polipropileno. Há relato na literatura que a adição do óxido de nióbio (Nb_2O_5) a um filme de PVC, promoveu a obtenção de propriedades mecânicas inferiores, como queda na tensão máxima e no módulo de elasticidade^[4].

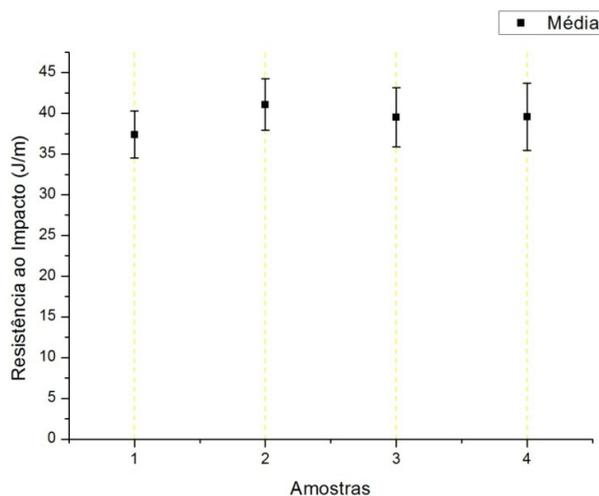
A Tabela 10 e a Figura 13 dispostos a seguir mostram os resultados médios obtidos através do ensaio de impacto.

Tabela 10 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/ Nb_2O_5 obtidos através da primeira rota de processamento

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
1-PP puro	38,3	2,87
2-PP/1,9% Nb_2O_5	40,0	3,16
3-PP/3% Nb_2O_5	39,5	3,61
4-PP/6,5% Nb_2O_5	39,5	4,13

Fonte: O autor, 2017.

Figura 13 - Resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/ Nb_2O_5 obtidos através da primeira rota de processamento



Fonte: O autor, 2017.

A análise da resistência ao impacto das amostras mostra que há um ligeiro aumento na resistência ao impacto do polipropileno com a adição de carga, principalmente com a adição de 1,9% de pentóxido de nióbio. O aumento da concentração da carga tende a reduzir a resistência ao impacto dos materiais.

Esses resultados diferem dos obtidos em tração que mostraram um aumento substancial da tenacidade com a adição da carga. Como, entretanto, o primeiro ensaio envolve o carregamento de uma carga estática, enquanto o outro, de uma carga dinâmica, os resultados obtidos pelos diferentes ensaios não podem ser comparados diretamente. É fato conhecido que adição de partículas rígidas pode promover um aumento moderado da resistência ao impacto do polipropileno^[68].

ROCHA e colaboradores^[16], observaram o aumento da resistência ao impacto, ao adicionar carbonato de cálcio em uma matriz de polipropileno. Yang e colaboradores^[69] também observaram o aumento da resistência ao impacto do polipropileno devido a adição de contas de vidro ("glass beads") ao polímero, especialmente quando a granulometria da carga utilizada foi de 2,5 micrometros. Esse resultado foi atribuído a boa adesão interfacial entre a carga e a matriz que provocou um efeito de bloqueio ("pinning effect") a propagação de trincas.

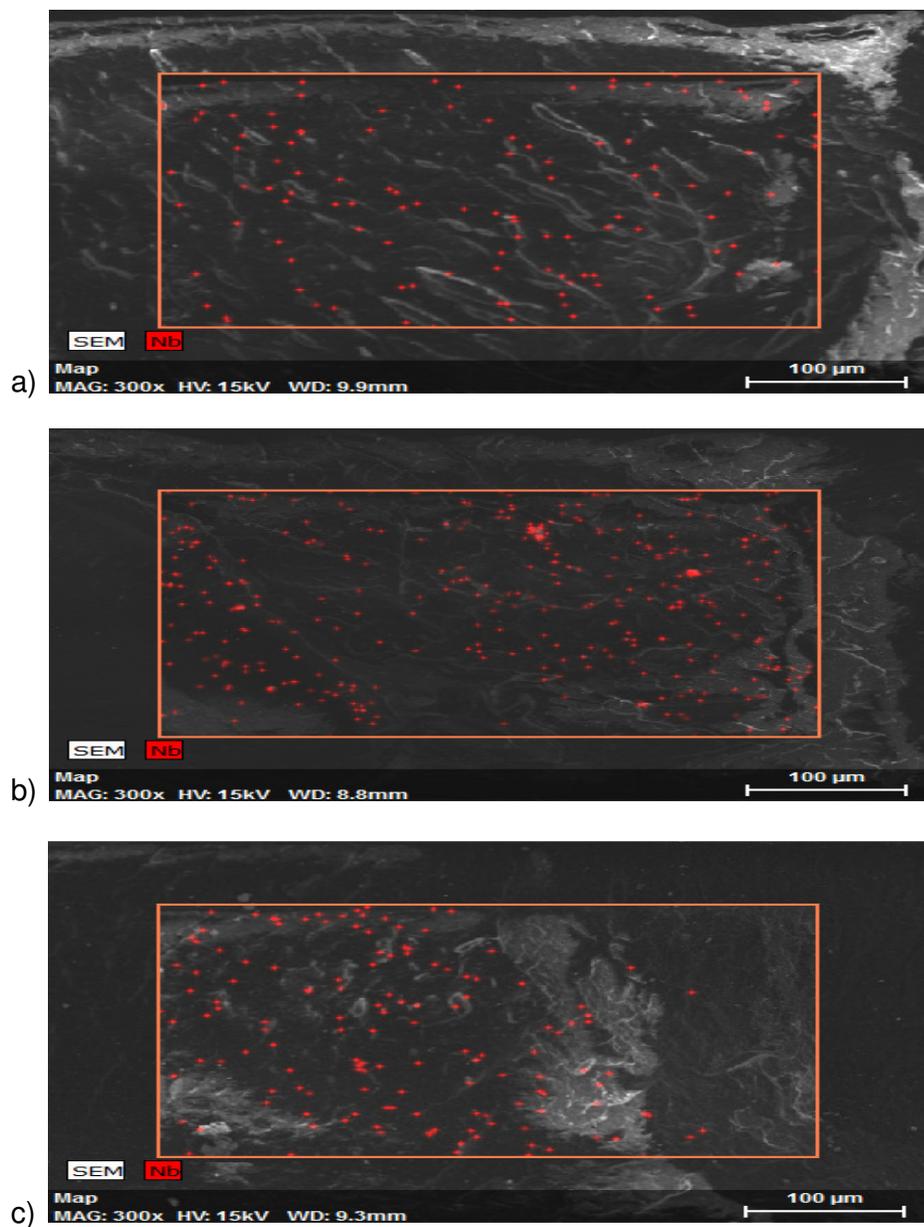
4.3.3 Análise morfológica dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 14 a seguir apresenta as micrografias das amostras: PP, PP/1,9%Nb₂O₅, PP/3%Nb₂O₅ e PP/6,5%Nb₂O₅ em estudo. Um problema, entretanto, ocorreu durante o ensaio, ao se incidir um dado nível de energia de forma a se obter uma melhor definição das micrografias das amostras. Aparentemente, o polímero reagia, degradava e as imagens obtidas ficavam escuras. Sendo assim, uma energia baixa foi utilizada para obtenção das imagens. A análise por dispersão de energia por raios X (EDS), entretanto, só pode ser realizada com energia elevada. Portanto, as imagens obtidas ficaram escurecidas, mas possibilita a visualização da dispersão dos elementos.

As micrografias mostram que as condições utilizadas na extrusão, provavelmente associadas ao perfil da rosca, assim como à alimentação do material, não foram as mais adequadas. A micrografia da amostra com o menor teor de carga mostra que há uma boa dispersão e distribuição da carga na matriz. Esse resultado

corroborar os valores mais altos de grau de cristalinidade, alongamento de ruptura e da resistência ao impacto obtidos. A medida que se aumenta a concentração das cargas, já se nota a formação de aglomerados e a distribuição não uniforme das cargas na matriz.

Figura 14 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS (Aumento de 300x)



Legenda: (a) - Amostra 2 (PP/1,9%Nb₂O₅); (b) - Amostra 3 (PP/3%Nb₂O₅); (c) - Amostra 4 (PP/6,5%Nb₂O₅).

Fonte: O autor, 2017.

4.4 Resultados das propriedades térmicas e mecânicas das amostras de polipropileno (PP) e dos compósitos de polipropileno carregados com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) obtidos através da segunda rota de processamento

Devido a grande perda de carga ocorrida durante a primeira rota de processamento, tentou-se otimizar o processamento dos compósitos utilizando outra rota de processamento. Essa rota de processamento apresenta duas diferenças principais em relação a primeira: não utilização do máster e alimentação dos materiais na extrusora de forma gradual. Os compósitos foram processados com a concentração desejada na monorosca e reprocessados na extrusora de rosca dupla sem nenhuma diluição. A alimentação dos materiais na extrusora monorosca foi feita por partes, colocando-se os materiais aos poucos no funil de alimentação da máquina. Nesta seção, serão então apresentados os resultados obtidos através das técnicas de caracterização térmica e mecânica, e microscopia eletrônica de varredura referente às amostras obtidas através dessa rota de processamento.

4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos submetidos à segunda rota de processamento

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das amostras de polipropileno e óxido de nióbio. Essas análises foram efetuadas para determinar os percentuais de carga efetivamente incorporados ao polímero e a estabilidade térmica dos materiais produzidos.

Tabela 11 - Resultados de TGA do PP e dos compósitos PP/ Nb_2O_5

Amostras	Tonset	Tmáx	%Massa residual
1-PP puro	434°C	461°C	0%
5-PP/10% Nb_2O_5	451°C	468°C	7,6%
6-PP/14% Nb_2O_5	450°C	466°C	13,0%

Fonte: O autor, 2017.

Pode ser observado que a utilização da segunda rota de processamento se mostrou mais adequada, uma vez que proporcionou a incorporação de um teor maior de carga e menor diferença entre a concentração desejada e a efetivamente obtida.

A análise da Tabela 11 mostra que a adição do pentóxido de nióbio promoveu o aumento da estabilidade térmica do polímero; aumento na temperatura de início da degradação (Tonset) e da temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (Tmax). Resultados similares foram obtidos por Muylaert ^[55]. Também é atribuído, segundo a literatura, o aumento da estabilidade térmica em compósitos de polipropileno a presença de óxidos metálicos, como é caso do presente trabalho ^[70]. Outros materiais reforçantes também conferem aos polímeros estabilidade térmica, como é o caso da fibra de vidro ^[71].

4.4.2 Resultados das propriedades mecânicas em tração e da resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidos através da segunda rota de processamento

A Tabela 12 apresenta os resultados do ensaio de tração.

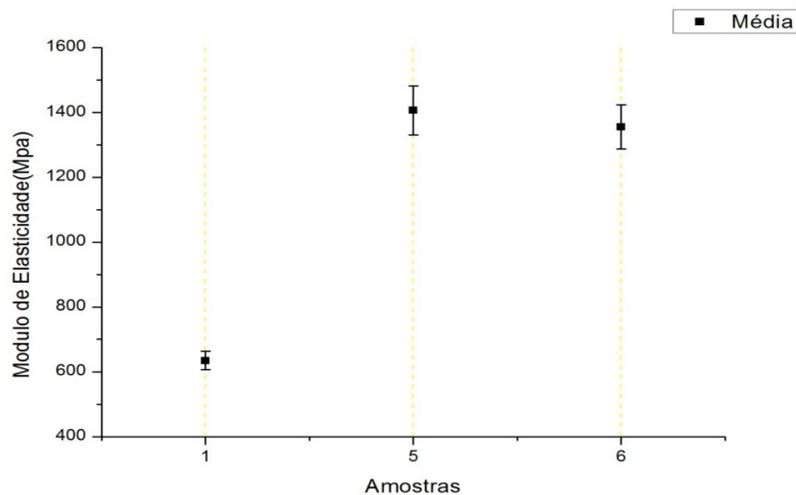
Tabela 12 - Propriedades em tração do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅

Amostras	Módulo de Elasticidade MPa	Desv. Padrão	Tensão de Escoamento MPa	Desv. Padrão	Alongamento Na Ruptura %	Desv. Padrão
1-PP Puro	624,32	28,59	22,53	0,32	19,03	2,44
5-PP/7,6%Nb₂O₅	1405,69	75,15	24,63	0,17	31,20	23,12
6-PP/13,0%Nb₂O₅	1355,33	68,03	24,60	0,28	44,29	14,23

Fonte: O autor, 2017.

Os resultados apresentados na Tabela 12, assim como a Figura 15 mostram o aumento substancial do módulo de elasticidade do polipropileno com a adição de 7,6% de carga. Esse resultado era esperado, uma vez que a adição de uma carga rígida promove o aumento do módulo de elasticidade do polímero. Aumento posterior do teor de carga (13%), entretanto, não alterou o valor do módulo, provavelmente devido a maior formação de aglomerados que reduz a superfície de contato da carga com a matriz^[63].

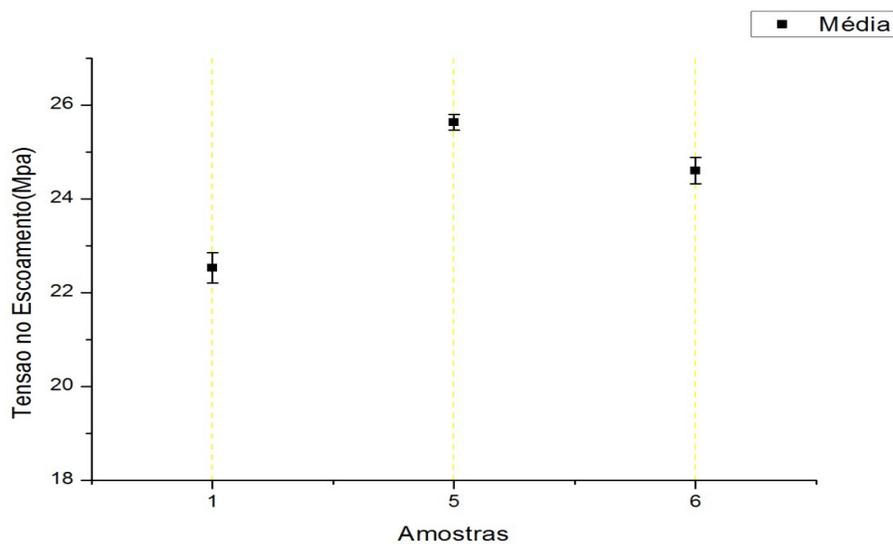
Figura 15 - Módulo elástico das amostras submetidas a segunda rota de processamento



Fonte: O autor, 2017.

Os valores da tensão de escoamento obtidos na Tabela 12 e na Figura 16, mostram que a adição do pentóxido de nióbio promoveu uma melhora concreta no desempenho mecânico do polímero. Esse resultado talvez possa ser atribuído a boa dispersão da carga e as propriedades interfaciais satisfatórias.

Figura 16 - Tensão de escoamento das amostras submetidas a segunda rota de processamento



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados de alongamento na ruptura apresentados na Tabela 12 mostram que a adição do pentóxido de nióbio promove o aumento do alongamento na ruptura do polipropileno. Como mencionado anteriormente (seção 4.3.2), esse resultado talvez possa ser atribuído a atuação da carga como um agente concentrador de tensões que promove o descolamento da matriz na interface com a carga. Dessa forma, o estado triaxial de tensões é aliviado e o alongamento do material é aumentado.

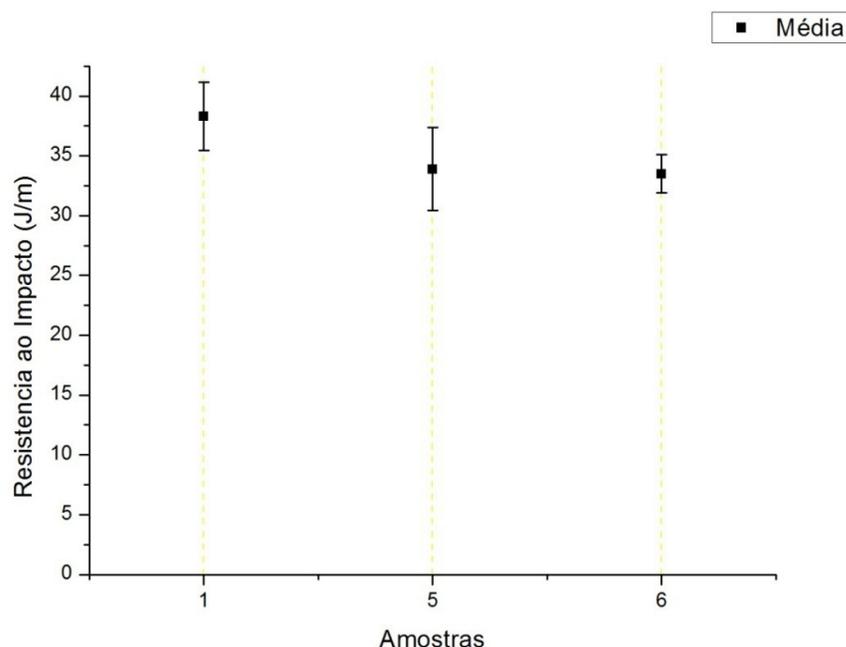
Além disso, deve ser ressaltado que considerando a barra de erros, o valor do alongamento da ruptura da amostra 5 se torna similar ao valor dessa propriedade apresentado pelo polipropileno. De acordo, com os resultados apresentados para os compósitos desenvolvidos utilizando a primeira rota de processamento e com o valor médio do alongamento da ruptura obtido na segunda rota fica muito evidente que o erro associado com a determinação dessa propriedade está muito grande. Durante o ensaio mecânico foi observado que alguns dos corpos de prova fraturaram sem apresentar nenhuma ou pouco alongamento. Esse resultado deve ser investigado.

A Tabela 13 e a Figura 17 apresentam os resultados de resistência ao impacto do polipropileno e dos compósitos obtidos.

Tabela 13 - Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
1-PP puro	38,3	2,87
5-PP/7,6%Nb₂O₅	33,9	3,46
6-PP/13,0%Nb₂O₅	33,5	1,62

Fonte: O autor, 2017.

Figura 17 - Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Nb₂O₅

Fonte: O autor, 2017.

As amostras processadas se utilizando a segunda rota de processamento apresentam um comportamento de resistência ao impacto distinto daquelas apresentadas pela primeira rota. Como pode ser observado na Figura 17, a adição de teores mais elevados de pentóxido de nióbio, promoveu a redução da resistência ao impacto do polipropileno. Esses resultados diferem dos resultados de tenacidade obtidos através da aplicação de uma carga estacionária obtidos através do ensaio de tração. Acredita-se que com a maior concentração de carga utilizada tenha havido uma maior formação de aglomerados, gerando uma maior fragilização do material. Outra hipótese é que com a aplicação de uma carga dinâmica não tenha havido tempo suficiente para a obtenção de uma trajetória de propagação de trincas tão longas. Segundo a literatura é esperado que ao se aumentar o módulo elástico de um polímero exista um decréscimo na resistência ao impacto do material, devido ao aumento da rigidez do polímero^[70]. Há evidências, entretanto, que mostram que a adição de cargas inorgânicas pode contribuir para o processo de tenacificação do polipropileno, como se observou no comportamento de impacto dos materiais produzidos através da primeira rota. Nesse caso, entretanto, os valores de módulo

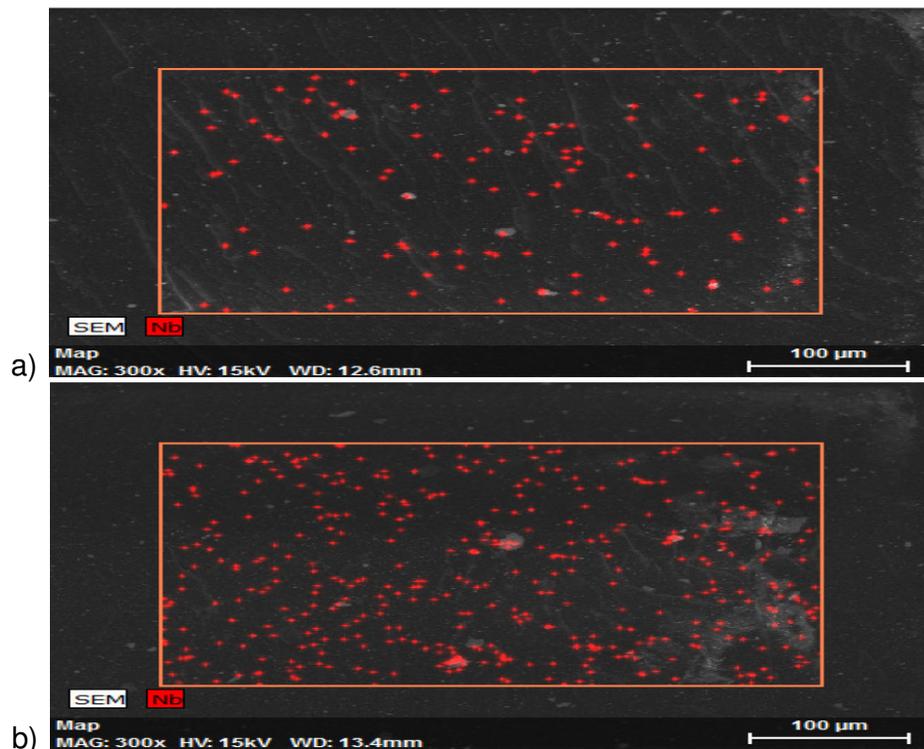
de elasticidade obtidos são muito maiores, indicando que o efeito do aumento de rigidez do polímero foi muito maior nesse caso.

4.3.3 Análise morfológica dos compósitos PP/Nb₂O₅ obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia da amostra 5 mostra que houve uma boa dispersão da carga, com uma distribuição de partículas mediana. Na amostra 6, entretanto, pode ser visualizado que com o aumento da concentração de óxido de nióbio, há uma maior tendência a formação de aglomerados, como esperado, uma vez que a carga não sofreu nenhum tratamento superficial, como pode ser observado na Figura 18. Esse resultado corrobora os resultados obtidos nos ensaios mecânicos referentes ao módulo elástico, tensão de escoamento e resistência ao impacto.

Embora tenha havido uma maior incorporação de carga ao polipropileno com a adoção da segunda rota de processamento é válido ressaltar que nesse caso as imagens obtidas demonstram uma maior dispersão e distribuição das cargas.

Figura 18 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS dos compósitos PP/Nb₂O₅ (Aumento de 300x)



Legenda: (a) - Amostra 5 (PP/7,6%Nb₂O₅); (b) - Amostra 6 (PP/13,0%Nb₂O₅).
Fonte: O autor, 2017.

4.5 Resultados das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos híbridos de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, surgiu a idéia de desenvolver um compósito híbrido de polipropileno, utilizando o pentóxido de nióbio e o fosfato de cálcio conjuntamente como cargas, para aplicação em biomateriais. O polipropileno é biologicamente inerte e apresenta uma boa resistência à fadiga e comportamento mecânico satisfatório em temperaturas elevadas. Essas características tornam esse polímero adequado, por exemplo, para o desenvolvimento de materiais com propriedades semelhantes às apresentadas pelo osso^[6]. Segundo Bonner^[6], os biomateriais ortopédicos à base de polipropileno e hidroxiapatita têm sido desenvolvidos principalmente como materiais substitutivos do

osso. Compósitos híbridos de polipropileno carregados com hidroxiapatita e outras cargas como nanofibras de carbono e sílicas mesoporosas têm sido descritos na literatura como materiais passíveis de utilização em implantes ortopédicos^[7].

Os resultados dos ensaios mecânicos apresentados pelos compósitos de polipropileno e pentóxido de nióbio demonstram a possibilidade de obtenção de materiais com alta ductilidade e tenacidade em tração. Esse resultado indicou a possibilidade da utilização de compósitos de polipropileno carregados com fosfato de cálcio ou hidroxiapatita como substituto de ossos esponjosos, assim como para outras aplicações, como para implantes dentários. Com esse objetivo em mente foi vislumbrado o desenvolvimento de um compósito híbrido, no qual o fosfato de cálcio, material bioativo, contribuiria para desenvolver a biocompatibilidade do polímero com o corpo humano e o óxido de nióbio, contribuiria para obtenção de uma material mais dúctil e tenaz. Sendo assim, nesse trabalho foram produzidos compósitos híbridos de polipropileno carregados com fosfato de cálcio e pentóxido de nióbio, através da segunda rota de processamento. Os resultados dos ensaios térmicos e mecânicos dos compósitos produzidos, respectivamente: PP/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂ e PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂.

4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos híbridos

Os resultados referentes ao ensaio de TGA são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de TGA do PP e dos compósitos híbridos

Amostras	Tonset	Tmáx	%Massa residual
1-PP puro	434°C	461°C	0%
7-PP/10%Nb ₂ O ₅ / 2%Ca ₃ (PO ₄) ₂	449°C	467°C	7,5%
8-PP/5%Nb ₂ O ₅ / 5%Ca ₃ (PO ₄) ₂	451°C	467°C	8,2%

Fonte: O autor, 2017.

A análise das curvas de TGA (Apêndice) mostra que a decomposição das amostras apresenta o mesmo comportamento apresentado pelos compósitos de PP

carregados com óxido de nióbio. Os resultados obtidos demonstram também que o teor de carga incorporada ao polímero foi abaixo do desejado. Não há, entretanto, a possibilidade de quantificar através dessa análise o teor de óxido de nióbio ou de fosfato de cálcio efetivamente incorporados ao polímero. Aparentemente, a substituição de parte do pentóxido de nióbio por fosfato de cálcio não contribui de forma substancial para o aumento da estabilidade térmica.

As propriedades térmicas dos materiais em estudo obtidas através de DSC são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Propriedades térmicas do PP e dos compósitos híbridos

Amostras	T _{melt} (°C)	T _{cristalização} (°C)	ΔH Fusão (J/g)	ΔH Crist. (J/g)	Cristalinidade
1-PP Puro	166	129	108	112	52%
7-PP/10%Nb ₂ O ₅ / 2% Ca ₃ (PO ₄) ₂	159	131	102	106	53%
8-PP/5%Nb ₂ O ₅ / 5% Ca ₃ (PO ₄) ₂	159	132	102	106,	53%

Fonte: O autor, 2017.

Assim como foi observado com as amostras processadas pela primeira rota, a temperatura de fusão apresentou um decaimento devido a adição de cargas. Esse resultado pode ser atribuído a defeitos na rede cristalina introduzidos pelas cargas. A presença da fase β não foi detectada nas curvas de DSC obtidas.

A temperatura de cristalização apresentou um ligeiro aumento, mas a ausência da fase β e o pouco aumento do grau de cristalinidade não permitem concluir que as cargas atuam como agentes nucleantes. Os resultados obtidos sugerem também que a adição do fosfato de cálcio não alterou de forma significativa as propriedades térmicas do polipropileno.

4.5.2 Propriedades mecânicas em tração e resistência ao impacto do PP e dos compósitos híbridos

Os valores das propriedades mecânicas em tração do PP e dos compósitos híbridos obtidos através do ensaio de tração são apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 - Propriedades mecânicas em tração do PP e dos compósitos híbridos

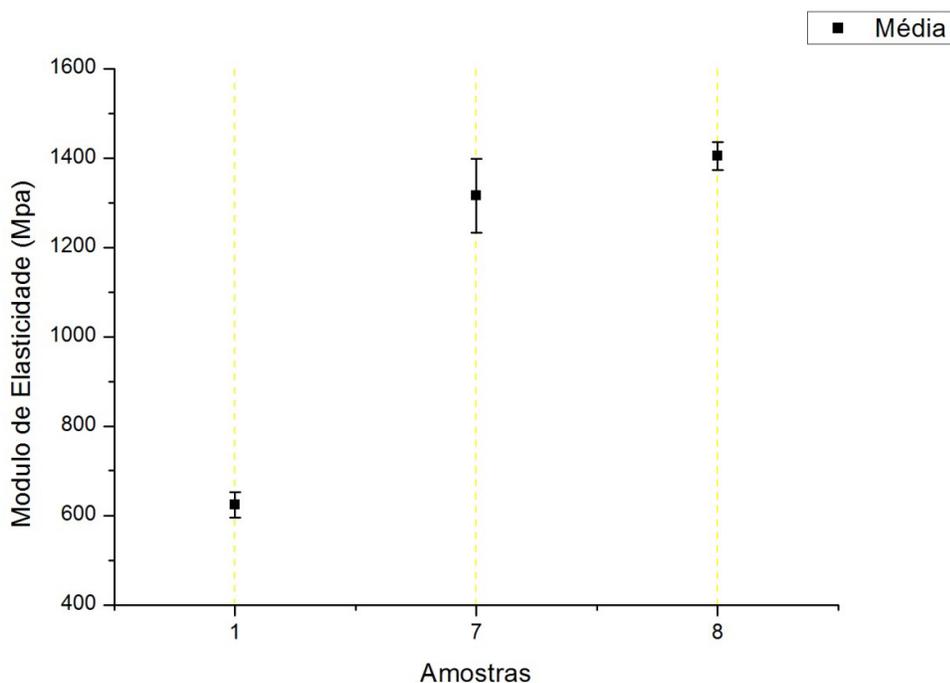
Amostras	Módulo de Elasticidade MPa	Desv. Padrão	Tensão de Escoamento MPa	Desv. Padrão	Alongamento na Ruptura %	Desv. Padrão
1-PP Puro	624,32	28,59	22,53	0,32	19,03	2,44
2-PP/10%Nb₂O₅/2% Ca₃(PO₄)₂	1315,67	82,68	24,15	0,39	51,34	14,94
3-PP/5%Nb₂O₅/5% Ca₃(PO₄)₂	1405,61	30,98	24,39	0,25	14,53	1,49

Fonte: O autor, 2017.

O desempenho dos compósitos híbridos foi bem semelhante ao apresentado pelos compósitos de polipropileno carregados somente com pentóxido de nióbio, também processados pela segunda rota. Sendo assim, a adição do fosfato de cálcio não causou uma mudança muito pronunciada nos resultados mecânicos de tração. Vale ressaltar também que o fosfato de cálcio foi adicionado em baixas concentrações.

A Figura 19 mostra que o módulo do polipropileno aumenta com a incorporação das cargas minerais. Esse resultado era esperado, devido ao alto módulo elástico dessas cargas que conferem rigidez aos materiais obtidos. Aparentemente, parece que há uma tendência da adição do fosfato de cálcio promover um aumento do módulo elástico do material. LIU e colaboradores^[8], observaram um aumento no módulo elástico de um compósito de polipropileno e hidroxiapatita, ao aumentarem a concentração da carga mineral de 10% para 25% em volume.

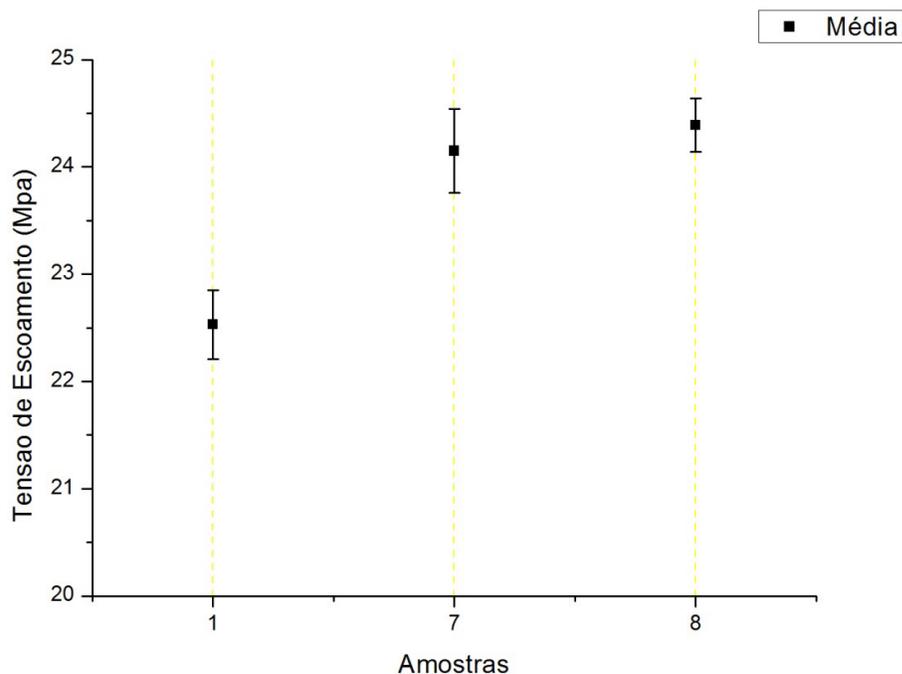
Figura 19 - Módulo elástico dos compósitos híbridos



Fonte: O autor, 2017.

A Figura 20 mostra que houve um aumento significativo da tensão de escoamento do compósito ternário em comparação com a apresentada pelo polipropileno. Aparentemente, a substituição de parte do pentóxido de nióbio não causou uma diferença significativa da tensão de escoamento. Não é possível fazer uma comparação dos resultados obtidos para os compósitos híbridos com os compósitos binários porque não se determinou nesse trabalho o teor de óxido de nióbio efetivamente incorporado ao polímero. Aparentemente, o valor da tensão de escoamento obtido para os compósitos binários foi muito similar ao dos compósitos híbridos.

Figura 20 - Tensão de escoamento dos compósitos híbridos



Fonte: O autor, 2017.

A deformação na ruptura dos compósitos ternários apresentada na Tabela 16, mostra uma queda bem pronunciada devido ao maior teor de fosfato de cálcio incorporado (5%), como demonstrado pelo EDS. Esses dados mostram que o fosfato de cálcio agiu promovendo rigidez ao material e deixando-o mais frágil. Fato semelhante também foi observado por LIU e colaboradores^[8], que verificaram uma queda drástica na deformação na ruptura ao se adicionar fosfato de cálcio na matriz de polipropileno. Esse resultado indica que há necessidade de se avaliar se a adição de pequenas concentrações de fosfato de cálcio é suficiente para promover a biocompatibilidade do biomaterial com o corpo humano, e, ou, se valores obtidos do alongamento na ruptura comparáveis com os do polipropileno são aceitáveis para aplicações desses materiais, por exemplo, como osso esponjoso.

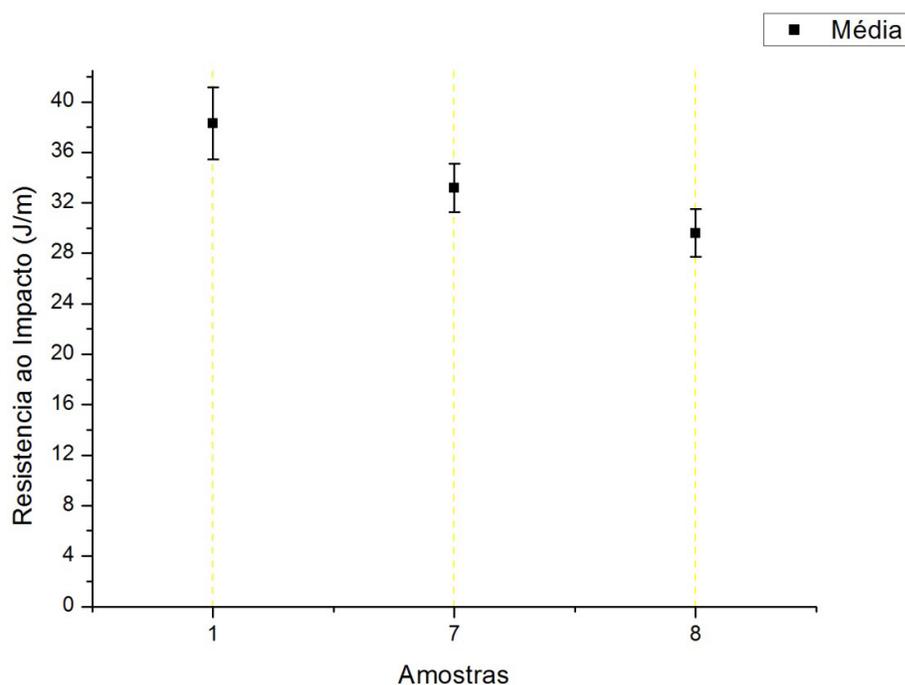
Os resultados dos ensaios de impacto podem ser visualizados na Tabela 17 e na Figura 21 dispostos a seguir:

Tabela 17 - Resistência ao Impacto do PP e dos compósitos híbridos

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)	Erro
1-PP puro	38,3	2,87
7-PP/10%Nb₂O₅/ 2% Ca₃(PO₄)₂	33,2	1,93
8-PP/5%Nb₂O₅/ 5% Ca₃(PO₄)₂	29,6	1,90

Fonte: O autor, 2017.

Figura 21-Resistência ao Impacto do PP e dos compósitos híbridos



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados obtidos mostram que a resistência ao impacto do polipropileno diminuiu com a adição das cargas. Resultado similar foi observado no comportamento de impacto dos compósitos de PP carregados somente com o pentóxido de nióbio. A substituição de parte do pentóxido de nióbio pelo fosfato de cálcio tende a promover valores mais baixos dessa propriedade, mostrando que o fosfato de cálcio aumenta a fragilidade do material, reduzindo sua absorção de energia em cargas instantâneas.

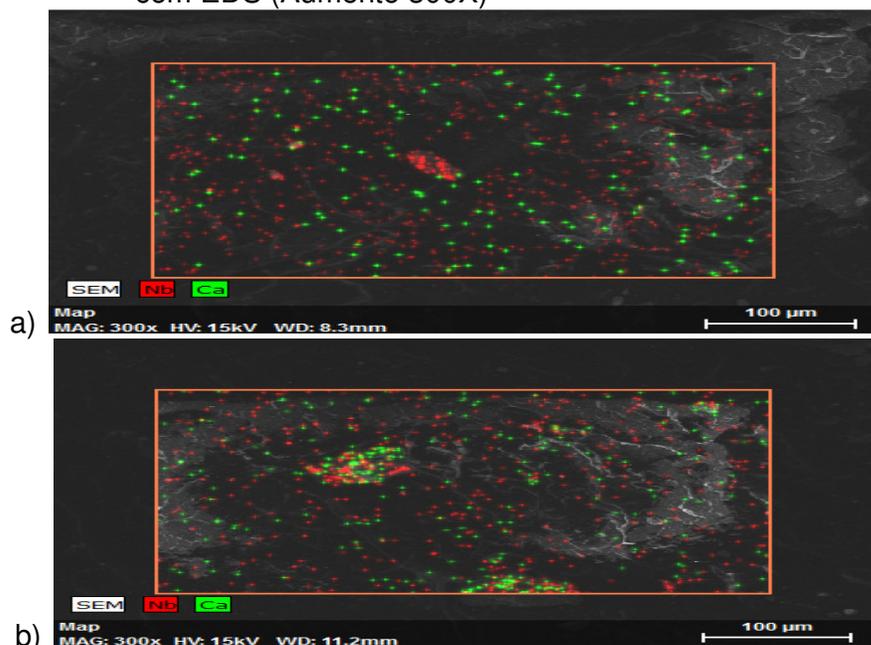
4.5.3 Análise morfológica dos compósitos híbridos obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da amostra do compósito híbrido PP/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂ mostra uma morfologia com partículas de ambas as cargas dispersas, mas indica a formação de alguns aglomerados basicamente do pentóxido de nióbio. As imagens que a distribuição das cargas na matriz polimérica talvez possa ser melhorada através de ajustes nas condições de processamento dos materiais. .

A micrografia do compósito híbrido com maior teor de fosfato de cálcio (amostra 8) evidencia a presença de partículas finas bem dispersas na matriz e a de grandes aglomerados constituídos de ambas as cargas.

Ao realizar uma comparação entre os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos e o MEV, a maior tendência á perda das propriedades de impacto da amostra 8, pode ser explicada pelos grandes aglomerados que apresenta, reduzindo drasticamente a mobilidade das moléculas e atuando como centros concentradores de tensão, como mostra a Figura 22.

Figura 22 - Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com EDS (Aumento 300X)



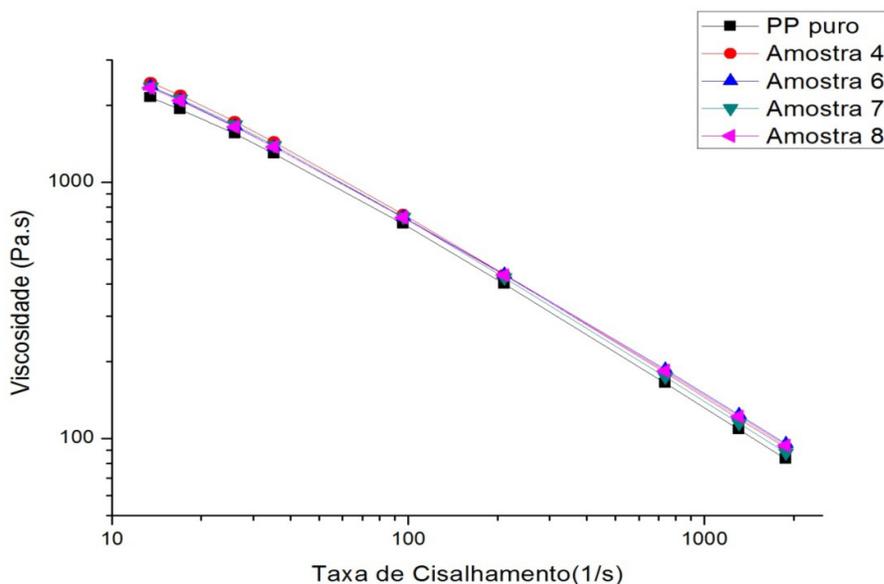
Legenda: (a) - Amostra7(PP/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂); (b) - Amostra8(PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂).

Fonte: O autor, 2017.

4.6 Propriedades reológicas do PP e dos compósitos PP/6,5%Nb₂O₅ (amostra4), PP/13%Nb₂O₅ (amostra 6), PP/10%Nb₂O₅/2%Ca₃(PO₄)₂ (amostra 7) e PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ (amostra 8)

As curvas de viscosidade das amostras de PP e dos compósitos PP/6,5%Nb₂O₅ (amostra4), PP/13%Nb₂O₅ (amostra 6), PP/10%Nb₂O₅/ 2%Ca₃(PO₄)₂ (amostra 7) e PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ (amostra 8), são apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Curva de viscosidade das amostras de PP e dos compósitos



Fonte: O autor, 2017.

Pode ser observado no gráfico que todas as amostras apresentam comportamento pseudoplástico. O gráfico mostra também que as amostras, nas quais foram adicionadas as cargas, apresentaram uma curva de viscosidade com valores superiores aos do polímero puro. Esse resultado era esperado, uma vez que a adição de cargas rígidas promove a redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Em seu trabalho, VILLOUTREIX^[72], também observou o aumento da viscosidade do polipropileno devido à adição de fibra de vidro ao polímero. ROCHA

e colaboradores^[16], entretanto, verificaram a redução da viscosidade complexa do polipropileno devido a adição de carbonato de cálcio ao polímero, ou seja, a carga atuou como agente plastificante.

Quanto maior for a viscosidade do polímero, maior será o esforço feito pela extrusora durante o processamento. Os compósitos obtidos nesse estudo apresentaram comportamento reológico muito similar ao do polipropileno que é facilmente processado.

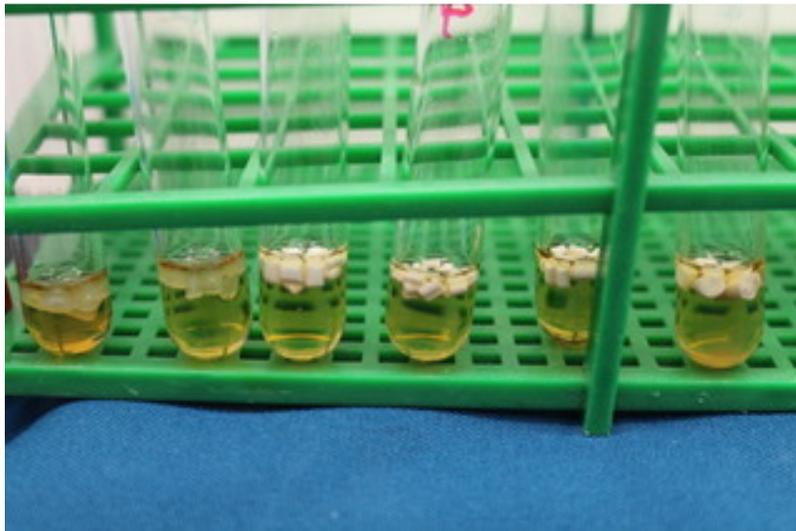
4.7 Avaliação da atividade antimicrobiana e da capacidade de formação de biofilmes dos materiais em estudo

Ao avaliar implantes ortopédicos e vasculares, ensaios complexos que avaliam a resposta celular humana a presença do material a ser implantado, se tornam necessários. Sendo assim, ensaios de citotoxicidade e de biocompatibilidade são freqüentemente efetuados, de modo a possibilitar informações sobre uma possível e posterior aplicação dos materiais em testes *in vivo*.

No presente estudo, um ensaio microbiológico foi realizado com a finalidade de avaliar o comportamento dos materiais, em contato com cepas de bactérias.

Na Figura 24 é apresentado o resultado referente ao teste inicial efetuado com o objetivo de identificar se a amostra já vinha contaminada com bactérias oriundas do seu processamento. Esses testes foram efetuados com as amostras: K: polipropileno virgem; M: polipropileno puro processado, (Equivalente à amostra 1 do ensaio mecânico); N: PP/6,5%Nb₂O₅, (Equivalente à amostra 4 do ensaio mecânico); O: PP/10%Nb₂O₅/2% Ca₃(PO₄)₂, (Equivalente à amostra 7 do ensaio mecânico); P: PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ (Equivalente à amostra 8 do ensaio mecânico); Q: PP/14%Nb₂O₅; processada apenas na mono-rosca, sem sofrer o segundo processamento.

Figura 24 - Avaliação de possível contaminação das amostras por bactérias durante o processamento

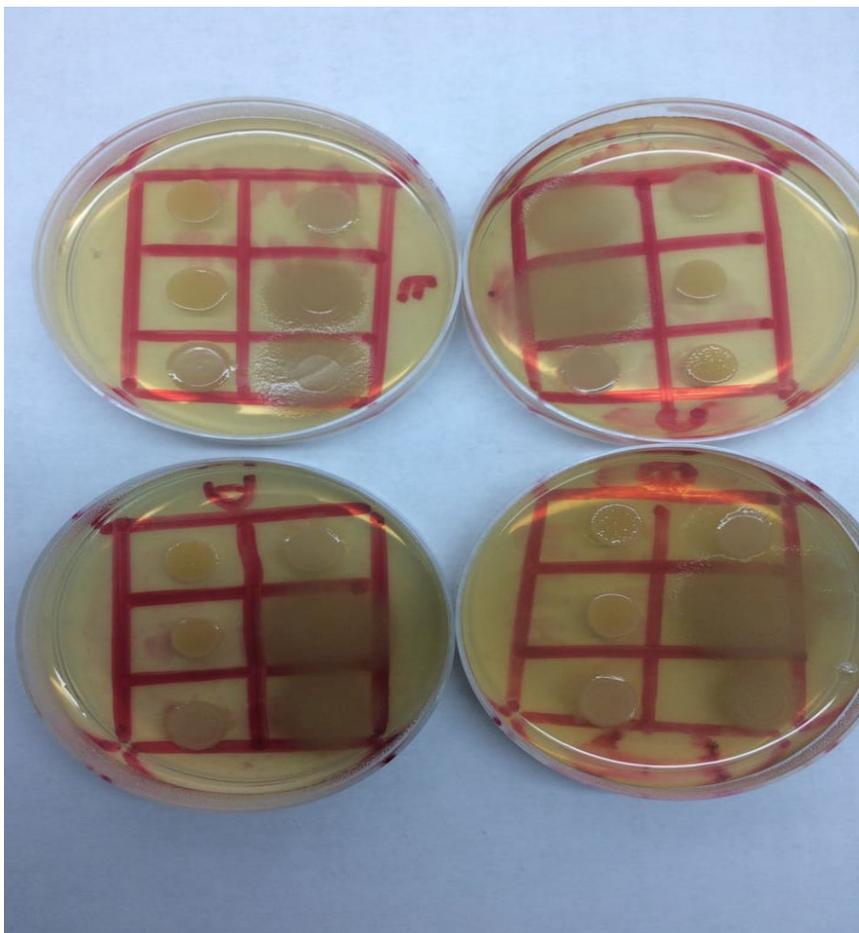


Fonte: O autor, 2017.

A Figura 24 mostra que nenhuma amostra apresentou turbidez. Esse resultado indica que não houve desenvolvimento bacteriano em nenhuma das amostras, ou seja, que o processamento não causou contaminação aos materiais obtidos. Vale ressaltar que essas amostras foram retiradas em várias etapas do processamento.

Outro ensaio foi também efetuado visando avaliar se as amostras apresentavam atividade antimicrobiana, ou seja, se liberavam substâncias biocidas capazes de matar ou inibir o crescimento das bactérias: *Staphylococcus aureus*; *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*, as quais foram confrontadas. A Figura 25 mostra que houve crescimento bacteriano em todas as amostras analisadas.

Figura 25 - Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais em estudo

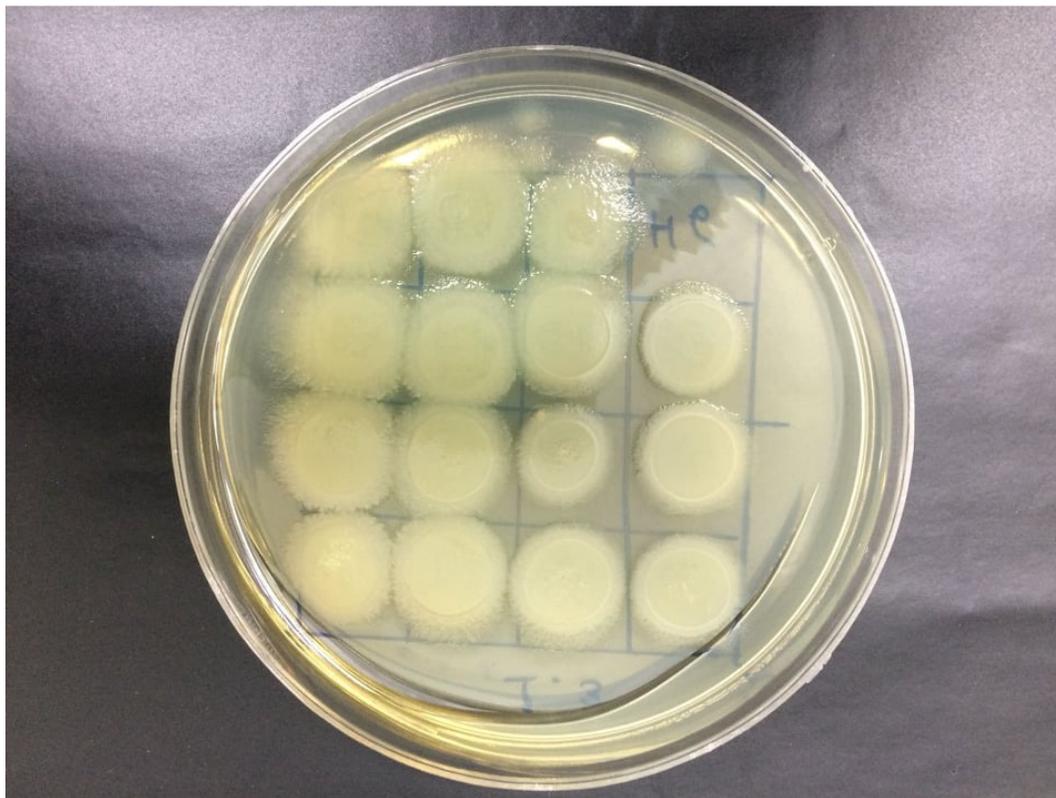


Fonte: O autor, 2017.

Independentemente da presença de antioxidantes e, ou da presença de ambas as cargas, as amostras não apresentaram atividade antimicrobiana.

Outro ensaio foi efetuado visando avaliar a aplicação dos materiais em estudo para aplicações odontológicas. Dessa forma se tornou interessante avaliar a ação antimicrobiana dos materiais quando confrontados com a bactéria *Streptococcus mutans* passível de ser encontrada na saliva.

Figura 26 - Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais produzidos quando confrontadas com a bactéria *Streptococcus mutans*



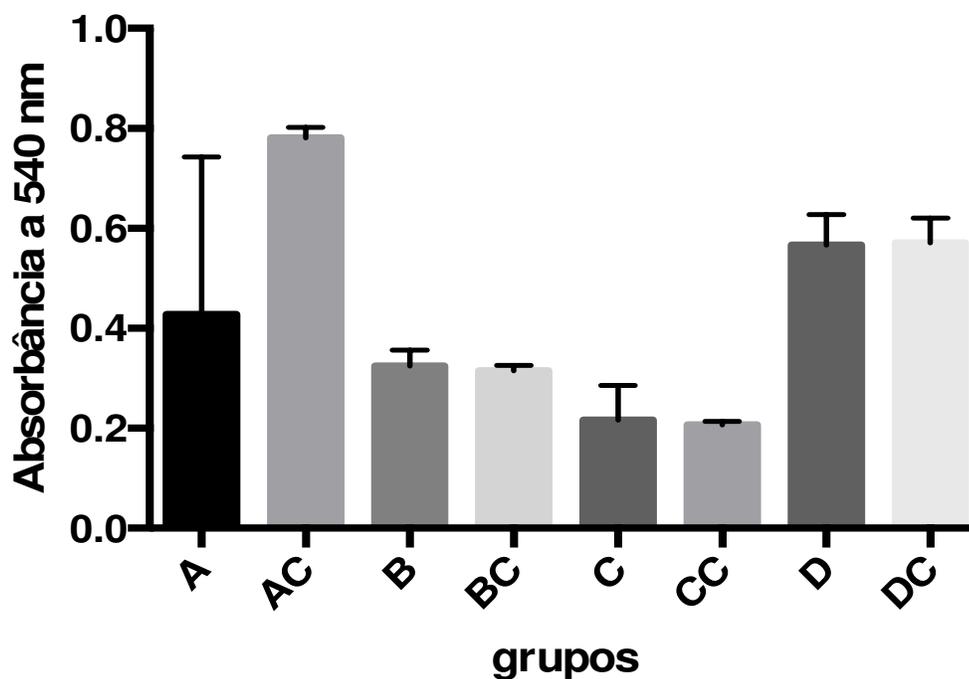
Fonte: O autor, 2017.

Na placa da Figura 26 é possível ser visto que houve crescimento da bactéria em todas as amostras examinadas. Esse resultado demonstra que as amostras não foram capazes de inibir o crescimento das bactérias.

A possibilidade de formação de biofilmes na presença da bactéria *Streptococcus mutans* (gram positiva) também foi avaliada através do método de coloração de Gram. Esse método, como mencionado anteriormente, se baseia na capacidade das paredes celulares das bactérias Gram positivas reterem o corante cristal violeta no citoplasma. O cristal violeta possui um grupo cromóforo, trifenilmetano, e a sua presença pode ser identificada e quantificada através métodos espectrométricos. A figura 27 apresenta os resultados obtidos através da análise de discos das amostras: A- PP/5%Nb₂O₅/5% Ca₃(PO₄)₂, (Equivalente à amostra 8 do ensaio mecânico); B- PP/13%Nb₂O₅, (Equivalente à amostra 6 do ensaio mecânico); C- PP/6,5%Nb₂O₅, (Equivalente à amostra 4 do ensaio

mecânico); D- PP puro (Equivalente à amostra 1 do ensaio mecânico) pelo método de coloração de Gram e posterior medição de absorvância no espectrofotômetro.

Figura 27 - Avaliação da formação de biofilmes nas amostras pelo método de coloração gram e posterior medição de absorvância no espectrofotômetro (C-controle)



Fonte: O autor, 2017.

O grupo dos discos A (n=4) correspondentes as amostras de PP/5%Nb₂O₅/5%Ca₃(PO₄)₂ foi constituído por 03 discos testes, os quais foram expostos a cepa de *Streptococcus mutans* em meio de cultivo e por 01 outro, denominado disco controle, no qual a amostra foi exposta somente ao meio de cultivo. Dois discos teste apresentaram leitura semelhante com valores de absorvância similar e menores do que a apresentada pelo disco controle. Este resultado indica que não houve formação de biofilme. O outro disco teste, entretanto, apresentou um resultado similar ao apresentado pelo disco controle. Esse fato, pode explicar o erro experimental relativamente grande associado com esse resultado e pode ser atribuído a uma possível diferença de rugosidade dos discos.

Quando os demais grupos dos discos teste correspondentes as amostras B, C e D, com seus respectivos discos controle foram analisados, os discos testes

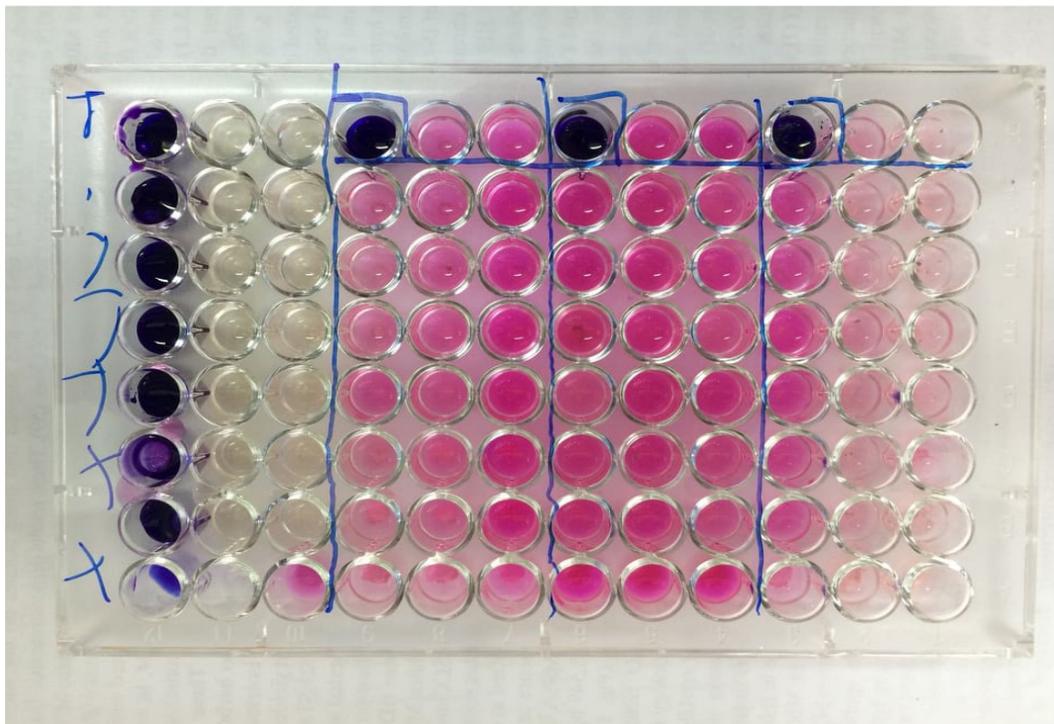
apresentaram resultados similares ao disco controle. O fato de não haver diferença estatisticamente significativa entre a absorbância apresentada pelas amostras que compõem os grupos teste e seus respectivos controles sugere que não houve aderência bacteriana à superfície dos discos.

As diferenças dos resultados apresentados pelas amostras constituintes dos grupos A, B, C e D sugerem que há uma diferença de rugosidade na superfície das amostras, justificando a maior retenção do cristal violeta na superfície das amostras constituintes do grupo D. Há necessidade, entretanto, de se repetir os ensaios de forma a confirmar os resultados obtidos.

Esses resultados mostram que os materiais obtidos não tem ação bactericida, mas não promovem a formação de filmes de bactérias. Esses resultados indicam que os materiais obtidos são passíveis de serem utilizados em aplicações na área odontológica, especialmente para implantes e reparos dentários. O fato dos materiais não promoverem a formação de biofilme é muito importante para evitar a formação de cáries e placas nos dentes.

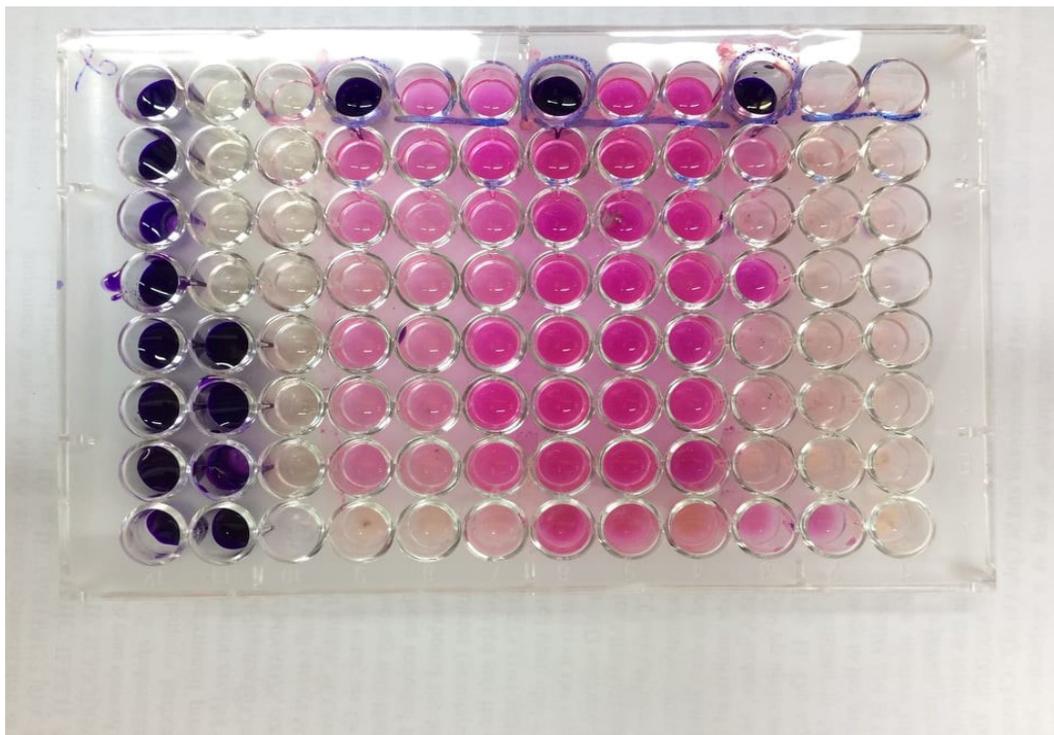
Nas Figuras 28 e 29 são apresentados os resultados da avaliação da ação bactericida das cargas inorgânicas: pentóxido de nióbio (amostra X) e fosfato de cálcio (amostra Y). O ensaio utilizado para essa avaliação envolve a adição de um corante denominado Resazurina, que apresenta coloração azulada, a amostras que contém a carga, o meio de cultura e as cepas de bactérias: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* e as amostras-controle, utilizadas como referências. Se a amostra apresentar atividade metabólica, ou seja, a presença de bactérias, as soluções aquosas das cargas preparadas utilizando diferentes concentrações das partículas inorgânicas se tornarão rosadas.

Figura 28 - Avaliação da ação antimicrobiana do pentóxido de nióbio
(Amostra X)



Fonte: O autor, 2017.

Figura 29 - Avaliação da ação antimicrobiana do fosfato de cálcio (Amostra y)



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados obtidos demonstram que houve crescimento das bactérias em todos os poços nos quais esses microorganismos foram adicionados. Os controles negativos, ou seja, os poços nos quais não foram adicionadas bactérias, apenas o meio de cultura BHI 0,2% de sacarose, não mudaram de cor, permanecendo com a coloração azulada.

As soluções expostas a bactéria *P.aeruginosa* ficaram violetas e após algum tempo se tornaram róseas, devido ao fato dessa bactéria apresentar um metabolismo mais lento. Nas soluções constituídas pelos outros dois tipos de bactérias, a mudança na coloração foi muito rápida, se obtendo tons de rosa, em muito pouco tempo. Esse resultado se deve ao maior metabolismo dessas bactérias.

Os resultados obtidos evidenciam que soluções diluídas de pentóxido de nióbio e fosfato de cálcio não possuem ação bactericida, ou seja, não matam as bactérias. ARAÚJO^[4] constatou em seu trabalho que o pentóxido de nióbio não apresentou ação antibactericida quando confrontado com a bactéria *Escherichia Coli*.