

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MATERIAIS – ACCTM

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO
HÍBRIDO DE POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO E MICRO FIBRA
DE SÍLICA AMORFA E FIBRA DE MADEIRA, UTILIZANDO AGENTE
DE ACOPLAGEM”**

Autor: Engenheiro Alex Kazuo Sato

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

**Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo

Dezembro / 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Sa83d Sato, Alex Kazuo
Desenvolvimento e caracterização de um compósito híbrido de polipropileno homopolímero e micro fibra de sílica amorfa e fibra de madeira, utilizando agente de acoplagem / Alex Kazuo Sato. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compósitos polimericos. 2. Plasticos reforçado com fibra. 3. Termoplasticos. 4. Fibras. 5. Polipropileno. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development and characterization of a hybrid composites polypropylene homopolymer and micro fiber amorphous silica and powder's wood using coupling agents

Palavras-chave em Inglês: Thermoplastic hybrid composites, Powder's wood, Coupling agents, Micro fiber of amorphous silica, Polypropylene

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcos Akira d'Ávila, Roseli Maria de Conti Lourenço

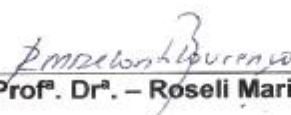
Data da defesa: 03/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Alex Kazuo Sato e aprovada
em 03 de Dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída
pelos doutores:



Profª. Drª. – Lucia Helena Innocentini Mei



Profª. Drª. – Roseli Maria de Conti Lourenço



Dr. – Marcos Akira D'Ávila

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr^a. – Lucia Helena Innocentini Mei

Dedicatória

Com amor e gratidão dedico este trabalho.

Aos meus pais, Yoshio e Maria.

Á Patrícia, minha companheira, pelo incentivo e paciência.

Á Paola, a filha mais amada deste mundo.

Aos meus irmãos, Kelly e Mack.

Aos meus verdadeiros amigos que me deram suporte e incentivo durante este percurso.

**A ciência humana de maneira nenhuma
nega a existência de Deus.**

**Quando considero quantas e quão
maravilhosas coisas o homem
compreende, pesquisa e consegue
realizar, então reconheço claramente
que o espírito humano é obra de Deus,
e a mais notável.**

(Galileu Galilei)

Agradecimentos

A Prof.^a Dr.^a. Lucia Helena Innocentini Mei, pela orientação, amizade, incentivo e compreensão.

A toda minha família, Sato e Marelli, que sempre acreditou em mim.

A Diretora de Desenvolvimento de Produtos e Marketing da Borealis Brasil, Liane Regina Barata Lanzoni, pela amizade, apoio e incentivo, para a conclusão deste projeto.

Ao Gerente de Desenvolvimento de Produto da Borealis Brasil, José Roberto Decarli, pela amizade, apoio e incentivo, para a conclusão deste projeto.

Ao Gerente de Marketing e Novas Aplicações da Borealis Brasil, Daniel Bahls, pela amizade, apoio e incentivo, para a conclusão deste projeto.

Aos amigos e colegas da Borealis Brasil, Marcelo Donegá, Nelson Franco, Marcos Vinholes, Daniela Sanchez, Samuel Barreto, Carlos Audisio, Daniel Bahls, Paulo Gomes, Marcelo Natal, Mirian Matoba e Fabio Bordin, que direta ou indiretamente contribuiu com este projeto.

Um Agradecimento especial aos amigos da Borealis Brasil do laboratório e desenvolvimento de produtos, Marcelo Brassolatti, Marcelo Giorgetti, Vanessa Rizzo, Vitor Cróser, Alexandrina, André Martins e Henrique Pavan, que colaboraram diretamente com este projeto.

Aos Funcionários e alunos da FEQ (UNICAMP), em especial os mestrandos do DTP, Denílton e Enéas.

A Borealis Brasil, pelo apoio e suporte no desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Dr. André Luis Ferrari de Moura Giraldi, pelo incentivo, apoio, amizade e pelas conversas sobre polímeros.

A todos Professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, que tiveram uma importância fundamental para o aperfeiçoamento dos meus conhecimentos sobre polímeros.

A Magnesita S.A, pelo fornecimento de amostra e suporte técnico realizado pelo Eng^o Carlos Amauri de Oliveira, tão fundamental para o bom desenvolvimento deste projeto.

A JRS Fibras Naturais, pelo fornecimento de amostra e suporte técnico realizado pelo Sr. Adalberto Ferrari, tão fundamental para o bom desenvolvimento deste projeto.

Aos amigos das Indústrias Arteb, José Acácio, César Marelli, Marco Antônio Marelli, Jarbas Einzemberg e o Sr. Domenico Montone, pelo apoio no início dos meus estudos na Unicamp.

A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste projeto.

Publicações

A. K. Sato¹, A. L. F. de M. Giraldi, L. H. I. Mei ^{1*} - ¹ Department of Polymer Technology, College of Chemical Engineering, State University of Campinas, P.O. Box 6066, 13081-970 Campinas, SP, Brazil, * e-mail: lumei@feq.unicamp.br. ² College of Technology of Mogi Mirim (FATEC), Rua Ariovaldo Silveira Franco, 237 – Mirante - CEP 13801-005 - Mogi Mirim – SP – “CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE HOMOPOLYMER HYBRID COMPOSITE ALLIED WITH MICRO GLASS FIBER AMORPHOUS AND A CELLULOSE FIBER FROM WOOD FLOUR” – Polymer Testing Magazine – Submetido para publicação.

Sumário

Sumário.....	x
Resumo.....	xii
Abstract.....	xv
Índice de Nomenclatura e Abreviações.....	xvi
Índice de Equações.....	xviii
Índice de Figuras.....	xix
Índice de Tabelas.....	xxv
Capítulo I	
I.1 – Introdução.....	1
Capítulo II	
II.1 – Revisão da Literatura.....	5
II.1.1 - Polipropileno.....	5
II.1.1.1 – Estrutura e Morfologia.....	8
II.1.2 – Tipos de Compósitos Poliméricos.....	10
II.1.2.1 – Compósitos Fibrosos Sintéticos.....	11
II.1.2.2 – Compósitos Particulados Sintéticos.....	15
II.1.2.3 – Compósitos de Fibras Naturais.....	17
II.1.3 – Tipos de Fibras Naturais.....	18
II.1.3.1 – Fibras de Madeira.....	20
II.1.3.2 – Fibras do Bagaço da Cana de Açúcar.....	23
II.1.3.3 – Fibras de Sisal.....	24
II.1.3.4 – Fibras de Coco.....	25

II.1.4 – Tipos de Fibras de Vidro.....	26
II.1.4.1 – Fibras Curtas de Vidro.....	27
II.1.4.2 – Fibras Longas de Vidro.....	28
II.1.4.3 – Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA).....	30
II.1.5 – Tipos de Compatibilidades.....	31
II.1.5.1 – Anidrido Maleíco.....	32
II.1.5.2 – Lignina.....	33
II.1.5.3 – Agente Silanos.....	34
II.1.7 – Estabilidade Térmica das Poliolefinas Fundidas.....	35
II.1.7.1 – Grau de Cristalinidade.....	35
II.1.7.2 – Ramificação.....	37
II.1.7.4 – Massa Molar.....	37
II.1.7.5 – Fatores não estruturais.....	38
II.1.8 – Compósitos Híbridos.....	38
II.1.8.1 – Tipos de equipamentos disponíveis para obtenção de compósitos, híbridos ou não.....	39
II.1.8.2 – Tipos de Roscas e Perfis L/D.....	43
II.1.8.3 – Tipos de Periféricos para Compósitos.....	46
II.1.9 – Aplicações Gerais para Compósitos Poliméricos.....	48
II.1.9.a) – Industria Automotiva.....	49
II.1.9.b) – Industria Moveleira e Construção Civil.....	51
II.1.9.c) – Industria de Eletrodoméstico.....	52

Capitulo III

III.1 – Objetivos.....	54
III.2 – Objetivos Específicos.....	54

Capitulo IV

IV – Materiais e Métodos.....	55
IV.1 – Materiais.....	55
IV.2 – Métodos.....	58
IV. 2.1 – Obtenção dos Compósitos Poliméricos Híbridos.....	58
IV. 2.1.1 – Extrusão das Amostras.....	59
IV. 2.1.2 – Injeção dos Corpos de Prova.....	59
IV. 2. 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
IV. 2. 3 – Ensaio Mecânicos.....	60
IV. 2. 3.1 – Ensaio de Tração / Flexão.....	60
IV. 2. 3.2 – Ensaio de Dureza.....	61
IV. 2. 3.3 – Ensaio de Impacto.....	62
IV. 2. 4 – Ensaio Térmicos.....	63
IV. 2. 4.1 – Ensaio de HDT / Vicat.....	63
IV. 2. 4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	64
IV. 2. 5 – Densidade do Sólido.....	65
IV. 2. 6 – Discussão Parcial - Obtenção do Composto Polimérico Híbrido.....	66

Capítulo V

V – Resultados e Discussões.....	67
V.1 Densidade.....	67
V.2 Tração.....	69
V.3 Flexão.....	74
V.4 Impacto.....	78
V.5 Dureza.....	82
V.6 Testes Térmicos.....	84
V.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	93

Capítulo VI

VI.1 – Conclusões.....	98
VI.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	101

Capítulo VII

VII – Referências Bibliográficas.....	102
--	------------

Resumo

Um dos grandes desafios que enfrentamos neste novo século de avanços tecnológicos é o desenvolvimento de novos materiais que atendam as necessidades pré-requeridas no que diz respeito às propriedades mecânicas e térmicas das peças e seu custo, reunindo assim uma excelente relação de custo benefício.

Este trabalho visou o estudo de um compósito híbrido termoplástico, usando polipropileno como matriz polimérica associado a uma micro fibra de sílica amorfa (MFSA) e uma fibra natural originada da madeira, para se testar a viabilidade de sua utilização na área dos materiais de engenharia.

Foram testadas várias formulações com diferentes proporções de MFSA e de fibra de madeira, bem como compósitos com e sem agentes de acoplamento, funcionalizados com anidrido maleico.

A eficiência desses agentes e as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das diferentes formulações foram avaliadas por meio de testes de resistência à tração, impacto Izod, dureza Shore D, HDT, Vicat e por calorimetria e microscopia eletrônica de varredura dos compósitos obtidos.

Os resultados mostraram que o compósito híbrido de homo polipropileno carregado como micro fibra de sílica amorfa e fibra de madeira, auxiliada com o agente de acoplamento estudado, possui boas propriedades térmicas e mecânicas em relação aos compósitos de polipropileno contendo cargas minerais, utilizados hoje em aplicações automobilísticas.

Os resultados obtidos abrem novas possibilidades de estudo e apontam os compósitos híbridos como opções interessantes em aplicações práticas na área automobilística, com seus respectivos testes no produto final, como montabilidade e desempenho do produto em campo.

Palavras-chave: compósitos termoplásticos híbridos, fibra de madeira, agentes de acoplamento, micro fibra de sílica amorfa (MFSA), polipropileno.

Abstract

One of the great challenges that we face in this new century of technological advances is the development of new materials that meet the pre-required needs regarding to thermal and mechanical properties of parts and their cost thus, leading to an excellent relationship of cost benefit analysis.

This work aimed the study hybrid thermoplastic polypropylene composites, using a polymeric matrix combined with a micro fiber of amorphous silica (MFSA) and a natural fiber originated from wood.

In this study different proportions of filled composites as well as composites with and without a coupling agent with maleic anhydride functionality were tested.

The effectiveness of these agents in the different formulations of the composites obtained was evaluated through mechanical and thermal resistance since the transfer of mechanical efforts of the matrix for the filled depends on the efficiency of the accession interfacial between the two components.

The results showed that the hybrid composites of homo polypropylene filled with amorphous silica micro fiber and wood fiber together with coupling agent with maleic functionality, has good thermal and mechanical properties in relation to polypropylene composites filled with mineral reinforcement used today in automobile applications.

From the above findings, new opportunities can be opened for study in practical applications in a product for automotive application with their tests at the final product, as assembly and performance of the product on the final application.

Keywords: thermoplastic hybrid composites, powder's wood, coupling agents, micro fiber, amorphous silica (MFSA), polypropylene.

Índice de Nomenclatura e Abreviações

- ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno**
ASTM – American Society for Testing
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
C = Carbono
CO₂ = Dióxido de Carbono
D – Diâmetro
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
DIN – Deutsches Institut für Normung
E – Espessura
EUA – Estados Unidos da América
HDT – Temperatura de Deflexão Térmica
ISO – International Organization for Standardization
L – Comprimento
l = Comprimento da Fibra
l_c = Comprimento Crítico da Fibra
LFPP = Polipropileno de Fibra Longa
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
MFSA = Micro Fibra de Sílica Amorfa
PP = Polipropileno
PPma = Polipropileno Maleatado
PE = Polietileno
PELBD = Polietileno Linear de Baixa Densidade
PTFE = PoliTetraFluorEtileno
T_m = Temperatura de Fusão
T_c = Temperatura de Cristalização

Vicat = Temperatura de Amolecimento Vicat

WPC = Wood Plastic Composites

Xc = Grau de Cristalinidade

ΔG_m = Energia Livre de Mistura

ΔH_f = Entalpia de Fusão

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

Índice de Equações

Equação 1 – Material particulado.....	11
Equação 2 – Material fibroso.....	11
Equação 3 – Comprimento crítico da fibra.....	13
Equação 4 – Grau de cristalinidade.....	36

Índice de Figuras

Figura 1- Evolução dos Compósitos de Polipropileno no Setor Automotivo.....	2
Figura 2 - Crescimento no número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira...4	4
Figura 3 - Polimerização do Polipropileno.....	5
Figura 4 - Evolução da Tecnologia do Polipropileno baseada nas novas tecnologias de catalisadores – Cortesia Borealis Group.....	6
Figura 5 – Principais fabricantes e quantidades de polipropileno produzidos no mundo. Dados de 2001 - Cortesia Borealis Group.....	7
Figura 6 – Ilustração da isotaticidade em polipropilenos em conformação Zig-Zag Planar: (a) atático ou aleatório; (b) isotático; (c) sindiotático.....	10
Figura 7 – Representação do arranjo estrutural de fibras de vidro que podem ser utilizadas em matrizes poliméricas. a) Fibras unidirecionais contínuas, b) Fibras descontínuas orientadas de modo aleatório c) Fibras direcionais tecidas ortogonalmente.....	12
Figura 8 - Curvas de distribuição de tensão quando o comprimento da fibra (l) é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra.....	14
Figura 9 – Possíveis configurações assumidas nos compósitos particulados.....	16
Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um compósito elastomérico com partículas de negro de fumo para a indústria de pneus.....	17
Figura 11 – Análise de MEV de um compósito de polipropileno maleatado com fibras de linho entrelaçadas.....	18
Figura 12: Estrutura química da celulose.....	20
Figura 13 - Principais constituintes da madeira.....	21

Figura 14 – Resíduo de madeira servindo como matéria prima base para indústria de compósitos com cargas naturais.....	22
Figura 15 – Resíduo da Fibra do Bagaço da Cana-de-açúcar gerados nas usinas de álcool e utilizada apenas até hoje para geração de energia nas termoelétricas.....	23
Figura 16 - Micrografia da superfície longitudinal da fibra de sisal sem tratamento obtida por MEV. Ampliação de 100 vezes.....	25
Figura 17 - Partes constituintes do coco.....	26
Figura 18 - Matriz de Polipropileno reforçado com fibras curtas de vidro.....	28
Figura 19 - Propriedades de Compósitos de Polipropileno reforçados com fibras longas de vidro, em comparação aos outros materiais de engenharia.....	29
Figura 20 - Micro fibras de sílica amorfa (MFSA) analisadas por microscopia eletrônica de varredura, (Aumento 1500 X).....	31
Figura 21 - Polipropileno grafitizado com anidrido maleíco.....	33
Figura 22 - Variação do módulo de tensão com a concentração da lignina, em um compósito de polipropileno.....	34
Figura 23 - Exemplo de polímero com cadeias ramificadas.....	37
Figura 24 - Esquema de Extrusora Monorosca.....	40
Figura 25 – Extrusora de rosca dupla intercruzada. (A) co-rotativa e (B) contra-rotativa.....	41
Figura 26 – Corte frontal de uma extrusora com roscas planetárias na seção de dosagem.....	41
Figura 27 – Extrusora com dois êmbolos de movimento alternado (feed cylinder). No centro do cilindro há um torpedo (plasticating shaft) que melhora as condições de plastificação e homogeneização de temperatura.....	42
Figura 28 – Rosca universal, comprimento total (relação L/D): 20 a 30 D.....	43
Figura 29 – O filete menor, de barreira, separa o material já fundido (melt) do ainda sólido (solids), aumentando a eficiência da plastificação.....	44

Figura 30 – Rosca com passo variável crescente (A) e rosca com passo variável decrescente (B).....	45
Figura 31 – Conjunto misturador intensivo / resfriador utilizado na preparação de compostos poliméricos.....	46
Figura 32 – Esquema de princípio de funcionamento de um dosador.....	47
Figura 33 – Coletor de admissão de gases produzido em compósito de polipropileno com fibra de vidro longa.....	49
Figura 34 – Painel de Instrumentos produzido em compósito de polipropileno com carga mineral.....	50
Figura 35 – Pára-choque produzido em compósito de polipropileno com carga mineral.....	51
Figura 36 – Pára-peito produzido em compósito de polipropileno com fibras de madeira (wood plastic).....	52
Figura 37 – Cesto interno de máquina de lavar, produzido em compósito de polipropileno com cargas minerais.....	53
Figura 38 – Micro fibras de sílica amorfa analisadas por microscopia eletrônica de varredura.....	57
Figura 39 – Máquina de Ensaio Universal Instron.....	61
Figura 40 – Durômetro de bancada Bareiss.....	61
Figura 41 – Equipamento de resistência ao impacto Ceast.....	63
Figura 42 – Equipamento de teste térmico HDT / Vicat Ceast.....	64
Figura 43 – Equipamento de determinação de DSC.....	64
Figura 44 – Equipamento de determinação de densidade Sartorius.....	65
Figura 45 – Comparativo de densidade dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.....	68
Figura 46 – Comparativo de densidade dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.....	68

Figura 47 – Comparativo de tensão de ruptura dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	70
Figura 48 – Comparativo de tensão de ruptura dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	70
Figura 49 – Comparativo da tensão de escoamento dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	72
Figura 50 – Comparativo da tensão de escoamento dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	72
Figura 51 – Comparativo de módulo de tração dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	73
Figura 52 – Comparativo de módulo de tração dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	74
Figura 53 – Comparativo de módulo de flexão dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	75
Figura 54 – Comparativo de módulo de flexão dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	76
Figura 55 – Comparativo de resistência à flexão dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	77
Figura 56 – Comparativo de resistência à flexão dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	78
Figura 57 – Comparativo de resistência ao impacto izod com entalhe a 23°C dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	80
Figura 58 – Comparativo de resistência ao impacto izod com entalhe a -30°C dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	80
Figura 59 – Comparativo de resistência ao impacto izod com entalhe a 23°C dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	81
Figura 60 – Comparativo de resistência ao impacto izod com entalhe a -30°C dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	82

Figura 61 – Comparativo de Dureza Shore D dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	83
Figura 62 – Comparativo de Dureza Shore D dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	84
Figura 63 – Comparativo de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	85
Figura 64 – Comparativo de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	86
Figura 65 – Comparativo da Temperatura de Amolecimento Vicat dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.....	87
Figura 66 – Comparativo da Temperatura de Amolecimento Vicat dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.....	88
Figura 67 – Termograma do Compósito de PP híbrido (20% fibra natural + 10% MFSA) sem Agente de Acoplagem.....	89
Figura 68 – Termograma da resina de polipropileno homopolímero H-103 Braskem.....	90
Figura 69 – Termograma do compósito de PP com 20% MFSA.....	91
Figura 70 – Termograma do compósito de PP com 10% MFSA.....	91
Figura 71 – Termograma do compósito de PP com 20% de fibra de madeira.....	92
Figura 72 (a) – Compósito de PP com 20% de Fibra natural sem agente de acoplagem – aumento de 4000x.....	94
Figura 72 (b) – Compósito de PP com 20% de Fibra natural com agente de acoplagem – aumento de 4000x.....	94
Figura 73 (a) – Compósito de PP com 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x.....	95
Figura 73 (b) – Compósito de PP com 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.....	95

Figura 74 (a) – Compósito de PP com 20% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x.....96

Figura 74 (b) – Compósito de PP com 20% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.....96

Figura 75 (a) – Compósito de PP Híbrido com 20% Fibra Natural + 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x.....97

Figura 75 (b) – Compósito de PP Híbrido com 20% Fibra Natural + 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.....97

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais características do polipropileno.....	9
Tabela 2 - Valores de propriedades da resina H-503 da Braskem.....	55
Tabela 3 – Características da fibra de madeira HB 120TR do fornecedor J.R.S.....	56
Tabela 4 – Características da micro fibra de sílica amorfa do fornecedor Magnesita.....	57
Tabela 5 – Características do anidrido maleíco de código Orevac CA100, do fornecedor Arkema Chemical.....	58
Tabela 6 – Quadro geral dos compósitos desenvolvidos.....	58
Tabela 7 – Quadro geral com os Valores de DSC e grau de cristalinidade(Xc).....	88

Capítulo I

I.1 – Introdução

Um dos grandes desafios que enfrentamos neste novo século de avanços tecnológicos é o desenvolvimento de novos materiais que atendam as necessidades pré-requeridas no que diz respeito as boas propriedades e baixo custo, reunindo assim uma excelente relação de custo benefício, além de atender ao apelo para um crescimento sustentável.

Diversos fatores, tais como, redução de peso, custo, produtividade e redução de complexidade nos processos de fabricação, têm contribuído para o crescimento dos Compósitos de polipropileno nas aplicações de engenharia, notadamente em automóveis, eletrodomésticos e outras aplicações.

Desde a sua introdução em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, continuando ainda como a resina de maior crescimento comercial. Hoje em dia, o polipropileno é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo (abaixo do polietileno de baixa densidade e do PVC), representando vendas físicas em torno de 17 milhões t/ano com um valor superior a R\$ 33 bilhões/ano. Por outro lado, o polipropileno, hoje, se coloca ao lado do ABS, ou seja, em uma zona de transição entre os plásticos de grande consumo e os plásticos de engenharia.

O sucesso dos Compósitos de Polipropileno é evidente quando consideramos a relação custo x desempenho, penetrando assim em campos tradicionais ocupados por outros plásticos de engenharia, como ABS e Poliamidas, em substituição de peças metálicas por compósitos de Polipropileno carregados com cargas minerais [1].

Os compósitos de Polipropileno estão em franca ascensão de crescimento, como podemos observar na figura 1 que segue. Fatores como: novas aplicações, aumento da espessura e do tamanho das peças, e consolidação dos compósitos em carros populares de grande volume, incentivam ainda mais os estudos com este compósito [2].



Figura 1: Evolução dos Compósitos de Polipropileno no Setor Automotivo [2].

Nos últimos anos, a indústria começou a se interessar por compósitos poliméricos com fibras naturais, devido ao seu potencial na substituição de cargas inorgânicas como o talco e a fibra de vidro, visando ao mesmo tempo diminuir o uso de combustível fóssil e minimizar os problemas ambientais no mundo todo. A preocupação com o ambiente levou os mercados de ações a lançar créditos de carbono como forma de poupar carbono (C) na forma de dióxido de carbono (CO_2), o que contribui consideravelmente para o efeito estufa.

O uso de fibras lignocelulósicas como reforço alternativo em materiais poliméricos tem despertado grande interesse por parte dos pesquisadores, ecologistas e órgãos governamentais, principalmente nos países onde essas fibras são abundantes, como é o caso do Brasil. As fibras naturais são leves quando comparadas com as fibras sintéticas, contribuindo para baixa densidade do material; além disso, possuem baixa abrasividade, o que traz vantagens com relação ao processamento, devido ao menor desgaste do maquinário [3].

A possibilidade de utilização de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas como reforço de compósitos poliméricos, é bastante atraente principalmente por ser biodegradável, atóxica, de fonte renovável e apresentar baixo custo. Porém os compósitos poliméricos com fibras naturais, comparativamente aos com fibras inorgânicas, apresentam propriedades mecânicas inferiores. Deste modo, a idéia de um composto híbrido com cargas orgânicas e inorgânicas se faz tão interessante.

Embora no Brasil o consumo de materiais poliméricos com resíduos de madeira está apenas no começo, em mercados como o americano e europeu já existe uma legislação específica que limita a queima indiscriminada de derivados celulósicos, principalmente papel e madeira. Tal atitude incentivou a busca de alternativas para reaproveitamento desses resíduos. Nesses países, a escassez de madeira também tem provocado o aparecimento de produtos conhecidos como compósitos termoplásticos com madeira ou *wood-plastic composites, WPC*. Esses produtos têm encontrado grande aceitação no mercado em aplicações como perfis para construção civil e como componentes automobilísticos, graças à sua leveza, versatilidade e baixo custo, quando comparados com a madeira *in natura* ou outros compósitos poliméricos, reforçados com cargas minerais.

Ainda nos EUA, o mercado para termoplásticos lignocelulósicos com aplicação em materiais de construção apresentou um crescimento vertiginoso na última década e vem crescendo a uma taxa de 15% ao ano. Esse fato pode ser comprovado pelo aumento na demanda dessas matérias-primas para uso como carga em termoplásticos e pelo aumento no número de patentes depositadas nos EUA, relacionadas ao tema conforme dados apresentados na figura 2, [4].

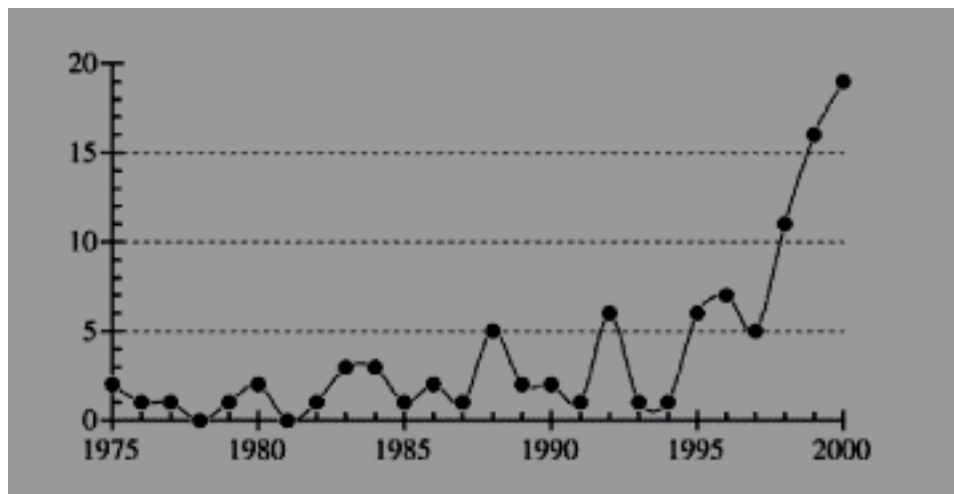


Figura 2: Crescimento no número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira [4].

Através de pesquisas bibliográficas e estudos publicados, pode-se notar que muito pouco se conhece sobre os materiais poliméricos híbridos, principalmente aqueles com cargas minerais e vegetais.

Este trabalho visa contribuir, através da caracterização das propriedades mecânicas e térmicas de um composto híbrido, para esclarecer as vantagens e limitações do material aqui pesquisado para aplicações na indústria automobilística.

Capítulo II

II.1 – Revisão da Literatura

Seguem nas próximas páginas alguns conceitos relevantes ao assunto tratado com objetivo de reforçar e nivelar os conceitos básicos sobre materiais poliméricos, aditivos, processos e ensaios mecânicos relativos à obtenção de compósitos de polipropileno.

II.1.1 - Polipropileno (PP)

O polipropileno semicristalino é um termoplástico produzido através da polimerização do monômero propeno, usando um catalisador estereoespecífico, conforme apresentado na figura 3 [5]. As macromoléculas de polipropileno podem conter milhares de unidades monoméricas e um alto peso molecular. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada, o que resulta num material semicristalino [1].

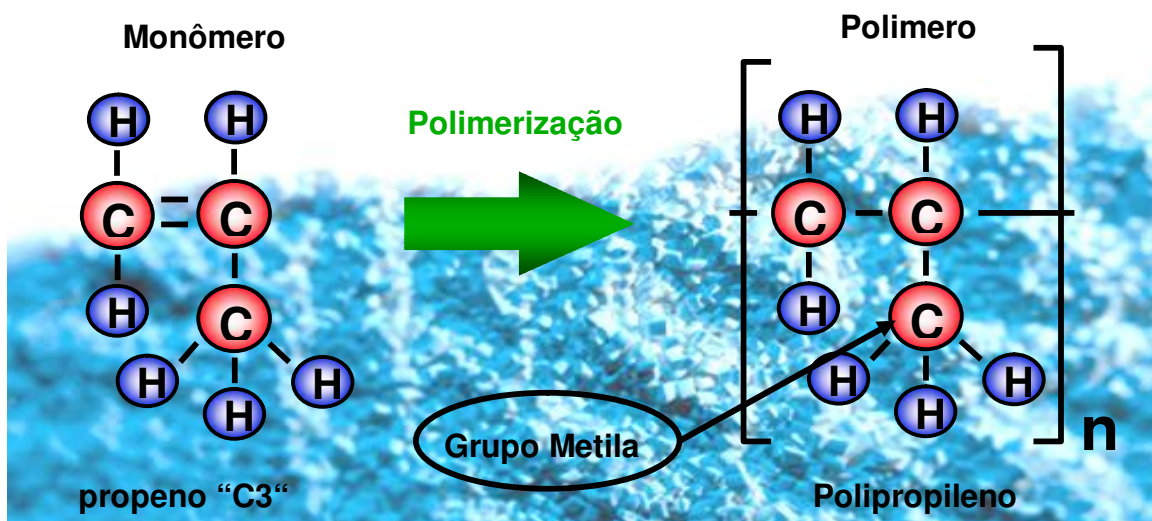


Figura 3: Polimerização do Polipropileno [5].

A tecnologia de produção do polipropileno tem evoluído nos últimos 50 anos, desde os primeiros catalisadores Ziegler-Natta até os modernos metalocênicos, conforme ilustrado na figura 4 [6].

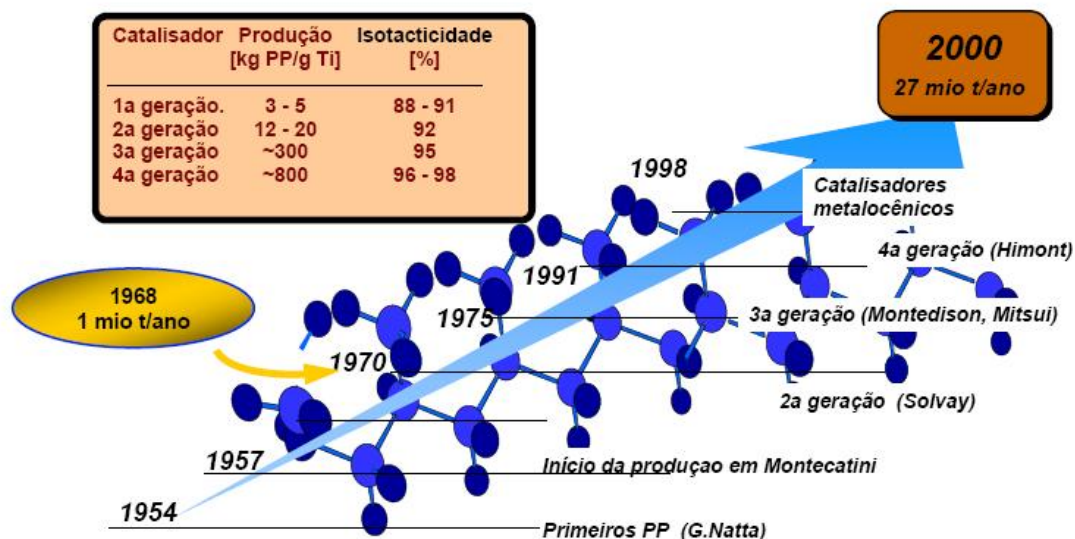


Figura 4 - Evolução da Tecnologia do Polipropileno baseada nas novas tecnologias de catalisadores – Cortesia Borealis Group [2].

Antes do desenvolvimento dos catalisadores estereoespecíficos ou estereorregulares, a síntese do polipropileno restringia-se à produção do polímero com estrutura atática, sem capacidade de cristalização e, portanto com propriedades mecânicas inadequadas e sem interesse comercial.

Nas primeiras gerações, obtinha-se um nível de PP atático em torno de 20%, o que até os anos 80 ainda era queimado como sub-produto de reação.

Hoje em dia, com o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes, como os catalisadores metallocenos, tornou-se possível a obtenção de resinas com distribuição de massa molecular estreita e uniforme, e um melhor controle na incorporação e distribuição de comonômeros no caso de copolímeros.

Em nível comercial, são produzidos polipropilenos isotáticos (homopolímeros), copolímeros de propileno-etileno e misturas poliolefínicas. O controle da estereoquímica do polipropileno, que é descrita em termos da taticidade, influencia significativamente as propriedades finais do produto [6].

Como um termoplástico de *commodity* o PP é produzido e consumido em larga escala em todo o mundo, para as mais diversas finalidades. Os principais fabricantes mundiais de polipropileno são mostrados na Figura 5.

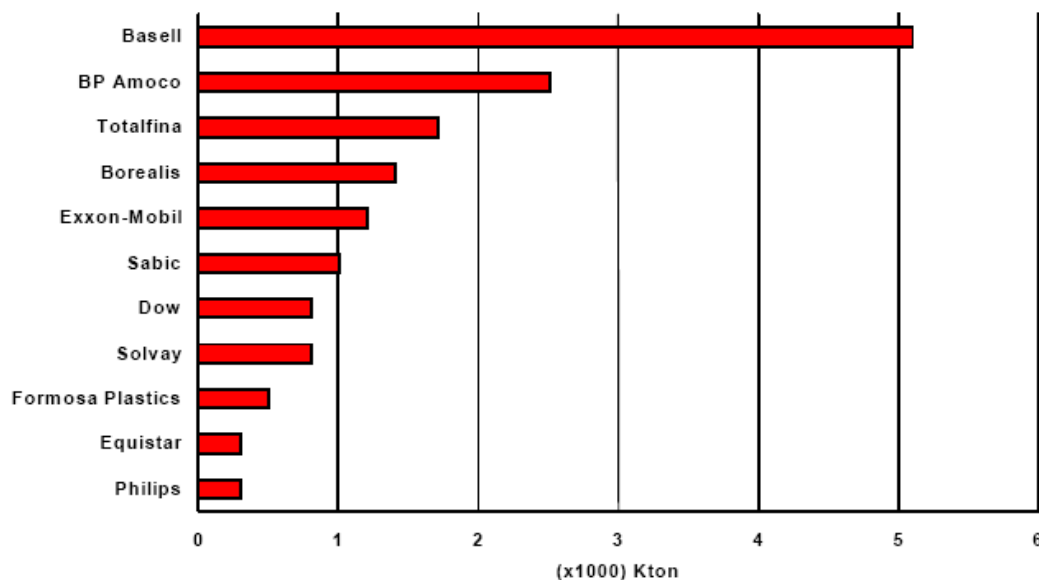


Figura 5 - Principais fabricantes e quantidades de polipropileno produzidos no mundo. Dados de 2001 - Cortesia Borealis Group [2].

No Brasil, os principais fornecedores de resina de polipropileno e as respectivas capacidades instaladas são listadas abaixo:

- I. BRASKEM, capacidade atual (2008) = 950 kton/ano – Unidades de Camaçari, Triunfo e Paulínia.
- II. QUATTOR, capacidade atual (2008) = 685 kton/ano – Unidades de Capuava, Duque de Caxias e Camaçari [5].

II.1.1.1 – Estrutura e Morfologia

Desde a aplicação em escala industrial da tecnologia de catálise de Ziegler-Natta, a estrutura, morfologia e propriedades do polipropileno isotático (PPi) tem sido extensivamente examinadas. As propriedades do PP estão intimamente relacionadas ao histórico de fabricação do material e a estrutura intrínseca do polímero. A estrutura intrínseca do polímero é relacionada a catálise de polimerização e as tecnologias de preparação das formulações.

A larga faixa de aplicações finais do PP atualmente produzido é testemunhada pela variedade de propriedades que se pode alcançar. Isto se deve ao entendimento não somente das bases estruturais do PP mas também ao avanço de várias áreas da física dos polímeros como estrutura cristalina, cinética de cristalização, comportamento das fases do polímero, reologia e dinâmica dos polímeros [6].

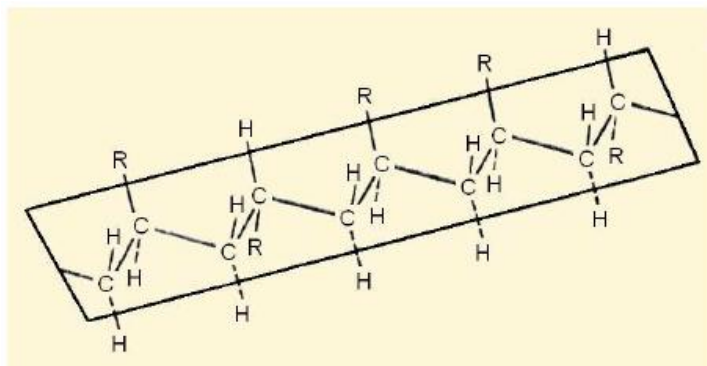
A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", em que a maioria das unidades de propeno está com a "cabeça" unida à "cauda", formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado. Esta estrutura estereorregular isotática favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas que, dependendo das condições de processamento, permitem obter uma cristalinidade entre 40 e 70%.

O polipropileno é obtido a partir do gás propeno e as principais propriedades do monômero e do polímero são resumidas na Tabela 1.

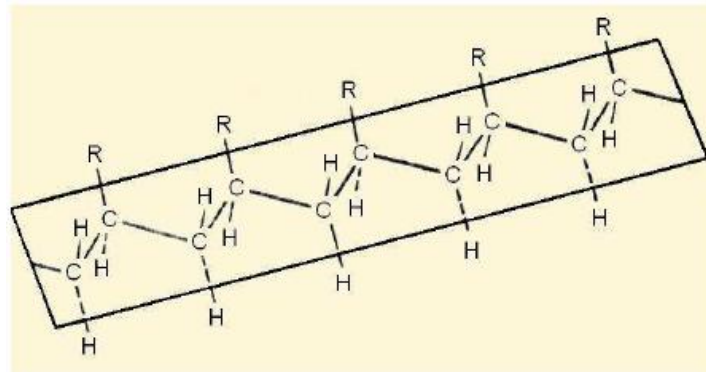
Tabela 1 - Principais características do polipropileno [7].

Monômero	Polímero
Propeno	Polipropileno (homopolímero)
Gás	$T_g \cong 0^\circ\text{C}$ (transição vítrea)
Ponto de Ebulição = -48°C	$T_m = 165^\circ\text{C}$ (fusão cristalina)
Massa molecular = 42 g/mol	$M_w = 200.000$ a 700.000 g/mol

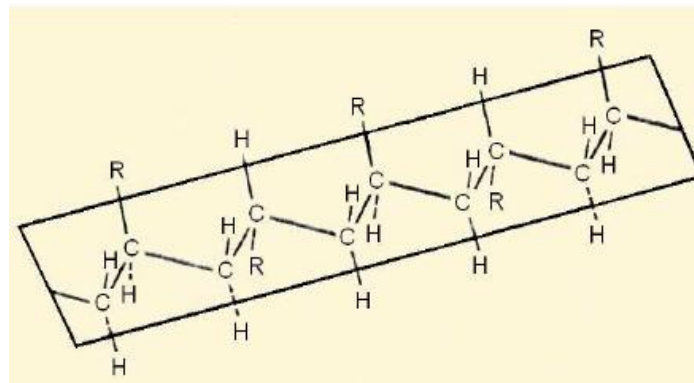
As propriedades do polipropileno dependem fortemente da massa molecular e do seu grau de cristalinidade, o qual está associado a estruturas isotáticas; ou seja, dependem do posicionamento do grupo lateral metila em relação à cadeia principal, conforme ilustrado nas Figuras 6a, 6b e 6c abaixo, para conformação Zig-Zag Planar.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 – Ilustração da isotaticidade em polipropilenos em conformação Zig-Zag Planar: (a) atático ou aleatório; (b) isotático; (c) sindiotático [4].

II.1.2 – Tipos de Compósitos Poliméricos

Os materiais compósitos são formados por duas fases; uma delas é a matriz, que é contínua; a outra fase, descontínua, também é conhecida como dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes; das suas quantidades relativas; da geometria da fase dispersa, e da interface. Nesse contexto, por “geometria da fase dispersa” subentende-se a forma das partículas e seu tamanho, bem como sua distribuição e orientação.

De acordo com as características dimensionais, os materiais de reforço para compósitos termoplásticos podem ser classificados em cargas particuladas, fibras e naturais, que podem ser tanto orgânicas como inorgânicas [8].

A distinção entre carga particulada, natural e fibrosa é dada pela razão de aspecto l/d ou razão entre comprimento l e o diâmetro d da fibra :

$l/d \leq 1$ Material – particulado (Equação 1 [9]).

$l/d \geq 1$ Material – fibroso (Equação 2 [9]).

Existem ainda as fibras longas $L/D \rightarrow \infty$ e fibras curtas $L/D \leq 100$.

A razão de aspecto; ou seja, a relação comprimento/diâmetro da partícula, é talvez o parâmetro mais importante para promover uma característica de reforço.

Quanto maior a razão de aspecto, maior é a probabilidade da carga atuar como uma carga reforçante [9].

II.1.2.1 – Compósitos Fibrosos Sintéticos

Os compósitos fibrosos constituem-se pela inserção de fibras curtas (descontínuas) ou longas (contínuas), em uma matriz polimérica sintética, atuando como material de reforço da mesma.

Diversos fabricantes apresentam opções comerciais de fibras, variando de média a altas resistências, e em geral com baixas densidades. O arranjo de fibras pode ser unidirecional ou em 2 ou mais direções [10].

Exemplo de tipos de arranjo de fibras de vidro cilíndricas dispostas em diferentes maneiras, mantidas em posição por uma matriz sólida, é apresentado na figura 7:

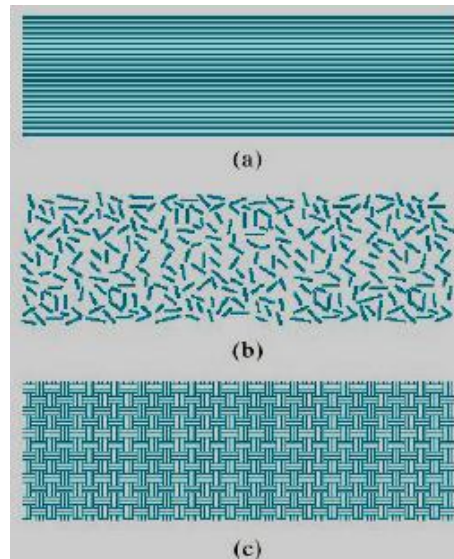


Figura 7 – Representação do arranjo estrutural de fibras de vidro que podem ser utilizadas em matrizes poliméricas. a) Fibras unidirecionais contínuas, b) Fibras descontínuas orientadas de modo aleatório c) Fibras direcionais tecidas ortogonalmente [10].

Para que haja eficiência no reforçamento, as fibras devem estar perfeitamente ancoradas à matriz polimérica de forma que, no compósito sob carregamento, o esforço seja transferido uniformemente para a fibra.

Os polímeros reforçados com fibras contínuas constituem os de melhor desempenho mecânico. As propriedades destes compósitos são altamente anisotrópicas, isto é, apresentam alta rigidez e resistência à tração na direção das fibras, porém com baixo desempenho mecânico sob tração na direção transversal às mesmas, e neste caso a sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz.

Os compósitos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência de reforço do que as fibras contínuas; entretanto, estes materiais oferecem maior facilidade de processamento e menor custo [8].

Como comentado anteriormente, o comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito. Callister define o comprimento crítico da fibra (l_c) como sendo o comprimento mínimo que a mesma deve possuir, por um dado diâmetro, para que esta atue como carga de reforço. O comprimento crítico (l_c), depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), bem como da força da ligação entre a fibra e a matriz (τ_f), conforme a equação 3:

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_f} \quad \text{Equação 3 [8].}$$

Para comprimento da fibra igual a l_c , tem-se o nível de tensão aplicada na peça totalmente transmitida para a fibra, localizando o máximo de carregamento na sua parte central, conforme mostrado na Figura 8a. Com o aumento do comprimento da fibra, isto é, $l > l_c$, a eficiência do reforço aumenta, com máximo carregamento se distribuindo ao longo da fibra (Figura 8b). Já os componentes com fibras abaixo do comprimento crítico ($l < l_c$) apresentam deformações na matriz ao redor das fibras, de modo que não há transferência efetiva da tensão e, conseqüentemente, resulta numa baixa eficiência de reforço por parte da fibra (Figura 8c).

Se o comprimento da fibra for muito menor a l_c , esta se comportará como carga de reforço particulado.

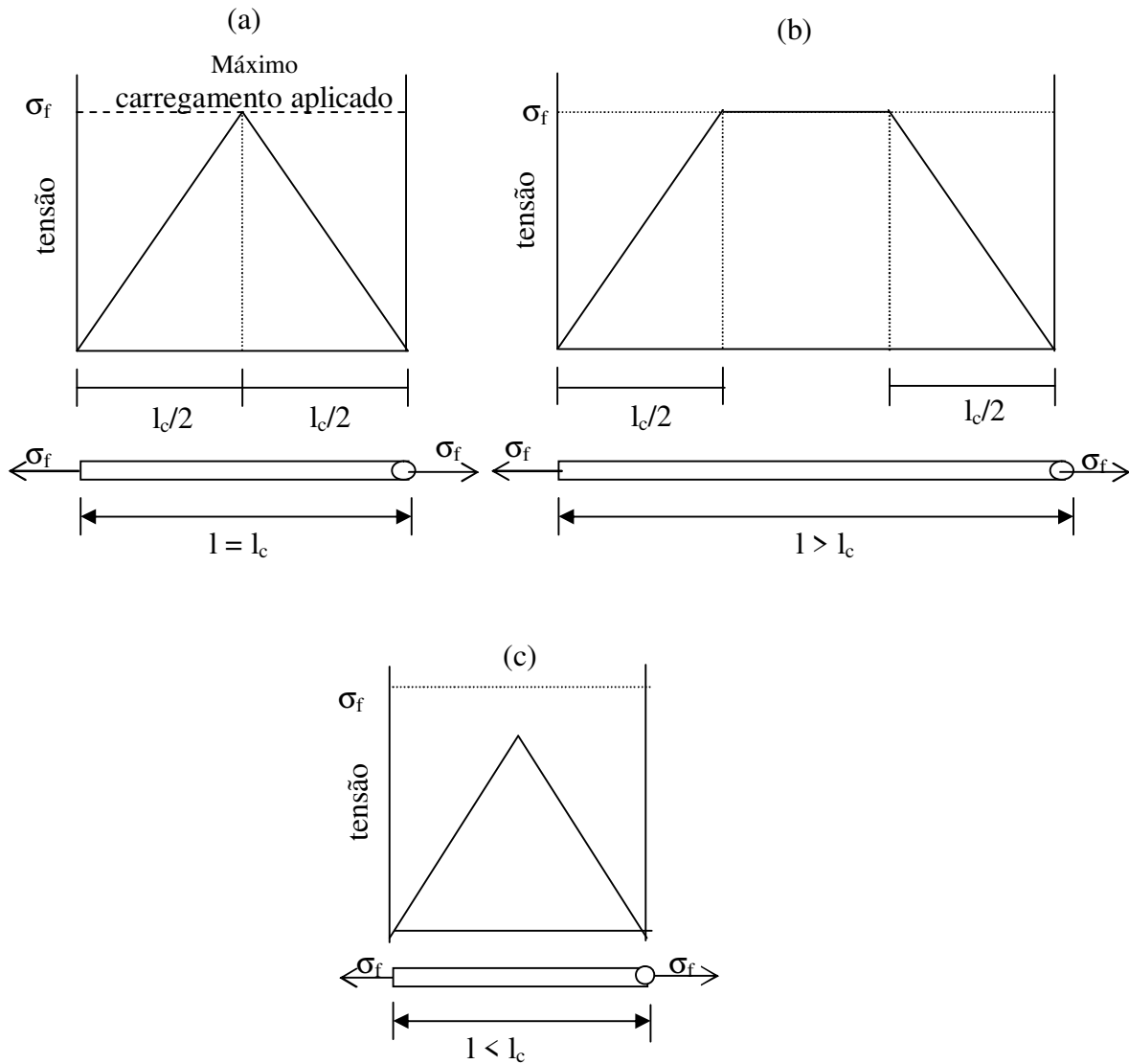


Figura 8. Curvas de distribuição de tensão quando o comprimento da fibra (l) é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra [8].

As fibras contínuas apresentam comprimentos muito maiores do que l_c , (normalmente $l > 15.l_c$), enquanto que as fibras descontínuas apresentam comprimentos menores à l_c . Para várias combinações de matrizes com fibras de carbono ou vidro, o comprimento crítico é da ordem de 1 mm, que varia entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra.

Normalmente para melhorar a adesão carga-matriz são utilizados tratamentos superficiais ou agentes de acoplamento como organo-silanos e titanatos.

Dentre as fibras de maior interesse tecnológico para reforço de termoplásticos estão as fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de grafite, fibras de aramida, fibras sintéticas (poliamidas, polipropileno, rayon, etc).

Os compósitos fibrosos são empregados nas mais diversas aplicações como: aplicações automobilísticas, eletroeletrônicos, eletrodomésticos, aeroespaciais e na construção civil [9].

II.1.2.2 – Compósitos Particulados Sintéticos

Compósitos particulados consistem em partículas de vários tamanhos e formas dispersas aleatoriamente dentro de uma matriz. As partículas podem ser de várias formas, variando de irregulares a esféricas, em formatos de agulhas ou chapadas. Podem apresentar também diversos tamanhos, desde milímetros até escalas nanométricas; bem como concentrações, distribuições e orientações diferentes resultando em propriedades finais particulares de cada configuração [11].

Na figura 9 são ilustradas as diferentes configurações que os compósitos particulados podem apresentar.

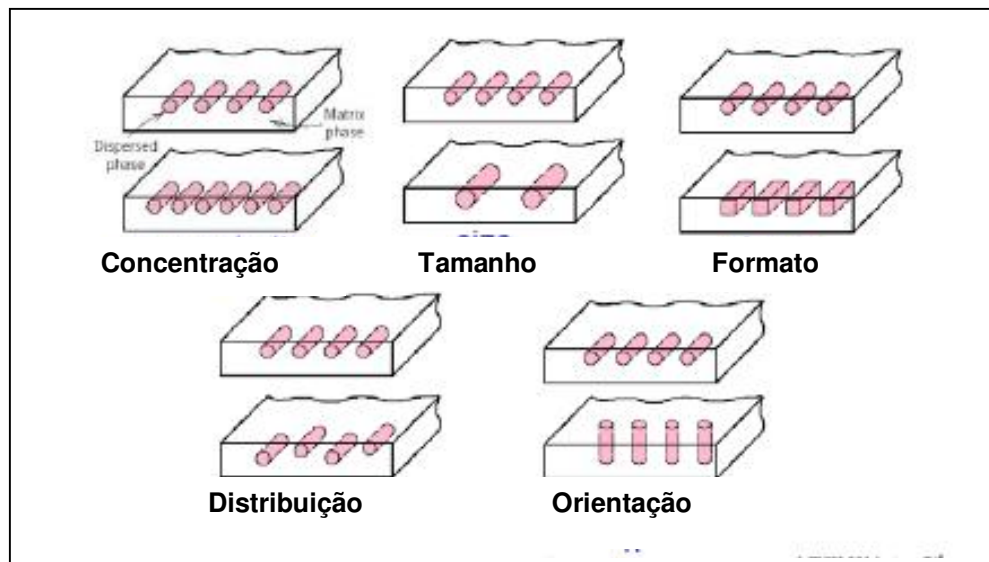


Figura 9 – Possíveis configurações assumidas nos compósitos particulados [6].

De forma geral, as partículas são utilizadas para aumentar a rigidez e a dureza, suportando também a alta tensão, a compressão e o cisalhamento; isto se deve à excelente interação entre a matriz polimérica e a carga utilizada, acompanhada quase sempre por um agente compatibilizante. Do ponto de vista comercial, a redução dos custos do compósito final é sempre desejada quando se incorpora uma carga (partícula) que geralmente tem seu custo menor do que a matriz polimérica [12].

Um exemplo de um compósito particulado está ilustrado na figura 10, onde observa-se um compósito elastomérico com partículas de negro de fumo, utilizado na indústria de pneus.



Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um composto elastomérico com partículas de negro de fumo para a indústria de pneus [12].

II.1.2.3 – Compósitos de Fibras Naturais

As vantagens do uso de compósitos reforçados com fibras naturais estão relacionadas às propriedades e características das fibras vegetais, destacando-se o baixo custo, a baixa densidade e a boa flexibilidade no processamento, além de serem facilmente modificadas pela presença de agentes químicos. As fibras vegetais ainda são fontes de recursos renováveis, biodegradáveis e não são abrasivos, os que tem aumentado o interesse na sua utilização. Apesar disso, elas apresentam algumas desvantagens, tais como: não apresentam boa estabilidade dimensional, devido à absorção de umidade pelos grupos hidrofílicos em sua estrutura; não exibem termoplasticidade; têm baixa temperatura de processamento, e são incompatíveis com os termoplásticos mais comuns.

As fibras naturais (orgânicas) normalmente devem ser adicionadas em materiais cujo processamento seja inferior à 220°C, pois acima dessa temperatura, observa-se a degradação das mesmas.

Há vários tipos de fibras celulósicas, como por exemplo: pó de madeira, coco, piaçava, folhas de bananeira, cana de açúcar, cânhamo, abacaxi e palmeira, dentre outras [10].

No exemplo da figura 11 abaixo, tem-se um compósito de polipropileno maleatado (PPma) com fibra de linho atuando como reforço.

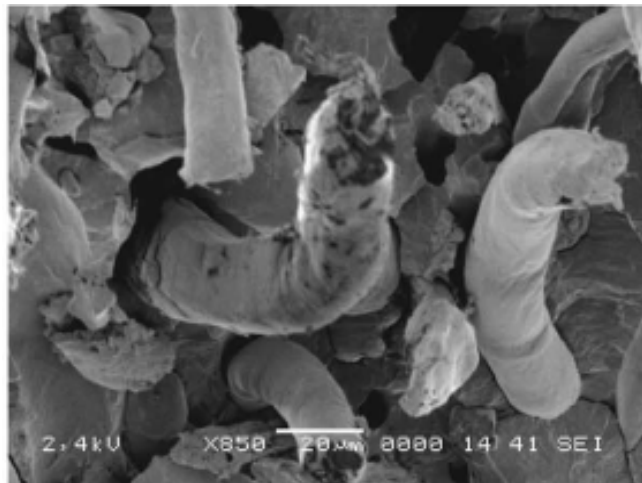


Figura 11 – Análise de MEV de um compósito de polipropileno maleatado com fibras de linho entrelaçadas [10].

II.1.3 – Tipos de Fibras Naturais

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e usadas “*in natura*” ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origens minerais, vegetais ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais têm conseguido ampliar, de forma significativa, suas aplicações nos mais diversos setores da indústria [13,14].

As fibras vegetais podem ser agrupadas em [15]:

- Fibras de caules – juta, banana, linho, cânhamo, kenaf, rami, malva
- Fibras de folhas – abacaxi, sisal, henequem, caroá
- Fibra de fruto ou semente – algodão, mamona, coco

As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas por terem constituição básica de celulose, hemicelulose e lignina.

Estes constituintes são polímeros naturais, de forma que a fibra pode ser considerada como um polímero celulósico termofixo disperso numa matriz termoplástica constituída pela lignina e hemicelulose [16].

As fibras promovem a resistência e a dureza, além de agirem como reforço em um material compósito. Quando se trata de fibras naturais, pode-se citar uma série de vantagens destas quando comparadas com as fibras sintéticas [17]:

- são materiais renováveis,
- os preços das fibras naturais são, em geral, inferiores aos das fibras,
- sintéticas,
- são leves, contribuindo para baixa densidade do compósito,
- possui baixa abrasividade, o que traz vantagens com relação ao processamento devido ao menor desgaste do maquinário.

As fibras naturais são compostas basicamente por celulose, hemicelulose, pectina e lignina. Essa composição química varia de acordo com condições climáticas e idade das fibras [10].

A celulose é o componente essencial de todas as plantas e o polímero natural existente em maior abundância, possui fortes ligações de hidrogênio, sendo altamente hidrofílica [16]. Sua estrutura química é apresentada na Figura 12.

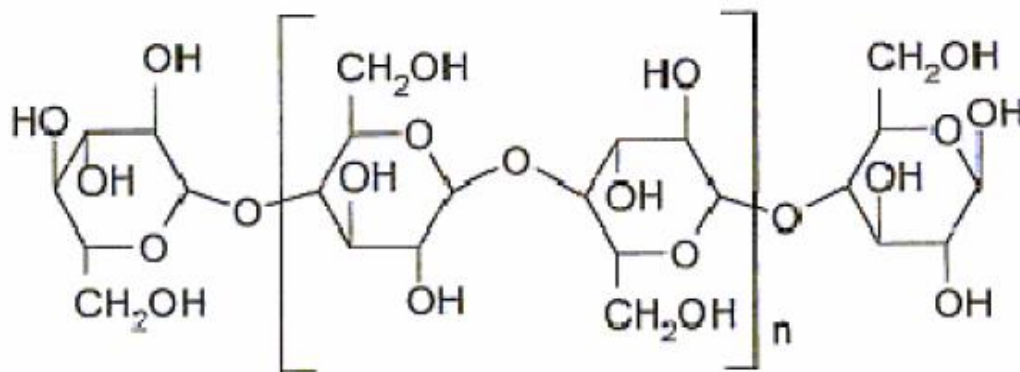


Figura 12: Estrutura química da celulose [18].

As diferentes características químicas e físicas das fibras naturais resultam em ampla gama de propriedades e, conseqüentemente, aplicações distintas. A potencialidade produtiva das fibras orgânicas, no Brasil, é muito grande, existindo por volta de vinte tipos úteis à construção civil [19].

II.1.3.1 – Fibras de Madeira

As fibras de madeira são constituídas predominantemente de uma estrutura lignocelulósica, com algumas substâncias infiltradas (extrativos) nesta estrutura. As madeiras podem ser classificadas em duas categorias: *softwoods* ou madeiras moles, provenientes de árvores coníferas; e *hardwoods* ou madeiras duras, provenientes de arvores folhosas. Não diferem apenas na estrutura, mas também na composição química. Livre de extrativos, as “*softwoods*” contêm em torno de 70 a 75% de holocelulose (celulose mais hemicelulose) e 25 a 30% de lignina. As *hardwoods* contêm em torno de 75 a 82% de holocelulose e 18 a 25% de lignina. A quantidade de extrativos em ambas as classes de madeira pode variar de menos de 1% a mais de 10% [9].

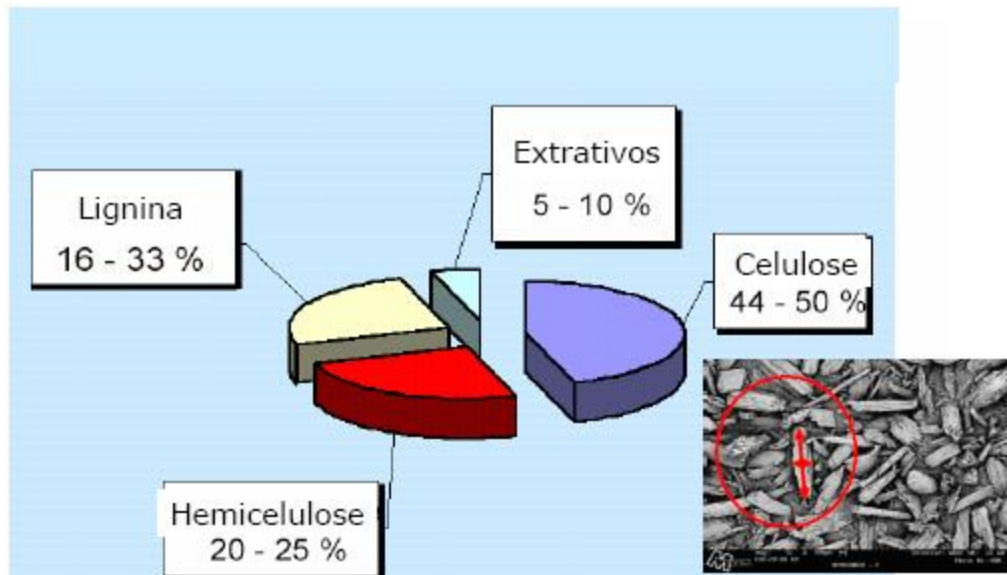


Figura 13 - Principais constituintes da madeira [9].

O tipo de farinha de resíduo de madeira mais utilizada atualmente como carga em termoplásticos no Brasil, é um resíduo beneficiado de *Pinus Elliotii* que apresenta uma densidade aparente de 0,374 kg/m³; composição química de 50,1% de celulose; 30,3% de lignina; 9,7% de hemicelulose, e 10% de outras substâncias [17].



Figura 14 – Resíduo de madeira servindo como matéria prima base para indústria de compósitos com cargas naturais [4].

A utilização da fibra de madeira, como carga em termoplásticos, já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com fibras de madeira, conhecidos no mercado como *woodstock*[®] [13].

No Brasil ainda se encontra uma certa relutância, por parte da indústria de compósitos termoplásticos, em empregar essa tecnologia; na maioria dos casos, essa relutância é decorrente da falta de informações técnicas sobre os materiais e os processos; da falta de certificação local de fornecedores de matéria-prima; da ausência de equipamentos específicos e desenvolvimento de novos mercados para esses produtos [10].

II.1.3.2 – Fibras de Bagaço de Cana de Açúcar

O resíduo da fibra do bagaço da Cana-de-açúcar é composto por 65% de celulose; como tais resíduos são encontradas em uma grande quantidade no Brasil, existe um grande interesse em encontrar novas aplicações para eles [17].

A utilização da fibra do bagaço de cana-de-açúcar para fabricação de compósitos é fundamentada nesse pensamento, pois é um material que pode vir a substituir fibras artificiais e sintéticas, e não ser apenas reaproveitado na queima em caldeiras para geração de energia. Além disso, apresenta muitas vantagens como um dos componentes em compósitos, pois apresenta baixa densidade, alta deformabilidade, baixa abrasividade aos moldes, viscoelasticidade e ampla distribuição.

Um dos maiores problemas na utilização do bagaço de cana-de-açúcar, como reforço em compósitos, é a baixa adesão entre fibras e matriz, que faz com que o efeito positivo na melhoria nas propriedades mecânicas do compósito não seja tão efetivo. Neste sentido, tratamentos que aumentem a adesão entre fibras e matriz tornam-se extremamente importantes, tanto no estudo quanto na utilização destes materiais [20].



Figura 15 – Resíduo da Fibra do Bagaço da Cana-de-açúcar gerados nas usinas de álcool e utilizada apenas até hoje para geração de energia nas termoeletricas [10].

II.1.3.3 – Fibras de Sisal

A fibra de sisal é extraída das folhas do Agave Sisalana, Agave Veracruz ou Agave Cantala. É uma fibra leve, atóxica, que apresenta alto módulo e resistência específica; além disso, custa aproximadamente dez vezes menos que a fibra de vidro. Esta fibra tem uma composição química básica de 47-62% de celulose, 7-9% de lignina, 21-24% de pentose e 0,6-1% de cinzas [21].

Entre outras vantagens da fibra de sisal, pode-se apontar a facilidade de modificação superficial (típica das fibras vegetais), sua abundância no nordeste do Brasil e a facilidade de cultivo em terrenos semi-áridos. A microestrutura helicoidal oca desta fibra é responsável por um mecanismo de falha, diferenciado de outras fibras vegetais, sendo que, os compósitos reforçados por ela apresentam trabalho de fratura similar ao de compósitos de polietileno, de altíssimo peso molecular, reforçados por fibras de vidro. Embora as fibras de sisal sejam menos danificadas que fibras de carbono ou de vidro durante o processo de mistura elas apresentam estabilidade térmica limitada, já que fibras vegetais são suscetíveis ao desenvolvimento de reações de degradação quando expostas a altas temperaturas [22].

A Figura 16 apresenta uma micrografia de uma fibra de sisal sem tratamento. Nota-se que na fibra sem tratamento, a superfície está recoberta pelas células de parênquima e pelos resíduos provenientes do processo de beneficiamento da fibra [22].

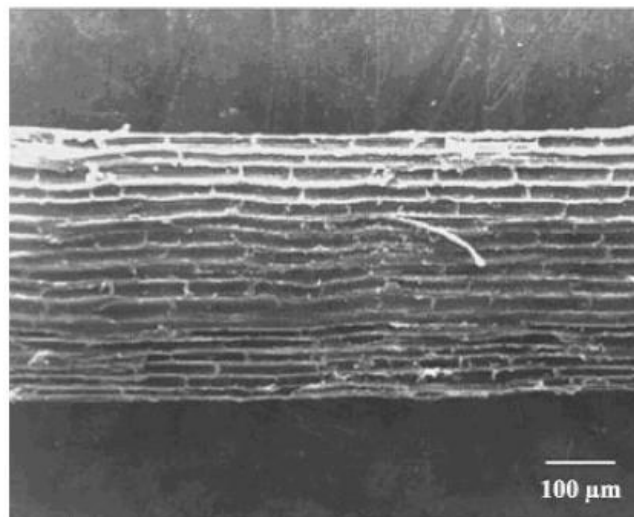


Figura 16: Micrografia da superfície longitudinal da fibra de sisal sem tratamento obtida por MEV. Ampliação de 100 vezes [22].

II.1.3.4 – Fibras de Coco

A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica obtida do mesocarpo fibroso do coco (Figura 17), fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*) cultivado extensivamente nos trópicos. No Brasil o consumo da água do coco verde é cada vez maior, principalmente no verão, ao longo de todo o litoral. Esse consumo crescente traz como consequência imediata, a produção crescente de resíduo sólido, oriundo das cascas fibrosas. O estado do Rio de Janeiro, no verão, produz cerca de 12000 t/mês de rejeito de coco, o que torna presente a necessidade de iniciativas que levam em conta a sua utilização. O uso dessas fibras pode levar à produção de materiais de baixo custo, além de contribuir para a diminuição do lixo sólido [18].

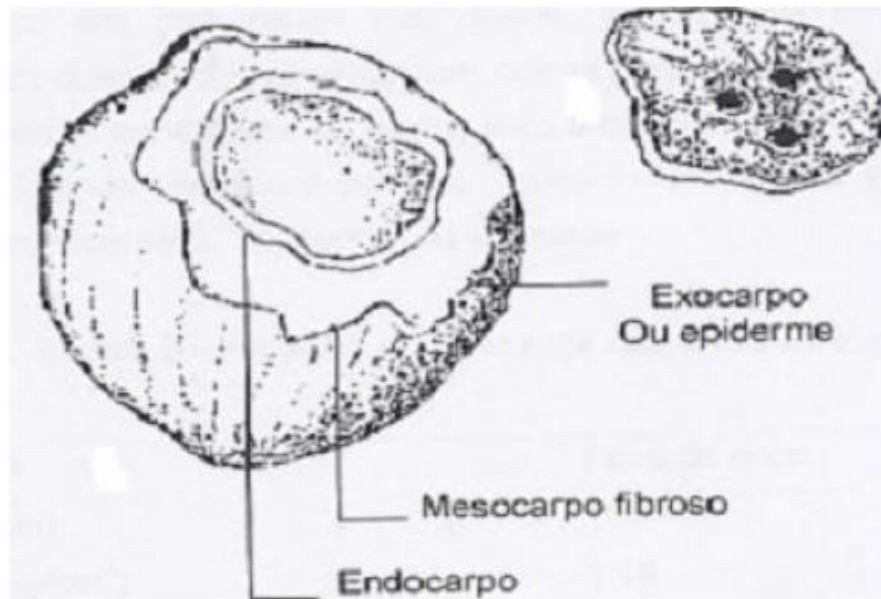


Figura 17: Partes constituintes do coco [9].

A fibra do coco maduro já vem sendo utilizada na agricultura e na indústria. A Mercedes-Benz do Brasil utiliza há alguns anos fibras naturais como juta, algodão e coco no interior dos automóveis [23,24].

II.1.4 – Tipos de Fibras de Vidro

A fibra de vidro é formada pelo estiramento do vidro fundido em altas temperaturas, tornando possível se obter fibras com rigidez, resistência à tração e resistência à temperaturas muito altas. Este tipo de fibra é muito utilizado na maioria dos termoplásticos, com teores variando geralmente entre 5 e 50%.

As fibras de vidro são usadas para reforçar peças plásticas, melhorando suas propriedades mecânicas, podendo promover as seguintes alterações no produto final [25]:

- a) Diminuição da higroscopia;
- b) Aumento da estabilidade dimensional;
- c) Aumento da resistência térmica;
- d) Aumento da rigidez;
- e) Aumento da resistência ao desgaste;
- f) Aumento da resistência ao impacto;
- g) Aumento da resistência á tração;

São características importantes quanto ao desempenho, o diâmetro e o comprimento da fibra; esse último pode ser curto (2 a 4mm) ou longo (até 8mm). As fibras longas conferem propriedades mecânicas mais elevadas ao composto, porém requerem maior cuidado no processamento devido ao cisalhamento [8].

A resistência do compósito depende, primeiramente, da quantidade, da disposição e do tipo de fibra de vidro na resina; tipicamente, quanto maior a quantidade de fibra de vidro, maior será a resistência.

As fibras de vidro constituem um sistema de comprovado desempenho comprovado nas exigentes aplicações automotivas, eletroeletrônicas, eletrodomésticas, entre outras [26].

II.1.4.1 – Fibras Curtas de Vidro

As fibras de vidro usadas para reforço são obtidas pela fusão de óxidos metálicos, os quais são analisados, moídos, dosados, misturados e levados aos fornos de fusão para posterior transformação em fibra. A natureza e a proporção dos óxidos metálicos define o tipo de vidro, dando origem a uma variedade de fibras com diferentes composições químicas.

Dependendo da presença e da concentração dos componentes da fibra de vidro, pode-se fabricar fibras com maior ou menor resistência mecânica [25].

As fibras de vidro são de longe os agentes de reforço mais largamente usado nos polímeros termoplástico de desempenho estrutural, como no caso do PP com alguns tipos de fibras de vidro comerciais. Estas fibras são geralmente obtidas por um ou mais tratamentos, com silanos, lubrificantes e, em alguns casos, com agentes antioxidantes e antiestáticos. Tipicamente a acoplagem química do reforço de fibra de vidro em polipropilenos exibe um aumento de tensão de tração, rigidez e temperatura de deflexão ao calor [6].

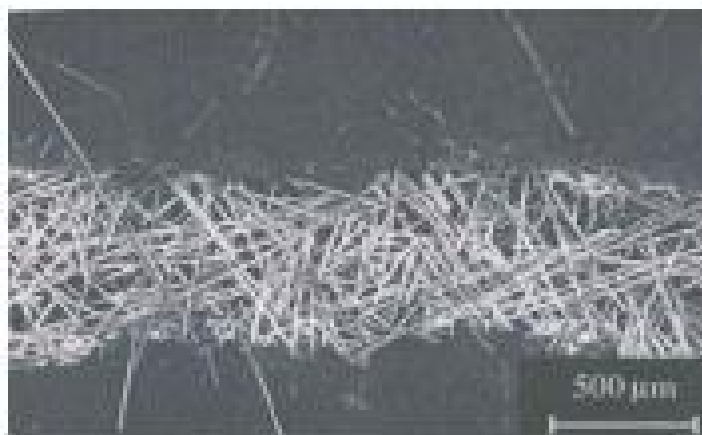


Figura 18: Matriz de Polipropileno reforçado com fibras curtas de vidro [6].

II.1.4.2 – Fibras Longas de Vidro

A crescente utilização de termoplásticos reforçados em diversas aplicações industriais levou a uma procura de propriedades mecânicas superiores em peças moldadas por injeção. Para superar esta limitação, compósitos de polipropileno com fibras longas (LFPP) foram desenvolvidos de forma a responder a estas novas exigências do mercado, através de uma maior comprimento das fibras, levando assim teoricamente a maiores propriedades mecânicas [27].

No Brasil a tecnologia com fibras longas é relativamente nova para aplicações em peças técnicas, principalmente no segmento automobilístico.

Na figura 19 podemos observar, em comparação a outros materiais de engenharia reforçados com fibra de vidro, o bom desempenho do polipropileno com fibra de vidro longa. Devido a uma densidade menor, o peso do produto final diminui, além da boa estabilidade mecânica do material melhorar e o mesmo apresentar excelente desempenho na absorção de energia devido as fibras longas de vidro na matriz do polipropileno [2].

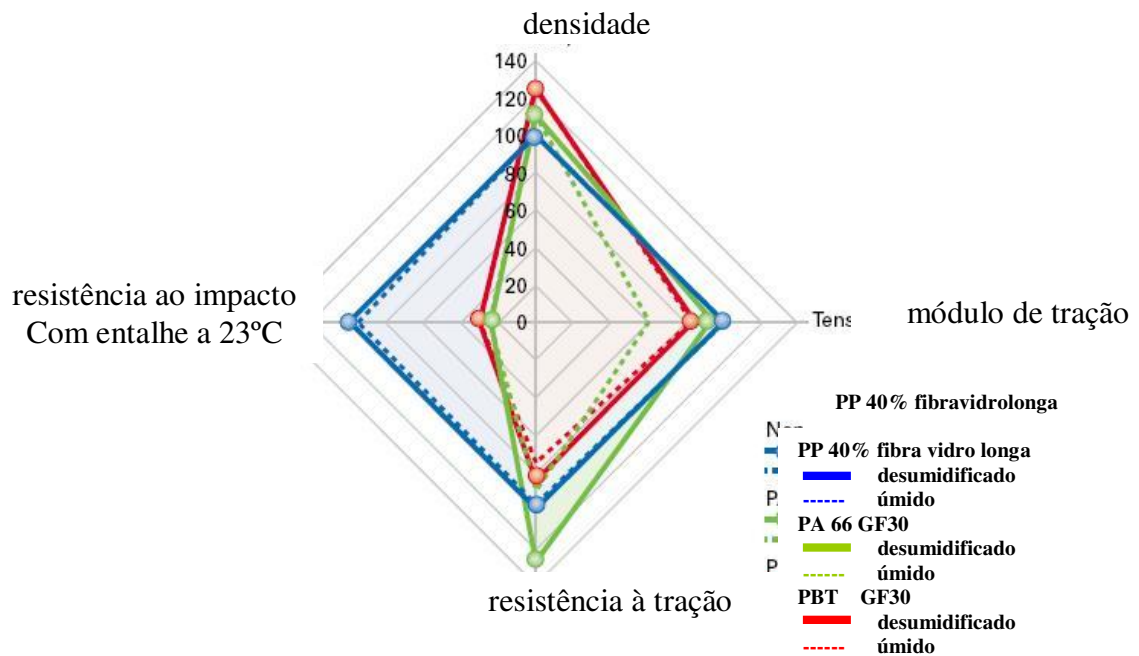


Figura 19: Propriedades de Compósitos de Polipropileno reforçados com fibras longas de vidro, em comparação aos outros materiais de engenharia [2].

II.1.4.3 – Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA)

As microfibras de sílica amorfa (MFSA) utilizadas neste trabalho são corpos minerais oriundos de depósitos geológicos existentes em abundância no Brasil, as quais são denominadas de espongilitos ou espículos de sílica. As MFSA são o resultado de precipitações biogênicas realizadas por esponjas de água doce que utilizam os espículos como uma forma de suporte em sua estrutura. Estas esponjas são os animais mais primitivos dentre os pluricelulares conhecidos. No Brasil os índios já utilizavam misturas de argila e espículos na produção de cerâmica vermelha. Mais vulgarmente, sedimentos ricos em espículos são conhecidos no Brasil como "pó de mico" sendo utilizados com frequência na produção de tijolos como elemento de reforço. A avaliação geológica dos depósitos estima uma reserva de 5 milhões de toneladas em todo o país o que incentiva o desenvolvimento de aplicações para este material [28].

As MFSA, após beneficiamento, apresentam dimensões médias de 10 μm de diâmetro e 200 a 600 μm de comprimento. Apresentam densidades de 1,7 g cm^{-3} e cor variando de branco a bege claro [29].

A micrografia da Figura 20 mostra que as MFSA possuem a forma de espículos (espinhos) com as extremidades afinadas na forma de agulhas. São tubulares, pois todas apresentaram um furo central com diâmetro variando entre 0 e 1 μm , não estando relacionados com o seu diâmetro externo. Sua superfície é lisa quando observada em MEV até ampliações de 10000 X. Possuem boa dispersão, não tendendo a aglomerar-se em flocos, provavelmente devido ao seu baixo diâmetro e alto comprimento.

Pode-se notar que não há impurezas nas MFSA observadas em microscopia eletrônica. Isto demonstra que as fibras foram beneficiadas eficientemente, propiciando a sua utilização nos ensaios deste trabalho.

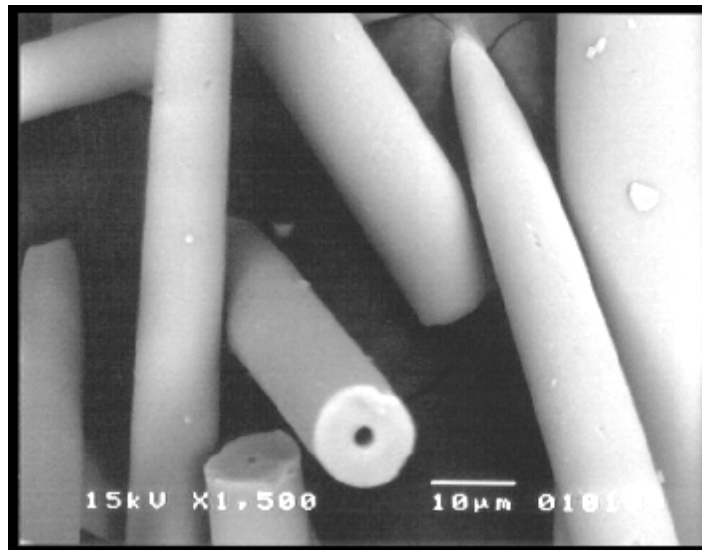


Figura 20: Micro fibras de sílica amorfa (MFSA) analisadas por microscopia eletrônica de varredura, (Aumento 1500 X) [30].

II.1.5 – Tipos de Compatibilidades

Uma forte adesão interfacial é requerida pela matriz polimérica em relação à carga, para que haja uma boa transferência da tensão aplicada de uma fase para outra. E essa interação interfacial depende das estruturas físicas e químicas, polaridade dos polímeros etc. O principal obstáculo, relacionado com o uso de fibras naturais como reforço em matrizes termoplásticas, para se obter um material compósito com boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, é a fraca interação entre a fibra e a matriz termoplástica devido à baixa compatibilidade. Como mostrou Dias (2004), uma fraca interação dificultou a dispersão de fibras celulósicas hidrofílicas em uma matriz hidrofóbica [31].

Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica, que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz [32].

Abaixo, seguem os tipos mais comuns de agentes compatibilizantes utilizados para compósitos termoplásticos junto a cargas minerais, celulósicas e híbridas.

II.1.5.1 – Anidrido Maleíco

Resultados muito interessantes de acoplamento polímero / carga são conseguidos por meio da modificação superficial da matriz polimérica através de graftizações desta com materiais contendo grupos polares reativos, como o anidrido maleico.

O compatibilizante ou modificadores de superfície, em contato com a superfície da matriz, devem interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou interações secundárias, do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no modificador de superfície possibilitando assim a reação com as hidroxilas da celulose.

O anidrido maleico possui cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permitam a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoramento mecânico [33, 34, 35].

A formação de ligações covalentes através de reações de esterificação, e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico do PP grafitizado e as hidroxilas da celulose, podem ser ilustradas na Figura 21 para a o PP.

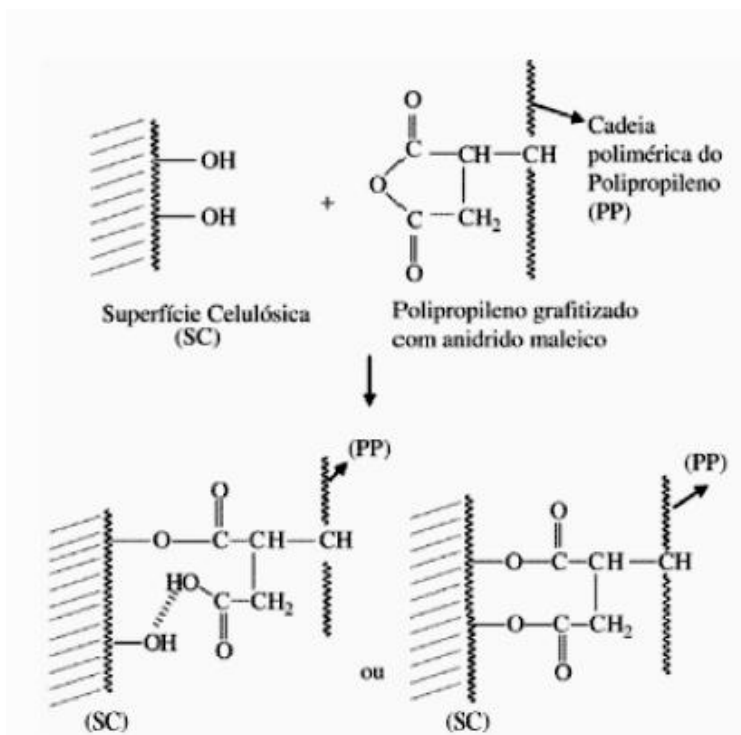


Figura 21: Polipropileno grafitzado com anidrido maleico [10].

II.1.5.2 – Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares [26].

Em estudos realizados há aproximadamente 150 anos, foi possível verificar o interesse científico e econômico sobre a lignina, concluindo-se que a lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais.

A lignina tem sido empregada como agente de acoplagem em diversos compósitos, incluindo-se os produzidos com PHB (Camargo, F.A., 2003) e PP [36].

As pesquisas demonstram que compostos com lignina como agente de acoplagem possui altas propriedades mecânicas comparadas aos compósitos tradicionais, conforme é mostrado na figura 22 [36].

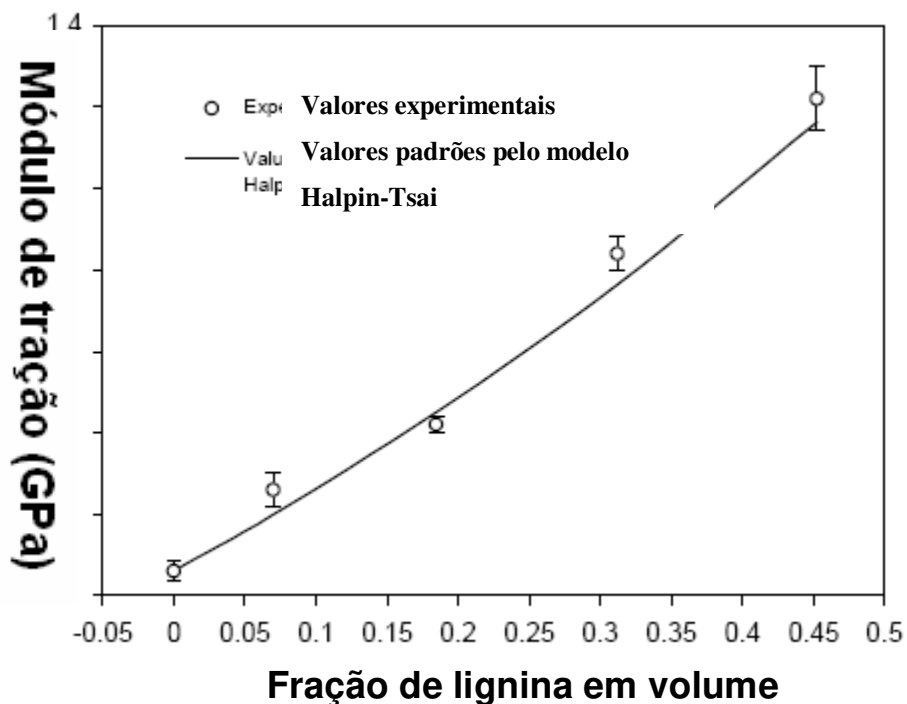


Figura 22: Variação do módulo de tensão com a concentração da lignina, em um compósito de polipropileno [36].

II.1.5.3 – Agente Silanos

Um dos principais e mais eficaz agente de acoplamento normalmente utilizados são os silanos. Tais compostos apresentam parte orgânica, a qual interage com a matriz polimérica unindo-se fortemente a ela; e parte inorgânica, que se liga às cargas proporcionando um perfeito acoplamento polímero / carga.

Excelentes resultados do uso de silanos como agentes de acoplamento são principalmente conseguidos quando cargas, com características superficiais reativas, são usadas; tais como as sílicas, as fibras de vidro, a mica em pó, etc. Também, bons resultados, porém inferiores, são mostrados quando os silanos são empregados em compostos contendo cargas de menor atividade superficial, tais como o carbonato de cálcio, o talco, o caulim, a alumina hidratada, o negro de fumo, etc [37].

Pode-se concluir com o amparo da literatura, que os compósitos tratados apenas com agente silano apresentam melhor desempenho mecânico (resistência à flexão e à tração) que aqueles compósitos com fibras não tratadas. Os melhores desempenhos mecânicos dos compósitos tratados estão associados ao aumento da adesão fibra-matriz [6].

II.1.7 – Propriedades que interferem na estabilidade térmica de poliolefinas fundidas

Vários fatores podem interferir na estabilidade térmica de polímeros, incluindo-se as poliolefinas. Dentre esses fatores, pode-se citar o grau de cristalinidade, o grau de reticulação entre as cadeias, o grau de ramificação e a massa molar. Vejamos a seguir alguns deles.

II.1.7.1 – Grau de Cristalinidade

Os materiais poliméricos semicristalinos, como as poliolefinas, apresentam diferentes formas de organização molecular, com diferentes graus de cristalinidade. Nucleação é um processo em que o polímero orienta suas cadeias em sua própria conformação e se alinha em um perfeito arranjo tridimensional. Durante o crescimento dos cristais, as cadeias poliméricas se orientam em um arranjo tridimensional onde os núcleos formam um conjunto de cristais esféricos chamados esferulitos.

A nucleação nos materiais poliméricos pode ser homogênea ou heterogênea. Uma cristalização homogênea ocorre a partir de super resfriamentos, já a heterogênea pode ocorrer na presença de agentes nucleantes ou cargas [36].

Polímeros com alto grau de cristalinidade tem pontos de ebulição relativamente altos; pois, quanto maior a cristalinidade do material, maior o fornecimento de energia necessário para a sua fusão e, conseqüentemente, para a sua degradação. A fase amorfa, por sua vez, necessita de um fornecimento de energia menor para a decomposição.

Desta maneira, uma cristalinidade maior implica uma estabilidade térmica maior. Isso está diretamente relacionado com fatores como: a regularidade estrutural, a rigidez, a natureza química e a orientação da cadeia.

A relação entre a região amorfa e cristalina de um polímero pode ser expressa em termos do grau de cristalinidade (X_c). A variação desta relação afeta diretamente as propriedades finais do material. Para se estimar o grau de cristalinidade, pode-se utilizar técnicas relacionadas à calorimetria. Ao se determinar a energia envolvida na fusão de um polímero, por calorimetria exploratória diferencial (DSC), e com a integração da área relativa ao pico de fusão, obtem-se a entalpia de fusão (ΔH_f) do material.

O quociente entre a entalpia da amostra medida e a entalpia da amostra padrão que se considera 100% cristalina, fornece uma estimativa do grau de cristalinidade conforme a equação 2 [36].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^0} \quad \text{Equação 4 [36].}$$

II.1.7.3 – Ramificação

Polímeros ramificados são formados quando há cadeias laterais anexadas a uma cadeia principal. Um exemplo simples de um polímero ramificado é mostrado na figura 23.

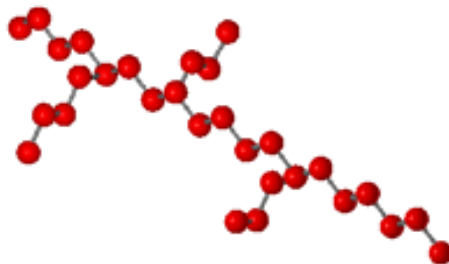


Figura 23: Exemplo de polímero com cadeias ramificadas [8].

O aumento da ramificação em poliolefinas provoca o aumento da taxa de degradação térmica. Isto pode ser atribuído a fatores estéricos que tendem a enfraquecer as forças intra e intermoleculares. Além disso, a ramificação interfere no empacotamento durante a cristalização [12].

II.1.7.4 – Massa Molar

Um polímero, mesmo na ausência de qualquer aditivo, é uma mistura de macromoléculas de diferentes massas molares. Portanto, num sentido restrito, não faz sentido falar em massa molar de um polímero e sim numa distribuição de massa molar das macromoléculas que o constitui.

A massa molar de polímeros define uma série de propriedades e características deste tipo de material, incluindo a temperatura de transição vítrea. Além disso, polímeros com massa molar mais baixa, por possuir maior mobilidade, cristalizam-se a temperaturas mais baixas do que aqueles dotados de maiores massas molares [8].

Polímeros com baixa massa molar ainda são mais fáceis de serem dissolvidos; no entanto, polímeros com maiores massas molares apresentam módulo de elasticidade usualmente com valores superiores aos de mais baixas massas molares [38].

II.1.7.5 – Fatores não estruturais

Além dos fatores já mencionados, Impurezas, quantidades e formas da amostra (filme, pó ou grânulos) podem afetar a taxa de degradação e, conseqüentemente, as propriedades finais dos compósitos. Barreiras térmicas (gradientes de temperaturas) , efeitos de transferência de calor e difusão de produtos voláteis são afetados pela quantidade e forma da amostra. A extensão da difusão é também fortemente influenciada pela morfologia da amostra [39].

Fatores externos não estruturais como líquidos plastificantes adicionados ou absorvidos naturalmente pelo polímero, alojam-se entre as cadeias poliméricas afastando-as umas das outras. Esse afastamento reduz as forças de atração intermoleculares secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias lubrificando-as. Essa lubrificação molecular reduz o nível energético, diminuindo a temperatura de transição vítrea do polímero [38].

II.1.8 – Compósitos Híbridos

Os materiais compósitos são uma alternativa para o uso em estruturas; pois são formados a partir da junção de dois ou mais materiais diferentes, objetivando obter um único material com propriedades diferentes aos individuais.

A vantagem de utilizarmos os materiais compósitos é que ao combinarmos dois ou mais matérias diferentes, serão obtidas propriedades mecânicas específicas como resistência e módulo, com características desejadas, possibilitando desta forma, o uso em diversas aplicações [40].

De acordo com Hartikainen *et al.* (2005), no estudo realizado em um compósito híbrido de PP com fibra de vidro longa e carbonato de cálcio; houve melhorias significativas nas propriedades acústicas em relação à isolamento acústica do material híbrido em relação a um compósito aditivado somente com fibra de vidro [7].

Ainda segundo Moe Moe e Liao (2002), no estudo realizado em um compósito híbrido de PP com fibra de bambu com fibra de vidro; foram realizados testes de resistência às intempéries e analisado posteriormente em um microscópio eletrônico de varredura (MEV); os resultados obtidos nos compósitos híbridos de PP com fibra de bambu e fibra de vidro em relação a um compósito de PP com fibra de bambu foram superiores, sugerindo assim que os compósitos híbridos possuem melhores resistências mecânicas neste caso [41].

II.1.8.1 – Tipos de equipamentos disponíveis para obtenção de compósitos, híbridos ou não.

Dentre os vários equipamentos disponíveis para se processar compósitos, as extrusoras merecem destaque. Vários tipos existentes no mercado podem ser citados:

A) Extrusoras Rosca Simples

Constituídas de 1 parafuso rotativo que junto com o barril forma as diferentes zonas de alimentação, de compressão e de medição. Dependendo do tipo de polímero que vai ser processado, as roscas ganham um design especial. Na figura 24 apresenta-se um design básico de uma extrusora monorosca e os seus itens de interesse.

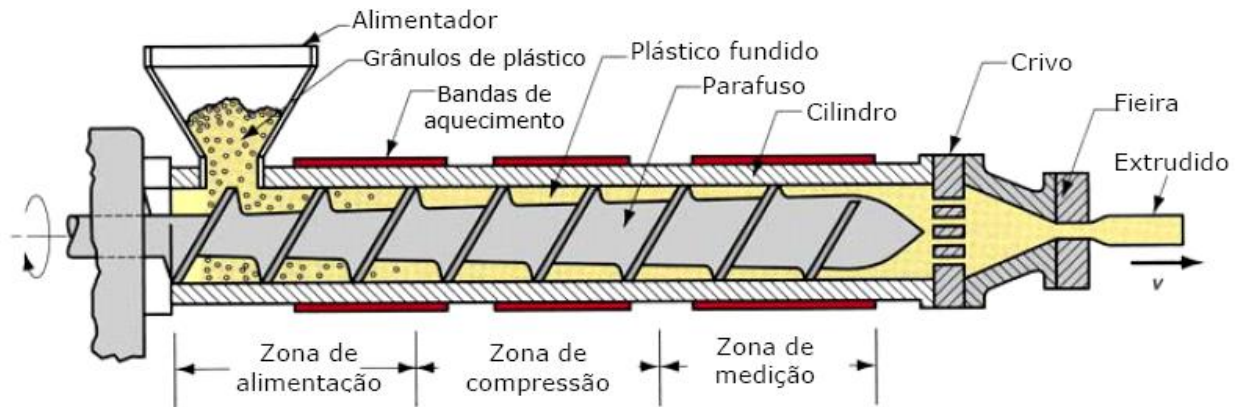


Figura 24: Esquema de Extrusora Monorosca [42].

B) Extrusoras Rosca Dupla

Extrusoras de rosca dupla podem ser divididas em paralelas, nas quais as roscas apresentam o mesmo diâmetro ao longo de todo o seu comprimento; e cônicas, nas quais as roscas possuem diâmetro progressivamente reduzido ao longo de seu comprimento.

Com relação ao acionamento das roscas, as extrusoras paralelas podem ter roscas de acionamento contra-rotacional, com movimento de giro oposto; ou co-rotacional, cujo movimento de giro se dá no mesmo sentido [42].

Extrusoras cônicas apresentam roscas de movimento contra-rotacional. As figuras 25 A e B mostram, esquematicamente, os dois perfis de extrusoras de rosca dupla.

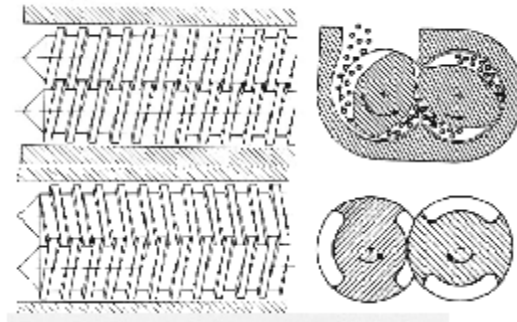


Figura 25 – Extrusora de rosca dupla intercruzada. (A) co-rotativa e (B) contra-rotativa [42].

C) Extrusoras Multi-Roscas

Existem vários tipos de extrusoras que utilizam mais de duas roscas. Uma das mais conhecidas é a extrusora de roscas planetárias. A máquina é composta por uma rosca central e por seis ou mais roscas planetárias (figura 26), mas que são montadas somente após a zona de alimentação.

Assim, o material se move normalmente como em uma extrusora de rosca simples até chegar já plastificado à zona das roscas planetárias, onde é exposto a uma homogeneização intensiva [43].

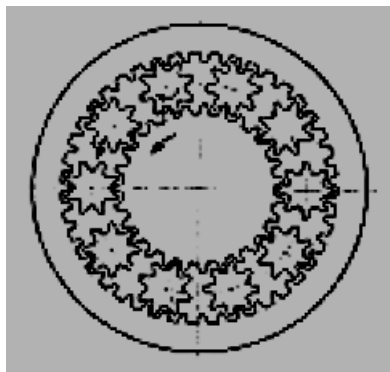


Figura 26 – Corte frontal de uma extrusora com roscas planetárias na seção de dosagem [43].

D) Extrusoras de Êmbolo

São máquinas simples, robustas e operam de maneira descontínua. São dispositivos de deslocamento positivo capaz de gerar pressões muito altas. São usadas como uma unidade de máquinas para processos cíclicos como injeção e sopro. Algumas limitações das extrusoras de êmbolo, como limitada capacidade de plastificação e desuniformidade na temperatura do fundido, causaram o desenvolvimento das extrusoras de rosca recíproca, hoje amplamente empregadas para os processo de injeção e sopro.

Relativamente ao processo de extrusão, atualmente as extrusoras de êmbolo são usadas apenas em certas operações que requerem suas características de geração de altas pressões e deslocamento positivo, como a extrusão de PE de ultra-alta densidade e de PTFE (*Teflon*) [44].

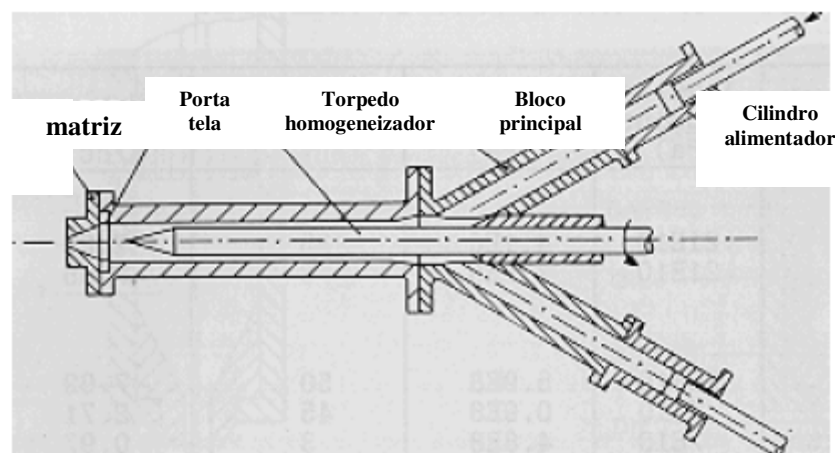


Figura 27 – Extrusora com dois êmbolos de movimento alternado (feed cylinder). No centro do cilindro há um torpedo (plasticating shaft) que melhora as condições de plastificação e homogeneização de temperatura [44].

II.1.8.2. – Tipos de Roscas e Perfis L/D

Atualmente, diversos tipos de roscas com as mais diferentes geometrias tem sido pesquisado para cada tipo de polímero, procurando-se otimizar o processo e buscando-se sempre a garantia de melhor homogeneidade da mistura que garantirá melhores propriedades físicas, mesmo quando processados em alta velocidade.

A) ROSCA CONVENCIONAL OU UNIVERSAL

São chamadas de “universais” as roscas que possuem as características geométricas relacionadas a seguir. São tais características que dão à rosca capacidade de transportar e plastificar vários tipos de resinas, com uma velocidade de produção e precisão de controle do processo aceitável, embora não ótimos [2].

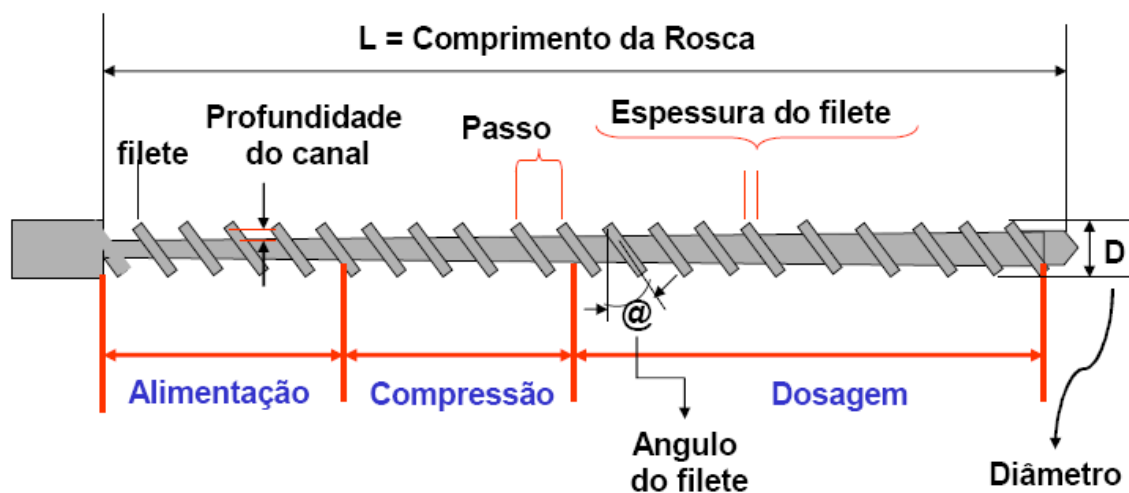


Figura 28 – Rosca universal, comprimento total (*relação L/D*): 20 a 30 D [2].

B) ROSCAS COM FILETE DE BARREIRA

No início da rosca, um filete adicional, chamado de filete de barreira, é introduzido no canal. A folga entre o filete de barreira e o cilindro é geralmente maior do que a folga entre o filete principal e o cilindro, pois deve haver espaço suficiente para a passagem do material plastificado, mas impedindo a passagem de partículas sólidas.

Como mostra a figura 29, o filete de barreira forma uma “separação de fases”, isolando a região sólida da região plastificada. Assim a rosca tem um canal “sólido” e um canal “plastificado”. O canal “sólido” vai tendo sua seção transversal diminuída ao longo da rosca, até zero, na ponta mais próxima da matriz, onde o material plastificado ocupará todo o canal. Esta geometria assegura melhor plastificação, pois não há presença de partículas sólidas em meio ao material fundido. Outra vantagem é a melhor mistura conseguida pela forçada passagem do material pela estreita folga do filete de barreira [42].

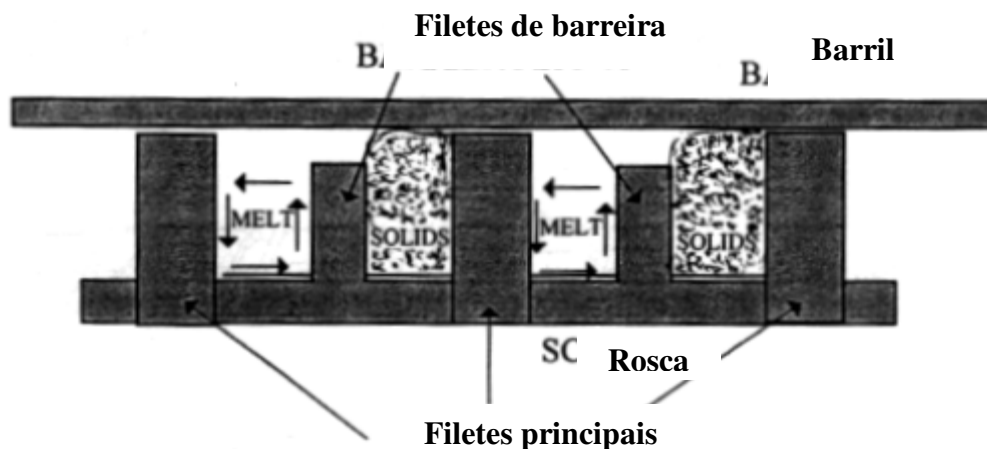


Figura 29 – O filete menor, de barreira, separa o material já fundido (melt) do ainda sólido (solids), aumentando a eficiência da plastificação [42].

C) ROSCA COM PASSO VARIÁVEL

Permite usar ângulos de hélice otimizados para cada seção, ou seja, para cada espaçamento entre um filete e outro. Pode ser crescente ou decrescente, como ilustrados na figura 30 A e B. O passo decrescente tem a função de redução da profundidade dos canais, ou seja, comprimir o material. Rosca para extrusão de borrachas tem canais de profundidade constante e passo decrescente. Quanto maior a profundidade dos canais menos aquecido por cisalhamento será o polímero.

Para que se mantenha a grande profundidade do canal até o final da rosca e haja compressão do material, o passo deve ser decrescente. Além destas características, roscas para elastômeros devem ser curtas, geralmente com relação L/D de 10:1, para que o material atrite o mínimo possível com o cilindro, evitando que o material comece a reticular ainda dentro do cilindro [42].

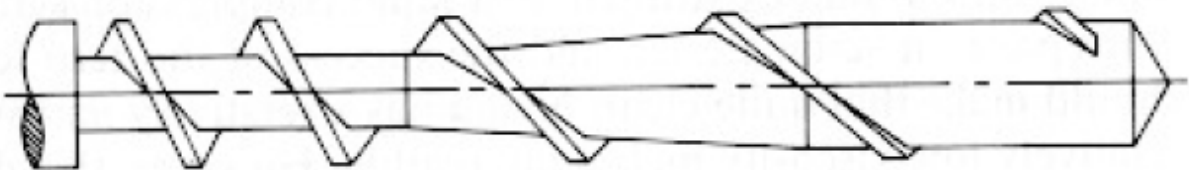


Figura (A)

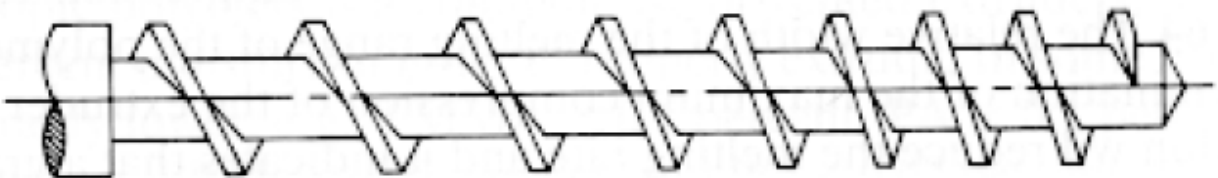


Figura (B)

Figura 30 – Rosca com passo variável crescente (A) e rosca com passo variável decrescente (B) [42].

II.1.8.3 – Tipos de equipamentos periféricos para compósitos

A) Misturadores

Misturadores consistem basicamente em uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura, para as quais cada fabricante define uma geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para efetiva agitação do sistema e boa mistura dos componentes.

A câmara cilíndrica (Panela) tem em seu topo uma tampa dotada de aberturas pelas quais os aditivos podem ser inseridos conforme a seqüência de mistura desejada. As paredes da câmara do misturador, bem como as pás de mistura e demais componentes metálicos que entram em contato com a resina, devem ser de aço inox para reduzir ao mínimo a tendência de adesão de ingredientes da formulação durante o processo de mistura [2].

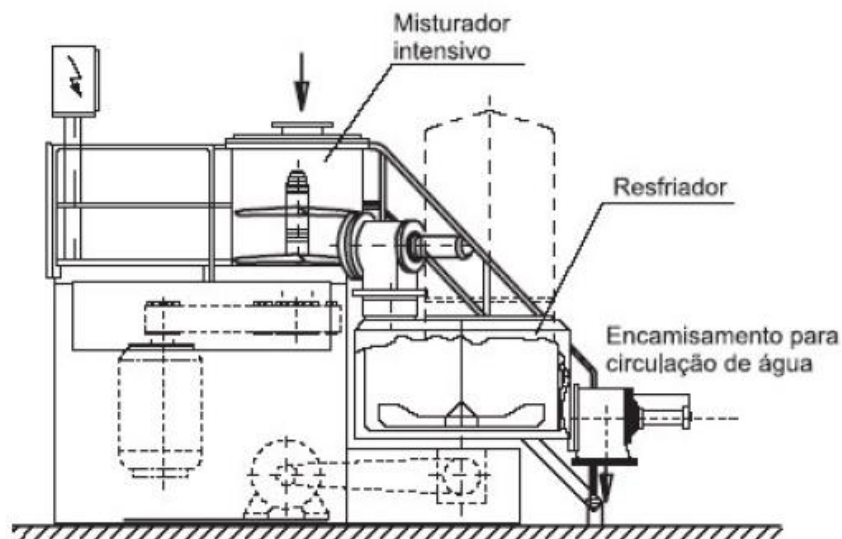


Figura 31 – Conjunto misturador intensivo/resfriador utilizado na preparação de compostos poliméricos [2].

B) Dosadores

Controlam a quantidade relativa de cada componente da formulação do composto polimérico. Podem ser gravimétricos ou volumétricos.

Nos volumétricos, a medida do volume liberado é feita mediante a formação de uma camada uniforme, sobre uma superfície que se desloca com velocidade constante. Alterando-se a velocidade de deslocamento, a faixa de aproveitamento, ou a espessura da camada, ou ainda a associação desses parâmetros, obtém-se a dosagem desejada.

Em princípio, a dosagem volumétrica é a mais simples e a mais econômica solução de dosagem disponível.

No caso dos dosadores gravimétricos, a dosagem do material seco a granel, ou o líquido, é feito em termos de peso constante por unidade de tempo, pois o peso é uma variável que pode ser registrada por um módulo eletrônico de pesagem. É possível realizar um controle consistente e uma monitoração completa. O princípio da dosagem gravimétrica é a combinação da monitoração do processo de dosagem com um loop de retorno que permite o controle preciso do material [2].

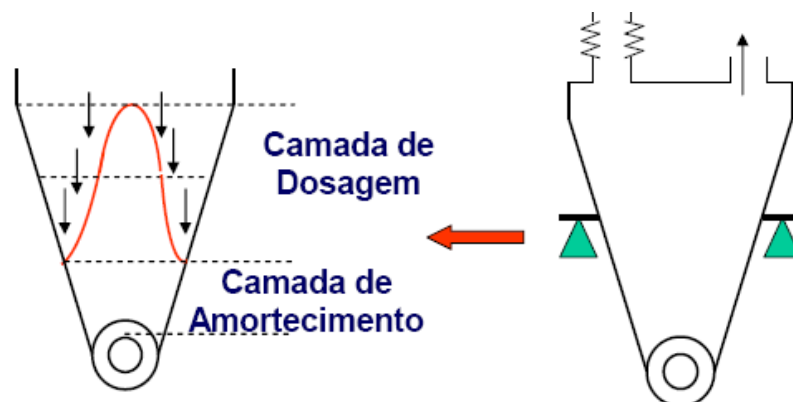


Figura 32 – Esquema de princípio de funcionamento de um dosador [2].

II.1.9 – Aplicações Gerais para Compósitos Poliméricos

Diversos fatores têm contribuído para o crescimento dos compósitos de polipropileno nas aplicações de engenharia, notadamente em automóveis e eletrodomésticos. Além da evolução técnica dos compósitos, o que conduz as relações desempenho/custo ainda mais interessantes, as pressões competitivas nos segmentos finais têm valorizado a redução de custo nas escolhas de materiais. No caso do automóvel, a presença crescente das empresas parceiras das montadoras, como responsáveis pelas compras e pela seleção e aprovação dos fornecedores tem trazido uma pressão adicional pela redução de custos.

A versatilidade dos compósitos também favorece a sua penetração nas aplicações em que se busca melhor reciclabilidade dos materiais, já que permite a adoção de um conceito de material único para diversas aplicações em alguns casos.

O fator que determina se um compósito polimérico específico é apropriado para uma dada aplicação é o perfil de necessidade. A necessidade e a especificação de um material são geralmente determinadas por normas padrões (ex.: ASTM, DIN, ABNT) dentro de um segmento industrial.

Estas normas padrões são controladas por requisitos obtidos por ensaios ou medições padronizadas, e variam em diferentes países e segmentos industriais. As principais áreas de aplicação para os compósitos poliméricos são: o mercado automotivo, indústria moveleira, eletro-eletrônicos e eletrodomésticos [2].

II.1.9.a) – Industria Automotiva

Na indústria automobilística, os materiais, além de não perderem suas características básicas, estas devem ser desenvolvidas no sentido de atender melhores as condições de industrialização e as próprias funções finais do próprio automóvel.

Diferentes áreas de aplicação dos compósitos poliméricos podem ser identificadas no setor automotivo. Alguns exemplos podem ser citados:

- Partes estruturais: este caso demanda um material com alta resistência mecânica, térmica e química. Atualmente, os compósitos de polipropileno atingiram excelentes propriedades a ponto de substituírem peças metálicas que eram produzidas no passado. Pode-se ter excelentes ganhos de desempenho como:

- Redução do peso gerando aumento da autonomia do veículo;
- Reciclabilidade.

Na figura 33 segue um exemplo de coletor de admissão de gases, antes produzido em alumínio para veículos automotores na Itália [2].



Figura 33 – Coletor de admissão de gases produzido em compósito de polipropileno com fibra de vidro longa [2].

- Componentes internos dos automóveis (por exemplo: painéis, laterais internas das portas e revestimentos de colunas), onde os materiais devem ser resistentes ao calor, luz solar, risco e terem excelentes propriedades mecânicas.

Os chamados componentes internos de um veículo são partes e peças associadas diretamente ao conforto e segurança do motorista e dos passageiros, e são responsáveis pelo aspecto final da cabine [2].

Na figura 34 segue exemplo de painel de instrumentos produzido em compósito de polipropileno com cargas minerais, para veículos automotores.



Figura 34 – Painel de Instrumentos produzido em compósito de polipropileno com carga mineral [2].

- Partes externas dos automóveis (por exemplo: frisos laterais externos, pára-choques e spoilers), devem ser compostos de materiais resistentes ao calor, à luz solar, e com excelentes propriedades mecânicas.

Os chamados componentes externos de um veículo são partes e peças associadas diretamente ao desempenho e segurança do motorista, e dos passageiros, e são responsáveis pelo design e propriedades finais do veículo [2].

A figura 35 mostra exemplo de um pára-choque produzido em compósito de polipropileno, com cargas minerais, para veículos automotores.



Figura 35 – Pára-choque produzido em compósito de polipropileno com carga mineral [2].

II.1.9.b) – Indústria Moveleira e Construção Civil

Os compósitos de polipropileno, à base de fibras naturais são muito utilizados nas aplicações comerciais. Os mercados americano e europeu consomem uma grande quantidade de compósitos termoplásticos reforçados com madeira; só nos Estados Unidos este compósito teve um consumo de 200 mil toneladas no ano de 2000 [45].

Podemos considerar os seguintes ganhos nos compósitos termoplásticos:

- Aumento de estabilidade dimensional, maior resistência e rigidez;
- Produtos 10-20% mais leves, ganho em peso;
- Temperaturas de processamento mais baixas, refletindo em economia de energia;
- Elevação do HDT, resultando na redução de expansão térmica;
- Baixa abrasividade, conferindo menor desgaste de equipamentos.

A figura 36 ilustra um exemplo de móvel produzido com um compósito de polipropileno produzido com fibras de madeira (wood plastic), para utilidades domésticas [4].



Figura 36 – Pára-peito produzido em compósito de polipropileno com fibras de madeira (wood plastic) [4].

II.1.9.c) – Indústria de Eletrodomésticos

Os compósitos de polipropileno a base cargas minerais são muito utilizados nas aplicações de eletrodomésticos, denominadas linha branca. Produtos como cestos de máquinas de lavar, que antes eram produzidos em metal, hoje são feitos em compósitos de polipropileno carregado com cargas minerais, conferindo ao produto final:

- Baixo custo
- Facilidade na montagem
- Ausência de corrosão
- Liberdade em design e cores
- Possibilidade de integração de diversas partes
- Efeito acústico, onde o som é mais suave do que o som do aço.

Na figura 37 tem-se um exemplo de cesto de máquina de lavar produzido em compósito de polipropileno com cargas minerais, para utilidades domésticas [2].

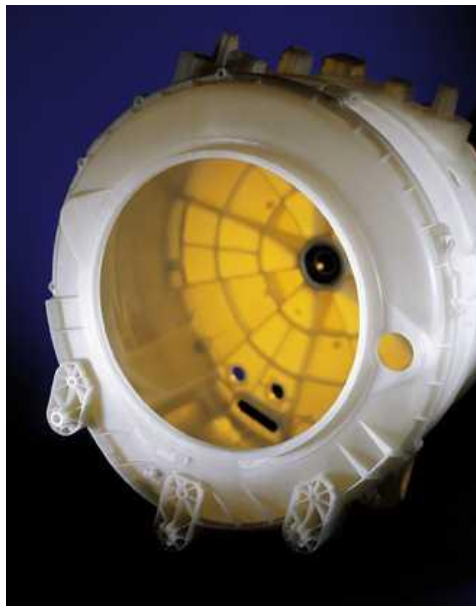


Figura 37 – Cesto interno de máquina de lavar, produzido em compósito de polipropileno com cargas minerais [2].

Capitulo III

III.1 – Objetivos

Esta dissertação teve como principal objetivo, desenvolver, caracterizar e determinar a melhor composição de um compósito polimérico híbrido, de polipropileno com fibras de madeira e micro fibra de vidro. Através de ensaios químicos e físicos caracterizou-se o composto com intuito de averiguar se o mesmo atenderia as especificações mínimas requisitadas pelos produtos utilizados na indústria automobilística.

III.2 – Objetivos Específicos

- Cuidados especiais no tratamento das matérias primas como, estufagem das fibras de madeira a 80°C por 4 horas a fim de que não haja problemas na extrusão por umidade residual da fibra.
- Obtenção de um compósito híbrido de polipropileno de fibra de madeira e micro fibra de vidro extrudado, com as melhores propriedades térmicas e mecânicas possíveis, dentre as formulações obtidas.
- Fixar parâmetros de injeção dos corpos de prova para que não haja variações nos resultados de caracterização dos compósitos obtidos.
- Caracterizar utilizando as técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto, dureza, resistência à deflexão térmica (HDT), ponto de amolecimento Vicat e densidade.

Capitulo IV

IV – Materiais

- **Resina de Polipropileno**

Foi utilizada a resina de polipropileno homopolímero da Braskem, código H103, por apresentar alto índice de fluidez, excelente processabilidade, bom balanço rigidez / impacto.

A Tabela 2 apresenta alguns valores de propriedades, fornecidos pelo fabricante da resina escolhida para o desenvolvimento do projeto.

Tabela 2 - Valores de propriedades da resina H-103 da Braskem [5].

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,47
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D-638	%	12
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	96
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	26
Resistência ao Impacto IZOD a – 20°C	D-256-A	J/m	-
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	55
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	98
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	156

- **Fibra de Madeira**

Foi utilizada uma fibra celulósica importada da J. Rettenmaier & Söhne (J.R.S.) na Alemanha de nome comercial “lignocel”, código HB 120TR, por apresentar baixo percentual de umidade e uniformidade no tamanho de partícula.

A Tabela 3 apresenta algumas características fornecidas pelo fabricante da fibra de madeira escolhida para o desenvolvimento do projeto.

Tabela 3 – Características da fibra de madeira HB 120TR do fornecedor J.R.S. [46].

Características	Unidades	Valores
Coloração	-----	Marrom Claro
Estrutura	-----	Fibrosa
Tamanho de Partícula	µm	40 – 120 (comprimento) 10 (diâmetro)
Razão de Aspecto (l/d)	-----	16,0
Teor de Umidade	% (105°C/2h)	Máx.2
Resíduo de Calcinação	%	1,0

- **Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA)**

Foi utilizado micro fibra de sílica amorfa, com tratamento superficial, proporcionando uma maior interação com o sistema polimérico; a mesma foi cedida pelo fornecedor Magnesita, com o nome comercial “Silexil”.

As micro fibras de sílica amorfa se apresentam como agulhas cilíndricas, tubulares, transparentes, com ambas as extremidades afinadas, com um comprimento médio entre 0,20 e 0,60 mm e diâmetro de 0,01 mm.

A figura 38 abaixo apresenta o tipo de formato das fibras, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

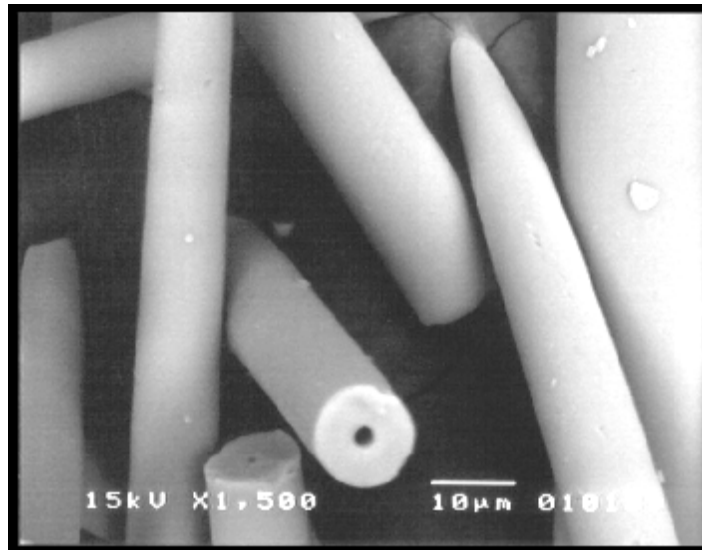


Figura 38 – Micro fibras de sílica amorfa analisadas por microscopia eletrônica de varredura [30].

A Tabela 4 apresenta algumas características fornecidas pelo fabricante da micro fibra de sílica amorfa, escolhida para o desenvolvimento do projeto.

Tabela 4 – Características da micro fibra de sílica amorfa do fornecedor Magnesita [30].

Características	Unidades	Valores
Densidade Volumétrica	g/cm ³	1,8
Composição Química	%	Silício (SiO ₂)
Tamanho de Partícula	μm	200 – 600 (comprimento) 10 (diâmetro)
Razão de Aspecto (l/d)	-----	18,2
Coloração	-----	Bege Claro

- **Agente de Acoplagem**

Foi utilizado um agente de acoplagem, à base de anidrido maleíco grafitizado com polipropileno, de código Orevac CA100 e fornecido pela Arkema Chemical. A intenção foi de melhorar a eficiência entre as ligações da cadeia polimérica, de base orgânica, as fibras inorgânicas e orgânicas utilizadas.

A Tabela 5 apresenta algumas características fornecidas pelo fabricante da fibra de madeira escolhida para o desenvolvimento do projeto.

Tabela 5 – Características do PP Maleatado (PPMa) de código Orevac CA100, do fornecedor Arkema Chemical [47].

Características	Unidades	Normas	Valores
Índice de Fluidez	g/10 min.	ISO 1133	10
Temperatura Vicat	°C	ISO 306	147
Módulo de Flexão	MPa	ISO 178	880
Tração no Escoamento	MPa	ISO 527-2	22
Alongamento na Ruptura	%	ISO 527-2	12

IV.2 – Métodos

IV. 2.1 – Obtenção dos Compósitos Poliméricos Híbridos

Tabela 6 – Quadro geral dos compósitos desenvolvidos.

Quadro Geral das Composições Estudadas	
1	Compósito de polipropileno com 20% de fibra natural (FN)
2	Compósito de polipropileno com 10% micro fibra de sílica amorfa (MFSA)
3	Compósito de polipropileno com 20% de micro fibra de sílica amorfa (MFSA)
4	Compósito híbrido de polipropileno com 20% FN e 10% MFSA

IV. 2.1.1 – Extrusão das Amostras

Os compósitos foram obtidos com o auxílio de uma extrusora dupla rosca de laboratório, relação L/D 40:1, modelo ZSK25WE do fornecedor Werner & Pfleiderer Industrielle Backtechnik GmbH. Para a obtenção das amostras foi utilizado o sistema co-rotante com elementos de mistura com filetes médios na região intermediária da rosca.

Na obtenção das amostras foram realizados uma pré homogeneização (pré-mix) das matérias primas com o objetivo de melhorar a incorporação no compósito final. O sistema de alimentação das matérias primas na extrusora de dupla rosca foi realizado por alimentadores gravimétricos e o sistema de resfriamento do extrudado em banheira de água, antes da granulação da amostra.

Os parâmetros de processo para a obtenção das amostras foram de:

- RPM = 500
- Vácuo = 400 mmHg
- Temperatura de extrusão:
Zona 1 = 170°C / Zona 2 = 170°C / Zona 3 = 180° / Zona 4 = 180°C
- Temperatura do Cabeçote = 190°C

IV. 2.1.2 – Injeção dos Corpos de Prova

A injeção dos corpos de prova, segundo a norma ISO 294-1, ocorreu em uma injetora Krauss Maffei, modelo série C, de 150 toneladas de força de fechamento. Todos os corpos de prova injetados foram acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

Os parâmetros de processo para a obtenção das amostras foram de:

- Velocidade de injeção: 20 m/s / pressão de injeção: 45 bar
- Pressão de recalque: 40 bar / tempo de recalque: 10 segundos
- Temperatura do cilindro de injeção:
- Zona 1 = 180°C / Zona 2 = 190°C / Zona 3 = 190° / Bico = 195°C

IV. 2. 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia dos materiais obtidos foi feita com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram analisadas num microscópio eletrônico da marca Leica microsystems, modelo LEO 440i, operando a 20 keV. As amostras foram metalizadas com ouro/paládio e o suporte foi feito com uma fita de carbono.

IV. 2. 3 – Ensaaios Mecânicos

IV. 2. 3.1 – Ensaios de Tração / Flexão (ISO 527-1)

A análise mecânica de tração / flexão dos materiais obtidos foi feita com o auxílio de uma máquina de ensaio universal, da marca Instron Ltda (modelo 5567) com capacidade máxima de 30 kN. Todos os corpos de provas seguiram a norma ISO 527-1, acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

Na figura 39 abaixo observa-se o equipamento de ensaio universal onde as amostras foram testadas.



Figura 39 – Máquina de Ensaio Universal Instron [2].

IV. 2. 3.2 – Ensaios de Dureza (ISO 868)

A análise mecânica de dureza dos materiais obtidos foi feita com o auxílio de um durômetro Shore D de bancada, da marca Bareiss GmbH. (modelo BS 61) com capacidade de medição entre 0 e 100 Shore. Todos os corpos de provas seguiram a norma ISO 868, acondicionado em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

Uma foto do durômetro da Borealis é vista na figura 40, o qual foi utilizado para as medidas de dureza das amostras estudadas.



Figura 40 – Durômetro de bancada Bareiss [2].

IV. 2. 3.3 – Ensaio de Impacto (ISO 180-A)

As análises mecânicas de impacto Izod dos materiais obtidos foram feitas com o auxílio de um equipamento de impacto da marca Ceast Ltda (modelo Cryobox) com faixas de temperatura para os testes entre -50°C e $+20^{\circ}\text{C}$. Todos os corpos de provas seguiram a norma ISO 180-A, acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

Segue na figura 41 abaixo, uma foto do equipamento de impacto onde as amostras foram testadas.



Figura 41 – Equipamento de resistência ao impacto Ceast [2].

IV. 2. 4 – Ensaios Térmicos

IV. 2. 4.1 – Ensaios de HDT / Vicat (ISO 75-1 e ISO 306)

A análise térmica de HDT e Vicat, dos materiais obtidos, foi feita com o auxílio de um equipamento de análise térmica da marca Ceast Ltda (modelo Modular HDT Vicat) com faixas de temperatura para os testes entre 20°C e 300°C .

Todos os corpos de provas seguiram a norma ISO 75-1 (método A) para HDT e ISO 306 (método B50) para Vicat, acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

Uma foto do equipamento de ensaio térmico HDT / Vicat onde as amostras foram testadas, pode ser vista na figura 42.



Figura 42 – Equipamento de teste térmico HDT / Vicat Ceast [2].

IV. 2. 4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (ASTM D4591)

A análise térmica de DSC foi feita com o auxílio de um equipamento de análise térmica da marca TA Instruments Inc. (modelo DSC 2920), conforme norma ASTM D4591. As amostras em grânulos foram testadas e acondicionadas em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada. (Vide figura 43).



Figura 43 – Equipamento de determinação de DSC [2].

IV. 2. 5 – Densidade do Sólido

A análise de densidade dos materiais obtidos foi feita com o auxílio de um equipamento de medição de densidade da marca Sartorius Ltda (modelo LA 230S), com faixas de trabalho para os testes entre 0,5 e 3 g/cm³. Todos os corpos de provas seguiram a norma ISO 1183, sendo acondicionados em laboratório a 23°C e umidade relativa de 50% controlada.

A figura 44 abaixo ilustra o equipamento de ensaio de densidade do sólido, onde as amostras foram testadas.

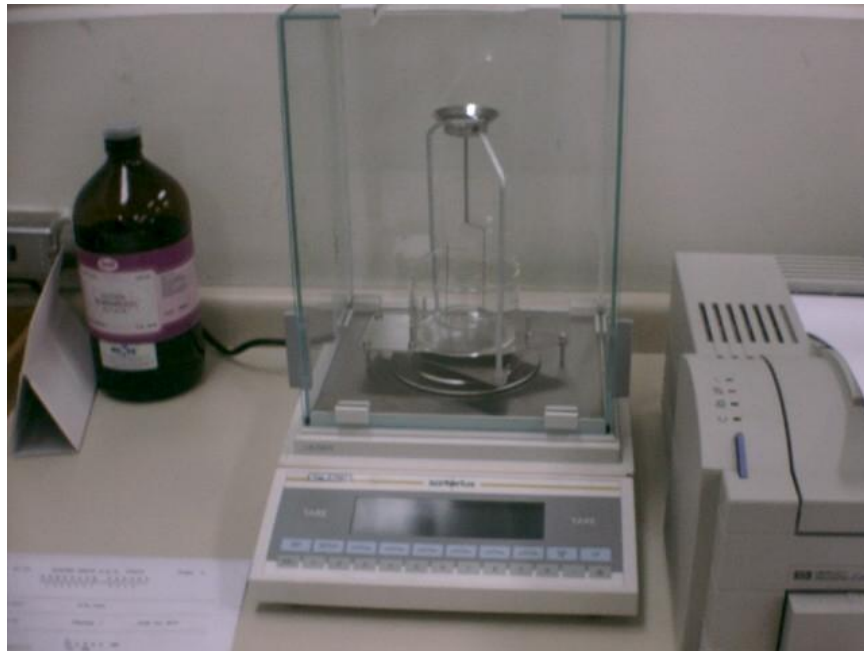


Figura 44 – Equipamento de determinação de densidade Sartorius [2].

IV. 2. 6 – Discussão Parcial - Obtenção do Compósito Polimérico Híbrido

Os compósitos obtidos na extrusora de dupla rosca e caracterizados pelos ensaios mecânicos, térmicos e de microscopia eletrônica, foram analisados dentro das normas utilizadas hoje para controle de produtos fabricados para a indústria automobilística.

Para se obter o compósito híbrido estudado, foram realizados testes na extrusora com apenas uma carga por vez, com isso chegou-se aos percentuais limitantes em cada uma das cargas. Ao se fazer à mistura das cargas a melhor composição para o compósito híbrido foi com 20% de fibra natural e 10% de fibra de vidro, acima deste valor não foi possível o processamento nas condições normais de extrusão. Durante a obtenção das amostras foi observado problemas como excesso de porosidade e quebra do extrudado em concentrações das matérias primas acima do mencionado.

Partindo deste pressuposto, o objetivo primordial foi realizar testes com uma alta confiabilidade e um alto grau de acuracidade nas amostras obtidas.

O controle de umidade nas fibras celulósicas, antes da preparação das amostras no processo de extrusão, foi fundamental para se garantir boas propriedades mecânicas nas amostras obtidas. Um tempo de estufa do material antes da injeção dos corpos de prova, também foi importante, eliminando assim qualquer variável nos resultados devido à umidade.

Capítulo V

V – Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentam-se os resultados comparativos entre os compósitos produzidos, sem e com o agente de acoplagem, onde se avaliou as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, como segue abaixo.

V.1 Densidade

O objetivo deste teste é demonstrar a redução de peso do compósito híbrido em relação a um compósito convencional de polipropileno com 20% de talco, e um polímero de engenharia.

Pode-se observar pela figura 45, que os valores de densidade das amostras em relação a um compósito convencional de PP com 20% de talco, comercializado pela Borealis como um material de engenharia, são ligeiramente menores.

Pela figura 46, nota-se que o ligeiro aumento da densidade nos compósitos, que utilizaram agente de acoplagem, se deve possivelmente à incorporação do anidrido maleíco (Orevac CA 100) nas suas formulações. Também nota-se que os compósitos híbridos foram mais leves que os compósitos comerciais com carga mineral e alguns materiais de engenharia. A redução de peso nos materiais poliméricos é uma meta a ser alcançada, principalmente na indústria automobilística, onde a redução de peso significa menor consumo de combustível.

Ainda segundo Moe Moe (2003), os materiais poliméricos híbridos reforçados com fibras celulósicas apresentam baixo custo e redução de peso; por isso, se faz necessário avaliar a densidade dos compósitos obtidos [48].

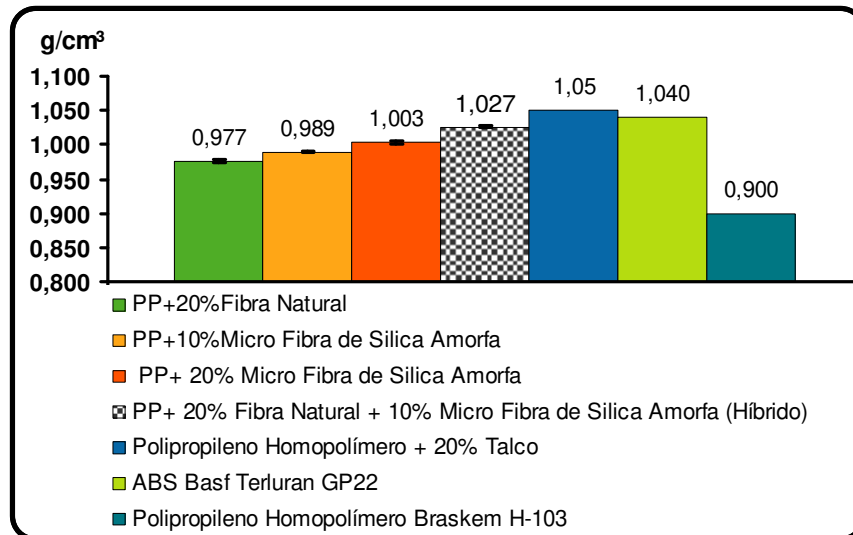


Figura 45 – Comparativo de densidade dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.

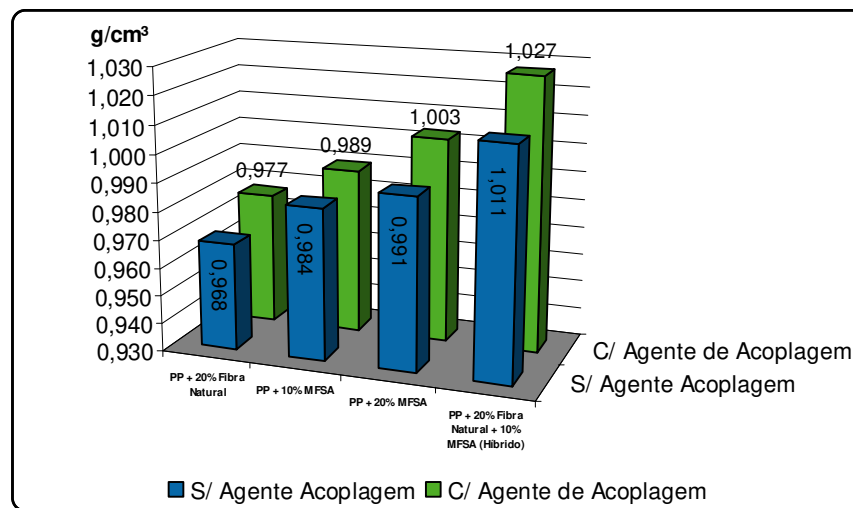


Figura 46 – Comparativo de densidade dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.

V.2 Ensaio de tração dos materiais estudados

V.2.1 Tensão de Ruptura

Segundo Wielage *et al.* (2003), na pesquisa com compósitos híbridos é essencial o estudo das propriedades mecânicas de tração (resistência e módulo); uma vez que, em aplicações como revestimento interior de automóveis e veículos comerciais estas propriedades têm de responder às exigências às baixas temperaturas de cerca de -20 ° C até temperaturas de cerca de 100 ° C [49].

Ainda segundo Karger-Kocsis (1995), os compósitos híbridos de fibra de vidro curta e mica reúnem um excelente efeito sinérgico dessas cargas na etapa de processo, sendo observado um acréscimo nas propriedades mecânicas de resistência e módulo de tração [1].

Este teste visa demonstrar as características mecânicas dos compósitos obtidos com e sem agente de acoplagem, e também em relação a outros materiais compósitos comerciais e materiais de engenharia.

As figuras 47 e 48 comparam os valores de tensão de ruptura para os materiais obtidos e com os de outra procedência.

A figura 47 mostra que o compósito híbrido apresentou resultados próximos ao compósito com 20% de fibra natural, assumindo assim valor próximo aos compósitos de fibras naturais, e superior ao de micro fibras de sílica amorfa. Com relação aos compósitos comerciais o compósito híbrido apresentou valores superiores, superando até o ABS.

Ao analisarmos a eficiência do agente de acoplagem no compósito híbrido, figura 48, observa-se um aumento significativo de propriedade (tensão de ruptura) do compósito híbrido com agente de acoplagem, em relação ao híbrido sem agente de acoplagem. A adição deste agente auxiliou de maneira geral no aumento da tensão de tração na ruptura de todas os compósitos preparados com agente de acoplagem na segunda fase.

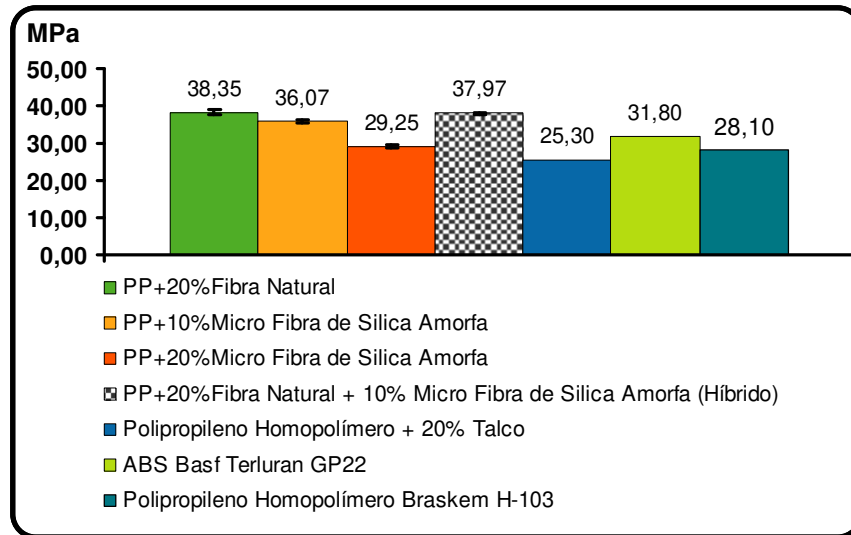


Figura 47 – Comparativo de tensão de ruptura dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.

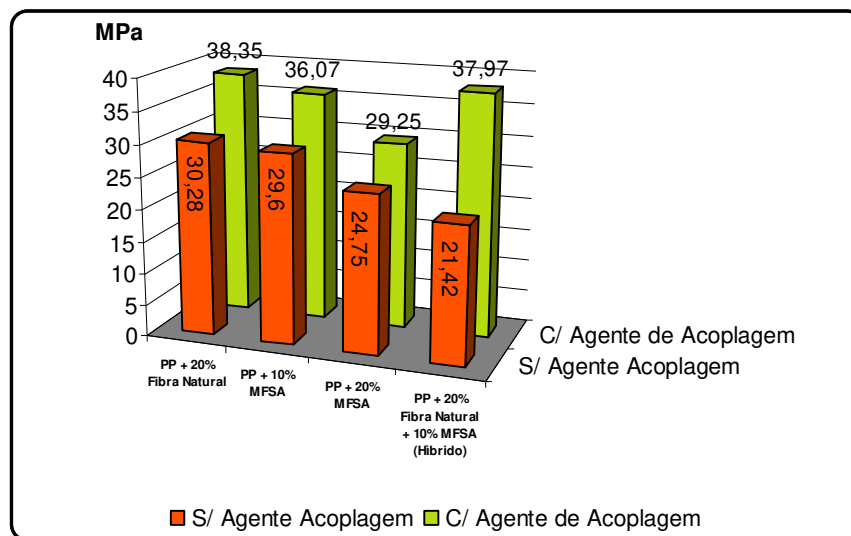


Figura 48 – Comparativo de tensão de ruptura dos compósitos com e sem agente de acoplagem, obtida no estudo.

V.2.2 Tensão de Escoamento

Canevarolo (2004) define a tensão de tração no escoamento como a tensão no qual o material exibe um desvio do limite de elasticidade; cujos valores são mais importantes do que os de tensão na ruptura. Isto se dá porque no processo de seleção dos materiais poliméricos, para o projeto de uma peça ou de um produto, deve-se considerar a zona elástica do material, cuja deformação é reversível e não afeta a qualidade do produto [50].

Na figura 49, fez-se um comparativo entre tensões de escoamento para vários materiais, incluindo os estudados neste trabalho. Observa-se que a tensão de escoamento do compósito híbrido tem valor próximo ao compósito com 20% de fibra natural, sugerindo que a presença da fibra natural influenciou os valores de tensão de escoamento do híbrido; visto que, com relação aos compósitos comerciais, o compósito híbrido apresentou valores bons se comparado ao compósito de PP com 20% de talco.

Pelos resultados ilustrados na figura 50, pode-se observar a eficiência do agente de acoplamento no compósito híbrido e nos demais compósitos pesquisados, os quais apresentaram um aumento significativo de tensão de escoamento em relação aos materiais sem agente de acoplamento. Isso já era esperado, uma vez que o agente de acoplamento melhora a adesão interfacial fibra/matriz e sílica amorfa/matriz.

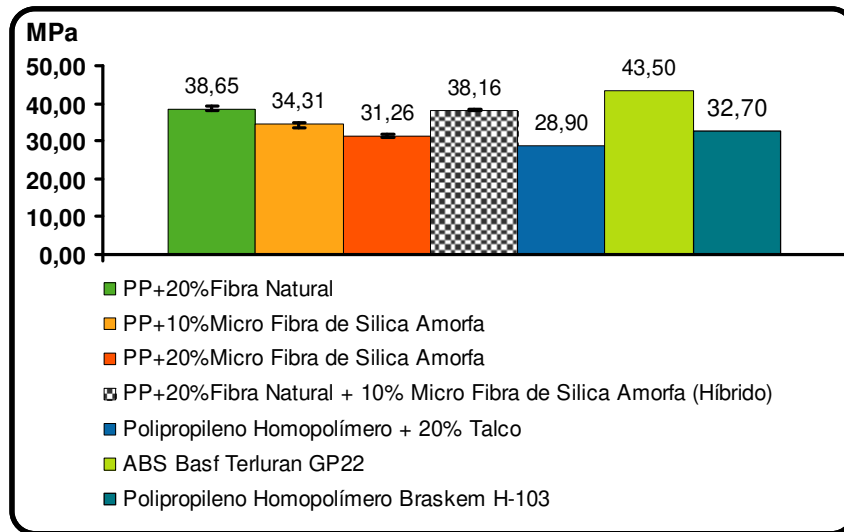


Figura 49 – Comparativo da tensão de escoamento dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

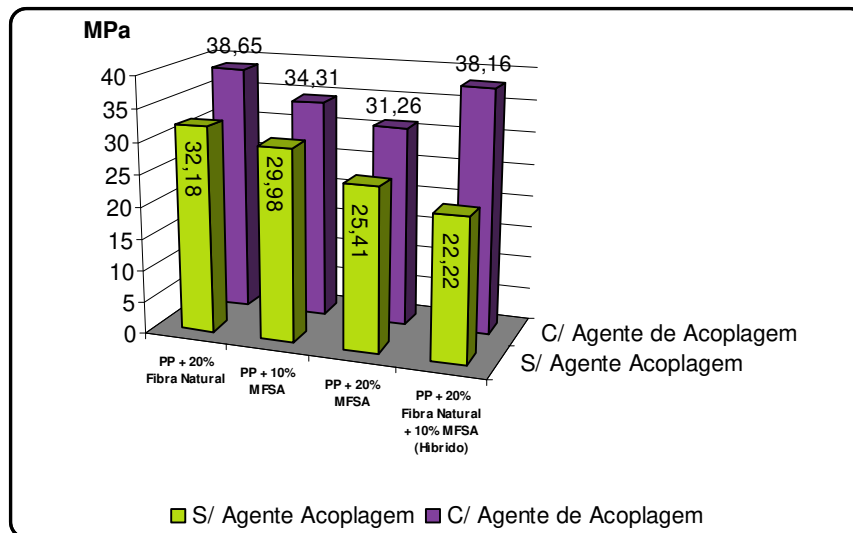


Figura 50 – Comparativo da tensão de escoamento dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.

V.2.3 Módulo de Tração

Observando-se a figura 51, nota-se que o compósito híbrido apresentou melhores valores de módulo de tração, comparado com o compósito de polipropileno com carga mineral e com o material de engenharia, na presença de agente de acoplamento.

Pode-se sugerir pelos valores observados na figura 52 para o módulo de tração do compósito híbrido, que houve uma boa interação entre as cargas inorgânicas e lignocelulósicas, com o auxílio do agente de acoplamento. Nota-se que as fibras celulósicas obtiveram valores de módulo superiores em relação às fibras inorgânicas. Este fato se deve possivelmente a geometria e a ordenação das fibras lignocelulósicas durante a injeção dos corpos de prova.

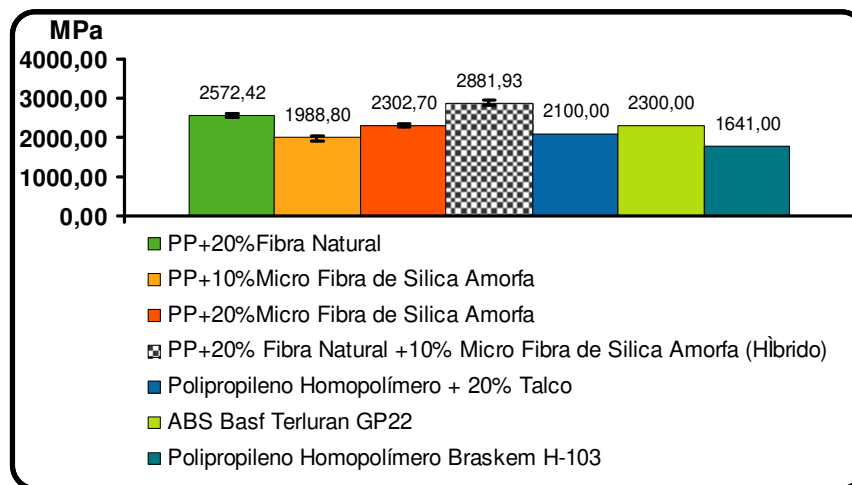


Figura 51 – Comparativo de módulo de tração dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

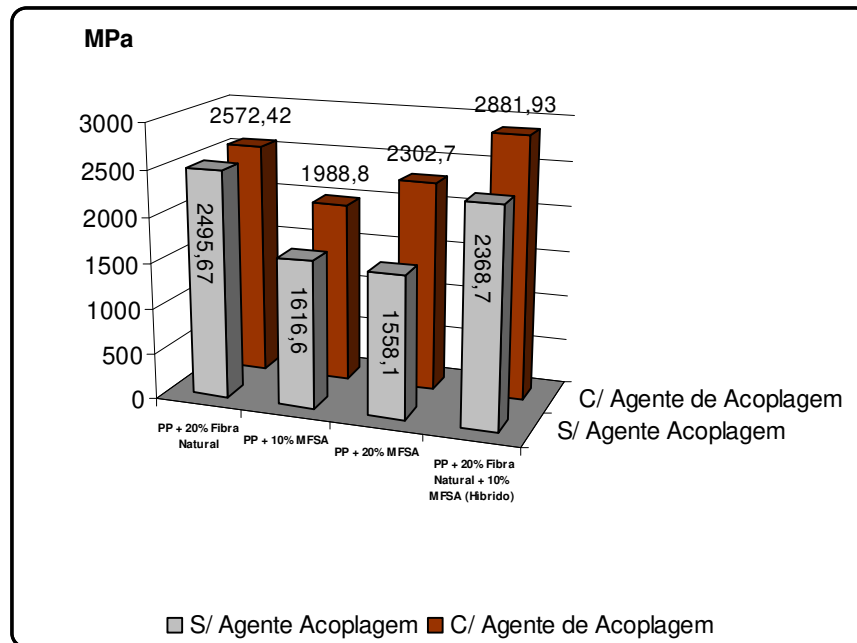


Figura 52 – Comparativo de módulo de tração dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.

V.3 Ensaios de flexão

Em compósitos híbridos poliméricos de PP, com fibras longas de vidro e talco, nota-se um acréscimo nos valores de módulo e resistência à flexão, possivelmente segundo Hartikainen *et al.* (2005), devido ao fluxo de injeção que induz o alinhamento da fibra de vidro; ao comprimento das fibras de vidro e à cristalinidade da matriz polimérica [7].

Pelos valores de módulo de flexão obtidos para o compósito híbrido desenvolvido neste trabalho, como ilustra a figura 53, fica evidente que o compósito híbrido apresentou excelentes valores de módulo, propriedades esta muito importante no quesito de engenharia para se determinar a rigidez do material, tão importante em aplicações técnicas.

A figura 54, mostra um ligeiro aumento de módulo de flexão na incorporação do agente de acoplamento, para todas as amostras produzidas na 2ª fase dos testes. Possivelmente, a incorporação do agente de acoplamento auxiliou na boa adesão MFSA/fibra lignocelulósica/matriz aumentando os valores de módulo de flexão (rigidez) características desta propriedade.

V.3.1 Módulo de Flexão

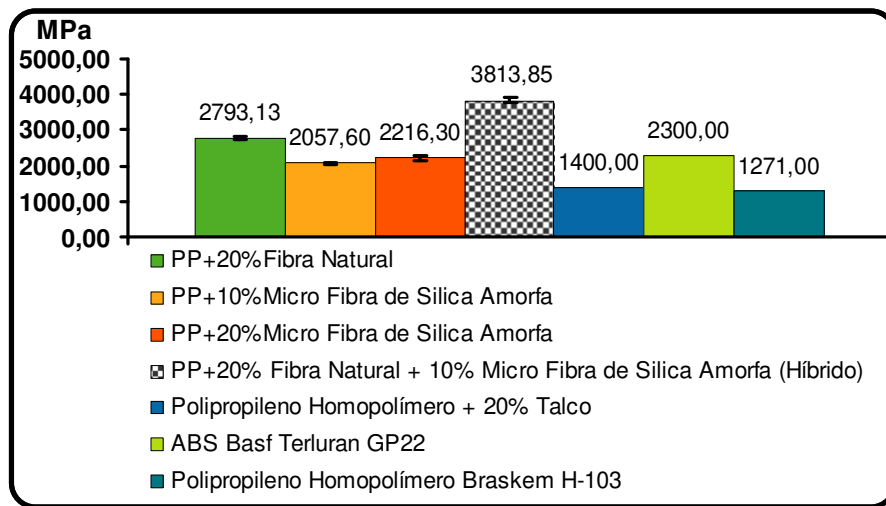


Figura 53 – Comparativo de módulo de flexão dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

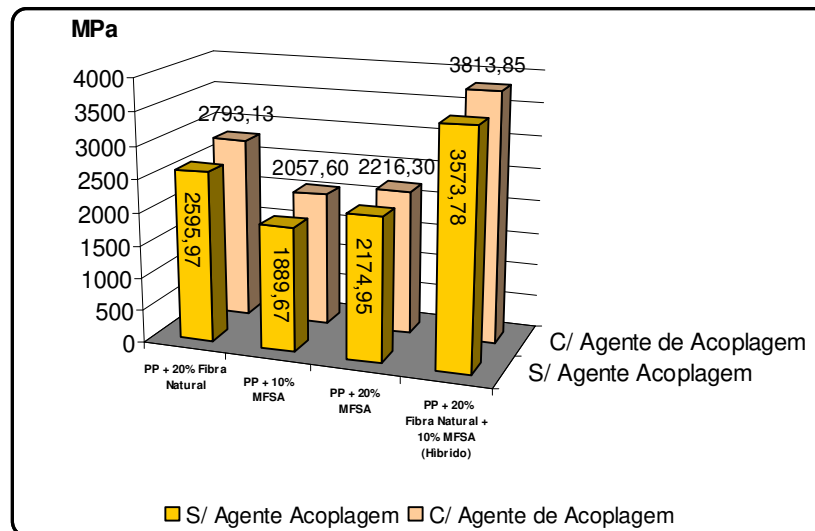


Figura 54 – Comparativo de módulo de flexão dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.

V.3.2 Resistência à Flexão

Com relação à resistência à flexão, o compósito híbrido apresentou valores maiores que aquelas com micro fibras de sílica amorfa e fibras naturais, como consta na figura 55.

O valor da resistência à flexão do compósito híbrido ficou muito próximo do ABS, demonstrando que a boa interação das cargas conferiu excelente propriedade de flexão muito próxima do terpolímero de engenharia utilizado na comparação.

Como mostra a figura 56, podemos observar que os valores foram ligeiramente maiores, seguindo a tendência de alta, semelhante aos resultados encontrados no módulo de flexão.

Van de Velde *et al.* (2003), comprovaram em suas pesquisas com compósitos poliméricos híbridos, de PP com fibras de linho, o aumento significativo das propriedades de flexão, em especial o módulo de flexão. Fatores como a orientação das fibras de linho; os parâmetros de processo na obtenção do compósito, e o tratamento da fibra pré-processamento foram fundamentais para o bom resultado dos valores de tensão de flexão obtidos [51].

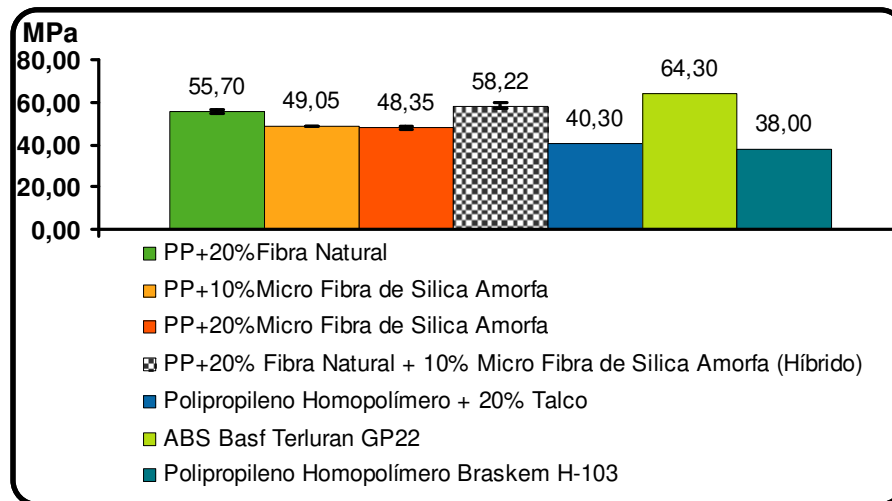


Figura 55 – Comparativo de resistência à flexão dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.

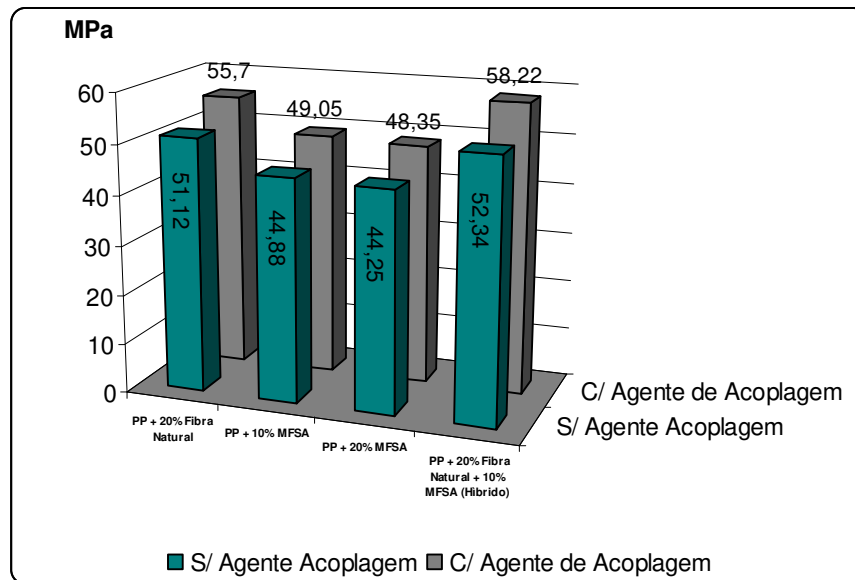


Figura 56 – Comparativo de resistência à flexão dos compósitos, com e sem agente de acoplamento, obtidos neste estudo.

V.4 Impacto

Assim como as outras propriedades mecânicas, a resistência ao impacto de materiais exerce grande importância nas avaliações de projetos de engenharia para inúmeras aplicações. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso, ou o fracasso, do seu uso em uma determinada aplicação [52].

Citando apenas um caso, na área automobilística os valores de resistência ao impacto são fundamentais para se determinar se o material escolhido pode atender ao seu pré-requisito de aplicação, tanto na área de segurança quanto na funcionalidade da mesma.

Segundo Tita *et al.* (2002), que estudou os compósitos poliméricos termofixo de poliéster como matriz e a fibra de bagaço de cana como carga; observou-se um aumento significativo nas propriedades de impacto na incorporação da fibra de cana na resina de poliéster. A partir de uma boa incorporação das fibras de cana na estrutura do poliéster em função do tratamento químico em solução de NaOH (hidróxido de sódio) obteve-se resultados de impacto superiores em relação à somente a resina de poliéster [53].

Ainda segundo Stael *et al.* (2001), o estudo de um compósito em EVA com fibras de cana de açúcar demonstraram bons resultados nas propriedades finais de resistência ao impacto.

Fatores como a uniformidade nos comprimentos das fibras de cana e a boa interface entre, a matriz polimérica de EVA com a fibra de cana favorece para o aumento dos valores de impacto no compósito polimérico em relação ao polímero [20].

V.4.1 Resistência ao Impacto Izod

Através das figuras 57 e 58, podemos observar que o compósito híbrido apresentou valor próximo ao valor para o compósito com 20% de micro fibra de sílica amorfa, tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas.

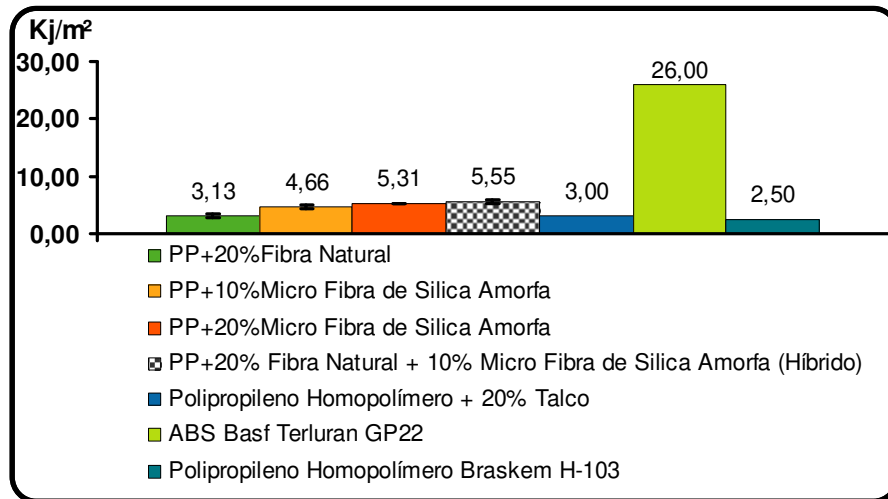


Figura 57 – Comparativo de resistência ao impacto izod, com entalhe a 23°C, dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

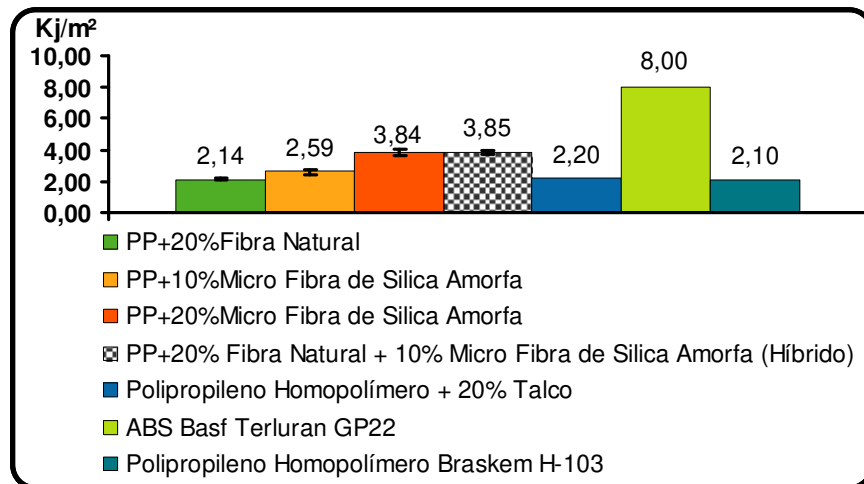


Figura 58 – Comparativo de resistência ao impacto izod, com entalhe a -30°C, dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

Com base na constatação acima, podemos afirmar que os valores encontrados estão dentro do esperado para um compósito híbrido com cargas minerais e lignocelulósicas. Compósitos com fibras inorgânicas e lignocelulósicas tendem a apresentar altos valores de módulo de flexão e valores de resistência ao impacto mais baixo, se comparados a materiais de engenharia como o ABS. Isto se deve possivelmente ao fato do ABS ser um terpolímero que contém em sua estrutura uma fase elastomérica proveniente do butadieno, agregando assim ao material boa propriedade de resistência ao impacto.

No caso do compósito híbrido, à temperatura ambiente (23°C), houve um ganho de 122% na resistência ao impacto Izod com a incorporação do agente de acoplamento, porém para baixas temperaturas (-30°C), houve um ganho menor de 89%, com a incorporação do agente de acoplamento. Possivelmente, esta redução no ganho a baixas temperaturas se deve ao fato da temperatura de transição vítrea (T_g) do polipropileno (-20°C) estar próxima a temperatura do teste (-30°C).

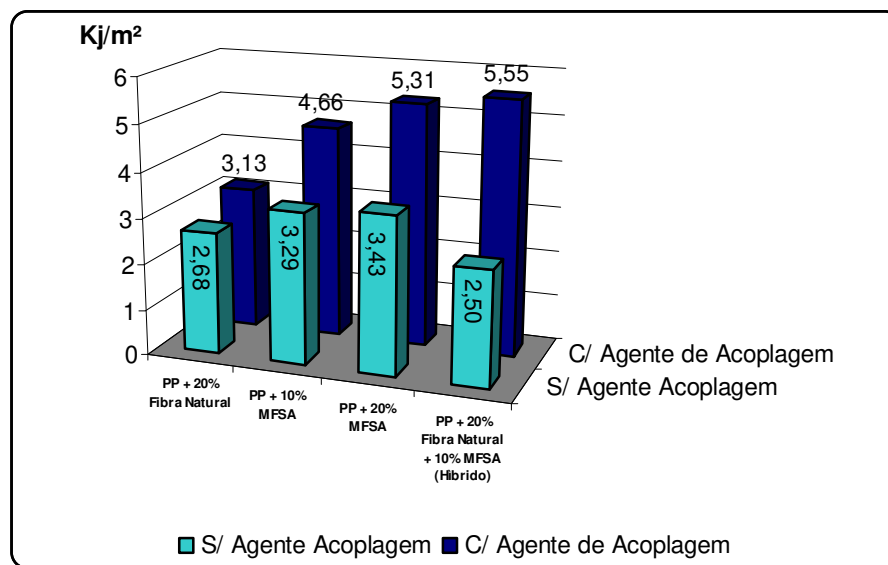


Figura 59 – Comparativo de resistência ao impacto izod, com entalhe a 23°C, dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtidos neste estudo.

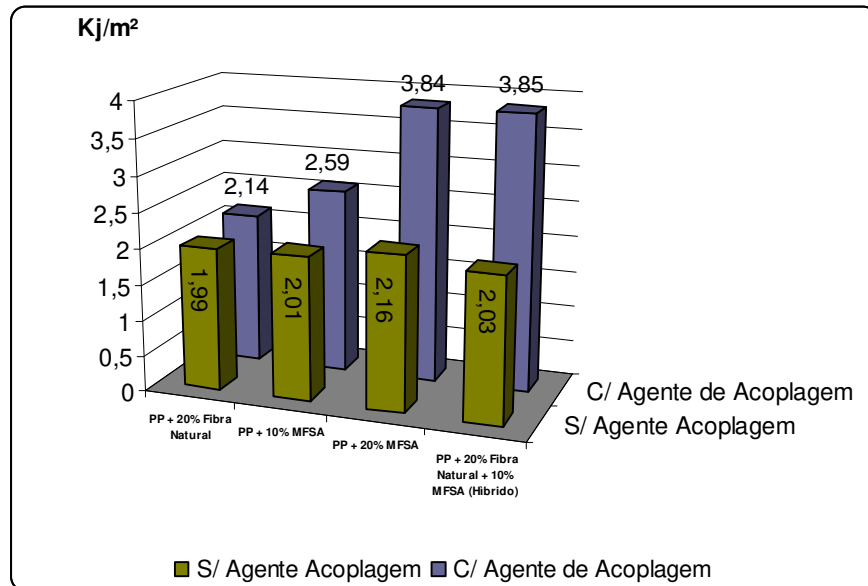


Figura 60 – Comparativo de resistência ao impacto izod com entalhe a -30°C dos compósitos, com e sem agente de acoplamento, obtidos neste estudo.

V.5 Ensaio de Dureza

Segundo Shah (2007), dureza é definida como a resistência do material à deformação, particularmente deformação permanente, penetração ou risco [55]. A dureza *Shore* pode ser definida como a resistência que a superfície do material oferece à penetração de um corpo de forma pré-determinada, sob uma carga de compressão definida.

A dureza é inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material [57].

Conforme mostra a figura 61, os valores de dureza shore D obtidos no compósito híbrido apresentaram resultados satisfatórios em relação aos compósitos e resinas de polipropileno e o ABS.

Outro detalhe observado é que os tipos ou percentuais de cargas nos compósitos desenvolvidos, inclusive no compósito híbrido, pouco influenciaram no resultado final de dureza, sendo que todos tiveram valores muito próximos. Possivelmente, a matriz polimérica é que teve maior contribuição para a determinação da dureza final dos compósitos.

Observa-se na figura 62, abaixo, que os valores dos compósitos desenvolvidos com e sem agente de acoplamento foram muito próximos. Através dos valores encontrados, nos leva a concluir que a incorporação do agente de acoplamento não influenciou nos resultados finais dos compósitos obtidos na segunda fase com a incorporação do agente de acoplamento.

Segundo Gungor (2007), que pesquisou compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com pó de ferro como carga, os valores de dureza Shore D tendem a aumentar à medida que se incorpora o pó de ferro no compósito se comparado à resina pura de PEAD [58].

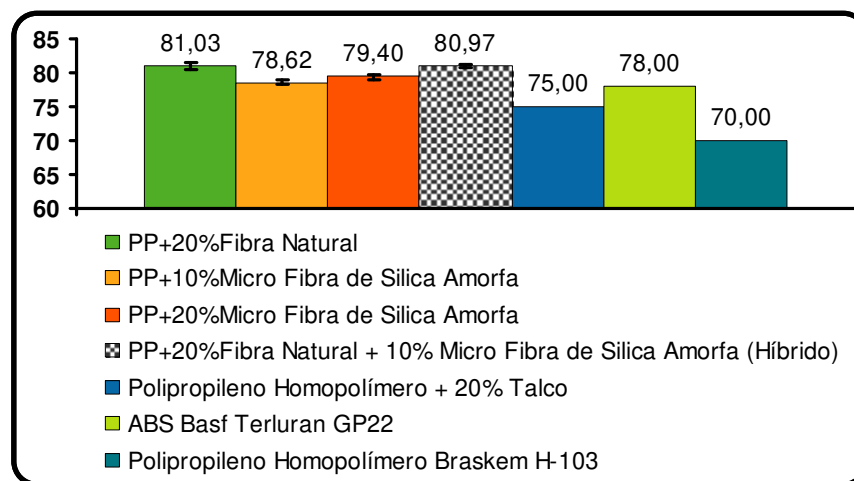


Figura 61 – Comparativo de Dureza Shore D dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

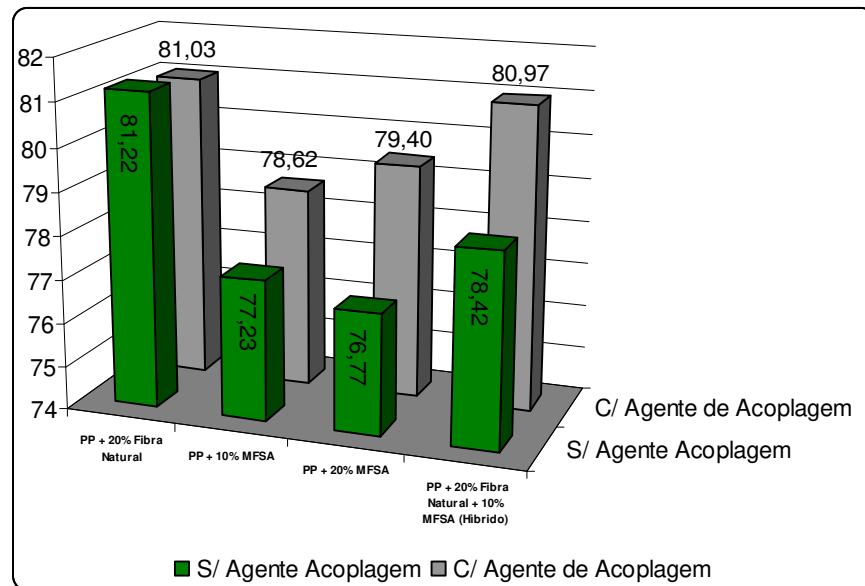


Figura 62 – Comparativo de Dureza Shore D dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.

V.6 Testes Térmicos

As propriedades térmicas dos compósitos poliméricos são igualmente tão importantes quanto às propriedades mecânicas. Tanto quanto os metais, os polímeros são sensíveis às mudanças de temperaturas.

Para efeito informativo, valores de HDT superiores a 150°C nos compósitos poliméricos, credenciam o material escolhido para aplicações automobilísticas de alto desempenho, como peças que podem ficar próximas da região do motor, sendo assim submetidas às altas temperaturas de trabalho.

V.6.1 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Pode-se observar, conforme figura 63, um excelente desempenho térmico do compósito híbrido em relação aos compósitos e as resinas de polipropileno e de ABS. Acredita-se que o bom desempenho térmico esteja relacionado à boa sinergia do polímero com as cargas inorgânicas e lignocelulósicas, deslocando assim o ponto de transição térmica (T_m) do compósito híbrido.

Na figura 64, observa-se um ligeiro aumento na HDT dos compósitos desenvolvidos na segunda fase, com a incorporação do agente de acoplagem. Foi notado também neste ensaio que ocorre uma tendência de aumento na temperatura de deflexão térmica, quando se aumenta a incorporação da micro fibra de sílica amorfa (MFSA). Talvez pelo fato do teste de HDT ser executado com uma carga que deverá flertir 1mm, os compósitos com MFSA tendem a apresentar melhor resistência térmica e uma alta rigidez devido a boa orientação molecular.

Segundo Shah (2007), fatores como a orientação molecular, cristalinidade, peso molecular e ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas e as cargas no caso dos materiais compósitos, tem um papel importante nas propriedades térmicas finais dos compósitos poliméricos [52].

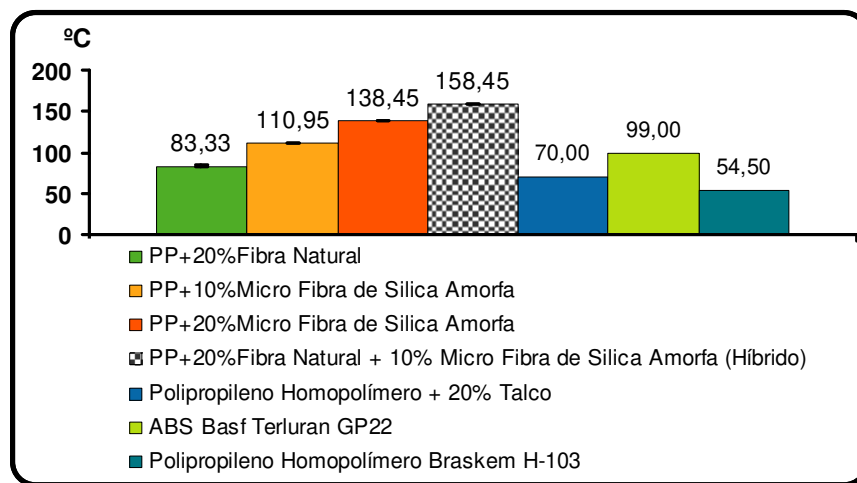


Figura 63 – Comparativo de temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com agente de acoplagem versus materiais poliméricos.

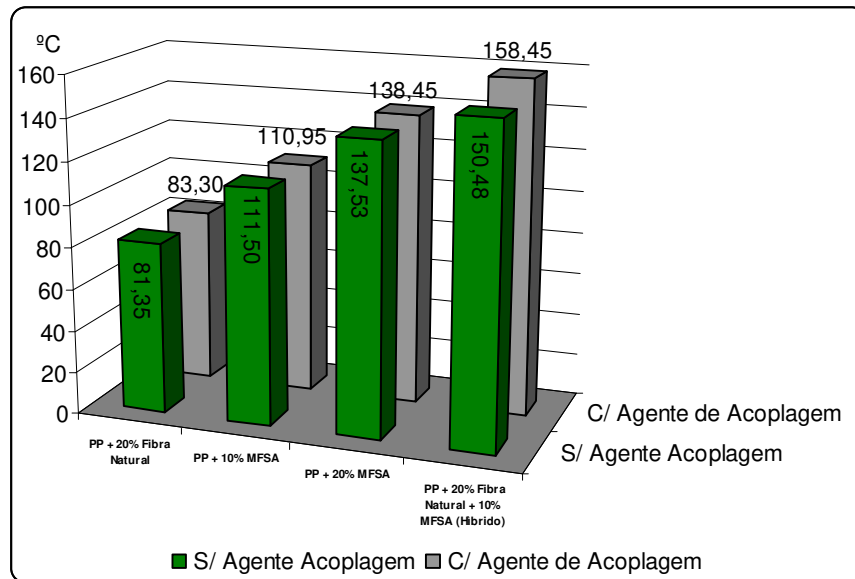


Figura 64 – Comparativo de temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com e sem agente de acoplamento obtida no estudo.

V.6.2 Temperatura de Amolecimento Vicat

Como já é conhecida, a temperatura de amolecimento Vicat é importante, uma vez que nos orienta quanto a escolha de um material polimérico com relação a sua capacidade de resistir à temperatura sem sofrer deformações.

Durante os estudos de Zheng *et al* (2008), foi observado que em compósitos de polipropileno carregados com cargas de não metais provenientes de placas de computador reciclada; os resultados de temperatura Vicat obtidos nos materiais compósitos com até 30% de carga apresentaram excelente desempenho [54].

Pode-se notar na figura 65, que o valor de temperatura de Amolecimento Vicat, para o compósito híbrido desenvolvido, apresentou valores superiores aos dos compósitos e das resinas de polipropileno e ABS. Porém, se comparados aos valores encontrados nos testes de HDT, os valores de Vicat ficaram inferiores.

Em outras palavras, o material híbrido apresenta melhores características de deflexão (HDT) do que de perfuração a altas temperaturas (Vicat).

Nos testes comparativos de temperatura Vicat entre os compósitos com e sem agente de acoplamento, conforme figura 66, observa-se que os valores foram muito próximos. Levando em consideração os desvios encontrados, podemos concluir que a incorporação do agente de acoplamento não influenciou nos valores finais dos compósitos obtidos na segunda fase com a incorporação do agente de acoplamento.

Os valores menores encontrados no teste de temperatura Vicat podem ser explicados pela dureza do material que não sofreu mudanças significativas na incorporação do agente de acoplamento.

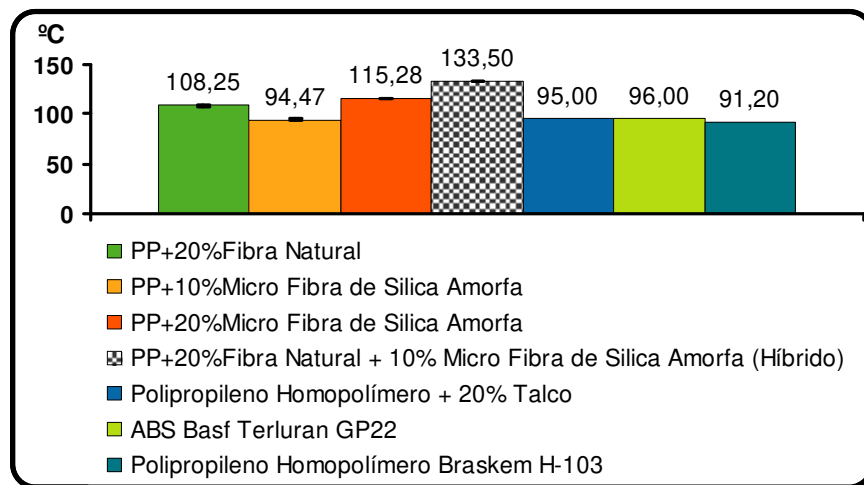


Figura 65 – Comparativo da temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos com agente de acoplamento versus materiais poliméricos.

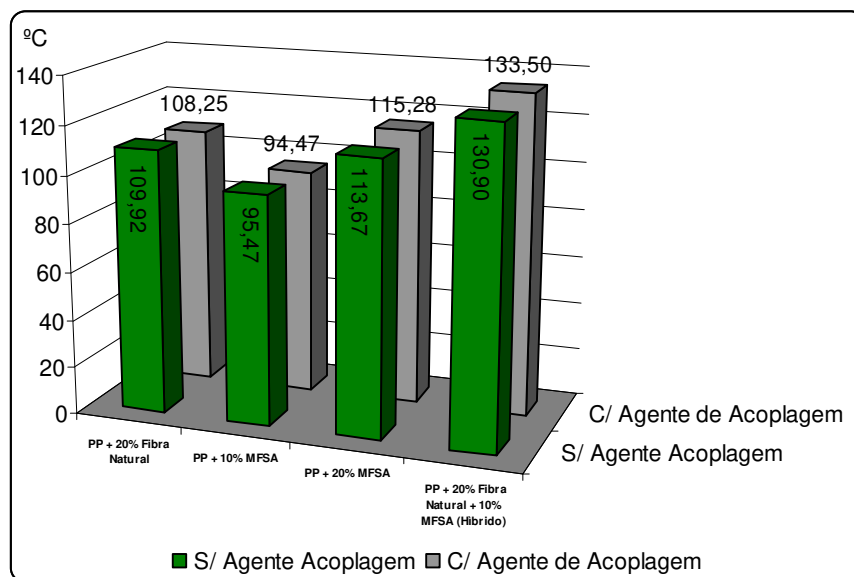


Figura 66 – Comparativo da temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos com e sem agente de acoplagem obtida no estudo.

V.6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Tabela 7 – Quadro geral com os Valores de DSC e grau de cristalinidade (Xc).

Amostra	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J/g)	Xc (%)
PP homopolímero (H103)	109,48	164,58	91,73	43,88
PP homopolímero com 20% FN	110,14	165,17	69,37	33,19
PP homopolímero com 10% MFSA	118,18	164,81	82,57	39,51
PP homopolímero com 20% MFSA	117,10	167,14	81,29	38,90
PP homopolímero híbrido com 20% + 10% MFSA	121,32	165,76	64,12	30,68

Leong *et al* (2004), pesquisaram compósitos híbridos de polipropileno com talco e carbonato de cálcio, e a influência das intempéries na resistência (weather o meter test) dos produtos finais. Pelos testes de DSC eles observaram que os compósitos híbridos apresentam pontos de fusão (Tm) superiores a resina de polipropileno, mesmo após exposição de 6 meses em lâmpada de xenônio, fato que foi atribuído ao aumento da cristalinidade devido à incorporação de uma das cargas ou de ambas [55].

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras com agente de acoplagem foi calculado a partir da razão entre a entalpia de fusão das amostras e a entalpia de fusão teórica do PP 100% cristalino (209 J/g).

Como podemos observar nas figuras 67 e 68 de DSC, foi realizado um estudo comparativo entre o compósito híbrido com agente de acoplagem e a resina de polipropileno homopolímero H-103 da Braskem. Com relação a temperatura de cristalização (T_c) observa-se um aumento significativo no compósito híbrido, possivelmente devido a incorporação de uma das cargas ou da sinergia entre as cargas que auxiliaram no aumento da diferença de temperatura de cristalização entre os materiais.

Já na temperatura de fusão (T_m) observou-se que os valores do compósito híbrido e da resina pura estão muito próximos, podendo-se concluir que não houve alteração na fase de fusão do material na morfologia dos cristais em presença das fibras.

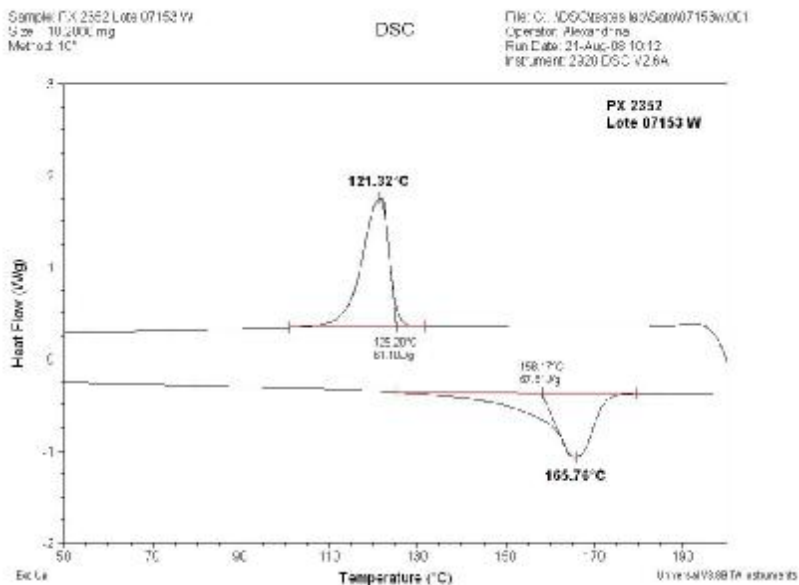


Figura 67 – Termograma do Compósito de PP híbrido (20% fibra natural + 10% MFSA).

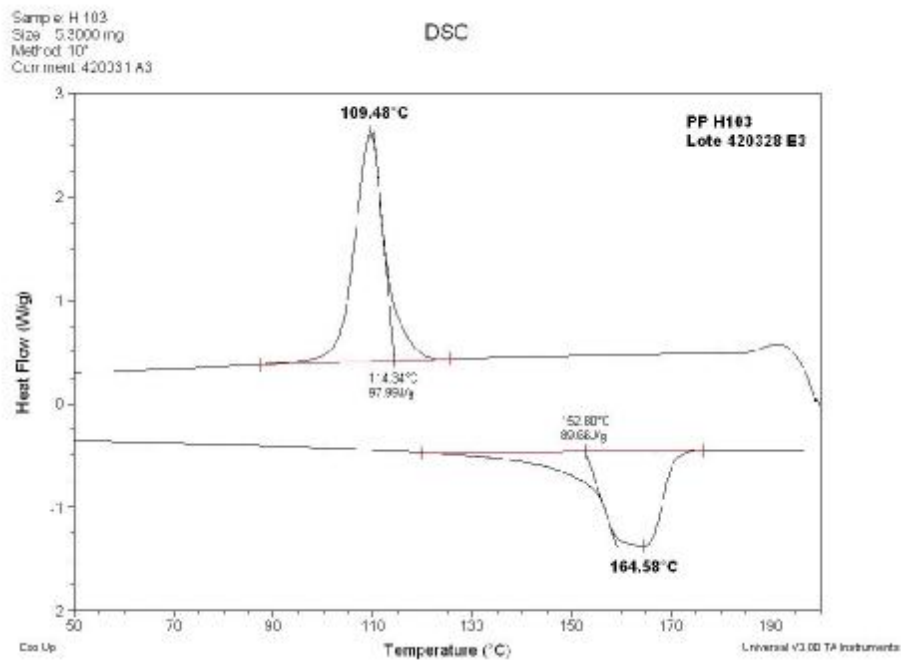


Figura 68 – Termograma da resina de polipropileno homopolímero H-103 Braskem

Ao analisarmos os compósitos de PP produzidos com 10% e 20% de MFSA em relação ao compósito de PP com 20% de fibra de madeira, visualizados nas figuras 69, 70 e 71, observa-se que as temperaturas de fusão (T_m) estão muito próxima aos valores encontrados nos termogramas do PP resina e do compósito híbrido, podendo sugerir que as fibras inorgânicas e orgânicas influenciaram nos resultados encontrados. Com relação à temperatura de cristalização (T_c) dos compósitos com apenas uma carga, observa-se uma tendência de aumento nos compósitos com MFSA e no caso do compósito com fibra de madeira a temperatura de cristalização fica muito parecida com a da resina de PP.

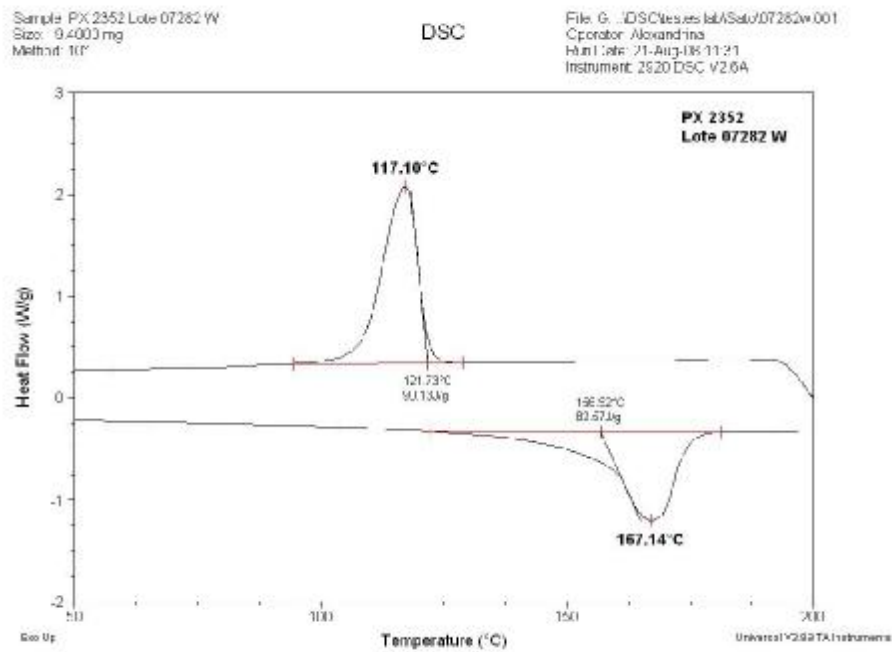


Figura 69 – Termograma do composto de PP com 20% MFSA.

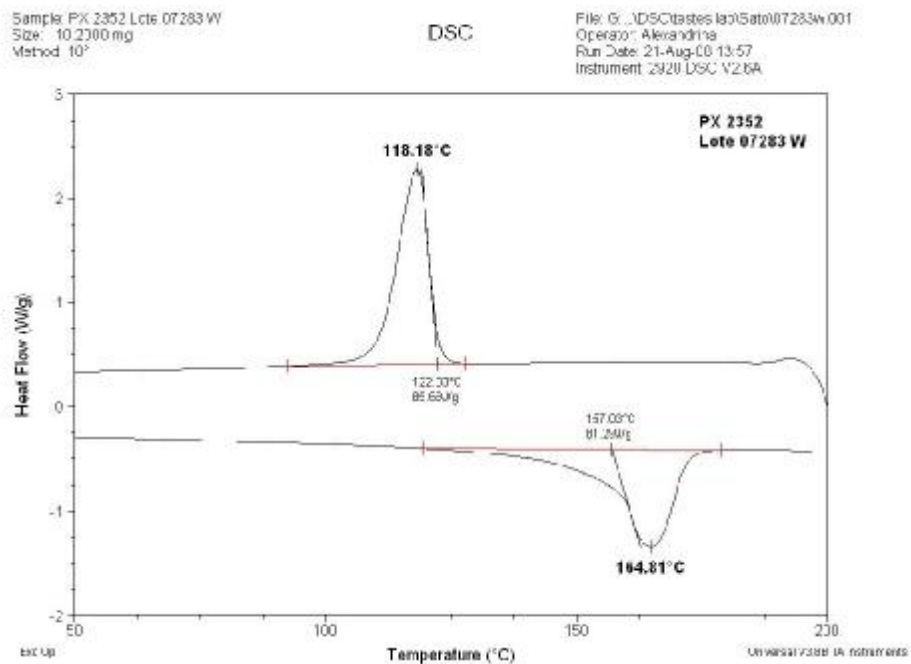


Figura 70 – Termograma do composto de PP com 10% MFSA.

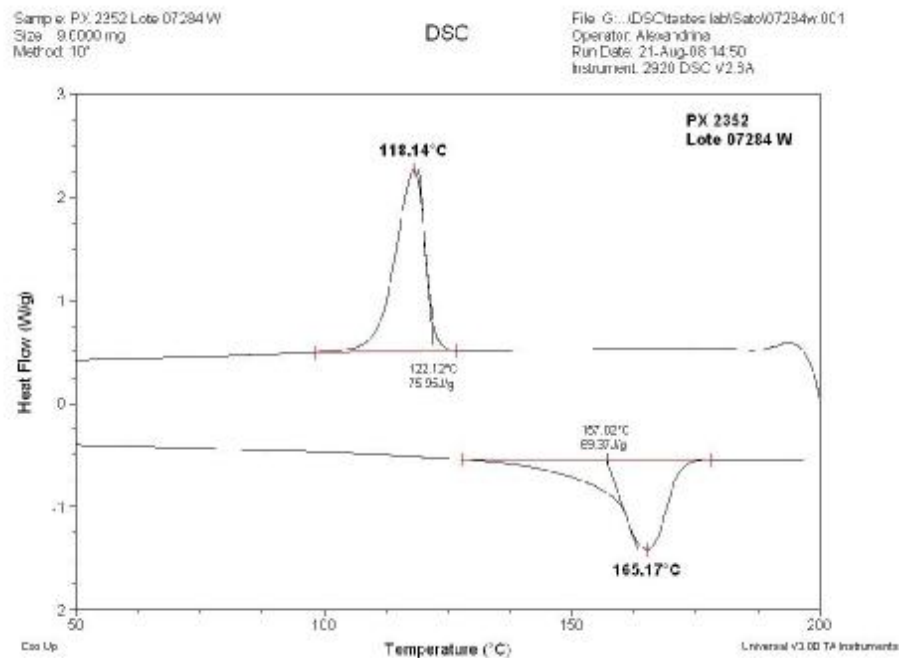


Figura 71 – Termograma do compósito de PP com 20% de fibra de madeira.

Através dos termogramas acima, pode-se concluir que a presença da MFSA no compósito híbrido teve influência no deslocamento do pico da temperatura de cristalização (T_c), elevando seu valor.

Assim como neste trabalho, Araújo *et al.* (2008) observaram também um deslocamento no pico de cristalização do compósito de polietileno de alta densidade com fibra de curauá, comparado ao polietileno de alta densidade. Este fenômeno foi atribuído ao aumento da cristalinidade gerado pelas fibras, que estariam agindo como um agente nucleante, devido ao efeito de transcristalinidade provida pela forte interação entre a fibra de curauá e a matriz polimérica, na presença do agente de acoplagem [56].

V.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido às suas várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas ou sub-superficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco.

A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais [50].

As imagens que virão a seguir foram selecionadas de uma série de imagens captadas com o auxílio do MEV, e estão divididas entre os compósitos desenvolvidos com e sem agente de acoplagem.

O principal objetivo do MEV foi tentar demonstrar os possíveis pontos de melhoria nos compósitos desenvolvidos com a adição do agente de acoplagem. Pode-se observar nas figuras 72, que o compósito de polipropileno com 20% de fibra natural apresentou características peculiares em cada situação.

A figura 72(a) caracteriza-se pelo compósito sem o agente de acoplagem, pode-se observar que há uma quantidade de regiões escuras, características de pontos onde não há uma boa interação da carga celulósica com a matriz polimérica, conforme indicado pelas setas. Já na figura 72(b), podemos observar o compósito com agente de acoplagem, sendo bem característico a interação da carga celulósica com a matriz polimérica conforme é mostrado nas regiões indicadas pelas setas.

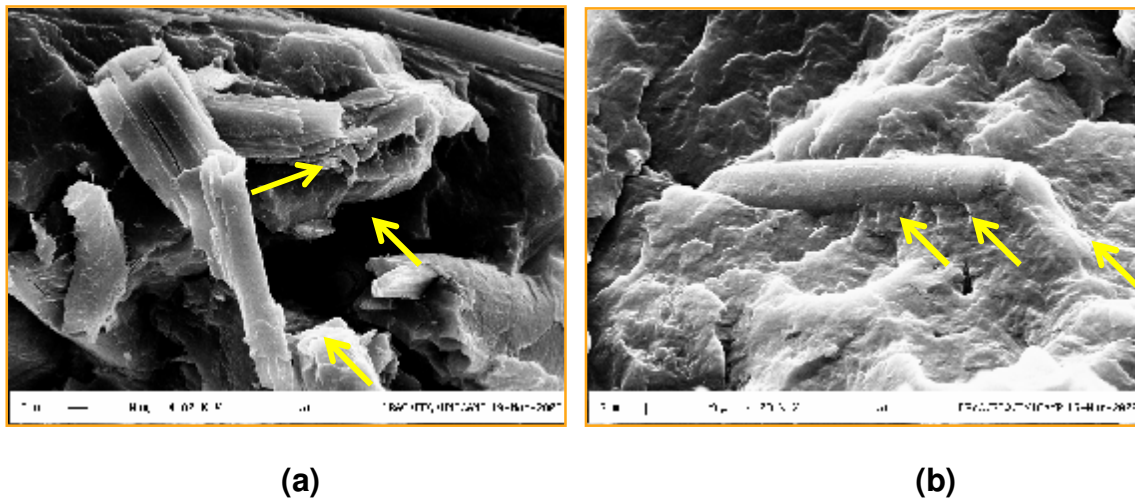


Figura 72 (a) – Compósito de PP com 20% de Fibra natural sem agente de acoplagem – aumento de 4000x. **(b)** – Compósito de PP com 20% de Fibra natural com agente de acoplagem – aumento de 4000x.

Pode-se observar nas figuras 73, que o compósito de polipropileno com 10% de micro fibra de sílica amorfa (MFSA) apresentou características previsíveis em cada situação.

Na figura 73(a) podemos observar que a compatibilização entre a MFSA e a matriz polimérica não foi a desejável. Na foto, conforme indicado pelas setas, observa-se uma grande quantidade de vazios e em algumas regiões as MFSA estão praticamente “soltas” sem a ancoragem da matriz polimérica.

Na figura 73(b), observa-se com o auxílio do MEV com aumento de 4000x nas posições marcadas pelas setas, uma região do compósito onde a MFSA está muito bem ancorado na matriz polimérica, possivelmente, devido à presença do agente de acoplagem presente no sistema.

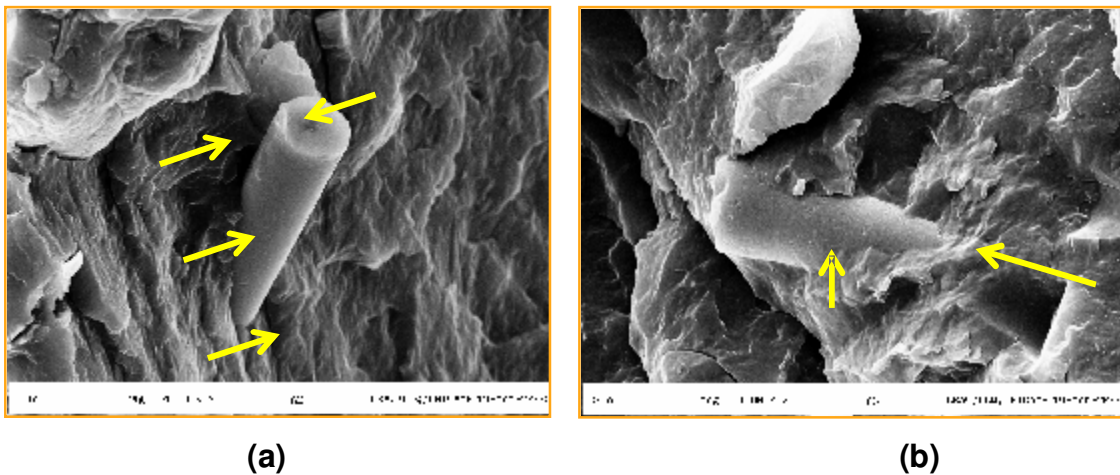


Figura 73 (a) – Compósito de PP com 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x. **(b)** – Compósito de PP com 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.

Pode-se observar nas figuras 74, que o compósito de polipropileno com 20% de micro fibra de sílica amorfa (MFSA) também apresentou a mesma tendência para cada situação.

A figura 74(a) podemos observar que a compatibilização entre as cargas não ocorreu. Na foto, conforme indicado pelas setas, observa-se uma grande quantidade de vazios, havendo até um deslocamento das MFSA na matriz polimérica.

Na figura 74(b), observa-se com o auxílio do MEV com aumento de 4000x nas posições marcadas pelas setas, uma boa adesão da MFSA na matriz polimérica. Devido ao aumento da concentração da MFSA neste compósito, é observada uma concentração maior de MFSA presente no sistema.

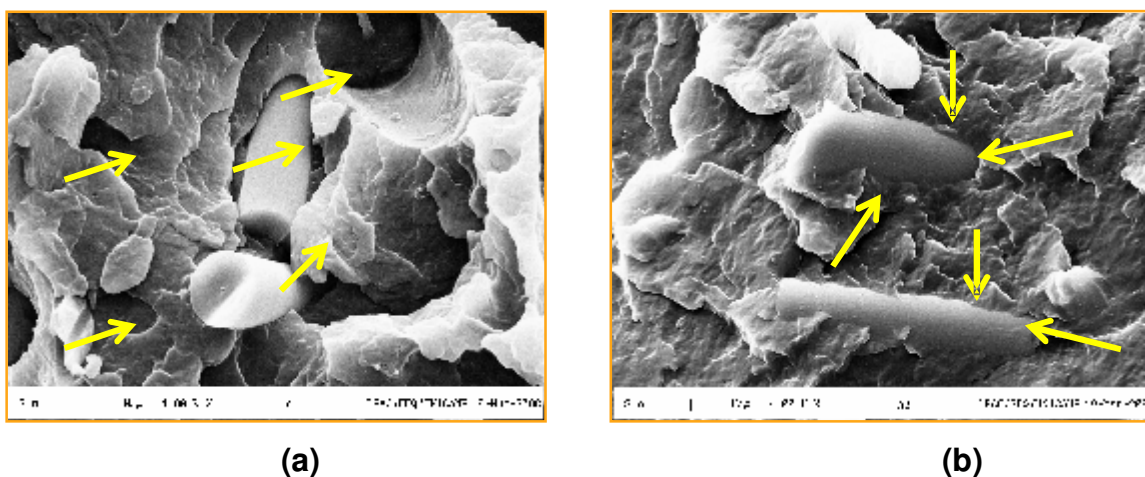


Figura 74 (a) – Compósito de PP com 20% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x. **(b)** – Compósito de PP com 20% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.

Pode-se observar nas figuras 75, que o compósito híbrido de polipropileno com 10% de fibra natural + 20% de micro fibra de sílica amorfa (MFSA) também apresentaram características distintas para cada situação.

A figura 75(a) podemos observar, que a compatibilização entre as cargas e a matriz polimérica não ocorreu. Na foto, conforme indicado pelas setas, observam-se regiões com vazios e sinais de não compatibilização, tanto entre as cargas celulósicas e minerais, quanto às mesmas com a matriz polimérica.

Na figura 75(b), observa-se com o auxílio do MEV com aumento de 4000x nas posições marcadas pelas setas, regiões com melhor adesão entre as cargas celulósicas e minerais. Os excelentes resultados dos compósitos nas propriedades mecânicas com agente de acoplagem comprovam o que é observado nas fotos.

Fu *et al* (2002), se utilizou à técnica de MEV para observar um compósito híbrido de polipropileno com fibras de vidro e de carbono pesquisadas por ele, onde constatou-se a excelente sinergia das cargas na matriz polimérica resultando em boas propriedades mecânicas [59].

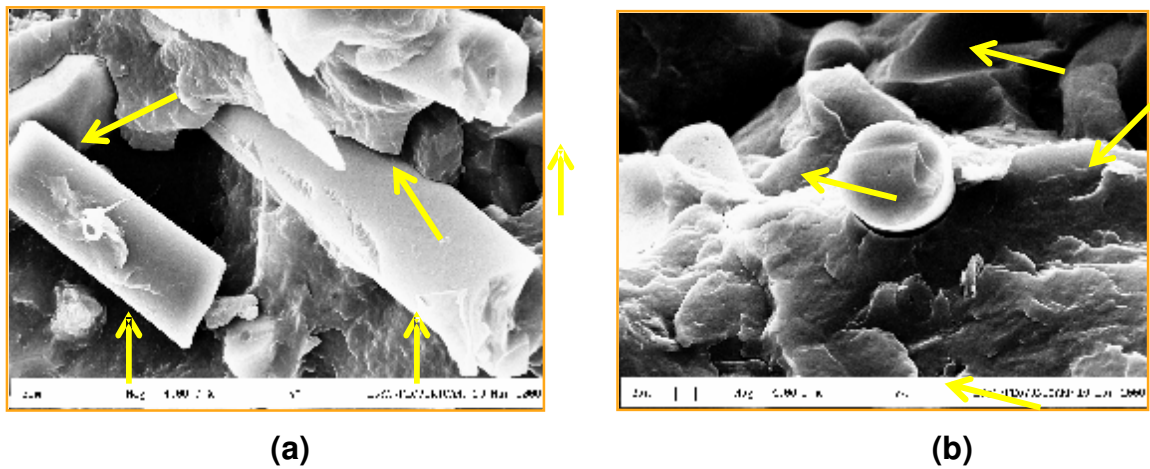


Figura 75 (a) – Compósito de PP Híbrido com 20% Fibra Natural + 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) sem agente de acoplagem – aumento de 4000x.
(b) – Compósito de PP Híbrido com 20% Fibra Natural + 10% de Micro Fibra de Sílica Amorfa (MFSA) com agente de acoplagem – aumento de 4000x.

Capítulo VI

VI.1 – Conclusões

A idéia principal desse trabalho era a obtenção de um compósito híbrido de homo polipropileno carregado com micro fibra de sílica amorfa e fibra natural lignocelulósica, auxiliado por agente de acoplagem, que possuísse boas propriedades térmicas e mecânicas, que pudesse ser usada como material para indústria automobilística (ou outras utilidades tecnológicas), material de baixo custo comparado aos compósitos de polipropileno com fibra de vidro comercializada, levando-se em consideração a preocupação ambiental com os passivo por eles gerados.

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação é possível fazer as seguintes conclusões:

As formulações desenvolvidas para os compósitos estudados apresentaram leve escurecimento durante o processamento da amostras na extrusão e injeção, devido à degradação da celulose, mesmo utilizando-se baixas temperaturas de processamento.

Através dos trabalhos desenvolvidos para a obtenção das amostras, pode-se concluir que devido à alta capacidade de absorção de umidade da fibra natural, deve-se tomar uma série de cuidados no pré-tratamento da fibra e durante o processo de extrusão como: desumidificação eficiente da fibra natural, tempo de exposição do extrudado na banheira com água deve ser minimizada ao máximo e sistema de alimentação da fibra junto ao polímero deve ser executado por sistemas de alimentação especiais, devido a grande diferença de densidade entre os mesmos.

Nos testes de densidade o compósito híbrido apresentou valores de peso menores que os materiais convencionais, como por exemplo o compósito de polipropileno homopolímero com 20% de talco. Com isto, podemos concluir que o compósito híbrido apresenta grande competitividade no quesito peso x eficiência com relação aos compósitos comercializados.

O anidrido maleíco pode ser um fator de aumento da densidade, conforme mostrado nos gráficos comparativos entre as amostras caracterizadas com e sem agente de acoplagem, pelo fato de provavelmente eliminar os espaços vazios no interior dos compósitos desenvolvidos.

Nos testes de tração o compósito híbrido apresentou valores superiores em relação aos compósitos desenvolvidos e os demais materiais polímeros comparados. Ao compararmos a eficiência do agente de acoplagem no compósito híbrido, houve um ganho nas propriedades de resistência à tração de 77% e no módulo de tração em torno de 22%.

Nos testes de Flexão o compósito híbrido apresentou valores superiores em relação aos compósitos desenvolvidos com MFSA e fibras naturais, ficando próximo ao valor do ABS no teste de resistência a flexão, mostrando assim a excelente sinergia entre as cargas utilizadas e a matriz de polipropileno aliada ao agente de acoplagem. Nos testes de módulo de flexão, os valores obtidos nos compósitos híbridos, tanto com e sem agente de acoplagem, mostraram que a combinação de cargas gerou um material com excelentes propriedades de rigidez, muitas vezes requisitadas nas aplicações de engenharia.

Nos testes de resistência ao impacto os valores encontrados para os compósitos desenvolvidos em relação ao ABS foram baixos, porém, era um dado previsível uma vez que a presença do butadieno no terpolímero, confere ao mesmo grande resistência ao impacto. Ao compararmos a eficiência do agente de acoplagem nos compósitos desenvolvidos, observamos um ganho considerável nos valores de impacto, isto se deve possivelmente, a melhor interação da matriz polimérica com as cargas utilizadas aliada ao agente de acoplagem.

Nos testes de desempenho térmico, tanto no teste de HDT quanto no teste Vicat, o desempenho do compósito híbrido com agente de acoplagem em relação ao material de engenharia e a resina e compósito comercial de polipropileno, apresentou valores superiores. Já no comparativo entre os compósitos desenvolvidos com e sem agente de acoplagem para os dois testes de avaliação térmicas, pode-se constatar que a presença do agente de acoplagem não influenciou nos valores encontrados, obtendo assim valores bem próximos nos testes realizados.

Nos testes de DSC pode-se concluir que no compósito híbrido houve um deslocamento na curva da temperatura de cristalização (T_c) em relação à resina de polipropileno. Já na temperatura de fusão (T_m) não houve alteração nos valores do compósito híbrido, resultando assim em valores muito próximos ao da resina de polipropileno homopolímero.

Nos testes de dureza Shore, observou-se que o compósito híbrido apresentou valores próximos ao ABS e ao compósito comercial de polipropileno, sendo que a dureza superficial no compósito se deve ao fato da adição das fibras naturais. No comparativo entre os compósitos com e sem agente de acoplagem, os valores ficaram bem próximos, podendo-se constatar que o agente de acoplagem não influenciou nos valores obtidos, para o teste de dureza Shore.

Nas observações de MEV, podemos destacar algumas particularidades dos compósitos obtidos com as configurações geométricas das cargas naturais de formato fibroso e das cargas inorgânicas de formato cônico. Outro ponto destacado nas fotos, nas diversas configurações dos compósitos obtidos, é a interação da carga na matriz polimérico quando na presença do agente de acoplagem.

VI.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Desenvolvimento de um compósito híbrido com uma matriz polimérica de um polipropileno copolímero, para efeito comparativo das propriedades mecânicas em especial a resistência ao impacto, ao compósito híbrido de matriz polimérica de um polipropileno homopolímero como estudado nesta pesquisa.

Estudar as variáveis no processo de extrusão como, relação L/D da rosca, perfil da rosca, RPM, temperaturas de processamento, sistemas de telas no cabeçote e sistema de alimentação das cargas e aditivos, para a obtenção dos compósitos híbridos e sua posterior avaliação nos testes mecânicos.

Estudar os diversos tipos de agente de acoplagem tais como, lignina e silanos, e suas influências nos compósitos híbridos com cargas minerais e lignocelulósicas.

Estudar a inclusão de modificadores de impacto no compósito híbrido estudado com a finalidade de aumentar ainda mais a propriedade de impacto do produto final.

Estudar a influência dos tamanhos de partículas das cargas utilizadas, como nanocargas, nos compósitos híbridos com relação a propriedades mecânicas.

Avaliar a processabilidade do compósito híbrido obtido em um produto de aplicação automobilística com seus respectivos testes no produto final, como montabilidade e desempenho do produto em campo.

Capítulo VII

VII – Referências Bibliográficas

- [1] Karger-Kocsis J., “Polypropylene - structure, blends and composites”, Chapman & Hall, 1st edition 1995; Vol.2 Chapter 1:1–21.
- [2] Site Borealis Group – www.borealisgroup.com , acessado em Janeiro de 2008.
- [3] Mothé, C.G., Araújo, C.R., “ Uso de Programa Computacional aliado às Técnicas de Análise Térmica para determinação de Parâmetros Cinéticos de Compósitos de PU/Fibra de Curauá”, *Revista Analytica*, 2003, (4) 37-43.
- [4] Camargo, A.S., Tese de Mestrado: “ Compósitos de Polipropileno Reforçado com Farinha de Madeira para Aplicações em Produtos Moldados por Injeção ”, Engenharia e Ciência dos Materiais / Universidade São Francisco,2006.
- [5] Site Braskem – www.braskem.com.br , acessado em Julho de 2008.
- [6] Moore E. Jr., “Polypropylene Handbook”. Hanser/Gardner Publications Inc., 1996, 1; Chapter 5:225–233.
- [7] J. Hartikainen, P. Hine, J.S. Szabo, M. Lindner, T. Harmia, R.A. Duckett, K. Friedrich, “Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler”, *Composites Science and Technology*, 2005, 65:257-267.
- [8] R. J. Young and P. A. Lovell, “Introduction to Polymers”. Nelson Thornes Ltd., 2nd edition 2002; Chapter 3:138-237.
- [9] Hillig, E., Tese de Doutorado: “ Viabilidade Técnica de Produção de Compósitos de Polietileno (HDPE) Reforçados com Resíduos de Madeira e Derivados das Indústrias Moveleiras ”, Engenharia Florestal / UFPr, 2006.
- [10] Ishizaki, M.H., Tese de Mestrado: “ Influência da Adição da Fibra de Coco Verde em Parâmetros de Processamento do Polipropileno ”, Instituto de Macromoléculas Prof^a Eloísa Mano / UFRJ,2005.
- [11] Pacheco e Silva, V., Tese de Mestrado: “ Compósitos Elastoméricos de fibras curtas de sílica / sílica ”, Instituto de Química / Unicamp,2005.
-

- [12] Justino Maia, D.R., Tese de Mestrado: “ Esbranquecimento de Peças Injetadas de Polipropileno Isotático contendo TiO_2 ”, Instituto de Química / Unicamp, 2000.
- [13] Morassi, O. J., “ Fibras Naturais – Aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística”, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais CBCIMAT, 12, 1994. Anais, p 1259-1262.
- [14] Santos Cruz, C. V. M., Tese de Mestrado: “Emprego do delineamento de experimentos para o desenvolvimento de compósitos polipropileno/fibra de sisal”, Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos / UFSCar , 2002.
- [15] George, J., Sreekala, M. S., THOMAS, S., “A review on the interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites “ , *Polymers Engineering and Science*, 2001, (41) 1471-1485.
- [16] Saheb, D. N., Jog, J. P., “Natural fiber polymer composites: A review”, *Advances in Polymer Technology*, 1999, 18:351-363.
- [17] Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I., “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?”, *Composites Science and Technology*, 2003, (63)1259.
- [18] Santos, M. S., Tese de Mestrado:” Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco”, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano / UFRJ, 2002.
- [19] Victorino, H., “ Painéis de fibra de coco e escória de alto forno diminui custo de moradia”, Disponível em: <http://www.radiobras.gov.br/ct/1997>, Acesso em: 10 fev 2008.
- [20] G.C. Stael, M.I.B. Tavares, J.R.M. d’Almeida, “Impact behavior of sugarcane bagasse waste–EVA composites”, *Polymer Testing*, 2001, 20:869-872.
- [21] Rowell, R. M., Young, R. A., Rowell, J. K., “Paper and composites from agrobased resources”, New York: CRC Press, 1997.
-

- [22] Martins G. S., Iozzi M. A., Martins M. A., Mattoso L. H. C., Ferreira F. C., "Mechanical and thermal characterization of the polyvinyl chloride-sisal fibers composites", *Polímeros*, 2004, (14) 326-333.
- [23] CEMPRE. Perfil de recicladora de fibras de coco. Reciclagem & Negócio: fibra de coco, p35, São Paulo, 1998.
- [24] Homma, A., " O aproveitamento industrial de resíduos", Disponível no endereço eletrônico <http://www.mdic.gov.br/tecnologia/revistas/artigos>, Acesso em 08/02/2008).
- [25] Site Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – www.sbrt.ibict.br , acessado em Julho de 2008.
- [26] Fengel, D., Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions" Editor Walter de Gruyter, Berlin.p.66-75 (1989).
- [27] Ranganathan, S., Advani, S. G., "Characterization of Orientation Clustering in Short Fiber Composites", *Journal of Polymer Science*, 1990, (28)2651 -2672.
- [28] Esper, J. A. M. M., Tese de Mestrado: "Caracterização Mineralógica de Espongilito da Região de João Pinheiro, MG", Engenharia de Minas / UFMG, 2000.
- [29] Gregolin, E. N., Tese de Doutorado: "Estudo de um Compósito de Matriz de Alumínio Reforçado com Fibras de Al-Al₂O₃ Obtido pela Reação da Matriz com Fibras de SiO₂", Campinas, Engenharia Mecânica / Unicamp, 2000.
- [30] Site Grupo Magnesita – www.grupomagnesita.com.br , acessado em Maio de 2008.
- [31] Dias, C.G.B.T., "Adesão interfacial de polipropileno reciclado carregado com fibras naturais", XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Porto alegre: CBECIMAT, 2004.
- [32] Sanadi, A.R., Caulfield, D.F., Jacobson, R.E., "Agro-fiber thermoplastic composites, Paper and Composites from Agro-Based Resources", Lewis Publishers 1997, Chapter 12:377-401.
-

- [33] Kazayawoko, M., Balatinecz, J.J., Matuana, L.M., “Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites”, *Journal of Materials Science*, 1999, (34)6189.
- [34] Coutinho, F.M.B., Costa, T.H.S., “ Performance of polypropylene-wood fiber composites”, *Polymer Testing*, 1999, (18)581.
- [35] Correa, C.A., Fonseca, C.N.P., Neves, S., Razzino, C.A., Hage Jr, E. “Compósitos Termoplásticos com Madeira”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, (13)154-165.
- [36] Camargo, F.A., Tese de Mestrado: “ Obtenção, Caracterização e Estudo de Biodegradação de Blendas de Poli (3-hidróxibutirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar”, Faculdade de Engenharia Química / Unicamp, 2003.
- [37] Chiang, W.Y., Yang, W.D., “Polypropylene Composites I: Studies of the Effects of Grafting of Acrylic Acid and Silane Coupling Agent on the Performance of Polypropylene Mica Composites”, *Journal of Applied Polymer Science* , 1998, (35) 807-823.
- [38] Canevarolo S., “Ciência dos Polímeros”. Artliber Editora Ltda, 2002; Chapter 7:115–126.
- [39] Allen, N. S., Fatinikun, K. O., “Thermal and photochemical oxidation of polypropylene. Influence of residual catalyst levels in unstabilised diluent and gas phase polymers”, *European Polymer Journal*, 1983; 19:551-554.
- [40] Hull, D., “An introduction to composite materials”, Cambridge Solid State Science Series, 2nd edition 1996, chapter 1.
- [41] Moe Moe Thwe, Kin Liao, “Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo–glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33:43-52.
- [42] S. Manrich, “Processamento de Termoplásticos”, Artliber Editora, 1st edition 2005, Chapter 3:107–228.
-

- [43] Tadmor Z, Gogos C. Principles of Polymer Processing. John Wiley & Sons Inc., 2nd edition 2006; Chapter 10:523–532, Chapter 11:635-655.
- [44] W. Mink, “Inyección de Plásticos”. Gustavo Gili S.A., 1st edition 1973; Capítulos: 2:72-80, 3:166-175.
- [45] English, B., " *Wood-Plastics Materials and Processes: A Look at Twenty Five Years of Patent Activity*", in: Proceedings of the Wood-Plastic Conference, p. 60-72, Baltimore, USA (2000).
- [46] Site Grupo Rettenmaier – www.jrs.de , acessado em Maio de 2008.
- [47] Site Arkema – www.arkema-inc.com , acessado em Maio de 2008.
- [48] Moe Moe Thwe, Kin Liao, “Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites”, *Composites Science and Technology*, 2003, 63:375-387.
- [49] B. Wielage, Th. Lampke, H. Utschick, F. Soergel, “Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic–mechanical properties”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 139:140-146.
- [50] Canevarolo S., “Técnicas de Caracterização dos Polímeros ”. Artliber Editora Ltda, 2004.
- [51] Kathleen Van de Velde, Paul Kiekens, “Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites”, *Composite Structure*, 2003, 62:443-448.
- [52] Shah V., “Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis”. John Wiley & Sons Inc., 3rd edition 2007; Chapter 2:31-37, 56-68, Chapter 3:95-100.
- [53] Tita, S. P. S., Paiva, J. M. F., Frollini, E., “ Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar ”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , 2002, (12) 228-239.

- [54] Zheng, Y., Shen, Z., Cai, C., Ma, S., Xing, Y., “The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites”, *Journal of Hazardous Material*, 2008.
- [55] Leong, Y.W., Abu Bakar, M.B., Mohd Ishak, Z.A., Ariffin, A., “Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment”, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, (83)411-422.
- [56] Araújo, J.R., Waldman, W.R., De Paoli M.A., “Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect”, *Polymer Degradation and Stability*, 2008; 93:1770-1775.
- [57] Lovison, Viviane M. J. et al. *Metrologia e Ensaio Básicos na Indústria da Borracha*. São Leopoldo: CETEPO – SENAI, 2003.
- [58] Gungor, A., “Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites”, *Materials and Design*, 2007, (28) 1027-1030.
- [59] Fu, S.Y., Mai, Y.W., Lauke, B., Yue, C.Y., “Synergistic effect on the fracture toughness of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites”, *Materials Science and Engineering*, 2002, 323:326-335.
- [60] Bruns R. E., Scarminio I. S., Neto B. B., “Como Fazer Experimentos”. Editora Unicamp, 2ª edição 2003.
- [61] Callister W., “Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução”. LTC Editora Ltda, 5ª edição 2002; Chapter 2.
- [62] Caraschi, J.C., Leão, A. L., “Woodflour as Reinforcement of Polypropylene”, *Materials Research*, 2002, (5) 405-409.
- [63] Dalfré, G.M., Tese de Mestrado: “Cruzetas de Polímeros Reciclados: Caracterização dos Materiais, Análise Numérica e Ensaio de Modelos”, Escola de Engenharia de São Carlos / USP São Carlos, 2007.
- [64] E. Lafranche, P. Krawczak, J. P. Ciolczyk, J. Maugey, “Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6: guidelines to improve flexural properties”, *Express Polymer Letters*, 2007, 1:456-466.
-

- [65] F. Edi-Soetaredjo, G. Nashed, R. P. G. Rutgers, P. J. Torley ,“Numerical analysis of the effect of extrusion conditions on flow in slit die rheometer”, 3rd International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, December 10-12, 2003 in Melbourne/Australia.
- [66] H. Karian “Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites”, Marcel Dekker Inc., 2nd edition 2003, Chapter 2:11–34.
- [67] Hubert Lobo, Jose V. Bonilla, “Handbook of Plastics Analysis”, Marcel Dekker Inc., 1^a edição 2003; Chapter 3.
- [68] J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia and X. Gómez, Effects of microstructure on wear behaviour of wood reinforced polypropylene composite”, *Wear*, 2008, 265:606-611.
- [69] K. J. Saunders “Organic Polymer Chemistry”, Chapman & Hall, 1st edition 1973, Chapter 2:45–70.
- [70] M. A. Iozzi, M. A. Martins, L. H. C. Mattoso, “Propriedades de Compósitos Híbridos de Borracha Nitrílica, Fibras de Sisal e Carbonato de Cálcio”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14:93-98.
- [71] Odian G. , “Principles of Polymerization”. John Wiley & Sons Inc., 4th edition 2004; Chapter 1:17-35.
- [72] Rabello M. S., “Aditivação de Polímeros”, SP, Artliber Editora (2000).
- [73] Site Basf Group – www.basf.com , acessado em Julho de 2008.
- [74] Trombini, R.C., Tese de Doutorado: “Desenvolvimento e Caracterização de Composições Polipropileno / Cargas Retardantes de Chama”, Ciência e Engenharia de Materiais / UFSCar,2004.
- [75] V. N. Hristov, R. Lach and W. Grellmann, “Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites”, *Polymer Testing*, 2004, 23:581-589.

- [76] William Hoareau, Wanderson G. Trindade, Bernard Siegmundc, Alain Castellan, Elisabete Frollini, “Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability”, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86:567-576.
- [77] Xun Xu, Krishnan Jayaraman, Caroline Morin and Nicolas Pecqueux, “Life cycle assessment of wood-fibre-reinforced polypropylene composites”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 198:168-177.