

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

ANDRÉ LUIS NATAL INÁCIO

COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE
PP/EPDM/TALCO RECICLADO CONTENDO FIBRA DE BAMBU

São Bernardo do Campo

2014

ANDRÉ LUIS NATAL INÁCIO

COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE
PP/EPDM/TALCO RECICLADO CONTENDO FIBRA DE BAMBU

Dissertação apresentada ao Centro
Universitário da FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica, orientado pelo
Professor Dr. Baltus Cornelius Bonse

São Bernardo do Campo

2014

Inácio, André Luís Natal.

Comportamento mecânico e térmico de compósitos de PP/EPDM/
talco reciclado contendo fibra de bambu / André Luís Natal Inácio.

São Bernardo do Campo, 2014.

90 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. Compósitos. 2. PP/EPDM/talco. 3. Fibra de bambu. 4. Enve-
lhimento térmico. I. Bonse, Baltus Cornelius, orient. II. Título.

CDU 678.5



Centro Universitário de FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: André Luis Natal Inácio

Matrícula: 211304-1

Título do Trabalho: Comportamento mecânico e térmico de compósitos de PP/EPDM/talco reciclado contendo fibra de bambu.

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Data da realização da defesa: 11/09/2014

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 11 de Setembro de 2014.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: _____

Prof.^a Dr.^a Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: _____

Prof.^a Dr.^a Ticiane Sanches Valera

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Aos meus pais, José Natal Inácio e Neide e irmãos Ana Paula e Allan Cesar, que sempre me apoiaram e foram meu porto seguro ao enfrentar os momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, José Natal Inácio e Neide José Moraes Inácio e irmãos Ana Paula Natal Inácio, e Allan Cesar Natal Inácio. Agradeço ao meu professor orientador Dr. Baltus Cornelius Bonse por ter ajudado nos momentos difíceis e apoiado o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento muito especial aos professores Fernando Marques e João José de Souza meus professores na graduação, pelas cartas de recomendação para iniciar o curso e por todo carinho nos momentos em que os encontrava no corredor da FEI motivando na superação deste desafio.

Agradeço aos amigos da GM, Roseli Aparecida Santos, Rodrigo Sisti, Alexandre Sesti, Marisa Kikuche, Camila Tebaldi, Marcos Bianchi, Eduardo Barros, Lilian Caranti pela motivação no início do curso e apoio na realização dos ensaios e em especial à corporação General Motors do Brasil que fez parte deste sonho me apoiando financeiramente durante o curso

Aos amigos da FEI, Felipe Moreira, Louise Oliveira, Humberto Torrecillas, Eduardo Orfale Junior, Brunno Pimentel, Roberto Nascimento, Ana Lúcia Perrone, Dijan Osti, Renato Nonato, Igor Maldonado, Mariana Libório no apoio quase que diário durante o curso.

Obrigado ao Prof. Dr. Sergio Delijacov por ter orientado o uso do software Statistcs® e as professoras Patricia Calvão e Adriana M. Catelli de Souza na participação da banca de qualificação as diversas dicas no decorrer do curso.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Materiais da FEI, em especial Gustavo Estrela, Ricardo Mickey Black, Fabrício, Mirom, e Geleci, Adelaide e Marcela, por terem sido profissionais de extremo comprometimento durante o processamento dos compósitos e realização dos ensaios e grande motivadores nos diversos dias de convívio.

Aline Camilo que com toda paciência e carinho revisou todo este trabalho dando todo o apoio em diversas etapas.

Aos amigos Marcele Quintas, Thatiana Abreu, Jackeline Costa, Ana Lucia Fernandes, Bruna Alexandrino, Camila Hulse, Oslain José, Eduardo Chinelato, Luciano Capas, Isaac Razzante, Alexandre Kobuti, Leonardo Coriteac, Alexandre Efraim, Bruno Schutt, Francisco Sinocca, Edilson Pierini, Ana Palu, José Renato Ferreira, Liliana Batista, Ronnie Shibata e Fabiana Belizário, no apoio no início do curso e no decorrer dos estudos.

A todos os amigos que não citei, mas que fizeram parte deste sonho o qual agradeço muito a participação e contribuição para a construção e concretização deste sonho, os meus mais sinceros agradecimentos...

“Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar, para atravessar o rio da vida - ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos sem números, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio; mas isso te custaria a tua própria pessoa; tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Onde leva? Não perguntes, segue-o”.

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Compósitos de termoplásticos reforçados com fibras naturais têm atraído a atenção de vários pesquisadores, não somente pela questão ambiental, mas também por razões econômicas, reciclabilidade, facilidade de processamento etc. Uma aplicação bastante promissora é na indústria automotiva devido ao custo e peso. Esta indústria é cada vez mais pressionada para produzir veículos que poluem menos e com baixo consumo de combustível. Uma alternativa seria a utilização de compósitos plásticos reforçados com fibras para tornar as peças mais leves e que possam substituir compostos de matriz polimérica com fibra de vidro e cargas minerais, muito mais abrasivos. Uma das classes de materiais poliméricos mais utilizados no segmento automotivo, para a fabricação de componentes de uso interno e externo dos veículos é o polipropileno (PP) tenacificado com elastômero EPDM (etileno-propileno-monômero dieno) e aditivado com talco. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PP/EPDM/talco reciclado reforçado com fibra de bambu e compatibilizados com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Para tanto, foram preparadas composições, segundo um planejamento experimental 2 por 2 com ponto central, em extrusora dupla rosca acoplada a um reômetro de torque Haake com injeção subsequente. Corpos de prova injetados foram ensaiados em tração, flexão, impacto e fadiga. Análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises térmicas por gravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e temperatura de deflexão térmica (HDT). Corpos de provas envelhecidos em câmara quente foram submetidos aos mesmos ensaios. A adição de fibra de bambu aumentou significativamente as resistências à tração e flexão, os módulos em tração e flexão e a vida em fadiga, e diminuiu o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto. Por sua vez, a adição do agente compatibilizante influenciou positivamente apenas as resistências à tração e à flexão, e a vida em fadiga, e negativamente o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto do material. A influência nos módulos em tração e flexão não foi significativa para o intervalo de confiança adotado de 95%. A adição de fibra e de agente compatibilizante praticamente não influenciou a temperatura de fusão da matriz, porém aumentou ligeiramente a temperatura de cristalização e em alguns casos o grau de cristalinidade. A presença de PP-g-MAH, a teores maiores que 2% em massa, aumentou a temperatura de degradação da fibra. Os compósitos envelhecidos, contendo fibra sem compatibilizante, em relação aos não envelhecidos, não tiveram variação significativa no módulo em tração, porém a deformação na ruptura em tração e a resistência e o módulo em flexão aumentaram, enquanto que o HDT, a vida em fadiga e as resistências ao impacto e em tração diminuíram (exceto para o teor de 40% de fibra). Para os compósitos contendo fibra e compatibilizante o envelhecimento resultou em queda na resistência à tração (exceto para as composições com 6% de PP-g-MAH), na resistência ao impacto, no módulo em tração, na deformação na ruptura, no HDT e na vida em fadiga, enquanto que a resistência e o módulo em flexão aumentaram. A temperatura de início de degradação das fibras aumentou com o envelhecimento em relação àquelas dos compósitos não envelhecidos, exceto para as composições com 20% de fibra e 6% compatibilizante e 30% de fibra e 4% compatibilizante.

Palavras-chave: Compósitos, PP/EPDM/talco, Fibra de Bambu, Envelhecimento Térmico

ABSTRACT

Thermoplastic composites reinforced with natural fibers have attracted the attention of many researchers, not only for environmental concerns, but also for economic reasons, recyclability, ease of processing etc. One promising application is in the automotive industry due to their low cost and weight. This industry is increasingly pressured to produce vehicles that consume less fuel and are less polluting. Therefore, plastics reinforced with fibers are required to make lighter parts and that can replace much more abrasive glass fiber and mineral filled composites. One of the most widely used polymers in the automotive sector for manufacturing interior and exterior vehicle components is talc filled EPDM (ethylene-propylene-diene monomer) toughened polypropylene (PP). In this context, the aim of this study was to assess mechanical and thermal properties of bamboo fiber reinforced recycled talc filled PP/EPDM composites compatibilized with maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH). Composites were prepared, according to a 2 by 2 factorial design with center point, in a Haake twin screw extruder with subsequent injection molding. Injected specimens were subjected to tensile, flexural, impact and fatigue testing. Morphological analyses were performed by scanning electron microscopy (SEM), and thermal analyses by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermally aged specimens were also subjected to the aforementioned tests. Addition of bamboo fiber significantly increased tensile and bending strength, modulus and fatigue life, and decreased elongation at break and impact strength. On the other hand, addition of the compatibilizer had a positive effect only on tensile and flexural strength, and fatigue life whereas the effect was negative on elongation at break and impact strength. The effect on tensile and flexural modulus was not significant at a 95% confidence interval. The addition of fiber and compatibilizer did not appreciably affect the matrix melting temperature, but slightly increased crystallization temperature and in some cases the degree of crystallinity. The presence of PP-g-MAH, at levels exceeding 2wt%, increased the degradation temperature of the fiber. Thermally aged composites containing fiber without compatibilizer, in relation to non-aged composites, did not significantly affect tensile modulus, but increased tensile strain at break and flexural strength and modulus, whereas HDT, fatigue life and tensile impact strength decreased (except at 40wt% fiber). For composites containing fiber and compatibilizer aging resulted in a decrease in tensile strength (except for compositions with 6wt% PP-g-MAH), in impact strength, tensile modulus, strain at break, HDT and fatigue life, whereas flexural strength and modulus increased. The onset temperature of fiber degradation increased with aging in relation to that of the unaged composites, except for compositions with 20wt% fiber and 6wt% compatibilizer and 30wt% fiber and 4wt% compatibilizer.

Keyword: Composites, PP/EPDM/talc, Bamboo fiber, Thermal aging

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais vantagens do PP em relação às demais resinas.....	27
Tabela 2 - Comparativo das vantagens e desvantagens de vários termoplásticos usuais em relação ao PP.....	28
Tabela 3 - Comparação de algumas propriedades dos tipos de PP comerciais.....	30
Tabela 4 - Volume mundial de produção de fibras conforme sua origem.....	40
Tabela 5 - Composição em % de massa total dos principais componentes das fibras naturais e ângulo microfibrilar.....	43
Tabela 6 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais.....	44
Tabela 7 - Tabela comparativa de alguns compósitos reforçados com fibra de bambu.....	45
Tabela 8 - Propriedades do material Daplen EF210AEB empregado como matriz.....	51
Tabela 9 - Composições dos compósitos utilizadas no planeamento 2 ² com ponto central e composições de referência.....	55
Tabela 10 - Condições de extrusão.....	57
Tabela 11 - Parâmetros do Processo de Injeção.....	58
Tabela 12- Matriz de número de corpos de prova e testes realizados.....	60
Tabela 13 - Nomenclatura dos compósitos confeccionados neste trabalho.....	71
Tabela 14 - Propriedades mecânicas de resistência à tração para as várias formulações estudadas..	72
Tabela 15 - coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem.....	75
Tabela 16 Resultados das propriedades de flexão em médias e desvio padrão.....	80
Tabela 17 - Coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados de flexão.....	82
Tabela 18 - Propriedades medidas de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V.....	85
Tabela 19 - Coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados de impacto.....	87
Tabela 20 - Valores médios de Ciclos até a ruptura por Fadiga em tração.....	91
Tabela 21 - coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados dos ciclos de fadiga em tração.....	92
Tabela 22 - Resultados médios e desvios padrões do ensaio de HDT.....	95
Tabela 23 - Coeficientes de regressão para HDT.....	97
Tabela 24 - Valores obtidos nos ensaios de DSC para as diversas composições estudadas.....	98
Fonte: Autor.....	98
Tabela 25 - Fração mássica de PP nos compósitos em função do teor de fibra.....	98
Tabela 26 - Compilação dos valores de TGA.....	103
Tabela 27 - Propriedades mecânicas de tração dos compostos de PP/EPDM/20% talco e as variações de % fibra e PP-g-MA envelhecidos e não envelhecidos.....	104
Tabela 28 - Resultados das propriedades de flexão em médias e desvio padrão para corpos de provas envelhecidos e não envelhecidos.....	108
Tabela 29 - Resultados do ensaio de impacto dos corpos de provas envelhecidos e não envelhecidos.....	111
Tabela 30 - Ciclos de vida de fadiga dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e PP-g-MAH envelhecidos e não envelhecidos.....	113

Tabela 31 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compostos não envelhecidos e envelhecidos	114
Tabela 32 - Análise Termogravimétrica dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Volume de produção de automotores leves.....	21
Figura 2 - Utilização de PP em veículos leves comerciais, demonstrado nas peças em vermelho.....	22
Figura 3 - As três configurações possíveis do polipropileno a partir do monômero propileno.....	26
Figura 4 - Esquema do mecanismo de microfibrilamento de uma blenda tenacificado com partículas de elastômero.	32
Figura 5 - Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo.....	33
Figura 6 - Mecanismos simplificado da reação para a enxertia do anidrido maleico em PP (ROOR' representa o peróxido usado para iniciar a reação	37
Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV de: A - superfície do talco, B - superfície com talco disperso em PP após uma fratura frágil, C - superfície após uma fratura dúctil devido ao talco estar em pequenas partículas.	38
Figura 8 - Classificação de Fibras Naturais	39
Figura 9 - Estrutura elementar de uma fibra vegetal.....	41
Figura 10 - Estrutura da celulose.....	42
Figura 11 - Representação da composição química de uma fibra de bambu.....	46
Figura 12 - Vista em corte transversal mostrando a microestrutura do bambu	47
Figura 13 - Processo de mistura do PP tenacificado e Fibra de Bambu em misturador tipo Y e mistura final.....	55
Figura 14 - Extrusora dupla rosca modelo Haake Reomex PTW.....	56
Figura 15 - Injetora Battenfeld HM 60/350 utilizada para a injeção dos corpos de prova.....	58
Figura 16 - Máquina Universal de Ensaio Instron 5567:a) vista do equipamento.....	61
Figura 17 - Ensaio de flexão:, a) vista do equipamento b) corpo de prova durante ensaio de flexão..	62
Figura 18 - Máquina de entalhe	63
Figura 19 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto (Charpy).....	64
Figura 20 - Equipamento para ensaio de impacto Charpy	64
Figura 21 - Procedimento de resfriamento em nitrogênio líquido e rompimento por impacto dos corpos de prova.....	65
Figura 22 - Máquina de ensaios mecânicos MTS 810 – 250 kN	66
Figura 23 - Estufa de circulação de ar quente.....	67
Figura 24 - Aparelho para ensaio HDT CEAST HDT 6 Vicat em.....	68
Figura 25 - Microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV	70
Figura 26 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração para as várias formulações estudadas.	73
Figura 27 - Representação gráfica da resistência à tração para as várias formulações estudadas.	74
Figura 28 - Representação gráfica da deformação na ruptura para as várias formulações estudadas.	74
Figura 29 - Gráfico de Pareto do módulo em tração.....	76
Figura 30 - Gráfico de Pareto mostrando a influência dos teores de fibra e de PP-g-MAH na resistência à tração	77
Figura 31 - Gráfico de Pareto mostrando a influência dos teores de fibra e de PP-g-MAH na deformação na ruptura	77

Figura 32 - Superfície de resposta quadrática do módulo de tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH.....	78
Figura 33 - Superfície de resposta quadrática da tensão máxima de tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH.....	78
Figura 34 - Superfície de resposta quadrática – curva de contorno % de ruptura em tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH.....	79
Figura 35 - Representação gráfica da tensão de ruptura dos compostos não envelhecidos	81
Figura 36 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos não envelhecidos	81
Figura 37 - Figura de Pareto demonstrando a contribuição de fibra e PP-g-MAH sobre a resistência a flexão.....	83
Figura 38 - Gráfico de Pareto para módulo de flexão a 0,3%.....	83
Figura 39 - Superfície de resposta para a tensão em flexão a 2% de deformação em função dos teores de fibra e de compatibilizante	84
Figura 40 - Superfície de resposta para o módulo de flexão a 0,3% em função dos teores de fibra e de agente compatibilizante.....	84
Figura 41 - Resistência ao impacto dos compósitos de fibra de bambu.....	86
Figura 42 - Gráfico de Pareto demonstrando a contribuição da fibra e do PP-g-MAH na resistência ao impacto	87
Figura 43 - Superfície de resposta da resistência ao impacto em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH	88
Figura 44 - Resultados da função “desirability” utilizado para otimizar as propriedades de tração estudadas.	89
Figura 45 - Resultado desejado para maximizar as propriedades de tração, flexão e impacto	90
Figura 46 - Log ₁₀ ciclos de vida em fadiga em tração dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e de compatibilizante.....	91
Figura 47 - Superfície de resposta do log do número de ciclos em fadiga em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH.....	93
Figura 48 - Gráfico de Pareto do número de ciclos em fadiga em função do teor de fibra.....	94
Figura 49 - Resultados médios e desvios padrões do ensaio de HDT	96
Figura 50 - Pareto HDT apresentando que somente a adição de fibra apresenta efeito significativo .	96
Figura 51 - Ensaio DSC 1º Compilação Curvas de aquecimento de 25º à 200ºC dos compostos estudados.....	99
Figura 52 - 1ª Corrida de Aquecimento de DSC, comparando a curva do PP-g-MAH com o TPO Virgem e TPO Extrudado	100
Figura 53 - Curvas de DSC dos diversos compostos estudados durante o resfriamento.....	100
Figura 54 - Curva de aquecimento dos diversos compósitos estudados	101
Figura 55 - Compilação das curvas de TGA	102
Figura 56 Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	106
Figura 57 - Representação gráfica da resistência à tração dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	106
Figura 58 - Representação gráfica da deformação na ruptura dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	107

Figura 59 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos envelhecidos e não envelhecidos.....	109
Figura 60 - Representação gráfica tensão de ruptura em flexão dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	110
Figura 61 - Representação gráfica da resistência ao impacto de compostos envelhecidos e não envelhecidos	112
Figura 62 - Ciclos de vida de fadiga em tração na base log10 dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e PP-g-MAH envelhecidos e não envelhecidos.....	113
Figura 63 - Representação gráfica das temperaturas de deflexão térmica dos compostos envelhecidos e não envelhecidos.....	115
Figura 64 - Comparativo das curvas de TGA dos compostos envelhecidos e não envelhecidos	117
Figura 65 - Fotomicrografica de MEV da superfície fraturada de compósitos sem agente compatibilizante.....	119
Figura 66 - Aderência fibra/ matriz em compósitos com agente compatibilizante demonstrando a eficiência de adição de PP-g-MAH H	120
Figura 67 - Dispersão do Talco no compósito	121
Figura 68 - Aparecimento de fibrilas nos compósitos que possuíam a adição de PP-g-MAH.....	122
Figura 69 - EPDM disperso no compósito: análise de corpos de prova após ensaio de impacto após criogenia em composito contendo 20% de fibra +6% compatibilizante.	123

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	acrilonitrila, butadieno e estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPDM	etileno-propileno-monômero diênico
Ext_m	TPO reciclado moído, proveniente de galhos de injeção e peças injetadas descartadas da planta de injeção da GM do Brasil (matriz dos compósitos deste trabalho), submetido à mesma histórica térmica dos compósitos com fibra natural, na extrusora e na injetora.
Ext_ev	TPO reciclado moído envelhecido, proveniente de galhos de injeção e peças injetadas descartadas da planta de injeção da GM do Brasil (matriz dos compósitos deste trabalho), submetido à mesma histórica térmica dos compósitos com fibra natural, na extrusora e na injetora.
%FB	% de Fibra de Bambu
HDT	temperatura de deflexão térmica
HDPE	polietilenos de alta densidade
I	iniciador
IF	índice de fluidez
LDPE	polietilenos de baixa densidade
MA	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PE	polieteno (IUPAC) / polietileno (não IUPAC)
PET	politereftalato de etileno
PP	poli(1-metiletileno) (IUPAC) / polipropileno (não IUPAC)
PP-g-MAH	polipropileno enxertado com anidrido maleico
a-PP	polipropileno atático
i-PP	polipropileno isotático

PPS	polissulfeto de fenileno
TP	termoplástico
TPO	olefina termoplastico
TPV	termoplastico vulcanizado
UV	raios ultravioleta
Virg	PO em pellet recebido do fornecedor de matéria prima o qual foi injetado
20_0	TPO contendo 20% de fibra de bambu, sem adição de PP-g-MAH.
20_2	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH
20_6	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH
30_0	TPO contendo 30% de fibra de bambu, sem PP-g-MAH
30_4	TPO contendo 30% de fibra de bambu e 4% PP-g-MAH
40_0	TPO contendo 40% de fibra de bambu, sem PP-g-MAH
40_2	TPO contendo 40% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH
40_6	TPO contendo fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH
20_0_ev	TPO contendo 20% de fibra de bambu, sem adição de PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente.
20_2_ev	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente
20_6_ev	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH,. envelhecido em câmara quente
30_0_ev	TPO contendo 30% de fibra de bambu, sem PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente
30_4_ev	TPO contendo 30% de fibra de bambu e 4% PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente
40_2_ev	TPO contendo 40% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente
40_6_ev	TPO contendo fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH, envelhecido em câmara quente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Panorama sobre a utilização de resinas	19
1.1 Panorama da reciclagem e utilização de compósitos em veículos	20
1.2 Motivação e objetivos da pesquisa	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 Tipos de Polipropileno	24
2.2 Homopolímeros	25
2.2.1 Olefinas termoplásticos	28
2.3 Mecanismos de Tenacificação em PP	31
2.4 Cargas em polipropileno	34
2.4.1 Tratamentos superficiais das fibras naturais	35
2.4.2 Agentes de acoplagem	36
2.4.3 Talco	37
2.4.4 Fibras Naturais	39
2.4.5 Composição das fibras vegetais	41
2.4.6 Fibra de bambu	44
2.4.7 Limitações de uso de fibra vegetais	48
2.5 Compósitos Reforçados com Fibras Vegetais na Indústria Automobilística	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 Materiais	50
3.1.1 Blenda polimérica de PP, EPDM e talco	50
3.1.2 Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)	52
3.1.3 Fibras de Bambu	52
3.2 Métodos	53
4 PROCESSAMENTO	54
4.1 Extrusão para obtenção dos pellets do compósito de PP/EPDM/talco+fibra de bambu	54
4.2 Injeção dos Corpos de Prova	57
4.3 Ensaio	59
4.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos	61
4.4.1 Ensaio de Tração	61
4.4.2 Ensaio de Flexão	62

4.4.3 Ensaio de Impacto Charpy com Entalhe em V	62
4.4.4 Rompimento dos corpos de prova à baixa temperatura para análise no MEV	65
4.4.5 Ensaio de fadiga baseado em esforço de tração	66
4.4.6 Envelhecimento em câmara climática com circulação de ar quente	66
4.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos	67
4.5.1 Ensaio de Deflexão por Temperatura HDT (Heat Deflection Temperature)	67
4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial. (DSC)	68
4.5.3 Termogravimetria (TGA)	69
4.6 Caracterização Morfológica	70
5 RESULTADOS e discussão	71
5.1 Corpos de Prova Não Envelhecidos	72
5.1.1 Ensaio de Tração	72
5.1.2 Ensaio de Flexão	79
5.1.3 Ensaio de Impacto	85
5.1.4 Otimização das propriedades de Tração, Flexão e Impacto por meio da função Desirability	88
5.1.5 Ensaio de Fadiga	91
5.1.6 HDT	95
5.1.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	97
5.1.8 TGA	101
5.2 Corpos de Prova Envelhecidos	104
5.2.1 Ensaio de tração	104
5.2.2 Ensaio de Flexão	107
5.2.3 Ensaio de Impacto	111
5.2.4 Ensaio de Fadiga	112
5.2.5 HDT	114
5.2.6 TGA	116
6 ANÁLISE MORFOLÓGICA	118
6.1 MEV dos Compósitos Não Envelhecidos	118
6.2 MEV dos Compósitos Envelhecidos	123
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
8 REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO

Esta seção objetiva apresentar as aplicações das resinas, reciclagem e motivação da pesquisa.

1.1 Panorama sobre a utilização de resinas

Componentes veiculares como grades de radiadores, para-choques, painéis de instrumentos, molduras de portas, componentes de motores, e componentes de radiadores tiveram suas matérias primas alteradas de metálicos para poliméricos, resultando na utilização crescente de polímeros de, aproximadamente, 75 kg para 450 kg com potencial de aumento do percentual de massa total do veículo.

O contraponto da utilização de resinas se dá pelos impactos ambientais da cadeia produtiva do polímero com total dependência da extração de petróleo, a destinação do produto manufaturado após a vida útil e a geração de resíduos.

O segmento automotivo brasileiro é formado por algumas montadoras com histórico de quase 50 anos e outras recém-instaladas no Brasil que na última década fortaleceram seus times de Engenharia de Produto. Estas montadoras passaram de “aplicadores” de tecnologia desenvolvida nos Estados Unidos, Europa e Ásia para o desenvolvimento de veículos especificamente para atender os mercados emergentes (Rússia, China, África do Sul, Brasil, Índia), onde o foco principal são veículos leves, de baixo custo e fácil manufaturabilidade. Esse movimento de transição deve-se à grande competição e ao baixo poder econômico da população.

Neste cenário, as resinas termoplásticas cada vez mais têm sido empregadas por estes times em novos projetos dado o balanço entre custo, peso e propriedades termomecânicas.

Outro grande propulsor do desenvolvimento será o Programa “Inovar Auto” do Governo Federal Brasileiro (DECRETO Nº 7.819, DE 3 DE OUTUBRO DE 2012 do Governo Federal Brasileiro), o qual foca na eficiência energética dos automóveis (economia de consumo de combustíveis), desenvolvimento tecnológico, inovação, segurança, proteção ao meio ambiente, gerando condições ideais para a utilização de fibras naturais que apresentam baixo custo e

densidade menor quando comparado à fibra de vidro, aplicável na maioria das peças estruturais dos veículos.

As diversas aplicações das resinas demandam o atendimento das especificações técnicas e o atendimento das solicitações térmicas e mecânicas. Devido às limitações dos compósitos, muitas vezes se faz necessária a adição de agentes de reforço, como fibra de vidro e sílica visando melhorar estas características que acabam por impactar em pontos como a reciclabilidade do material, custos de fabricação e disponibilidade de matéria prima (MANTIA e MORREABLE, 2011).

Assim, as fibras naturais despertaram interesse da comunidade acadêmica e recentemente vêm ganhando espaço no universo das indústrias automotivas, face ao baixo custo, origem de fontes renováveis abundantes, grande redução de impactos ambientais e a relação de baixa densidade versus potencial de elevação das propriedades físicas.

Dentre as diversas fibras naturais disponíveis na natureza, a fibra de bambu encontra grande aplicação dada à abundância de fontes renováveis disponíveis na Ásia e América do Sul (OKUBO et al., 2004). Na natureza é possível encontrar cerca de 1000 espécies de bambu sendo que um fator de extrema importância para a utilização em escala industrial é o fato do mesmo estar pronto para a colheita e processamento em 3 anos (valendo lembrar que a madeira demanda aproximadamente 20 anos).

1.1 Panorama da reciclagem e utilização de compósitos em veículos

O segmento automobilístico apresenta a maior concentração na utilização de compósitos poliméricos em relação aos demais segmentos de linha branca, eletroeletrônicos e alimentício, a contribuição por veículo de 200 kg/veículo o que representa 9% de toda massa do veículo (YANG et al., 2011). O volume de produção de veículos automotores leves do mercado brasileiro pode ser observado na Figura 1. Observa-se um crescimento considerável do volume de produção nos últimos anos e conseqüentemente, um elevado potencial de aplicação de fibras naturais em algumas das possíveis aplicações que exijam reforço.

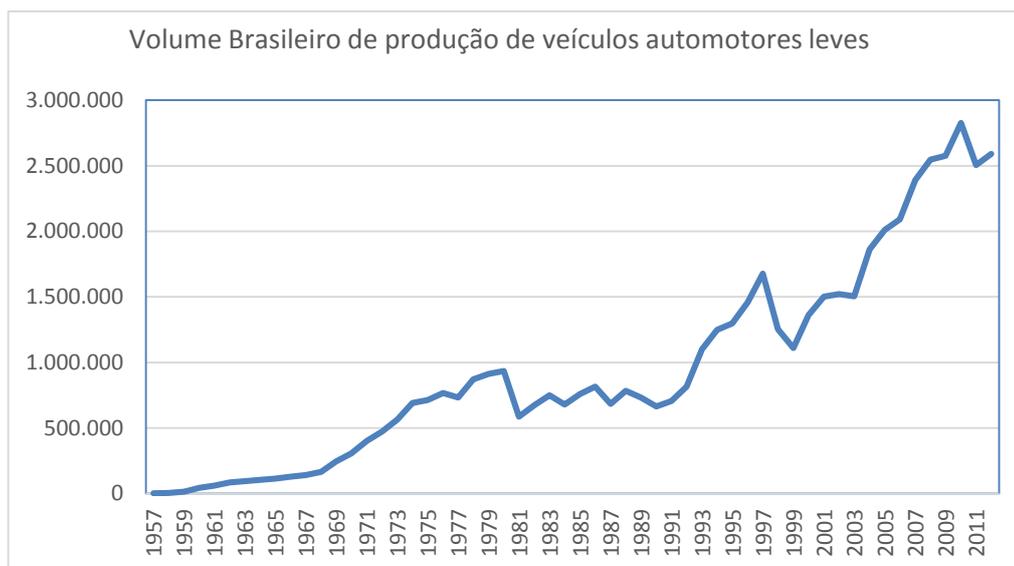


Figura 1 - Volume de produção de automotores leves

Fonte: Autor “adaptado de” Anuário da indústria Automobilística Brasileira, 2013

Um comparativo sobre o impacto econômico que viabilizaria a utilização de fibras naturais mostra que a fibra natural apresenta custo entre US\$ 200,00 – 1000,00/ ton e a fibra de vidro tem valor na faixa de US\$ 1200,00 – 1800,00 /ton (SHALWAN;YOUSIF, 2013). Com esta expressiva contribuição financeira o custo do compósito final pode ter significativa redução, além da redução de peso do componente final, visto que a fibra natural apresenta uma densidade em torno de 20 a 30 % menor que a fibra de vidro.

Além da redução de massa, a variável custo de produção apresenta casos bem sucedidos sendo reportados economias de energia ao redor de 80%, devido à substituição de fibra de vidro por compósitos de fibras naturais (PANTHAPULAKKAL, 2006).

1.2 Motivação e objetivos da pesquisa

Blendas de PP/EPDM/talco são amplamente utilizados no segmento automotivo para a fabricação de componentes de uso interno e externo (em aplicações como painéis, consoles, molduras, para-choques, frisos de portas) como pode ser visto na figura 2 com as peças marcadas em vermelho.

Considerando os elevados volumes anuais de produção de veículos e conseqüentemente de consumo deste tipo de blenda, tem-se observado dois cenários de resíduos de produção, o primeiro dentro da indústria de transformação com galhos e peças não conformes, e outro

formado após a vida útil dos veículos, ambos passíveis de reciclagem ou descarte, gerando assim um grande passível ambiental.



Figura 2 - Utilização de PP em veículos leves comerciais, demonstrado nas peças em vermelho
Fonte - LyondellBasell, Workshop GMB – March 1st, 2013

Em julgamento técnico inicial, ao optar-se por esta matriz ternária (PP/EPDM/talco) proveniente de material reciclado, os dados técnicos deste material resultaram na possibilidade de potencializar ganhos nos resultados térmicos e mecânicos finais quando comparados a compósitos que utilizavam apenas PP reforçados com fibras naturais e agente compatibilizante, adicionado ao compósito visando promover melhor aderência entre fibra e matriz.

Desta forma o objetivo do estudo é apresentar opções de compósitos de baixo custo e balanço entre as propriedades térmicas e mecânicas que possam ser alternativa e/ou substituir matérias com fibra de vidro, utilizados na fabricação de peças estruturais, como por exemplo, suportes de sustentação de para-choques.

Foram estudadas e comparadas composições visando encontrar o melhor balanço de ganho nas propriedades termomecânicas, tendo como referência o percentual em massa de fibra de bambu e agente compatibilizante propileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), nas condições normais de processamento e também após o processo de envelhecimento em estufa térmica com circulação de ar durante 168 horas +/- 2 horas (7 dias) com temperatura de 85°C +/- 3°C conforme a norma GMW 16450.

Ao final deste trabalho espera-se contribuir não somente com a viabilidade da utilização destas composições e sua reciclagem, mas também com que esta ideia possa gerar demanda de matéria-prima para a separação do material polimérico no descarte e reprocessamento em regiões urbanas, além de uma agricultura sustentável para o cultivo e preparo de fibras naturais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo visa apresentar a revisão da literatura utilizada como base para pesquisa.

2.1 Tipos de Polipropileno

O intuito deste capítulo é de apresentar as principais configurações de PP e suas formas comerciais, valendo ressaltar que o material aplicado como matriz neste trabalho é um TPO (olefina termoplástica) composto de PP homopolímero modificado com a adição de EDPM e 20% de talco

PP é um termoplástico (TP) versátil, podendo ser processado por várias técnicas e usado em muitas aplicações comerciais. É um dos TPs commodities que mais crescem, sendo seu volume de produção excedido somente pelo polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (MAIER; CALAFUT, 1998).

Este crescimento é, em grande parte, devido ao seu custo moderado e às suas propriedades favoráveis, além do fato de ser dos termoplásticos mais leves ($0,9 \text{ g/cm}^3$) (GRAVES, 1995).

Devido à sua elevada relação de resistência por densidade o PP acaba sendo mais rígido que outras poliolefinas. Possui maior temperatura de fusão ($160\text{-}170^\circ\text{C}$) entre os TPs commodities e maior resistência ao calor que outros TPs de baixo custo (MAIER; CALAFUT, 1998).

A sua excelente resistência química inclui a resistência à maioria dos solventes orgânicos, exceto para agentes oxidantes muito fortes; entretanto, pode ocorrer amolecimento devido à permeação de solventes e hidrocarbonetos clorados. Sua ótima resistência à fadiga faz com que seja amplamente utilizado para dobradiças integradas (em ensaios de flexão, seções finas orientadas conseguem suportar mais de um milhão de repetições) (BRYDSON, 1999).

Dependendo das propriedades desejadas, o polipropileno (PP) pode ser fornecido comercialmente em diferentes formas: homopolímeros, copolímeros aleatórios, copolímeros de impacto, copolímeros em bloco aleatórios, olefinas termoplásticas (TPOs), e elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPVs). O homopolímero contém somente meros de propileno na

cadeia polimérica e oferece rigidez, porém possui baixa resistência ao impacto a temperaturas baixas, e para algumas aplicações baixa transparência (MAIER; CALAFUT, 1998).

Os copolímeros de PP contêm diferentes tipos de mero na cadeia polimérica. Os copolímeros aleatórios são usados em aplicações que requerem maior transparência ou ponto de fusão mais baixo, enquanto os copolímeros de impacto são usados em aplicações tais como as automotivas, que requerem elevada resistência ao impacto à baixa temperatura. As TPOs e TPVs oferecem propriedades elastoméricas para aplicações automotivas, médicas e outras (MAIER; CALAFUT, 1998).

Em geral, o PP não é suscetível ao trincamento causado pelo ambiente (*“environmental stress-cracking”*). A sua transparência é maior que outras poliolefinas, e muitos *“grades”* conseguem suportar os métodos de esterilização comumente utilizados. O PP é disponível em uma ampla faixa de índices de fluidez desde 0,3 a mais de 1000 g/10 min. e pode ser reciclado facilmente. Pode ser processado por praticamente todos os métodos, incluindo injeção, sopro, extrusão e termoformagem. Os vários *“grades”* com diferentes propriedades permitem a sua aplicação em fibras, filmes, filamentos, peças injetadas para automóveis, embalagens rígidas, eletrodomésticos, equipamentos médicos, embalagens para alimentos, e bens de consumo. Com isso substituindo vidro, metal e plásticos de engenharia tais como ABS, policarbonato e náilon em aparelhos domésticos (fornos, lava louças, geladeiras e máquinas de lavar). Grades supermacios estão substituindo PVC em cateteres, bolsas e aventais hospitalares (MAIER; CALAFUT, 1998).

2.2 Homopolímeros

O homopolímero PP se tornou um dos polímeros mais importantes e comercialmente viáveis, quando em 1954, Giulio Natta de Milão e Karl Ziegler da Alemanha, descobriram que certos catalisadores conseguiam gerar polímeros que não podiam ser produzidos de outra forma, tais como, o polietileno linear não ramificado e o polipropileno isotático. A polimerização via radicais livres só gerava polietileno ramificado, e também não conseguia polimerizar o propileno. Desta forma, o polímero que era um material de baixa massa molar, passou por uma grande revolução proporcionando que Natta e Ziegler ganhassem o Prêmio Nobel em 1963. Este processo foi capaz de produzir polímeros de alto peso molecular a partir de propileno e de muitas outras olefinas, utilizando catalisadores de tricloreto de titânio (TiCl_3), e um

organometálico composto, tipicamente trietilalumínio, como co-catalisador para iniciar a polimerização. Variando a forma dos catalisadores utilizados, Natta conseguiu produzir uma série de diferentes tipos de polipropilenos de elevado peso molecular com variações nas suas propriedades, dando origem aos polipropilenos isotáticos. (BRYDSON, 1999).

O termo estéreo-específico se deve pelo controle da posição do grupo metila (CH_3) em cada unidade do propeno na cadeia polimérica, obtendo desta forma, variações do PP como atático, sindiotático e isotático, sendo o mais aplicado comercialmente o PP isotático (TRIPATHI, 2002). As três configurações são apresentadas na figura 3

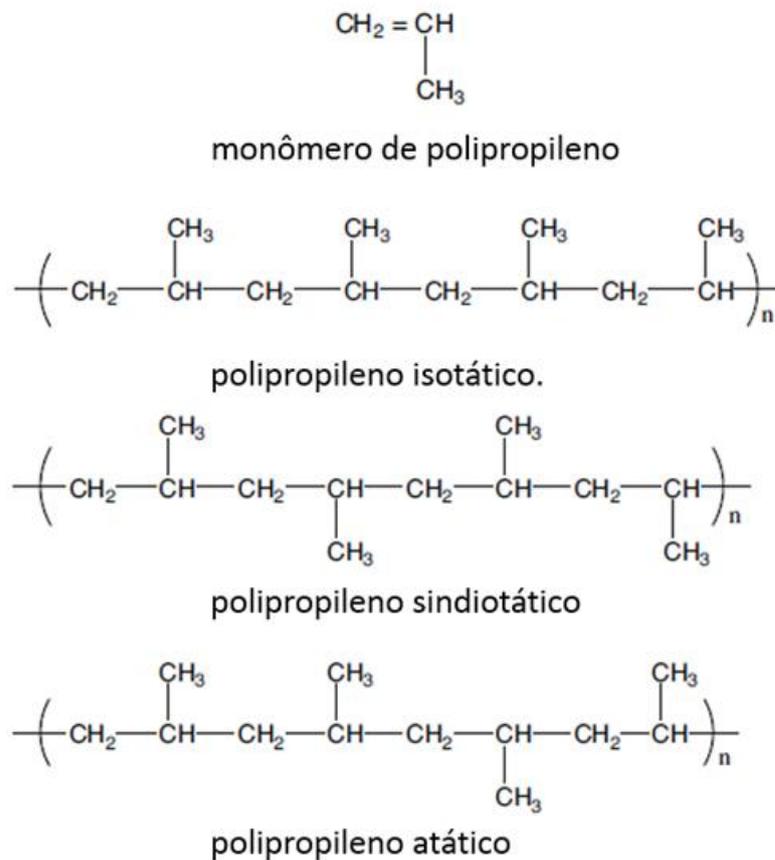


Figura 3 - As três configurações possíveis do polipropileno a partir do monômero propileno
 Fonte: Autor, "adaptado de " Tripathi, 2002

O PP isotático e sindiotático têm empacotamento cristalino regular, entretanto o isotático é a classe mais comercializada (absorve cerca de 90 a 95% do mercado). Sua T_f (temperatura de fusão) é de 165°C , apresenta arranjo regular e alto grau de cristalinidade (60 – 70%) o que resulta em ganhos nas propriedades mecânicas, rigidez e limite de tensão, o aumento de sua cristalinidade eleva o módulo de elasticidade, a temperatura de amolecimento e dureza. Comparado ao isotático o PP sindiotático, com os grupos metila em lados opostos da cadeia, possui cadeias mais flexíveis, apresenta T_f inferior ao isotático, é menos rígido que o

istotático, com maior resistência ao impacto, flexibilidade, menor temperatura de deflexão e maior transparência. No PP atático, os grupos metila tem uma orientação aleatória na estrutura que impede a cristalização, desta forma sua cadeia tem baixa cristalinidade (5 – 10%) e uma estrutura amorfa, resultando em um material pegajoso utilizado principalmente para produtos adesivos ou para modificar borracha, polietilenos, betumem, e asfalto (MAIER; CALAFUT, 1998).

Com o passar das últimas décadas, o PP acabou se tornando o mais popular entre os plásticos “*commodities*” por apresentar, rigidez, menor densidade, maior resistência a temperaturas quando não submetido a esforço mecânico, particularmente em comparação com os polietilenos de alta e baixa densidade (HDPE e LDPE respectivamente). Apresenta boa resistência química, à fadiga, a trincas, a detergentes, além de ter boa manufacturabilidade em processamento por moldagem por injeção e extrusão como pode ser visto na tabela 1. Essas propriedades variam de acordo com o peso molecular, o método de produção e os copolímeros envolvidos.

Tabela 1 - Principais vantagens do PP em relação às demais resinas

Propriedades	Unidades	PP (*)	LDPE	HDPE	HIPS	PVC	ABS
Módulo de Flexão	(GPa)	1.5	0.3	1.3	2.1	3.0	2.7
Resistência a Tração	(MPa)	33	10	32	42	51	47
Densidade Especifica		0.905	0.92	0.96	1.08	1.4	1.05
Modulo Especifico	(GPa)	1.66	0.33	1.35	1.94	2.14	2.57
HDT a 0.45 MPa.(°C)	(°C)	105	50	75	85	70	98
Temperatura máxima utilização continua	(°C)	100	50	55	50	50	70

*Dados considerando PP sem modificações

Fonte: Autor, ”adaptado de” Tripathi, 2002

Dentre as desvantagens do PP quando comparado a outras resinas com grande penetração no mercado de transformação como o HIPS, PVC e ABS, podem ser citadas: maior fator de contração (encolhimento que ocorre após a injeção e que é considerado na construção dos moldes / processamento), maior coeficiente de expansão térmica e menor resistência ao impacto, em particular em baixas temperaturas, baixa resistência à UV (raios ultravioleta) , baixa resistência oxidativa na presença de determinados metais como o cobre, e por se tratar de material semicristalino sofre de elevada fluência. Na tabela 2, pode ser visto um comparativo de algumas das principais características (TRIPATHI, 2002).

Tabela 2 - Comparativo das vantagens e desvantagens de vários termoplásticos usuais em relação ao PP

Comparativo das vantagens e desvantagens do PP com outros termoplásticos		
Polímero	Vantagens	Desvantagens
LDPE (Polietileno de baixa densidade)	Alta resistência ao impacto Não se torna frágil à baixa temperatura	Baixo limite de resistência e dureza Baixa dureza superficial Baixo ponto de deflexão à temperatura
HDPE (Polietileno de alta densidade)	Baixo custo Elevada resistência ao Impacto Não se torna frágil à baixa temperatura	Baixo limite de resistência e dureza Baixa dureza superficial Baixo ponto de deflexão à temperatura
PET	Elevada transparência Boa ação de barreira ao oxigênio Boa resistência ao impacto	Custo elevado Inadequado para temperaturas elevadas
ABS	Boa resistência Bom Brilho Melhor processabilidade	Alto custo e peso Baixa resistência a solventes Baixa resistência ao calor
PA6; P66	Alta resistência	Elevada absorção de água Elevado custo e densidade
PC	Boa transparência Alta resistência e módulo Elevada resistência ao uso contínuo	Elevado custo e densidade Baixa resistência à fadiga

Fonte: Autor, "adaptado de" Balow, 2003

2.2.1 Olefinas termoplásticas

O PP utilizado no presente estudo é uma olefina termoplástica (TPO). TPOs são blendas de dois sistemas poliméricos, geralmente com PP como matriz e como fase elastomérica EPR, EPDM ou plastômero metalocênico (etileno-octeno, etileno-buteno). A distinção entre TPOs e copolímeros de impacto não é definida claramente; geralmente teores elastoméricos acima de 20% são denominados de TPOs. A morfologia das TPOs é similar àquela dos copolímeros de impacto, com partículas da fase dispersa distribuídas na matriz de PP (MAIER; CALAFUT, 1998).

Em altos teores de elastomêro, a fase dispersa e da matriz se revertem, ou seja, PP disperso em matriz elastomérica. Homopolímeros, copolímeros randômicos, ou copolímeros de

impacto podem ser utilizados como resina base. Dependendo da formulação, TPOs podem ser flexíveis ou rígidas. TPOs conseguem manter comportamento dúctil em impacto a -34°C .

A tabela 3 apresenta uma comparação de algumas propriedades dos vários tipos de PP comerciais, inclusive aquele utilizado no presente trabalho, observa-se que os dois TPOs (PP modificado com elastômero, sem e com talco) apresentam resistência ao impacto a -34°C muito superior àquela apresentada pelo homopolímero a 23°C .

Os TPOs têm crescente uso na indústria automotiva, substituindo termoplásticos de engenharia tradicionais, devido ao seu baixo custo, propriedades de desempenho, e flexibilidade de formulação. Aplicações automotivas internas e externas incluem para-choques frontais, aerofólios, molduras laterais, spoilers, para-lamas, e painéis de instrumentos (MAIER; CALAFUT, 1998).

Os efeitos da adição de EPDM em compostos de PP foram verificados por Pigatto (2009), em seu estudo de blendas PP/EPDM reforçadas com sisal. Ele constatou que EPDM influencia no índice de fluidez, eleva a resistência ao impacto e reduz o módulo de armazenamento.

Clemons e Craig (2010) conseguiram demonstrar a imiscibilidade da blenda PP/EPDM, pelos picos de relaxação da transição da fase vítrea do EPDM e da região amorfa do PP. Observaram que em blendas de PP com EPDM, o EPDM reduz o valor de módulo, aumenta o alongamento e a energia de impacto absorvida. Silva et al. (1995) observaram também que: com o aumento no teor de elastômero, o módulo de Young e o limite de resistência na carga máxima diminuem e os valores de limites de alongamento na ruptura aumentaram; com o aumento percentual de EPDM, o valor de energia absorvida no impacto aumenta, acima da relação de 30/70 na composição EPDM/PP ocorre a diminuição da rigidez da blenda e a diminuição da resistência; o aumento da temperatura de mistura provoca a queda das propriedades mecânicas, e o aumento da temperatura junto com uma elevada força de cisalhamento, aumenta a degradação do material; quando o PP sofre degradação ocorre uma redução do número de cadeias longas, que acabam por diminuir o alongamento do material e consequentemente a resistência.

Tabela 3 - Comparação de algumas propriedades dos tipos de PP comerciais

Tipo de PP	Unidade	PP homo	PP, 20% talco	PP, 20% FV (compatibilizado)	PP cop. bloco	PP cop. rand.	PP modif. elastôm.	PP modif. elastôm., 20% talco
Fornecedor		BASF	Hoechst	Hoechst	Vestolen GMBH	Vestolen GMBH	Hoechst	Borealis
Nome Comercial		Novolen 1100L	Hostacom M2 N01	Hostacom G2 U02	Vestolen P 7700	Vestolen P 9421	Hostalen PPN 8018A	Daplen EF210AEB*
ϵ rupt	%	>50	20		>50	>50	>50	
RI Charpy c/ entalhe (23°C)	kJ/m ²	3	4	9	9	20	65	50
RI Charpy c/ entalhe (-30°C)	kJ/m ²	1,5			4,5	2,5	8	6
RF @ 3,5%	MPa		45	90	34	20		
MF (2mm/min)	MPa							1700
HDT (1,8 MPa)	°C	55	70	130	55	45	50	50
Vicat B (50N, 550°C/h)	°C	92	95	125	85	60	55	

*matriz utilizada no presente trabalho (data sheet 05.07.2012)

MFR: índice de fluidez; MT: módulo em tração; RT: resistência à tração; RI: resistência ao impacto; RF: resistência à flexão; MF: módulo em flexão; HDT: temperatura de deflexão térmica.

Fonte: Autor “adaptado” de Maier e Calafut, 1998.

2.3 Mecanismos de Tenacificação em PP

A elevação da resistência ao impacto, principalmente em aplicações à baixa temperatura é um dos principais fatores da incorporação de elastômeros em PP. Esta incorporação altera a distribuição de tensões na matriz e controla a propagação e interrupção das trincas (LOTTI et al., 2000).

Vários materiais poliméricos, principalmente os denominados vítreos, apresentam limitações de baixa tenacidade e baixa resistência ao impacto, sendo que as perdas destas propriedades se acentuam a baixa temperatura. Visando à elevação destas propriedades opta-se pela utilização de aditivos *modificadores de impacto* também conhecidos como tenacificantes, os quais são adicionados ao material da seguinte forma. (RABELLO, 2013).

- a) Mistura mecânica de um componente elastomérico de baixa miscibilidade com o polímero.
- b) Polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico, originando um copolímero enxertado.

As características mecânicas do polímero tenacificado com elastômeros estão diretamente correlacionadas à sua estrutura morfológica. Desta forma características como tamanho de partícula, concentração em massa (que usualmente varia de 5 a 15%), e o nível de adesão entre as fases, resultam na eficiência desta blenda, conforme Rabello (2013).

Os polímeros semicristalinos ou vítreos possuem baixa resistência ao impacto devido à baixa mobilidade molecular, fato este que dificulta a ação dos mecanismos de deformação responsáveis pela dissipação de energia ao serem submetidos a solicitações mecânicas. Estes mecanismos estão relacionados ao surgimento de microfissuras a partir de defeitos internos ou superficiais durante o processo de deformação de polímero tipicamente frágil. Este mecanismo envolve três etapas:

- a) deformação plástica por cisalhamento no em torno do defeito concentrador de tensão.
- b) nucleação de vazios aliviando tensões tri-axiais;
- c) crescimento de vazio e estiramento dos ligamentos poliméricos ao em torno do vazio (RABELLO , 2013).

As microfibrilas elevam a energia de fratura do material, apresentando um aspecto macroscópico com o surgimento de riscos finos que se propagam em um plano perpendicular ao da tensão aplicada. Com a adição de partículas elastômérica a um polímero frágil, pode-se induzir o microfibrilamento ao redor do equador das partículas presentes. Esta adição ocasiona uma distribuição de tensões e conseqüente dissipação da energia aplicada antes da geração de trincas catastróficas. Desta forma o crescimento da fissura é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula de elastômero conforme ilustrado na figura 4 (FARIA, 2008).

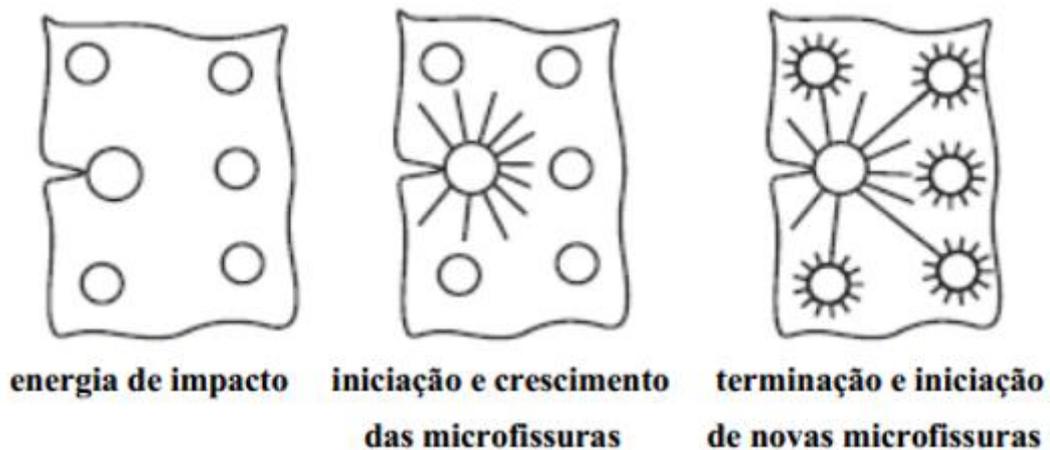


Figura 4 - Esquema do mecanismo de microfibrilamento de uma blenda tenacificada com partículas de elastômero.

Fonte: Autor "adaptado de" Faria, 2008

A dimensão, concentração e dispersão das partículas do elastômero são elementos fundamentais para a tenacificação do material. Com a diminuição do tamanho da partícula, obtém-se uma melhor distribuição das tensões e uma elevação da área superficial das fissuras, entretanto partículas com dimensões muito reduzidas representam uma menor distancia entre as microfibrilações. Segundo Lotti et al. (2000) vários autores observaram que a faixa de tamanho de partícula mais efetivo para a tenacificação de PP se encontra entre 0,5 a 1,0 μm , enquanto outros estabelecem esta faixa entre 0,3-0,4 μm . Observou-se também que partículas mais finas favorecem a deformação por escoamento enquanto que partículas mais grossas promovem deformação por microfibrilamento.

O processo de escoamento por bandas de cisalhamento é o mecanismo preferencial de deformação de materiais poliméricos dúcteis, principalmente em semicristalinos como os poliésteres e as poliamidas.

Neste processo, os segmentos de cadeias deslizam umas sobre as outras em resposta a uma tensão de cisalhamento aplicada, esta ação proporciona mudança no formato sem a variação de volume (PREZENSZKY, 2009), assim sem a geração de vazios típicos do mecanismo de microfibrilamento.

O processo de escoamento ocorre por bandas de cisalhamento que geralmente ocorrem a 45° da direção de tensão aplicada. Por ser um mecanismo com maior estabilidade o mesmo possibilita a dissipação de tensão por meio de fluxo localizado, evitando a formação de trincas.

Em contraponto ao processo de microfibrilamento, o escoamento por cisalhamento não é dilatacional. O processo de microcavitação simples ou múltipla ocorre em três etapas conforme ilustrado na figura 5. Assim pode-se dividir as mesmas em:

a) concentração de tensões na interface entre as partículas dispersas e matriz o que provoca uma deformação triaxial das partículas elastôméricas e a dilatação da matriz. O alongamento das partículas juntamente com a matriz é seguido de uma deformação plástica localizada.

b) devido à concentração de tensão, a pressão hidrostática cresce dentro das partículas e inicia-se a formação de vazios através de cavitação dentro das partículas.

c) a deformação por cisalhamento é iniciada. A formação de vazios devido à cavitação auxilia a dissipação da tensão triaxial gerada, e após a cavitação ocorre diminuição local da tensão axial e a resistência ao escoamento diminui. (RABELO, 2013)

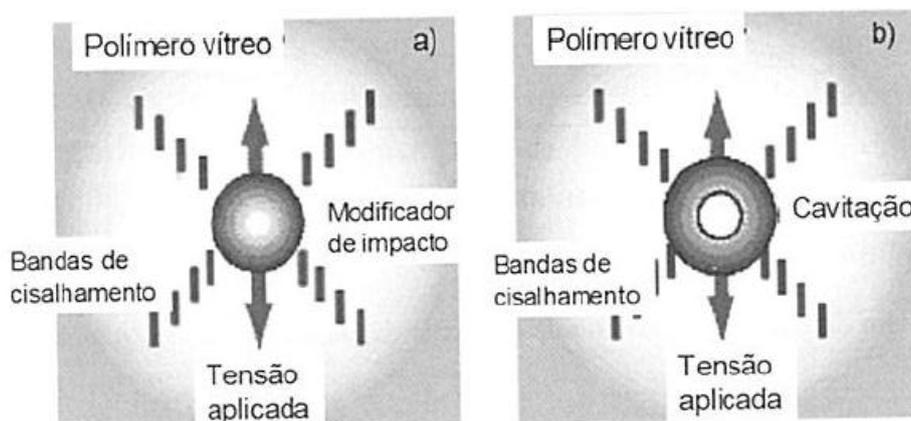


Figura 5 - Esquema de formação das bandas de cisalhamento de um polímero vítreo
Fonte: Rabello, 2013

2.4 Cargas em polipropileno

A versatilidade do PP em diversas aplicações apresenta limitações dependendo das características solicitadas. Assim, as propriedades térmicas e mecânicas são passíveis de modificações com a adição de cargas de reforço ou cargas de enchimento, buscando um melhor resultado das propriedades na aplicação final dos compósitos, onde as concentrações máximas são usualmente de 50% de elementos de carga, embora teores maiores possam ser utilizados. A adição de fibras propicia o aumento das propriedades térmicas e mecânicas como tensão de ruptura e flexão, módulo de Young, resistência à fadiga e no HDT (KARIAN, 2003; MAIER; CALAFUT, 1998).

Existem dois tipos de cargas: de enchimento ou de reforço (MAIER; CALAFUT 1998). Cargas de enchimento são materiais orgânicos ou inorgânicos adicionados ao polipropileno para reduzir custos e/ou para aumentar a rigidez e a temperatura máxima de uso (RABELO, 2013).

As cargas de enchimento mais utilizadas em PP são carbonato de cálcio, talco, mica, e barita (sulfato de bário). O carbonato de cálcio (CaCO_3), um dos minerais mais abundantes no globo terrestre, é utilizado normalmente para o aumento da rigidez e a absorção de impacto, e afeta também o nível de brilho da peça moldada. A barita ou sulfato de bário eleva as propriedades químicas pelo fato de apresentar resistência a ácidos, álcalis e solventes orgânicos (MAIER; CALAFUT, 1998)

Mica eleva o módulo de flexão, a resistência ao calor, o módulo de tração, a estabilidade dimensional, além de reduzir a variação de contração pós-processamento. Devido à sua elevada resistência ao calor a mica é muito utilizada em compósitos de PP para fabricação de componentes automotivos sujeitos ao calor, como molduras de ventoinha de radiador e capa de bateria (HARPER, 2004).

As cargas de reforço são compostos orgânicos ou inorgânicos que quando adicionados ao polipropileno elevam a resistência à tração ou outra propriedade mecânica específica (RABELO, 2013).

Os reforços incluem fibras, mica, e wollastonita; o uso de fibra de vidro em PP aumentou significativamente seu uso como substituto para os termoplásticos de engenharia mais caros (MAIER; CALAFUT, 1998).

A incorporação de fibras pode ocorrer com fibras longas ou fibras curtas. Os melhores resultados em compósitos com fibra dependerão da orientação das mesmas, entretanto a boa

adesão entre fibra e matriz em especial em fibras curtas deve ser devidamente estudada, pois as mesmas são distribuídas aleatoriamente na matriz e ocorrem variações da distribuição da carga ao longo da região de interface. Outros pontos que afetam diretamente as propriedades são a razão de aspecto (razão entre a maior e menor dimensão da partícula ou entre o comprimento e diâmetro), tamanho da partícula, sua distribuição, e a dispersão da carga no polímero (FRANCO et.al 2005).

2.4.1 Tratamentos superficiais das fibras naturais

A utilização de fibras naturais como elemento de reforço impacta principalmente na baixa adesão entre matriz e fibra vegetal, a qual tem uma característica de elevada absorção de umidade do ambiente (FARUK et al., 2012).

Em busca de melhorar esta interface, e conseqüentemente a transferência de energia da matriz para a fibra, existe a possibilidade da aplicação de tratamentos superficiais na fibra por via mecânica, química ou pela adição de um terceiro elemento químico.

A adição de agentes compatibilizantes (ou agentes de acoplagem) em compósitos objetiva à interação entre as fases (polímero e carga); melhora na adesão obtida com os agentes de acoplagem e resulta em melhora nas suas propriedades tais como, resistência à tração, módulo de flexão, resistência ao impacto, e HDT e menor viscosidade no fundido (MAIER; CALAFUT, 1998).

Dentre os tratamentos mecânicos há: tratamentos físicos com alongamento das fibras, envelhecimento, tratamentos térmicos; corona, onde é realizada uma descarga de corona fazendo com que ocorra uma ativação oxidativa da superfície da fibra; plasma que é um tratamento físico semelhante à corona e por fim a impregnação das fibras, onde as fibras são impregnadas em um monômero líquido e estes monômeros são polimerizados “*in situ*” com uma catalise com aquecimento ou radiação (FARUK et al, 2012; MOHANTY, 2005).

Os tratamentos químicos podem envolver o uso de silanos e titanatos; substâncias alcalinas (por exemplo hidróxido de sódio); a acetilação e a adição de agentes compatibilizantes, tais como copolímeros enxertados com anidrido maleico, que é o método utilizado neste trabalho (MAIER; CALAFUT, 1998).

2.4.2 Agentes de acoplagem

A característica hidrofílica das fibras celulósicas e o fato das mesmas serem polares se contrapõem ao fato do polipropileno e alguns polímeros serem hidrofóbicos e apolares, dificultando a interação que reduz suas propriedades mecânicas.

Para melhorar a ligação interfacial entre carga e resina e assim as propriedades mecânicas, são utilizados agentes de acoplagem, geralmente silanos e titanatos (KARIAN 2003; RABELO et al., 2013)

Agentes de acoplagem são moléculas bifuncionais, que funcionam como pontes moleculares entre carga e resina, nas quais uma extremidade interage com a carga e a outra reage com a matriz. (KARIAN, 2003; RABELO et al., 2013).

Dentre estes agentes existem os titanatos, que são compostos organo-titânio, cujo lado orgânico é compatível com polímero e o titânio é compatível com a carga, que reage com prótons livres na superfície da carga. Silanos são compostos organo-silício que se ligam aos grupos funcionais hidroxila na superfície da carga.

Com atuação semelhante aos silanos, os organotitanatos e organozirconatos são agentes de acoplagem utilizados em cargas minerais.

Dentre os métodos de acoplagem de fibras naturais, o de maior utilização é a adição de polipropileno com a adição de grupos polares na cadeia dando origem ao PP-g-MAH (polipropileno graftizado de anidrido maleico). Estima-se que 90% dos compósitos à base de PP reforçados com fibras de vidro curtas utilizem PP-g-MAH, sendo também empregado em compósitos de fibras longas e fibras naturais (KARIAN 2003).

Este método difere dos demais tratamentos químicos pelo fato de ser utilizado não somente para alterar a superfície da fibra, mais também para promover uma melhor interface entre fibra e matriz, desta forma elevando as propriedades mecânicas dos compósitos (FARUK et al., 2012).

Karian (2003) reporta que o PP-g-MAH é o agente mais utilizado em compósitos com talco relatando que o peso molecular médio é altamente funcionalizado com PP-g-MAH.

O mecanismo de reação do PP-g-MAH pode ser verificado na figura 6; o PP é modificado enxertando o anidrido maleico, pela extrusão reativa ao se aplicar peróxido (ROOR') como iniciador. São gerados radicais livres pela quebra da ligação O-O, assim os grupos polares promoverão a interação com a matriz polimérica apolar. No polipropileno a presença de radicais livres provoca a cisão de cadeias como consequência adversa ao processo, que reduz a massa molar e causa o aumento do índice de fluidez (RABELO et al., 2013).

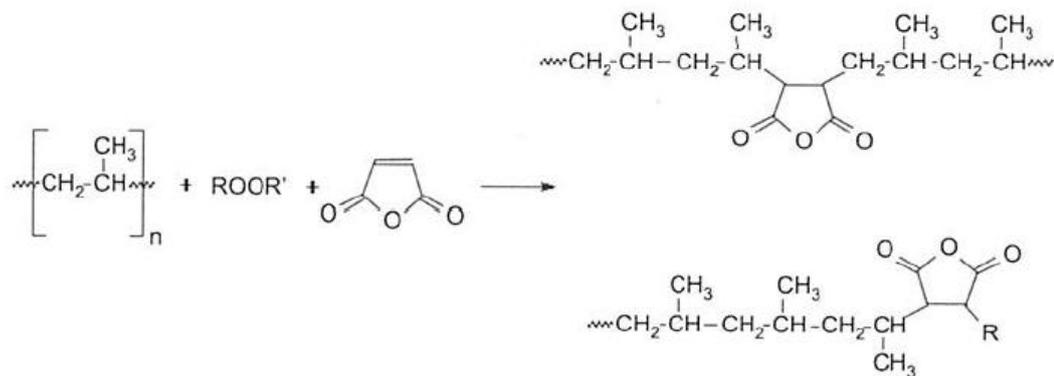


Figura 6 - Mecanismos simplificado da reação para a enxertia do anidrido maleico em PP (ROOR' representa o peróxido usado para iniciar a reação
Fonte: Autor "adaptado" de Rabelo et al, 2013

2.4.3 Talco

A densidade específica do talco varia entre 2,5 a 2,7 g/cm^3 e sua estrutura de sanduiche de óxido e hidróxido de magnésio entre camadas de dióxido de silício, faz com que ele seja inerte a maioria de reagentes químicos e aos ácidos, estável termicamente até aproximadamente 900°C e não afetado pelas condições de processamento.

O talco é amplamente utilizado no PP a teores entre 10 e 40%. As resinas contendo talco apresentam aumento na rigidez, resistência térmica, resistência à fluência, resistência a riscos, estabilidade dimensional, e resistência ao calor e à umidade. Karian (2003) apresenta um estudo de PP homopolímeros com módulo de flexão de 1,4 GPa, no qual a adição de 20% de talco elevou este valor para 2,9 GPa e com 40% este valor foi para 4,1 GPa.

As propriedades de dobradiça do PP diminuem com a adição de talco, a resistência à tração é pouco afetada, a resistência ao impacto pode diminuir drasticamente, especialmente em copolímeros; porém, tamanho de partícula pequeno pode aumentar a resistência ao impacto.

Além de melhorar o fluxo durante o processo de injeção, o talco também influencia na redução do cheiro e melhoria da qualidade superficial de componentes injetados (KARIAN, 2003; MAIER CALAFUT, 1998).

O histórico de utilização de talco em TPOs, como o utilizado neste trabalho, se iniciou nos anos 70 com a busca de um compósito para substituição de blindas de ABS em para-choques devido à possível redução de custo e ao atendimento da legislação de colisão do veículo a 8 km/hora (crash test), e posteriormente, nos anos 80 as indústrias japonesas aprimoraram este composto com a utilização de talco ultrafino que melhorava a resposta do material ao impacto (KARIAN, 2003).

O talco utilizado comercialmente apresenta morfologia lamelar, com razão de aspecto de 15 a 20. Originalmente era usado como enchimento barato, atualmente é considerado um reforço devido à sua elevada razão de aspecto. O tamanho de partícula varia de 2 μm até maior que 45 μm ; razões de aspecto ótimas são obtidas com partículas menores que 45 μm . (KARIAN, 2003).

As micrografias na figura 7 ilustram a mudança na morfologia do PP com o tamanho de partícula do talco.

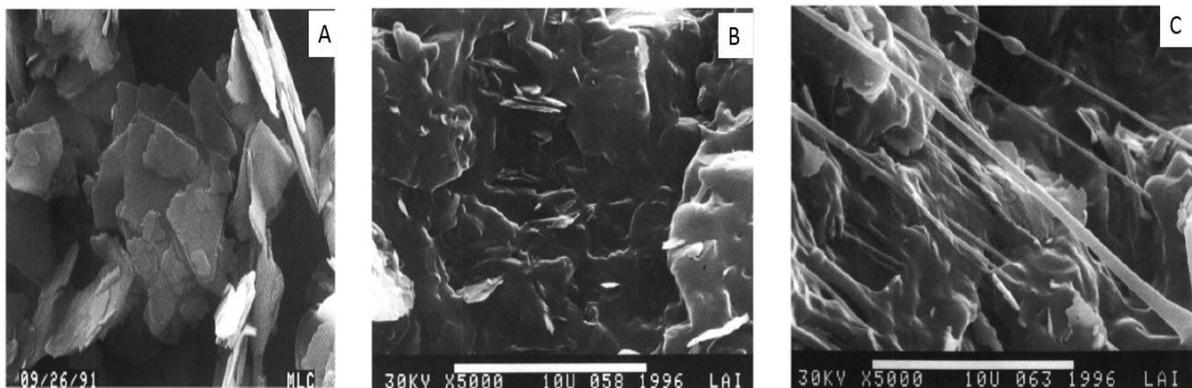


Figura 7 - Micrografias obtidas por MEV de: A - superfície do talco, B - superfície com talco disperso em PP após uma fratura frágil, C - superfície após uma fratura dúctil devido ao talco estar em pequenas partículas.

Fonte: Autor, "adaptado de" Denac, 2002

Antunes (2012) ao estudar compósitos de PP/fibra de coco e PP-g-MAH em diferentes concentrações, tomando como base um cenário de um compósito de PP+20% fibra de coco, comparado ao PP+20% fibra de coco+10% talco observou uma elevação de 18% no módulo em flexão, 10% na resistência à flexão e 7% na resistência ao impacto, porém não ocorreu ganho na resistência à tração e o módulo de armazenamento sofreu perda.

Resultados satisfatórios também foram atingidos por Pizzitola et al. (2011) no estudo de PP/fibra de sílica e PP-g-MAH, em matrizes de homopolímeros e copolímeros, que observaram que a adição de talco resultou em ganhos na resistência mecânica e térmica.

2.4.4 Fibras Naturais

O termo fibras naturais apresenta subdivisões conforme sua origem: minerais, tais como sais de cálcio ou sílica, animais tais como lã e seda e oriundas de plantas ou vegetais que estão subdivididas conforme figura 8 dependendo da fonte de sua extração (BLEDZKI et al., 2012)

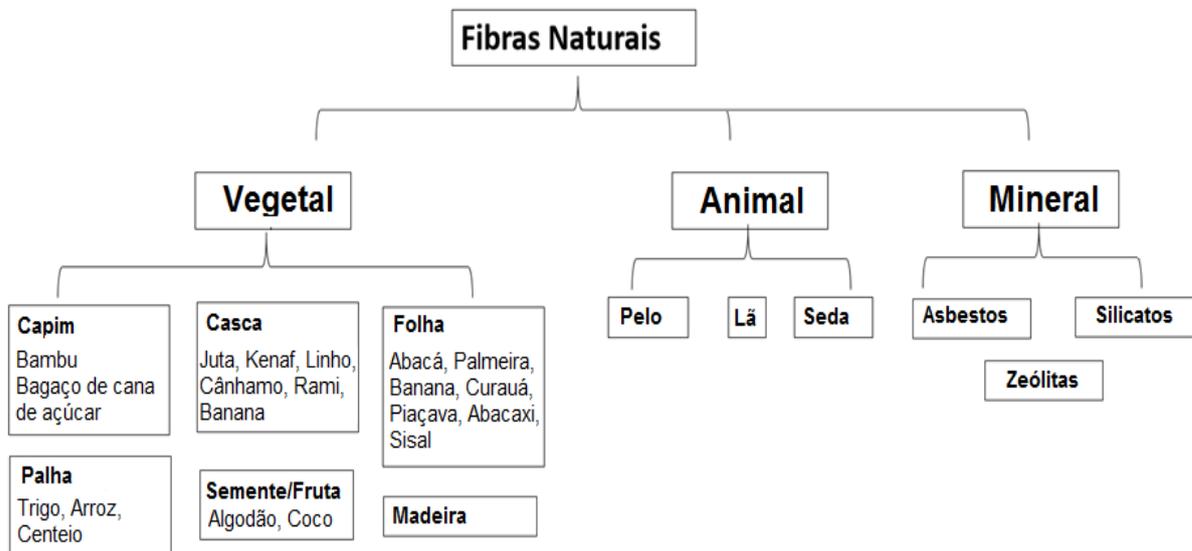


Figura 8 - Classificação de Fibras Naturais

Fonte: Autor “adaptado de” Bledzki et al, Mohanty, 2012 ; Ashby,2011

Em termos numéricos, o mercado mundial de biocompósitos poliméricos teve crescimento médio anual de 38% no período de 2003 a 2007, sendo que neste mesmo período o mercado Europeu cresceu 48%, e sua capacidade global que estava em 0,36 milhões de toneladas em 2007 deve alcançar em 2020 a marca de 3,45 toneladas (BLEDZKI et al., 2012). Na tabela 4 é possível visualizar o volume mundial de produção de fibras conforme sua origem.

Tabela 4 - Volume mundial de produção de fibras conforme sua origem

Fibras comercializadas	
Origem	Produção Mundial (10 ³ ton)
Bambu	30.000
Juta	2300
Capin kenaf	970
Sisal	378
Bagaço de Cana	75.000
Linho	830
Coco	100
Abaca	70

Fonte: Autor, “adaptado de” Bledzki et al, 2012

O Brasil desponta no cenário mundial como um dos maiores produtores agrícolas e o cultivo de plantas como sisal, abacaxi, bambu e coco tem um potencial de se beneficiar no caso da ampliação do consumo de compósitos com fibras naturais. Neste segmento de produção de fibras naturais encontram-se Tanzânia, México, Índia, China e Bangladesh.

Com relação às desvantagens associadas à utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, há a incompatibilidade entre fibra e matriz, baixa resistência à umidade, baixa resistência à velocidade de propagação de chama (sendo este um requisito de segurança da indústria automotiva) e baixa durabilidade, fatores estes correlacionados com a presença de hidroxilas e outros grupos polares na fibra que as tornam hidrofílicas.

A característica hidrofílica das fibras naturais é amplamente citada, pois a umidade resultará em poros entre matriz e fibra, fato este que influencia na deterioração das propriedades mecânicas e perda da estabilidade dimensional.

A viabilidade de utilização destes compósitos em escala industrial ainda é impactada por questões relacionadas à limitação dos parâmetros de processamento, visto que a maioria das fibras apresenta temperatura de degradação ao redor de 200°C. Entretanto, esta faixa de temperatura pode comprometer a processabilidade e as respostas mecânicas de alguns

compósitos, pois existem matrizes com temperatura de processamento superior à temperatura limite para degradação das fibras (Azwa, 2012).

Bledzki (2012) apresenta os principais itens que impactam nas propriedades mecânicas de fibras vegetais:

- a) grau de Polimerização
- b) estrutura Cristalina (tipo da celulose e defeitos)
- c) estrutura supramolecular (grau de cristalinidade)
- d) orientação das cadeias (não cristalinas e regiões cristalinas)
- e) número de vazios nas interfaces e tamanho das cavidades
- f) diâmetro da fibra

2.4.5 Composição das fibras vegetais

As fibras oriundas de plantas são basicamente rígidas, com uma matriz de lignina e ou hemicelulose amorfa reforçada com microfibrilas de celulose cristalina (MOHANTY, 2002).

Na figura 9, cada fibra tem uma estrutura complexa de camadas, com uma camada primária e três camadas celulares, onde a espessura média das paredes de camadas intermediárias determinam as propriedades mecânicas da fibra. Uma consideração que deve ser feita sobre esta representação é que a parede secundária S2 representa cerca de 80% da espessura total da fibra.

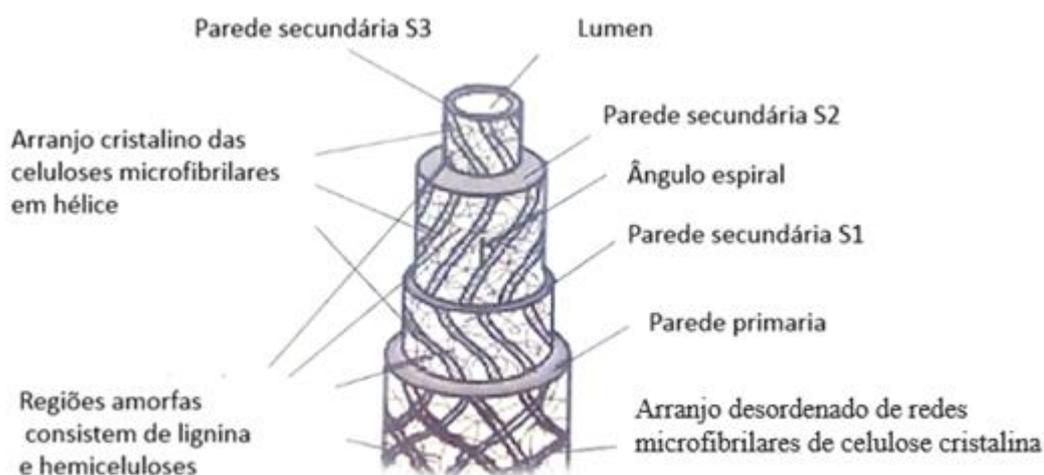


Figura 9 - Estrutura elementar de uma fibra vegetal
Fonte Autor, "adaptado de" Mohanty, 2002

O grau de polimerização e o comprimento da cadeia variam conforme o tipo da fibra, sendo as propriedades mecânicas diretamente ligadas a esta escolha, pois cada tipo de fibra natural tem seu tipo de celulose e sua estrutura celular, sendo que a celulose forma sua microestrutura cristalina com regiões altamente ordenadas e regiões com baixa ordenação ou amorfas (BLEDZKI et al, 2012).

O principal componente deste tipo de fibras é a celulose que é uma macromolécula linear que consiste de D- Anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) com unidades repetitivas de ligações glicólicas, conforme figura 10 com um grau de polimerização ao redor de 10.000, onde cada unidade de repetição contém 3 grupos de hidroxilas. Estes grupos de hidroxilas habilitam as pontes de hidrogênio seguirem na direção do plano cristalino e influenciam as propriedades mecânicas.

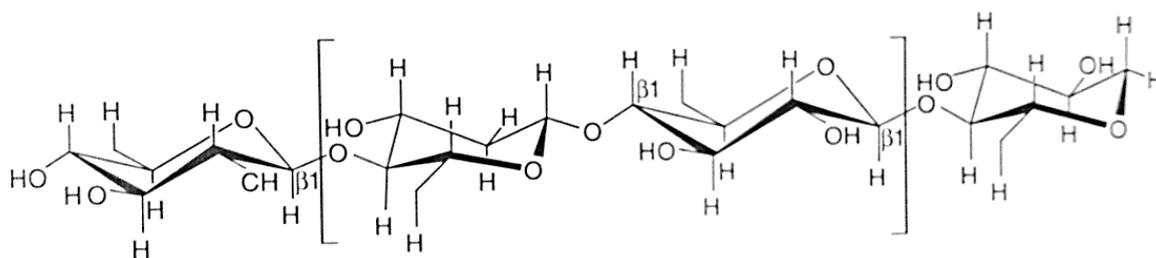


Figura 10 - Estrutura da celulose
Fonte: Autor, "adaptado de" Mohanty, 2002

As propriedades das fibras são determinadas pela combinação de algumas variáveis tais como a estrutura microfibrilar, ângulo, tamanho das células, defeitos e composição química, conforme pode ser visualizado na tabela 5, que apresenta algumas fibras e suas propriedades mecânicas.

Com referência ao ângulo microfibrilar, o mesmo corresponde ao ângulo formado entre os eixos das microfibrilas; fibras com ângulos menores apresentam como característica elevada dureza enquanto que fibras com ângulos maiores e uma orientação de forma espiral estão relacionadas à elevada ductilidade.

Os diversos tipos de fibras naturais apresentam variações na composição e conseqüentemente nas propriedades mecânicas e na densidade, como pode ser visto na tabela 5 que apresenta as composições e a tabela 6 que apresenta as propriedade mecânicas. Um dos fatores de grande influência na escolha do agente de reforço é a densidade (MOHANTY, 2002).

Tabela 5 - Composição em % de massa total dos principais componentes das fibras naturais e ângulo microfibrilar

Fibra	Celulose (% m)	Hemicelulose (% m)	Lignina (% m)	Pectina (% m)	Umidade (% m)	Cera (% m)	Ângulo Microfibrilar (graus)
Linho	71	18,6-20,6	2,2	2,3	8 - 12	1,7	5 - 10
Cânhamo	70 - 74	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	6,2-12	0,8	2-6,2
Juta	61– 71,5	13,6-20,4	12-13	0,2	12,5-13,7	0,5	8
Kenaf	45-57	21,5	8-13	3-5	-	-	-
Ramie	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	1,9	7,5-17	0,3	7,5
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	10-22	2	10-22
Henequen	77,6	4-8	13,1	-	-	-	-
Banana	63-64	10	5	-	10-12	-	-
Abacá	56-63	-	12-13	1	5-10	-	-
Palmeira	65	-	19	-	-	-	46
Algodão	85-90	5,7	-	0-1	7,85-8,5	0,6	-
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	3-4	8	-	30-49
Palha de Cereal	38-45	15-31	12-20	8	-	-	-
Bambu	60,8	-	32,2	-	-	-	2-10

Fonte: Autor, “adaptado de” Mohanty (2002); Okubo (2009)

Hemiceluloses são polissacarídeos compostos de uma combinação de açúcares sacarídeos que contêm de 5 a 6 anéis de carbono, que formam uma matriz de suporte que fazem o papel de cimento entre a matriz e as microfibrilas celulósicas. As hemiceluloses se diferenciam das celuloses em alguns aspectos como o fato de conterem açúcares, e cadeias ramificadas, enquanto que as celuloses possuem somente cadeias lineares, sendo o grau de polimerização de uma celulose 10 vezes maior. Uma das principais características da hemicelulose é o fato da mesma ser altamente hidrofílica, solúvel em meio alcalino e facilmente hidrolisada em ácidos (AZWA et al., 2012)

Lignina é um complexo de hidrocarbonetos responsável pela rigidez da planta, além de atuar no transporte de água, é um complexo tridimensional alifático e aromático constituído de um elevado peso molecular além de ser amorfo e hidrofílico. Segundo Mohanty (2002) a maior dificuldade ainda é a separação da lignina da fibra natural, bem como estabelecer exatamente qual a composição da fórmula estrutural (AZWA et al., 2012).

Pectina é o nome de um conjunto formado por heteropolissacarídeos que dão flexibilidade às plantas. Há também outros elementos como ceras, que são diferentes tipos de álcoois e óleos, sendo que ambos se encontram presentes na superfície da fibra, os quais tem a função de proteger a fibra (FARUK, 2012).

Tabela 6 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais

Origem da Fibra	Resistência à Tração (MPa)	Modulo de Young (GPa)	Alongamento à ruptura (%)	Densidade (g/cm ³)
Abaca	40	12	-	1.5
Bagaço	290	17	-	1.25
Bambu	140-230	11-17	3-10	0.6 - 1.1
Flax	345-1035	27.6	-	0.5
Hemp	690	70	-	1.48
Juta	393-773	26.5	2.7-3.2	1.3
Kenaf	930	53	1.6	-
Sisal	511-635	9.4-22	1.5-1.8	1.5
Ramie	560	24.5	1.6	1.5
Palmeira	248	3.2	2.0-2.5	0.7-1.55
Abacaxi	400-627	1.44	2.5	0.8-1.6
Fibra de Coco	175	4-6	30	1.2
Curaua	500-1150	11.8	3.7-4.3	1.4
Vidro E	2000-3500	70	2.5	2.5
Vidro S	4570	86	2.8	2.5
Aramid	3000-3150	63-67	3.3-3.7	1.4
Carbon	4000	230-240	1.4-1.8	1.4

Fonte: Autor “adaptado de” Faruk, 2012

2.4.6 Fibra de bambu

Segundo Okubo (2004) as fibras de bambu podem ser denominadas fibras de vidro natural dadas às características de resistência em relação à densidade da fibra e a característica das fibras se apresentarem dispostas longitudinalmente em relação ao corpo da planta.

Comparando a fibra de vidro, a densidade do bambu é de aproximadamente 0,90 g/cm³, com resistência à tração de 600 MPa, já a fibra de vidro possui densidade de 2,5g/cm³ com resistência à tração de 1,3 GPa, porém dependendo da aplicação, o critério custo é uma variável importante, visto que a fibra de bambu pode ser até 10 vezes mais barata. (RAY, 2005).

Conforme a matriz polimérica e agente compatibilizante, existem variações nos ganhos conforme pode ser observado na tabela 7.

Tabela 7 - Tabela comparativa de alguns compósitos reforçados com fibra de bambu

Compósito de Fibra de Bambu Matriz Polimérica	Resist. à Tração (MPa)	Módulo de Yong (GPa)	Resist à Flexão (MPa)	Módulo Flexão (GPa)
BF (30%) + PP	25,80 ± 60,37	1,35 ± 0,9	45,49 ± 0,88	2,07
BF (30%) + PP-g-MAH	37,37 ± 0,47	1,37 ± 0,6	56,73 ± 0,49	2,92
BF + PP-g-MAH	35,1 ± 2,42	4,69 ± 0,55	-	-
BF+ Epoxi	86,57	-	119,69	-
BF + Epoxi + NaOH	135,00	-	149,00	9,50
BF + Poliester	126,20	2,48	128,5	3,70
BF (30%) + HDPE	25,47	2,67	27,86	2,91
BF (30%) + HDPE-MAH	28,54	2,87	53,76	4,31
BF + Poliester	74,00	-	107,00	4,37
BF + Epoxi	86,00	-	119,00	11,90
BF + Epoxi /Poliester	135,00	-	149,00	9,50

BF - Fibra de Bambu; PP- polipropileno; PP-g-MAH polipropileno graftizado com anidrido maleico; HDPE polietileno de alta densidade

Fonte: Autor "adaptado de" Abdul et al, 2012

O potencial de se aproveitar as propriedades mecânicas com a adição de fibra de bambu está diretamente relacionado com o processo controlado de extração das plantas e beneficiamento da fibra. Mesmo assim, ainda existe o fato da fibra de bambu ser frágil por estar recoberta por uma camada de lignina.

Na literatura, existem variações a respeito da composição do bambu, a referência inicial é que o bambu é composto de celulose reforçado com sílica, o que confere propriedades superiores às fibras lignocelulósicas com 60% de celulose, com alto teor de lignina sendo seu ângulo microfibrilar entre 2-10°, o qual é considerado relativamente pequeno permitindo que a fibra de bambu seja elemento de reforço em diversas matrizes.

Abdul et al. (2012), em estudos recentes relatam que a composição aplicada é formada por celulose, hemiceluloses e lignina que são 90% do peso e os constituintes restantes são proteínas, gorduras, pectina, pigmentos e cinzas como pode ser visto na figura 11. Entretanto, com o avanço da idade do bambu, a composição química sofrerá alterações com um decréscimo do porcentual de celulose.

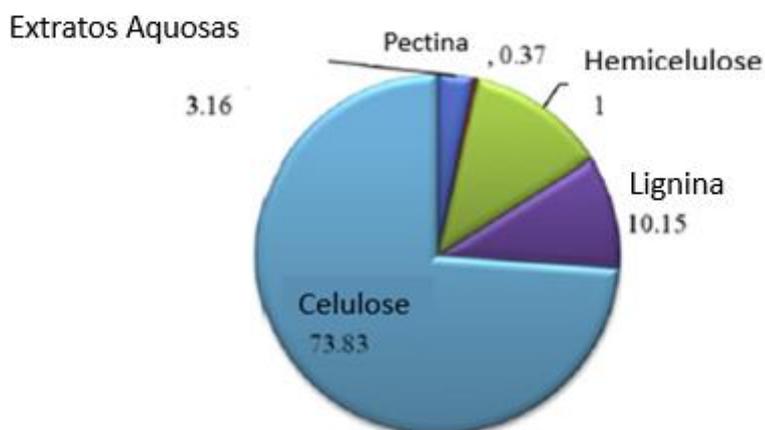


Figura 11 - Representação da composição química de uma fibra de bambu
Fonte: Autor “adaptado de” Abdul et al., 2012

Com referência aos papéis funcionais dos componentes da fibra, a lignina, que está presente em diferentes camadas da parede celular, desempenha um papel importante proporcionando rigidez e a cor amarela às fibras de bambu.

Os componentes não celulósicos contribuem para propriedades como a resistência, a flexibilidade, umidade e densidade. Além disso, a hemicelulose, ácidos fenólicos (por exemplo, ácidos ferúlico e p-cumárico), é responsável pelas ligações covalentes na estrutura da parede celular. Esta variação de diferentes componentes em toda a parede celular proporciona “*design*” inovador para a parede de fibra de bambu, melhorando as suas diversas propriedades físicas e mecânicas.

As fibras de bambu apresentam um arranjo unidirecional, exclusivo do bambu, o qual é considerado uma ultraestrutura com tecidos e paredes celulares, conforme a figura 12.

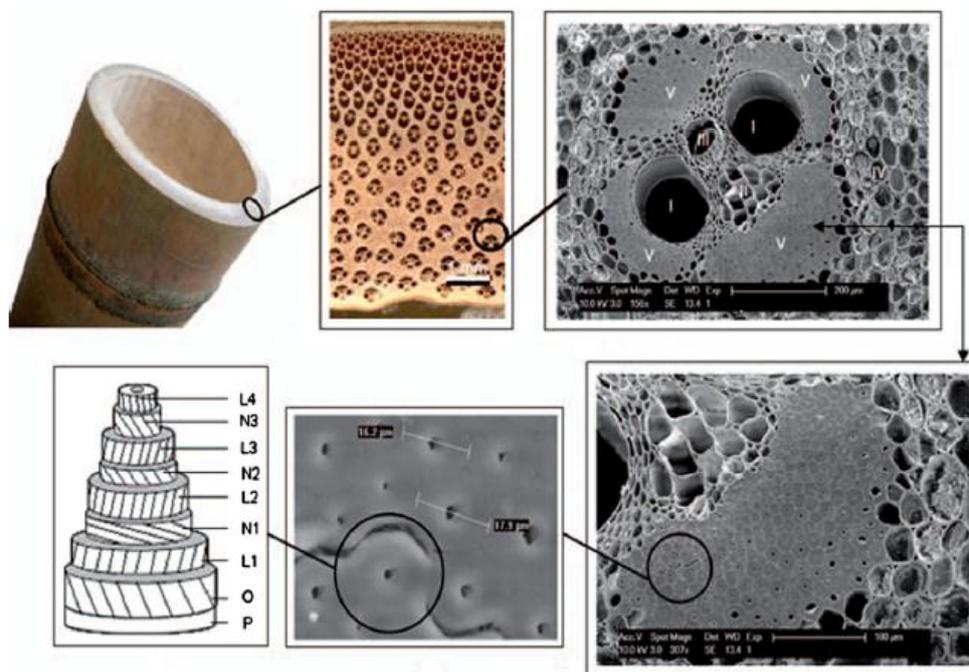


Figura 12 - Vista em corte transversal mostrando a microestrutura do bambu
 Fonte: Autor, “adaptado de” Abdul, 2012

Wonga et al. (2010) estudaram a incorporação de fibras de bambu em poliéster realizando a caracterização em diversas misturas, variando a quantidade e as dimensões das fibras e verificaram o aumento do limite de ruptura quando comparado ao poliéster sem carga, perda no módulo e grande aumento do limite de resistência

Abdul et al. (2012) apresentaram uma revisão detalhada sobre as propriedades mecânicas, características da composição e ressaltam os benefícios e o potencial do cultivo e aplicação industrial das fibras de bambu.

Caranti (2011) estudou o comportamento mecânico de PP contendo fibras de bambu com diversas formulações e adição de agente compatibilizante, onde observou significativo ganho na resistência e módulo de tração, resistência e módulo de flexão, fadiga e no ensaio de HDT, em contrapartida, observou decaimento do alongamento até a ruptura e na tenacidade, além de observar, através da microscopia eletrônica de varredura, os ganhos na interface fibra/matriz.

2.4.7 Limitações de uso de fibra vegetais

Fibras naturais possuem grande aplicabilidade na área de materiais compósitos, devido ao potencial de redução de custos, impactos ambientais, sociais e baixo risco à saúde dos operadores quando comparados às fibras sintéticas. Entretanto, as fibras naturais apresentam limitações que devem ser consideradas, ao substituí-las por fibras sintéticas.

Incompatibilidade entre fibras e matriz de PP causada pela presença de hidroxilas e outros grupos polares, baixa resistência à umidade face à característica hidrofílica das fibras naturais que impacta diretamente nos resultados mecânicos por ocasionar uma fraca adesão entre matriz e fibra, resultando no produto final o comportamento de laminação (AZWA et al., 2012)

A resistência à propagação de chama, sendo este um requisito de segurança na utilização de materiais em aplicações automotivas está correlacionada ao fato que elevadas quantidades de celulose resultam na elevação da flamabilidade (AZWA et al., 2012)

A decomposição térmica de fibras naturais normalmente ocorre ao redor de 200 °C, fato este que limita a escolha das matrizes. Entretanto além do valor da temperatura de degradação existe o fator tempo que o material fica submetido a uma determinada faixa de temperatura, pois o período de exposição também pode interferir na degradação da fibra, especialmente na região amorfa da fibra (SUMMERSCALES, 2010).

A cadeia produtiva das fibras é um dos principais pontos a se desenvolver pois uma mesma zona de cultivo pode originar fibras sem uniformidade de dimensões e propriedades, além dos processos de armazenamto e tratamentos nas fibras, que por ainda estar em baixa escala impactam no custo final da fibra (AKIL et al.,2011) .

2.5 Compósitos Reforçados com Fibras Vegetais na Indústria Automobilística

Na história existem inúmeras tentativas de incorporar materiais naturais em componentes automotivos. Alguns foram mais bem sucedidos do que outros, no entanto, a força motriz ambiental nunca foi tão importante como no mercado automotivo de hoje.

O primeiro protótipo de um carro feito de biocompósito foi desenvolvido por Henry Ford em 1942 com fibras de cânhamo, porém devido a limitações econômicas naquela época, o carro não chegou a ser produzido em escala. (MOHANTY, 2002)

Na Europa, a carroceria do carro “Trabant” da Alemanha Oriental, produzido entre 1950 e 1990, foi um dos primeiros a ser construído a partir de materiais contendo fibras naturais. Neste caso fibras de algodão eram embutidas dentro de uma matriz de poliéster.

A Daimler-Benz subsidiária da Mercedes-Benz em São Bernardo do Campo foi pioneira neste conceito com o “projeto Belém”, no qual fibras de coco foram usadas nos seus veículos comerciais por mais de nove anos. Primeiramente a Mercedes usou painéis de portas com juta nos veículos classe E em 1996 e depois em 2000 a Daimler Chrysler começou a usar fibras naturais nos veículos produzidos na África do Sul.

Produtores de mantas e subsequentemente fornecedores de componentes veiculares, nenhum dos quais estiveram anteriormente envolvidos nesse tipo de atividade para esta aplicação, começaram a usar sisal cultivado por agricultores locais.

A GM no Brasil teve como história de sucesso a utilização de fibras naturais no painel do Vectra do modelo produzido a partir de 2005, e posteriormente substituiu reforços metálicos que estruturavam o componente como porta pacotes (cobertura do porta malas dos veículos) por fibra de bagaço de cana e PP termoformada

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os detalhes dos materiais empregados e os métodos para obtenção dos corpos de prova.

3.1 Materiais

3.1.1 Blenda polimérica de PP, EPDM e talco

A matriz utilizada para a fabricação dos compósitos era proveniente de material moído oriundo de galhos de injeção e peças injetadas descartadas, ambos empregados na injeção de para-choques, grades e molduras de acabamento externas. Peças foram descartadas por problemas de qualidade tais como falha de injeção, riscos e desvios dimensionais. A separação ocorreu após o processo de fabricação na planta de injeção de componentes plásticos da General Motors do Brasil (Cibrazem) em São Caetano do Sul – SP – Brasil.

A matéria-prima destas peças é uma blenda de PP/EPDM/talco fornecida pela Borealis sob código EF210AEB, com as propriedades apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do material Daplen EF210AEB empregado como matriz

Propriedades Físicas			
Valores determinados com corpos de prova padrão na condição de 23°C e 50% de umidade relativa após 96 horas de armazenamento			
Propriedades reológicas			
ISO Data			
Índice de fluidez (MFI)	23	g/10min	ISO 1133
MFI Temperatura	230	°C	ISO 1133
MFI Carga	2,16	kg	ISO 1133
Propriedades mecânicas			
ISO Data			
Tensão de Escoamento (50mm/min) (23°C)	18	MPa	ISO 527-1/-2
Charpy c/entalhe (+23°C)	50	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy c/entalhe (-30°C)	5,5	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Módulo de flexão (23°C)	1700	MPa	ISO 178
Impacto Izod com entalhe (23°C)	48	kJ/m ²	ISO 180/1A
Impacto Izod com entalhe (-30°C)	5,5	kJ/m ²	ISO 180/1A
Propriedades térmicas			
ISO Data			
Estabilidade ao calor (1.80 MPa)	50	°C	ISO 75-1/-2
Outras propriedades			
ISO Data			
Densidade	1040	kg/m ³	ISO 1183
Material com aditivação UV			

Fonte: Autor, adaptado de Data Sheet Borealis, 2012 Ed.1

O material moído foi gentilmente cedido pela unidade de Injeção de Componentes Plásticos da General Motors do Brasil.

Além do material moído (reciclado) foi utilizado também o material em pellets recebidos do fornecedor de matéria-prima, o qual não havia sofrido nenhum processamento, denominado “*virgem*”.

3.1.2 Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)

Para compatibilização utilizou-se o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) fabricado pela empresa Chemtura com nome comercial Polybond® 3200 (o qual apresenta índice de fluidez de 115g/10 min à 190°C (ASTM D-1238) com densidade 0.91 g/cm³ a 23 °C (ASTM D-792) e ponto de fusão 157 °C (DSC).

3.1.3 Fibras de Bambu

As fibras de bambu eram provenientes de resíduos de fabricação de uma empresa do segmento moveleiro especializada na laminação de bambu, localizada no interior do Estado de São Paulo. A denominação de resíduo se dá ao fato das fibras serem geradas após o processo de trituração e acabamento do bambu, os colmos do bambu foram abertos em lascas, sofrendo fresamento para obtenção de taliscas. (CARANTI, 2011).

O tamanho médio das fibras utilizadas, determinado por Caranti (2011), foi de 2,19 mm ±1,1 mm.

3.2 Métodos

Os equipamentos utilizados na fabricação dos corpos de prova e caracterização dos compostos necessários para o desenvolvimento deste trabalho pertencem ao Laboratório de Materiais Poliméricos do Centro Universitário da FEI.

O entalhe dos corpos de prova para o teste mecânico de impacto Charpy e o envelhecimento dos corpos de prova em câmara de circulação de ar quente foram realizados no Laboratório de Materiais da GM (General Motors do Brasil, unidade de São Caetano do Sul).

4 PROCESSAMENTO

Visa apresentados os parâmetros de processamento para fabricação dos Corpos de prova

4.1 Extrusão para obtenção dos pellets do compósito de PP/EPDM/talco+fibra de bambu

As formulações das composições foram escolhidas conforme planejamento estatístico 2x2 (2 variáveis em 2 níveis) com ponto central, dando origem às cinco composições iniciais, sendo as variáveis os teores de fibra e de agente compatibilizante.

Na tabela 9 são listadas as composições, sendo as composições de 1 a 4 os fatores 2x2, variando entre os menores e maiores percentuais de fibras e agente compatibilizante, a composição 5 é o ponto central com 30% de FB e 4% de PP-g-MAH. Além disto, foram preparadas mais quatro composições de referência: a matriz sem adição de carga ou agente compatibilizante (6) e as composições 7, 8 e 9 sem agente contendo apenas fibras nos teores 20%, 30% e 40%, respectivamente.

Tabela 9 - Composições dos compósitos utilizadas no planejamento 2^2 com ponto central e composições de referência

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	x	y	FB (%)	PP-g-MAH (%)
1	-1	-1	20	2
2	1	-1	40	2
3	-1	1	20	6
4	1	1	40	6
5	0	0	30	4
6				
7	-1		20	
8	0		30	
9	1		40	

Fonte: Autor

O composto de PP moído foi dividido em bandejas e seco em estufa por um período de 2 horas a 90 °C, conforme orientação do fabricante, enquanto as fibras de bambu permaneciam por um período de 12 horas a 105°C.

As fibras, o PP e PP-g-MAH foram misturados, nas composições conforme a tabela 10, em misturador tipo Y por 5 minutos para uma melhor homogeneização conforme ilustrado na Figura 13 para posteriormente ser levada ao processo de extrusão.



Figura 13 - Processo de mistura do PP tenacificado e Fibra de Bambu em misturador tipo Y e mistura final
Fonte: Autor

O compósito foi extrudado em uma extrusora dupla rosca modelo Haake Reomex PTW 16 OS, com roscas de diâmetro $D = 16$ mm e razão de comprimento sobre diâmetro $L/D = 25$, alocada no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, conforme figura 14.

O funil de alimentação da extrusora era abastecido manualmente com a mistura processada no misturador Y, em pequenas frações, e submetido à vibração para se evitar o entupimento das roscas ou o aumento excessivo de torque.

Os cordões extrudados foram resfriados em recipiente contendo água à temperatura ambiente, para posterior processo de picotamento deixando o material em forma de pellets.



Figura 14 - Extrusora dupla rosca modelo Haake Reomex PTW
Fonte: Autor

Os parâmetros de extrusão utilizados na extrusora dupla rosca são mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Condições de extrusão
Parâmetros de Extrusão

Zonas de Aquecimento	Temperatura	
TS1	170	°C
TS2	175	°C
TS3	180	°C
TS4	180	°C
TS5	190	°C
TS6	185	°C
* Velocidade de alimentação	12%	
* Rotação da rosca	250	rpm

Fonte: Autor

4.2 Injeção dos Corpos de Prova

Os pellets dos compósitos foram mantidos em estufa à temperatura de 105 °C por um período de 12 horas, antes da injeção.

Os corpos de provas foram injetados na máquina Injetora Battenfeld HM 60/350 conforme figura 15 com um molde de duas cavidades, que permite a moldagem simultânea de corpos de prova para tração, flexão e impacto conforme as normas ASTM D638-08 (tipo I), D6160-08 e D790-08.



Figura 15 - Injetora Battenfeld HM 60/350 utilizada para a injeção dos corpos de prova
Fonte: Autor

Os parâmetros para início dos processamentos foram baseados na ficha técnica do fornecedor de matéria prima e em trabalhos que utilizaram fibras de bambu como Caranti et al., (2011) e Bonse et al., (2010). Todavia, foram necessários ajustes nos parâmetros de processamento, conforme tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros do Processo de Injeção

Pressão de recalque	490 bar
Temperatura do bico	198°C
Temperatura do molde	60°C
Temperatura outras zonas	193°C
Q (vazão volumétrica)	30 cm ³ /s
Velocidade de dosagem	150 mm/s
Volume injeção	20 cm ³
Volume recalque	35 cm ³

Fonte: Autor

Para as composições contendo 0 e 20% em massa de fibra utilizou-se uma pressão de injeção de 500 bar enquanto que para as composições contendo 30 e 40% a mesma foi de 800 bar.

No início de cada lote de injeção as cinco peças iniciais, após a estabilização do processo, foram descartadas para se evitar potenciais peças com falhas de preenchimento, possíveis degradações, excesso de desmoldante e potencial mistura com material de processamento anterior no canhão.

Os corpos de prova foram separados e numerados por mistura e mantidos a 21° C em sala climatizada com umidade relativa de 50% aguardando a realização dos testes.

4.3 Ensaios

As amostras foram submetidas a diversos ensaios para caracterizações das propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas.

Corpos de prova envelhecidos também foram submetidos aos mesmos ensaios.

Corpos de prova rompidos em máquina de impacto em condição de criogênia foram realizados para permitir a análise morfológica dos mesmos com a utilização do MEV. Cada um destes ensaios será devidamente detalhado nos próximos capítulos. O intuito da tabela 12 é listar o número de corpos de prova utilizadas por ensaio, totalizando 660 corpos de prova.

Tabela 12- Matriz de número de corpos de prova e testes realizados

Composição	Número de corpos de prova utilizado em cada ensaio								
	Tração	Impacto	Flexão	HDT	Charpy	MEV	Fadiga	DSC	TGA
20_0	5	5	5	5	5	1	5	1	1
20_2	5	5	5	5	5	1	5	1	1
20_6	5	5	5	5	5	1	5	1	1
30_0	5	5	5	5	5	1	5	1	1
30_4	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40_0	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40_2	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40_6	5	5	5	5	5	1	5	1	1
Moído	5	5	5	5	5	1	5	1	1
Extr.	5	5	5	5	5	1	5	1	1
20_0_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
20_2_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
20_6_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
30_0_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
30_4_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40_0_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40_2_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
40/6_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
Moído_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
Extr_Env	5	5	5	5	5	1	5	1	1
Sub Total	100	100	100	100	100	20	100	20	20
Total	660								

Fonte: Autor

4.4 Caracterização das propriedades mecânicas dos compostos

4.4.1 Ensaio de Tração

As dimensões do corpo de prova são estabelecidas na norma ASTM D638-08. Os testes foram realizados na Máquina Universal de Ensaios Instron 5567 localizada no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI, a qual pode ser vista na figura 16, o qual tem temperatura controlada à 21°C evitando influências de variações térmicas e de umidade no corpo de prova.

A velocidade de ensaio imposta ao material foi de 5 mm/min e utilizou-se extensômetro de 50 mm com abertura de +5 mm (deformação até 10%). O valor da célula de carga da máquina de tração utilizada foi de 500 kg.

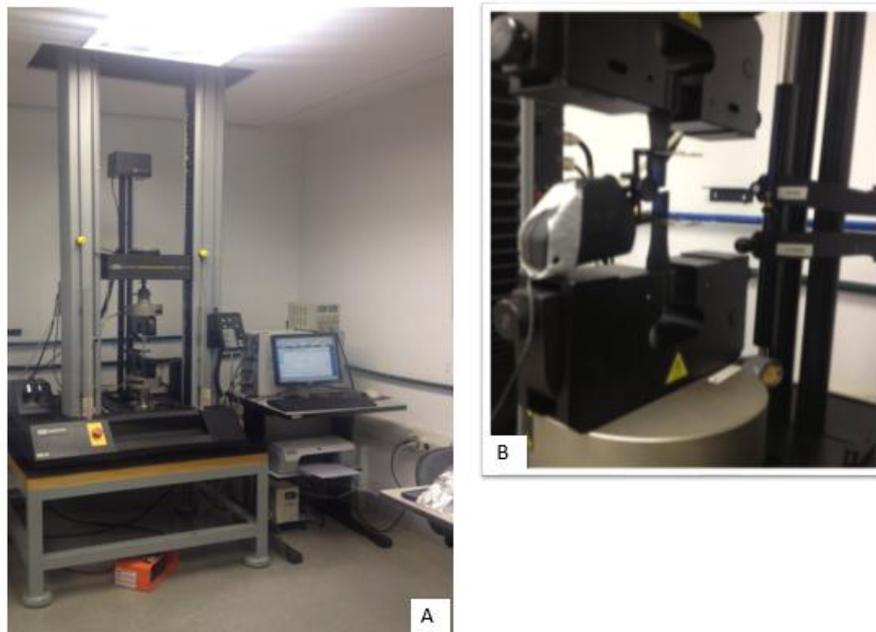


Figura 16 - Máquina Universal de Ensaios Instron 5567:a) vista do equipamento
b) corpo de prova durante o teste com célula de carga

Fonte: Autor

4.4.2 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão utilizado foi de 3 pontos. O corpo de prova ficava deitado com distância entre apoios de 50 mm e carga utilizada foi de 500 kg, com uma velocidade de ensaio calculada em 1,3 mm/min conforme a norma ASTM D7090-0. Na figura 17 é possível observar alguns detalhes do equipamento e execução do teste. A resistência à flexão foi considerada a 2% de deformação. Neste ensaio, o número de corpos de prova mínimo foi de 5 unidades.

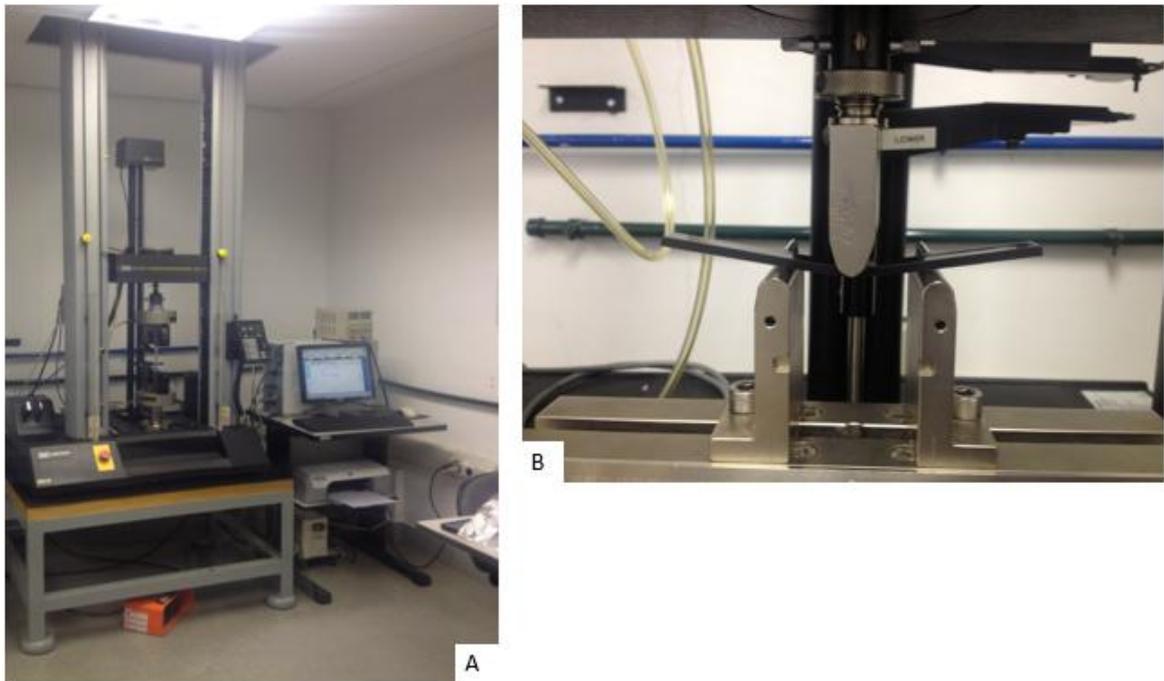


Figura 17 - Ensaio de flexão:, a) vista do equipamento b) corpo de prova durante ensaio de flexão
Fonte: Autor

4.4.3 Ensaio de Impacto Charpy com Entalhe em V

A realização de ensaios de impacto fornece informações da resistência do material quando submetido a uma fratura súbita. Para a realização do mesmo o corpo de prova é entalhado em formato V com 45° na região central seguindo dimensões normalizadas e posteriormente é ensaiado no equipamento de impacto onde um pêndulo oscilante ou queda de um peso levará a ruptura do material. No caso do pêndulo, o mesmo possui em sua na extremidade do braço uma massa, assim ao soltar o pêndulo de uma determinada altura já ajustada no equipamento, o mesmo em queda livre golpeará o corpo de prova apoiado na

posição inferior, tendo o entalhe voltado para frente da região oposta à superfície de impacto e devidamente centralizada.

A resistência ao impacto é uma maneira de mensurar a tenacidade do material. Baixa ductibilidade e tenacidade são observadas em corpo de prova que durante o ensaio apresentam baixa resistência ao impacto e se comportaram de forma frágil e quebradiça. (DOWLING, 1998).

Os ensaios foram realizados no laboratório da FEI tendo como única operação externa o entalhamento na máquina entalhadora do laboratório da General Motors do Brasil (ver figura 18) seguindo as dimensões da ASTM D 6110-08 conforme pode ser vista na figura 19 e figura 20.



Figura 18 - Máquina de entalhe
Fonte: Autor

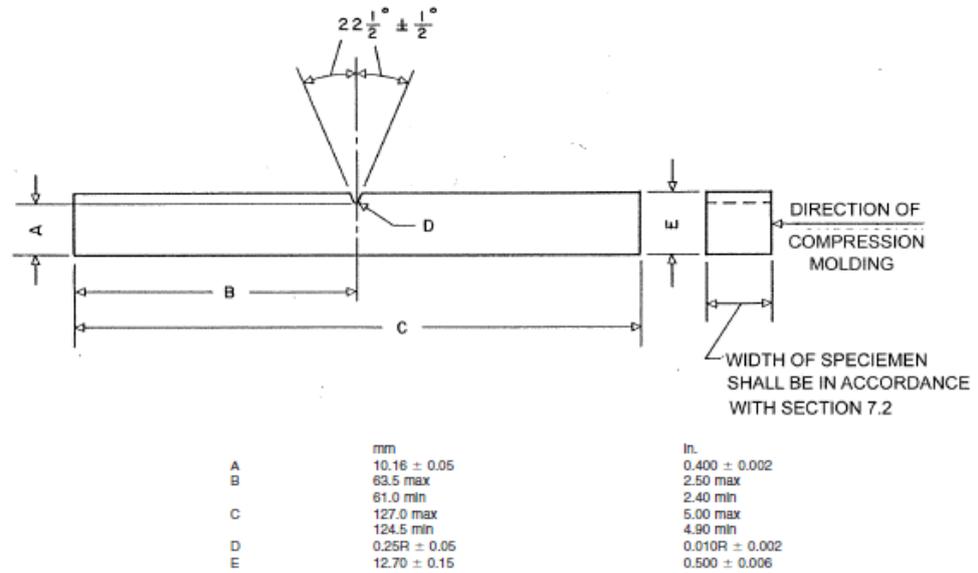


Figura 19 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto (Charpy)
 Fonte: Autor, "adaptado de" ASTM D 6110-08



Figura 20 - Equipamento para ensaio de impacto Charpy
 Fonte: Autor

4.4.4 Rompimento dos corpos de prova à baixa temperatura para análise no MEV

Para verificar a presença do EPDM nos corpos de prova os mesmos foram rompidos seguindo o procedimento do ensaio de impacto após os corpos de prova permanecerem mergulhados em nitrogênio líquido por uma hora em um recipiente de isopor. Posteriormente os mesmos foram retirados rapidamente com pinça para evitar elevação da temperatura e submetidos ao procedimento de impacto, como pode ser visto na figura 21.

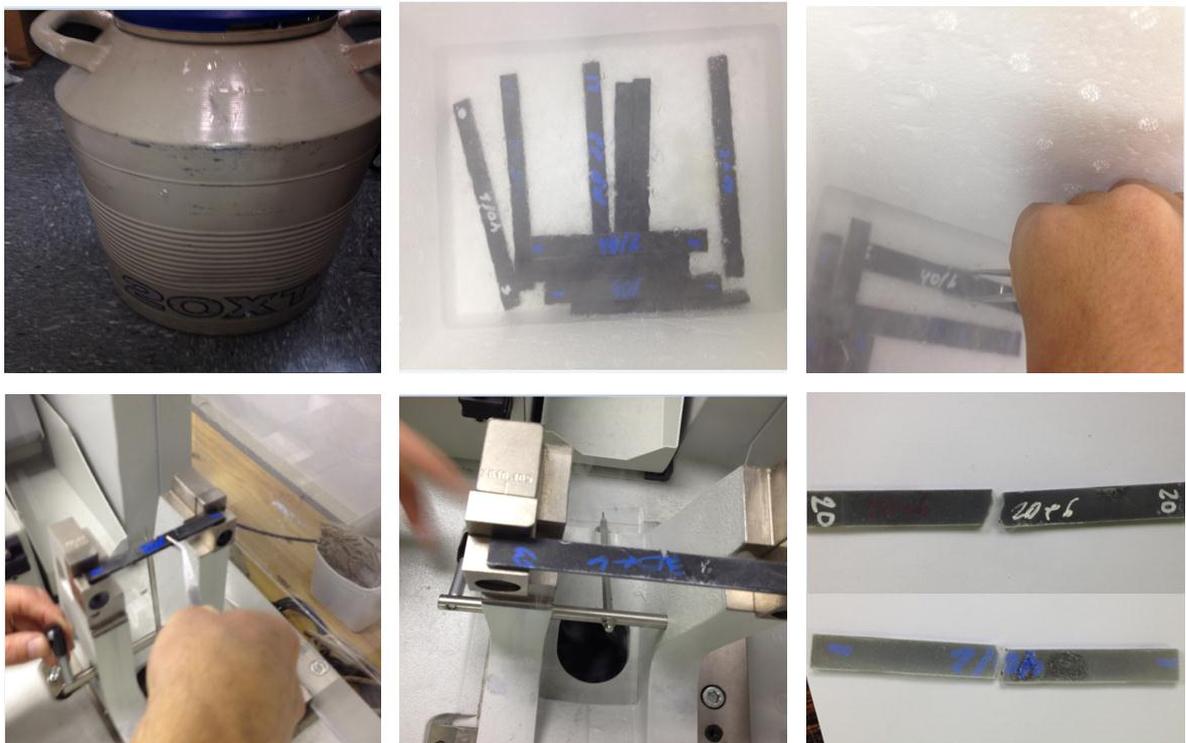


Figura 21 - Procedimento de resfriamento em nitrogênio líquido e rompimento por impacto dos corpos de prova
Fonte: Autor

4.4.5 Ensaio de fadiga baseado em esforço de tração

Os ensaios de fadiga foram realizados em uma máquina de ensaios universal servo hidráulico MTS 810A, com capacidade de 250 kN, apresentada na figura 22, localizada no laboratório de materiais da FEI. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada formulação, com força mínima de 50N, e máxima de 700N e frequência de 6Hz.

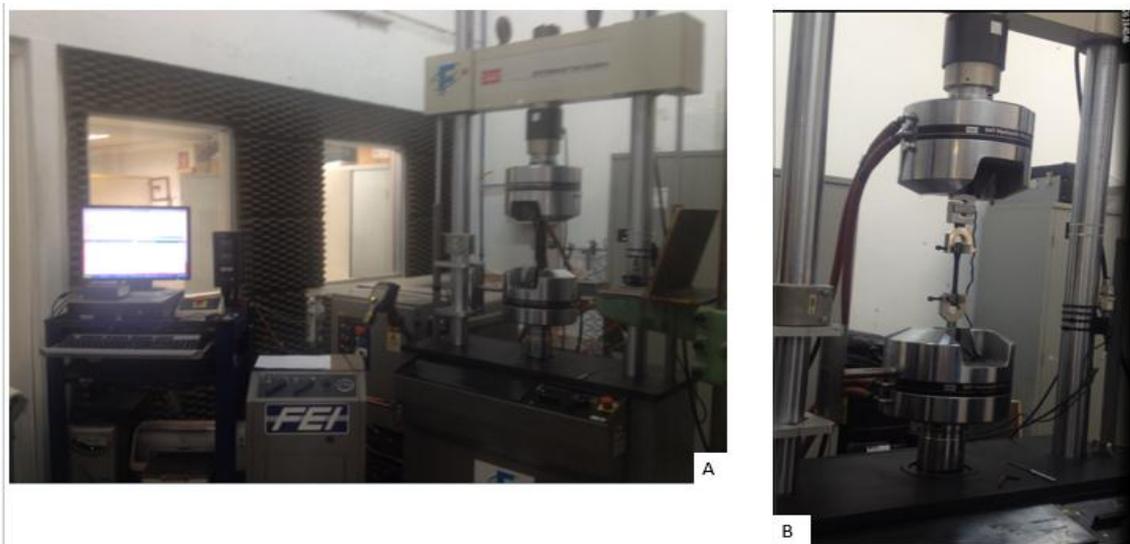


Figura 22 - Máquina de ensaios mecânicos MTS 810 – 250 kN

Fonte: Autor

4.4.6 Envelhecimento em câmara climática com circulação de ar quente

Para se conhecer as repostas às solicitações térmicas e mecânicas do compósito após o envelhecimento foram inseridos corpos de prova em uma câmara climática com circulação de ar quente localizada no Laboratório da Engenharia de Materiais da General Motors do Brasil. Os corpos de prova permaneceram por sete dias em temperatura fixa de 90 °C, distribuídos sobre grelhas metálicas, conforme figura 23. Posteriormente estes corpos de prova foram submetidos a testes mecânicos de tração, fadiga e flexão



Figura 23 - Estufa de circulação de ar quente

Fonte: Autor

4.5 Caracterização das propriedades térmicas dos compostos

4.5.1 Ensaio de Deflexão por Temperatura HDT (Heat Deflection Temperature)

Os ensaios de deflexão por temperatura (*Heat Deflection Temperature – HDT*) foram realizados no equipamento HDT-VICAT Ceast Italy presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI, conforme figura 24, realizada conforme a norma ASTM D648. .

Foi adotado o método B da norma ASTM D648, ou seja, tensão de 1,82 Mpa, taxa de aquecimento de 2°C/min e distância de flexão entre pontos igual a 100 mm (+/- 0,5 mm). As medidas eram iniciadas quando a temperatura do banho atingia 30°C, assumindo para aquela

temperatura uma deflexão igual a zero. O ensaio era encerrado quando a deflexão atingia 0,25 mm, momento no qual a temperatura era registrada. Foram utilizados três corpos de prova para cada composição.



Figura 24 - Aparelho para ensaio HDT CEAST HDT 6 Vicat em a) detalhe do corpo de prova posicionado para teste, b) vista geral da máquina, c) detalhes do equipamento antes do ensaio

Fonte: Autor

4.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial. (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) foram realizadas em equipamento Q20 da TA Instruments.

As amostras analisadas constituíram-se de material com cerca de 10 mg recortado com o auxílio de alicate de corte do interior dos corpos de prova injetados.

O procedimento inicial previa um teste com faixa temperatura de -80°C a 200°C , a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio para observar a T_g da fase EPDM. Porém como no material virgem sem nenhum processamento mecânico não foram detectados as T_{gs} do PP e do EPDM optou-se por utilizar uma nova faixa de trabalho de 25°C a 200°C a qual seguiu os seguintes passos;

- a) equilíbrio em 25°C
- b) rampa de 10°C/min até 200°C
- c) isotérmica de 2.00 min.
- d) rampa de 200°C para 25°C
- e) uma segunda rampa de 10°C/min até 200°C

4.5.3 Termogravimetria (TGA)

As análises Termogravimétricas (*Thermogravimetric Analysis* – TGA) foram realizadas em amostras de 10 a 20 mg recortadas com o auxílio de alicate de corte do interior de corpos de prova injetados, utilizando-se o equipamento SDT 600 da TA Instruments. O ensaio foi realizado em um intervalo de temperatura de 25°C a 650°C, a uma taxa de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.6 Caracterização Morfológica

Para verificar a superfície de fratura de corpos de prova resultante de teste de impacto onde é possível analisar a interface entre a matriz polimérica e as fibras foi utilizado o Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV, presente no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, ilustrado na figura 25



Figura 25 - Microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV
Fonte: Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo tentam-se correlacionar as propriedades e desempenho do composto olefínico de PP/EPDM/20% talco reciclado e seus compósitos contendo fibra de bambu com a sua estrutura.

Inicialmente são analisados os resultados das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos corpos de prova não envelhecidos e em seguida aqueles das propriedades dos corpos de prova envelhecidos.

Como as composições serão apresentadas inúmeras vezes as mesmas foram codificadas conforme nomenclatura descrita na tabela 13.

Tabela 13 - Nomenclatura dos compósitos confeccionados neste trabalho

Composição	Descrição
Virg	TPO em pellet recebido do fornecedor de matéria prima o qual foi injetado, sem antes passar pela extrusora.
Ext_m	TPO reciclado moído, proveniente de galhos de injeção e peças injetadas descartadas da planta de injeção da GM do Brasil (matriz dos compósitos deste trabalho), submetido à mesma histórica térmica dos compósitos com fibra natural, na extrusora e na injetora.
20_0	TPO contendo 20% de fibra de bambu, sem adição de PP-g-MAH.
20_2	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH
20_6	TPO contendo 20% de fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH
30_0	TPO contendo 30% de fibra de bambu, sem PP-g-MAH
30_4	TPO contendo 30% de fibra de bambu e 4% PP-g-MAH
40_0	TPO contendo 40% de fibra de bambu, sem PP-g-MAH
40_2	TPO contendo 40% de fibra de bambu e 2% de PP-g-MAH
40_6	TPO contendo fibra de bambu e 6% de PP-g-MAH

TPO: Composto olefínico de PP/EPDM/20% talco

Fonte: Autor

5.1 Corpos de Prova Não Envelhecidos

5.1.1 Ensaio de Tração

Os resultados dos ensaios de tração encontram-se na tabela 14 e nas figuras a seguir (figura 26, figura 27, figura 28), onde são apresentados as médias e desvios padrão do módulo de Young, da resistência à tração e da deformação na ruptura dos compósitos não envelhecidos.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas de resistência à tração para as várias formulações estudadas.

Ensaio de Tração						
Composição	E(GPa)	Desv. Pad	RT (MPa)	Desv. Pad	Defor. rupt (%)	Desv. Pad
Virg	1,49	0,12	17,72	0,25	>10	
Ext_m	1,60	0,13	17,71	0,20	> 10	
20_0	2,18	0,24	17,08	0,20	5,05	1,42
20_2	2,74	0,04	20,71	0,32	8,35	0,88
20_6	2,71	0,14	21,87	0,28	6,57	0,42
30_0	2,35	0,27	16,48	0,12	2,57	1,12
30_4	3,67	0,11	23,62	0,17	4,37	0,32
40_0	2,94	0,35	16,41	0,31	1,51	0,31
40_2	3,68	0,16	22,89	0,29	3,85	0,18
40_6	3,85	0,05	25,16	0,39	3,87	0,13

Fonte: Autor

Observa-se que, em termos das propriedades mecânicas de tração, praticamente não há diferença entre o material virgem e o material reciclado proveniente de rejeitos.

O efeito da adição de fibra de bambu sozinha, ou seja, sem agente compatibilizante, nas propriedades de tração do compósito, pode ser facilmente analisado comparando-se as composições 20_0, 30_0 e 40_0. Observa-se que com o aumento do teor da fibra há um aumento considerável no módulo em tração do compósito, devido à alta rigidez da fibra em relação à matriz de PP/EPDM/talco. Com a incorporação do maior teor de fibras estudado, ou seja, 40%, o módulo elástico da matriz aumenta em quase 90%. Por outro lado observa-se uma queda na resistência à tração de aproximadamente 7% e outra queda bastante pronunciada na deformação na ruptura de um valor absoluto superior a 10% para a matriz até 1,5% para o compósito

contendo 40% de fibra. Estas quedas ocorreram, provavelmente devido à falta de adesão na interface entre as fibras e a matriz de PP/EPDM. Desta maneira, durante a tração não ocorre transferência de tensões adequada da matriz para as fibras, mais rígidas e resistentes. Em vez disso, as fibras acabam atuando como concentradores de tensão, fragilizando os compósitos. A falta de adesão sem a presença de agente compatibilizante é evidenciada em micrografias de MEV, mostradas mais adiante. Conforme observado em outros trabalhos (BONSE, 2010; CARANTI, 2012) sem a presença do agente compatibilizante a fibra age como carga de enchimento e não como reforço.

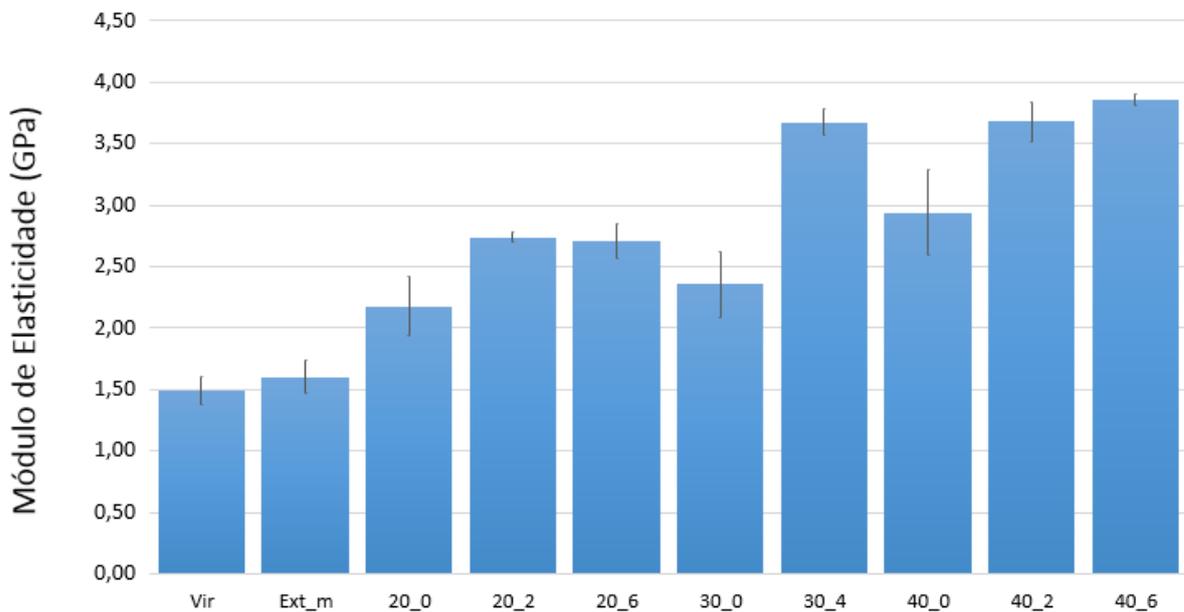


Figura 26 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração para as várias formulações estudadas.
Fonte: Autor

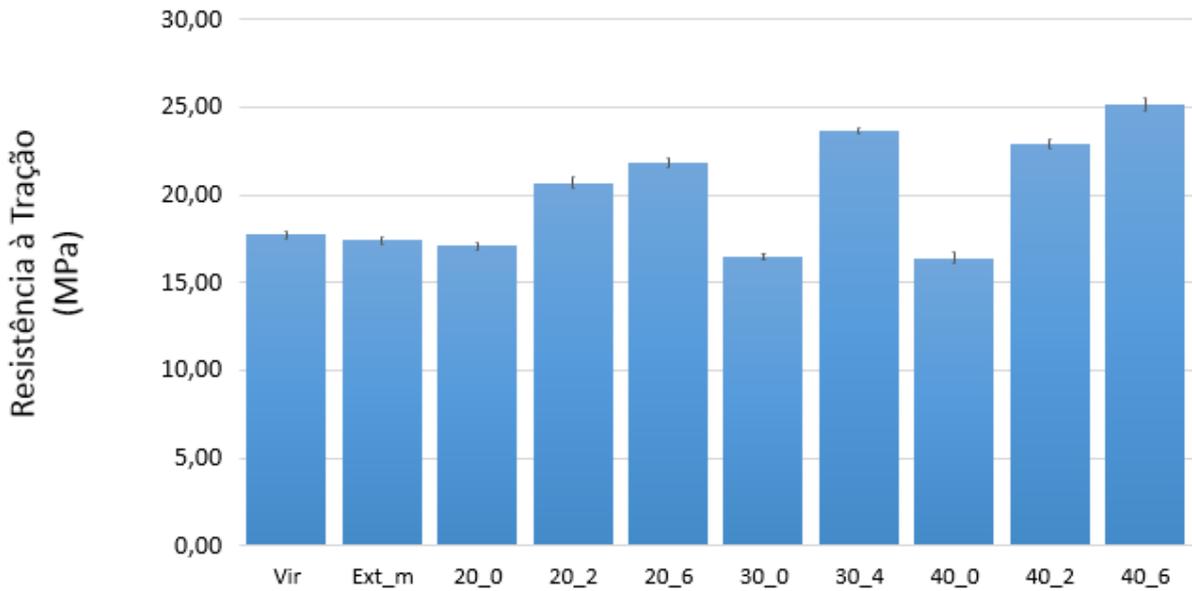


Figura 27 - Representação gráfica da resistência à tração para as várias formulações estudadas.
Fonte: Autor

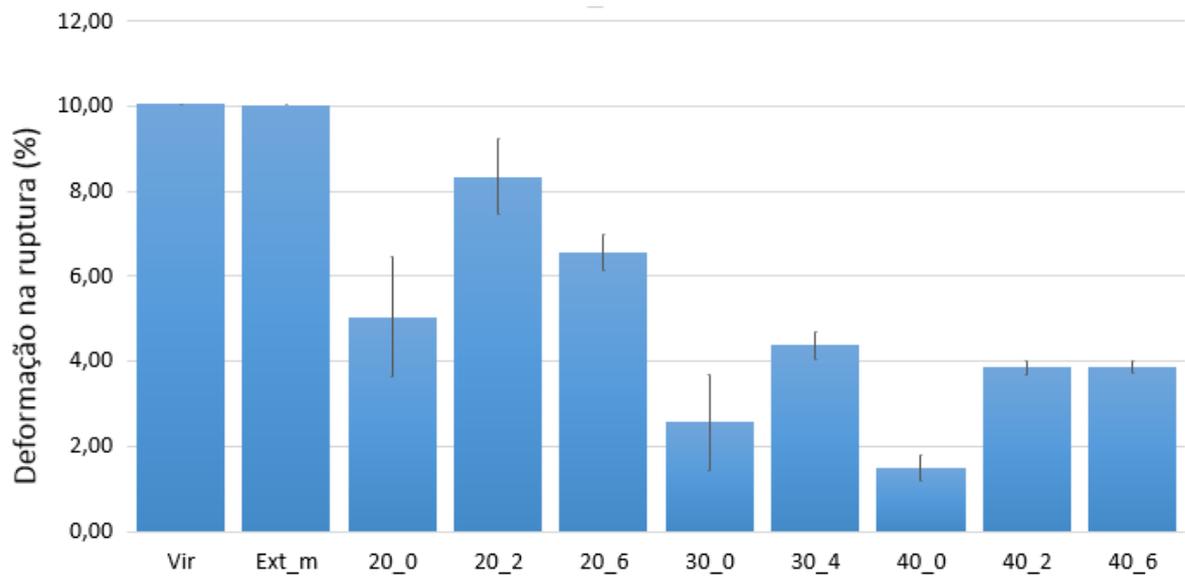


Figura 28 - Representação gráfica da deformação na ruptura para as várias formulações estudadas.
Fonte: Autor

O efeito da adição do agente compatibilizante na matriz, nas propriedades em tração fica evidente ao compararmos os compósitos com composição fibra/PP-g-MAH 20_0 vs 20_2, 30_0 vs 30_4 e 40_0 vs 40_2.

Observam-se aumentos entre 25 e 56% para a resistência à tração, entre 21 e 43% para o módulo de elasticidade e entre 65 e 155% para a deformação na ruptura.

Porém, ao se elevar a fração de PP-g-MAH tomando como referência 2 % que foi o nível mais baixo utilizado neste estudo, não se manteve a característica do compósito em relação à elevação significativa destas propriedades em tração.

Para uma avaliação mais aprofundada do efeito da fibra e teor de PP-g-MAH, e possíveis interações nas propriedades mecânicas dos compósitos, realizou-se uma análise de regressão múltipla por meio de software Statistica® nos dados compilados. Ressalta-se que na análise estatística são utilizados os resultados das composições 20_2, 20_6, 30_4, 40_2 e 40_6). As propriedades mecânicas podiam ser ajustadas por um modelo de segunda ordem, com um nível de significância de 5%. A tabela 15 contém os coeficientes das equações ajustadas: $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$, onde x_1 e x_2 são as variáveis codificadas referentes aos teores de fibra de bambu e de PP-g-MAH, respectivamente.

Tabela 15 - coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem

	termos lineares			termo quadrático	R ² ajustado
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
Resistência à tração	22,8876	2,641	1,623	0,651	0,86555
Módulo	3,3252	1,0600	0,0880	0,0840	0,81722
Deformação na ruptura	5,40286	-3,598	-0,874	0,9	0,83638

Fonte: SOFTWARE STATÍSTICA® - STATSOFT

Os valores de R² encontrados indicam um bom ajuste entre os dados e o modelo. Os sinais dos coeficientes revelam se uma variável independente (%FB, %PP-g-MAH, %FB.%PP-g-MAH) tem efeito positivo ou negativo na variável dependente (propriedade mecânica). Além disso, os valores em vermelho indicam as variáveis cujo efeito é significativo para um intervalo de confiança de 95%. Assim, os valores de a₁ mostram que o teor de fibra de bambu influi positivamente a resistência à tração e o módulo elástico, e negativamente a deformação na ruptura.

Os valores de a₂ mostram que o teor de PP-g-MAH influi positivamente na resistência à tração e negativamente na deformação na ruptura. Mostra ainda que o efeito do teor de PP-g-MAH no módulo não é significativo. Os valores de a₃ mostram que a interação entre os teores de fibra e de agente compatibilizante afeta positivamente as três propriedades de tração, sendo que no módulo de tração este efeito não é significativo para um intervalo de confiança de 95%.

Os diagramas de Pareto a seguir (figura 29, figura 30, figura 31) fornecem uma visão bastante clara da importância da contribuição de cada variável na propriedade e sua significância para um intervalo de confiança de 95%. O tamanho da barra mostra a contribuição da variável, e a sua posição a sua significância; ultrapassando o limite de $p=0,05$ a mesma é significativa para um intervalo de confiança de 95%, caso contrário a mesma não é significativa.

Para visualizar o ponto ótimo de cada propriedade de tração dentro dos limites do planejamento foram obtidas também superfícies de resposta, que se encontram nas figuras figura 32, figura 33 e figura 34 para o módulo elástico, a resistência à tração e a deformação na ruptura, respectivamente.

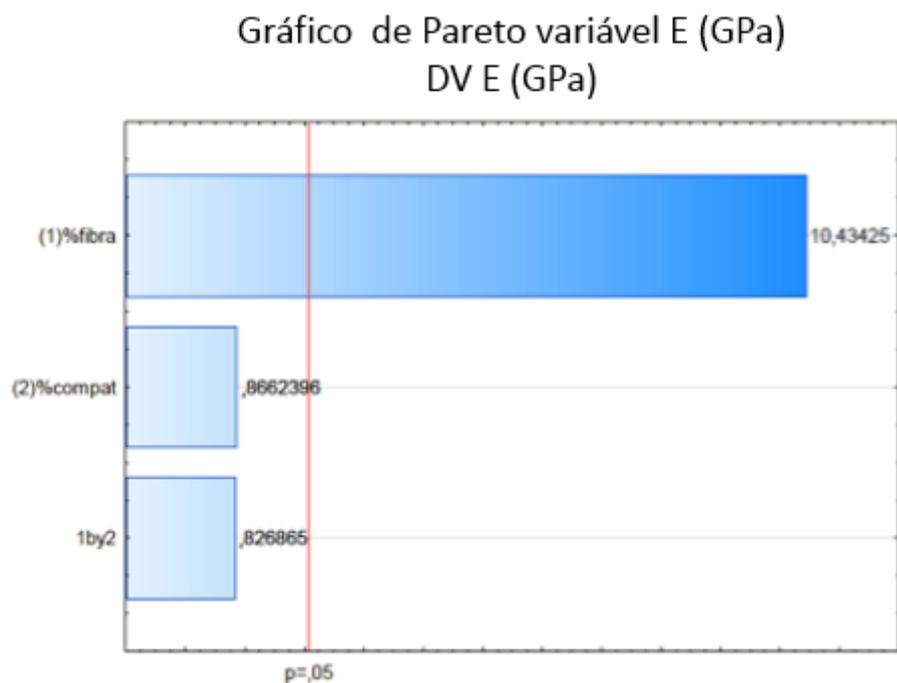


Figura 29 - Gráfico de Pareto do módulo em tração
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

Gráfico de Pareto variável RT (MPa)

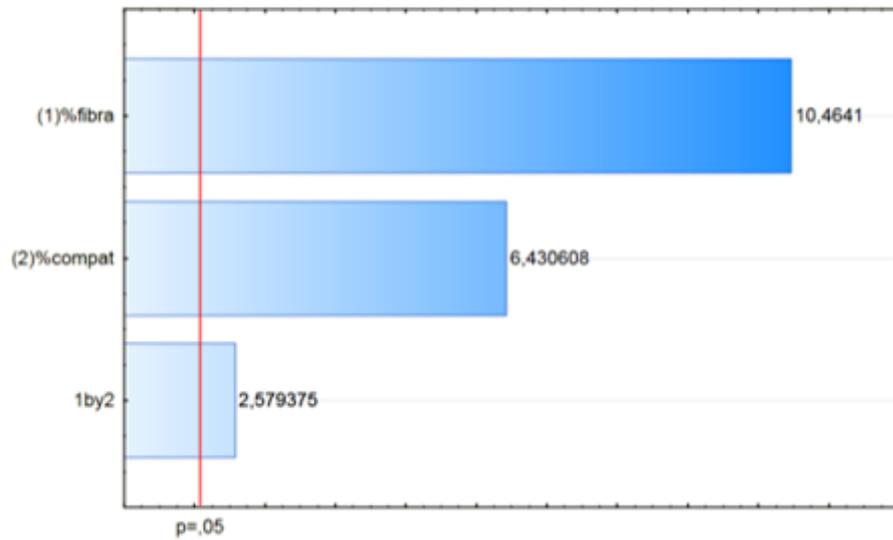


Figura 30 - Gráfico de Pareto mostrando a influência dos teores de fibra e de PP-g-MAH na resistência à tração
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

Gráfico de Pareto da deformação na ruptura

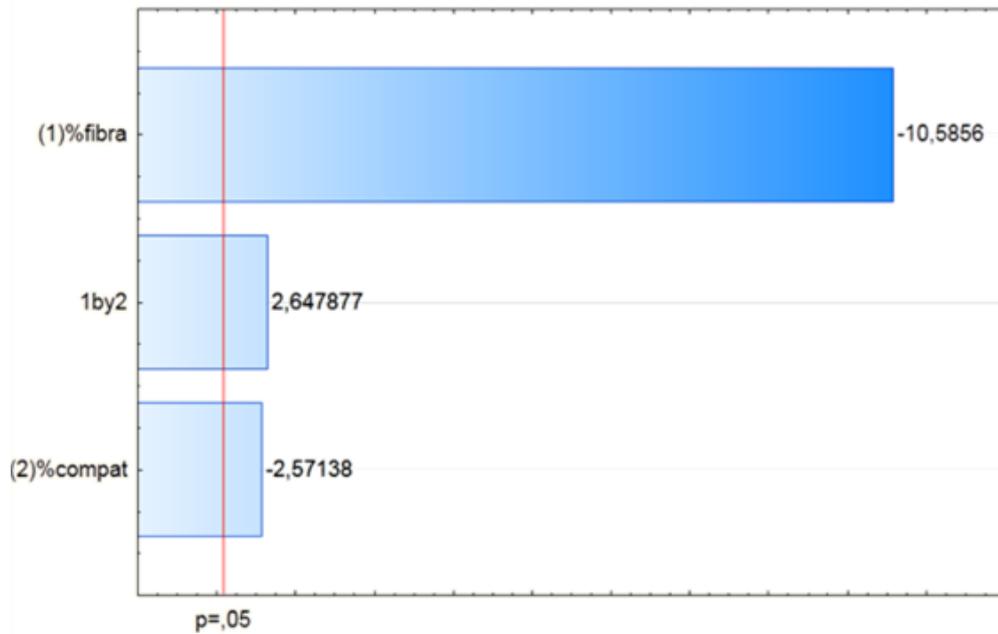


Figura 31 - Gráfico de Pareto mostrando a influência dos teores de fibra e de PP-g-MAH na deformação na ruptura

Fonte: Software Estatística® - StatSoft

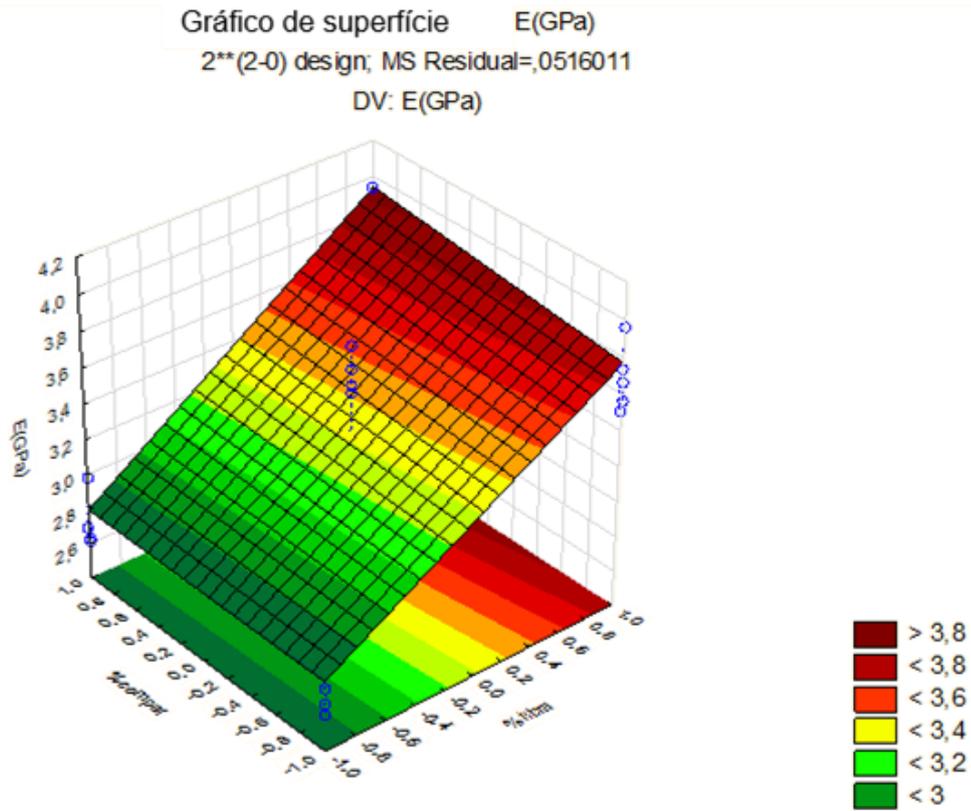


Figura 32 - Superfície de resposta quadrática do módulo de tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH
 Fonte: Software Estatística® - StatSoft

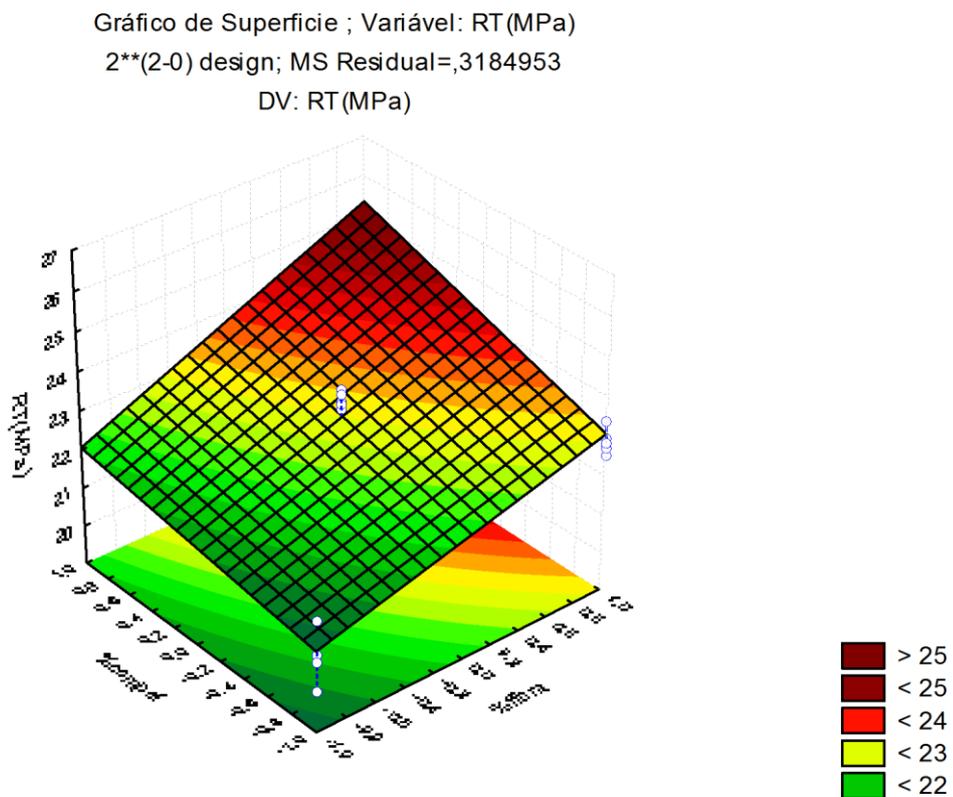


Figura 33 - Superfície de resposta quadrática da tensão máxima de tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH
 Fonte: Software Estatística® - StatSoft

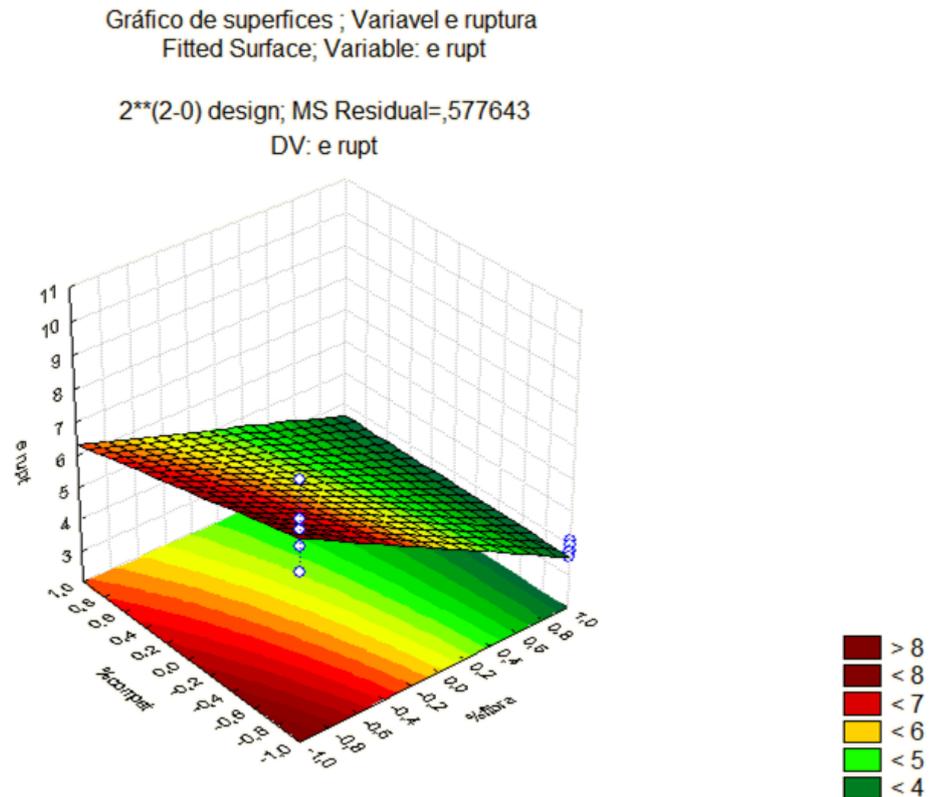


Figura 34 - Superfície de resposta quadrática – curva de contorno % de ruptura em tração em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

5.1.2 Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados com 5 amostras de cada composição seguindo a norma ASTM D790, até uma deformação de 5% conforme tabela 16 e nos gráficos das figuras a seguir (figura 35 e figura 36). Como alguns compósitos iniciaram a sua ruptura um pouco acima de uma deformação de 2%, especialmente aqueles não compatibilizados contendo 40% de fibra, enquanto outros ainda não tinham iniciado a ruptura com 5% de deformação, optou-se por comparar os compósitos a uma deformação de 2% quanto à sua tensão.

Tabela 16 Resultados das propriedades de flexão em médias e desvio padrão

Composição	Tensão à 2% def (MPa)	Desv. Pad	Módulo de Flexão (GPa)	Desv. Pad
Virg	19,79	0,19	1,47	0,02
Ext_m	20,23	0,33	1,52	0,03
20_0	16,77	0,20	2,04	0,04
20_2	24,66	0,22	1,99	0,05
20_6	24,59	0,88	2,04	0,09
30_0	23,88	0,69	2,17	0,05
30_4	29,54	0,69	2,45	0,06
40_0	23,04	1,31	2,66	0,11
40_2	32,68	0,91	3,08	0,15
40_6	34,56	0,96	3,06	0,13

Fonte: Autor

A comparação inicial levando em conta a matriz de PP na condição virgem injetado e na condição reciclado moído e injetado não mostrou variação significativa nas propriedades de flexão estudadas.

Analogamente aos ensaios de tração uma análise preliminar do efeito da fibra de bambu sozinha, ou seja, sem agente compatibilizante, nas propriedades de flexão do compósito, pode ser realizado comparando-se as composições 20_0, 30_0 e 40_0. Observa-se que com o aumento do teor da fibra há um aumento considerável no módulo em flexão do compósito, devido à alta rigidez da fibra em relação à matriz de PP/EPDM/talco. Com a incorporação de 20% de fibras, o módulo em flexão da matriz aumenta em aproximadamente 34% chegando a 75% para o teor de 40% de fibras, por outro lado, observa-se uma queda na resistência à flexão de aproximadamente 17% para o compósito contendo 20% de fibra, queda essa que se transforma em aumento para os teores de 30 e 40%.

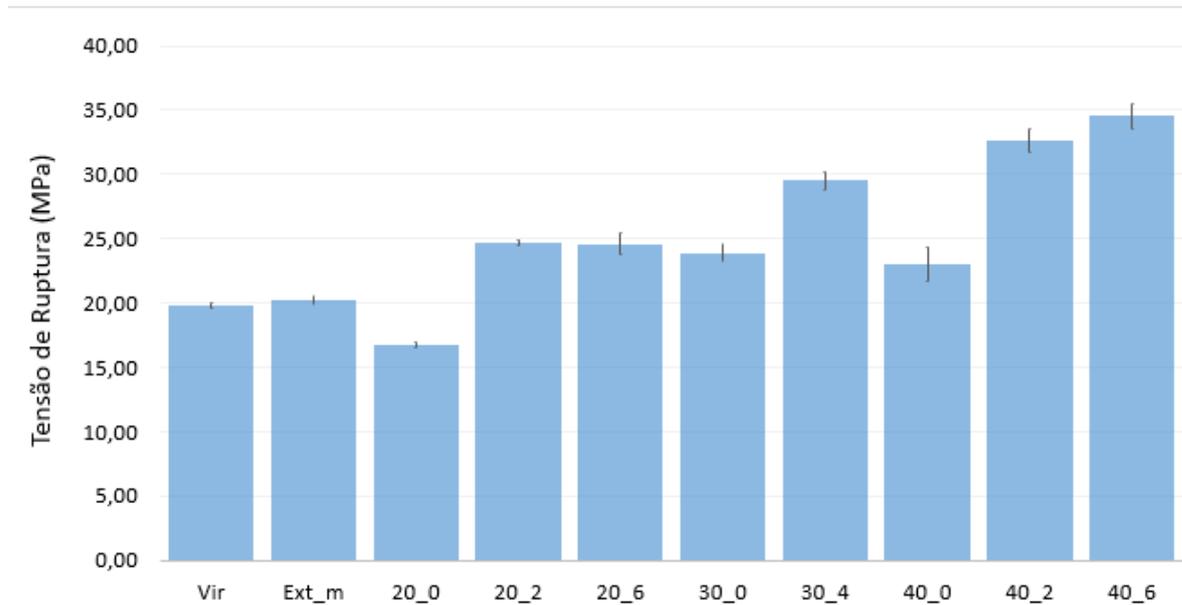


Figura 35 - Representação gráfica da tensão de ruptura dos compostos não envelhecidos
Fonte: Autor

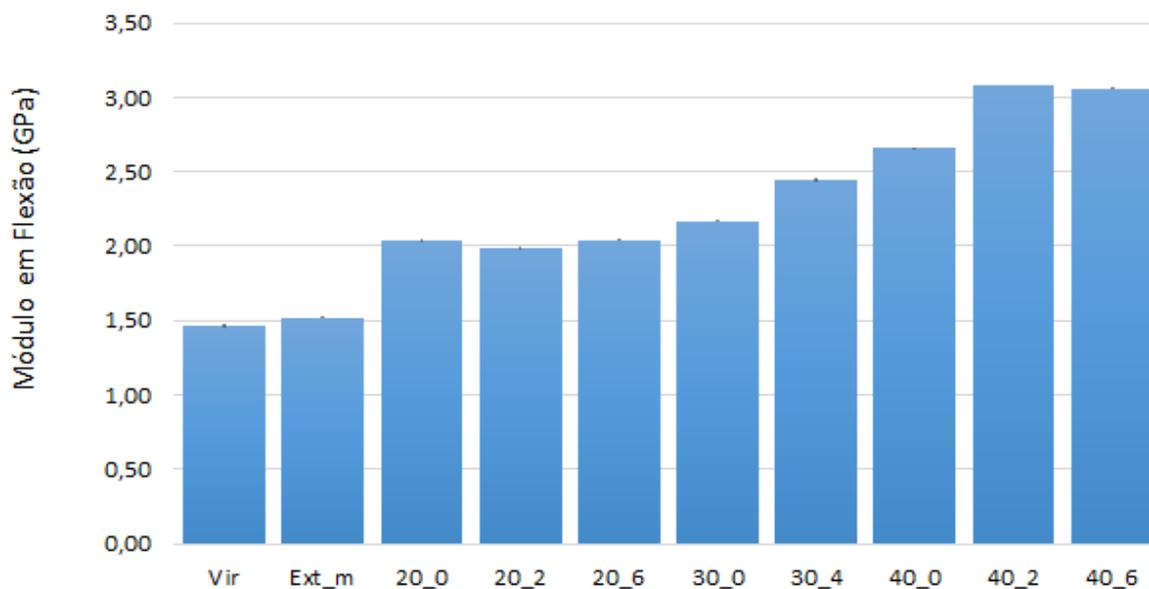


Figura 36 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos não envelhecidos
Fonte: AUTOR

Foi realizada uma análise de regressão múltipla por meio de software Statistica ® nos dados compilados para avaliar o efeito da fibra e teor de PP-*g*-MAH, e possíveis interações, nas propriedades mecânicas de flexão dos compósitos. Novamente ressalta-se que na análise estatística são utilizados os resultados das composições 20_2, 20_6, 30_4, 40_2 e 40_6). As propriedades de flexão poderiam ser ajustadas por um modelo de segunda ordem, com um nível de significância de 5%. A tabela 17 contém os coeficientes das equações ajustadas: $a_0 + a_1x_1 +$

$a_2x_2 + a_3x_1x_2$, onde x_1 e x_2 são as variáveis codificadas referentes aos teores de fibra de bambu e de PP-g-MAH, respectivamente.

Tabela 17 - Coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados de flexão

	termos lineares			termo quadrático	R ² ajustado
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
Tensão de flexão a 2%	32,81874	8,21771	1,56388	1,7043	0,95363
Módulo de flexão a 0,3%	2,522492	1,054264	0,020812	-0,036210	0,95137

Fonte: SOFTWARE STATÍSTICA® - STATSOFT

Observa-se pela Tabela 17 e pelos diagramas de Pareto nas figura 37, figura 38, figura 39 e figura 40 que a resistência à flexão é afetada positivamente e significativamente pelos teores de fibra e de agente compatibilizante e sua interação, sendo a contribuição da fibra numericamente maior que a contribuição do agente compatibilizante. Do outro lado, para o módulo de flexão apenas o teor de fibra se mostrou significativo. Outros trabalhos com compósitos de fibras naturais compatibilizados (BETTINI, 2010; BONSE, 2010; CARANTI, 2012) também encontraram que para o módulo de flexão o teor de agente compatibilizante não tem efeito significativo, apenas o teor de fibra.

Pigatto (2009), ao estudar o comportamento do módulo de elasticidade em flexão para blendas de PP/EPDM+fibras curtas de sisal, também verificou o aumento do mesmo com a adição de fibras.

Anuar (2010), ao adicionar 20% de fibra de capim Kenaf em uma blenda de 70/30 de PP/EPDM obteve um aumento no módulo de elasticidade de aproximadamente 156% em relação à matriz de PP/EPDM, entretanto ao adicionar PP-g-MAH o módulo de flexão caiu em 14%.

Gráfico de Pareto variável RF (MPa)

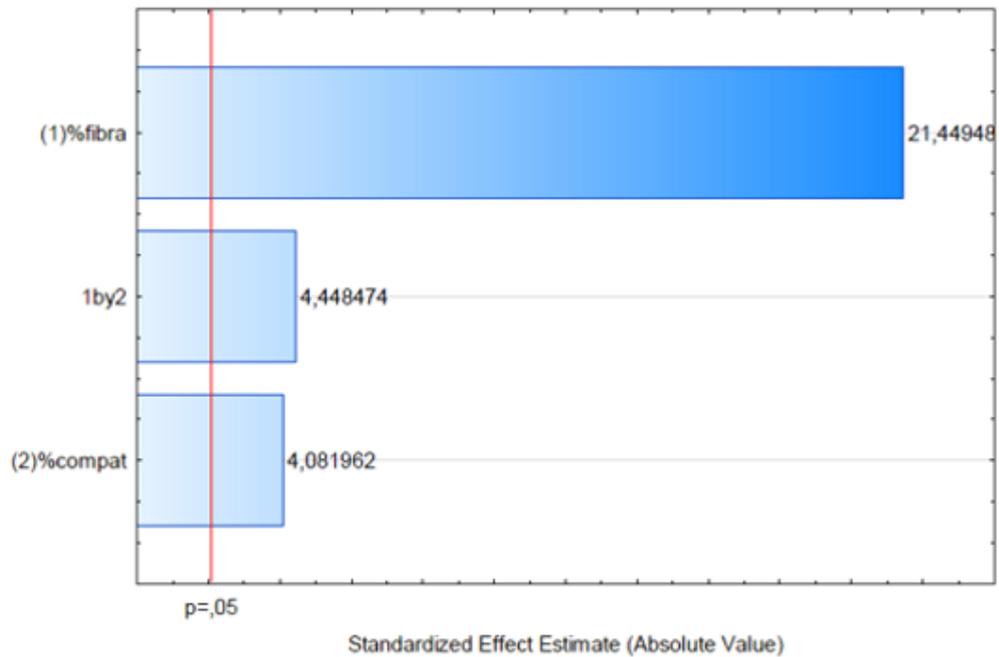


Figura 37 - Figura de Pareto demonstrando a contribuição de fibra e PP-g-MAH sobre a resistência a flexão
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

Gráfico de Pareto variável EFlex (GPa)

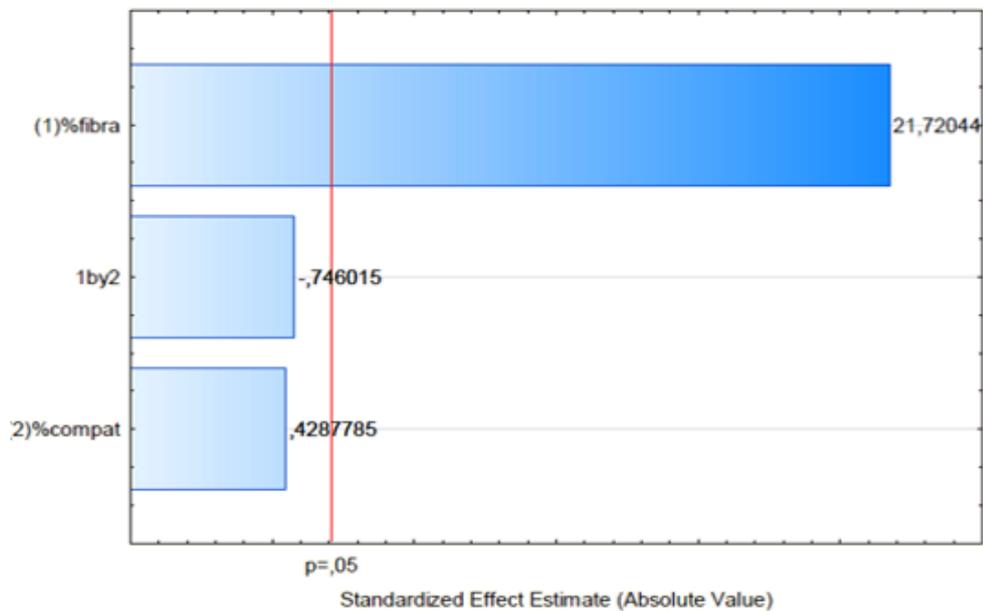


Figura 38 - Gráfico de Pareto para módulo de flexão a 0,3%
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

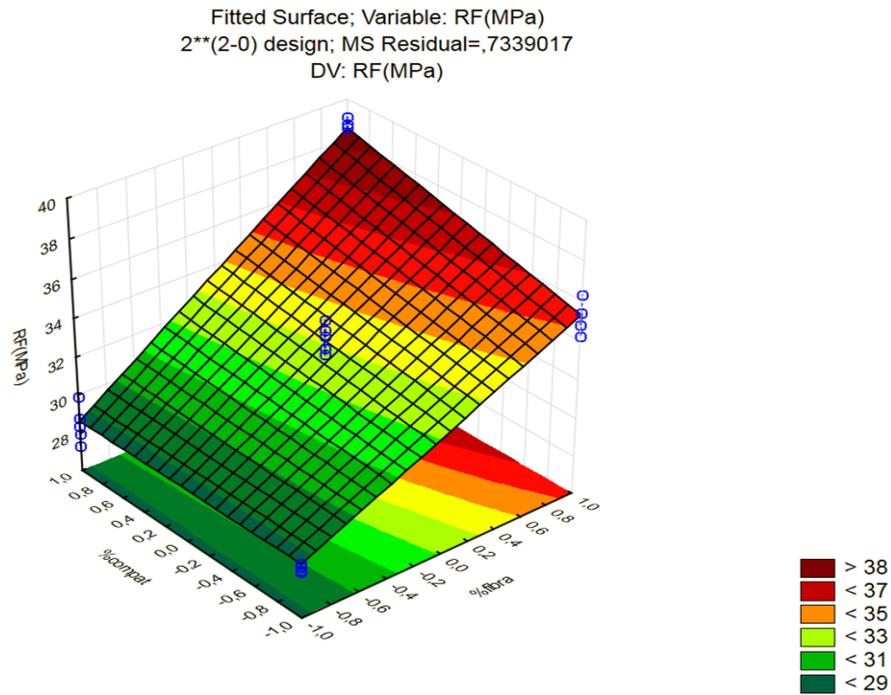


Figura 39 - Superfície de resposta para a tensão em flexão a 2% de deformação em função dos teores de fibra e de compatibilizante

Fonte: Software Estatística® - StatSoft

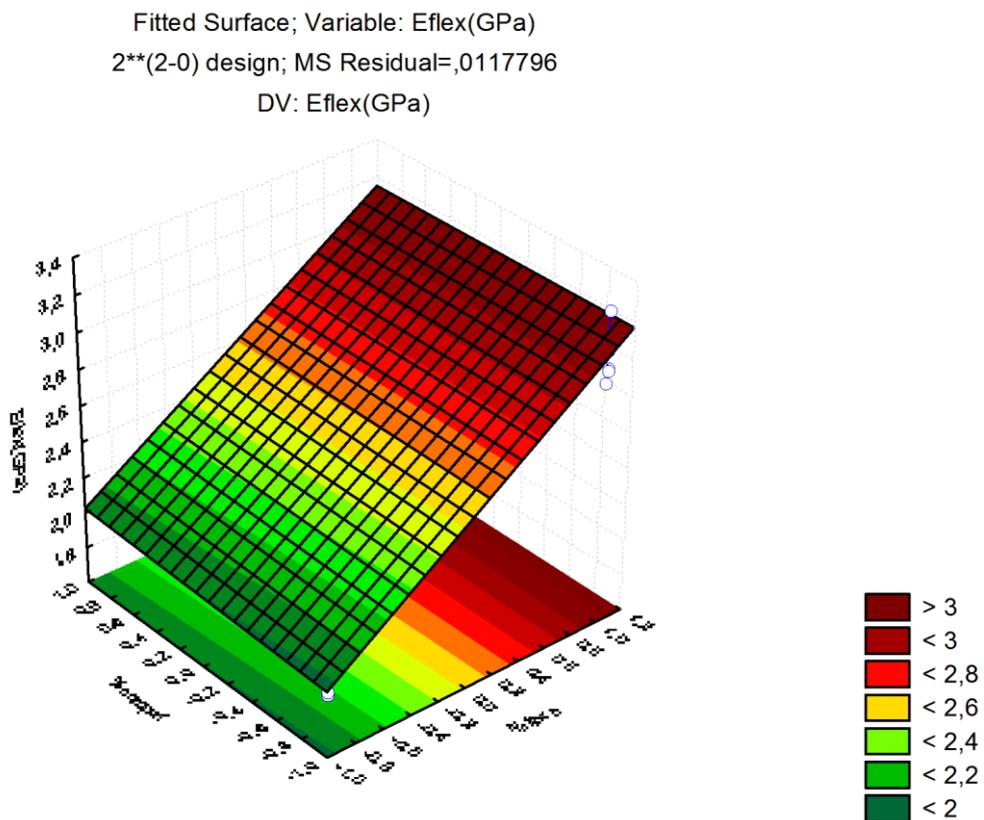


Figura 40 - Superfície de resposta para o módulo de flexão a 0,3% em função dos teores de fibra e de agente compatibilizante.

Fonte: Software Estatística® - StatSoft

5.1.3 Ensaio de Impacto

Os resultados dos ensaios de impacto Charpy, realizados em 5 amostras de cada composição seguindo à norma (ASTM D6110-08), encontram-se na Tabela 18 e na

figura 41

Tabela 18 - Propriedades medidas de resistência ao impacto Charpy com entalhe em V

Impacto Charpy com entalhe V				
Composição	kJ/m^2	Desvio	J	Desvio
Virg	50,82	4,25	1,65	0,14
Ext_m	49,87	3,21	1,63	0,10
20_0	8,54	0,48	0,28	0,02
20_2	8,26	0,89	0,28	0,01
20_6	7,26	0,27	0,24	0,01
30_0	6,82	0,08	0,22	0,00
30_4	6,28	0,42	0,20	0,01
40_0	5,06	0,23	0,16	0,01
40_2	5,97	0,40	0,19	0,01
40_6	5,44	0,56	0,18	0,02

Fonte: AUTOR

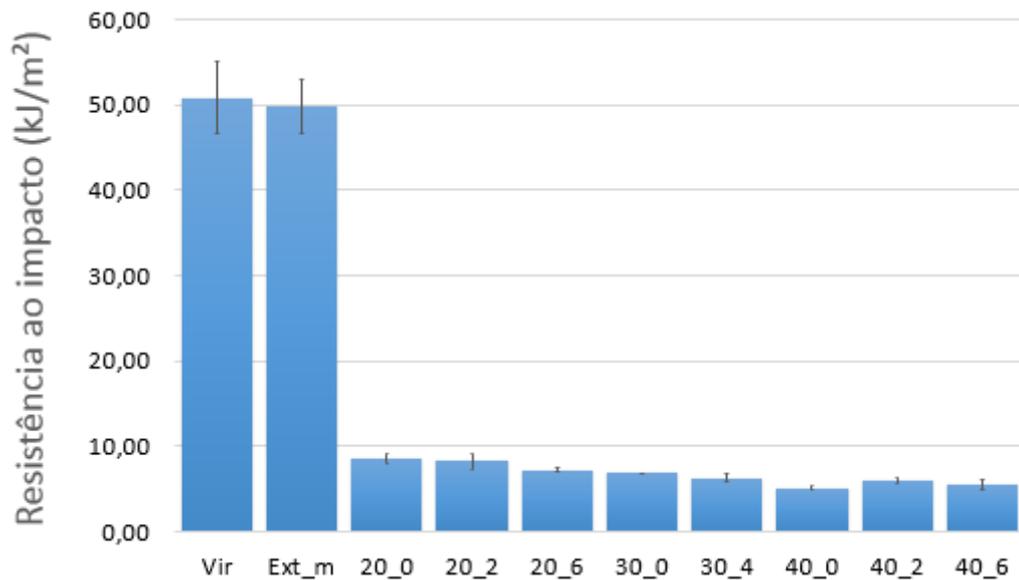


Figura 41 - Resistência ao impacto dos compósitos de fibra de bambu
Fonte: Autor

Os resultados dos ensaios de impacto mostram que ao adicionar fibra na matriz a energia absorvida cai drasticamente, quando comparados aos valores da matriz sem adição de fibras, provavelmente pela diminuição da mobilidade das cadeias imposta pelas fibras, aliada à criação de concentradores de tensão na interface polímero/fibra pela falta de adesão entre a matriz e as fibras. Esperava-se que com a adição de agente compatibilizante houvesse aumento na resistência ao impacto, porém isto foi observado somente para a composição 40_2 em relação à composição 40_0.

Resultados similares foram reportadas por Keledi et al. (2011), ao estudar compósitos de PP/EPDM e fibra de madeira com PP-g-MAH; verificaram que a resistência ao impacto não apresentou alterações significativas em função do teor de fibra de madeira adicionado e ao se adicionar PP-g-MAH, os resultados continuaram a apresentar variações de pequena magnitude, entretanto os valores apresentam uma diminuição drástica quando comparado à matriz de PP/EPDM.

Clemons (2010), ao comparar composições variando quantidade de PP/EP com a adição de EPDM e PP-g-MAH, constatou que em uma mesma composição com matriz de 75% PP+25% PE contendo 30% de fibra de madeira, a adição de 10% em massa EPDM e 3% de PP-g-MAH resultou em ganho de 18% no ensaio de impacto.

Keledi et.al (2011), associam que a teores elevados de fibra de madeira o aumento da rigidez e os processos de deformações micromecânicas resultam em pequena tenacidade e

consequente fratura na condição encontrada nas composições com PP-g-MAH, já para condições de adesão fraca ocorrem o descolamento e arrancamento que é o caso dos compósitos sem PP-g-MAH.

O tratamento estatístico dos resultados de impacto, através da tabela 19 e o diagrama de Pareto figura 42 revelam que ambos os teores de fibra e de agente compatibilizante afetam significativamente e negativamente a resistência ao impacto.

Tabela 19 - Coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados de impacto

	termos lineares			termo quadrático	R ² ajustado
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
Resistência ao impacto	6,75	-2,055	-0,769	0,235	0,75

Fonte : SOFTWARE STATÍSTICA® - STATSOFT

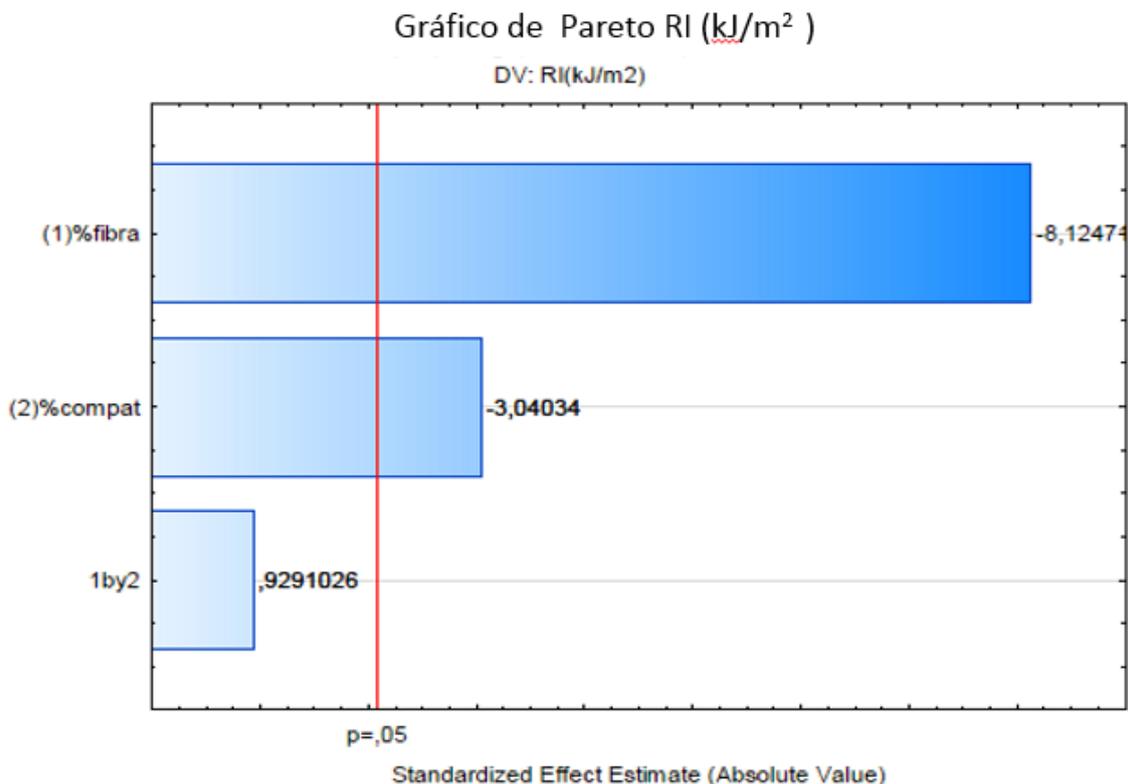


Figura 42 - Gráfico de Pareto demonstrando a contribuição da fibra e do PP-g-MAH na resistência ao impacto
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

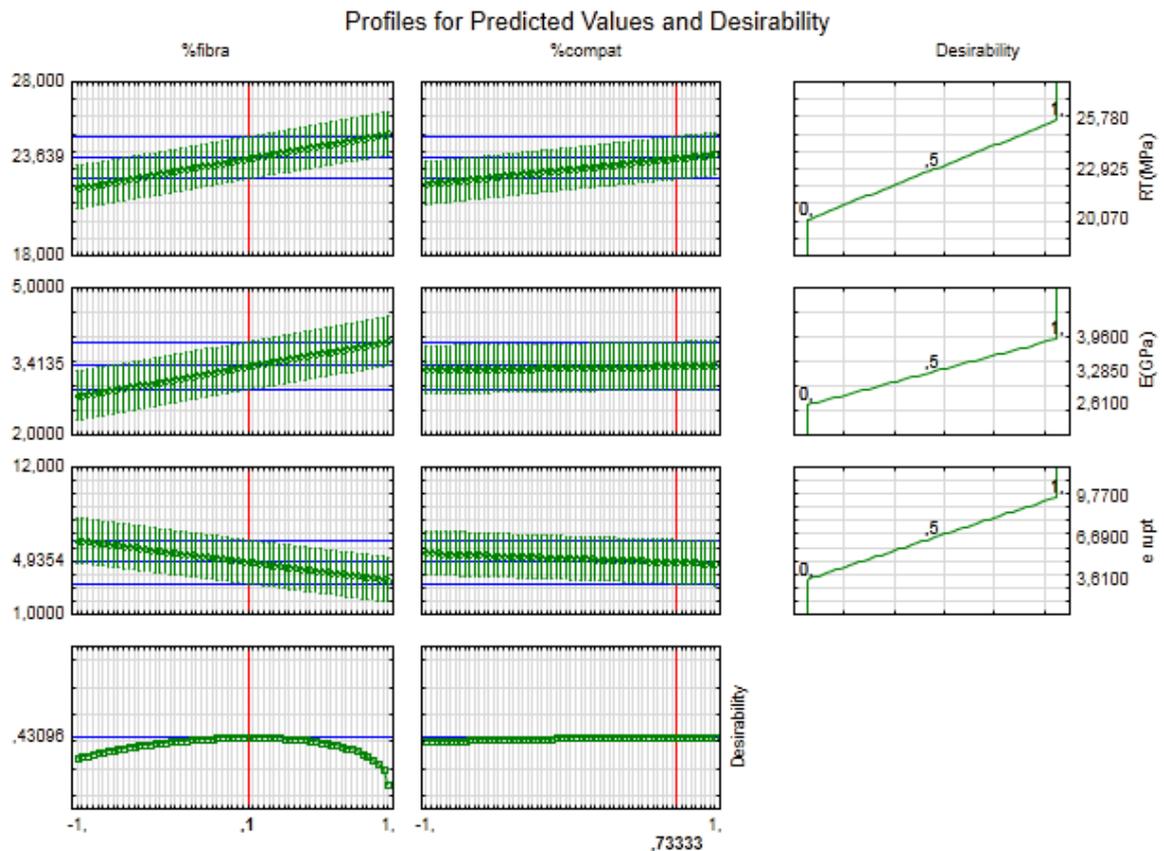


Figura 44 - Resultados da função “desirability” utilizado para otimizar as propriedades de tração estudadas.
Fonte: Software Estatística® - StatSoft

Para encontrar o ponto ótimo para as propriedades de tração, flexão e impacto estudadas utilizou-se novamente a função “desirability”, cujos resultados encontram-se na figura 45 a seguir. Assim, os teores de fibra de bambu e de PP-g-MAH ótimos seriam 0,367 e 0,023, que em valores decodificados são 33,67% e 4,46% em massa, respectivamente.

Com estes teores, os valores de resistência máxima, módulo, e deformação de ruptura resultariam 23,59 MPa, 3,53 GPa e 4,93%, respectivamente; para propriedades em flexão a resistência a flexão seria de 34,58 MPa e o módulo 2,71GPa; com relação ao impacto a resistência ao impacto nesta condição seria de 6,29 J/m².

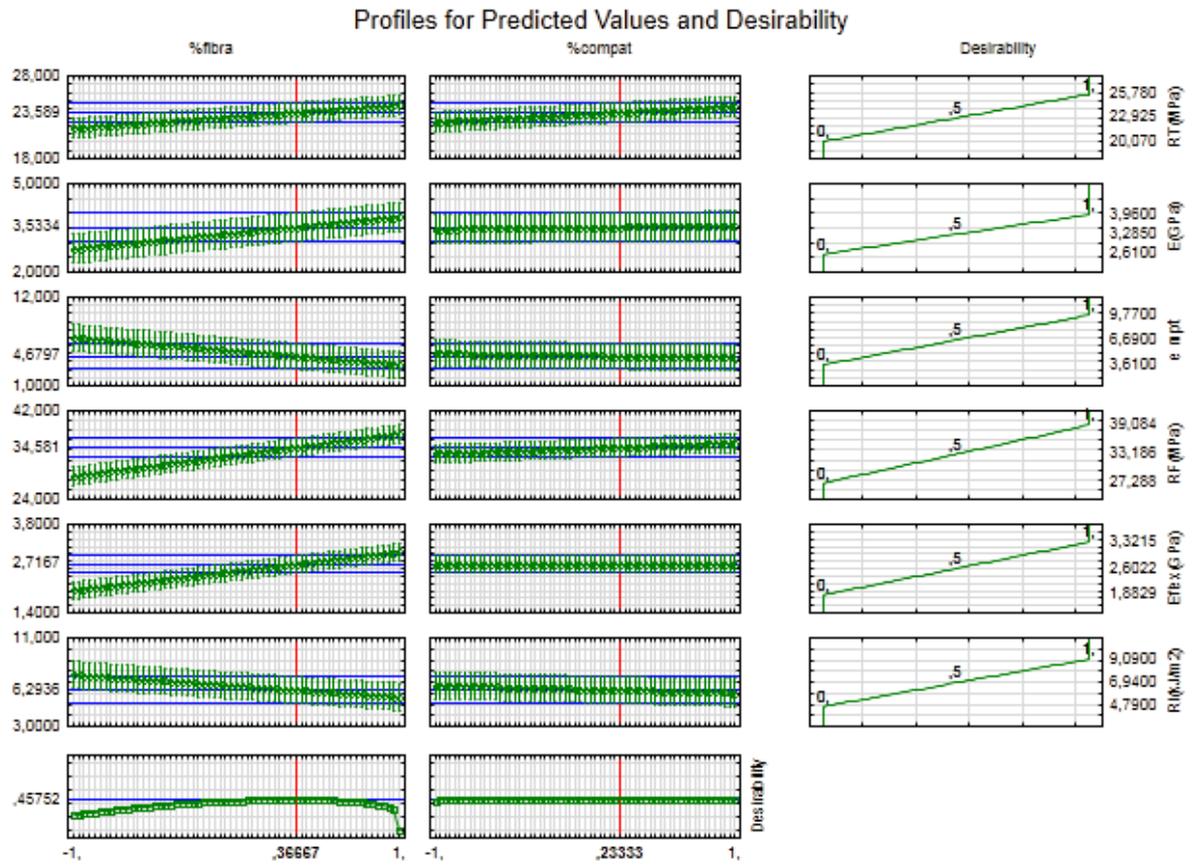


Figura 45 - Resultado desejado para maximizar as propriedades de tração, flexão e impacto
 Fonte: Software Estatística® - StatSoft

5.1.5 Ensaio de Fadiga

A tabela 20 e figura 46 apresentam os valores médios dos ensaios de fadiga em tração. Devido à dispersão dos valores entre as composições os resultados são apresentados em logaritmo (na base 10).

Tabela 20 - Valores médios de Ciclos até a ruptura por Fadiga em tração

Composição	\log_{10} Ciclos	Desv. Pad (+ / -)
Virg	3,093	0,158
Ext_m	2,939	0,006
20_0	2,912	0,165
20_2	3,976	0,279
20_6	4,030	0,229
30_0	2,722	0,113
30_4	4,469	0,186
40_0	2,794	0,149
40_2	3,868	0,431
40_6	5,103	0,205

Fonte: Autor

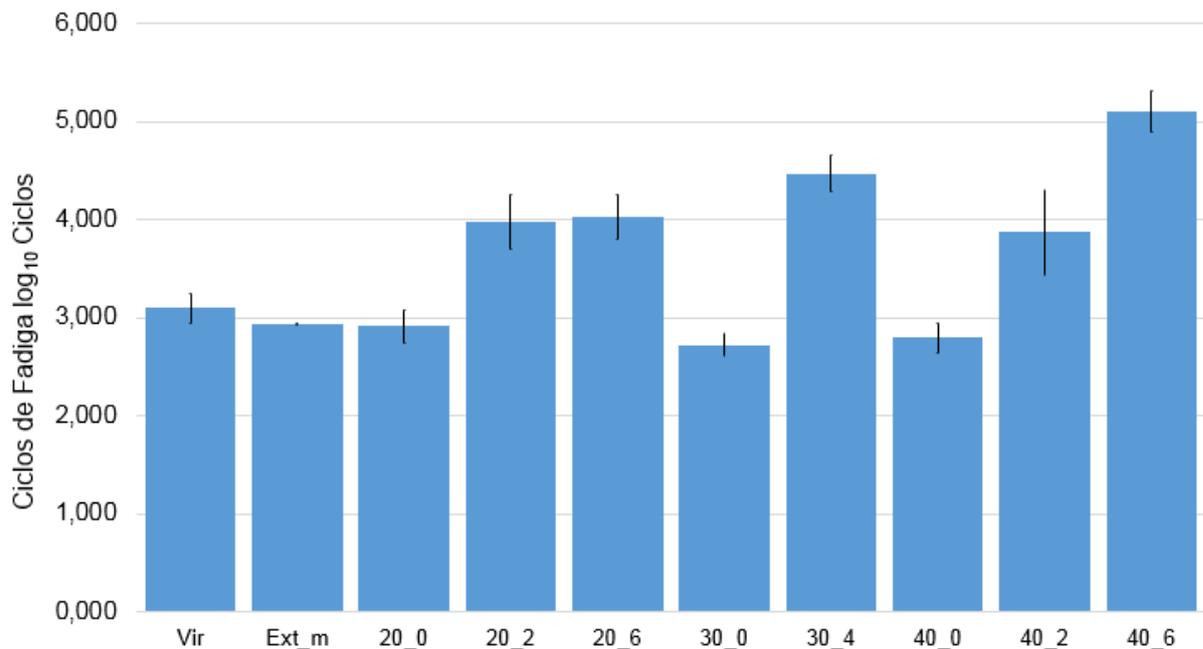


Figura 46 - Log₁₀ ciclos de vida em fadiga em tração dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e de compatibilizante.

Fonte: Autor

Foi realizada uma análise de regressão múltipla por meio de software Statistica ® nos dados compilados para avaliar o efeito da fibra e teor de PP-g-MAH, e possíveis interações, nas propriedades mecânicas de fadiga em tração dos compósitos. Ressalta-se que na análise estatística são utilizados os resultados das composições 20_2, 20_6, 30_4, 40_2 e 40_6). As propriedades de fadiga poderiam ser ajustadas por um modelo de segunda ordem, com um nível de significância de 5%. A tabela 21 contém os coeficientes das equações ajustadas: $a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$, onde x_1 e x_2 são as variáveis codificadas referentes aos teores de fibra de bambu e de PP-g-MAH, respectivamente.

Tabela 21 - coeficientes das equações polinomiais dos ajustes de segunda ordem para os resultados dos ciclos de fadiga em tração

	termos lineares			termo quadrático	R ² ajustado
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
Log ₁₀ (Ciclos)	4,350487	0,464233	0,683167	0,452967	0,8842

Fonte: Software Statistica

Polímeros apresentam uma característica de sensibilidade a cargas cíclicas devido à baixa condutibilidade térmica e a viscoelasticidade dos mesmos. Este fenômeno foi identificado por Caranti (2011); Moraes (2013) e Antunes (2012), e o intuito deste teste neste trabalho é ver o comportamento de compósitos com a adição de carga de fibra e agente compatibilizante.

Para os corpos de prova com fibra e sem agente compatibilizante, a vida em fadiga resultante foi extremamente baixa, pois a fibra atua como falha devido à falta de adesão com a matriz.

As mesmas situações de reduzida vida em fadiga ocorreram nos ensaios com material sem carga de fibra, entretanto a falha nesta condição ocorreu por escoamento conforme relatado por Antunes (2009) e Bettini et al. (2011), que ao analisar a vida em fadiga de PP puro verificaram que o PP sem a adição de carga falhou ao escoar e não por fratura como ocorre em compósitos reforçados com fibra.

Os resultados dos ensaios mostraram que as misturas com a maior carga de fibra e maior percentual de agente compatibilizante (40%FB_6% de PP-g-MAH) elevaram a vida em fadiga. O comparativo estatístico foi dificultado pela dispersão dos resultados, fato semelhante reportado por Caranti (2011), devido à complexidade da propagação de trincas durante um carregamento em fadiga.

Outra comprovação da influência que a adição de PP-g-MAH resulta em elevação da durabilidade de compósitos em fadiga foi fornecida por Cruz e Souza (2006), com a constatação

que a adição de PP-g-MAH melhora a eficiência de transferência de carga com a redução do atrito interfacial.

Estatisticamente podem-se avaliar as respostas das interações de fibra com agente compatibilizante das composições através do gráfico de superfície da figura 47 e do gráfico de Pareto da figura 48. Assim, observa-se que tanto os teores de fibra e de compatibilizante quanto a sua interação influem positivamente a vida em fadiga e são significativos para um intervalo de confiança de 95%. A análise revela também que o efeito do teor de compatibilizante é maior que o efeito do teor de fibra e da interação entre ambas e que para otimizar a vida em fadiga é necessária maximizar tanto o teor de fibra como de agente compatibilizante.

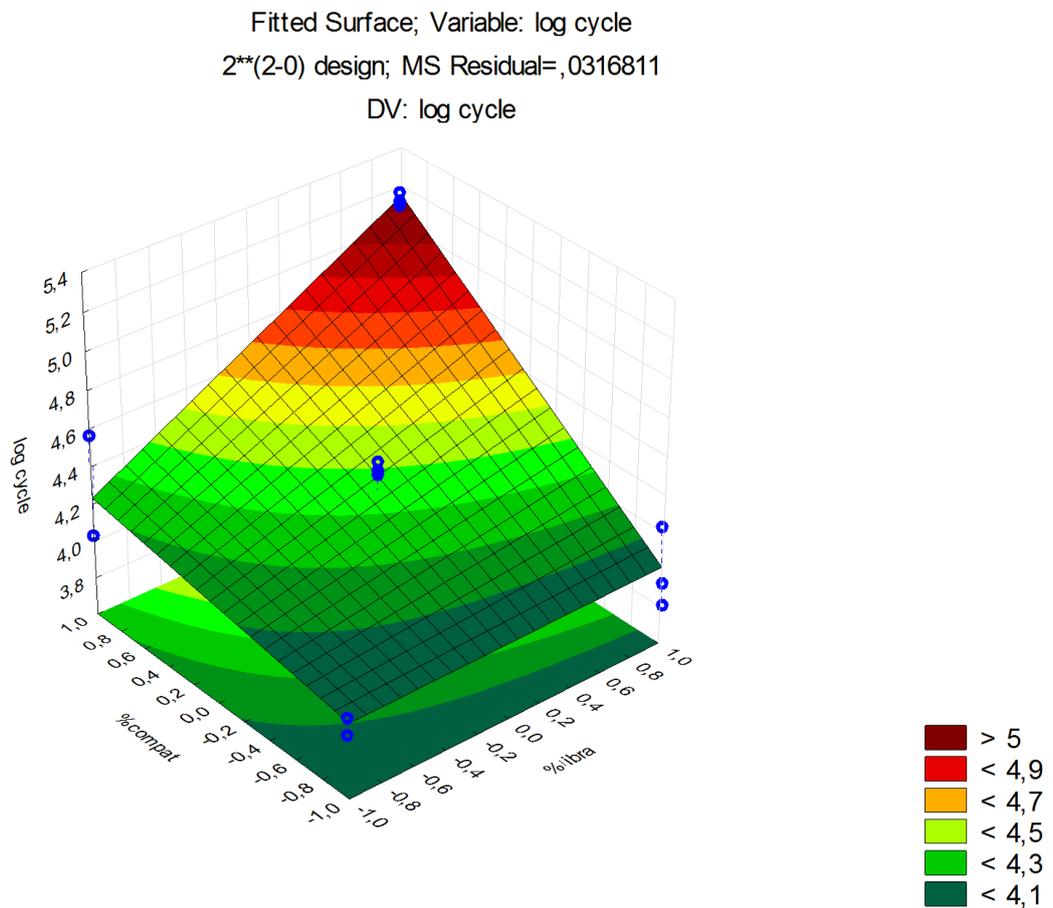


Figura 47 - Superfície de resposta do log do número de ciclos em fadiga em função dos teores de fibra e de PP-g-MAH

Fonte: Software Estatística® - StatSoft

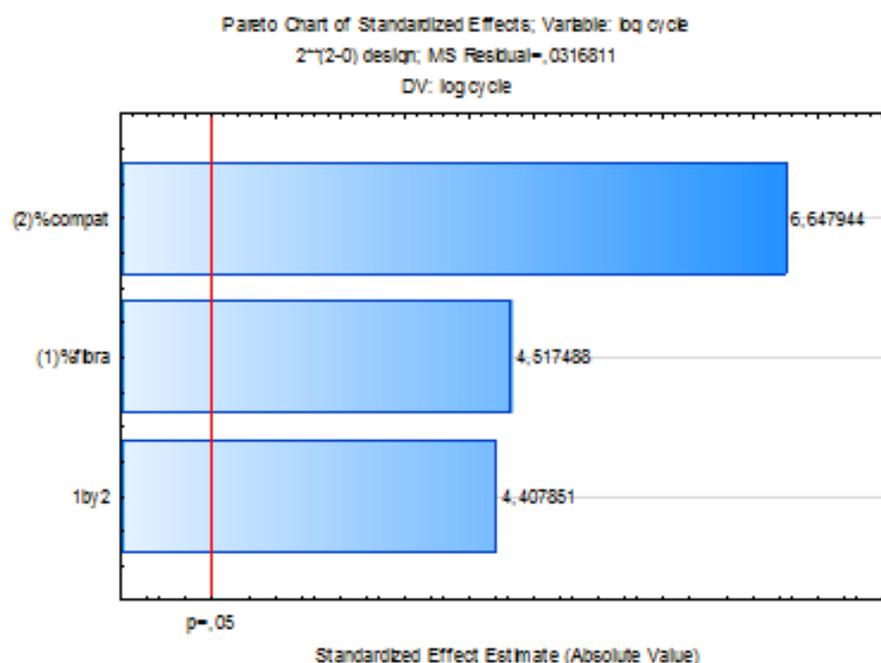


Figura 48 - Gráfico de Pareto do número de ciclos em fadiga em função do teor de fibra
 Fonte: Software Estatística® - StatSoft

Moraes (2013) ao estudar PP+Fibra de Coco com PP-g-MAH verificou que fatores como a variação da frequência influenciam diretamente a análise de vida em fadiga dos materiais poliméricos e que o aumento de frequência reduz a vida em fadiga devido ao surgimento de calor. O efeito térmico de aquecimento da matriz facilita a iniciação e propagação da falha.

Caranti (2011) ao realizar ensaio de vida em fadiga em tração semelhante ao utilizado neste trabalho confirmou os benefícios do aumento do teor de fibra de bambu em conjunto com a utilização de PP-g-MAH em uma matriz de PP. Observou um aumento de ciclos e que o PP-g-MAH promoveu melhor interação entre fibra, matriz, fato este que favoreceu a transferência dos esforços da matriz para fibra resultando neste aumento da vida em fadiga.

Antunes (2012) verificou pelos diferentes tipos de falhas encontradas em ensaios de fadiga que o PP tem falha por carga térmica com a formação de pescoço e escoamento do material até a ruptura, já em compósitos a falha foi por fratura frágil sem o surgimento de empescoamento.

5.1.6 HDT

Os resultados obtidos referentes aos ensaios de deflexão por temperatura foram resumidos em média e desvio padrão, conforme tabela 22 e figura 49 e Figura 50

Os resultados demonstram que o aumento do teor de fibra aumentou de forma significativa o valor da temperatura de deflexão, a utilização de agente compatibilizante apresentou baixo impacto nas variações de resultados, entretanto ao considerar como comparativo o PP moído com o compósito 40/ 6 houve um ganho de 61% na temperatura de deflexão.

Tabela 22 - Resultados médios e desvios padrões do ensaio de HDT

Composição	Media (°C)	Desvio (°C)
Extrudado	48,95	0,42
Moído	44,05	0,23
20_0	49,25	0,18
20_2	55,2	0,45
20_6	56,3	0,60
30_0	64,39	1,63
30_4	68,55	0,27
40_0	64,85	0,13
40_2	65,80	0,85
40_6	71,10	1,80

Fonte: AUTOR

Leibel e Bonse (2011) ao analisarem a adição de farelo de trigo e PP-g-MAH em uma matriz de PP verificaram que a elevação do percentual de fração em massa da fibra tem influência na elevação da temperatura de HDT, entretanto a utilização PP-g-MAH e variações do seu teor não demonstrou ser significativo na variação do HDT

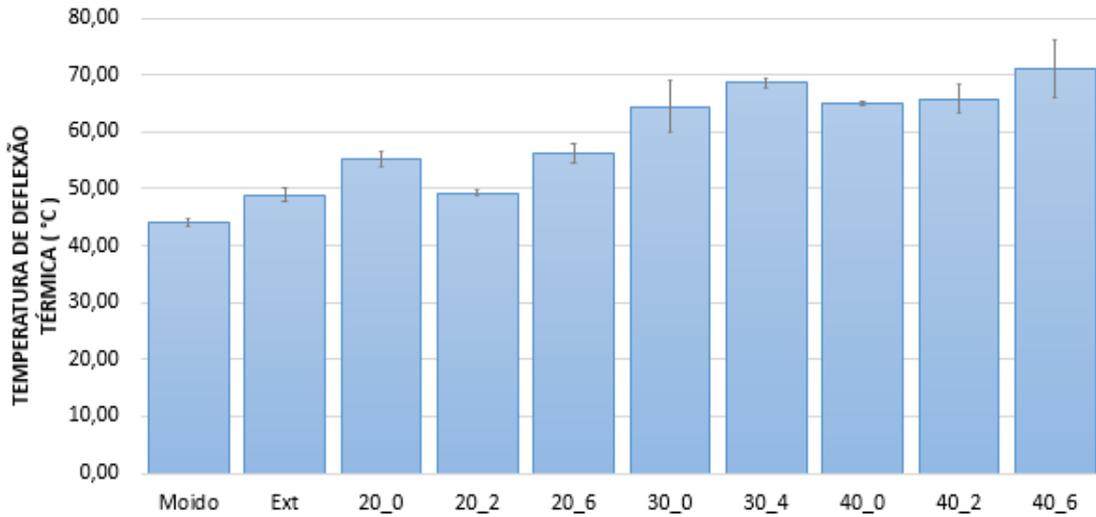


Figura 49 - Resultados médios e desvios padrões do ensaio de HDT

Fonte: Autor

Pelo diagrama de Pareto figura 50 e 51 observa-se que somente o teor de fibra apresenta efeito significativo e positivo no HDT.

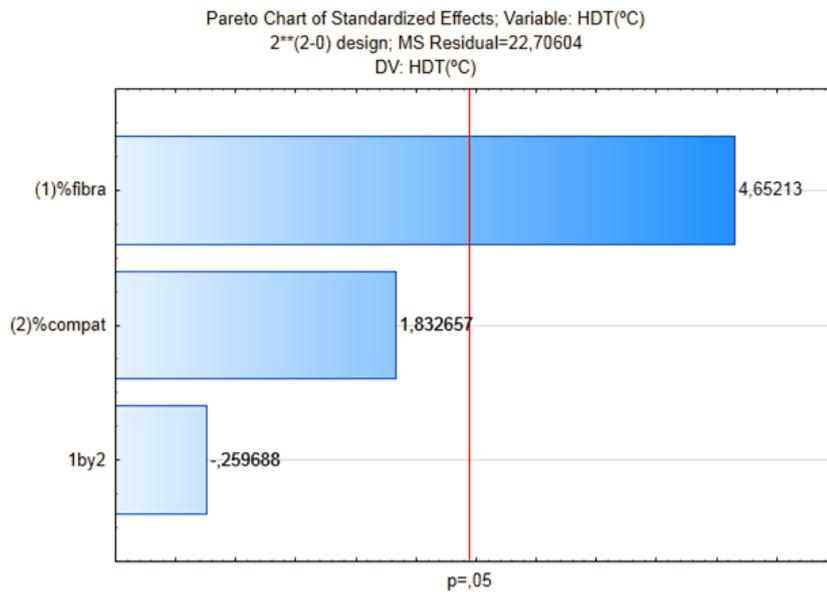


Figura 50 - Pareto HDT apresentando que somente a adição de fibra apresenta efeito significativo

Fonte onte: Software Estatística® - StatSoft

Tabela 23 - Coeficientes de regressão para HDT

	termos lineares			termo quadrático	R ² ajustado
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	
HDT (°C)	62,20	15,675	6,17500	-0,87500	0,71032

Fonte: SOFTWARE STATÍSTICA® - STATSOFT

5.1.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados dos ensaios de DSC são apresentados na tabela 24 e nas figura 51 à figura 54.

Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c%) foi utilizada a equação 1 (JOSEPH et al., 2003), onde ω é a fração mássica de PP nos compósitos, ΔH_f é a entalpia de fusão obtida nos ensaios de DSC, e ΔH_f^o é a entalpia de fusão para o PP 100% cristalino. O valor de entalpia de fusão utilizado para o PP 100% cristalino foi de 207 J/g, conforme Blaine (2003) da empresa TA Instruments. Ressalta-se que na literatura este valor varia muito; por exemplo, o valor adotado por Nayak et al. (2009) foi de 240,5 J/g, enquanto o Joseph et al. (2003) adotaram 138 J/g.

Para determinar a fração mássica de PP nos compósitos, assumiram-se frações mássicas de talco e de EPDM de 20 e 25%, respectivamente, resultando em uma fração mássica (ω) de 55% de PP na blenda ternária de PP/EDM/ talco. Assim a fração mássica de PP nos compósitos contendo x % de fibra é igual a 0,55(100-x), conforme apresentada na tabela 25.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_f}{\omega \times \Delta H_f^o} \times 100\%$$

Tabela 24 - Valores obtidos nos ensaios de DSC para as diversas composições estudadas

Composição	1ª corrida de aquecimento 25 a 200°C a 10°C/min			Resfriamento 200 a 25°C a 10°C/min		2ª corrida de aquecimento 25 a 200°C a 10°C/min		
	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	% Xc	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	% Xc
Virgem	165,83	28,16	24,7%	127,53	33,35	165,44	31,84	29,3%
PP-Ext	165,76	26,88	23,6%	127,44	34,09	165,68	33,82	29,7%
20_0	165,45	23,04	25,3%	127,58	27,55	165,08	27,81	30,5%
20_2	165,85	30,04	33,0%	128,81	28,80	165,21	28,24	31,0%
20_6	165,57	31,7	34,8%	128,11	34,13	165,48	32,37	35,5%
30_0	165,70	19,26	24,2%	127,73	23,80	165,16	19,27	24,2%
30_4	165,13	20,73	26,0%	128,35	25,87	164,94	25,23	31,7%
40_0	165,28	17,55	25,7%	127,90	22,49	164,89	23,06	33,8%
40_2	164,30	16,90	24,7%	129,00	20,68	164,71	20,94	30,7%
40_6	168,11	22,71	33,2%	128,56	22,54	164,58	21,99	32,2%
PP-g-MAH	165,06	84,11	40,6%					

Fonte: Autor

Tabela 25 - Fração mássica de PP nos compósitos em função do teor de fibra

% Fibra	% PP no compósito (ω)
0	55
20	44
30	38,5
40	33

Fonte: Autor

A temperatura de fusão de 165°C observada nos ensaios de DSC (tabela 24), tanto na 1ª quanto na 2ª corrida de aquecimento, corresponde, conforme a literatura (MAIER; CALAFUT, 1998), à fusão de PP isotático. Ressalta-se que a segunda corrida permite analisar o efeito da fibra e do agente compatibilizante nas transições térmicas sem a interferência da história térmica dos compósitos. Conforme observado em outros trabalhos (MI et al., 1996; PRACELA et al., 2006; NAYAK et al., 2009) a adição de fibra e de agente compatibilizante praticamente não influencia a temperatura de fusão da matriz.

Observa-se pela tabela 24 que a incorporação da fibra, sem a presença de compatibilizante, resulta em variações não significativas na temperatura de cristalização: 127,44, 127,58°C, 127,73°C e 127,90°C para teores de fibra de 0, 20, 30 e 40%. A mesma tendência é observada ao comparar-se as composições 20_2 vs 40_2 e 20_6 vs 40_6. Observa-se que a incorporação de compatibilizante, até uma determinada concentração, também resulta

em um aumento na temperatura de cristalização ao comparar-se as composições 20_0 vs 20_2, 30_0 vs 30_4 e 40_0 vs 40_2. Segundo Nayak et al. (2009) o aumento da T_c com o aumento do teor de fibras e de compatibilizante pode ser atribuído ao efeito da nucleação heterogênea das fibras e do compatibilizante. Esperava-se também, conforme relatos na literatura (MI et al., 1996; PRACELA et al., 2006; JOSEPH et al., 2003), que a incorporação das fibras, pela sua capacidade de nucleação, e do compatibilizante resultassem em um aumento do grau de cristalinidade. Quanto ao efeito da incorporação das fibras, o aumento no grau de cristalinidade foi observado quando comparadas as composições: PP-Ext, 20_0 e 40_0, passando de 29,7% para 30,5% e 33,8%. O aumento no grau de cristalinidade com o aumento do teor de compatibilizante foi observado ao comparar as composições 20_0, 20_2 e 20_6, quando os graus de cristalinidade aumentaram de 30,5% para 35,5%, e as composições 30_0 e 30_4, quando os graus de cristalinidade aumentaram de 24,2% para 31,7%.

Alguns autores, porém, como o Nayak et al. (2009), observaram uma ligeira queda na cristalinidade da matriz com a incorporação do agente compatibilizante PP-g-MAH; atribuíram isso ao aumento na interação interfacial entre a fibra e a matriz de PP que reduziria a fase cristalina do PP.

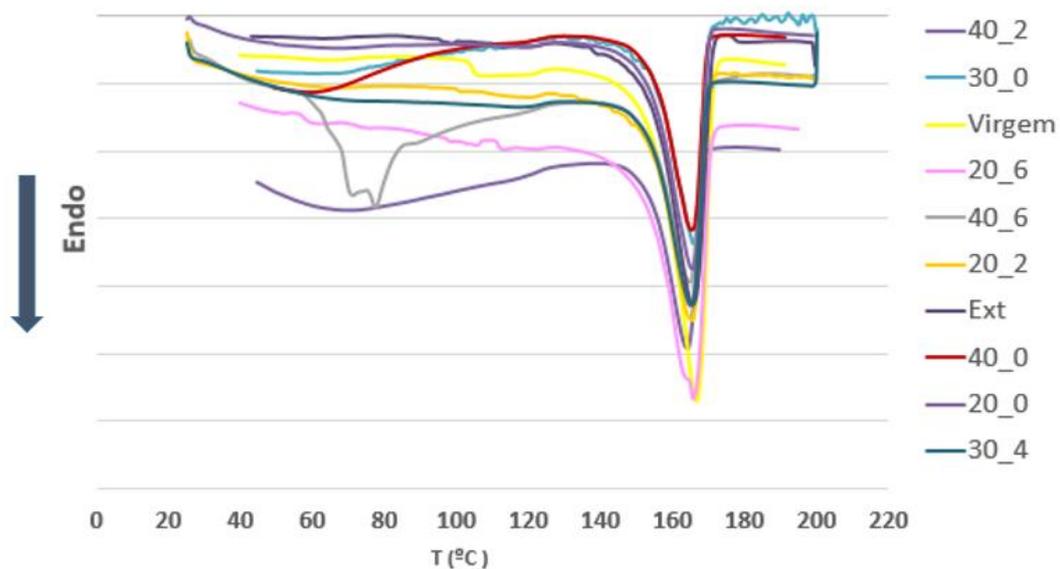


Figura 51 - Ensaio DSC 1º Compilação Curvas de aquecimento de 25° à 200°C dos compostos estudados
Fonte Autor

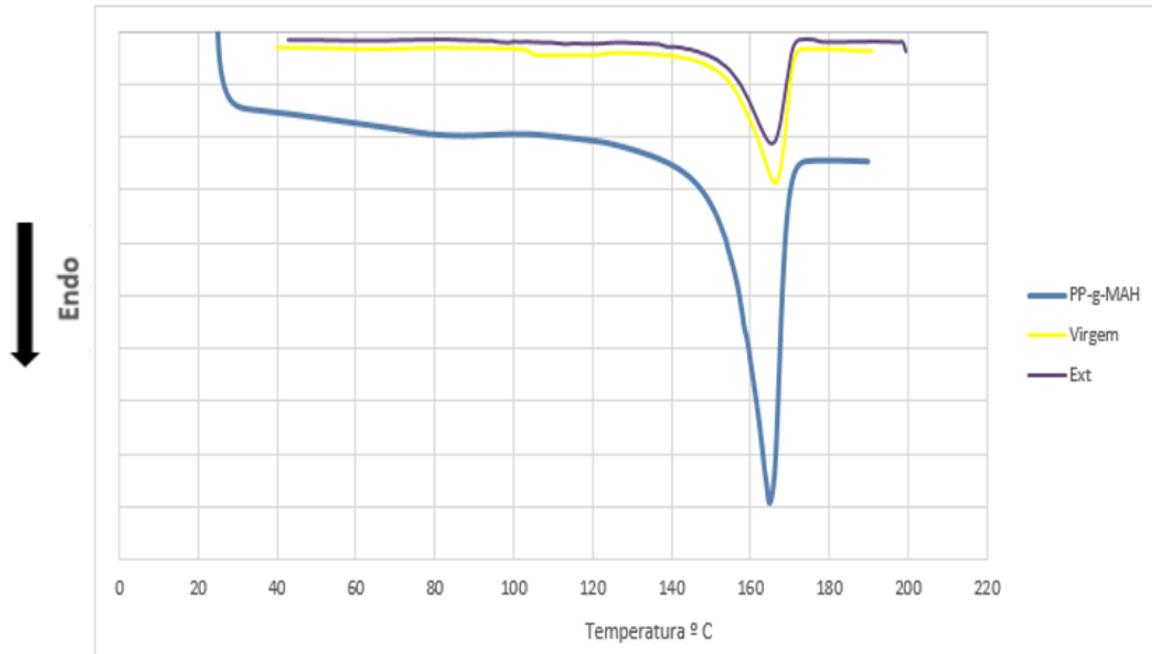


Figura 52 - 1ª Corrida de Aquecimento de DSC, comparando a curva do PP-g-MAH com o TPO Virgem e TPO Extrudado

Fonte Autor

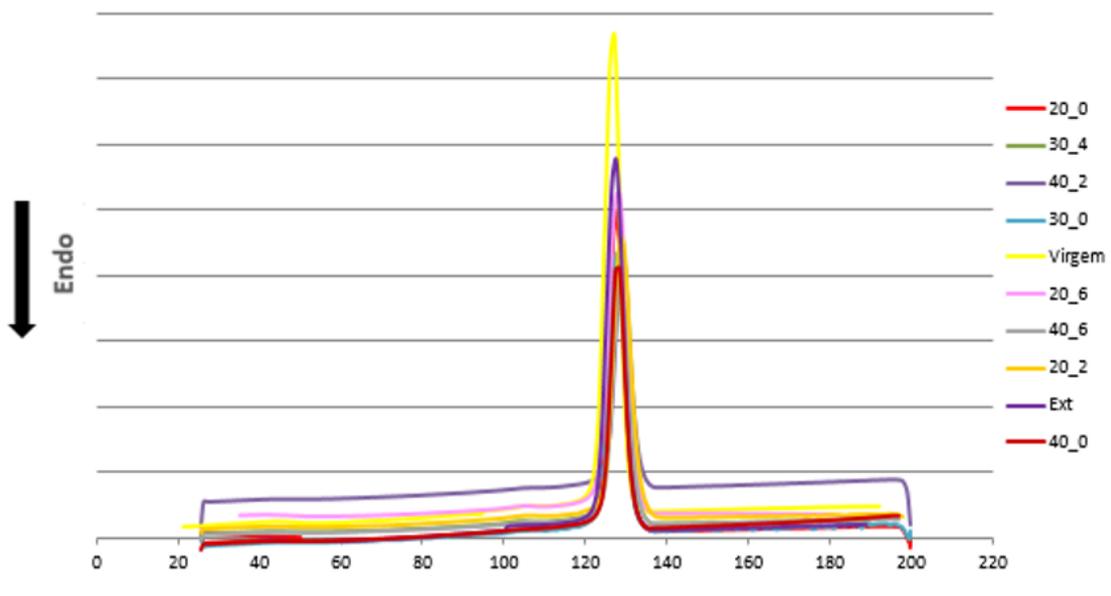


Figura 53 - Curvas de DSC dos diversos compostos estudados durante o resfriamento

Fonte Autor

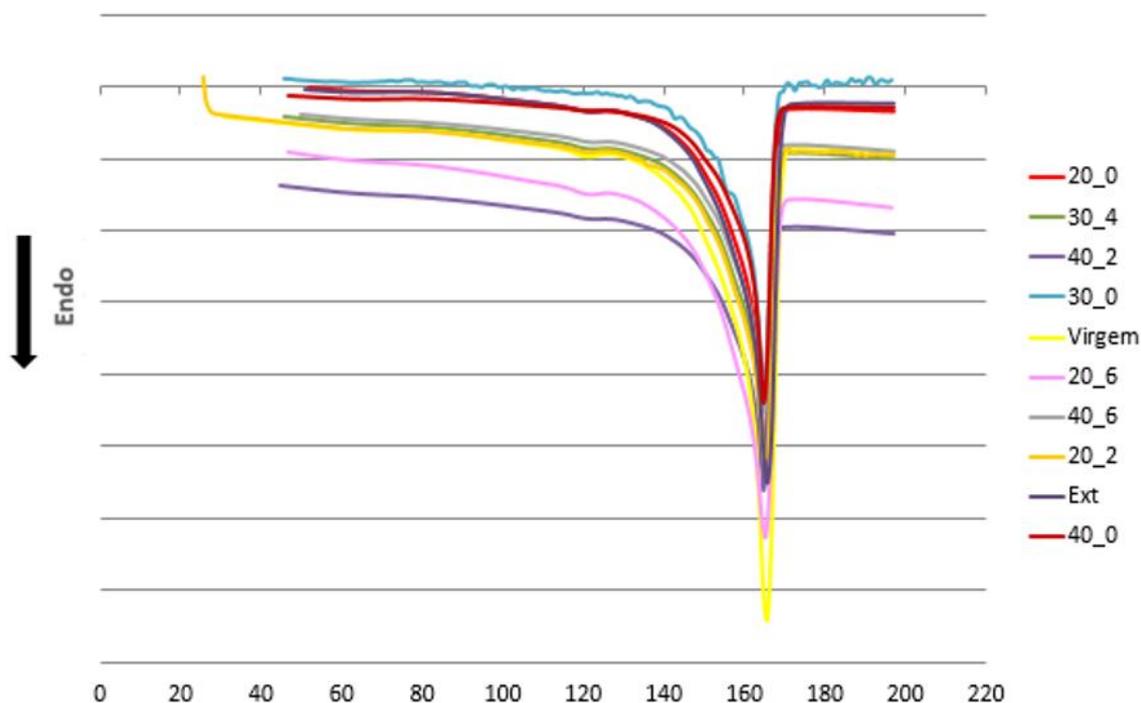


Figura 54 - Curva de aquecimento dos diversos compósitos estudados
Fonte: Autor

5.1.8 TGA

Os resultados de TGA são apresentados na tabela 26. Observa-se que o processo de perda de massa dos compostos ocorre em 3 etapas. Na 1ª etapa ocorre a evaporação de voláteis e umidade, na 2ª etapa ocorre o processo de degradação das fibras e na 3ª etapa ocorre a degradação da matriz polimérica e no final há um resíduo de talco e cinzas. Observa-se também que a perda de massa na 2ª etapa é proporcional ao teor de fibras no compósito, ou seja, $12/20 \approx 18/30 \approx 25/40$.

Embora Joseph et al. (2002) e Nayak et al.(2009) tenham relatado que a presença de PP-g-MAH eleva a temperatura de degradação da fibra quando comparado a um compósito sem o PP-g-MAH, isto não foi observado com consistência no presente estudo, apenas para valores maiores de 2% em massa de PP-g-MAH. Comparações das composições 20_0 vs 20_6, 30_0 vs 30_4 e 40_0 vs 40_6 revelam aumentos da temperatura de início de degradação de 8, 70 e 18°C respectivamente. Joseph et al. (2002) atribuíram este efeito ao aumento do peso molecular, enquanto Nayak et al. (2009) relacionaram a alteração à ocorrência de uma reação de esterificação entre os grupos hidroxilas da celulose e os grupos funcionais do anidrido.

Pracella et al., 2006, ao comparar blendas de PP+SEBS+PP-g-MAH e diferentes teores de fibra de cânhamo verificaram que a temperatura de degradação do PP sem adição de fibra foi de 450 °C se elevando para 460°C com a adição de fibra para 470°C com a adição de fibra e utilizando PP-g-MAH .

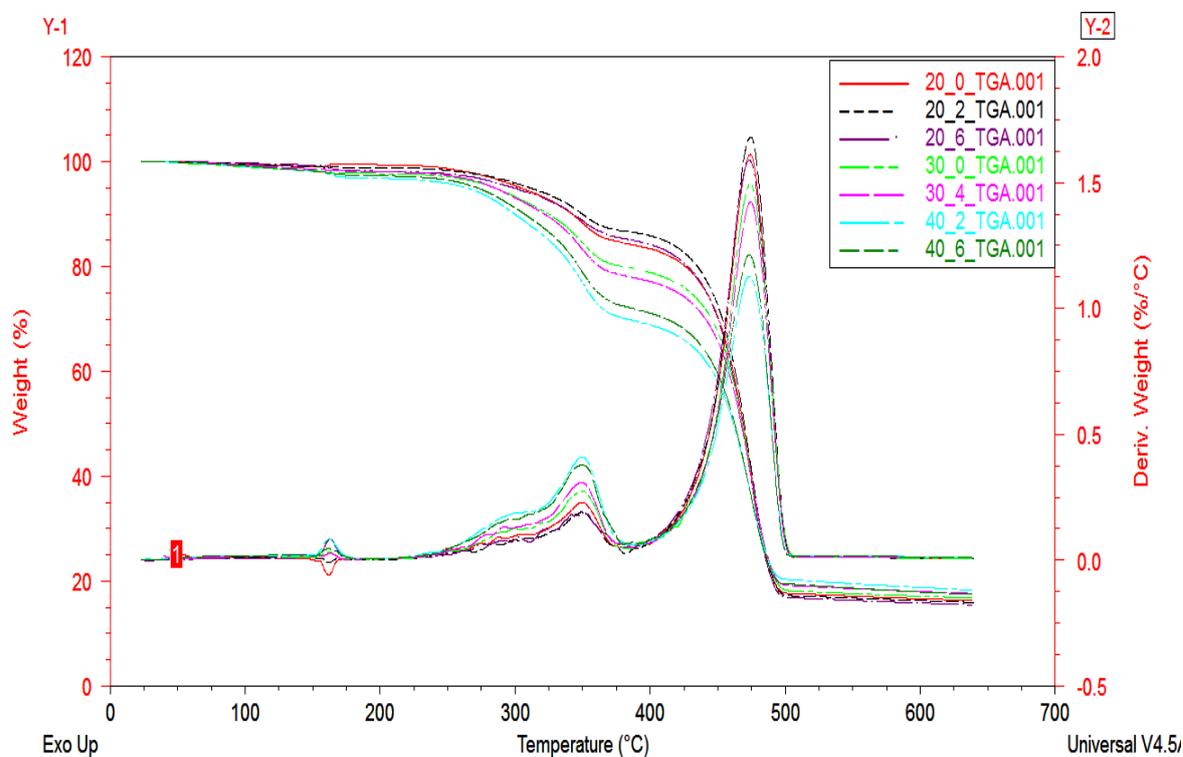


Figura 55 - Compilação das curvas de TGA
Fonte: Autor

Tabela 26 - Compilação dos valores de TGA

Composição	Voláteis				Fibra				TPO				Talco		
	Início	Termino	Massa	Massa	Início	Termino	Massa	Massa	Início	Termino	Massa	Massa	Temp.	Massa	Massa
	°C	°C	mg	%	°C	°C	mg	%	°C	°C	mg	%	°C	mg	%
20_0	60,79	248	0,1336	1,081	248	361,6	1,579	12,79	361,6	497,6	8,403	68,03	506,4	2,175	17,61
20_2	32,3	232,55	0,1549	1,321	232,55	379,45	1,398	11,92	379,45	501,86	8,154	69,52	521,05	1,999	17,05
20_6	25,85	255,93	0,3919	2,459	255,93	384,48	1,978	12,41	384,48	501,65	10,88	68,28	513,71	2,664	16,72
30_0	43,59	176,96	0,4716	2,176	176,96	370,84	3,753	17,32	370,84	503,18	13,51	62,36	511,79	3,907	18,03
30_4	39,78	247,22	0,3593	2,504	247,22	366,4	2,603	18,14	366,4	501,65	8,636	60,18	511,7	2,733	19,04
40_0	20,53	181,12	0,2636	2,15	181,04	384,65	2,966	24,19	384,55	516,89	6,523	53,2	520	2,502	20,41
40_2	26,76	205,42	0,3328	3,185	176,96	372,17	2,735	26,17	372,83	505,17	5,276	50,49	515,76	2,098	20,08
40_6	22,99	196,15	0,2384	2,649	196,15	383,42	2,256	25,07	383,42	494,58	4,713	52,36	505,83	1,745	19,39
TPO moído	46,88	382,47	0,3176	2,254					382,47	495,63	11,57	82,13	525,09	2,184	15,5
TPO extrudado	18,91	332,93	0,01053	0,08262					332,93	494,96	10,73	84,21	514,38	1,995	15,66

Fonte: Autor

5.2 Corpos de Prova Envelhecidos

5.2.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova envelhecidos encontram-se na Tabela 21 e nos gráficos (figura 56, figura 57, figura 58) a seguir, onde são apresentados as médias e os desvios padrão do módulo de Young, da resistência à tração e da deformação na ruptura dos compósitos não envelhecidos e envelhecidos.

Tabela 27 - Propriedades mecânicas de tração dos compostos de PP/EPDM/20% talco e as variações de % fibra e PP-g-MA envelhecidos e não envelhecidos

Composição	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desv. Pad (+ / -)	Resistência à Tração (MPa)	Desv. Pad (+ / -)	Deformação na ruptura (%)	Desv. Pad (+ / -)
Vir	1,49	0,12	17,72	0,25	> 10	
Ext_m	1,60	0,13	17,404	0,17	>10	
Ext_ev	1,50	0,07	18,02	0,42	> 10	
20_0	2,18	0,24	17,08	0,20	5,05	1,42
20_0_ev	2,14	0,34	15,35	0,17	5,57	1,28
20_2	2,74	0,04	20,71	0,32	8,35	0,88
20_2_ev	1,97	0,08	18,34	0,15	6,96	0,92
20_6	2,71	0,14	21,87	0,28	6,57	0,42
20_6_ev	2,44	0,17	22,33	0,31	6,03	0,40
30_0	2,35	0,27	16,48	0,12	3,36	0,35
30_0_ev	2,57	0,15	12,47	0,56	3,20	0,46
30_4	3,67	0,11	23,62	0,17	4,37	0,32
30_4_ev	3,58	0,13	21,58	0,18	3,44	0,17
40_0	2,94	0,35	16,41	0,31	1,66	0,20
40_0_ev	3,14	0,63	23,34	0,80	1,60	0,25
40_2	3,68	0,16	22,89	0,29	3,85	0,18
40_2_ev	3,34	0,21	20,11	0,96	2,58	0,20
40_6	3,85	0,05	25,16	0,39	3,87	0,15
40_06_ev	3,59	0,23	26,14	0,54	3,10	0,43

Fonte: Autor

Ao analisar os resultados das composições envelhecidas contendo apenas fibra sem PP-g-MAH, ou seja, 20_0_ev, 30_0_ev e 40_0_ev, o envelhecimento não mostrou efeito significativo no módulo de Young em tração em relação às composições não envelhecidas. Porém, ao analisar as composições envelhecidas contendo PP-g-MAH em relação às composições não envelhecidas, observam-se quedas importantes dos valores de módulo de Young em tração, sendo que para teores elevadas de PP-g-MAH as quedas são menores, como é o caso das composições 20_2_ev e 20_6_ev com redução de 28% e 10%, respectivamente. Para 40_2_ev e 40_6_ev as reduções foram de 10% e 7%, respectivamente.

Para a resistência à tração existe também a tendência de redução com o envelhecimento, com exceção das composições 20_6, 40_0 e 40_6. As quedas com o envelhecimento foram em torno de 10%, 11%, 24%, 9% e 12% para as composições 20_0, 20_2, 30_0, 30_4 e 40_2, respectivamente.

Para a deformação na ruptura as composições sem agente compatibilizante, ou seja, 20_0, 30_0 e 40_0, todas apresentaram aumento com o envelhecimento, sendo os aumentos maiores para as composições contendo mais fibra (aumentos em torno de 10%, 19% e 75% para os teores de 20, 30 e 40% de fibra). Já para as composições contendo compatibilizante a deformação na ruptura diminuiu com o envelhecimento. As quedas foram de 33%, 8%, 18%, 14% e 20% para as composições 20_2, 20_6, 30_4, 40_2 e 40_6, respectivamente.

As perdas de propriedades sofridas após tratamento térmico de envelhecimento acelerado podem ser causadas por reações químicas que provocam os processos de degradação (RABELO, 2013). Porém podem ocorrer ganhos de propriedades pelo processo de recozimento do polímero (*annealing*); ao serem aquecidas acima da temperatura de transição vítrea as cadeias poliméricas adquirem energia suficiente para se organizarem formando novas ou maiores regiões cristalinas ou pontos de reticulação físicas (TIGGEMANN, 2012). No caso do PP o aumento das propriedades com o envelhecimento é mais provável ser decorrente do aumento do grau de cristalinidade ou do tamanho de cristais do que da reticulação (RABELO, 2013; TIGGEMANN, 2012). Da mesma forma, no caso de elastômeros, como o EPDM, o envelhecimento pode provocar a cisão de cadeias, resultando em diminuição da viscosidade, ou reticulação tornando o material mais rígido (ESCÓCIO, 2004).

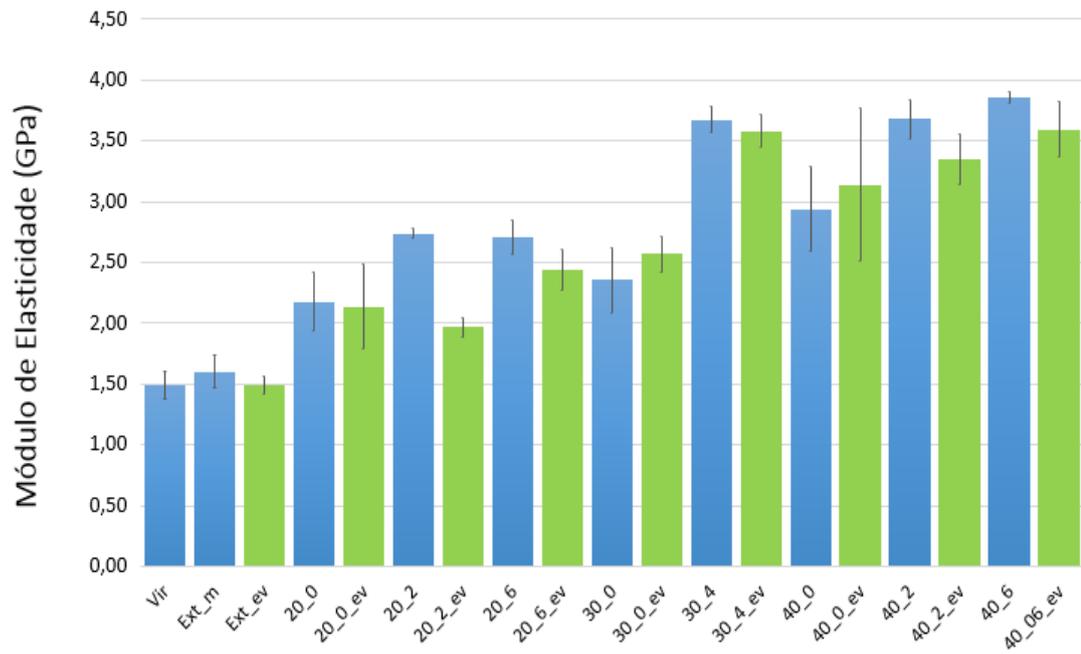


Figura 56 Representação gráfica do módulo de elasticidade em tração dos compostos envelhecidos e não envelhecidos

Fonte: Autor

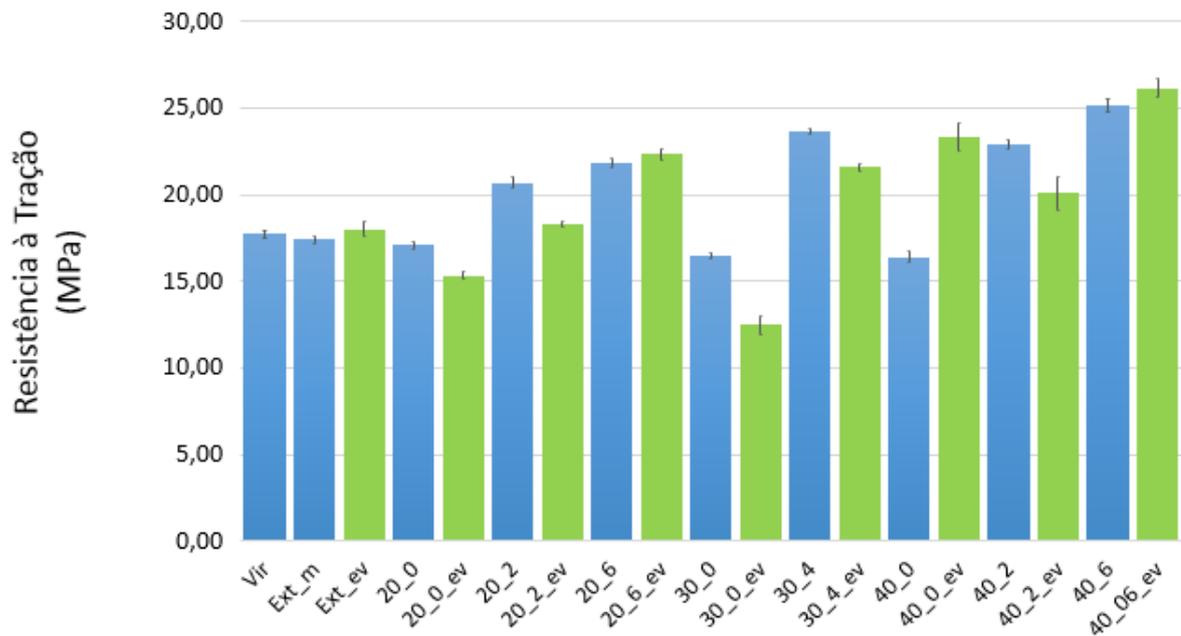


Figura 57 - Representação gráfica da resistência à tração dos compostos envelhecidos e não envelhecidos

Fonte: Autor

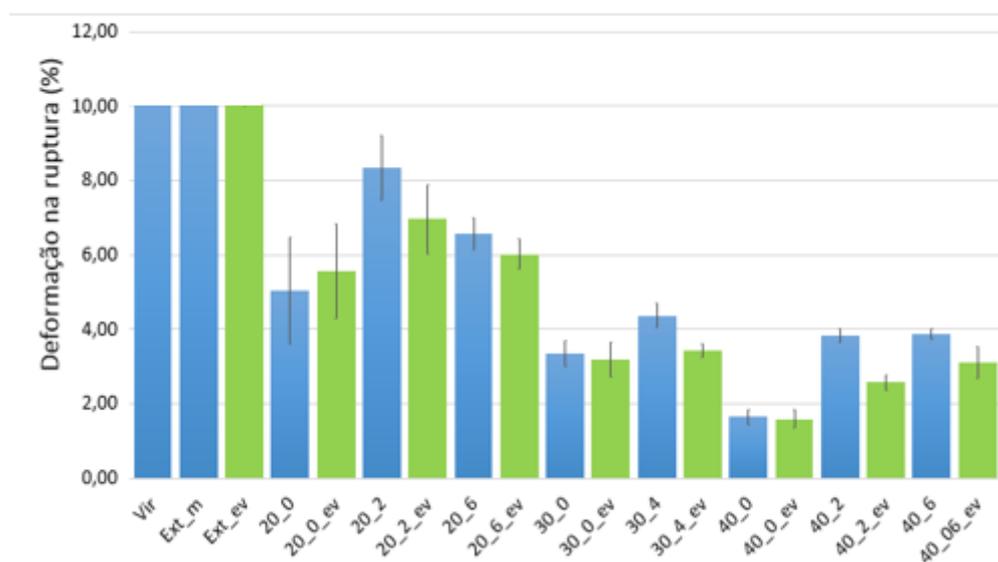


Figura 58 - Representação gráfica da deformação na ruptura dos compostos envelhecidos e não envelhecidos
Fonte: Autor

5.2.2 Ensaio de Flexão

Os corpos de prova envelhecidos foram ensaiados em flexão e os resultados podem ser comparados aos que não sofreram envelhecimento: Tabela 28, figura 59 e figura 60.

Tabela 28 - Resultados das propriedades de flexão em médias e desvio padrão para corpos de provas envelhecidos e não envelhecidos

Composição	Tensão Ruptura (MPa)	Desv.Pad (+ / -)	Modulo de Flexão (GPa)	Desv. Pad (+ / -)
Vir	19,79	0,19	1,47	0,02
Ext_m	20,23	0,33	1,52	0,03
Ext_ev	16,56	0,49	1,64	0,10
20_0	16,77	0,20	2,04	0,04
20_0_ev	23,78	0,72	2,09	0,08
20_2	24,66	0,22	1,99	0,05
20_2_ev	27,26	1,13	2,17	0,06
20_6	24,59	0,88	2,04	0,09
20_6_ev	28,38	0,31	2,09	0,05
30_0	23,88	0,69	2,17	0,05
30_0_ev	25,98	1,09	2,44	0,06
30_4	29,54	0,69	2,45	0,06
30_4_ev	36,17	0,19	2,69	0,03
40_0	23,04	1,31	2,66	0,11
40_0_ev	29,13	2,04	2,94	0,19
40_2	32,68	0,91	3,08	0,15
40_2_ev	38,13	0,60	3,54	0,06
40_6	34,56	0,96	3,06	0,13
40_6_ev	39,10	0,38	3,44	0,08

Fonte: Autor

Contrariamente às propriedades de tração, a resistência e o módulo elástico em flexão de todas as composições aumentaram com o envelhecimento. Para a tensão em flexão a uma deformação de 2% os aumentos foram em torno de 42%, 11%, 15%, 9%, 22%, 26%, 17% e 13% para as composições 20_0, 20_2, 20_6, 30_0, 30_4, 40_0, 40_2 e 40_6, respectivamente. Para o módulo em flexão estes aumentos foram em torno de 2%, 9%, 2%, 12%, 10%, 11%, 15% e 12% para as composições 20_0, 20_2, 20_6, 30_0, 30_4, 40_0, 40_2 e 40_6, respectivamente.

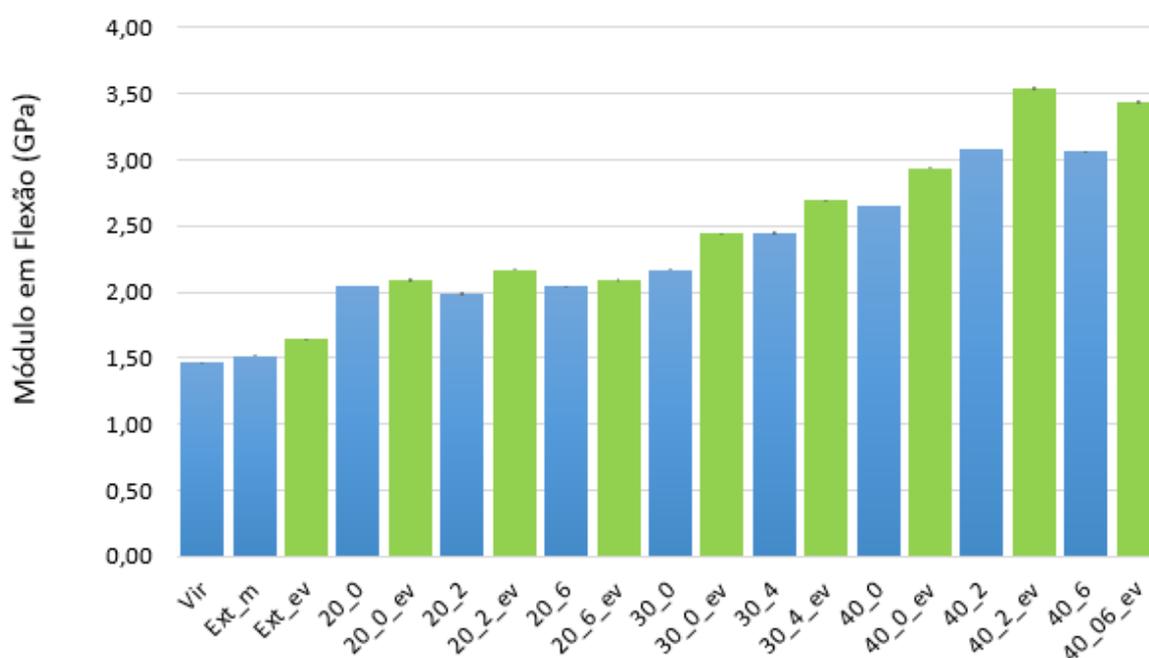


Figura 59 - Representação gráfica do módulo de elasticidade em flexão dos compostos envelhecidos e não envelhecidos

Fonte: Autor

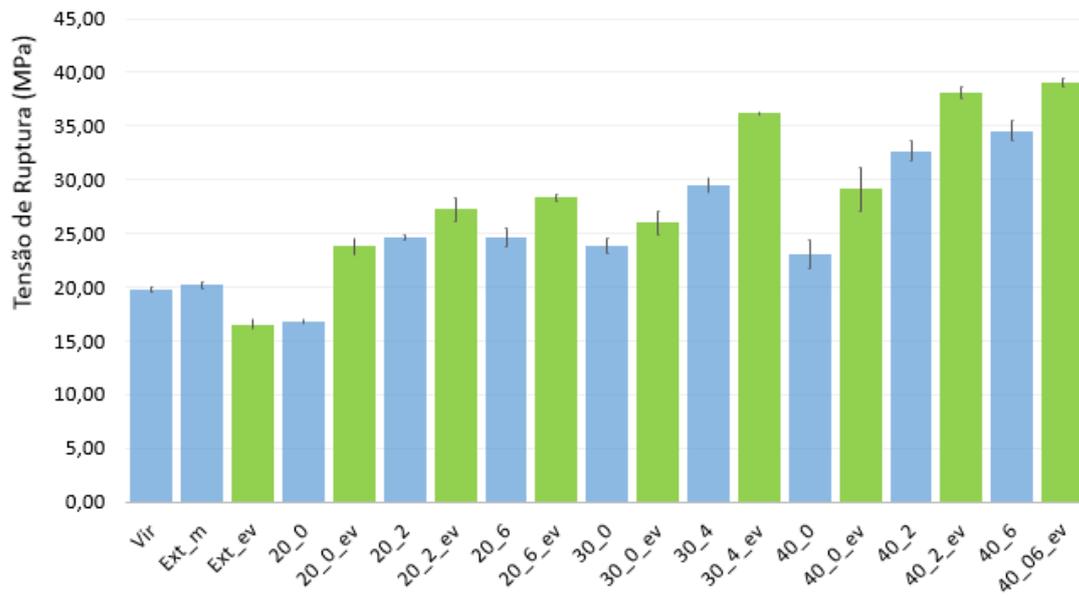


Figura 60 - Representação gráfica tensão de ruptura em flexão dos compostos envelhecidos e não envelhecidos
Fonte: Autor

5.2.3 Ensaio de Impacto

Os resultados dos ensaios de impacto Charpy, realizados em 5 amostras de cada composição seguindo à norma (ASTM D6110-08), encontram-se na tabela 29 e na figura 61

Tabela 29 - Resultados do ensaio de impacto dos corpos de provas envelhecidos e não envelhecidos

Composição	Impacto (23°C)			
	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	Desvio	Energia absorvida (J)	Desvio
Vir	50,82	4,25	1,65	0,14
Ext_m	49,87	3,21	1,63	0,10
Ext_ev	47,90	2,54	1,59	0,10
20_0	8,54	0,48	0,28	0,02
20_0_ev	7,51	0,11	0,27	0,03
20_2	8,26	0,89	0,28	0,01
20_2_ev	7,47	0,08	0,25	0,00
20_6	7,26	0,27	0,24	0,01
20_6_ev	6,43	0,56	0,23	0,01
30_0	6,82	0,08	0,22	0,00
30_0_ev	6,04	0,28	0,20	0,01
30_4	6,28	0,42	0,20	0,01
30_4_ev	5,58	0,20	0,18	0,01
40_0	5,06	0,23	0,16	0,01
40_0_ev	5,13	0,16	0,17	0,01
40_2	5,97	0,40	0,19	0,01
40_2_ev	5,13	0,16	0,17	0,01
40_6	5,44	0,56	0,18	0,02
40_6_ev	5,27	0,28	0,18	0,01

Fonte: Autor

Observa-se que, com exceção da composição 40_0, todas as composições perderam a sua resistência ao impacto com o envelhecimento térmico, sendo esta queda de 10 a 14% para a maioria absoluta das composições.

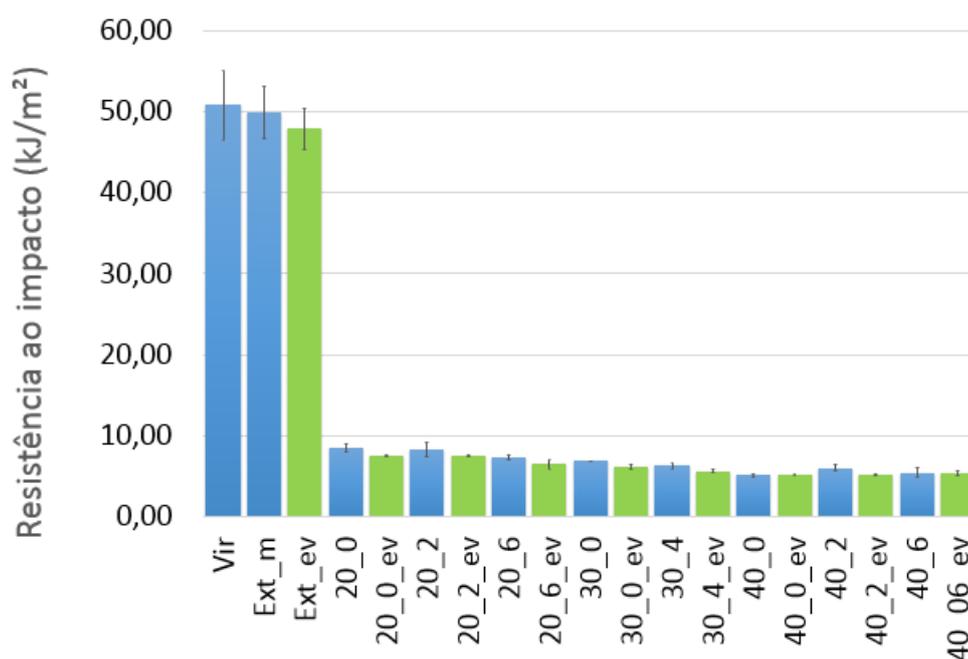


Figura 61 - Representação gráfica da resistência ao impacto de compostos envelhecidos e não envelhecidos
Fonte: Autor

5.2.4 Ensaio de Fadiga

A tabela 2030 e figura 62 apresentam os valores médios dos ensaios de fadiga em tração. Devido à dispersão dos valores entre as composições os resultados são apresentados em logaritmo (na base 10) para os corpos de prova com e sem envelhecimento.

Tabela 30 - Ciclos de vida de fadiga dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e PP-g-MAH envelhecidos e não envelhecidos

Composição	Log ₁₀ Ciclos de Fadiga	Desv. Pad (+ / -)
Vir	3,093	0,158
Ext_m	2,939	0,006
Ext_ev	2,853	0,127
20_0	2,912	0,165
20_0_ev	2,629	0,875
20_2	3,976	0,279
20_2_ev	3,253	0,875
20_6	4,030	0,229
20_6_ev	3,714	0,117
30_0	2,722	0,113
30_0_ev	2,414	0,218
30_4	4,469	0,186
30_4_ev	4,180	0,191
40_0	2,794	0,153
40_0_ev	2,140	0,149
40_2	3,868	0,431
40_2_ev	4,495	0,303
40_6	5,103	0,205
40_6_ev	5,209	0,219

Fonte: Autor

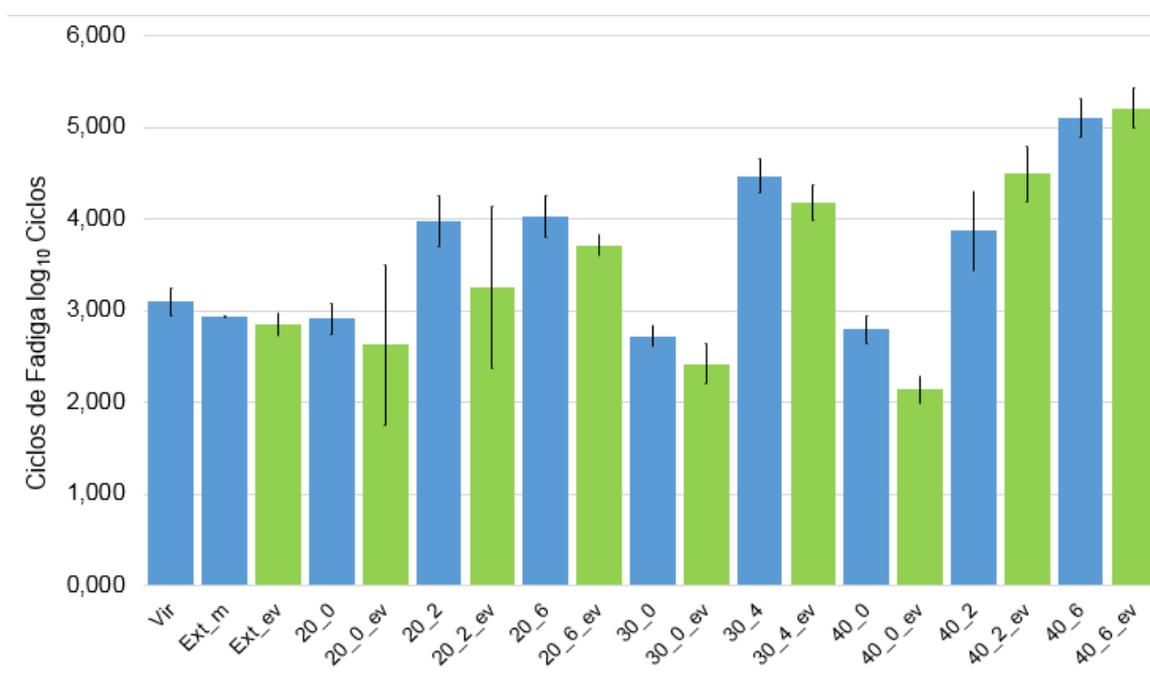


Figura 62 - Ciclos de vida de fadiga em tração na base log₁₀ dos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra e PP-g-MAH envelhecidos e não envelhecidos.

Fonte: Autor

Quanto à vida em fadiga, a exposição ao envelhecimento térmico dos compostos resultou em quedas significativas, com exceção das composições 40_2 e 40_6 cujos corpos de prova envelhecidos tiveram um desempenho melhor que os não envelhecidos. Acredita-se que isso provenha da grande dispersão nos resultados dos ensaios de fadiga.

5.2.5 HDT

Os resultados obtidos referentes aos ensaios de deflexão por temperatura foram resumidos em média e desvio padrão, conforme tabela 31 e figura 63.

Tabela 31 – Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compostos não envelhecidos e envelhecidos

Composição	Não Envelhecidos		Envelhecido	
	(°C)	Desvio Padrão	(°C)	Desvio padrão
Moído	44,05	0,64	47,20	0,88
Ext	48,95	1,20	45,20	0,82
20%_0%	55,20	1,27	42,00	0,79
20%_2%	49,25	0,49	35,60	0,68
20%_6%	56,30	1,70	46,30	1,27
30%_0%	64,39	4,62	56,60	2,62
30%_4%	68,55	0,78	62,80	0,82
40%_0%	64,85	0,35	47,00	0,54
40%_2%	65,80	2,40	53,10	2,16
40%_6%	71,10	5,09	58,20	3,12

Fonte: Autor

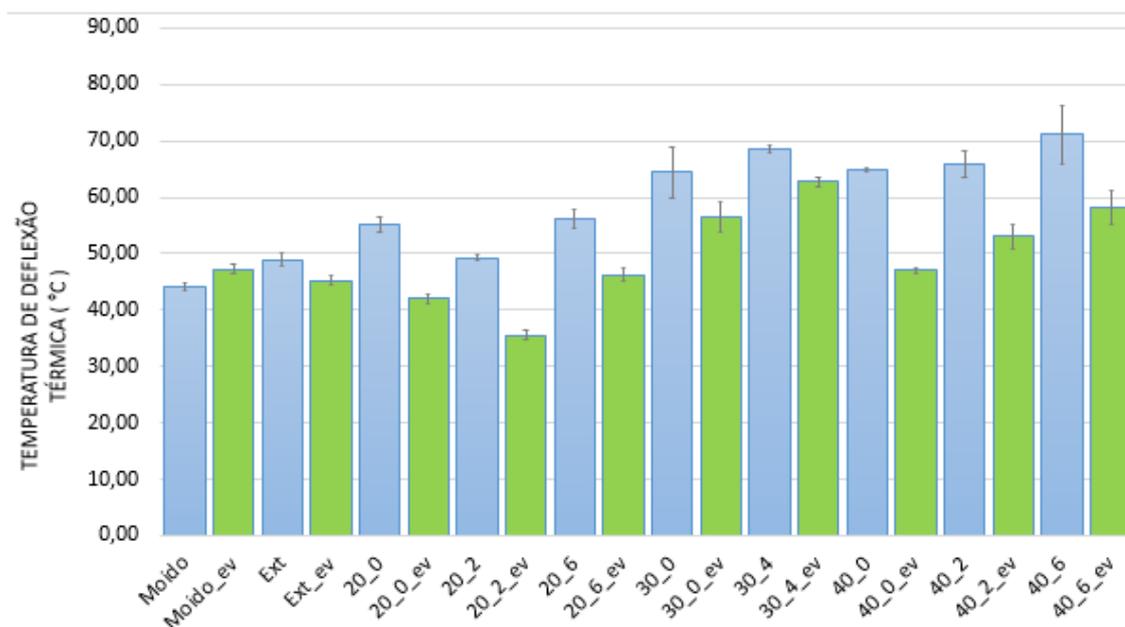


Figura 63 - Representação gráfica das temperaturas de deflexão térmica dos compostos envelhecidos e não envelhecidos
Fonte: Autor

Os resultados de HDT revelam que com o envelhecimento os compostos têm diminuída a temperatura na qual perdem a capacidade de sustentar uma carga. As quedas no HDT variaram de 8 a 28%.

5.2.6 TGA

Para os corpos de provas envelhecidos os valores são apresentados na tabela 32 figura 64.

5.2.7

Tabela 32 - Análise Termogravimétrica dos compostos envelhecidos e não envelhecidos

Composição	Voláteis			Fibra			PP			Talco	
	Início °C	Termino °C	Peso %	Início °C	Termino °C	Peso %	Início °C	Termino °C	Peso %	Temp. °C	Peso %
20_0	60,79	248	1,08	248	361,6	12,79	361,60	497,6	68,03	506,40	17,61
20_2	32,3	232,55	1,32	232,55	379,45	11,92	379,45	501,86	69,52	521,05	17,05
20_6	25,85	255,93	2,46	255,93	384,48	12,41	384,48	501,65	68,28	513,71	16,72
30_0	43,59	176,96	2,18	176,96	370,84	17,32	370,84	503,18	62,36	511,79	18,03
30_4	39,78	247,22	2,50	247,22	366,4	18,14	366,40	501,65	60,18	511,70	19,04
40_0	20,53	181,12	2,15	181,04	384,65	24,19	384,55	516,89	53,20	520,00	20,41
40_2	26,76	205,42	3,19	176,96	372,17	26,17	372,83	505,17	50,49	515,76	20,08
40_6	22,99	196,15	2,65	196,15	383,42	25,07	383,42	494,58	52,36	505,83	19,39
moído	46,88	382,47	2,25				382,47	495,63	82,13	525,09	15,5
Extrudado	18,91	332,93	0,08				332,93	494,96	84,21	514,38	15,66
20_0_ev	23,12	256,6	1,81	256,6	374,44	14,38	374,44	499,64	64,85	511,03	18,76
20_2_ev	98,74	252,58	1,17	252,58	389,17	12,63	389,17	500,98	68,62	515,71	17,39
20_6_ev	127,69	253,37	1,24	253,37	363,56	12,48	363,56	498,42	69,10	509,33	16,93
30_0_ev	46,67	239,86	1,31	239,86	371,76	17,21	371,76	500,98	62,63	521,07	18,57
30_4_ev	37,71	233,16	1,72	233,16	366,4	18,2	366,40	496,3	60,79	509,69	18,52
40_0_ev	32,18	252,58	3,04	252,58	364,4	21,12	364,40	495,63	56,07	525,09	18,84
40_2_ev	115,63	240,17	1,43	240,17	377,33	26,65	377,33	498,42	50,96	515,64	20,55
40_6_ev	26,06	250,57	2,76	250,57	377,12	22,07	377,12	496,97	56,93	508,35	17,94
moído_ev	103,28	380,77	1,35				380,77	495,55	83,93	503,02	14,64
Extrudado_ev	109,45	371,59	0,31				371,59	495,55	84,62	500,72	14,93

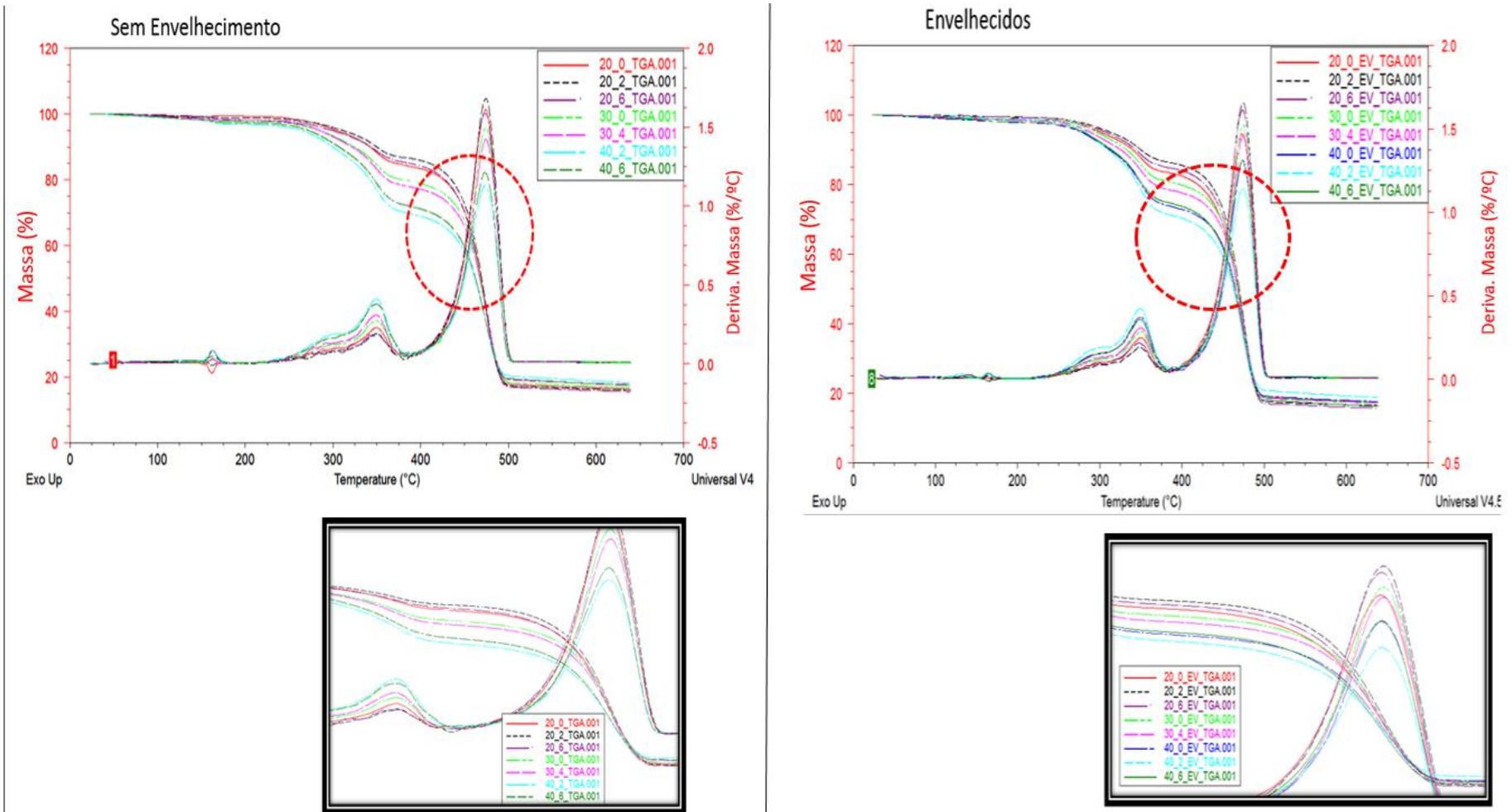


Figura 64 - Comparativo das curvas de TGA dos compostos envelhecidos e não envelhecidos

Fonte: Autor

Quanto à estabilidade térmica dos compósitos, com o envelhecimento observa-se para a maioria dos compósitos um aumento da temperatura de degradação da fibra, com exceção das composições 20_6 e 30_4. A maioria desses aumentos variou de 28 a 40%.

6 ANÁLISE MORFOLÓGICA

6.1 MEV dos Compósitos Não Envelhecidos

A análise morfológica das composições foi realizada com corpos de prova rompidos por impacto.

Na figura 65 encontram-se imagens de compósitos sem adição de agente compatibilizante onde se verifica a baixa adesão entre matriz e fibra e a ocorrência do arrancamento da fibra da matriz dos corpos de prova analisados.

Na Figura 66 é possível verificar diversas imagens das composições estudadas e a adesão fibra matriz com as variações de teores de fibra e agente compatibilizante.

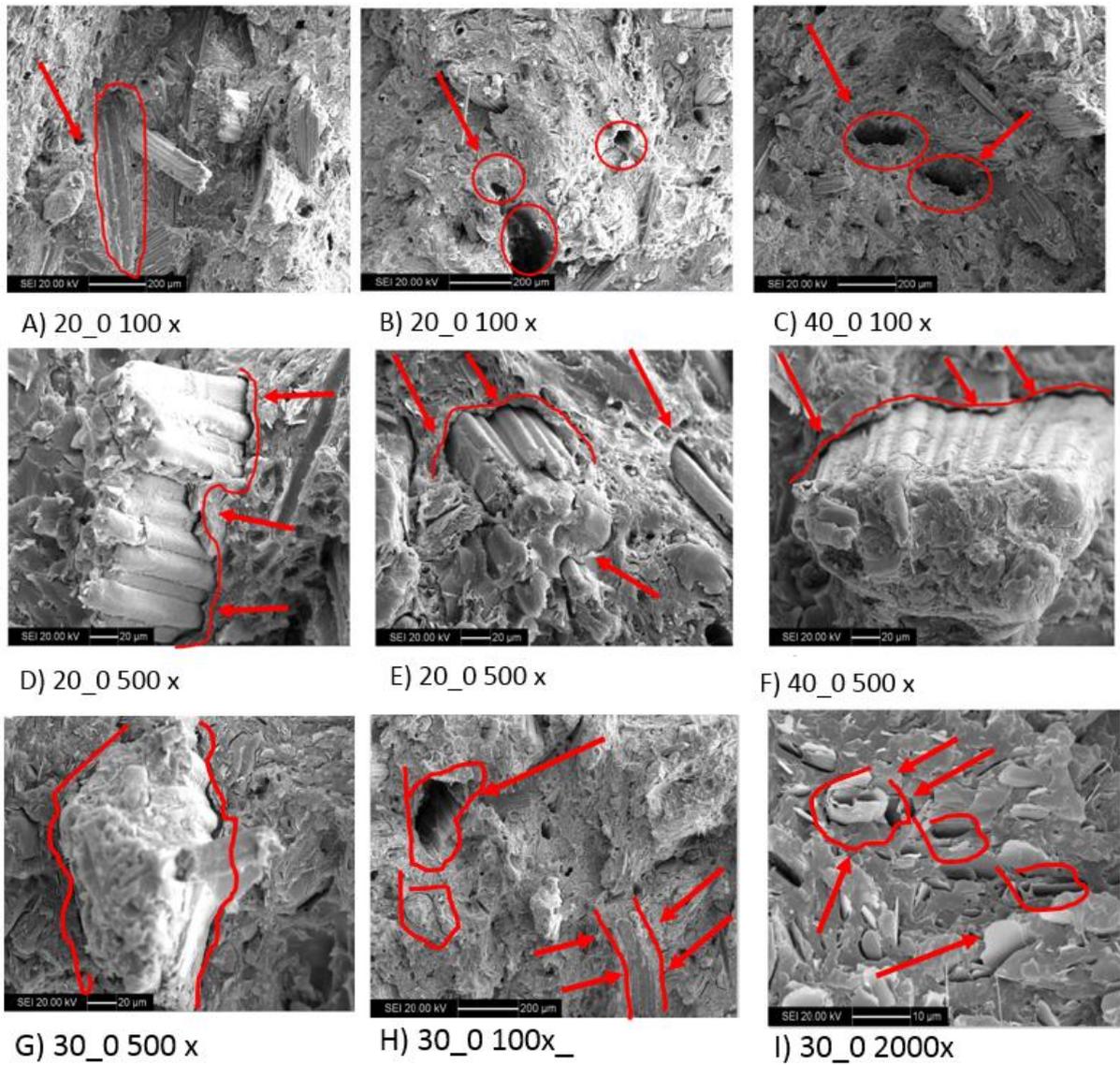


Figura 65 - Fotomicrografica de MEV da superfície fraturada de compósitos sem agente compatibilizante

A), B), C) e H): regiões de arrancamento da fibra da matriz

D), E), F) e G): vazio na interface fibra/matriz, mostrando a baixa adesão entre fibra e matriz

H) 30-0 com resolução de 200 μ m, com regiões de arrancamento da fibra da matriz

I) lascas de talco dispersas na matriz

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

Ao adicionar agente compatibilizante nos compósitos há uma melhora da aderência na região de interface entre fibra e matriz como pode ser observado na figura 66. Devido ao recobrimento da fibra pelo agente a visualização das fibras dentro da matriz fica mais difícil. Percebe-se também rompimento das fibras próximas ou rente à matriz demonstrando a elevada aderência. Na figura 68 B fica bem ilustrado o recobrimento da fibra pelo agente compatibilizante.

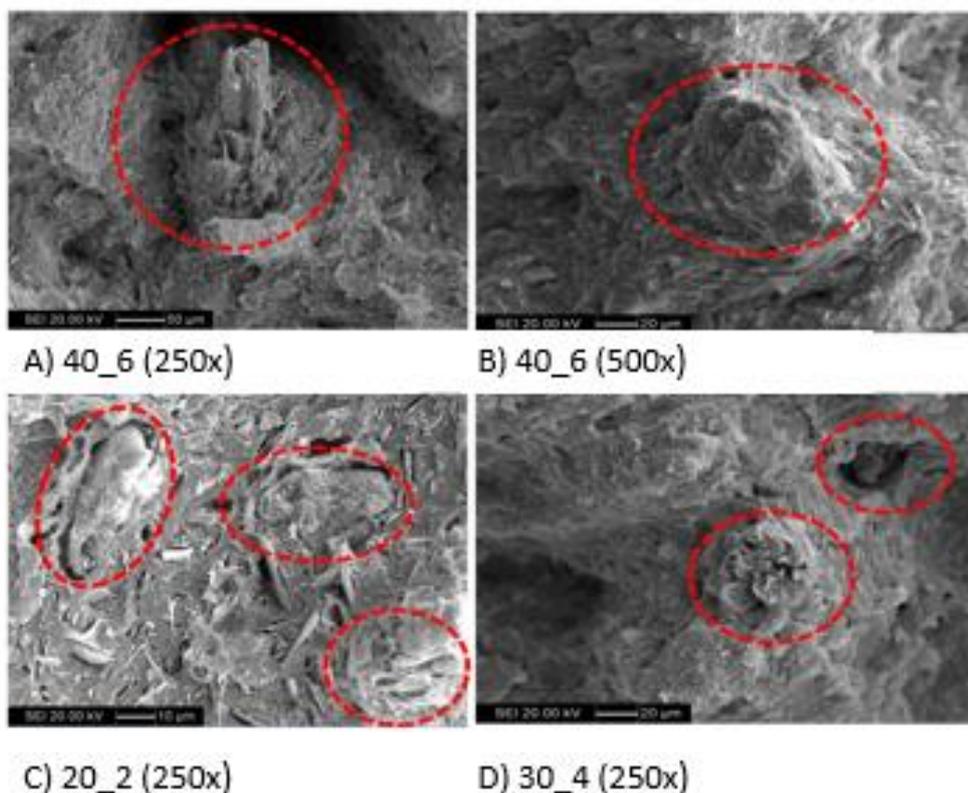


Figura 66 - Aderência fibra/ matriz em compósitos com agente compatibilizante demonstrando a eficiência de adição de PP-g-MAH H

A) e B) fibras recobertas pelo polímero com a presença de agente compatibilizante

C) e D) fibras rompidas rente à matriz após ensaio de impacto

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

Como se utilizou neste trabalho uma matriz de blenda ternária contendo talco, o mesmo foi encontrado disperso em “lascas” na matriz. Não foram observadas diferenças da sua dispersão com a adição das fibras e do agente como pode ser visto na **figura 67**.

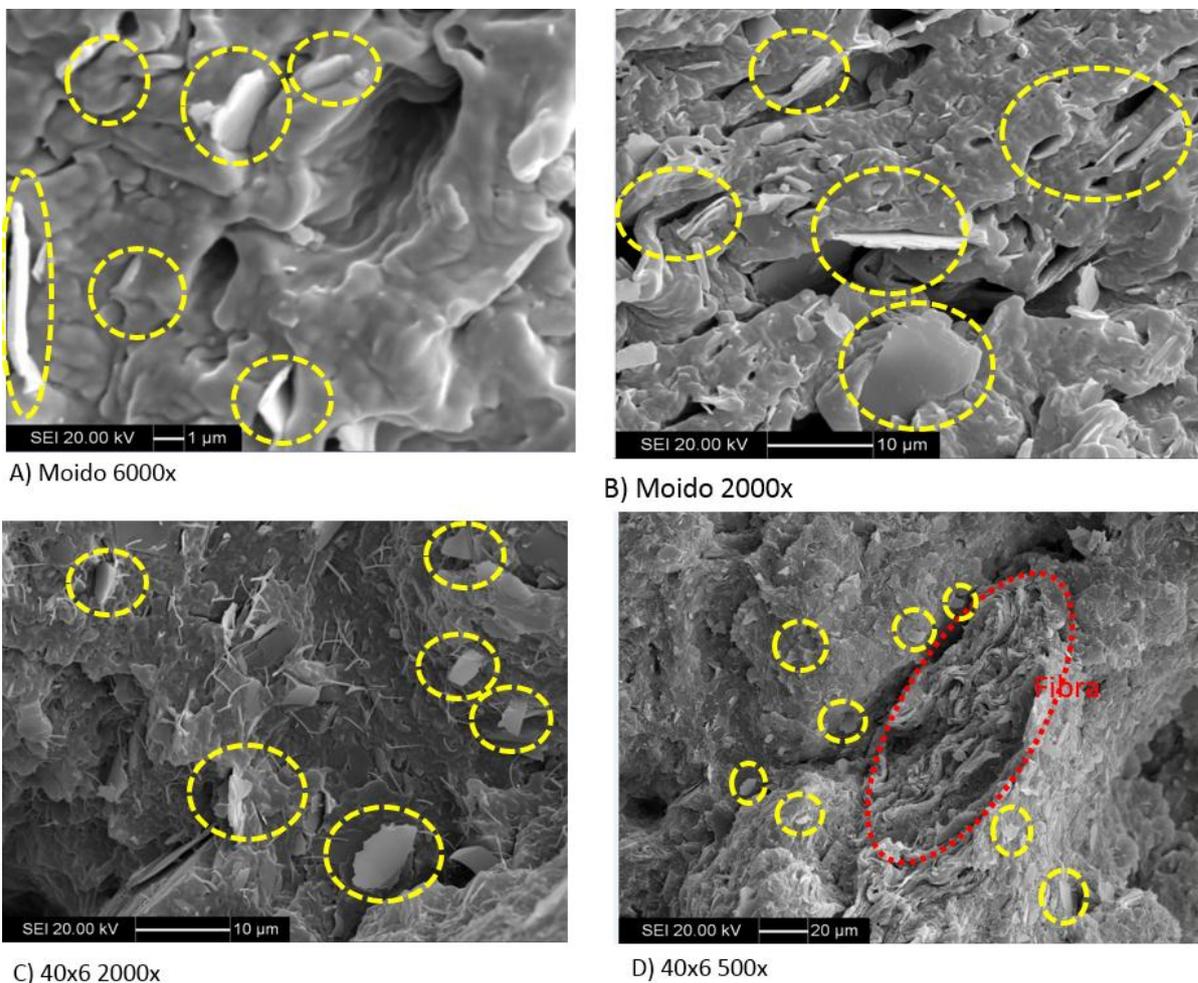


Figura 67 - Dispersão do Talco no compósito

A) e B) TPO moído, mostrando talco disperso em lascas na matriz

C) composição 40-6, mostrando talco disperso em lascas no TPO após processamento da matriz com adição de fibra e agente compatibilizante

D) composição 40-6, mostrando talco disperso em lascas, mesmo nas regiões de interface com a fibra

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

Nos compostos com a adição de PP-g-MAH foi constatado o surgimento de fibrilas como da Figura 68. Keledi et.al (2011) encontraram situação semelhante no seu estudo e atribuíram a uma considerável deformação plástica da fase dispersa em gotas antes da ruptura devido à elevada interação com a matriz.

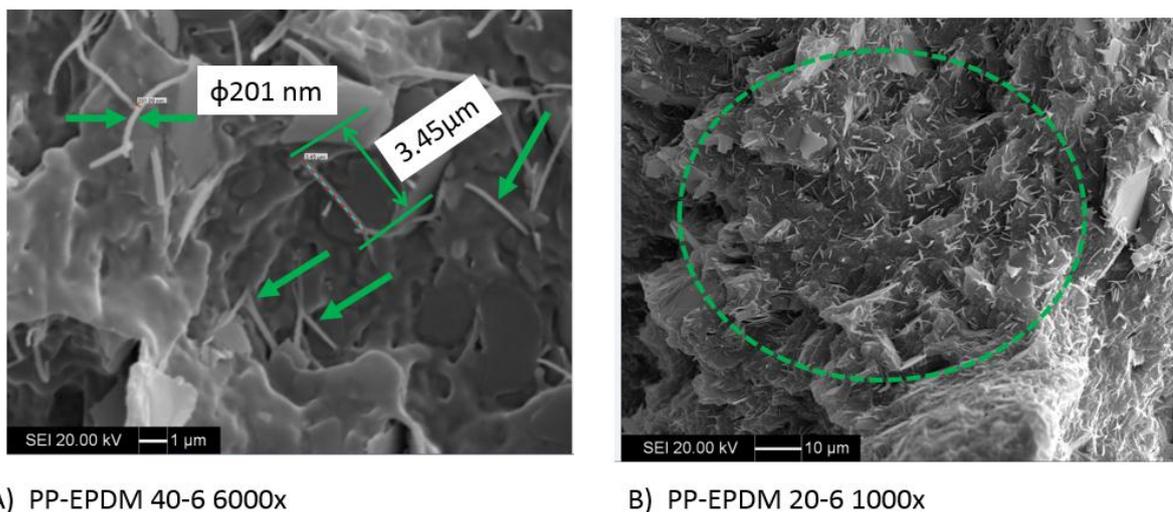


Figura 68 - Aparecimento de fibrilas nos compostos que possuíam a adição de PP-g-MAH

A) 40-6 com resolução de 1 μm , demonstrando as dimensões da microfibrila de diâmetro de 201 nm e comprimento de 3.45 μm em figura com resolução de 1 μm

B) 20-6 com resolução de 10 μm com microfibrilas dispersas

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

Corpos de prova foram deixados em nitrogênio líquido por uma hora e depois submetidos ao impacto, para observação da fase elastomérica. A partir da figura 69 observa-se tanto gotas dispersas quanto fibrilas, essa últimas provavelmente pela deformação sofrida das gotas, indiciando que o tempo de uma hora não foi suficiente para deixar a fase elastomérica completamente vítrea.

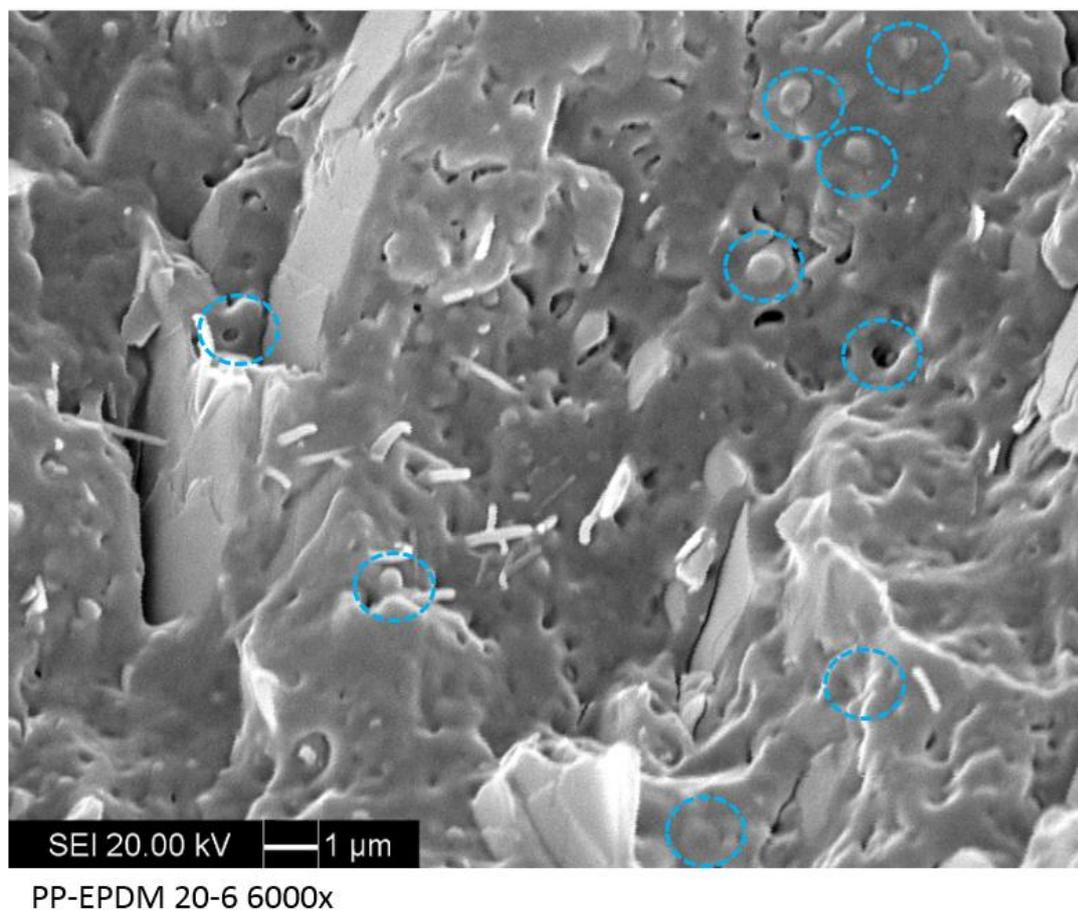
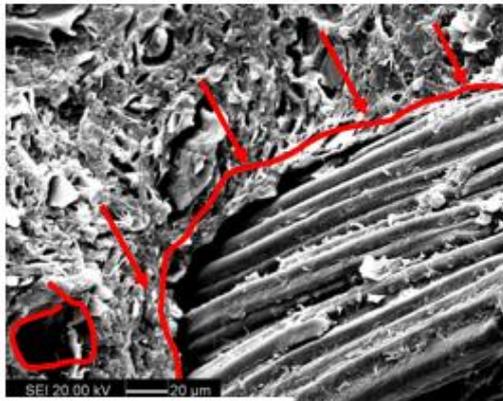


Figura 69 - EPDM disperso no compósito: análise de corpos de prova após ensaio de impacto após criogenia em compósito contendo 20% de fibra +6% compatibilizante.

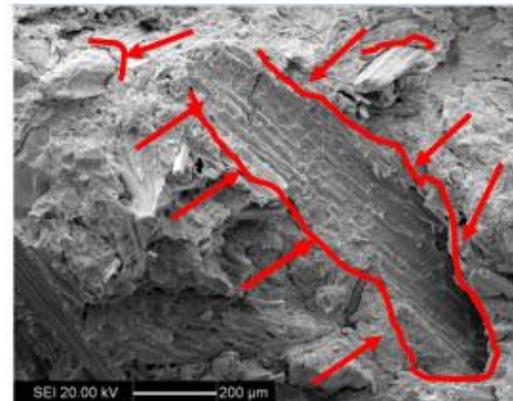
Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

6.2 MEV dos Compósitos Envelhecidos

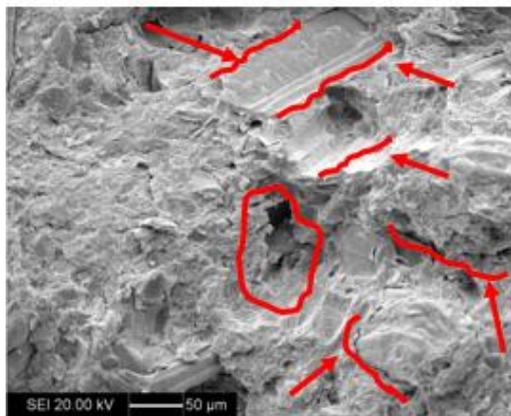
A superfície de corpos de prova envelhecidos em câmara quente e fraturados em impacto foi submetida à análise por MEV para verificar se o envelhecimento provocou mudanças visíveis na morfologia dos compósitos. As fotomicrografias na Figura 72 não mostram diferenças significativas em relação daquelas dos compósitos não submetidos ao envelhecimento. A Figura 73 apresenta uma compilação de fotografias de MEV de corpos de provas envelhecidos das várias composições estudadas em diferentes aumentos. Mostrando também que não há diferenças significativas entre as morfologias dos envelhecidos e não envelhecidos.



A)20_0 env 500x



B)30_0 env 100x



C)20_0 env 500x

Figura 72 - Fotomicrografia de MEV da superfície fraturada de compósitos sem agente compatibilizante envelhecidos.

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

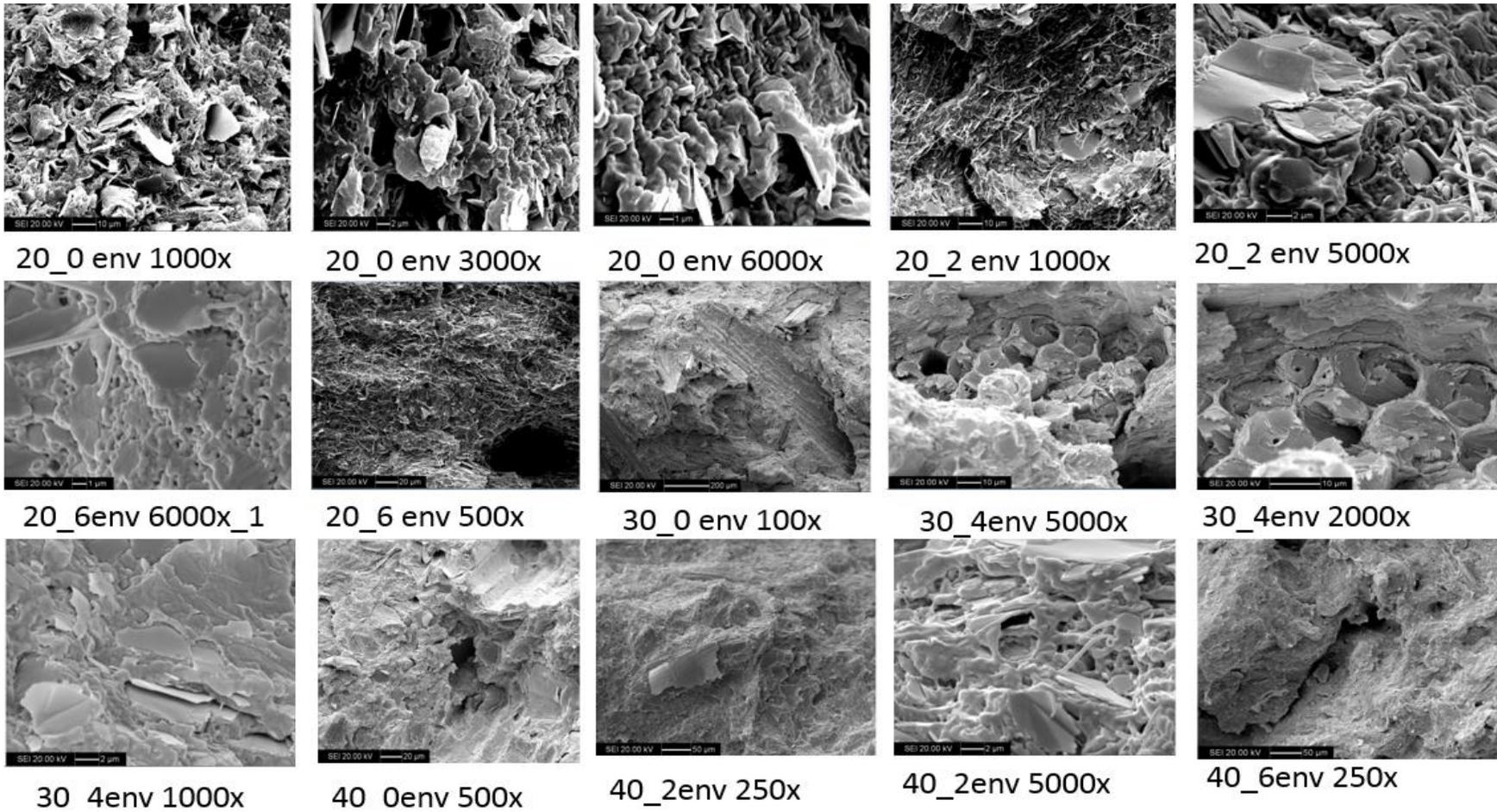


Figura 73 - Compilação de fotografias de MEV de corpos de provas envelhecidos das várias composições estudadas em diferentes aumentos

Fonte: Foto do microscópio de varredura CamScan CS 3200 LV

7 CONCLUSÕES

Nos compósitos de PP/EPDM/20% talco contendo diferentes teores de fibra de bambu e agente compatibilizante PP-g-MAH, as análises estatísticas revelaram que a adição de fibra de bambu aumentou significativamente as resistências à tração e flexão, os módulos em tração e flexão e a vida em fadiga, enquanto que diminuiu o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto. Por sua vez, a adição do agente compatibilizante influenciou positivamente apenas as resistências à tração e à flexão, e a vida em fadiga, e negativamente o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto do material. A influência nos módulos em tração e flexão não foi significativa para o intervalo de confiança adotado de 95%.

Análises de DSC revelaram que a adição de fibra e de agente compatibilizante praticamente não influenciou a temperatura de fusão da matriz, porém aumentou ligeiramente a temperatura de cristalização e em alguns casos o grau de cristalinidade.

Análise termogravimétrica mostrou que a presença de PP-g-MAH, a teores maiores que 2% em massa, aumentou a temperatura de degradação da fibra.

Compósitos envelhecidos, contendo fibra sem compatibilizante, em relação aos não envelhecidos, não tiveram variação significativa no módulo em tração, porém a deformação na ruptura em tração e a resistência e o módulo em flexão aumentaram, enquanto que o HDT, a vida em fadiga e as resistências ao impacto e em tração diminuíram (exceto para o teor de 40% de fibra). Para os compósitos contendo fibra e compatibilizante o envelhecimento resultou em queda na resistência à tração (exceto para as composições com 6% de PP-g-MAH), na resistência ao impacto, no módulo em tração, na deformação na ruptura, no HDT e na vida em fadiga, enquanto que a resistência e o módulo em flexão aumentaram. A temperatura de início de degradação das fibras aumentou com o envelhecimento em relação àquelas dos compósitos não envelhecidos, exceto para as composições com 20% de fibra e 6% compatibilizante e 30% de fibra e 4% compatibilizante.

A microscopia eletrônica de varredura revelou a melhora na adesão com a presença do compatibilizante, assim como a presença do talco na forma de placas e o EPDM na forma de gotas e possivelmente fibrilas após deformações grandes. Não revelou diferenças significativas de morfologia entre os compósitos não envelhecidos e envelhecidos em câmara quente.

Não foram encontrados relatos na literatura sobre matrizes ternárias de PP/EDM/talco em compósitos naturais, todavia os dados obtidos até o momento demonstram que este tipo de

matriz processada com fibra de bambu e agente compatibilizante apresenta potencial para aplicações onde se busca redução de peso, custo e redução de impactos ambientais.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite sugerir os seguintes trabalhos futuros:

Usar Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) para avaliar o efeito dos teores de fibra e de agente compatibilizante, e do envelhecimento na transição dúctil frágil das fases PP e EPDM, o que não foi possível determinar por DSC, além de outras propriedades dinâmico-mecânicas.

Fazer ensaios em weatherometer para avaliar o efeito do envelhecimento dos compósitos não só pela degradação causada pela temperatura, mas também pelo efeito combinado da temperatura, radiação ultravioleta e umidade.

Avaliar a reciclabilidade dos compósitos do TPO com fibra de bambu submetendo os mesmos a vários ciclos de reprocessamento e acompanhando as suas propriedades.

Com base no modelo encontrado através da ferramenta estatística de otimização das propriedades de tração, flexão e impacto, variar as quantidades de EPDM ou talco, verificando os possíveis ganhos mecânicos do mesmo.

Utilizar peças pintadas e verificar a influência do processo de flamabilidade, e os impactos do primer de pintura e das tintas nas mesmas composições estudadas neste trabalho.

Repetir os teste deste estudo porém usando como matriz polietileno de baixa densidade, para uso como coberturas de caixas de rodas que são peças de grandes dimensões e representam por veículo um impacto de massa de +/- 4 kg.

9 REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials -ASTM D6110-08. Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. West Conshohocken, Pennsylvania, 2008.

_____. ASTM D638-08. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Pennsylvania, Conshohocken, 2008.

_____. ASTM D648-07. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. West Conshohocken, Pennsylvania, 2007

_____. ASTM D790-07. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, Pennsylvania, 2007.

_____. Polypropylene: Structure, Properties, **Manufacturing Processes and Applications, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, Lansing, Michigan: Marcel Dekker, Inc., cap. 2, 2003.

_____. A review of bast fibres and their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. v. 41, p. 1336-1344, Oct. 2010.

ABDUL K. et. al **Bamboo fiber reinforced biocomposites**. A Review, Malásia , Elsevier 11May2012.

AKIL et al. **A review Kenaf fiber reinforced composites**, School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Univer

ALMEIDA, Á. M., BRANCIFORT, M. C. BRETAS, R. E. **Avaliação da orientação molecular de moldados de polipropileno utilizando figuras de pólos obtidas por difração de raios X**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 1, p. 28-35, mar. 2007.

ANUAR, H. ZURAIIDA A. **Improvement in mechanical properties of reinforced thermoplastic elastomer composite with kenaf bast fiber**, Department of Manufacturing and Materials Engineering, Kulliyah of Engineering, International Islamic University Malaysia, Lumpur, Malaysia, 2010

AKIL H.M et al. **A review Kenaf fiber reinforced composites**, School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Univer, 201.

ANTUNES, M. C. **Estudo da influência do agente compatibilizante no comportamento em fadiga de um compósito de polipropileno reforçado com fibra de coco**. 2009. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo, 2009.

_____. **Durabilidade mecânica de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibra de coco e talco**. 2012.184 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de materiais) - Centro de ciências exatas e de tecnologia programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais, Universidade federal de São Carlos, São Carlos- SP.

ANTUNES C.F.; DUIN, M.Van; Machado A.V Morphology and phase inversion of EPDM/PP blends – **Effect of viscosity and elasticity**,*Institute for Polymers and Composites/I3N, University of Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1238-04c. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, Pennsylvania, 2008.

ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook - Composites: **ASM International Handbook Committee**, v. 21, 2001

ASHBY, M. F, **Materials Selection in Mechanical Design**. Published by Elsevier Ltd , 2011

AZWA, Z.N et al. **A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres**, Centre of Excellence in Engineered Fibre Composites (CEEFC), Faculty of Engineering and Surveying, University of Southern Queensland, Toowoomba, 4350 , Australia 2012.

BAILLIE, C. **Green composites: polymer composites and the environment**. Boca Ranton, Florida: Woodhead Publishing; CRC Press LLC, 2004.

BALOW, M. J. **Global Trends for Polypropylene: handbook of polypropylene and polypropylene composites**, Lansing, Michigan: Marcel Dekker, Inc., cap. 1, 2003.

BETTINI, S. H. P.; et al. **Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene**. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 118, p. 2841 - 2848, Dec. 2010.

_____. R. **Investigation on the Effect of a Compatibilizer on the Fatigue Behavior of PP/Coir Fiber Composites.** *Polymer Engineering and Science*, v. 51, n. 11, p. 2184-2190, Nov. 2011.

_____. **Effect of process parameters and composition on mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/sawdust composites.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 4, p. 2233-2241, May. 2008.

BIANCHI, M. **Desbalanceamento de resistência mecânica em materiais poliméricos: caracterização experimental e aplicação exploratória para projeto.** 2011. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 24 de fev de 2011.

BLAINE, R. L. TN048, **Polymer Heats of Fusion**, TA Instruments, New Castle, DE. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TN048.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2014.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composite reinforced with cellulose based fibers. **Progress on Polymer Science**. v. 24, p. 221-274, May 1999.

BLEDZKI A. K et al, **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010** , Progress in Polymer Science, Pergamon ,2012

BULHÕES, C. **Tenacificação de polipropileno com elastômeros olefínicos para aplicações com requisitos de transparência ótica**, tese de mestrado do programa de pós graduação em ciência dos de mestrado da Universidade Federal de São Carlos, 2011

BONSE, B. C.; et al. Effect of compatibilizer and bamboo fiber content on the mechanical properties of PP-g-MAH compatibilized polypropylene/bamboo fiber composites. In: **POLYMER PROCESSING SOCIETY 26th ANNUAL MEETING -PPS26, 2010**, Banff.

BOREALIS , Data Sheet Dalplen 01ed., 2012 disponível em <<http://www.borealisgroup.com/en/polyolefins/products/Daplen/Daplen-EE250AI/>> acesso em :12jan.2002

BRYDSON, J. A. Plastic materials. 7ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering - an integrated approach.ed. 7.** New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARANTI, L. R. A. **Estudo da influência dos teores de fibra, agente compatibilizante e tamanho de fibra nas propriedades de compósitos de polipropileno com fibra de bambu**, dissertação de mestrado apresentada ao Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI) para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, 2011

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed São Paulo: Artliber, 2006.

CARLOS A, **Polímeros e a Indústria Automobilística** IMA, UFRJ e COPPEAD,UFRJ,NPolímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003

CLARK, R., STEEN W. P. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**, . Whitmore Lake, Michigan, U.S.A. 2012

CLEMONS, C., **Elastomers modified polypropylen-polyethylene blends as matrices for wood flour –plastics composites** USA, 2010

CHEN, X; GUO, Q.; MI, Y. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: a study of the mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 69, p. 1891-1899, Sep. 1998.

CRUZ, M. C. A.; SOUSA, J. A. Correlações entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAS**, 17., 2006, Foz do Iguaçu,

COUTINHO, F. M.B.; et al. Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 17, n. 4, p. 318-324, out/dez. 2007.

CRAWFORD, R.J. **Plastics Engineering**. London: Butterworht-Heinemann, 1998.

DAVIES, R.J.; et al. The use of synchrotron X-ray scattering coupled with in situ mechanical testing for studying deformation and structural change. **Colloid and Polymer Science** v. 282, n. 8, p. 854-866, Apr. 2004.

DECRETO Nº 7.819, DE 3 DE OUTUBRO DE 2012 - Regulamenta os arts. 40 a 44 da Lei nº 12.715, de 17 de setembro de 2012, que dispõe sobre o **Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores - INOVAR-AUTO**, e os arts. 5º e 6º da Lei nº 12.546, de 14 de dezembro de 2011, que dispõe sobre redução do Imposto sobre Produtos Industrializados, na hipótese que especifica.—site

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/Decreto/D7819.htm, acessado em 04 de Janeiro de 2014 no site,

DENAC, Matjaz; MUSIL, Vojko, S. Ivan, FRANJO Ranogajec, Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites, **Polymer degradation and stability**, ISSN 0141-3910, 2003, vol. 82, no. 2, str. 263-270. ,2002

DOWLING, N. E. Mechanical Behavior of Materials: **Engineering methods for deformation, fracture and fatigue**. ed. 2. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1998.

ESCÓCIO V. A.; MARTINS A. F.; VISCONTE Leila L. Y.; Regina C. R. Nunes Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica ,**Polímeros Ciencia e Tecnologia vol.14 no.1** , Associação Brasileira de Polímeros Brasil São Carlos Jan./Mar. 2004

FARIA, E.C. **Blendas de Poli(cloreto de vinila) e do elastômero termoplástico poli[estireno-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-gacrilonitrila]**”. Tese de Mestrado físico químico. Universidade de Campinas, 2008

FARUK, O., BLEDZKI K A.; FINK, H. P., SAIN M., **Biocomposites reinforced with natural fiber:2000-2010**, Article 2 May2012 p. 1567

FRANCO, PJ HERRERA et al., A study of the mechanical properties of short natural fiber reinforced composites, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C Division de Materiales, Yucatán México 2005

GMW 14650 - Performance Requirements for Exterior Plastic Parts, May 2012

F.P. LA MANTIA A, M.MORREALE B, **Green composites: A brief review**, Università di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italy Libera Università Kore Enna, Facoltà di Ingegneria e Architettura, Cittadella Universitaria, 94100 Enna, Italy

HARPER, C. A., **Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites 4° ed.** Technology Lutherville Seminars: Maryland Fourth Edition, 2004.

KARIAN, H. G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites** 2nd ed, USA, 2003. J. George, M.S. Sreekala, S. Thomas A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites **Polym Eng Sci**, 41 (2001), pp. 1471–1485.

JOSEPH PV, Joseph K, SABU T., CKS, PILLAI VS Prasad, Gabriël Groeninckx, SARKISSOVA M. **The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** Elsevier Journal 2003 pg. 253-266.

IBRAHIM A., DAHLAN M.; **Termoplastics Natural Rubber Blends**, 1998, Malasia COMPOSITES, 2nd. Whitmore Lake, Michigan, U.S.A. M A – Cap. 3.

KELEDI G., Sudár A., BURGSTALLER Ch., RENNER K., MÓCZÓ J., PUKÁNSZKY B. **Tensile and impact properties of three-component PP/wood/elastomer composites** Hungarian Academy of Sciences, Hungary 2011.

KOZLOWSKI, Ryszard; WLADYKA-PRZYBYLAK, Maria. Uses of natural fibers reinforced plastics. In: WALLEMBERGER, Frederick T.; WESTON; Norman. **Natural fibers, plastics and composites**. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2004. cap. 14, p. 249-271.

LEIBEL Nathália, BONSE Baltus, **Estudo da Utilização de farelo de trigo como alternativa de agente de reforço em termoplastico**, 11^o Congresso Brasileiro de Polimeros, 2011.

LOTTI, C.; CORREA C. A., Sebastião V. **Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomer** Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, Brazil, 2000

LIU N. C., XIE H. Q. and BAKER W. E., **Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends** Department of Chemistry, Queen's , Ontario, Kingston University, Canada 1993.

LYONDELL BASELL, Apresentação do Workshop GMB –, realizado em 2013.

MANTIA F.P. LA , MORREABLE M., **Green composites: A brief review - VOLUME 42, ISSUE 6, JUNE 2011, PAGES 579–588**

MAIER C., CALAFUT T. **Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook**, Norwich, NY: Plastics Design Library, 1998.

MACHADO, A.V.; COVAS, J.A.; VAN, DUIN M. **Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting. Polymer.** v. 42, n. 8, p. 3649-3655, Apr. 2001.

MI, Yongli; CHEN, Xiaoya; GUO, Qipeng. **Bamboo Fiber-reinforced Polypropylene Composites: Crystallization and Interfacial Morphology.** Journal of Applied Polymer Science. v. 64, p. 1267 - 1273, June 1996.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

MONTEIRO, S. Neves; Lopes, F.; PAULA A. **Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials An Overview**, ASTM 2011

MONDAL Ray A.K **Bamboo a functionally graded composite correlation between microstructure and mechanical strength – Journal of Material Science** 2005.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica.** 11. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

MOHANTY A. K.; MISRA M.,L; Drzal. **Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources Opportunities and Challenges in the Green Materials World L. T Journal of Polymers and the Environment**, V 10, nv. 1-2, Apr.2002

MOHANTY, Amar K. et al. em **Natural fibers, biopolymers and biocomposites.** Florida: Ed. Taylor & Francis, 2005, p. 7 – 35 e 527 – 577.

MUÑOZ, Pablo A. R. **Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nano partículas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Materiais e Processos) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

NAYAK Sanjay K., MOHANTY Smita, SAMAL Sushanta K. **Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites**, Laboratory for Advanced Research in Polymeric Materials (LARPM), Central Institute of Plastics Engineering & Technology, B/25, CNI Complex, Patia, Bhubaneswar 751024, India, 2009.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R.F. **Mechanical properties of polymers and composites.** ed. 2. New York: Marcel Dekker, 1994.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. ed. 4. New York: John Wiley & Sons., 2004.

OKUBO, K.; FUJII, T.; THOSTENSON, E. T. **Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 40, n. 4, p. 469 - 475, Apr. 2009.

OKUBO, K.; FUJII, T.; YAMAMOTO, Y.. Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 35, n.3, p. 377-383, Mar. 2004.

MORAES, D.V. O. de, **Avaliação de propriedades de fadiga de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de coco**, Dissertação (Mestrado) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2013.

PANTHAPULAKKAL, S. **Performance of Injection Molded Natural Fiber Hybrid Thermoplastic Composites for Automotive Structural Applications** 2006-01-04

PARETO, Luiz. **Formulário Técnico - Resistência e Ciência dos Materiais**. Barcelona: Hemus, 2003.

PUNKÁNSZKY. B , TUDOS F. **Effect of Multiple Morphology on the properties of polypropylene /ethylene – propylene-diene terpolymer blends**, 1989.

PIZZITOLA, I. C. dos P., **Efeito da Incorporação de fibras curtas de sílica amorfa em compósitos de polipropileno utilizados pela indústria automotiva nacional**, Dissertação apresentada à Escola Politécnica da USP, SP 2011

PLACKETT, D.; VÁZQUEZ, A. **Natural polymer sources. In: BAILLIE, Caroline. Green Composites: Polymer composites and the environment**. Abington, Cambridge; Boca Raton, Florida: Woodhead Publishing; CRC Press LLC, 2004. cap. 7, p. 123-149.

PIGATTO, Caroline, **Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal**, tese de mestrado do programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

PRACELLA, M., et. al, Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres, **Composites Science and Technology**, 66 2218–2230 Itália , 2006

RABELO Marcelo, De Paoli Marco Aurelio- **Aditivação de Termoplásticos**, São Paulo: editora Artliber, 2013.

RABINOWITZ, S. BROWN, Norman. Young's modulus of polyethylene in the microstrain region. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v. 39, n. 20, p. 2420-2429, Oct. 2001.

RAY A.K- Bamboo-A functionally graded composite-correlation between microstructure and mechanical strength, **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE** 40 (2005) 5249 – 5253

RAO, K. Murali Mohan; RAO, K. M. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. **Composite Structures**. v. 77, n.3, p. 288 -295, Feb. 2005.

ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. Rolla, Missouri: John Wiley & Sons, Inc., 1993.

SAUER, J. A.; RICHARDSON, G. C. **Fatigue of polymers**. **International Journal of Fracture**. v. 16, n. 6, p. 499-532, Dec.1980.

SANADI, A.R; CAULFIELD D. F **Transcrystalline interfases in natural fiber –PP Composites effect of coupling agente** USA ,1999.

SHALWAN A; YOUSIF B.F. **In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres**, Australia;2012.

SINGH, S.; MOHANTY,A K. Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: - **Fabrication and characterization Misra Manju School of Packaging** Michigan State University, East Lansing, USA Bioproducts Discovery and Development Centre, Department of Plant Agriculture

SHANKS, R.A. Alternative solutions: recyclable synthetic fibre-thermoplastics composites. In: BAILLIE, Caroline. **Green Composites: Polymer composites and the environment**. Abington, Cambridge; Boca Raton, Florida: Woodhead Publishing; CRC Press LLC, 2004. cap. 6, p. 100-121.

SILVA, Ana Lucia Nazareth; COUTINHO, Fernanda M.B, Some **Properties of Polymers Blends Based on EPDM/PP**,Rio de Janeiro, Paper, 1995.

SHERMAN, Lilli Manolis. **Natural Fibers**. **Plastics Technology**, Oct. 1999. Disponível em: < <http://www.thefreelibrary.com/Natural+Fibers.-a057295401>>. Acesso em: 25 maio 2011.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4 ed.. Pennsylvania: Wiley, 2006.

SUMMERSCALES, J.; et al. **A review of bast fibres an their composites. Part 1 - Fibres as reinforcements. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 41, p. 1329-1335, 2010.

TIGGEMANN M. T, **Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elatômero termoplástico**, Dissertação de mestrado do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012

TRIPATHI, D. **Practical guide to polypropylene**, Rapra Technology Limited Rapra Technology Limited - Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK 2002

THOMASON, J. L.; VAN ROOYEN, A. A. **Transcrystallized interphase in thermoplastic composites - Part II Influence of interfacial stress, cooling rate, fibre properties and polymer molecular weight**. **Journal of Material Science**. v. 27, n. 4, p. 897-907, Feb. 1992.

YANGA Y.; BOOMA Rob; IRION B **Recycling of composite materials**, Chemical Engineering and Processing Process Intensification a Department of Materials Science and Engineering, China 2011

YAMAGUCHI, H.; FUJII, T. Bamboo fiber reinforced plastics. In: WALLEMBERGER, Frederick T.; WESTON; Norman. **Natural fibers, plastics and composites**. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2004. cap. 17, p. 305-318.

YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARIS, T. O Estado Vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**. v. 25, n. 2, p. 330-334, May 2002.

YAO, Fei; et al. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. **Industrial crops and products**. v. 28, n. 1, p. 63-72, Jul. 2008.