

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
RENATO CARAJELES COV NONATO**

**COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E FIBRAS DE PET RECICLADO:
COMPATIBILIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS**

São Bernardo do Campo

2012

RENATO CARAJELES COV NONATO

**COMPÓSITO DE POLIPROPILENO E FIBRAS DE PET RECICLADO:
COMPATIBILIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro
Universitário da FEI como requisito para obtenção
do título de mestre em Engenharia Mecânica de
Materiais e Processos, orientado pelo Prof. Dr.
Baltus C. Bonse

São Bernardo do Campo

2012

Nonato, Renato Carajelescov.

Compósito de polipropileno e fibras de PET reciclado:
compatibilização e propriedades mecânicas / Renato Carajelescov
Nonato. São Bernardo do Campo, 2012.

119 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Baltus Comelius Bonse

1. Polipropileno. 2. Fibras de PET reciclado. 3. Compósito. I.
Bonse, Baltus Comelius, orient. II. Título.

CDU 577.4



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Renato Carajelescov Nonato

Matrícula: 211103-7

Título do Trabalho: Compósito de polipropileno e fibras de pet reciclado: compatibilização e propriedades mecânicas.

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Data da realização da defesa: 07/12/2012

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

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 07 de Dezembro de 2012.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: _____

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

Ass.: _____

Prof.^a Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini

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, por sempre
acreditarem na
realização deste trabalho**

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais **Cesio** e **Raviza**, pelo incentivo, pelo apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço a minha **família** que sempre esteve presente nos momentos bons e ruins, em especial aos meus avós **Sthefan** e **Cristina**, que partiram antes do fim deste trabalho, mas partilhavam do sonho junto comigo.

A todos os meus **amigos**, que recarregavam minhas energias quando elas estavam muito baixas.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. **Baltus Cornelius Bonse** pela orientação e pelos esclarecimentos, sempre ampliando meus horizontes.

Agradeço a professora Dra. **Adriana Martinelli Catelli de Souza** e a professora **Patrícia Schmid Calvão** pelos comentários pertinentes durante a qualificação.

Aos **professores** e **colegas** do Centro Universitário da FEI, cujos nomes são muitos e as ajudas incontáveis, saibam que estão presentes em cada linha deste trabalho.

Aos **técnicos** e **funcionários** do Laboratório de Materiais da FEI, **Gustavo, Fabrício, Mirom, Vlamir** e **Geleci**, por terem sido sempre tão pacientes e prestativos.

RESUMO

A preservação do meio ambiente é hoje algo de importância ímpar para todos os campos da ciência, bem como a busca por produtos e processos sustentáveis. A reciclagem dos materiais produzidos não é apenas um desejo, mas sim uma necessidade. Esse trabalho estudou o comportamento mecânico e térmico de compósitos de polipropileno com fibras de PET reciclado. A melhora da adesão entre os materiais foi feita com a adição do agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico, ou PP-g-MA. Utilizou-se planejamento fatorial 2^2 com ponto central, no qual as composições foram preparadas variando-se a quantidade de fibra PET (nível inferior = 10%, ponto central = 14% e nível superior = 18%) e quantidade de agente compatibilizante (nível inferior = 1%, ponto central = 2,5% e nível superior = 4%). Preparou-se também uma composição com 5% de fibras e 4% de compatibilizante para efeito de comparação. O comportamento mecânico foi avaliado por ensaios de tração, flexão, impacto e fadiga, e o comportamento térmico por HDT (Heat Deflection Temperature) e DSC (Differential Scanning Calorimetry). As superfícies de fratura e as fibras foram observadas por meio de microscópio eletrônico de varredura. Fez-se uso da análise estatística de regressão múltipla para se avaliar os efeitos das interações entre as variáveis. O nível de significância adotado foi de 5% com intervalo de confiança de 95%. A resistência à tração, módulo em tração, tensão em flexão para 5% de deformação, módulo em flexão e temperatura HDT apresentaram um aumento com a adição de fibras. A deformação na ruptura, resistência ao impacto e fadiga em tração apresentaram queda. Já para adição de agente compatibilizante a resistência à tração, tensão em flexão para 5% de deformação, módulo em flexão, fadiga em tração e temperatura HDT apresentaram aumento, enquanto que o módulo em tração, deformação na ruptura e resistência ao impacto apresentaram queda. Notou-se porém que para 5% de fibras os valores de resistência ao impacto aumentaram. A cristalinidade medida por DSC apresentou queda para os compósitos quando comparados aos valores de PP e PETr puro, as exceções ficaram por conta das composições com 10% de fibra PETr e 4% de compatibilizante e a composição com 14% de fibra e 2,5% de compatibilizante. Concluiu-se que fibras de PET reciclado auxiliadas por agente compatibilizante específico podem ser usadas na fabricação de compósitos com matriz de polipropileno.

Palavras-chave: Polipropileno. Fibras de PET. Compósito. Reciclagem.

ABSTRACT

Preserving the environment, as well as the search for sustainable products and processes, is currently of extreme importance for all fields of science. Thus, recycling of manufactured products is not merely a desire, but also a must. The aim of the present work was to investigate the mechanical and thermal behavior of a polypropylene composite containing recycled PET fibers. Interfacial adhesion between the two materials was achieved by the addition of a compatibilizer maleic anhydride grafted polypropylene, PP-g-MA. A 2² experimental design with central point was used, in which compositions were prepared by modifying PET fiber (lower level = 10wt%, central point = 14wt% and upper level = 18wt%) and compatibilizer PP-g-MA content (lower level = 1wt%, central point = 2.5wt% and upper level = 4wt%). In addition, a composite containing 5wt% PET fiber and 4wt% compatibilizer was also prepared. The mechanical behavior was assessed by tensile, flexural, impact and fatigue tests, and the thermal behavior was assessed by HDT (Heat Deflection Temperature) and DSC (Differential Scanning Calorimetry). Fractured surfaces and fiber were investigated by scanning electron microscopy. Multiple regression statistical analysis was performed to interpret interaction effects of the variables. The significance level was set at 5% and the confidence interval was 95%. Tensile strength, tensile modulus, flexural stress at 5% strain, flexural modulus and HDT temperature increased considerably after incorporation of the fibers. Elongation at break, impact strength and fatigue life under tensile loading decreased at increasing fiber content. Addition of compatibilizer increased tensile strength, flexural strength at 5% strain and flexural modulus, fatigue life under tensile loading and HDT temperature. Tensile modulus, elongation at break and impact strength decreased. However, at low fiber content (5wt% PET fiber) impact strength increased. Crystallinity measured by DSC decreased for all composites when compared to neat PP and neat PETr, except for composition with 10wt% PETr fibers and 4wt% compatibilizer and composition containing 14wt% PETr fibers and 2.5wt% compatibilizer. It has been shown that recycled PET fibers with the aid of a suitable compatibilizer can be used for manufacturing polypropylene composites.

Keywords: Polypropylene. Recycled PET fibers. Composite. Recycling.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Produção anual de polipropileno, em toneladas.....	21
Tabela 2 –	Propriedades de algumas fibras comerciais.....	27
Tabela 3 –	Características geométricas de partículas.....	32
Tabela 4 –	Frações mássicas e quantidades de PP, PETr e compatibilizante adicionados.....	46
Tabela 5 –	Parâmetros de processo para produção dos grânulos do compósito PP/PETr.....	50
Tabela 6 –	Parâmetros de injeção para confecção de corpos de prova.....	52
Tabela 7 –	Matriz de planejamento 2^2 com um ponto central.....	64
Tabela 8 –	Variáveis codificadas e decodificadas do planejamento experimental 2^2 com um ponto central.....	68
Tabela 9 –	Resultados das propriedades de tração analisadas com média e desvio padrão.....	68
Tabela 10 –	Variáveis do modelo de regressão para resistência à tração.....	68
Tabela 11 –	Ajuste do modelo para resistência à tração.....	69
Tabela 12 –	Análise de variância para resistência à tração.....	70
Tabela 13 –	Variáveis do modelo de regressão para deformação na ruptura...	72
Tabela 14 –	Ajuste do modelo para deformação na ruptura.....	73
Tabela 15 –	Análise de variância para deformação na ruptura.....	74
Tabela 16 –	Variáveis do modelo de regressão para módulo em tração.....	76
Tabela 17 –	Ajuste do modelo para o módulo em tração.....	77
Tabela 18 –	Análise de variância para o módulo em tração.....	78
Tabela 19 –	Resultados das propriedades de flexão analisadas com média e desvio padrão.....	79
Tabela 20 –	Variáveis do modelo de regressão para tensão em flexão.....	81
Tabela 21 –	Ajuste do modelo para tensão em flexão.....	82
Tabela 22 –	Análise de variância para tensão em flexão.....	83
Tabela 23 –	Variáveis do modelo de regressão para o módulo em flexão.....	85
Tabela 24 –	Ajuste do modelo para módulo em flexão.....	86

Tabela 25 –	Análise de variância para o módulo em flexão.....	87
Tabela 26 –	Resultados das propriedades de impacto analisadas com média e desvio padrão.....	88
Tabela 27 –	Variáveis do modelo de regressão para a energia absorvida no impacto.....	89
Tabela 28 –	Ajuste do modelo para a energia absorvida no impacto.....	90
Tabela 29 –	Análise de variância para energia absorvida no impacto.....	91
Tabela 30 –	Resultados das propriedades de fadiga analisadas com média e desvio padrão.....	92
Tabela 31 –	Variáveis do modelo de regressão para fadiga em tração.....	94
Tabela 32 –	Ajuste do modelo para fadiga em tração.....	95
Tabela 33 –	Análise de variância para fadiga em tração.....	96
Tabela 34 –	Resultados das temperaturas de deflexão térmica com média e desvio padrão.....	97
Tabela 35 –	Variáveis do modelo de regressão para HDT.....	98
Tabela 36 –	Ajuste do modelo para a temperatura de deflexão térmica HDT.	100
Tabela 37 –	Análise de variância para a temperatura de deflexão térmica HDT.....	100
Tabela 38 –	Caracterização calorimétrica do PP, do PETr e dos compósitos..	101
Tabela 39 –	Caracterização calorimétrica do PP, do PETr e dos compósitos..	101
Tabela 40 –	Variáveis do modelo de regressão para a cristalinidade da parcela PP e PET.....	103
Tabela 41 –	Ajuste do modelo para a cristalinidade do PP e do PET.....	104
Tabela 42 –	Análise de variância para a cristalinidade para as parcelas PP e PET.....	104

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura molecular do propeno.....	22
Figura 2 –	Estrutura molecular do polipropileno.....	22
Figura 3 –	Processo de iniciação.....	23
Figura 4 –	Processo de propagação.....	23
Figura 5 –	Processo de terminação.....	24
Figura 6 –	Estrutura do PET.....	25
Figura 7 –	Polimerização do PET.....	26
Figura 8 –	Evolução das taxas de recuperação de PET no Brasil, em toneladas e percentualmente.....	31
Figura 9 –	Módulo de Young e densidade de diversos materiais.....	31
Figura 10 –	Razão entre a área superficial/volume de uma partícula cilíndrica de um dado volume em função da razão de aspecto ($a = l/d$).....	33
Figura 11 –	Possíveis mecanismos de falha em compósitos.....	34
Figura 12 –	Padrão de deformação da matriz ao redor da fibra quando o compósito é submetido a uma carga de tensão.....	35
Figura 13 –	Perfil da posição da fibra em função da tensão quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico, (b) superior ao comprimento crítico e (c) inferior ao comprimento crítico para um compósito reforçado com fibra submetido a uma tensão igual à tensão máxima da fibra.....	36
Figura 14 –	Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras.....	37
Figura 15 –	Curvas esquemáticas tensão-deformação para um compósito reforçado com fibras alinhadas, exposto a uma tensão uniaxial aplicada na direção do alinhamento, as fibras para a matriz e a fibra separadas estão superpostas.....	38
Figura 16 –	Estrutura do polipropileno graftizado com anidrido maleico, usado para compatibilização entre o PP e fibras.....	41

Figura 17 –	Provável interação entre o PP-g-MA e as fibras PET.....	42
Figura 18 –	Misturador HAAKE PolyLab.....	46
Figura 19 –	Moinho KIE.....	48
Figura 20 –	Misturador Powder Mix ILMCC-007.....	49
Figura 21 –	Peletizador tipo moinho de facas e extrusora dupla rosca HAAKE PolyLab.....	49
Figura 22 –	Injetora Battenfeld HM 60/350.....	51
Figura 23 –	(a) PP, (b) PETr e (c) Polybond; (d) borra formada após mistura de PP e PETr em misturador HAAKE; (e) máster obtidos após trituração da borra; (f) grânulos obtidos na extrusão; (g) corpos de prova de tração ; (h) corpos de prova de impacto.....	52
Figura 24 –	Máquina Universal de Ensaios Istron 5567.....	54
Figura 25 –	Máquina analógica Charpy VEB Werkstoff Prüfmaschinen Leipzigque, para ensaios de impacto.....	57
Figura 26 –	Máquina de ensaios mecânicos MTS 810 – 250 kN.....	58
Figura 27 –	Aparelho para ensaio HDT CEAST HDT 6 Vicat.....	59
Figura 28 –	Aparelhagem para solubilização de compósitos com uso de xileno.....	60
Figura 29 –	Microscópico óptico LEICA DM LM.....	61
Figura 30 –	Microscópico eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV.....	62
Figura 31 –	Calorímetro DSC Q 20.....	63
Figura 32 –	Valores de resistência à tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	67
Figura 33 –	Projeção da superfície de resposta para a resistência à tração – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	69
Figura 34 –	Valores de deformação na ruptura e a respectiva dispersão para cada formulação.....	72
Figura 35 –	Projeção da superfície de resposta para a deformação na ruptura – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	73
Figura 36 –	Valores de módulo em tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	75

Figura 37 –	Projeção da superfície de resposta para o módulo em tração – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	77
Figura 38 –	Valores de tensão em flexão a 5% de deformação e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	80
Figura 39 –	Projeção da superfície de resposta para a tensão em flexão em 5% de deformação, % de fibra=X1 e % de compatibilizante=X2	82
Figura 40 –	Valores de módulo em flexão e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	84
Figura 41 –	Projeção da superfície de resposta para o módulo em flexão – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	86
Figura 42 –	Valores de energia absorvida no impacto e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	88
Figura 43 –	Projeção da superfície de resposta para a energia absorvida no impacto – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	90
Figura 44 –	Valores de fadiga em tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).....	93
Figura 45 –	Projeção da superfície de resposta para fadiga em tração – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	95
Figura 46 –	Valores de temperatura de deflexão térmica (HDT) para cada formulação e para o PP puro (controle).....	98
Figura 47 –	Projeção da superfície de resposta para temperatura de deflexão térmica HDT – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2...	99
Figura 48 –	Valores de cristalinidade para a porção PP em cada formulação e para o PP puro (controle).....	102
Figura 49 –	Valores de cristalinidade para a porção PET em cada formulação e para o PP puro (controle).....	103
Figura 50 –	Projeção da superfície de resposta para a cristalinidade do PP – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2.....	105
Figura 51 –	Fotomicrografias de MEV, morfologia das fibras de PETr.....	107
Figura 52 –	Fotomicrografias de MEV, morfologia das fibras de PETr solubilizadas.....	108

Figura 53 – Tamanhos finais das fibras após todas as etapas de processamento.....	109
Figura 54 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 14% de fibras de PETr e 2,5% de compatibilizante PP-g-MA. Setas vermelhas ilustram o fenômeno de arrancamento.....	110
Figura 55 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.....	111
Figura 56 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA. Setas vermelhas ilustram o deslocamento da fibra.....	112
Figura 57 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.....	113
Figura 58 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.....	114
Figura 59 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 18% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 18% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA. Seta vermelha mostra fibra com boa compatibilização, seta amarela mostra fibra com adesão mais pobre.....	115
Figura 60 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em fadiga, compósito com 14% de fibras de PETr e 2,5% de compatibilizante PP-g-MA. Seta vermelha mostra arrancamento da fibra e seta amarela mostra ruptura da fibra.....	116

Figura 61 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em fadiga, compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA. Fibra de PETr desfiada..... 117

LISTA DE ABREVIATURAS E LETRAS

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
AFIPOL	Associação Brasileira de Produtos de Fibras Polioleofínicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Cu	Cobre
DMT	Tereftalato de dimetila
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EG	Etileno Glicol
HDT	Temperatura de deflexão térmica
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MAPA	Mapeamento de Projetos Ambientais
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PAN	Poliacrilonitrila
PP	Poli(1-metiletileno) (IUPAC) / polietileno (não IUPAC)
PP-g-MA	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
PET	poli(etileno de tereftalato)
PETr	poli(etileno de tereftalato) reciclado
UV	Raios ultravioleta

LETRAS GREGAS

α	Nível de significância do teste, probabilidade de ocorrer erro do tipo I
α	Possível forma morfológica do polipropileno isotático
β	Possível forma morfológica do polipropileno isotático
γ	Possível forma morfológica do polipropileno isotático
θ	Ângulo da difração
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
π	Ligação fraca da dupla ligação entre carbonos
ρ	Densidade

σ	Ligação forte da dupla ligação entre carbonos
σ_f	Tensão de ruptura em flexão
σ_f	Tensão máxima em tração
τ_c	Interação entre fibra e matriz

LETRAS LATINAS

a	Razão de aspecto
b	Espessura da barra (corpo de prova em flexão)
d	Altura da barra (corpo de prova em flexão)
d	Diâmetro da fibra
d	Espaço interplanar do cristal
df _{regressão}	Grau de liberdade da regressão
df _{residual}	Grau de liberdade residual
E	Módulo de Young
I	Momento de inércia
L	Distância centro a centro entre dois apoios (flexão)
l_c	Comprimento crítico
M	Momento de flexão
n	Ordem de difração
P	Carga imposta no centro da barra (flexão)
p	Valor p – estatística
R	Centro reativo
R	Velocidade do ensaio (flexão)
R ²	Ajuste estatístico
Razão F	Estimativa da variância
SS _{regressão}	Soma dos quadrados da regressão
SS _{residual}	Soma dos quadrados residual
V	Volume
X1	Porcentagem de fibra
X2	Porcentagem de compatibilizante
Z	Taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento (flexão)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Polipropileno	21
2.1.1	Processo de polimerização.....	22
2.1.2	Mecanismo de polimerização.....	23
2.1.3	Taticidade do polipropileno.....	24
2.2	PET	25
2.2.1	Processo de polimerização do PET.....	26
2.2.2	Propriedades das fibras PET.....	27
2.2.3	Processos de reciclagem do PET.....	28
2.2.3.1	Reciclagem química.....	28
2.2.3.2	Reciclagem mecânica.....	28
2.3	Aspectos gerais de compósitos de matriz polimérica	30
2.3.1	Matrizes Termoplásticas.....	31
2.3.2	Reforços em compósitos.....	32
2.3.3	Fratura em compósitos.....	34
2.3.4	Influência do comprimento da fibra em compósitos.....	35
2.3.5	Influência da orientação das fibras.....	37
2.3.6	Comportamento tensão-deformação em tração de compósitos.....	38
2.3.7	Resistência ao Impacto.....	39
2.3.8	Resistência à Fadiga.....	40
2.4	Compatibilização	40
2.5	Compósitos de polipropileno com fibra de PET	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Materiais	45
3.2	Métodos	45
3.2.1	Preparo dos compósitos de polipropileno e PET reciclado (PETr).....	45
3.2.2	Obtenção dos corpos de prova.....	51

3.3	Caracterização.....	53
3.3.1	Ensaio de tração.....	53
3.3.2	Ensaio de flexão.....	54
3.3.3	Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V.....	56
3.3.4	Ensaio de fadiga com esforço em tração.....	57
3.3.5	Ensaio de HDT (<i>Heat Deflection Temperature</i>).....	59
3.3.6	Solubilização do material compósito.....	60
3.3.7	Microscopia óptica.....	61
3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	62
3.3.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1	Resultados e análises dos dados.....	64
4.1.1	Ensaio de tração.....	66
4.1.1.1	Resistência à tração.....	67
4.1.1.2	Deformação na ruptura.....	71
4.1.1.3	Módulo em tração.....	75
4.1.2	Ensaio de flexão.....	79
4.1.2.1	Tensão em flexão a 5% de deformação.....	80
4.1.2.2	Módulo em flexão.....	84
4.1.3	Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V.....	87
4.1.4	Ensaio de fadiga com esforço em tração.....	92
4.1.5	Ensaio de deflexão por temperatura – HDT.....	97
4.1.6	Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	101
4.2	Análise morfológica.....	106
5	CONCLUSÃO.....	118
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	120
	PUBLICAÇÕES.....	121
	REFERÊNCIAS.....	122

1. INTRODUÇÃO

A cada dia mais se observa a substituição de materiais metálicos por compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, resíduos ou materiais reciclados. Essa mudança ocorre principalmente em estruturas onde a razão entre resistência e densidade se torna importante. Esses compósitos apresentam baixa densidade, elevada resistência específica e módulo específico, e sua importância, além das claras razões ambientais, inclui benefícios econômicos, facilidade de processamento, modificação de propriedades desejadas, etc. Estudos como os desenvolvidos por Bonse et al. (2010) e Bettini et al (2010) são apenas alguns exemplos nessa linha de pesquisa, explorando os benefícios de matrizes poliméricas reforçadas com fibras.

Todavia há dificuldades no promissor horizonte; sem uma boa adesão entre matriz polimérica e fibra, de modo a ocorrer uma efetiva transferência de esforços, as fibras não cumprem a sua função e não modificam as propriedades desejadas da matriz. Para sanar esse problema alguns métodos foram desenvolvidos e aplicados ao longo dos anos, visando tornar essa adesão cada vez melhor. Citam-se aqui os tratamentos superficiais das fibras ou a adição de agentes de acoplagem e de agentes compatibilizantes, normalmente copolímeros enxertados ou em blocos, nos quais uma região tem afinidade com a matriz e outra com a fibra.

Outro fator importante é o tipo de processamento utilizado, que será o responsável pela incorporação das fibras na matriz. Segundo Arzondo (2005), esse processo consiste de dois estágios, sendo o primeiro a mistura da fibra com o polímero e o segundo a moldagem das peças.

Com o exposto acima e com o conhecimento de que atualmente a sociedade mobiliza-se para a criação de produtos e processos cada vez mais sustentáveis, esse trabalho é apresentado com duplo benefício, um método alternativo de uso para o PET, um dos termoplásticos mais utilizados e que apresenta problemas de descarte, e o reforço do polipropileno, outro termoplástico convencional de extensa aplicação.

Para a preparação de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de PET reciclado (PETr), será feito uso de agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), utilizando uma extrusora dupla rosca e partindo de um concentrado (máster) preparado em câmara de mistura acoplada a um reômetro Haake. A

eficiência do compatibilizante e do reforço será analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura e das propriedades mecânicas e térmicas.

Dessa forma visa-se avaliar a influência dos teores de fibra e de agente compatibilizante nas propriedades dos compósitos de polipropileno com fibra de PETr. Será feito uso de um planejamento experimental 2² com ponto central, onde os teores inferior e superior da fibra foram, em massa, de 10 e 18% com ponto central de 14%, e de compatibilizante de 1 e 4% com ponto central de 2,5%. Os níveis inferior e superior para a fibra foram selecionados pois não existe na literatura estudos com adições tão significativas de fibras PETr em uma matriz de polipropileno, além disso, como a intenção é promover um uso para as fibras de PETr, quanto maiores as quantidades de material adicionadas com eficiência na matriz, mais esse objetivo estará sendo cumprido. Para o compatibilizante, sua escolha foi baseada em trabalhos com fibras naturais, onde 4% de compatibilizante mostrou-se eficiente para compatibilizar até 40% de fibras (CARANTI, 2011). Uma composição com 5% de fibras PETr e 4% de agente compatibilizante também foi preparada e testada para comparar-se os efeitos com os trabalhos da literatura. Polipropileno puro também foi preparado, passando-se pelas mesmas etapas que os compósitos, para efeito de comparação.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polipropileno

Em 1952, Karl Ziegler, um pesquisador alemão, descobriu os chamados catalisadores metalorgânicos. Essa descoberta foi o que permitiu, no ano de 1954, que um grupo de pesquisadores, liderados pelo professor Giulio Natta, do Instituto de Química Industrial do Politécnico de Milão, sintetizassem os polímeros isotáticos do buteno-1, do estireno e do propileno. Tal descoberta conferiu a Ziegler e Natta o prêmio Nobel de química de 1963 e permitiu a síntese do polipropileno isotático, cuja exploração comercial teve início em 1957. Contudo, o polipropileno só teve seu consumo aumentado a partir na década de 70, quando as patentes dos catalisadores caíram permitindo a redução de preço (BRYDSON, 1999).

Na tabela 1 apresentam-se os valores de produção do polipropileno no Brasil e no mundo.

Tabela 1 – Produção anual de polipropileno, em toneladas

	Produção anual (ton)
Brasil (em 2008)	1.262.253
Mundo (em 2002)	35.000.000

Fonte: AFIPOL – Associação Brasileira de Produtores de Fibras Polioleofínicas, 2010; Handbook Polipropileno, 2003

Mesmo com números consideráveis, atingindo nos Estados Unidos, em 2001, 7,26 milhões de toneladas (BARBE, 1988 apud ODIAN, 2004; JURAN, 1989), as projeções indicam que o consumo de polipropileno aumentará ainda mais exigindo um constante aumento na capacidade de produção das indústrias (BALOW, 2003).

Mais da metade do polipropileno produzido no mundo é destinado à produção de peças para automóveis, utensílios domésticos e carpetes. Entretanto ele também encontra seus usos na indústria de embalagens, fios, filmes industriais e na indústria da construção civil (MONTENEGRO, et al., 1996).

2.1.1 Processo de polimerização

O polipropileno é preparado pela polimerização do propileno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e com temperatura e pressão controladas (CALAFUT et al., 1998). O polipropileno pertence à família dos alcenos. Alcenos são formados por uma ligação dupla carbono-carbono, essa ligação se caracteriza por uma ligação σ forte e uma ligação π mais fraca. Por ser mais fraca, a ligação π constitui uma fonte de elétrons já que contribui menos que os elétrons da ligação σ para manter os núcleos de carbono unidos (MORRISON, et al., 1994).

A polimerização do polipropileno ocorre por meio de uma reação em cadeia, consequentemente polímeros como o propileno são denominados polímeros de crescimento de cadeia ou de adição. Alcenos são pontos de partida convenientes para preparação de polímeros de crescimento em cadeia devido a ligação dupla, essas ocorrem por meio de mecanismos radiculares (SOLOMONS, et al., 2009).

Na figura 1 apresenta-se a estrutura da molécula do propileno (ou propeno), usado para a síntese do polipropileno.

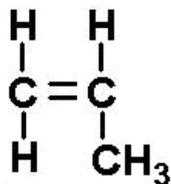


Figura 1 – Estrutura molecular do propeno

Fonte: Autor

Na figura 2 tem-se a estrutura do polipropileno, cuja nomenclatura IUPAC é poli(1-metiletileno) (ODIAN,2004)

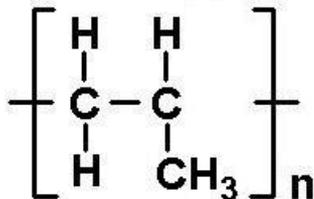


Figura 2 – Estrutura molecular do polipropileno

Fonte: Autor

2.1.2 Mecanismo de polimerização

Na reação de polimerização, várias moléculas de propileno, também chamado de monômero, se unem para formar várias macro molécula de polipropileno (CALAFUT et al., 1998). A polimerização do propileno possui três etapas: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação tem-se um iniciador, normalmente um peróxido, que se dissocia de modo a criar um centro reativo R. Esse centro por sua vez ataca a primeira unidade monomérica de propileno M, transferindo esse centro reativo para ela. A figura 3 ilustra esse efeito:

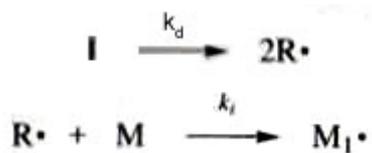


Figura 3 – Processo de iniciação

Fonte: Autor adaptado de Odian, 2004, p.205.

Na propagação tem-se a repetida adição de monômeros de propileno, sempre com a transferência do centro reativo, o mecanismo é ilustrado na figura 4:

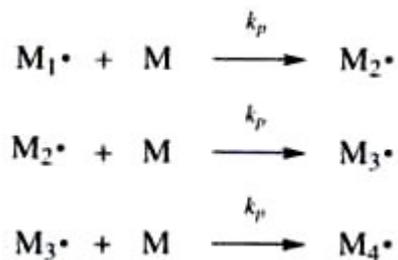


Figura 4 – Processo de propagação

Fonte: Autor adaptado de Odian, 2004, p.205.

Por fim tem-se a terminação, onde há o fim do crescimento da cadeia, normalmente adiciona-se um agente de terminação que irá receber o centro reativo impedindo que a reação continue, como mostrado na figura 5:

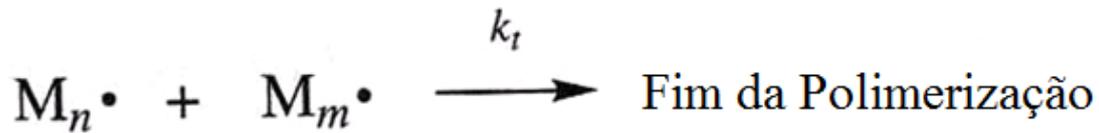


Figura 5 – Processo de terminação

Fonte: Autor adaptado de Odian, 2004, p.206.

Esse tipo de polimerização é independente do tempo, ou seja, as macromoléculas atingem a massa molar final rapidamente após o início da reação, de modo a coexistirem monômeros e macromoléculas desde o primeiro momento.

2.1.3 Taticidade do polipropileno

A polimerização acontece com a presença de catalisadores. Dependendo do tipo de catalisador inserido produz-se ordenação no carbono quiral, esse é o tipo de polimerização que produz os polímeros isotáticos e sindiotáticos (CARANTI, 2011).

O polipropileno isotático, produzido principalmente através dos catalisadores estéreo-seletivos, como o Ziegler-Natta, possui alta cristalinidade, elevado ponto de fusão, em média 165°C, relativa baixa densidade, em torno de 0,90 a 0,91 g/cm³ (CALAFUT et al., 1998), além de propriedades físicas, térmicas e mecânicas relativamente boas. Essas propriedades permitem seu uso tanto como plásticos quanto como fibras (JURAN, 1989). Seu uso é extremamente abrangente, indo desde peças para aparelhos de pequeno e grande porte, peças para automóveis, materiais de escritório, utensílios hospitalares, etc (ODIAN, 2004).

O polipropileno sindiotático é pouco frequente, pois os catalisadores estéreo-seletivos têm preferência pela formação do polipropileno isotático e não uso de catalisadores levam a formação do polipropileno atático. Estudos recentes realizados em PP sindiotático indicam uma flexibilidade maior das cadeias quando comparado ao PP isotático, permitindo uma maior mobilidade no estado fundido. Essa flexibilidade leva a um maior emaranhamento no estado fundido, conferindo maior resistência à radiação UV e gama, aumento de elasticidade e resistência ao rasgamento no caso de filmes (CALAFUT et al., 1998). Sabe-se também que sua temperatura de fusão é cerca de 20°C inferior a do polipropileno isotático (ODIAN, 2004).

Há também o polipropileno atático, devido a sua aleatoriedade com relação ao grupo lateral, ele não consegue cristalizar em uma forma ordenada, dando vez a um material amorfo, cuja aparência varia entre o oleoso e a cera derretida. Seus usos se concentram em adesivos, selantes e lubrificantes. Seu volume de fabricação é mínimo quando comparado ao do polipropileno isotático (ODIAN, 2004; CALAFUT et al., 1998).

2.2 PET

O poli(tereftalato de etileno) ou PET é um polímero termoplástico da família dos poliésteres. As primeiras amostras desenvolvidas em laboratório datam de 1941, quando dois químicos britânicos, Whinfield e Dixon, obtiveram a reação do ácido tereftálico e do etileno glicol. Nessa época a produção de PET se resumia às fibras e somente com o término da segunda guerra mundial, Europa e EUA iniciaram os estudos sobre as resinas poliéster, gerando marcas como a Dracon da DuPont e a Terylene da ICI. Em 1962 a Goodyear produziu o primeiro pneu com tecido poliéster. O uso de embalagens começou apenas no início da década de 70 (EHRIG, 1992).

Como polímero cristalizável, as propriedades do PET dependem muito de suas condições de processamento. Suas propriedades físicas e químicas são uma combinação de diferentes variáveis como composição, cristalinidade, orientação, etc. Sua estrutura molecular apresenta grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos como mostra a figura 6:

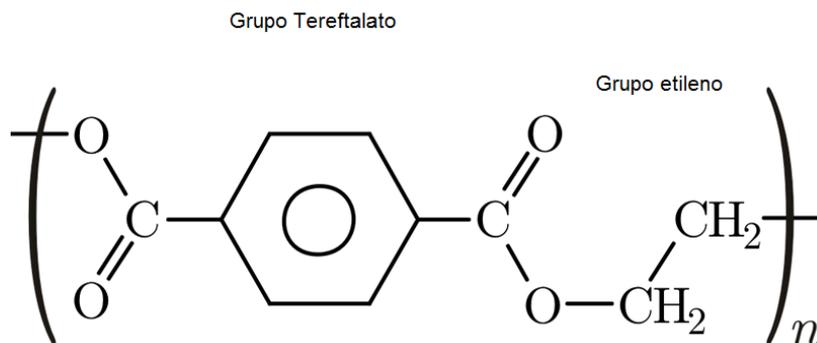


Figura 6 – Estrutura do PET

Fonte: Autor

2.2.1 Processo de polimerização do PET

O PET é produzido pela chamada polimerização por condensação ou por etapas, nela tem-se normalmente o tereftalato de dimetila (DMT) reagindo com etileno glicol (EG). Obtem-se assim uma transesterificação, reação na qual um éster é convertido em outro. A figura 7 mostra as etapas de transesterificação para o PET.

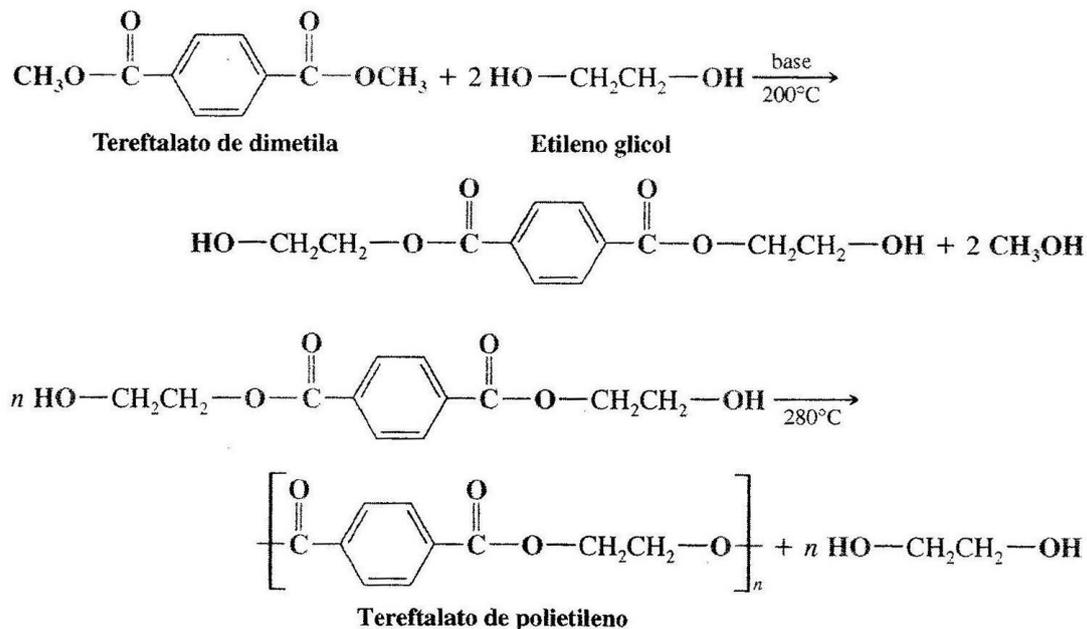


Figura 7 – Polimerização do PET

Fonte: Solomons, 2009, p. 143

O processo de transesterificação é dado em duas etapas. Na primeira o DMT com excesso de EG são aquecidos a 200°C na presença de um catalisador básico, a mistura é então destilada para remoção de metanol e formação de um novo éster, formado a partir de 2 mol de EG e 1 mol de DMT. Esse novo éster é então aquecido a temperaturas próximas de 280°C. Com isso o EG é evaporado e ocorre a polimerização, que é a segunda transesterificação, obtem-se aqui como resíduo o metanol e não mais a água (SOLOMONS, 2009).

Pelo método de transesterificação tem-se um PET que funde a aproximadamente 270°C. Quando no estado fundido, o PET pode ser utilizado para fazer filmes e fios.

2.2.2 Propriedades das fibras PET

Algumas propriedades das fibras de PET são apresentadas na tabela 2, junto com outras fibras comerciais para fins de comparação.

Tabela 2 – Propriedades de algumas fibras comerciais

Tipo de fibra	Teórico		Comercial	
	Módulo (N/Tex)	Resistência (N/Tex)	Módulo (N/Tex)	Resistência (N/Tex)
PE	250 – 300	27 – 33	10	0,8
PP	35 – 50	20	12	0,8
PAN	150	19	27	1,0
Náilon 6	200	28	17	0,8
PET	80 – 100	23	5	0,9
PET utilizado	-	-	4	0,3
Alto Desempenho				
Vidro	-	-	23	0,3
Carbono	-	-	134 – 210	1,2 – 1,9

Fonte: Neto e Levy, 2006

Observa-se que os valores de módulos e de resistência são muito superiores na teoria do que comercialmente, isso ocorre devido às muitas imperfeições e contaminantes que acabam incorporando-se aos materiais durante os processos de produção, bem como a não orientação ideal que esses materiais possuem. Deste modo, obter valores comerciais próximos dos teóricos só seria possível após a remoção de todos os micro-defeitos existentes na estrutura, bem como seu perfeito alinhamento, o que é, até o momento atual, impossível (WARNER, 1995).

2.2.3 Processos de reciclagem do PET

Atualmente o assunto reciclagem vem tomando um espaço cada vez maior nos meios de comunicação, e dentro desse tema a reciclagem de embalagens plásticas a base de PET ganha destaque já que o material, se deixado na natureza, leva cerca de 400 anos para se degradar naturalmente. Devido a esse enfoque atual será mostrado a seguir alguns processos de reciclagem.

O PET pode ser reciclado várias vezes com pequenas alterações nas propriedades originais. Devido a essa característica ocupa posição destacada no mercado de resinas recicláveis, evitando a agressão ao meio ambiente e gerando empregos. A reciclagem do PET divide-se em dois grandes grupos: a reciclagem química e a reciclagem mecânica (MANCINI et al. 1998; SANTOS, 2004).

2.2.3.1 Reciclagem química

O processo mais comum para a reciclagem química do PET faz uso de hidróxido de sódio como catalisador em uma solução aquosa, e etileno glicol, com temperatura entre 90°C e 150°C, à pressão atmosférica, que fará a decomposição do polímero em um sal dissódico que é então transformado em politereftalato. Existem outras formas de reciclagem, dentre as quais se destaca o PET Bottle Chemical Recycling Process, nesse método, o consumo de energia é de aproximadamente 28,3 MJ/kg contra 62,7 MJ/kg dos processos tradicionais. Os processos recebem o nome de despolimerização (AIES, 2004).

2.2.3.2 Reciclagem mecânica

O uso de embalagens PET para refrigerantes existe no Brasil desde 1998. Segundo dados do Mapeamento de Projetos Ambientais (MAPA), o país já ocupa o terceiro lugar como consumidor mundial nesse segmento, ficando atrás apenas de EUA e México (WIEBECK, PIVA, 2004).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), quase toda a reciclagem utilizada no Brasil se dá de forma mecânica, principalmente por meio da extrusão e da injeção. A ABIPET cita como alguns produtos obtidos por reciclagem mecânica: cordas, vassouras, filmes, chapas, fitas, bem como aplicações em veículos e celulares. O PET é

considerado o segundo material mais reciclado no país, ficando atrás somente do alumínio. Em termos percentuais o Brasil atingiu, em 2006, o segundo lugar no ranking de reciclagem de PET, com cerca de 194 mil toneladas recicladas que representa 51,3% do total produzido. O país fica atrás apenas do Japão, que reciclou 62% do total (ZAPAROLLI, 2008). Essa marca cresce constantemente como se pode ver na figura 8.

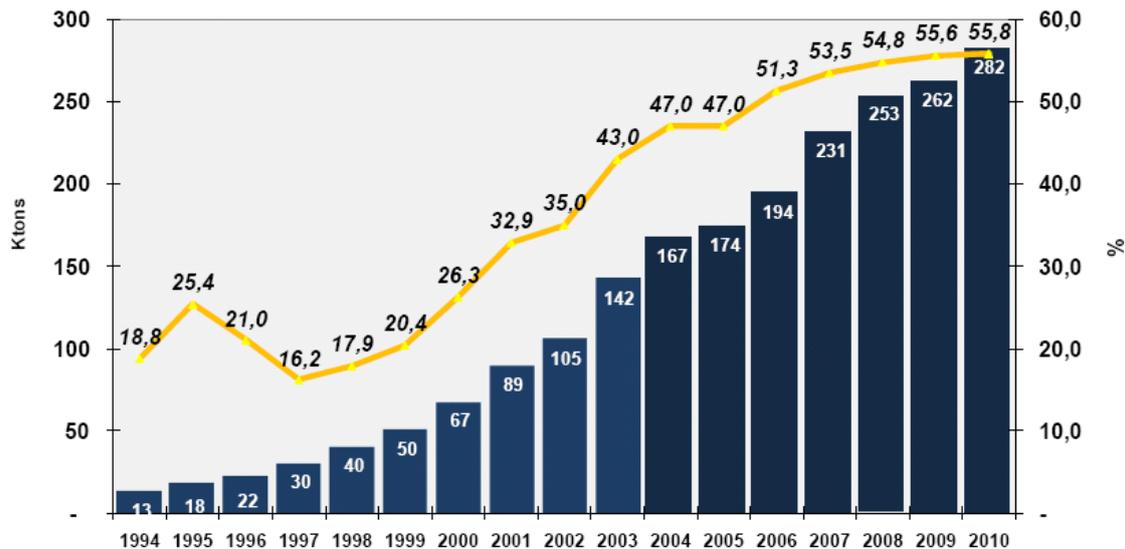


Figura 8 – Evolução das taxas de recuperação de PET no Brasil, em toneladas e percentualmente.

Fonte: ABIPET

Normalmente a reciclagem mecânica do PET começa com a coleta das garrafas, que são separadas por cor e prensadas, de modo a originar fardos que viabilizam o transporte em longas distâncias. Esse material é enviado para empresas recicladoras que revisam a sucata e removem manualmente, por peneira vibratória ou outros dispositivos, contaminações grosseiras. O material é, então, moído com água em moinho de facas, originando o PET moído, denominados flocos, que são transportados para lavadoras na presença de água e produtos químicos para limpeza (soluções diluídas de soda e/ou detergente). Os flocos limpos seguem para um tanque de decantação onde o PET é removido pelo fundo com a ajuda de pás. Ainda há um outro processo de centrifugação para secagem antes que o PET limpo esteja pronto para ser comercializado (SANTOS, 2004).

2.3 Aspectos gerais de compósitos de matriz polimérica

Segundo a norma ASTM D3878-95, compósitos são substâncias que consistem de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes daquelas encontradas nos materiais separados (SILVA, 2003). Não precisam ser necessariamente diferentes (como nos casos de compósitos carbono-carbono) e seus componentes não se dissolvem ou combinam ao entrar em contato um com o outro, mas sim atuam em conjunto e podem ser caracterizados por meios físicos (FREIRE et al., 1994).

Em compósitos de matriz polimérica, a principal função da fibra usada como reforço é aumentar a rigidez e a resistência da matriz, de modo que a mistura dos dois resulte num produto que satisfaça às exigências do projeto nesses termos (ASHBEE, 1993; SCHWARTZ, 1997). Devido à baixa massa específica dos compósitos poliméricos (0,9 a 1,5 g/cm³) e suas excelentes propriedades mecânicas, eles têm conquistado cada vez mais espaço em aplicações como material de engenharia (SCHWARTZ, 1987; HOU et al., 1997; REZENDE et al., 2011).

Compósitos de matriz polimérica devem atender aos seguintes requisitos (SPERLING, 2006):

- A matriz deve transferir a solicitação mecânica para a fibra;
- A matriz deve ampliar a transmissão de concentração de tensão das fibras quebradas para as intactas;
- A matriz deve controlar a falha nas ligações interfaciais entre as fibras, atenuando as fissuras e absorvendo a energia adicional;
- As fibras devem suportar as principais solicitações mecânicas;
- As fibras devem aumentar a resistência, a rigidez e a tenacidade do material além de, paralelamente, diminuir sua corrosão, fluência e fadiga.

A figura 9 representa, em escala logarítmica, um gráfico do módulo de Young em função da densidade. Observa-se que os compósitos apresentam propriedades de módulo superiores aos polímeros convencionais. Gráficos como esses são importantíssimos para a seleção de materiais devido à condensação de informações importantes e a correlação de propriedades dos mesmos.

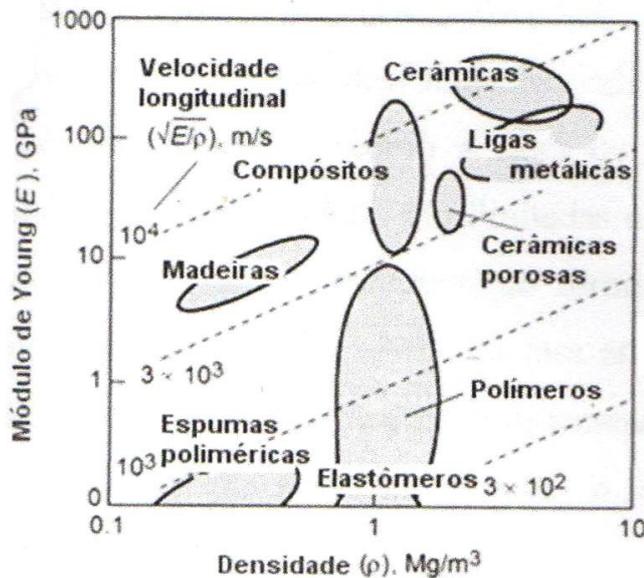


Figura 9 – Módulo de Young e densidade de diversos materiais

Fonte: ASM Handbook, vol 20 – 2001, p.610

São muitos os fatores que interferem nas propriedades mecânicas dos compósitos, dentre eles tem-se a força de ligação interfacial entre a fibra e a matriz, características da fibra como rigidez, módulo, comprimento, orientação e razão de aspecto, técnica de processamento dos materiais e modificações químicas que podem ocorrer, por exemplo, por meio de agentes compatibilizantes. O fator preponderante é a energia de ligação entre fibra e matriz, quanto mais forte for essa ligação mais eficiente será a transferência de esforços da matriz para a fibra (KALIA et al., 2009).

Compósitos reforçados por fibras são muito atrativos economicamente devido à fabricação simples, economia e propriedades superiores. Os efeitos da fibra levam a propriedades de resistência e módulo superiores (ROSE et al., 2008).

2.3.1 Matrizes termoplásticas

Polímeros termoplásticos têm continuamente se mantidos como uma aplicação em estruturas, devido a maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos quando comparados aos termorrígidos. Devido a essas propriedades, o interesse em obter matrizes termoplásticas com propriedades cada vez maiores têm estado no foco de diversos pesquisadores. Compósitos termoplásticos podem atingir tenacidade à fratura

interlaminar de até 5.000 J/m² enquanto termorrígidos tenacificados atingem no máximo 300 J/m².

Compositos de matriz termoplástica, obtidos com matriz de poliamidas ou polipropileno, têm sido usados há algum tempo com reforço particulado na indústria automobilística, embora atualmente existam alternativas. O processamento deste tipo de compósito é convencional, utilizando-se extrusão ou injeção e tendo como ponto de partida uma composição de reforço/matriz.

É inevitável a comparação de vantagens e desvantagens entre compósitos obtidos com matrizes termoplásticas e termorrígidas, tanto em relação ao processamento quanto às propriedades. Todavia alternativas mais recentes indicam que matrizes termoplásticas podem efetivamente formar matrizes híbridas com matrizes termorrígidas, apresentando dessa forma melhoras significativas nas propriedades do compósito (NETO, PARDINI, 2006).

2.3.2 Reforços em compósitos

Reforços para compósito podem se apresentar na forma de fibras contínuas, fibras picadas ou partículas. As fibras são o elemento de reforço dos compósitos estruturais que suportam carregamento mecânico.

As fibras constituem um meio efetivo de reforço, pois apresentam menor número de defeitos quando comparados a outros formatos. Acredita-se que Griffith foi o primeiro a demonstrar esse fato (GORDON, 1976). À medida que os materiais vão se tornando mais finos eles tendem a apresentar um menor número de defeitos que induzem a falhas, e dessa forma, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material.

Todavia, as fibras não apresentam utilidade estrutural se não estiverem unidas por uma matriz. A configuração geométrica das fibras, ou seja, seu pequeno diâmetro e grande comprimento, permite um alto valor na relação área superficial/volume. Essa maior área superficial fará com que, em um compósito, a área interfacial fibra/matriz aumente em função da relação comprimento/diâmetro. A figura 10 mostra, além desse fenômeno, que a área interfacial fibra/matriz disponível aumenta proporcionalmente com o aumento da relação comprimento/diâmetro, passando por um mínimo quando temos uma partícula em formato esférico (NETO, PARDINI, 2006).

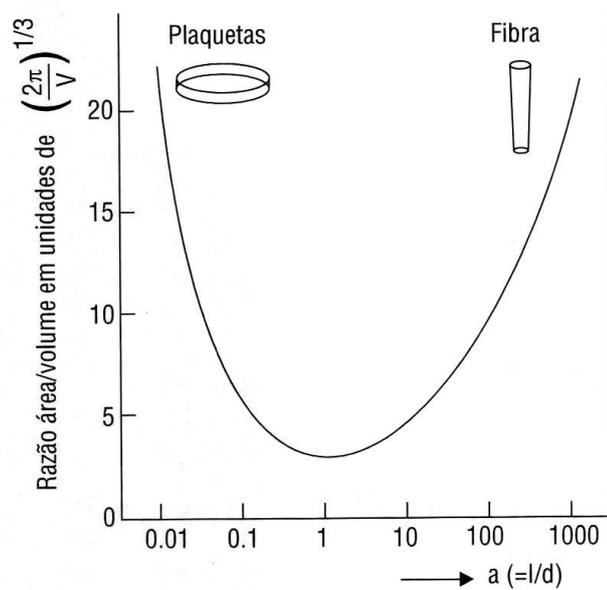


Figura 10 – Razão entre a área superficial/volume de uma partícula de um dado volume em função da razão de aspecto ($a = l/d$).

Fonte: NETO, PARDINI, 2006, p. 60

A tabela 3 mostra com mais detalhes a representação gráfica apresentada na figura 10. Para volumes equivalentes tem-se um aumento na área superficial à medida que um corpo passa do formato de esfera para o de fibra.

Tabela 3 – Características geométricas de partículas (LEE, 1991)

Classe de partícula	Esferoidal	Cúbica/ Prismática	Bloco	Floco	Fibra
Comprimento	1	-1	1,4 – 4	1	1
Largura	1	-1	1	≤ 1	$< 0,1$
Espessura	1	-1	≤ 1	0,25 – 0,01	$< 0,1$
Área Superficial Equivalente*	1	1,24	1,26 – 1,5	1,5 – 9,9**	1,87

* Considerando-se volumes equivalentes

** Dependente da relação comprimento/espessura (4:1 = 1,5 – 100:1 = 9,9)

Fonte: NETO, PARDINI, 2006

Essa maior área superficial em fibras confere uma maior superfície de contato entre a fibra e a matriz. Como a intenção é que os esforços sofridos pela matriz sejam posteriormente

transferidos para a fibra, a maior superfície de contato será um dos elementos que tornará essa transferência mais efetiva, embora efeitos como a compatibilização também sejam importantes.

2.3.3 Fratura em compósitos

Os mecanismos de falha que podem ocorrer em compósitos reforçados com fibras são extremamente complexos, já que compósitos são materiais heterogêneos e muitas vezes anisotrópicos, de modo que seus valores de tensão e deformação são variáveis ao longo do eixo de coordenadas x e y (DOWLING, 1998).

Durante a falha de compósitos vários mecanismos podem ocorrer, são eles: arrancamento das fibras, ponte de fibras (efeito no qual as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras), descolamento fibra/matriz, ruptura das fibras e a deformação e trincamento da matriz. A figura 11 ilustra esses cinco mecanismos de falha:

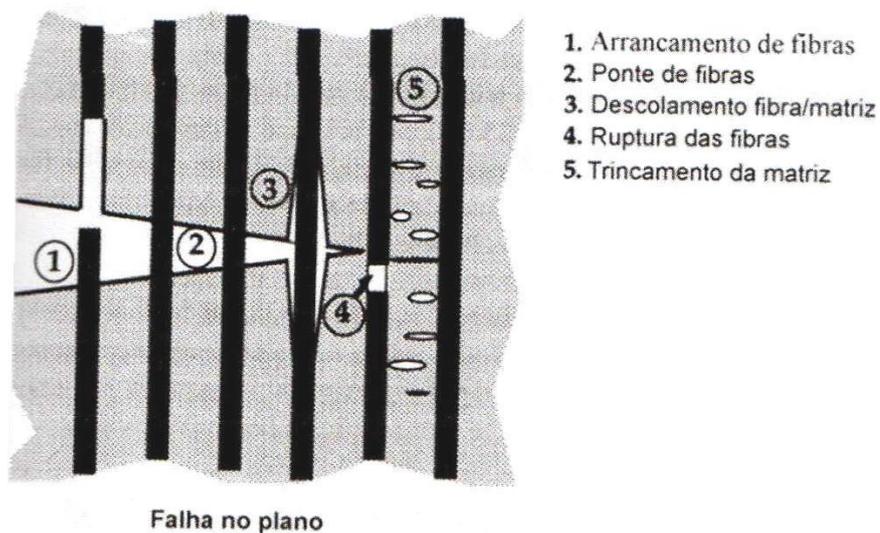


Figura 11 – Possíveis mecanismos de falha em compósitos

Fonte: Silva, 2003, p. 15

Esses mecanismos podem ocorrer simultaneamente ou pode existir a predominância de um único tipo. Os fatores que levam a preponderância de um único tipo de mecanismo são o tipo de compósito, tipo de carregamento, orientação das fibras e adesão entre fibra e matriz.

2.3.4 Influência do comprimento da fibra em compósitos

As características mecânicas de compósitos reforçados com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau de transmissão da carga aplicada para as fibras por meio da interface existente entre elas, de modo que, a magnitude da ligação interfacial fibra/matriz, se torna importante.

Ao aplicarmos uma tensão num compósito, as ligações intermoleculares entre fibra e matriz terminam nas extremidades da fibra, o que gera um padrão de deformação na matriz conforme mostrado na figura 12. Nota-se que nas extremidades da fibra não há transmissão de carga da matriz para a mesma (CALLISTER, 2007).

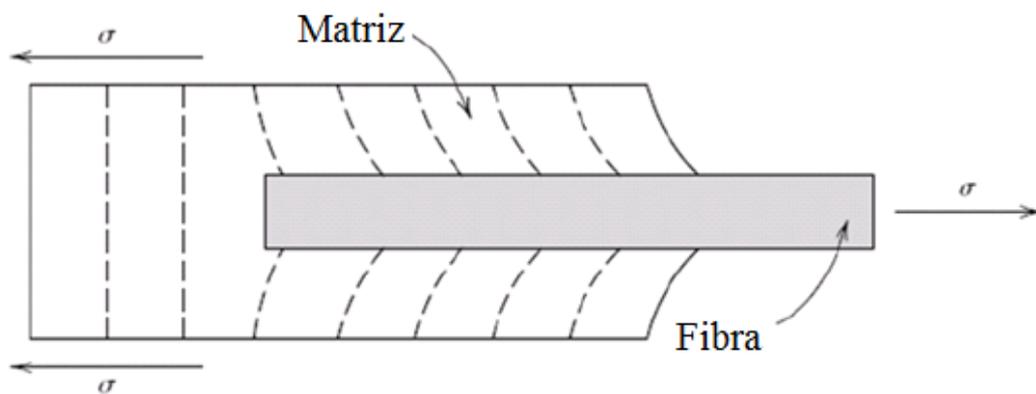


Figura 12 – Padrão de deformação da matriz ao redor da fibra quando o compósito é submetido a uma carga de tensão

Fonte: Callister, 2007, p. 363

Para que haja um efetivo fortalecimento e enrijecimento do material compósito, é necessário um comprimento de fibra crítico. O comprimento crítico l_c é obtido conforme a equação 1 e depende do diâmetro da fibra d , da tensão máxima em tração da fibra σ_f e da força de ligação entre fibra e matriz (ou tensão limite de escoamento cisalhante da matriz) τ_c .

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_c} \quad (1)$$

Quando uma tensão é aplicada em um compósito, podemos ter diferentes perfis de tensão para comprimentos maiores, menores ou iguais ao comprimento crítico. Esses perfis ao longo do comprimento da fibra podem ser vistos na figura 13.

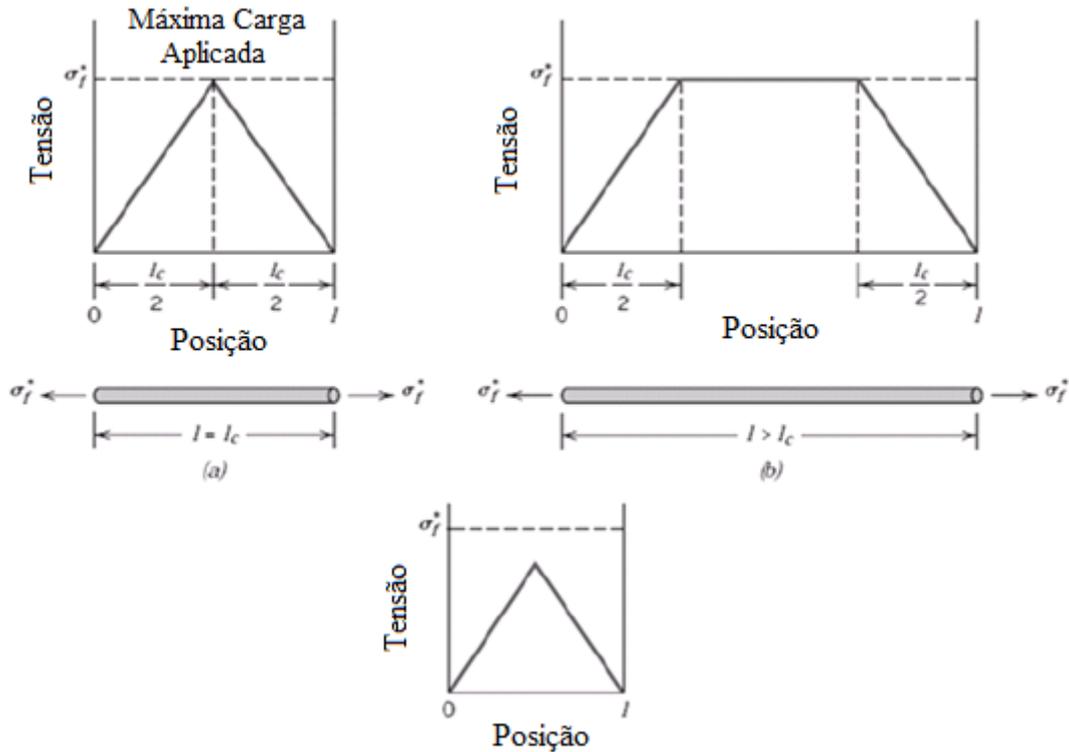


Figura 13 – Perfil da posição da fibra em função da tensão quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico, (b) superior ao comprimento crítico e (c) inferior ao comprimento crítico para um compósito reforçado com fibra submetido a uma tensão igual à tensão máxima da fibra.

Fonte: Callister, 2007, p. 364

A figura (a) representa um comprimento de fibra igual ao comprimento crítico l_c , neste caso o esforço máximo na fibra é atingido somente no centro axial da mesma. A figura (b) representa um comprimento da fibra superior ao comprimento crítico l_c , observe que nesse caso o esforço se torna mais efetivo, pois a tensão é distribuída ao longo do comprimento da fibra, diminuindo os esforços impostos na mesma. A figura (c) representa o comprimento da fibra inferior ao comprimento crítico l_c , nesse caso os esforços não são transferidos para a fibra de modo a ocorrer a deformação na matriz ao redor da fibra, tornando o esforço ineficaz (CALLISTER, 2007).

2.3.5 Influência da orientação das fibras

A orientação das fibras em relação umas as outras, sua concentração e distribuição têm influência significativa nas propriedades de compósitos reforçados com fibras. Em relação a sua orientação, têm-se as seguintes situações que podem ser vistas na figura 14.

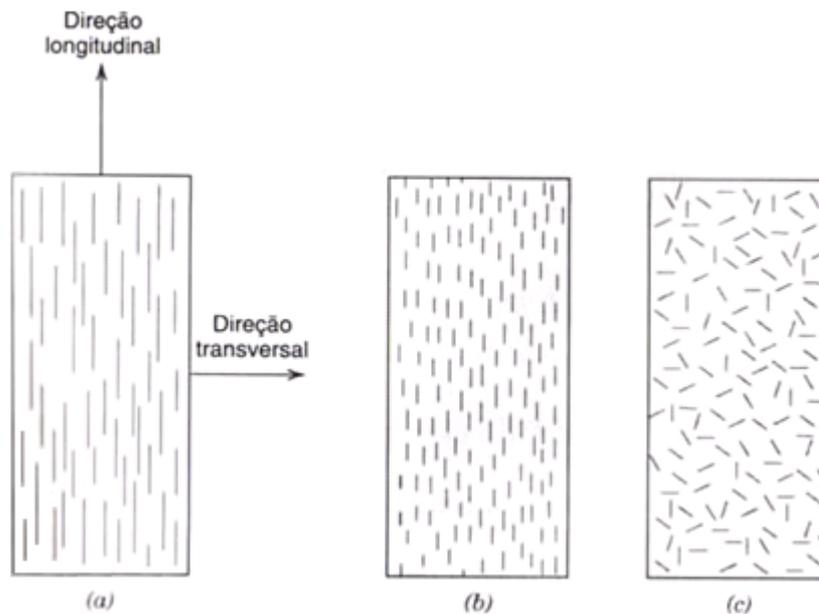


Figura 14 – Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras

Fonte: Callister, 2002, p. 365

Na figura (a) tem-se um alinhamento paralelo ao eixo longitudinal das fibras em uma única direção, promovido por fibras contínuas. Na figura (b) têm-se fibras descontínuas, mas que se encontram alinhadas. Na figura (c) têm-se fibras descontínuas que podem ser aleatórias ou orientadas parcialmente. A melhor combinação geral das propriedades dos compósitos é obtida quando a distribuição das fibras é uniforme (CALLISTER, 2007).

2.3.6 Comportamento tensão-deformação em tração de compósitos

As respostas mecânicas de compósitos em tração dependem do comportamento tensão-deformação da fase fibra e matriz, a fração volumétrica das fases e a direção na qual a carga está sendo aplicada. As propriedades de um compósito com fibras alinhadas são completamente anisotrópicas (CALLISTER, 2007). Para uma fase matriz dúctil e uma fibra frágil, teremos comportamentos distintos como mostra a figura 15, também é mostrado um compósito produzido com esses dois materiais, cuja fibra esteja orientada e o carregamento esteja sendo aplicado na direção do alinhamento:

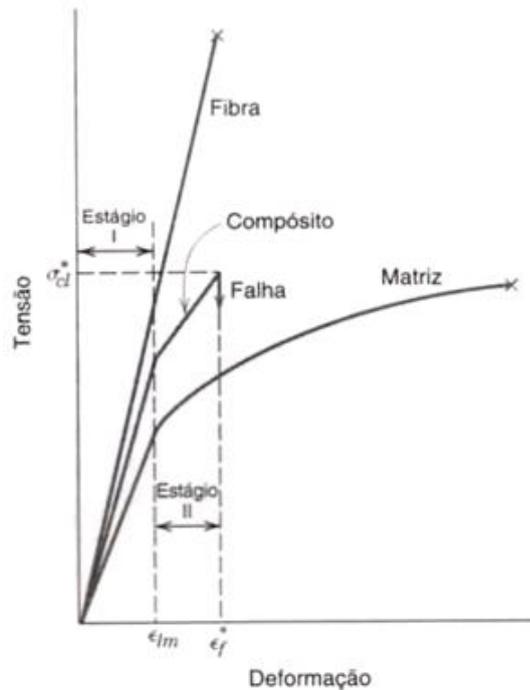


Figura 15 – Curvas esquemáticas tensão-deformação para um compósito reforçado com fibras alinhadas, exposto a uma tensão uniaxial aplicada na direção do alinhamento, as fibras para a matriz e a fibra separadas estão superpostas.

Fonte: Callister, 2002, p. 365

No estágio I, fibra e matriz se deformam elasticamente apresentando um comportamento normalmente linear. No estágio II, a matriz começa a escoar e se deforma plasticamente, enquanto as fibras continuam com a deformação elástica, já que sua resistência é muito maior que a da matriz. Como observado na figura 15, o comportamento do compósito

é muito próximo do linear, apresentando apenas uma ligeira inclinação quando comparada com o estágio I (CALLISTER, 2007).

O início da falha se dá à medida que as fibras passam a fraturar. Entretanto a falha em compósitos não é catastrófica por duas razões:

- a) Nem todas as fibras fraturam ao mesmo tempo já que sempre existirá uma variação considerável na resistência à fratura de materiais compósitos frágeis.
- b) Após a falha da fibra, a matriz ainda se encontra intacta. As fibras fraturadas ainda estarão dentro da matriz intacta, podendo suportar ainda uma carga reduzida enquanto a matriz continua seu processo de deformação plástica (CALLISTER, 2007)

2.3.7 Resistência ao impacto

Em compósitos, a resistência ao impacto depende da rigidez da fibra, da tensão interfacial e da razão de aspecto da fibra (CALLISTER, 2007).

O processo de ruptura está ligado, também, à resistência da matriz (que é a parte menos resistente do compósito) e com a separação entre a matriz e fibras, que conseqüentemente levará a perda da capacidade de transferência de esforços entre as mesmas (KALIA et al., 2009).

De modo geral, fibras tendem a reduzir à deformação na ruptura, bem como criar concentradores de tensão nas suas extremidades. Esses fatores somados tendem a diminuir a resistência ao impacto do material compósito (NIELSEN et al., 1994).

Entretanto têm-se também alguns mecanismos de dissipação de energia promovidos, dentre os mais importantes citamos o arrancamento das fibras da matriz, onde a energia é liberada por fricção, e a retração controlada, que amplia a região de concentração de tensão e tende a conter a propagação de trincas que por ventura estejam no material (NIELSEN et al., 1994).

2.3.8 Resistência à fadiga

Para polímeros reforçados com fibras é particularmente difícil conhecer a natureza da propagação de trincas durante um carregamento em fadiga devido aos inúmeros processos que estarão acontecendo. Primeiramente há o início da trinca, geralmente ocorrendo na interface matriz-fibra, a seguir vários fenômenos ocorrem, como a propagação da trinca, quebra de ligações primárias, deslizamento interfacial das fibras, ruptura das fibras e, enfim, a propagação das trincas na matriz propriamente dita (SAUER et al., 1980).

2.4 Compatibilização

Materiais compósitos podem ter diversas naturezas, no caso de polímeros pode-se lidar com matriz polimérica e fibra não polimérica ou com o caso de ambas, fibra e matriz, serem poliméricas.

A qualidade da aplicação de fibras em matriz polimérica está intimamente ligada com a qualidade da interface fibra-matriz. Devido a incompatibilidades estruturais, muitas vezes, a interface se torna precária exigindo métodos físicos ou químicos para favorecerem a compatibilidade, gerando um grau de adesão matriz-fibra satisfatório e podendo, dessa forma, permitir a transferência de esforços (SPERLING, 2006).

Existem três métodos de compatibilização, que são:

- Compatibilização Mecânica: envolve a contração da matriz sobre a fibra, na qual a rugosidade e molhabilidade são fatores muito importantes.
- Compatibilização Física: decorrente de forças secundárias (van der Waals), ligações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc. A energia de ligação varia entre 8 e 16 kJ/mol.
- Compatibilização Química: envolve ligações químicas, resultando na formação de soluções sólidas ou compostos na interface matriz-fibra. A energia de ligação varia de 40 a 400 kJ/mol.

A compatibilização química é a maneira mais eficiente de se ligar uma matriz a um reforço já que ligações químicas primárias são usadas para amarrar uma a outra, favorecendo o transporte de carga. Há muitas formas de se fazer uma compatibilização química, a mais

usual faz uso de agentes compatibilizantes. O processo de compatibilização via agente compatibilizante atua evitando o processo de perda de adesão fibra-matriz, que ocorre por incompatibilidade química prejudicando a transferência de esforços (CORREA et al., 2003).

Já é sabido que o anidrido maleico é um dos elementos mais comuns para modificação de polímeros, porém os processos de ação desses polímeros modificados bem como sua estrutura só começaram a ser compreendidos a pouco tempo. As modificações químicas dos polímeros visam introduzir um determinado modificador que atuará melhorando as propriedades de adesão e característica reativa com outros polímeros (CHA et. al., 2001).

Há vários métodos de produção de agentes compatibilizantes dentre os quais a enxertia via radical livre do monômero reativo, processo que envolve a reação do polímero com um monômero, é um dos métodos mais importantes (CHA et. al., 2001). As reações de enxertia podem ocorrer em solução, já que polímero e monômero são normalmente solúveis, além de permitir uma maior homogeneidade. Quando essas reações ocorrem em estado fundido, por exemplo via extrusão, tem-se ainda uma vantagem econômica adicional, pois evita-se a necessidade de solventes (MACHADO, 2000).

Correa et al., (2003), Santos et al., (2003), Saujanya et al., (2000) são apenas alguns dos exemplos de trabalho feitos na linha de compósitos em que o uso de agentes compatibilizantes foram usados. Nos três casos o compatibilizante utilizado foi o mesmo, o polipropileno graftizado com anidrido maleico, ou PP-g-MA, cuja provável fórmula estrutural pode ser vista na figura 16.

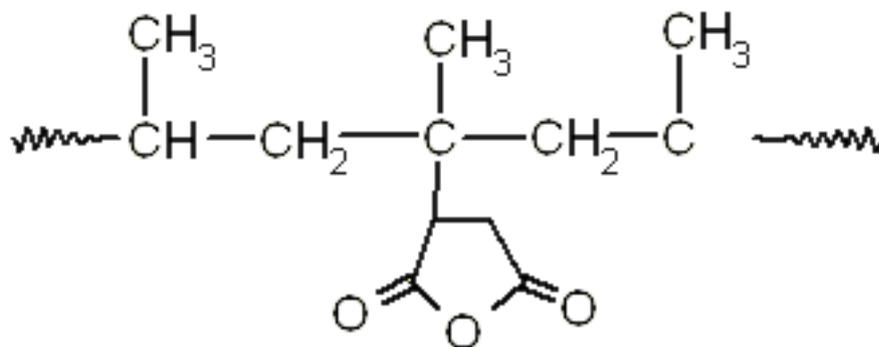


Figura 16 – Estrutura do polipropileno graftizado com anidrido maleico, usado para compatibilização entre o PP e fibras.

Fonte: Autor

Em todos os trabalhos citados anteriormente, foi estudado o efeito do PP-g-MA como compatibilizante para o polipropileno reforçado com pó de madeira (CORREA et al., 2003) ou uma fibra de outro polímero, no caso PET (SANTOS et al., 2003; SAUJANYA et al., 2000). Nos três estudos foi constatado que a adição de PP-g-MA melhora a adesão matriz-fibra promovendo propriedades superiores no compósito quando comparados com a matriz de polipropileno, em separado.

A versatilidade do PP-g-MA não se resume apenas às fibras de PET, esse compatibilizante também pode ser usado para promover a compatibilidade entre uma matriz de PP e fibras naturais. Mi et. al. (1997), Chen et. al. (1998), Okubo et. al. (2004) e Bonse et. al. (2010) são trabalhos que estudaram a adição de PP-g-MA em compósitos cuja matriz era PP e alguma fibra natural. Mesmo se valendo de processamento e composições diferentes, todos chegaram à conclusão que o PP-g-MA auxilia na adesão entre fibra e matriz, aumentando as propriedades mecânicas do compósito quando comparados com os mesmos sem o uso do compatibilizante.

Vale ressaltar, que para o caso das fibras naturais, ocorre a compatibilização química, pois o anidrido maleico presente no PP-g-MA reage com as hidroxilas presentes nessas estruturas. Para o caso do PET, cuja estrutura não apresenta as hidroxilas, há uma melhor adesão provocada pela melhor interação física (PIETRASANTA, 1999). A provável interação entre o compatibilizante e as fibras PET é mostrada na figura 17.

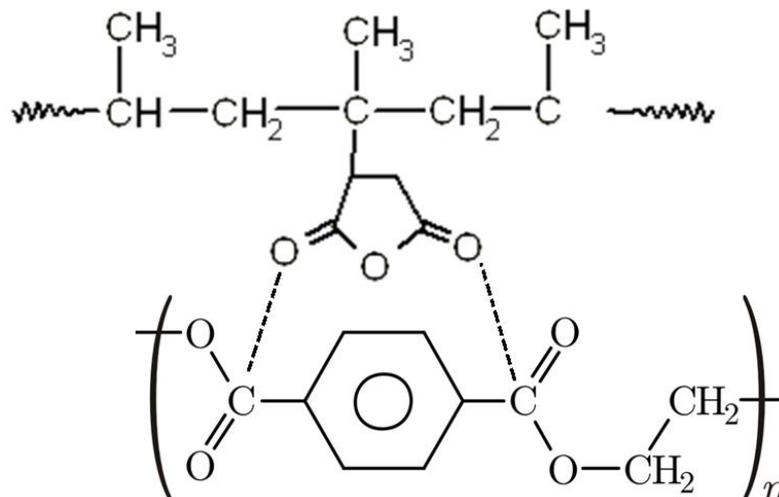


Figura 17 – Provável interação entre o PP-g-MA e as fibras PET.

Fonte: Autor

2.5 Compósitos de polipropileno com fibra de PET

Mesmo diante da crescente demanda mundial atual, ainda encontra-se na literatura poucos trabalhos que abordam a incorporação de PET em matriz de polipropileno, dentre os mais relevantes é possível citar:

Lopez-Manchado e Arroyo (2000), que estudaram o efeito da incorporação de 20% em massa de fibras curtas de PET não modificadas e modificadas com uma diazida em matriz de PP isotático. Em relação ao comportamento térmico e as propriedades mecânicas do PP, foi descoberto que as fibras modificadas e não modificadas funcionam como agente nucleante, o que aumenta a rigidez do PP. A adição de fibras PET também aumentou a resistência à flexão do compósito. Em relação às fibras, as modificadas com diazida apresentaram uma adesão melhor do que aquelas não modificadas.

Lopez-Manchado e Arroyo (2000) também realizaram um segundo estudo (2001), onde investigaram a incorporação de fibras PET em blendas de PP com elastômero, encontrando resultados claros de que as fibras funcionam como agente de reforço, aumentando as propriedades mecânicas, principalmente o módulo de Young, que cresceu à medida que uma maior quantidade de fibras PET foram sendo adicionadas. Mostraram também que a melhora da adesão entre matriz e fibra resulta em um aumento das propriedades de tensão e módulo em tração e flexão do compósito. Em contrapartida houve uma redução na deformação do compósito, algo também esperado.

Há ainda o trabalho de Saujanya e Radhakrishnan (2001), que também observaram o efeito nucleante das fibras de PET em esferulitos de PP. Entretanto foi notado que a presença de agente compatibilizante anidrido maleico, na ordem de 10%, diminuiu essa característica de formação de cristais. A propriedade de resistência ao impacto obteve um aumento expressivo, que chegou a ser 44% superior quando comparada ao PP puro. A resistência à tração e o módulo do compósito também mostraram uma melhora, embora numa ordem menor.

A pesquisa de Santos e Pezzin (2003) foi relativa à adição de fibras de PET reciclado em PP, porém sem o uso de agente compatibilizante. A conclusão atingida foi a de que essa era uma maneira eficiente de reciclagem do PET já que as propriedades ao impacto do PP foram significativamente melhoradas, ainda que a afinidade entre PP e PET fosse pequena. A deformação final apresentou uma queda, algo que já era esperado. Nesse estudo foi sugerida a

adição de agente compatibilizante e uma extrusora dupla rosca com alimentação da fibra após a fusão do polímero, visando obter-se uma melhor homogeneização.

Friedrich et. al. (2004), apesar de terem estudado blendas de PP com PET com e sem a adição de agente compatibilizante, conseguiram que as gotas de PET misturadas ao PP assumissem uma característica de fibra. Esse efeito foi conseguido pois, durante a extrusão, o extrudado foi puxado de modo que as gotas assumiram um formato de fibra e a adição de compatibilizante estabilizou-as, permitindo que elas mantivessem essa forma. A resistência ao impacto das blendas com agente compatibilizante foi maior do que a das blendas sem compatibilizante. Quanto aos métodos de preparação, foi verificado que as blendas moldadas por compressão apresentaram propriedades mecânicas superiores do que as moldadas por injeção, os motivos referentes a essa melhora não foram citados no trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O polipropileno na forma de grânulos (pellets) utilizado foi fornecido pela empresa Braskem sob o código H503, com densidade de $0,905 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez (IF) de $3,5 \text{ g/10min}$ (230°C e $2,16 \text{ kg}$).

As fibras utilizadas foram fibras de PET reciclado com comprimento de 10 mm , título de 7 dtex e densidade de $1,38 \text{ g/cm}^3$, adquiridas da São Marino Comércio de Fibras Têxteis Ltda.

O agente compatibilizante utilizado foi o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), sob o código Polybond 3200 (IF = 110 g/10 min a 190°C e $2,16 \text{ kg}$), com densidade de $0,92 \text{ g/cm}^3$, adquirida da Crompton-Uniroyal Chemical (São Paulo, Brasil).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo dos compósitos de polipropileno com fibras de PET reciclado (PETr)

As fibras PETr foram secas a 150°C por 4 horas para garantir a remoção de umidade. Foi feita uma pré-mistura em misturador Haake na proporção 20% de fibras e 80% de PP, pois essa foi a melhor proporção encontrada para permitir uma boa dispersão das fibras no PP. As concentrações de polipropileno e fibras PETr foram ajustadas numa segunda etapa, esta de extrusão, com a adição de mais polipropileno. O agente compatibilizante, Polybond, também foi ajustado nessa etapa. Foi utilizado planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Uma concentração com 5% de fibras PETr e 4% de compatibilizante foi feita para efeito de comparação, já que na literatura há muitos trabalhos onde a porcentagem de fibra e compatibilizante se encontra nessa faixa. Polipropileno puro feito através das mesmas etapas foi preparado para comparação. As concentrações de cada um dos componentes usados se encontra na tabela 4.

Tabela 4 – Frações mássicas e quantidades de PP, PETr e compatibilizante adicionados

amostra	Fração mássica (%)		Massa (g)		
	PETr	Polybond	PP	PETr	Polybond
1	0	0	1000	0	0
2	5	4	910	50	40
3	10	1	890	100	10
4	10	4	860	100	40
5	14	2,5	835	14	25
6	18	1	810	180	10
7	18	4	780	180	40

Fonte: Autor

Compósitos de PP reforçados com fibras naturais são comumente pré-misturados em um misturador de alta rotação, onde se adiciona o PP puro, as fibras e o agente compatibilizante. Posteriormente essa mistura é extrudada e passa por uma subsequente granulação. Porém sabe-se que essa pré-mistura não funciona para as fibras de PETr já que as mesmas são muito finas e acabam se aglomerando na forma de “bolas de algodão”. Esse fenômeno dificulta a dispersão homogênea das fibras de PETr na matriz, bem como, durante a extrusão, devido ao fato de serem muito mais leves que os grânulos de PP, a força da gravidade não é suficiente para que essas fibras sejam levadas até a rosca, de modo que elas permanecem na parte superior do alimentador. Para contornar todos esses problemas, após a secagem das fibras, foi proposto uma pré-mistura do PP com o PETr em misturador HAAKE PolyLab, formando um máster. O misturador é mostrado na figura 18.



Figura 18 – Misturador HAAKE PolyLab

Fonte: Autor

O misturador possui capacidade de 50 gramas por batelada. As composições contidas na tabela 4 foram primeiramente preparadas com uma composição de 20% de fibra PET (40 gramas de PP + 10 gramas de PETr), por um tempo de 5 minutos, com temperatura de 200°C e rotação de 80 rpm, foram utilizados rotores roller 600.

O máster de PP/PETr formado foi então triturado em moinho KIE para posterior ajuste da sua composição e subsequente extrusão. O triturador encontra-se no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, como mostra a figura 19.



Figura 19 – Moinho KIE

Fonte: Autor

Após a trituração o máster triturado passou por nova secagem a 120°C por 4 horas, visando a remoção da umidade. O máster triturado e seco foi então misturado com PP virgem e agente compatibilizante por 5 minutos em misturador Powder Mix ILMCC-007, de modo a se atingir as proporções da tabela 8. O misturador encontra-se no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI conforme visto na figura 20.



Figura 20 – Misturador Powder Mix ILMCC-007

Fonte: Autor

As composições foram então extrudadas em extrusora dupla rosca da Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive modelo PTW 16. O material extrudado foi posteriormente granulado em um peletizador tipo moinho de facas, de modo a obter os grânulos dos compósitos. Ambos os equipamentos encontram-se no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, conforme figura 21.



Figura 21 – Peletizador tipo moinho de facas e extrusora dupla rosca HAAKE PolyLab

Fonte: Autor

O resfriamento do cordão extrudado foi feito com ventilação forçada por meio de um ventilador de ar. O resfriamento com banheira de água, tipicamente utilizado, não foi adotado para evitar a absorção de água, já que as fibras PET são hidrofílicas.

Os parâmetros de processos utilizados na extrusora referentes ao perfil de temperatura nas diferentes zonas da mesma, bem como a rotação das roscas e a velocidade de alimentação se encontram na tabela 5, eles foram selecionados com base em trabalhos de Bettini et al. (2010) e Bonse et al. (2010):

Tabela 5: Parâmetros de processo para produção dos grânulos do compósito PP/PETr

Temperatura (°C)	
TS1	175
TS2	180
TS3	180
TS4	180
TS5	190
TS6	185
Rotação da Rosca (rpm)	
250	
Velocidade de alimentação (%)	
8	

Fonte: Autor

Antes da primeira etapa de mistura, as fibras PETr foram secas a 150°C por 4 horas para remoção da umidade. A mistura PP/fibras PETr também foi seca após cada uma das etapas, porém com temperatura de 120°C por 4 horas.

Para fins de controle, o PP utilizado como matriz foi submetido aos mesmos processamentos e ensaios que os compósitos.

3.2.2 Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e impacto foram moldados por injeção. As dimensões de cada um deles obedeceram às normas ASTM D636-08 (tipo I), D790-08 e D6110-08, respectivamente.

Os corpos de prova foram injetados em injetora Battenfeld modelo HM 60/350, que se encontra no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, conforme figura 22.



Figura 22 – Injetora Battenfeld HM 60/350

Fonte: Autor

Os parâmetros da injeção encontram-se na tabela 6, os valores foram selecionados com base no trabalho de Bonse et al. (2010).

Tabela 6 – Parâmetros de injeção para confecção de corpos de prova

Pressão de injeção	750 bar
Pressão de recalque	600 bar
Temperatura do bico	200 °C
Temperatura do molde	50 °C
Temperatura das outras zonas	190 - 210 °C
Vazão volumétrica	30 cm ² /s
Tempo de resfriamento	20 s
Volume de injeção	20 cm ³
Volume de dosagem	35 cm ³

Fonte: Autor

Na figura 23 apresenta-se uma compilação de imagens do compósito PP/PETr desde antes de sua confecção, quando existiam somente os grânulos de PP e Polybond e fibras de PETr, passando por todas as etapas até a obtenção dos corpos de prova.

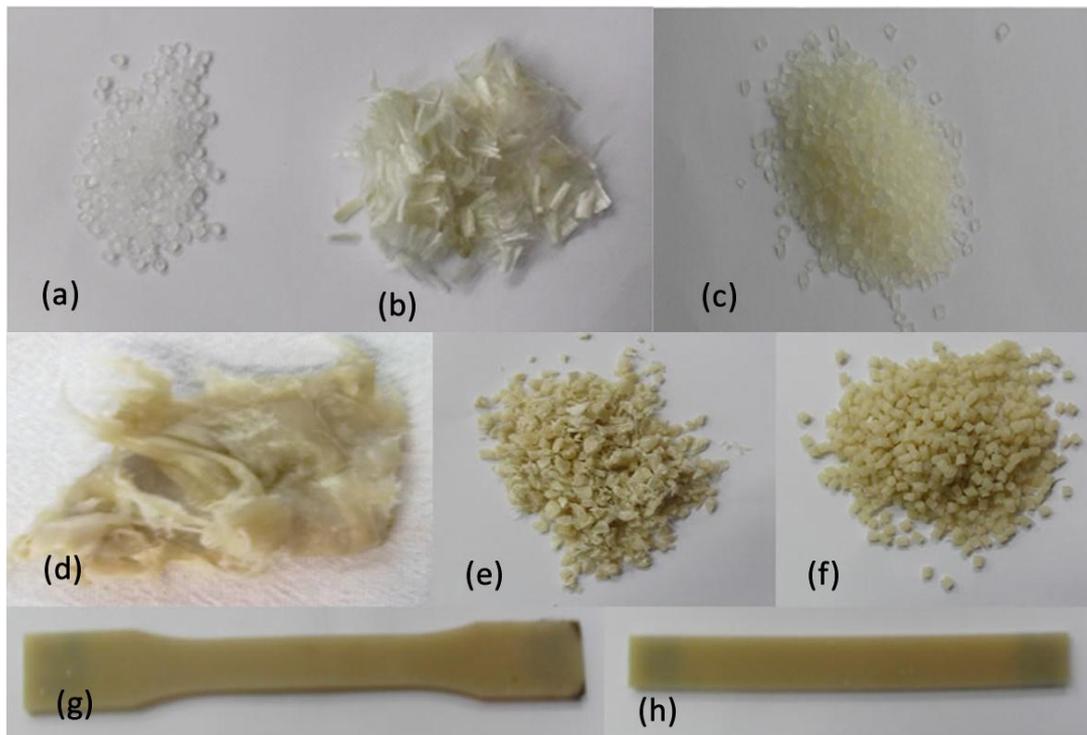


Figura 23 – (a) PP, (b) PETr; (c) Polybond; (d) borra formada após mistura de PP e PETr em misturador HAAKE; (e) máster obtidos após trituração da borra; (f) grânulos obtidos na extrusão; (g) corpos de prova de tração ; (h) corpos de prova de impacto.

Fonte: Autor

3.3 Caracterização

3.3.1 Ensaio de tração

No ensaio de tração é aplicada uma carga uniaxial em um corpo de prova até que o mesmo se rompa, nessas condições tem-se, normalmente, a medição da carga aplicada e da deformação que o material sofreu. Uma deformação é chamada de elástica quando uma carga é aplicada ao material e após sua retirada ele recupera as dimensões originais (PEREIRA, 2006). Numa escala microscópica, a deformação elástica é entendida como pequenas mudanças no espaçamento intermolecular, causando um estiramento nas ligações químicas. Por consequência tem-se que a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida para a separação de átomos adjacentes em moléculas (CALLISTER, 2007).

Os módulos de elasticidade são diferentes para materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos. Normalmente o módulo de materiais cerâmicos é maior que o dos metálicos que são maiores que os poliméricos. Essas diferenças ocorrem devido aos diferentes tipos de ligações químicas nos três tipos de materiais (CALLISTER, 2007). Materiais poliméricos são formados por macromoléculas de modo a possuírem massa molar variável, que é apresentada na forma de uma distribuição estatística. Isso é o que explica sua viscoelasticidade e, por causa dela, o módulo de elasticidade dos materiais poliméricos não é constante, mesmo quando estes se encontram na região de microdeformação (da ordem de 4×10^{-6}) (RABINOWITZ et al., 2001).

Os ensaios de tração foram realizados na Máquina Universal de Ensaio ISTRON 5567, disponível no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI, como mostrada na figura 24.



Figura 24 – Máquina Universal de Ensaio Istron 5567

Fonte: Autor

Foi adotada velocidade de ensaio de 5 mm/min e extensômetros de 50 mm com abertura de +50. O valor da célula de carga usada foi de 5 kN.

3.3.2 Ensaio de flexão

Um corpo fica sujeito a um esforço de flexão quando uma tensão paralela à seção de fixação do corpo é aplicada. Devido a essa força, o corpo tende a curvar-se. Em flexão a força varia através da profundidade da barra, de maneira a ocorrer primeiro na camada superficial, como resultado desse fenômeno, a curva tensão-deformação não é suscetível à tensão inicial aplicada ao corpo, conseqüentemente, ensaios de flexão são mais significativos para materiais rígidos e frágeis (DOWLING, 1998).

Para materiais que possuem comportamento linear e são submetidos a testes de flexão, a tensão de ruptura em flexão denominada σ_f pode ser estimada a partir do valor de carregamento no ponto de falha. Esse fenômeno pode ser entendido matematicamente com a equação 2.

$$\sigma_f = \frac{M.c}{I} \quad (2)$$

Onde σ_f é a tensão de ruptura em flexão (MPa), M o momento de flexão (N.mm²), c a distância do eixo até a linha externa no corpo de prova (mm) e I o momento de inércia (mm⁴).

Para corpos de prova com seção retangular o valor da tensão de ruptura σ_f é dado conforme equação 3.

$$\sigma_f = \frac{3.P.L}{2.b.d^2} \quad (3)$$

Onde P é a carga imposta no centro da barra (N), L a distância centro a centro entre os dois apoios (mm), b a espessura da barra (mm) e d a altura da barra (mm).

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados na Máquina de Universal de Ensaios Istron 5567. As propriedades de flexão foram medidas conforme a norma ASTM D790-0.

Para se obter a velocidade do ensaio foi utilizado a expressão 4 (ASTM D790-07).

$$R = \frac{Z.L^2}{6.d} \quad (4)$$

Onde R é a velocidade do ensaio (mm/min), L a distância entre os apoios (mm), d a profundidade do corpo de prova (mm) e Z a taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento (mm/mm/min). Segundo o procedimento A da norma ASTM D790-07, a taxa de deformação Z deve ser igual a 0,01 mm/mm/min.

Para o ensaio usou-se velocidade de aplicação de carga de 1,3 mm/s, distância entre apoios de 50 mm e célula de carga de 500 kg. Os ensaios foram realizados até os corpos de

prova deformarem em 5%. Os ensaios também foram realizados na Máquina Universal de Ensaio Istron 5567, disponível no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI.

3.3.3 Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V

Ensaio de impacto fornece informação sobre a resistência de um material a uma fratura súbita, resultado de uma força cortante. Neste ensaio é realizado um entalhe de 45° no corpo de prova, em forma de V, o corpo de prova é então submetido ao ensaio de impacto, onde um pêndulo ou oscilante ou a queda de um peso leva o material a quebrar. Neste caso teremos a queda de um pêndulo que possui sua massa na extremidade de um braço. O ensaio consiste em soltar o pêndulo a uma determinada altura e deixá-lo em queda livre golpear o corpo de prova posicionado logo abaixo. A resistência ao impacto é uma medida da tenacidade do material e neste ensaio a velocidade do impacto e sua respectiva energia cinética são os parâmetros que definem a tenacidade. Corpos de prova que apresentam baixa resistência ao impacto têm comportamento quebradiço e frágil, o que lhes confere baixa ductilidade e tenacidade (DOWLING, 1998).

As propriedades de resistência ao impacto foram medidas conforme norma ASTM D 6110-08.

Os ensaios foram realizados na máquina analógica Charpy VEB Werkstoff Prüfmaschinen Leipzig, que se encontra no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI, conforme visto na figura 25.



Figura 25 – Máquina analógica Charpy VEB Werkstoff Prüfmaschinen Leipzig, para ensaios de impacto

Fonte: Autor

Usou-se uma distância entre apoios de 125 mm e um pêndulo capaz de transferir uma energia máxima de 4,2 J.

3.3.4 Ensaio de fadiga com esforço em tração

O interesse em ensaios de fadiga é investigar a fratura induzida pelo início da trinca e a propagação desta resultante de uma tensão cíclica. Devido a sua natureza viscoelástica e aos polímeros não serem bons condutores de calor, materiais poliméricos podem apresentar ruptura térmica ou microfusão do material quando expostos a cargas cíclicas. Devido a essa característica as condições de testes devem ser apropriadas para limitar a ocorrência de efeitos como o aumento da temperatura resultante da histerese que ocorre em cada ciclo do ensaio. (GARCIA et al., 2000).

Algumas variáveis importantes no ensaio de fadiga são: frequência, temperatura de teste, tensão média e, caso haja entalhe na amostra, o tipo do mesmo. Deve-se observar também as propriedades do material, como a estrutura do polímero, sua massa molar, a presença de reforços e de ligações cruzadas (SAUER et al., 1980).

Os ensaios de fadiga neste trabalho foram baseados em esforços de tração-tração, logo foram usados corpos de prova moldados para tração. O objetivo de analisar o comportamento do material em fadiga será quantificar o número de ciclos necessários para a fratura do mesmo sob a ação de uma carga cíclica.

Os ensaios foram realizados na máquina servo-hidráulica de ensaios mecânicos MTS System 810 com capacidade de 250 kN, a mesma encontra-se disponível no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, como mostra a figura 26.



Figura 26 – Máquina de ensaios mecânicos MTS 810 – 250 kN

Fonte: Autor

Foi utilizada uma tensão de 1000 N, um valor inferior ao limite de escoamento do material. Para carga mínima adotou-se um valor de 50 N para manter o material em tração. A frequência adotada foi de 6 Hz.

3.3.5 Ensaio de HDT (*Heat Deflection Temperature*)

O ensaio HDT tem por função definir a temperatura em que uma determinada deformação ocorre quando o material é exposto a uma dada condição de tensão e temperatura. Segundo a norma ASTM D-648-07, para que este ensaio seja realizado, o corpo de prova de seção retangular deve ser apoiado longitudinalmente e de modo que suas bordas da superfície de menor área sejam sustentadas por dois apoios. O conjunto é então mergulhado em um meio que fornece calor a taxa de 2°C/min e uma carga é aplicada ao corpo de prova, na face oposta a que se encontra apoiada. Quando o material apresenta deflexão de 0,25 mm a temperatura é registrada e denominada temperatura de deflexão sob carga de flexão.

Os ensaios foram realizados na máquina CEAST HDT 6 Vicat, presente no laboratório de polímeros do Centro Universitário da FEI, conforme figura 27.



Figura 27 – Aparelho para ensaio HDT CEAST HDT 6 Vicat.

Fonte: Autor.

Foi adotado o método B da norma ASTM D648, ou seja, tensão de 1,82 MPa, que foi inicialmente calculada para cada corpo de prova, taxa de aquecimento de 2°C/min e distância de flexão entre pontos igual a 100 mm (+/- 0,5 mm). As medidas começaram a ser feitas quando a temperatura do banho atingiu 30°C, assumindo para aquela temperatura deflexão igual a zero. O teste foi encerrado quando a deflexão atingiu 0,25 mm, momento no qual a temperatura foi registrada. Foram utilizados três corpos de prova para cada composição.

3.3.6 Solubilização do material compósito

O compósito foi solubilizado no laboratório de química do Centro Universitário da FEI, com o intuito de analisar o tamanho final das fibras após todas as etapas de processamento pelas quais o material passou.

O material compósito foi colocado dentro de um balão contendo xileno e o conjunto aquecido por uma manta elétrica a 120°C, o que proporcionou a evaporação do solvente. O solvente evaporado foi então condensado em um condensador de bolas, retornando ao balão e reiniciando o processo. Depois de extraídas, as fibras foram secas à vácuo e posteriormente colocadas em estufa por 12 horas a 105 °C. A aparelhagem é mostrada na figura 28.



Figura 28 – Aparelhagem para solubilização de compósitos com uso de xileno.

Fonte: Autor.

3.3.7 Microscopia óptica

Na microscopia óptica há a interação entre a luz e o objeto que se deseja observar. Sua resolução chega a 200 nm e sua ampliação pode ser de 2 a 2000 vezes a profundidade do foco (BONSE, 1999; CANEVAROLO Jr., 2003). Existem alguns fenômenos de interação entre a luz e os objetos que são essenciais na microscopia ótica, são eles: absorção, difração, fluorescência, reflexão e refração. Vale ressaltar que esse tipo de análise fica restrito ao espectro detectável pelo olho humano, um comprimento de onda que varia de 400 nm a 750 nm (CANEVAROLO Jr., 2003).

Após o processo de solubilização, as fibras de PET serão analisadas no microscópio LEICA DM LM, disponível no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI. Essa análise permitirá ver o tamanho das fibras após todas as etapas de processamento, de modo a compará-las com as fibras iniciais que possuíam comprimento de 10 mm.

As fibras serão analisadas em microscópio óptico LEICA DM LM, disponível no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, conforme figura 29.

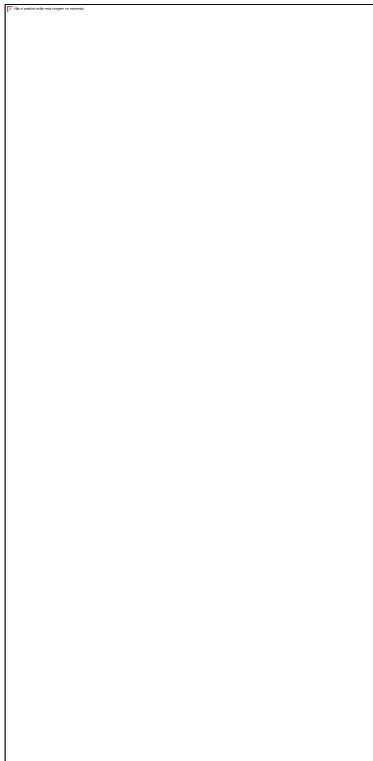


Figura 29 – Microscópio óptico LEICA DM LM.

Fonte: Autor.

3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

A principal vantagem do uso de microscópios eletrônicos em comparação aos ópticos é sua resolução já que, ao invés de utilizarem a interação entre a luz e o objeto em estudo ele utiliza elétrons, que permitem a criação de imagens tridimensionais com alta profundidade de foco. É possível por meio dos microscópios eletrônicos de varredura obter os relevos das superfícies das amostras em foco, alta resolução e altas ampliações sem o problema de perda de nitidez (CANEVAROLO Jr., 2003). A resolução nesse tipo de equipamento fica entre 5 nm e 10 nm, sua ampliação chega a 100.000 vezes e a profundidade de foco varia entre 10 μm e 100 μm (BONSE, 1999; CANEVAROLO Jr., 2003).

O objetivo dessa análise foi verificar a superfície de fratura dos diferentes corpos de prova além de verificar os mecanismos de falha por fadiga e a ruptura em tração, bem como a interação entre a matriz polimérica e as fibras.

O equipamento usado foi o Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV, presente no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI, conforme figura 30.

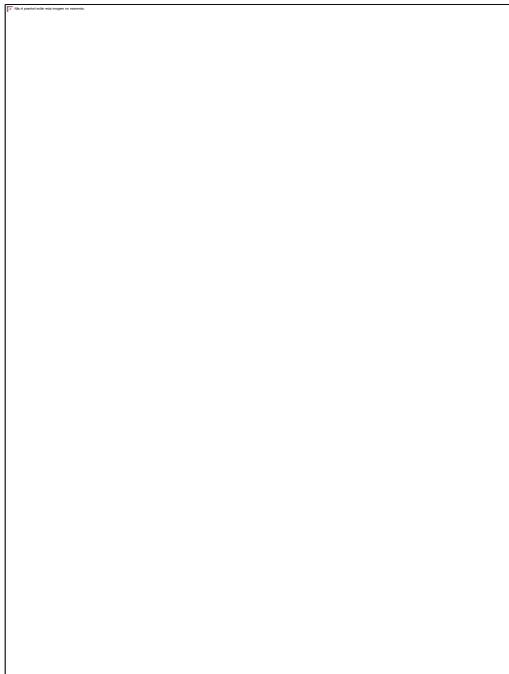


Figura 30 – Microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV.

Fonte: Autor.

3.3.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC é um calorímetro que mede a energia envolvida em eventos térmicos de maneira direta. Nele, amostra e referência são aquecidas ou mesmo resfriadas em fornos separados. Partindo do pressuposto de que amostra e referência se encontram em condições isotérmicas sempre, qualquer alteração de temperatura sofrida na amostra será detectada pelos termopares, alterando-se assim a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar a temperatura em ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência, chamado dH/dt , é registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t). (CANEVAROLO JR., 2004).

Para análise DSC foi retirada uma amostra dos corpos de prova produzidos. As medidas foram feitas em calorímetro DSC Q 20, presente no laboratório de cerâmicos do Centro Universitário da FEI, conforme figura 31.

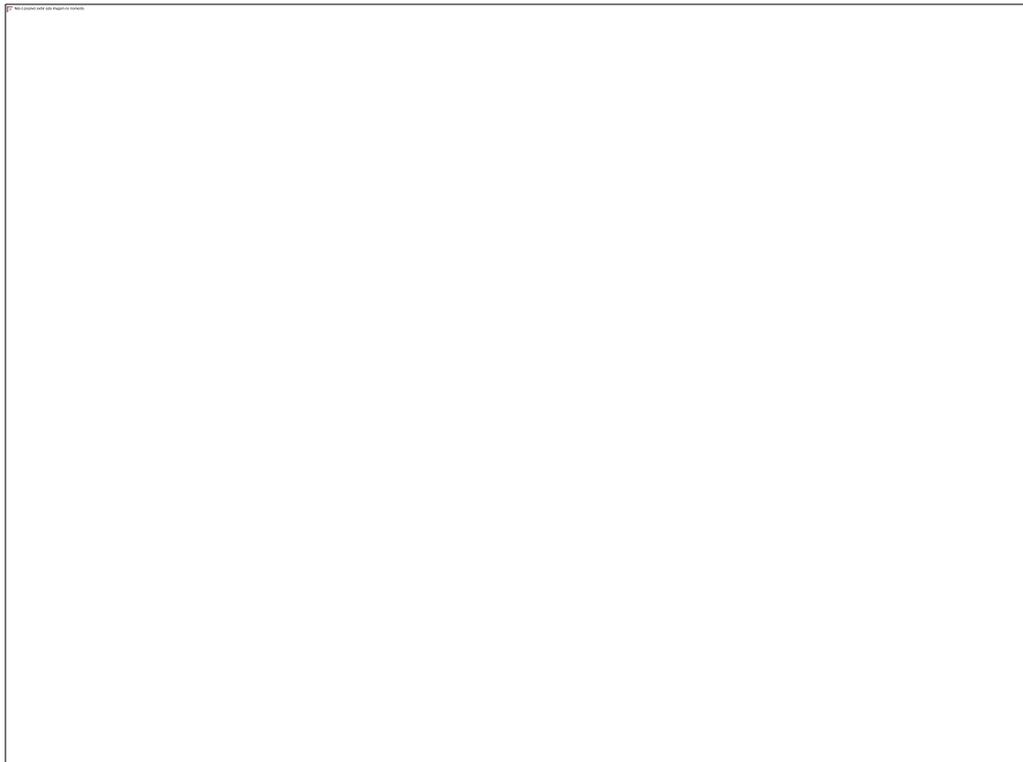


Figura 31 – Calorímetro DSC Q 20.

Fonte: Autor.

No ensaio variou-se a temperatura de 25 a 300°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera de nitrogênio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compósitos foram preparados com base em um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. A tabela 7 mostra a matriz de planejamento feita. Para facilitar a nomenclatura as duas variáveis independentes, a porcentagem de fibra e porcentagem de compatibilizante, foram chamadas, respectivamente, de X1 e X2, por consequência a interação entre elas foi nomeada X1*X2:

Tabela 7 – Matriz de planejamento 2^2 com um ponto central

Identidade	Porcentagem de Fibra	Porcentagem de Compatibilizante	Interação entre fatores
	X1	X2	X1*X2
1	-1	-1	1
1	-1	1	-1
1	0	0	0
1	1	-1	-1
1	1	1	1

Fonte: Autor

4.1 Resultados e análises dos dados

Os resultados de todos os ensaios foram tratados estatisticamente por meio do Software Statistica® da StatSoft.

É sabido que a relação entre variáveis dependentes e independentes representa o nível em que as variáveis dependentes se relacionam com as independentes, sendo assim, quando lidamos com um fenômeno linear, o coeficiente de regressão se tornará constante no intervalo de valores das variáveis independentes (HAIR et al., 2009). Para a análise de regressão realizada, adotou-se um nível de significância de 0,05, que é um valor normalmente adotado em pesquisas e trabalhos. Com isso a probabilidade de erro α é de 5% e o intervalo de confiança de 95%. Para essa condição o valor de p deve ser inferior ou no máximo igual a 0,05.

Os valores dos coeficientes ajustado e não ajustado de determinação, também chamados de R^2 e R^2 ajustado, foram fornecidos. Os valores de R^2 são especialmente úteis, pois desconsideram variáveis que não contribuem de forma significativa com o modelo.

Os parâmetros estimados foram fornecidos pelo software, eles são os coeficientes da equação de regressão múltipla. Valores positivos indicam uma relação direta entre a variável dependente e a independente, valores negativos indicam uma relação inversa. Vale ressaltar que no presente trabalho foram desconsiderados relações não-lineares, a hipótese foi adotada com base nos trabalhos desenvolvidos anteriormente por Bonse et al. (2010).

Calculou-se também a razão F, dada pela equação 5:

$$Razão F = \frac{\frac{SS_{regressão}}{df_{regressão}}}{\frac{SS_{residual}}{df_{residual}}} \quad (5)$$

Onde $SS_{regressão}$ é a soma dos quadrados da regressão, $df_{regressão}$ é o grau de liberdade da regressão, $SS_{residual}$ é a soma dos quadrados residuais e $df_{residual}$ é o grau de liberdade residual.

O erro padrão também foi fornecido e pode ser comparado com o desvio padrão, pois representa a dispersão dos coeficientes estimados a partir das amostras. Para o nível de significância escolhido, de 0,05, o erro padrão indica os limites que contém 95% dos coeficientes estimados de amostras repetidas. Um coeficiente só é considerado estatisticamente significativo se o intervalo de confiança adotado não incluir o zero (HAIR et al., 2009).

Para facilitar a interpretação, a tabela 8 traz as variáveis codificadas e decodificadas usadas neste trabalho. Além delas, foram feitas formulações com polipropileno puro e uma formulação com 5% de fibras e 4% para efeito de comparação.

Tabela 8 – Variáveis codificadas e decodificadas do planejamento experimental 2² com um ponto central

n	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	% em massa de fibra	% em massa de compatibilizante	% em massa de fibra	% em massa de compatibilizante
1	-	-	0	0
2	-	-	5	4
3	-1	-1	10	1
4	-1	1	10	4
5	0	0	14	2,5
6	1	-1	18	1
7	1	1	18	4

Fonte: Autor

4.1.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram todos realizados em quintuplicatas conforme norma ASTM D638-08. Um resumo das médias dos resultados encontra-se na tabela 9:

Tabela 9 – Resultados das propriedades de tração analisadas com média e desvio padrão

		Resistência à Tração (MPa)		Deformação (%)		Módulo (MPa)	
% de Fibra	% de Compatibilizante	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0	28,71	± 0,38	100,00	± 1,10	1491	± 43,1
5	4	30,59	± 0,29	27,87	± 1,05	1842	± 47,4
10	1	30,47	± 0,56	26,94	± 1,76	1914	± 77,2
10	4	31,32	± 0,31	15,08	± 1,36	2019	± 54,5
14	2,5	30,00	± 0,22	11,62	± 0,46	2119	± 41,1
18	1	27,83	± 0,39	7,00	± 0,71	2084	± 58,5
18	4	28,80	± 0,42	9,31	± 1,02	2164	± 55,9

Fonte: Autor

Para facilitar a compreensão, os compósitos foram tratadas como 5-4, 10-1, 10-4, 14-2,5, 18-1 e 18-4, sendo o primeiro número referente à porcentagem de fibra e o segundo à porcentagem de compatibilizante.

4.1.1.1 Resistência à tração

A figura 32 mostra os valores de resistência à tração bem como sua dispersão para as diferentes composições. É apresentado também o valor para o polipropileno controle, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

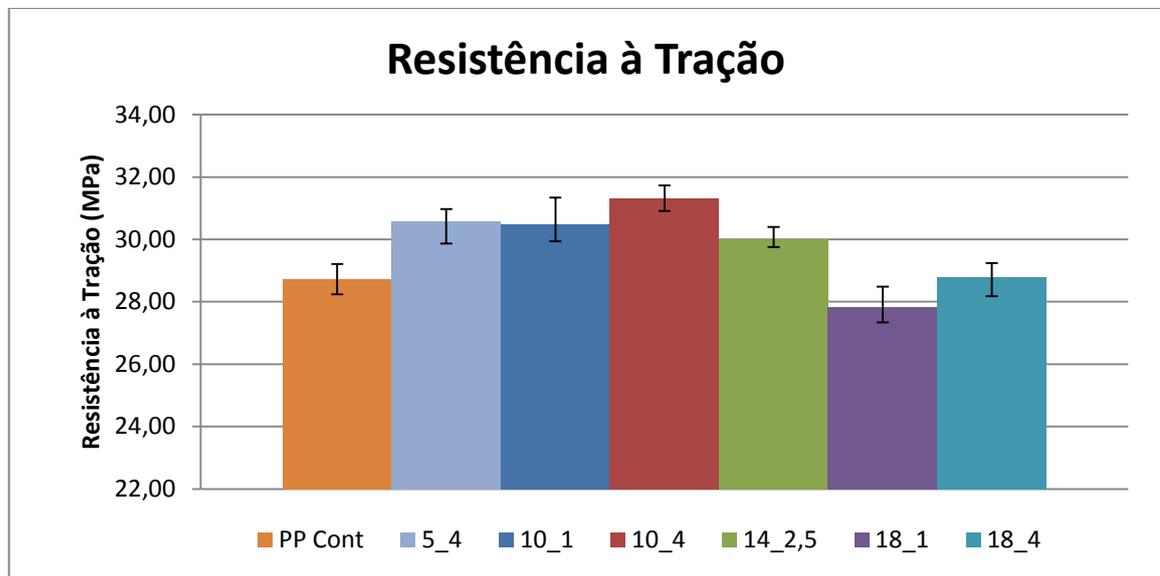


Figura 32 – Valores de resistência à tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 10 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 10 – Variáveis do modelo de regressão para resistência à tração

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	29,72	0,0865	343,31	0,00
X1 (% Fibra)	-1,26	0,0967	-13,04	0,00
X2 (% Comp)	0,47	0,0967	4,85	0,00
X1.X2	0,04	0,0967	0,43	0,66

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante), os efeitos codificados X1 e X2 são significantes para os valores de resistência à tração. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra na equação 6:

$$Y = 29,72 - 1,26 \cdot X1 + 0,47 \cdot X2 \quad (6)$$

A figura 33 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável resistência à tração, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

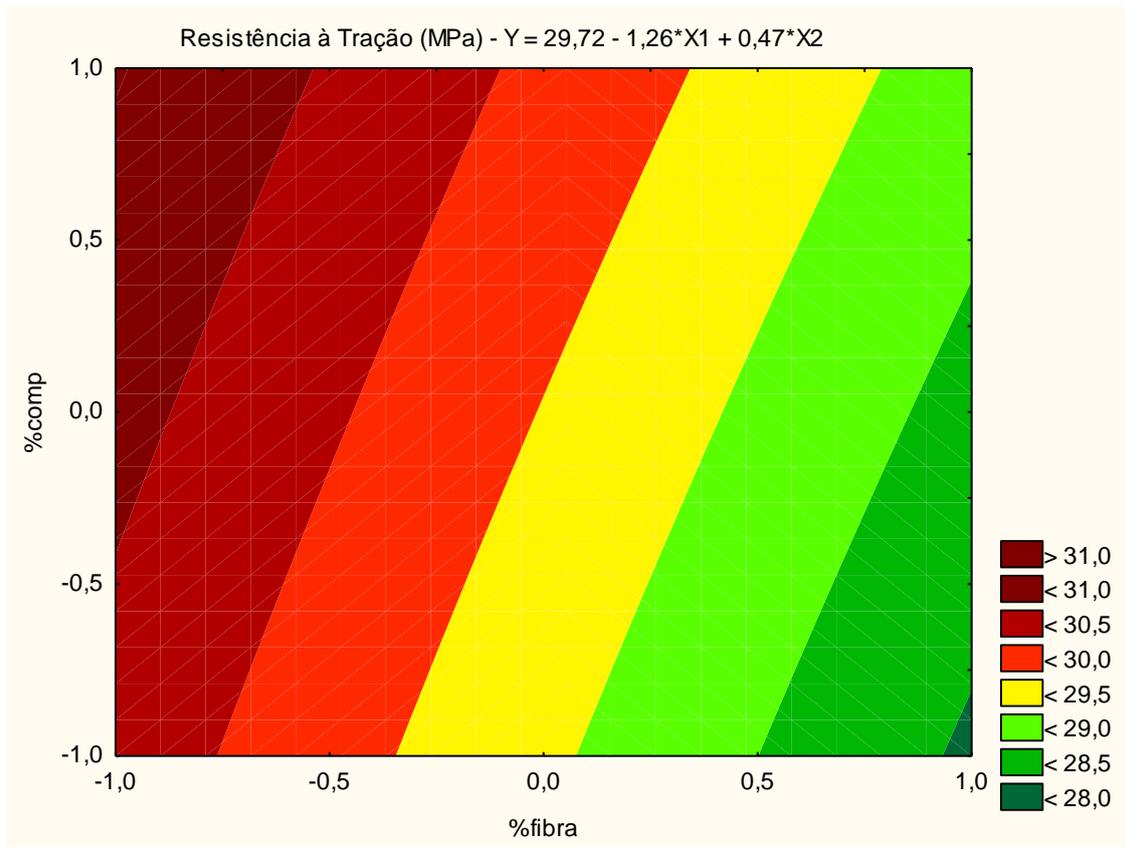


Figura 33 – Projeção da superfície de resposta para a resistência à tração – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 11 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 11 – Ajuste do modelo para resistência à tração

Ajuste do modelo	Resistência à tração (MPa)
R múltiplo	0,9499
R ² (coeficiente de determinação)	0,9023
R ² ajustado	0,8883

Fonte: Autor

A tabela 12 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 12 – Análise de variância para resistência à tração

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	64,64	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 12 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que o aumento na concentração da fibra atua reduzindo os valores de resistência à tração, em contrapartida o aumento da concentração de agente compatibilizante contribui aumentando esse valor.

O maior valor de resistência à tração foi obtido para a composição 10-4, que apresentou valores na ordem de 10% maiores que o controle. Diferente do que se esperava, maiores valores de fibras não conseguiram um incremento nessa propriedade mostrando que é preciso uma relação fibra-compatibilizante correta para que a resistência à tração seja maximizada, isso foi comprovado com a composição 5-4 que mostrou valores médios ligeiramente superiores aos da composição 10-1. Esse comportamento também fica visível na superfície de resposta projetada, onde se pode ver uma região mais escura na parte superior esquerda da figura, mostrando que a resistência à tração é maximizada para baixos teores de fibra e altos teores de agente compatibilizante.

A dispersão dos dados não teve grandes variações. Nota-se que os valores de resistência à tração para as composições 5-4, 10-1, 10-4 e 14-2,5, foram superiores aos do PP controle, porém para composições 18-1 e 18-4 não se observou uma mudança significativa dentro do intervalo de dispersão. Esse comportamento mostra que, para maiores quantidades de fibras, a compatibilização pode não ter sido a adequada e as fibras não compatibilizadas acabaram agindo como concentradoras de tensão, reduzindo o valor da propriedade.

O aumento da resistência à tração, na ordem de 10% superior quando comparada ao PP, se encontra em linha com o observado por Saujanya e Radhakrishnan (2001), que obtiveram aumentos na ordem de 7% porém para uma quantidade de fibra de 7%.

No trabalho de Lopez-Manchado e Arroyo (2000), o compósito preparado possuía uma porção elastomérica em sua composição e as concentrações de fibras variaram de 0 a 20%, sem o uso de agente compatibilizante. Nas composições com parte elastomérica os maiores valores de resistência se deram para as menores concentrações de fibra PET, observando-se assim que um excesso de fibras sem a adequada compatibilidade acaba prejudicando a tensão máxima.

Saujanya e Radhakrishnan (2001) testaram diferentes concentrações de PP e PET com e sem adição de agente compatibilizante PP-g-MA, o mesmo usado nesse trabalho. Os maiores valores de resistência à tração se deram para as concentrações com 5 a 8% de fibra PET e 10% de agente compatibilizante. Quando se aumentou a quantidade de fibra ou reduziu-se a de compatibilizante foi observada uma queda na tensão máxima.

Santos e Pezzin (2003), obtiveram um incremento de pouco mais de 3% para tensão máxima de uma composição com 5% de PET quando comparados ao PP puro, os autores citados concluíram que, apesar do pequeno aumento, as concentrações de PET não interferem significativamente com os valores de resistência à tração. Neste trabalho foram encontrados incrementos na resistência à tração na ordem de 6% para uma composição com 5% de fibra, entretanto, no presente trabalho foi feito uso de agente compatibilizante, dispensado no trabalho de Santos e Pezzin. Vê-se com esse comportamento que o uso de compatibilizante realmente melhora a resistência à tração, contudo, o aumento se dá em pequena escala.

4.1.1.2 Deformação na ruptura

A figura 34 mostra os valores de deformação na ruptura bem como sua dispersão para as diferentes composições, o valor do polipropileno controle foi omitido pois nenhum dos corpos de prova rompeu mesmo após uma deformação de 100%, momento no qual os ensaios foram interrompidos.

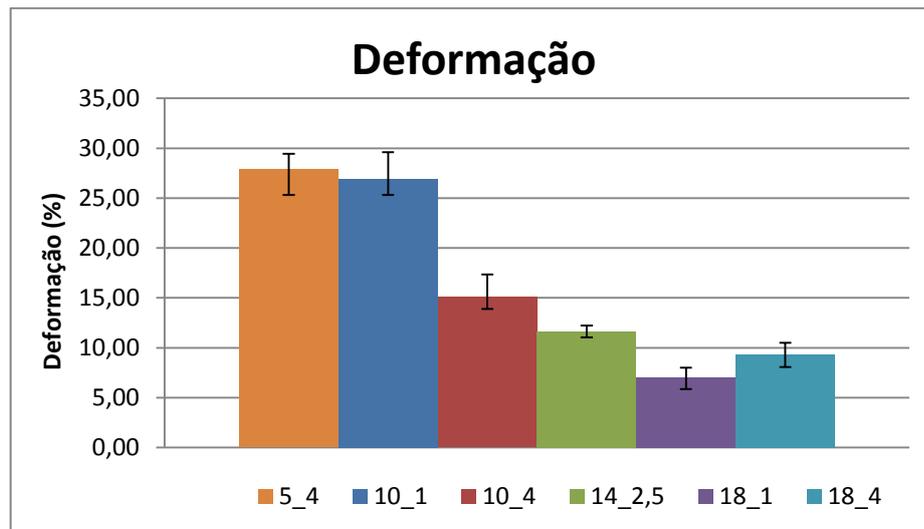


Figura 34 – Valores de deformação na ruptura e a respectiva dispersão para cada formulação.

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 13 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 13 – Variáveis do modelo de regressão para deformação na ruptura

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	14,49	0,38	38,63	0,00
X1 (% Fibra)	-6,04	0,42	-14,40	0,00
X2 (% Comp)	-2,18	0,42	-5,21	0,00
X1.X2	3,75	0,42	8,93	0,00

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante), os efeitos codificados X1, X2 e os efeitos combinados de X1 e X2 são significantes para os valores de deformação na ruptura. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo.

$$Y = 14,49 - 6,04 \cdot X1 - 2,18 \cdot X2 + 3,75 \cdot X1 \cdot X2 \quad (7)$$

A figura 35 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável deformação na ruptura, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

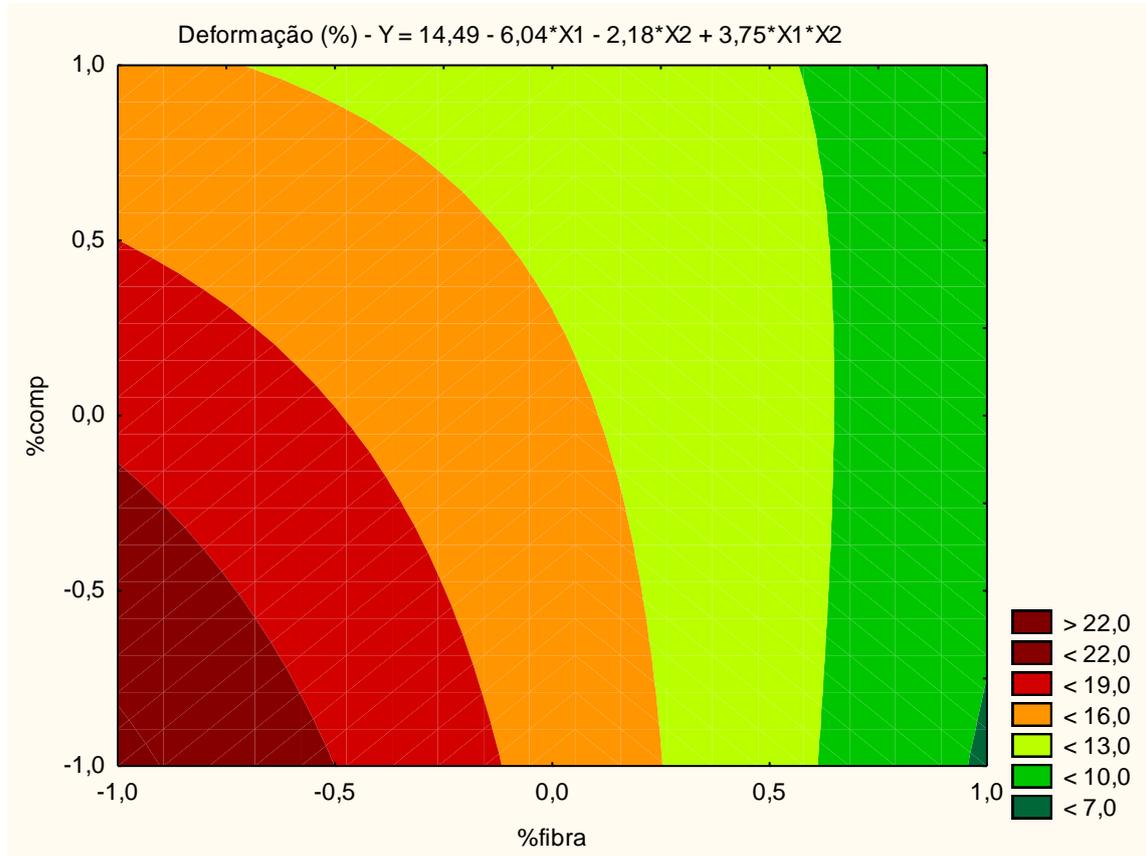


Figura 35 – Projeção da superfície de resposta para a deformação na ruptura – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 14 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 14 – Ajuste do modelo para deformação na ruptura

Ajuste do modelo	Deformação na ruptura (%)
R múltiplo	0,9681
R ² (coeficiente de determinação)	0,9373
R ² ajustado	0,9284

Fonte: Autor

A tabela 15 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 15 – Análise de variância para deformação na ruptura

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	104,78	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 15 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que tanto o aumento na quantidade de fibra quanto o aumento na quantidade de compatibilizante atuam de modo a reduzir a deformação na ruptura.

O maior valor de deformação na ruptura foi obtido para a composição 5-4, para concentrações maiores de compatibilizante e fibra a tendência é que a deformação vá diminuindo, mostrando como a ductilidade vai sendo reduzida.

Comparando-se os valores dos compósitos com os valores do PP controle, que ultrapassou a deformação de 100% neste trabalho, nota-se como a fibra contribuiu para a diminuição da deformação. Conforme a quantidade de fibras e de agente compatibilizante foi sendo aumentada os valores de deformação foram sendo reduzidos, a exceção ficou por conta da composição 18-4 que apresentou um ligeiro aumento quando comparada a 18-1. Mesmo esse aumento ficando dentro do intervalo de dispersão pode-se deduzir que as fibras sem compatibilização tenham levado a matriz ao colapso.

Dentre os trabalhos publicados tem-se de Santos e Pezzin (2003) que encontraram valores de deformação próximos a 20%, maiores do que os encontrados nesse trabalho, todavia o percentual de fibra utilizado foi de 3 a 7% e essa menor quantidade de fibra acaba permitindo maiores valores de deformação. Vale ressaltar que no trabalho de Santos e Pezzin, mesmo alterando as porcentagens de PET do mínimo de 3% até o máximo de 7%, a deformação próxima de 20% não sofreu alteração significativa, isso mostra que é preciso grandes adições de fibra para termos um resultado sensível na deformação. Comparando-se os pares de compósitos com mesma quantidade de compatibilizante, ou seja, os pares 10-1 com

18-1 e 10-4 com 18-4, vemos uma redução na deformação causado pelo incremento significativo de fibras.

No trabalho de Lopez-Manchado e Arroyo (2000), embora se tenha usado PP reforçado com elastômero, o que aumentou em muito os valores de deformação, foi realizado um ensaio apenas com PP e 10% de fibra PET, nesse ensaio a deformação se encontrou na casa dos 16%, mostrando uma diminuição na ductilidade do PP puro. Para os demais ensaios, mesmo com as composições possuindo uma parte elastomérica, foi observado que a presença de fibras PET reduziu a ductilidade da matriz, uma variação de 10% para 18,66% em quantidade de fibra conseguiu reduzir a deformação de 975% para 230%.

4.1.1.3 Módulo em tração

A figura 36 mostra os valores do módulo em tração bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno controle, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

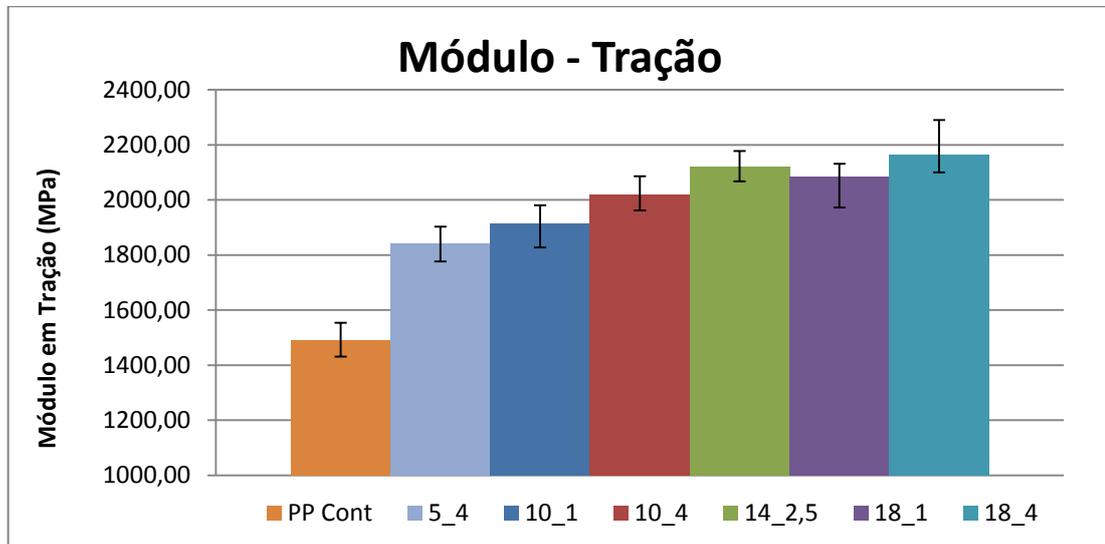


Figura 36 – Valores de módulo em tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 16 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 16 – Variáveis do modelo de regressão para módulo em tração

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	2063,10	13,22	156,04	0,00
X1 (% Fibra)	79,40	14,78	5,37	0,00
X2 (% Comp)	41,90	14,78	2,83	0,01
X1.X2	-10,07	14,78	-0,68	0,50

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante), os efeitos codificados X1 e X2 são significantes para os valores de resistência à tração. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 2063,10 + 79,40 \cdot X1 + 41,90 \cdot X2 \quad (8)$$

A figura 37 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável módulo em tração, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

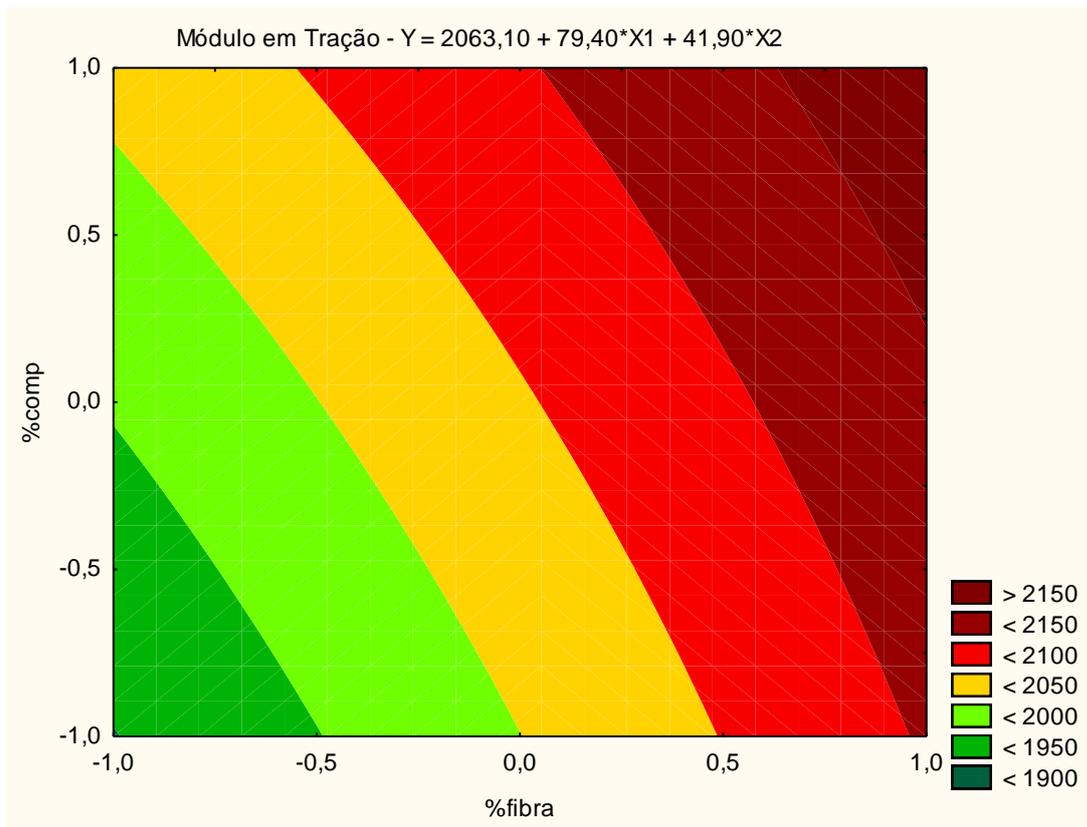


Figura 37 – Projeção da superfície de resposta para o módulo em tração – % de fibra = X_1 e % de compatibilizante = X_2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 17 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 17 – Ajuste do modelo para o módulo em tração

Ajuste do modelo	Módulo em tração (MPa)
R múltiplo	0,8000
R^2 (coeficiente de determinação)	0,6400
R^2 ajustado	0,5886

Fonte: Autor

A tabela 18 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 18 – Análise de variância para o módulo em tração

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	12,44	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 18 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que tanto o aumento na concentração da fibra quanto na concentração de compatibilizante atuam de modo a aumentar o módulo em tração.

O maior valor de módulo foi obtido para a composição 18-4, que apresentou um aumento de 43% no módulo quando comparado ao PP controle. Notou-se, no geral, um aumento no valor do módulo para adição de fibras, o que fica em linha com o esperado afinal, sendo a fibra de PETr mais rígida que o PP, sua adição na matriz leva a um aumento do módulo. A adição de agente compatibilizante também contribuiu, no geral, para um aumento do valor de módulo, ao permitir uma melhor transferência de esforços da matriz para as fibras, aumentando a rigidez.

O módulo para todas as composições se mostrou superior ao do PP controle, deixando claro que a adição de fibras PETr aumentou a rigidez do polímero.

Na literatura encontramos poucas informações a respeito do módulo em tração de compósitos de PP/PET, a pesquisa de Saujanya e Radhakrishnan (2001) foi a que mais explorou o tema. Nesse trabalho foi obtido valores de módulo cerca de 20% superiores quando comparados com o PP puro para uma adição de 7% de fibras PET a matriz. Os resultados obtidos no presente trabalho foram maiores, todavia a concentração de fibras PETr utilizada também foi maior, 18% contra 7%.

Também tem-se a pesquisa de Lopez-Manchado e Arroyo (2000), todavia nesse trabalho as fibras de PET foram adicionadas a um copolímero de PP com elastômero, o que camufla a magnitude do módulo para compará-los com os valores deste trabalho. Entretanto foi possível identificar que a adição de PET levou a uma rigidez maior do compósito mesmo

quando este apresenta um elastômero em sua composição.

4.1.2 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram todos realizados em quintuplicatas conforme norma ASTM D790-07. Um resumo das médias dos resultados encontra-se na tabela 19:

Tabela 19 – Resultados das propriedades de flexão analisadas com média e desvio padrão

		Resistência em flexão a 5% de deformação (MPa)		Módulo em flexão (MPa)	
% de Fibra	% de Compatibilizante	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
0	0	37,24	± 0,39	1171	± 38,3
5	4	41,34	± 0,76	1431	± 42,9
10	1	47,57	± 1,10	1570	± 59,1
10	4	50,86	± 1,47	1701	± 56,0
14	2,5	49,61	± 0,59	1633	± 46,8
18	1	48,64	± 0,56	1635	± 25,5
18	4	51,43	± 1,28	1852	± 67,8

Fonte: Autor

Para facilitar a compreensão por diversas vezes as composições foram tratadas como 5-4, 10-1, 10-4, 14-2,5, 18-1 e 18-4, sendo o primeiro número referente à porcentagem de fibra e o segundo à porcentagem de compatibilizante.

4.1.2.1 Tensão em flexão a 5% de deformação

A figura 38 mostra os valores de tensão em flexão a 5% da deformação bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

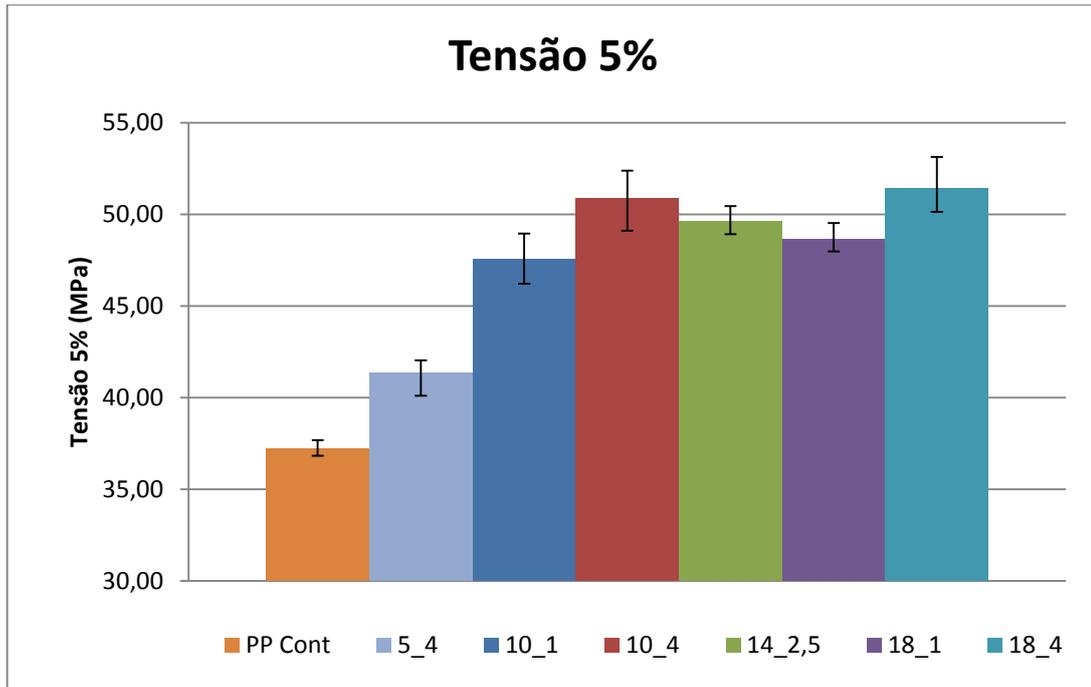


Figura 38 – Valores de tensão em flexão a 5% de deformação e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 20 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 20 – Variáveis do modelo de regressão para tensão em flexão

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	49,78	0,29	171,49	0,00
X1 (% Fibra)	0,51	0,32	1,58	0,13
X2 (% Comp)	1,72	0,32	5,30	0,00
X1.X2	-0,02	0,32	-0,07	0,94

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante) e o efeito codificado X2 são significantes para os valores de tensão em flexão. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 49,78 + 1,72 \cdot X2 \quad (9)$$

A figura 39 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável tensão em flexão para 5% de deformação, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

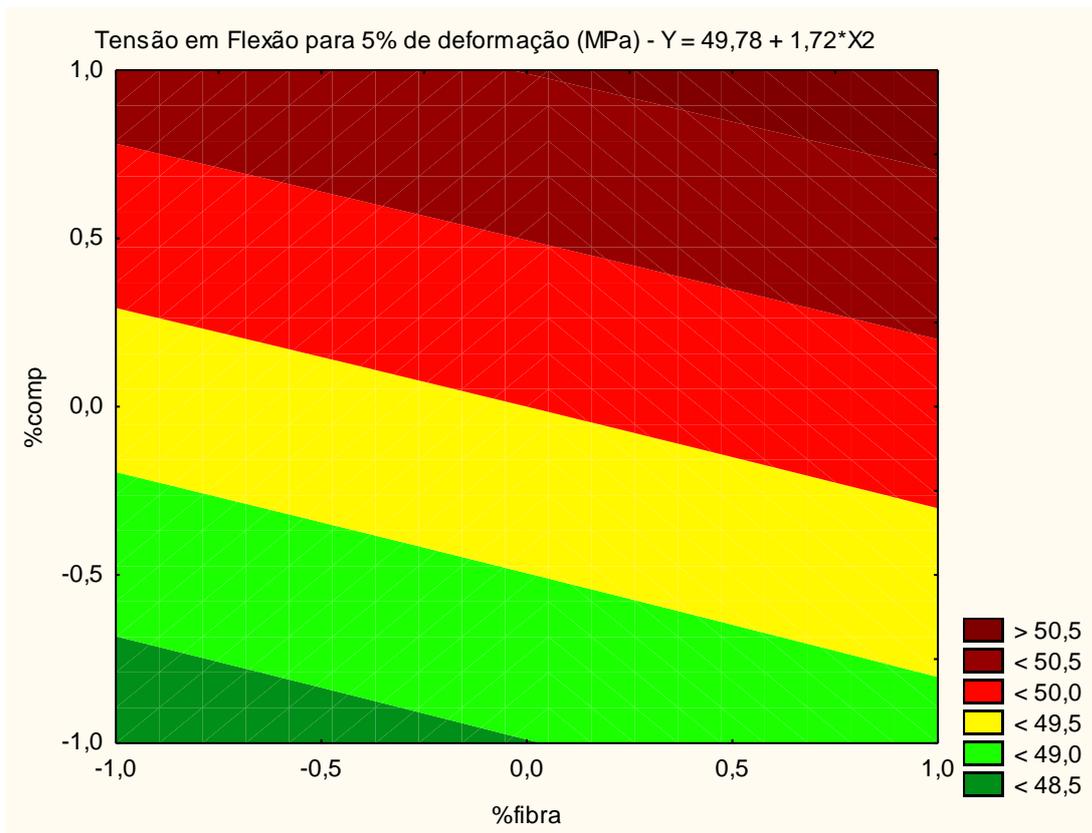


Figura 39 – Projeção da superfície de resposta para a tensão em flexão em 5% de deformação – % de fibra = X_1 e % de compatibilizante = X_2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 21 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 21 – Ajuste do modelo para tensão em flexão

Ajuste do modelo	Tensão em flexão (MPa)
R múltiplo	0,7701
R ² (coeficiente de determinação)	0,5931
R ² ajustado	0,5350

Fonte: Autor

A tabela 22 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 22 – Análise de variância para tensão em flexão

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	10,20	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 22 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que o aumento da concentração de compatibilizante atua positivamente no incremento da tensão em flexão, o aumento na concentração de fibras também maximizam a propriedade, porém não no intervalo de significância de 0,05 que foi o escolhido.

O maior valor de tensão em flexão foi obtido para a composição 18-4, que foi cerca de 40% maior do que para o PP controle. Para a tensão em flexão vemos que tanto o aumento de compatibilizante quanto o de fibra atuam de modo maximizá-lo. Essa é uma variável que depende dos momentos fletor e de inércia do material, propriedades que solicitam tanto a matriz quanto as fibras, entretanto na superfície do corpo de prova, na região de compressão, não se observa o fenômeno de escorregamento nem de afastamento das fibras em relação à matriz, logo a energia interfacial é menos exigida nesse tipo de ensaio, essa é a razão para obtermos valores relativamente elevados de tensão em flexão mesmo dando-se a entender, em outros testes, que a porcentagem de compatibilizante usado para as composições 18-1 e 18-4 tenham sido insuficientes.

Os valores de dispersão não tiveram grandes variações. Todas as composições tiveram uma resposta a tensão em flexão superior ao do PP controle mostrando claramente como a adição de fibras PETr pode elevar a resistência do material.

Há pouca informação na literatura quando nos referimos a testes em flexão para compósitos de PP reforçados com fibra PET, apenas o trabalho de Lopez-Manchado e Arroyo (2000) explorou esse campo, mesmo o trabalho se referindo a copolímeros de PP com elastômero foi realizado um ensaio com PP e 10% de fibra, nesse ensaio a tensão encontrada foi de pouco mais de 45 MPa, infelizmente não foi feito nenhum ensaio com PP puro para que fosse possível comparar o valor.

4.1.2.2 Módulo em flexão

A figura 40 mostra os valores de módulo em flexão bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

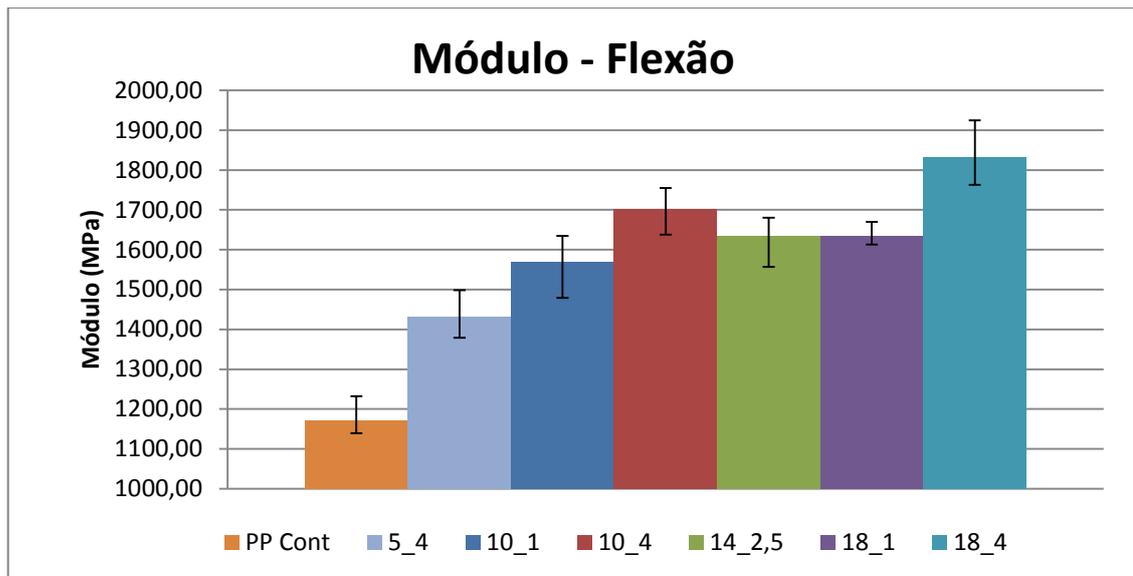


Figura 40 – Valores de módulo em flexão e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 23 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 23 – Variáveis do modelo de regressão para o módulo em flexão

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	1670,52	14,65	113,99	0,00
X1 (% Fibra)	53,85	16,38	3,29	0,00
X2 (% Comp)	87,18	16,38	5,32	0,00
X1.X2	31,50	16,38	1,92	0,07

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante), os efeitos codificados X1 e X2 são significantes para os valores de módulo em flexão. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 1670,52 + 53,85 \cdot X1 + 87,18 \cdot X2 \quad (10)$$

A figura 41 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável módulo em flexão, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.



Figura 41 – Projeção da superfície de resposta para o módulo em flexão – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 24 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 24 – Ajuste do modelo para módulo em flexão

Ajuste do modelo	Módulo em flexão (MPa)
R múltiplo	0,9499
R ² (coeficiente de determinação)	0,9023
R ² ajustado	0,8883

Fonte: Autor

A tabela 25 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 25 – Análise de variância para o módulo em flexão

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	14,27	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 25 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que o aumento na concentração da fibra e do compatibilizante atuam maximizando os valores de módulo em flexão.

O maior valor de módulo em flexão foi obtido para a composição 18-4. Novamente aqui vemos como a menor exigência da energia interfacial mostrou-se positiva na flexão, mesmo com a quantidade de compatibilizante sendo insuficiente para as composições com 18% de fibra, segundo os ensaios de tração, conseguiu-se valores maiores para essas composições na flexão. A composição 10-4 também mostrou um módulo alto, o que deixa claro que a ação do compatibilizante é relevante, isso mostra que embora o tipo de sollicitação da flexão tenha uma exigência menor em relação a interface do que a tração, ela também é maximizada quanto melhor for a compatibilização.

Novamente o único material disponível na literatura a respeito de flexão em compósitos de PP com fibra de PET vem do trabalho de Lopez-Manchado e Arroyo (2000), os valores de módulo encontrados para uma composição com 10% de fibra PET é em média de 1454 MPa, outra vez não há o valor de módulo do PP puro para comparação.

4.1.3 Ensaio de impacto Charpy com entalhe em V

Os ensaios de impacto foram todos realizados em quintuplicatas conforme norma ASTM D6110-08. Um resumo com as médias dos resultados encontra-se na tabela 26:

Tabela 26 – Resultados das propriedades de impacto analisadas com média e desvio padrão

		Energia absorvida no impacto (J)	
% de Fibra	% de Compatibilizante	Média	Desvio Padrão
0	0	0,192	± 0,013
5	4	0,236	± 0,008
10	1	0,154	± 0,009
10	4	0,132	± 0,004
14	2,5	0,120	± 0,010
18	1	0,132	± 0,008
18	4	0,116	± 0,015

Fonte: Autor

A figura 42 mostra os valores da energia absorvida no impacto bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

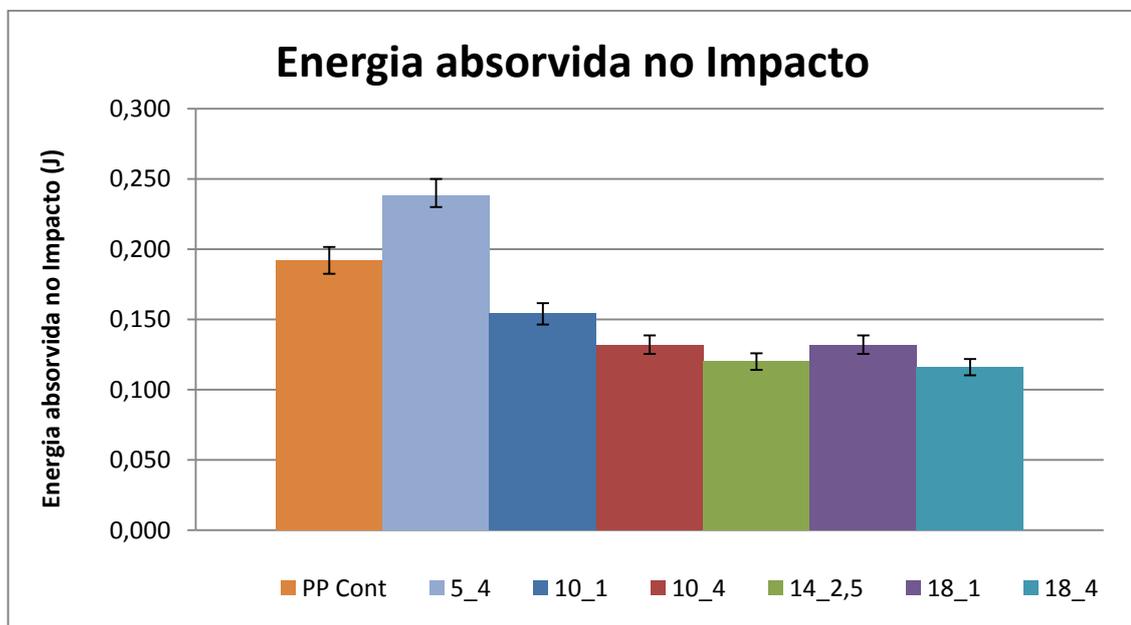


Figura 42 – Valores de energia absorvida no impacto e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 27 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 27 – Variáveis do modelo de regressão para a energia absorvida no impacto

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	0,1308	0,0022	57,3701	0,0000
X1 (% Fibra)	-0,0095	0,0025	-3,7269	0,0012
X2 (% Comp)	-0,0095	0,0025	-3,7269	0,0012
X1.X2	0,0015	0,0025	0,5884	0,5625

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante), os efeitos codificados X1 e X2 são significantes para os valores de energia absorvida no impacto. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 0,1308 - 0,0095 \cdot X1 - 0,0095 \cdot X2 \quad (11)$$

A figura 43 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a variável energia absorvida no impacto, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

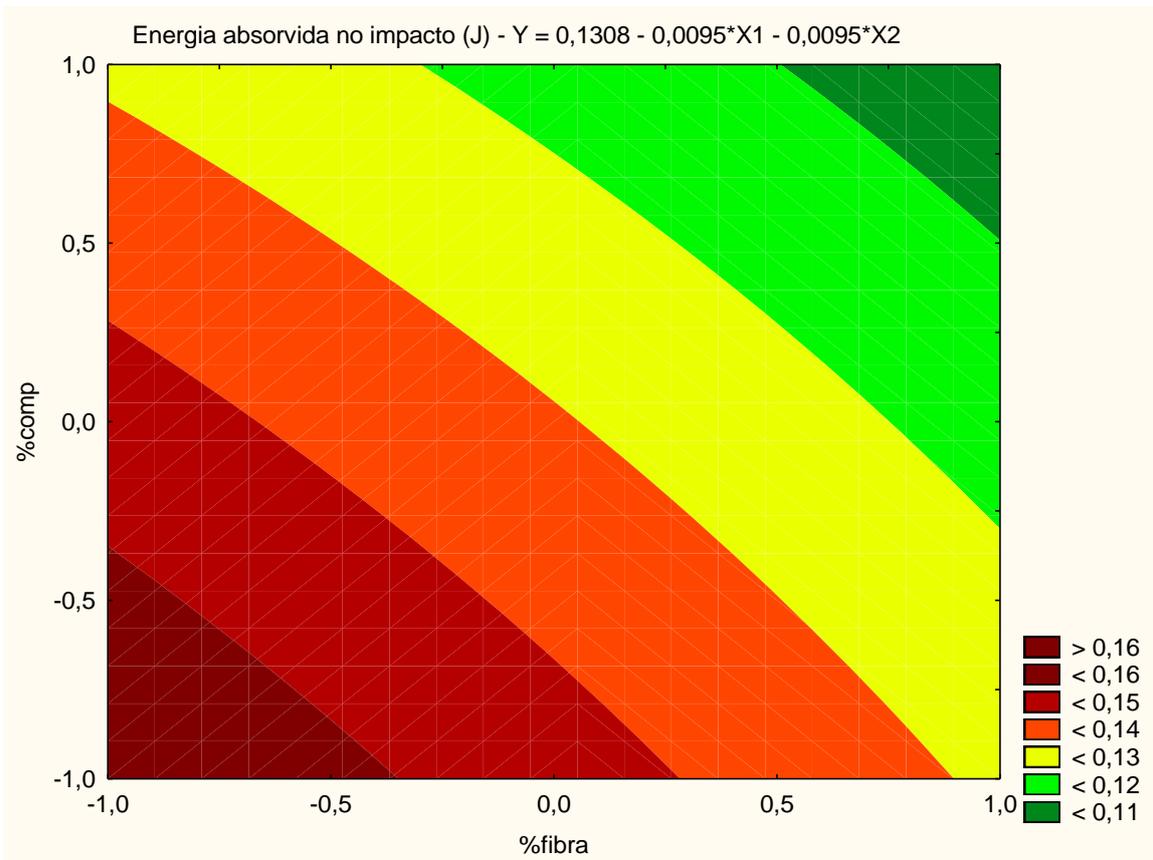


Figura 43 – Projeção da superfície de resposta para a energia absorvida no impacto – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 28 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 28 – Ajuste do modelo para a energia absorvida no impacto

Ajuste do modelo	Energia absorvida na ruptura por impacto (J)
R múltiplo	0,9499
R ² (coeficiente de determinação)	0,9023
R ² ajustado	0,8883

Fonte: Autor

A tabela 29 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 29 – Análise de variância para energia absorvida no impacto

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	9,37	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 29 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observa-se que a redução no uso de fibra e de compatibilizante leva a um aumento nos valores de energia absorvida no impacto.

O maior valor de energia absorvida no impacto foi obtido para a composição 5-4, que apresentou valores quase 25% maiores quando comparados ao PP controle. O resultado é curioso já que, sendo as fibras mais rígidas que a matriz, a adição delas deveria levar a uma redução na energia absorvida no impacto, o que aconteceu para as demais composições. Os resultados para as demais composições são claros no momento que o processo de ruptura está relacionado com a resistência da matriz, parte menos resistente do compósito, separação das fibras e com conseqüente perda de capacidade de transmissão de esforços (KALIA et al., 2009). Sendo assim, quanto menos fibra e menos compatibilizante estiverem presentes, maior a tenacidade e maiores os valores de energia absorvida no impacto.

Quanto aos resultados da composição 5-4, encontramos respaldo na literatura. Tanto os trabalhos de Saujanya e Radhakrishnan (2001) quanto de Santos e Pezzin (2003) exploraram as propriedades de energia absorvida no impacto para compósitos de PP/PET, embora ambos os trabalhos tenham optado pelo ensaio IZOD ao invés do Charpy, os dois mostraram que a energia absorvida no impacto do compósito aumentou para composições com valores inferiores a 10% de fibras PET, sendo reduzida para composições com maiores concentrações de fibra. A explicação desse fenômeno dada por Santos e Pezzin, diz respeito a formação de aglomerados no interior dos compósitos após a adição das fibras, que atuam absorvendo energia. Já Saujanya e Radhakrishnan explicaram em função do tamanho de esferulitos presentes no compósito, que se tornam menores após a adição de PET quando

comparados ao do PP puro, por causa deles, segundo os autores, a absorção de energia se torna maior. Uma conclusão geral para ambos os trabalhos são as de que os incrementos nas propriedades de energia absorvida no impacto existem até uma determinada porcentagem de fibra, a partir do qual os valores começarão a cair devido à rigidez natural das fibras.

4.1.4 Ensaio de fadiga com esforço em tração

Os ensaios de fadiga com esforço em tração foram todos realizados em quintuplicatas para análise estatística. Um resumo com as médias dos resultados encontra-se na tabela 30:

Tabela 30 – Resultados das propriedades de fadiga analisadas com média e desvio padrão

		Fadiga em tração (log nº de ciclos)	
% de Fibra	% de Compatibilizante	Média	Desvio Padrão
0	0	2,993	± 0,017
5	4	3,185	± 0,066
10	1	3,801	± 0,045
10	4	3,862	± 0,057
14	2,5	3,738	± 0,074
18	1	3,468	± 0,107
18	4	3,532	± 0,037

Fonte: Autor

Para os ensaios de fadiga foram obtidas altas dispersões nos dados, fato já esperado devido à complexidade da propagação de trincas durante um carregamento em fadiga. A natureza da propagação de trincas é um mecanismo que envolve o início da trinca, ocorrendo em geral na interface da fibra com a matriz (SAUER et al., 1980), a propagação da trinca ao longo da fibra, a quebra de ligações, o deslizamento interfacial das fibras seguido pela ruptura e a propagação da trinca na própria matriz polimérica. Além disso, polímeros sob ação de uma carga flutuante apresentam falhas em um nível de tensão muito inferior ao que poderiam suportar se estivessem em uma condição de ensaio monotônico, como por exemplo, o ensaio de tração (SAUER et al., 1980).

Analisando-se os dados obtidos, notou-se uma tendência dos resultados na forma exponencial da potência de base 10. Neste caso, o artifício matemático de extrair o logaritmo do número de ciclos em fadiga foi o modo encontrado para ajustar os resultados, produzindo um modelo estatisticamente válido.

A figura 44 mostra os valores de fadiga em tração bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

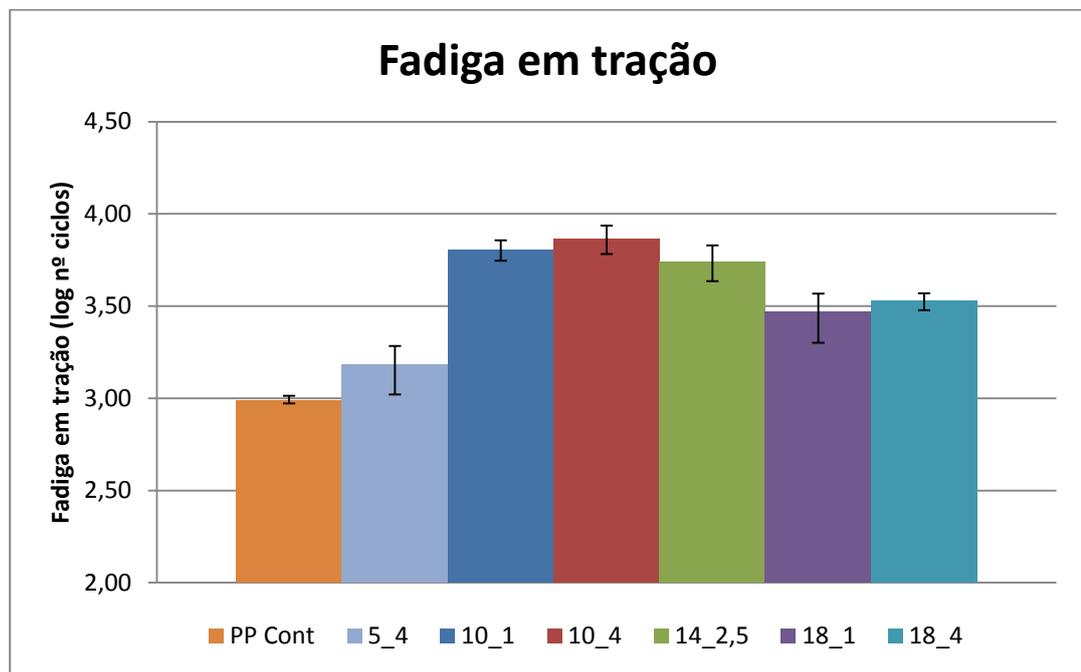


Figura 44 – Valores de fadiga em tração e a respectiva dispersão para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 31 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 31 – Variáveis do modelo de regressão para fadiga em tração

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	3,68	0,022	165,63	0,000
X1 (% Fibra)	-0,19	0,024	-7,64	0,000
X2 (% Comp)	0,04	0,024	1,66	0,123
X1.X2	-0,00	0,024	-0,16	0,876

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante) e o efeito codificado X1 é significante para os valores de fadiga em tração. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 3,68 - 0,19 \cdot X1 \quad (12)$$

A figura 45 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para fadiga em tração, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.



Figura 45 – Projeção da superfície de resposta para fadiga em tração – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 32 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 32 – Ajuste do modelo para fadiga em tração

Ajuste do modelo	Fadiga em tração (log n° de ciclos)
R múltiplo	0,9207
R ² (coeficiente de determinação)	0,8478
R ² ajustado	0,8063

Fonte: Autor

A tabela 33 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 33 – Análise de variância para fadiga em tração

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	20,42	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 33 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observou-se que a redução na concentração de fibra atua de modo a aumentar a vida de fadiga em tração, a presença de compatibilizante também causa influência, mas não no intervalo de significância em estudo.

Um aspecto importante para a vida em fadiga de materiais poliméricos é a natureza estatística do processo de falha e a dispersão que pode aparecer nos resultados. Uma dada amostra de material polimérico apresenta uma distribuição randômica de micro trincas, falhas internas e tensões residuais localizadas, que podem ocorrer por diversos motivos e, mesmo para amostras aparentemente idênticas, podem resultar em valores significativamente diferentes (CRAWFORD, 1998).

Todas as composições apresentaram valores de fadiga em tração maiores que o do PP controle.

A composição 10-4 apresentou os maiores valores, cerca de 30% a mais do que o PP controle. Maiores valores de fibra acabaram causando uma piora da vida em fadiga e isso pode ser explicado pois já que a vida em fadiga depende de uma delicada dispersão de micro trincas, falhas internas e tensões residuais, um excesso de fibra, provavelmente não compatibilizada, leva a uma maior quantidade de defeitos que podem causar a falha mais rapidamente.

Não há informação na literatura sobre fadiga em tração para compósitos de PP com fibras de PET, entretanto, comparando-se as médias dos valores de vida em fadiga desse estudo, com os obtidos por Caranti (2011), que utilizou fibra de bambu como reforço numa matriz de PP, encontrou-se incrementos também da ordem de 30%, contudo, para Caranti, esse incremento se deu com 40% de fibra e 4% de compatibilizante PP-g-MA, enquanto no presente trabalho resultados semelhantes foram alcançados para a composição 10-4.

4.1.5 Ensaio de deflexão por temperatura – HDT

Os ensaios de HDT foram todos realizados em triplicatas para melhor análise estatística. Um resumo com as médias dos resultados encontra-se na tabela 34:

Tabela 34 – Resultados das temperaturas de deflexão térmica com média e desvio padrão

		Temperatura de deflexão térmica (°C)	
% de Fibra	% de Compatibilizante	Média	Desvio Padrão
0	0	50,87	± 0,94
5	4	57,10	± 0,19
10	1	60,10	± 0,86
10	4	60,83	± 0,95
14	2,5	61,37	± 0,74
18	1	62,33	± 1,08
18	4	63,03	± 0,33

Fonte: Autor

A figura 46 mostra os valores de temperatura de deflexão térmica bem como sua dispersão para as diferentes composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

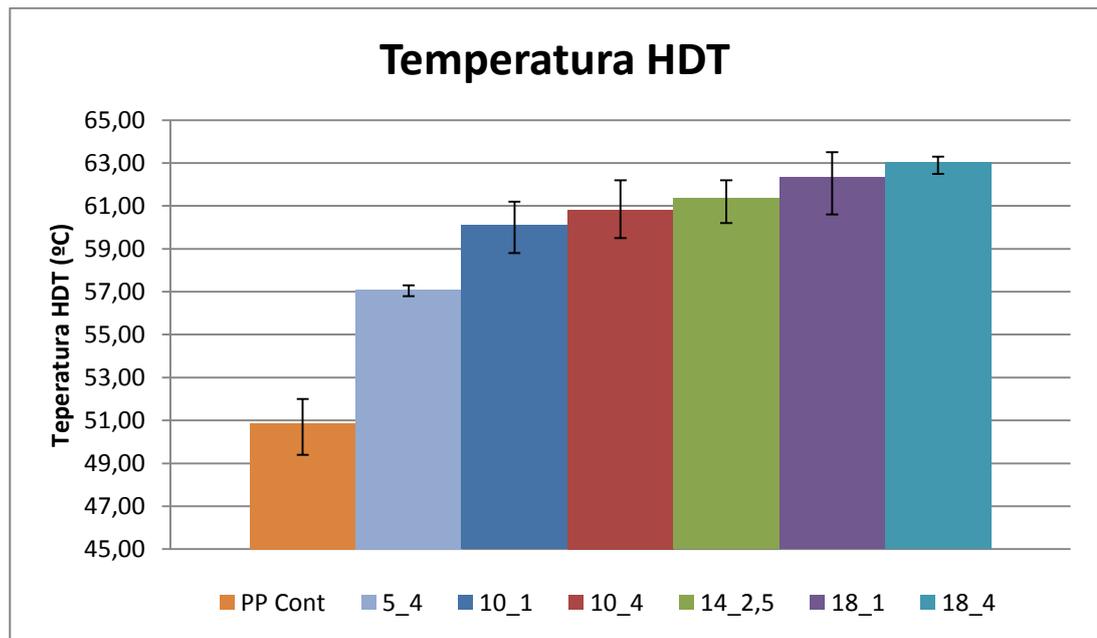


Figura 46 – Valores de temperatura de deflexão térmica (HDT) para cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 35 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 35 – Variáveis do modelo de regressão para HDT

	Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	61,41	0,283	216,99	0,000
X1 (% Fibra)	1,02	0,316	3,23	0,007
X2 (% Comp)	0,42	0,316	1,34	0,206
X1.X2	-0,01	0,316	-0,02	0,979

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que o intercepto (constante) e o efeito codificado X_1 é significativo para os valores de HDT. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra abaixo:

$$Y = 61,41 + 1,02 * X_1 \quad (13)$$

A figura 47 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para HDT, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

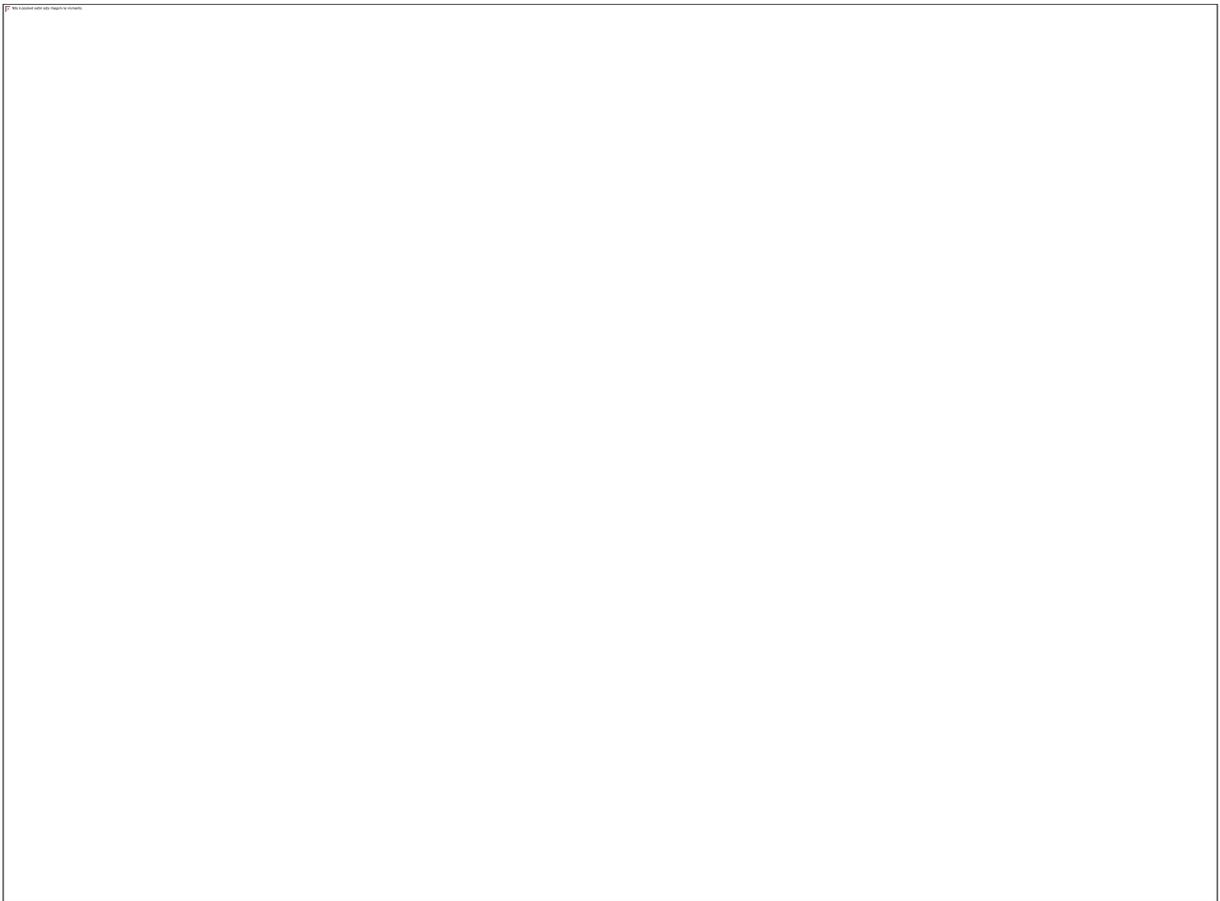


Figura 47 – Projeção da superfície de resposta para temperatura de deflexão térmica HDT – % de fibra = X_1 e % de compatibilizante = X_2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

A tabela 36 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 36 – Ajuste do modelo para a temperatura de deflexão térmica HDT

Ajuste do modelo	temperatura de deflexão térmica HDT (°C)
R múltiplo	0,7265
R ² (coeficiente de determinação)	0,5279
R ² ajustado	0,3991

Fonte: Autor

A tabela 37 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 37 – Análise de variância para a temperatura de deflexão térmica HDT

	df	F	<i>p</i>
Regressão	3	4,10	0,00
Resíduo	21		
Total	24		

Fonte: Autor

Pela tabela 37 vemos o valor da razão F superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor *p* dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo.

Pelos dados obtidos observou-se que o aumento na concentração de fibra atua de modo a aumentar a temperatura de deflexão térmica. Assim como concluído nas propriedades de flexão, o ensaio de HDT também é realizado sob deflexão do corpo de prova, a energia interfacial entre as fibras e a matriz polimérica foi pouco solicitada durante o ensaio, deste modo, o teor do agente compatibilizante PP-g-MA não resultou significativo no modelo.

Todas as composições apresentaram valores de HDT superiores aos do PP controle, mostrando uma maior estabilidade conferida ao compósito. O maior valor se deu para a composição 18-4, chegando a uma temperatura quase 30% superior ao do PP controle.

4.1.6 Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As tabelas 38 e 39 mostram os valores de T_m , ΔH_m e X_c para o PP, para a fibra de PETr e para os compósitos:

Tabela 38 – Caracterização calorimétrica do PP, do PETr e dos compósitos

Compósito	Fusão PP					
	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)		X_c (%)	
PP puro	167,5	±3,8	100,7	±2,4	53	±3,2
PETr puro	-		-		-	
5-4	168,8	±2,5	78,0	±2,6	45	±3,0
10-1	168,8	±4,4	82,9	±1,8	49	±2,9
10-4	167,8	±3,9	109,2	±2,6	67	±3,4
14-2,5	166,1	±4,8	109,0	±2,8	69	±3,6
18-1	165,8	±2,7	73,5	±2,0	48	±3,1
18-4	167,3	±4,5	70,5	±1,7	48	±2,9

Fonte: Autor

Tabela 39 – Caracterização calorimétrica do PP, do PETr e dos compósitos

Compósito	Fusão PET					
	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)		X_c (%)	
PP puro	-	-	-	-	-	-
PETr puro	251,5	±5,1	36,1	±3,6	30	±5,3
5-4	249,7	±5,2	1,7	±3,6	28	±5,1
10-1	249,6	±4,9	3,3	±2,9	28	±4,7
10-4	248,6	±5,9	5,2	±2,4	43	±4,6
14-2,5	248,4	±4,8	8,1	±3,5	48	±4,7
18-1	248,6	±2,7	6,8	±2,2	32	±4,4
18-4	249,1	±4,5	7,2	±2,6	36	±5,8

Fonte: Autor

A percentagem de cristalinidade dos componentes foi determinada pela equação 14:

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ} \cdot w} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde $X_c\%$ é a percentagem de cristalinidade, w é a fração mássica do componente, ΔH_m é o calor de fusão do componente e ΔH_m° é o calor de fusão do polímero 100% cristalino. Adotou-se para os valores de ΔH_m° 119,8 J/g para o PETr, segundo Pluta et al. (2001) e 190,0 J/g para o PP, segundo Campos et al. (2010).

A figura 48 e 49 mostram os valores de cristalinidade bem como sua dispersão para as diferentes composições, tanto para o percentual PP quanto para o percentual PET nas composições, é apresentado também o valor para o polipropileno puro, o mesmo utilizado na formulação dos compósitos.

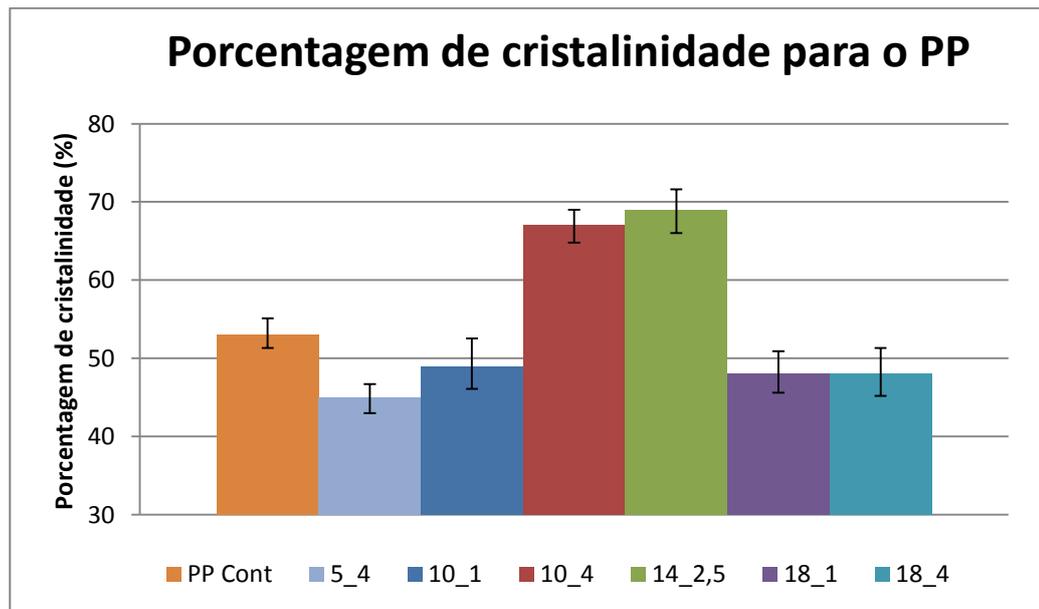


Figura 48 – Valores de cristalinidade para a porção PP em cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

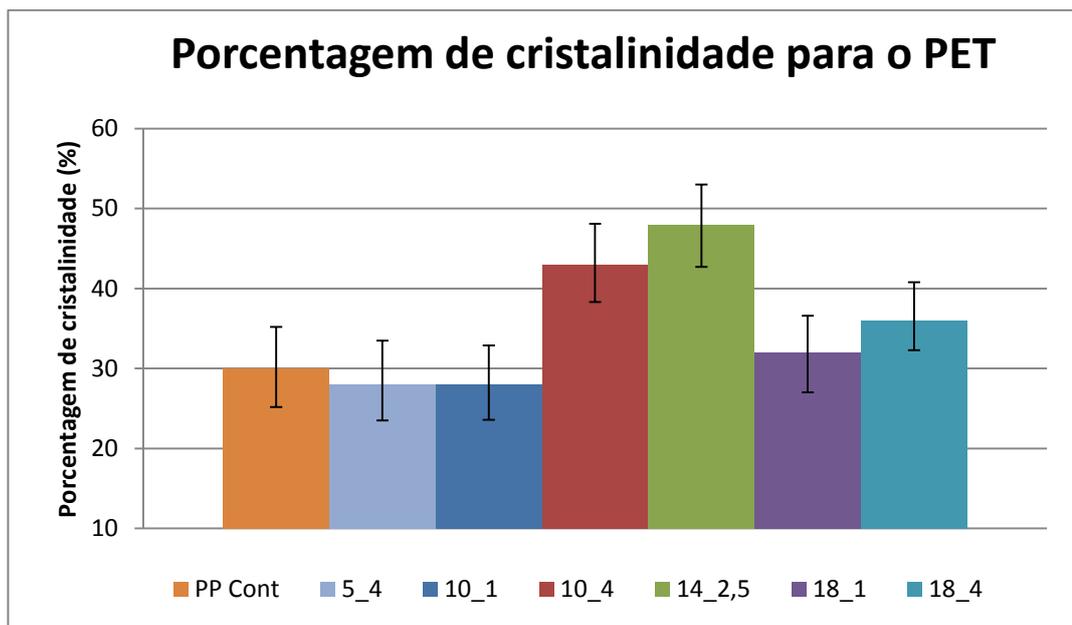


Figura 49 – Valores de cristalinidade para a porção PET em cada formulação e para o PP puro (controle).

Fonte: Autor

Os dados, à exceção da composição 5-4 e do PP controle, também foram analisados pelo Software Statistica® da StatSoft, a tabela 40 apresenta os coeficientes de regressão estimados:

Tabela 40 – Variáveis do modelo de regressão para a cristalinidade da parcela PP e PET

	PP				PET			
	Coeficientes de regressão		Significância estatística		Coeficientes de regressão		Significância estatística	
	Parâmetro	Erro padrão	t	p	Parâmetro	Erro padrão	t	p
Intercepto	55,85	1,79	31,19	0,000	37,59	1,94	19,35	0,000
X1 (% Fibra)	-4,91	2,00	-2,45	0,031	-	-	-	-
X2 (% Comp)	4,5	2,00	2,24	0,046	4,89	2,17	2,17	0,045
X1.X2	-4,5	2,00	-2,24	0,046	-	-	-	-

Fonte: Autor

Os valores de p inferiores a 0,05 revelam que para a parcela PP o intercepto (constante), o efeito codificado X1, o efeito codificado X2 e a interação X1.X2 são significantes para os valores de cristalinidade. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra na equação 15:

$$Y = 55,85 - 4,91*X1 + 4,5*X2 - 4,5*X1.X2 \quad (15)$$

Para a parcela PET temos que o intercepto (constante) e o valor codificado X2 são significantes para os valores de cristalinidade. A equação do modelo de regressão múltipla, utilizando apenas os valores significativos, se encontra na equação 16:

$$Y = 37,59 + 4,89*X2 \quad (16)$$

A tabela 41 indica os valores dos coeficientes de determinação:

Tabela 41 – Ajuste do modelo para a cristalinidade do PP e do PET

Ajuste do modelo	Cristalinidade do PP (%)	Cristalinidade do PET
R múltiplo	0,7711	0,6094
R ² (coeficiente de determinação)	0,5947	0,3714
R ² ajustado	0,4841	0,2000

Fonte: Autor

A tabela 42 a seguir mostra o valor da variável F:

Tabela 42 – Análise de variância para a cristalinidade para as parcelas PP e PET

	PP			PET		
	df	F	p	df	F	p
Regressão	3	5,37	0,01	3	2,16	0,14
Resíduo	21			21		
Total	24			24		

Fonte: Autor

Pela tabela 41 vemos que, para a parcela PP, o valor da razão F é superior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor p dentro do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão é estatisticamente significativo. Já para a parcela PET o valor F é inferior ao valor tabelado para razão de 3 graus de liberdade no numerador por 21 no denominador, que é de 3,07, e o valor p fora do nível de 0,05, mostrando que o modelo de regressão não é estatisticamente válido. Por conta dessa diferença será apresentado a superfície de resposta apenas para os valores de cristalinidade para a parcela PP.

A figura 50 mostra a superfície de resposta projetada em uma curva de contorno para a parcela PP, foram utilizados apenas os valores do planejamento fatorial, sem a composição 5-4 e sem o PP puro.

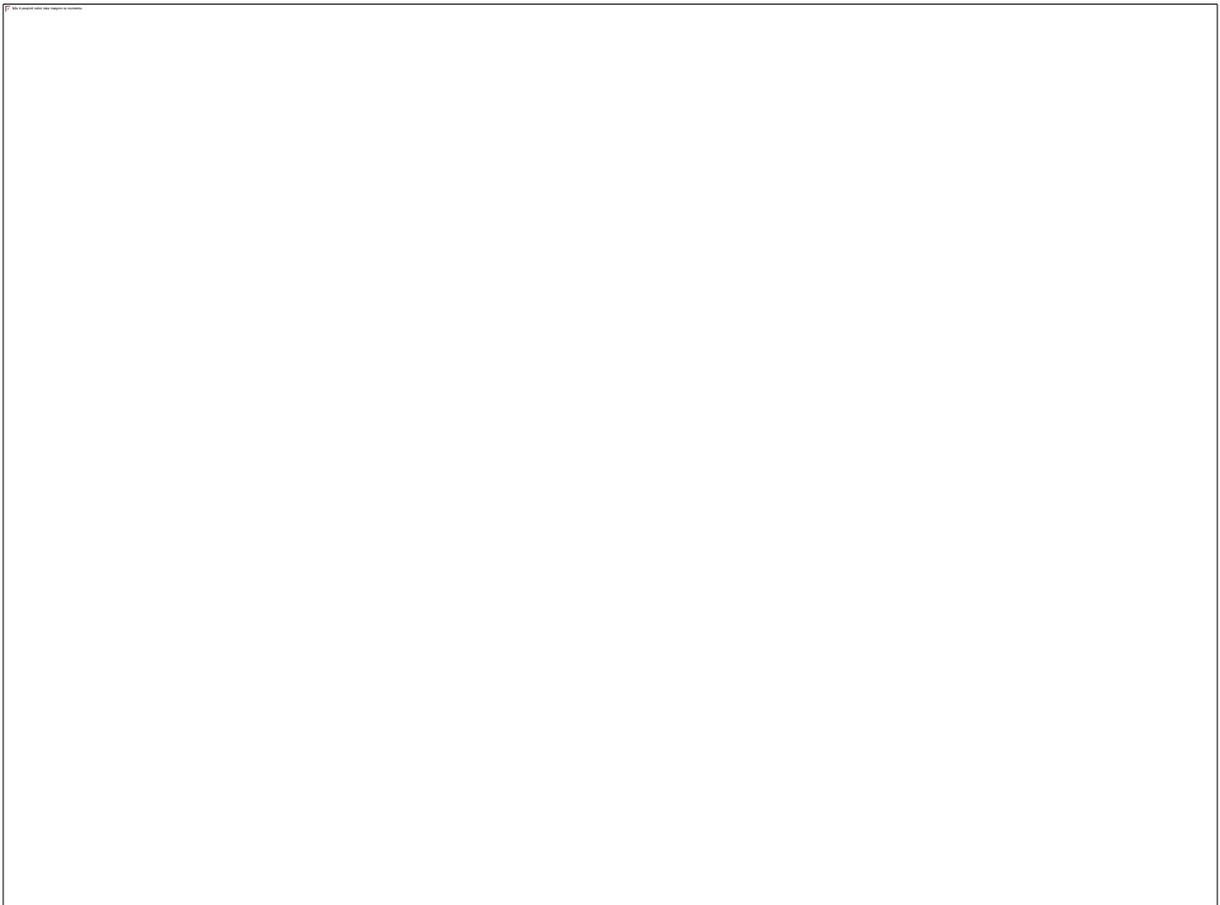


Figura 50 – Projeção da superfície de resposta para a cristalinidade do PP – % de fibra = X1 e % de compatibilizante = X2

Fonte: Software Statistica® – StatSoft

Os valores de Tg para o PP e PETr não foram obtidas, para o PP isso ocorreu pois sua Tg fica abaixo da temperatura ambiente e o equipamento utilizado não tinha capacidade de varrer essa faixa, já para o PETr a pouca quantidade de fibras pode não ter sido suficiente para ser detectado pelo equipamento, a dificuldade em obter Tg do PETr para baixas concentrações do mesmo já foi observada em blendas no estudo de Pluta et al. (2001).

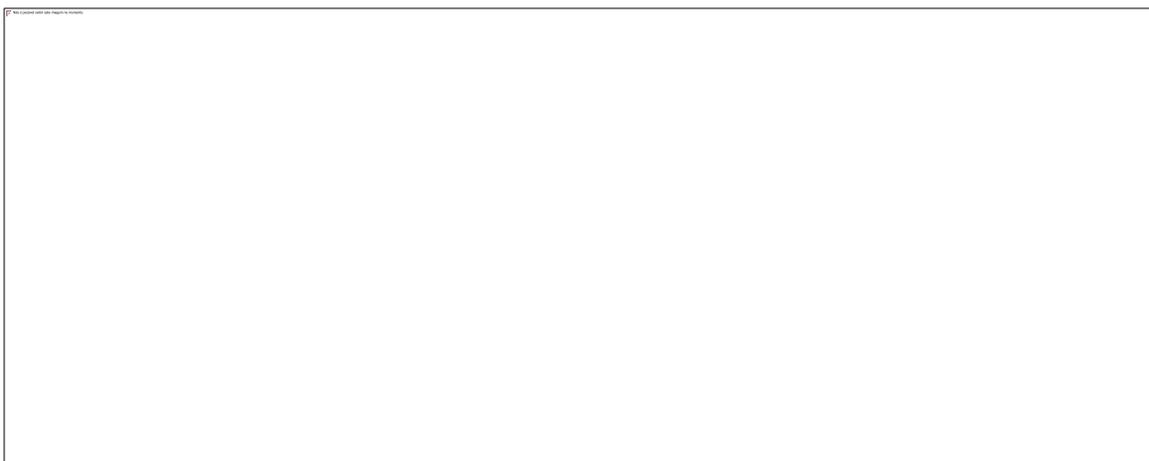
Verifica-se que as Tm tanto do PP e do PETr tiveram uma variação muito pequena. Pluta et al. (2001) observaram uma variação parecida, entretanto, nela a Tm do PETr diminuía conforme a quantidade de PP aumentava, a explicação dada pelos autores é a de que quando a concentração de PETr diminui, a área interfacial entre PETr e PP diminui, então o efeito da nucleação também diminui, tornando a Tm do PETr menor para maiores quantidades de PP.

Já para a cristalinidade os resultados variam bastante. Em relação ao PP foi observado uma redução na cristalinidade para a maioria dos compósitos e um ligeiro aumento para as composições 10-4 e 14-2,5. Já para o PETr as composições apresentaram valores próximos ao do PETr puro, novamente com aumento para as composições 10-4 e 14-2,5. O decréscimo na cristalinidade do PP com a adição de PETr foi observado por Caldeira (2011) em blendas de PP/PETr e compatibilizante poli (etileno-*co*-acrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila), a autora não dá uma clara explicação para o fenômeno.

4.2 Análise morfológica

A análise morfológica das fibras PETr e dos compósitos 10-1, 10-4, 14-2,5, 18-1 e 18-4, foi feita por meio de microscopia eletrônica de varedura.

A figura 51 (a) e (b) mostra a homogeneidade das fibras de PETr, revelando que elas são estruturas maciças e lisas com poucas ranhuras. Esse é um dos fatores que dificulta a adesão entre fibra e matriz.



(a)

(b)

Figura 51 – Fotomicrografias de MEV, morfologia das fibras de PETr

Resolução: (a) e (b) 20 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV

Os compósitos foram solubilizados visando analisar a forma como as fibras de PETr ficaram após todas as etapas de processamento. Encontrou-se fibras torcidas e desfiadas, como se pode ver na figura 52.

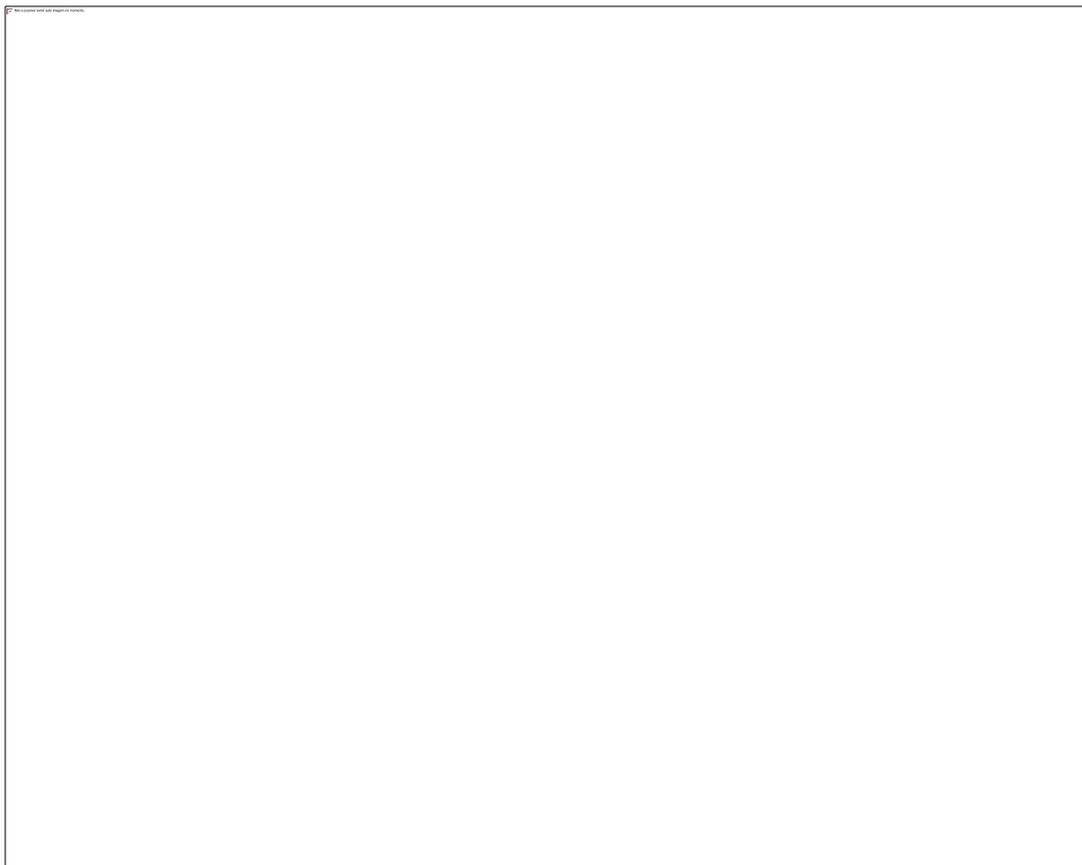


Figura 52 – Fotomicrografias de MEV, morfologia das fibras de PETr solubilizadas

Resolução: 200 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV

O tamanho final da fibra foi medido por microscopia óptica, a distribuição normal dos valores encontrados se encontra na figura 53. Nota-se uma maior frequência dos resultados próximos de 1000 μm ou 1 mm, uma redução média de dez vezes quando comparadas as fibras antes do processamento, que tinham 10 mm.

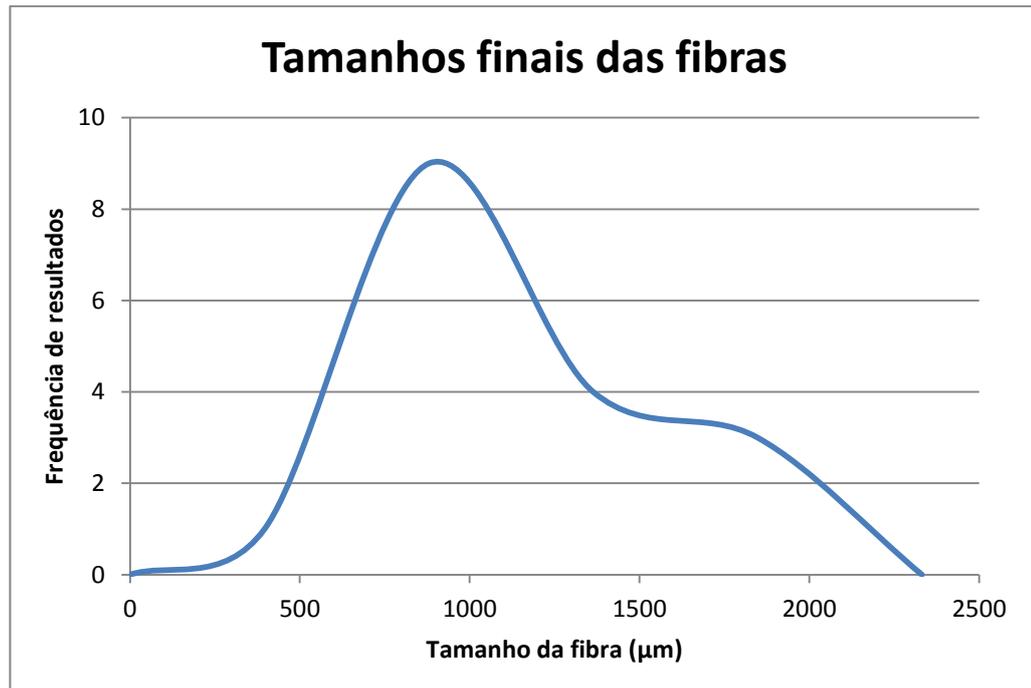


Figura 53 – Tamanhos finais das fibras após todas as etapas de processamento.

Fonte: Autor

A morfologia de fratura em tração dos compósitos também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Encontramos nas superfícies de fratura os fenômenos de arrancamento e ruptura das fibras, conforme figuras 54 e 55.



Figura 54 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 14% de fibras de PETr e 2,5% de compatibilizante PP-g-MA. Setas vermelhas ilustram o fenômeno de arrancamento.

Resolução: 200 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.



Figura 55 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.

Resolução: 20 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

O descolamento da fibra em relação à matriz também é visível nas fotomicrografias, a figura 56 ilustra um exemplo.

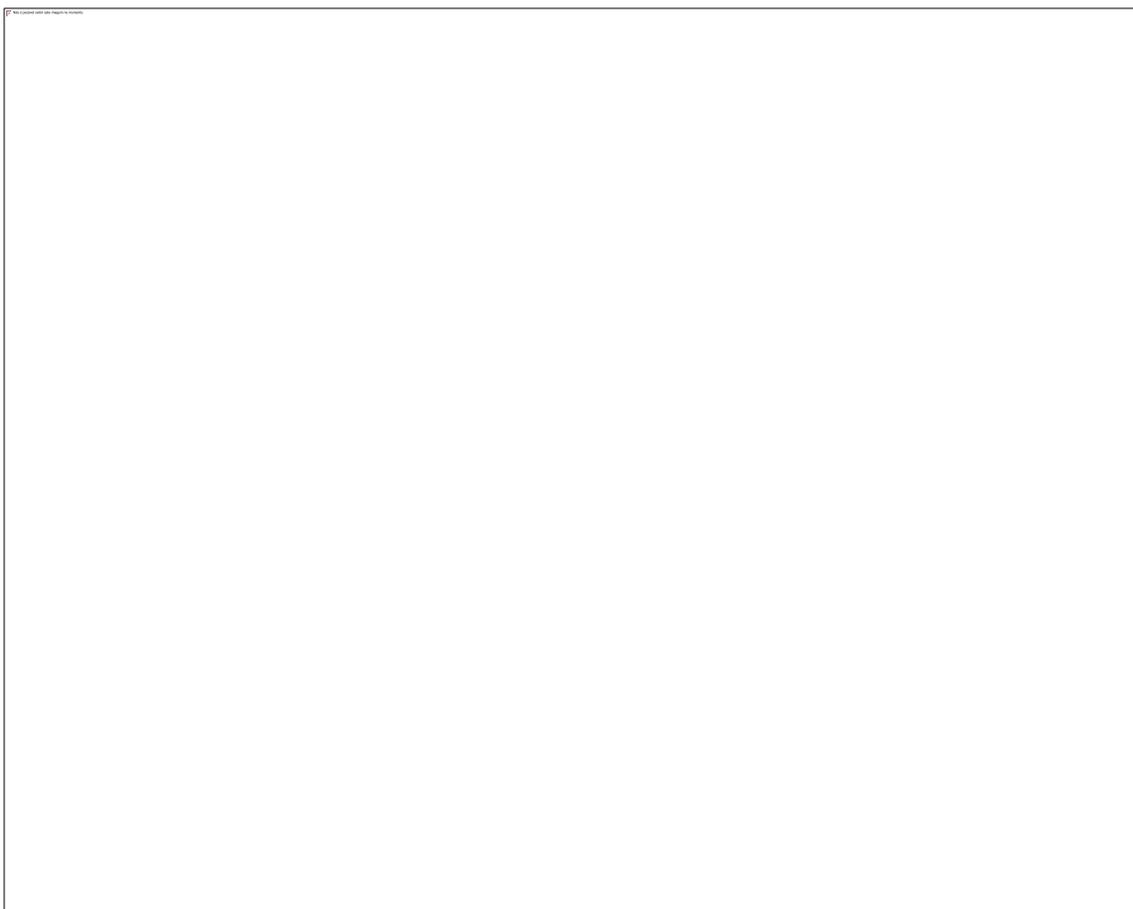


Figura 56 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA. Setas vermelhas ilustram o descolamento da fibra.

Resolução: 200 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

A figura 57 mostra em (a) morfologia do compósito com 10% de fibra PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA e (b) morfologia do compósito com 10% de fibra PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.

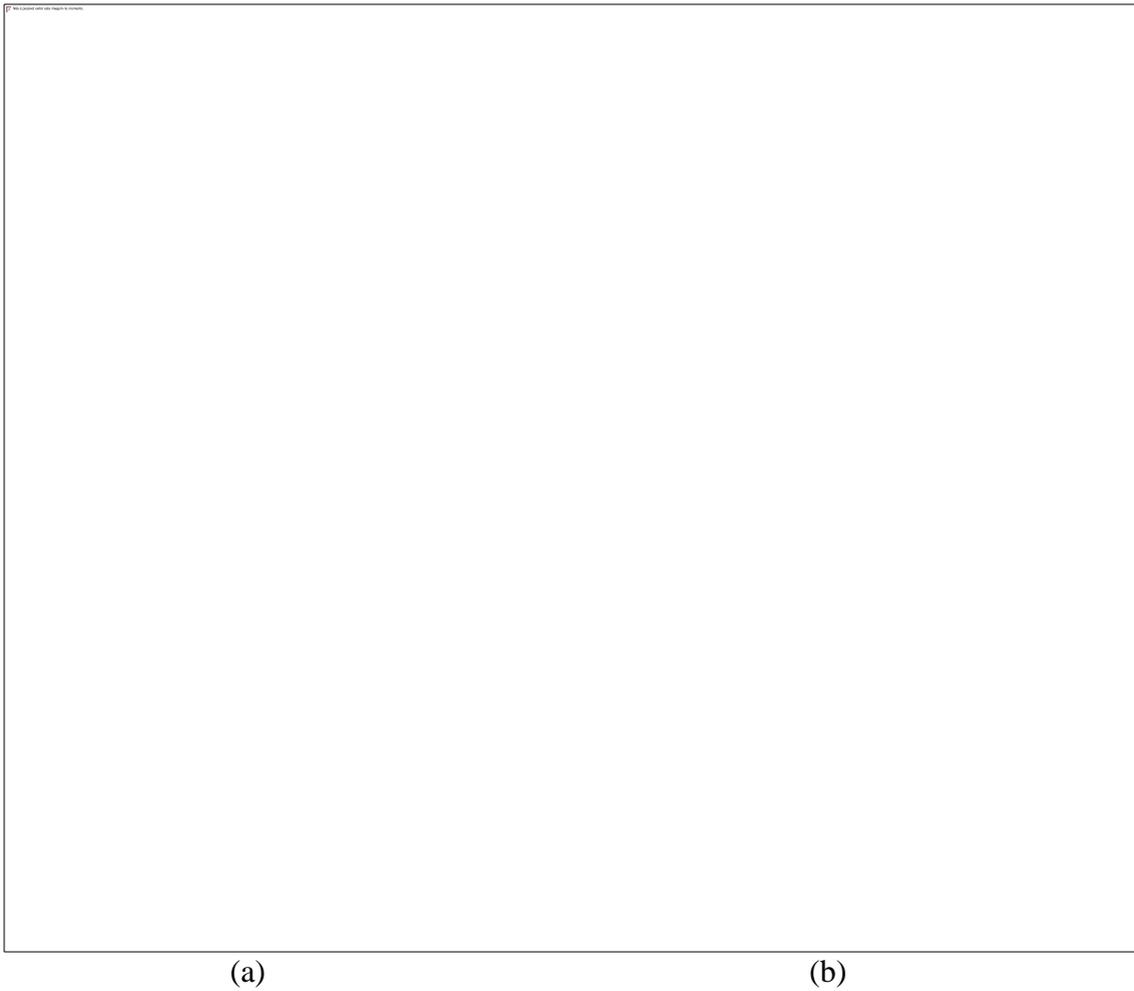


Figura 57 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.

Resolução: 200 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

Percebe-se uma melhora na adesão na imagem 58-b já que a ruptura das fibras ocorreu de modo mais rente que na imagem 58-a. A ampliação mostrada na figura 53 ilustra melhor esse fenômeno, temos em (a) morfologia do compósito com 10% de fibra PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA e (b) morfologia do compósito com 10% de fibra PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.



(a)

(b)

Figura 58 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 10% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA.

Resolução: 20 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

A figura 59 mostra (a) morfologia do compósito com 18% de fibra PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA e (b) morfologia do compósito com 18% de fibra PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA. Nota-se na composição com 1% de compatibilizante uma adesão pobre da fibra com a matriz, já na composição com 4% de compatibilizante, temos regiões com boa adesão, indicado pela seta vermelha, e regiões com adesão mais pobre, indicado pela seta amarela, isso mostra que a quantidade de compatibilizante provavelmente não foi suficiente para a quantidade de fibra.



(a)

(b)

Figura 59 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em tração, (a) compósito com 18% de fibras de PETr e 1% de compatibilizante PP-g-MA (b) compósito com 18% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA. Seta vermelha mostra fibra com boa compatibilização, seta amarela mostra fibra com adesão mais pobre.

Resolução: 20 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

A morfologia de fratura em fadiga sob esforço em tração pode ser visto na imagem 60, na seta vermelha pode ser visto o arrancamento das fibras e na seta amarela a ruptura das fibras.



Figura 60 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em fadiga, compósito com 14% de fibras de PETr e 2,5% de compatibilizante PP-g-MA. Seta vermelha mostra arrancamento da fibra e seta amarela mostra ruptura da fibra.

Resolução: 200 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

O esforço em fadiga também levou as fibras a desfiarem, como pode ser visto na imagem 61.



Figura 61 – Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em fadiga, compósito com 10% de fibras de PETr e 4% de compatibilizante PP-g-MA. Fibra de PETr desfiada.

Resolução: 20 μm

Fonte: Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV.

5. CONCLUSÃO

Comprovou-se que as propriedades do polipropileno são alteradas após a adição de fibras PETr. As influências são significativas em todas as propriedades estudadas, que foram resistência à tração, deformação na ruptura, módulo em tração, tensão em flexão para 5% de deformação, módulo em flexão, energia absorvida no impacto, fadiga em tração, temperatura HDT e cristalinidade medida em DSC.

Comparando-se compósitos com os mesmos percentuais de compatibilizante obteve-se, para um aumento apenas na concentração de fibras PETr, aumento no módulo em tração, tensão em flexão para 5% de deformação, módulo em flexão e temperatura HDT, e redução para resistência à tração, deformação na ruptura, energia absorvida no impacto e fadiga em tração. Salvo os valores de resistência à tração, os demais ficaram dentro do esperado, já que a fibra atua de modo a deixar o compósito mais rígido e menos tenaz. Para os valores de resistência à tração, a explicação encontrada para maiores quantidades de fibras não levarem a um aumento na tensão máxima se deu no fato de que o compatibilizante pode não estar adicionado em quantidade suficiente, criando um excesso de fibras não compatibilizadas que acabam atuando como concentradoras de tensão. Análises por MEV comprovaram essa falta de compatibilização para as composições com 18% de fibras, onde regiões com maior e menor adesão foram encontradas. A energia absorvida no impacto apresentou um resultado curioso para a composição com 5% de fibras, nessa composição o valor da propriedade ficou superior ao do PP controle, na literatura encontra-se a explicação para o fenômeno pois as fibras PET atuam como agente nucleante do PP, mudando sua morfologia e essa mudança leva a um aumento na energia absorvida no impacto.

A adição de agente compatibilizante PP-g-MA atuou de modo a melhorar a adesão entre as fibras de PETr e a matriz de PP. Ao compararmos composições com mesmo percentual de fibras PETr obteve-se, para um aumento na concentração de compatibilizante, aumento nas propriedades de resistência à tração, módulo em tração, tensão em flexão para 5% de deformação, módulo em flexão, fadiga em tração e temperatura HDT, e redução nos valores de deformação na ruptura e energia absorvida no impacto.

Os valores de cristalinidade encontrados na análise DSC apresentaram queda para praticamente todos compósitos quando comparados aos valores de PP puro, para o PETr puro os valores foram praticamente constantes, nos dois casos as exceções ficaram por conta das composições 10-4 e 14-2,5, que apresentaram valores de cristalinidade superiores. Quanto às

temperaturas de fusão do PP e do PETr não houve mudanças significativas.

Análises por microscopia óptica mostraram que as fibras ficaram, em média com um décimo do seu tamanho original, reduzindo de 10 milímetros para 1 milímetro. Imagens de MEV indicaram que as fibras também se enovelaram durante o processamento.

Fenômenos de arrancamento e ruptura das fibras foram vistos com MEV para todas as composições analisadas, tanto para tração quanto para fadiga. Observações também indicaram que a concentração de compatibilizante não foi suficiente para uma adesão adequada em nenhuma das composições, embora tenham sido encontradas melhoras na adesão para maiores concentrações de compatibilizante. As imagens em fadiga também revelaram que as fibras acabaram desfiando devido ao esforço.

Pode-se concluir que a adição de fibras de PETr e agente compatibilizante PP-g-MA a uma matriz de PP gera um ganho em diversas propriedades e pode ser usada na confecção de compósitos. Deve-se ter atenção à quantidade de fibra e de compatibilizante adicionados, visto que suas concentrações podem tanto maximizar quanto minimizar determinada propriedade.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os ensaios e modelos obtidos fundamentam as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) Alterar o tipo de agente compatibilizante – O PP-g-MA promove uma interação física entre a matriz e a fibra de PETr, a alteração para um outro agente compatibilizante, por exemplo o polipropileno graftizado com metacrilado de glicidila (PP-g-GMA), levando a uma compatibilização química entre a matriz e a fibra pode levar a um aumento nas propriedades.
- b) Tratar a superfície da fibra – Como analisado nas fotomicrografias, as fibras de PETr são lisas em sua maioria, o que dificulta a compatibilização, um tratamento químico sobre elas capaz de promover uma rugosidade poderia melhorar a adesão visto que seria possível uma interação mecânica entre fibra e matriz.
- c) Adicionar compatibilizante durante a pré-mistura – No presente trabalho o PP e as fibras de PETr foram misturadas em misturador HAAKE e posteriormente extrudadas, na extrusora o agente compatibilizante foi adicionado. A adição de compatibilizante durante essa mistura no misturador HAAKE poderia gerar uma melhor dispersão do compatibilizante e um aumento nas propriedades.
- d) Adicionar maiores percentuais de compatibilizante – Uma das observações feitas é que o PP-g-MA na proporção de 4% não promoveu uma adesão ideal entre a matriz e maiores percentuais de fibras. O estudo com percentuais maiores de PP-g-MA poderia ser feito para observar como o compósito se comportaria.

PUBLICAÇÕES

1. “Compósitos de polipropileno e fibras de PET reciclado: Compatibilização e propriedades mecânicas e térmicas”, aceito para apresentação ORAL do CBECIMAT, Joinville, Santa Catarina, Brasil, Novembro de 2012.

Autores: Nonato, R.C.; Bonse, B.C.

2. “Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Recycled PET Fibers”, aceito para apresentação ORAL do PPS-28, Pattaya, Tailândia, Dezembro de 2012.

Autores: Nonato, R.C.; Bonse, B.C.

REFERÊNCIAS

AIESCO, LTD. JAPAN. **Manual Técnico: PET Bottle Recycling Process**. Tokyo, 2004.

ARZONDO, L.M.; PEREZ, C.J.; CARELLA, J.M. **Injection molding of long sisal fiber-reinforced polypropylene: effects of compatibilizer concentration and viscosity on fiber adhesion and thermal degradation**. *Polymer Engineering and Science*, April, 2005.

ASHBEE, K. H. G., **Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites**, 2 ed., Boca Raton: CRC, 1993.

Associação Brasileira da Indústria do PET, censo de reciclagem do PET, 2009-2010. Disponível em < www.abipet.org.br/index.htm?method=mostrardownloads&categoria.id=3 > acessado em 20/02/2012.

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

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**, [SN], New York: Taylor & Francis, 2003.

BETTINI, Sílvia Helena Prado. Effect of Processing Conditions on Thermal Behaviour and Mechanical Properties of Polypropylene – Clay Nanocomposites. In: PPS-23. Polymer Processing Society. 23 rd Annual Meeting, 2007, Salvador. **Proceedings of the Polymer Processing Society PPS-23**, 2007.

BETTINI, Sílvia Helena Prado ; ULIANA, Arnaldo ; HOLZSCHUH, Dennis . Effect of Process Parameters and Composition on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Polypropylene/Sawdust Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2233-2241, 2008.

BETTINI, S.H.P.; et al. Effect of Sawdust Surface Treatment and Compatibilizer Addition on Mechanical Behavior, Morphology, and Moisture Uptake of Polypropylene/Sawdust Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 978-985, 2010.

BETTINI, S.H.P.; et al. Investigation on the Use of Coir Fiber as Alternative Reinforcement in Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science (Print)**, 2010.

BONSE, B. C.; et al. Effect of Compatibilizer and Bamboo Fiber Content on the Mechanical Properties of PP-g-MA Compatibilized Polypropylene/Bamboo Fiber Composites. In: **Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting – PPS-26**; July 4-8, 2010 Banff (Canada).

BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. **Compósitos Estruturais**. São Paulo: Artliber, 2011.

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

CALAFUT, T.; MAIER, C. **Polypropylene: The definitive user's guide and databook**. Plastic Design Library, 1998.

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

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

CAMPOS, A.; MARCONATO, J.C.; FRANCHETTI, S.M.M.; Biodegradação de filmes PP/PCL em solo e solo com chorume. **Polímeros**, 2010, Vol. 20, 295-300.

CARANTI, Lilian Roberta Arisa, **Estudo da influência dos teores de fibra, agente compatibilizante e tamanho de fibra nas propriedades de compósitos de polipropileno com fibra de bambu**. 2011, 187f. Tese (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), São Bernardo do Campo.

CHA, JAEHYUG; WHITE, JAMES L. Maleic Anhydride Modification of Polyolefin in an Internal Mixer and a Twin-Screw Extruder: Experiment and Kinetic. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 7, p. 1227-1237, July 2001.

CHEN, ERIC J. H.; HSIAO, BENJAMIN S. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites. **Polymer Engineering and Science**. v. 32, n. 4, p. 280-286, Feb. 1999.

CORREA, C. A.; et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos, v. 13, n. 3, p. 154-165, jul/set. 2003.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, 2 ed., Massachussets, EUA: Addison-Wesley, 1978.

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.

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

EHRIG, R. J., **Plastic Recycling – Products and Process**, New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1992.

FRIEDRICH, K. et. al., Microfibrillar reinforced composites from PP/PET blends: Processing, morphology and mechanical properties. **Composites Science Technology**, 2004, Vol. 65.

GARCIA, Amauri, SPIM; Jaime alvares; SANTOS, Carlos Alexandre. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GORDON, J. E. **The new science of strong materials**, 2 ed. England, UK: Penguin, 1976.

GIBSON, R. F., **Principles of composite material mechanics**, McGraw-Hill International, New York, 1994.

HAIR, Joseph F. Jr.; et al. **Análise multivariada de dados**. ed. 6. Porto Alegre: Bookman Companhia, 2009.

KALIA, SUSHEEL; KAITH, B. S.; KAUR, Inderjeet. Pre treatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering and Science**. v. 49, n. 7, p. 1253-1272, Jul 2009.

KIRSCHBAUM, R.; Van DINGENEN – Advances in gelspining technology and Dyneema fiber applications, In: Lemstra P.J. and Kleintjes L.A., ed. Integration os Fundamental Polymer Science and Technology – 3, London and New York, **Elsevier Applied Science**, 178-198, 1989.

LEE, JENNIFER A.; et al. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites. **Polymer**, n.45, p. 6595-6600, 2004.

LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; ARROYO, M. Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites. **Polymer**, n.41, p. 7761-7767. 2000.

LÓPEZ-MANCHADO, M.A.; ARROYO, M. Effect of the incorporation of pet fibers on the properties of thermoplastic elastomer based on PP/elastomer blends. **Polymer**, n.42, p. 6557-6563, 2001.

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.

MANCINI, S.D.; ZANIN, M. **Recyclability of Pet from Virgin Resin**, Universidade Federal de São Carlos, 1999 Article - Departamento de Engenharia de Materiais.

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, May 1997.

MONTENEGRO, R.S.P.; ZAPORSKI, J; RIBEIRO, M.C.M.; MELO, K.C.A. **Polipropileno**, Estudo BNDES (AO1,GESET4), 1996.

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

MUÑOZ, Pablo Andrés Riveros, **Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas**. 2010, 146f. Tese (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), São Bernardo do Campo.

NETO, Flamínio Levy; PARDINI, Luiz Cláudio. **Compósitos Estruturais**, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

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

ODIAN, George. **Principles of polymerization**, 4 ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.

OKUBO, Kazuya; FUJII, Toru; THOSTENSON, Erik 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, Kazuya; FUJII, Toru; YAMAMOTO, Yuzo. 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.

PEREIRA, R.C.C.; MACHADO, A.H.; SILVA, G.G. **(Re) Conhecendo o PET.**

Revista Química Nova na Escola. Química e Sociedade. Ed. 15/maio/2002.

PEREIRA, Denise de Souza. **Propriedade de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxano.** 2006. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira.

PIETRASANTA, Y.; et al.; Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins. **Macromolecular Chemistry and Physics.** Vol. 200, p. 142-149, 1999.

PLUTA, M.; BARTCZAK, Z.; PAWLAK, A.; GALESKI, A.; Pracella M Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. **Journal Applied Polymer Science**, 2001, Vol. 82, p. 1423-1436.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**, São Paulo: Artliber, 2000.

RABINOWITZ, Stephen; 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.

RANA, A. K.; MANDAL, A.; MITRA, B. C.; JACOBSON, R.; ROWELL, R.; BANERJEE, A. N. Short Jute fiber-reinforced polypropylene composites: effect of compatibilizer. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Science.** v. 71, p. 531-539, Jan 1999.

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

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. Poli (Tereftalato de Etileno) PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismo de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, V. 19, Jan. 2009.

SANTOS, A. C. Reciclagem de PET: Purificação por Extrusão. Congresso Plastshow – **Soluções para a Indústria de Transformação de Plásticos**. Abril, 2004.

SANTOS, P.; PEZZIN, S.H. Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-pet fibres. **Journal of Materials Processing Technology**, p. 143–144, 2003.

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

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and properties of PET fibre filled PP composites. **Polymer**, n. 42, p. 4537–4548, 2001.

SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B., **Diffraction from Materials**. 2 ed. New York: Springer-Verlag, 1987.

SILVA, ROSANA VILARIM. **Compósitos de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYLE, C. B. **Química Orgânica**. 8 ed, Rio de Janeiro, LTC, v.1, 2005.

SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**, 4 ed. News Jersey, USA: John Willey & Sons, 2006.

UDA, M. J. **Logística reversa da reciclagem de garrafas PET em Curitiba**, 2010, Tese (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia e Meio Ambiente) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

WARNER, STEVEN B., **Fiber Science**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1995.

WIEBECK, H.; PIVA, A. M. **Reciclagem do Plástico. Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. São Paulo, S. P.: Artliber, 2004.

WILLIAM, J.K.; JAMES, H.H.; JEFFREY, A.M., **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York, USA: Marcel Dekker, 2003.

ZAPAROLLI, D. Abipet Perspectivas 2008. **Plástico Moderno**, São Paulo, n.399, p. 29-31, 2008.