

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DURABILIDADE MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRA DE COCO E TALCO

Marcela Caroline Antunes

São Carlos

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DURABILIDADE MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM
REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRA DE COCO E TALCO**

Marcela Caroline Antunes

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Co-orientadora: Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A636dm Antunes, Marcela Caroline.
Durabilidade mecânica de compósitos de polipropileno
com reforço híbrido de fibra de coco e talco / Marcela
Caroline Antunes. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
158 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Polímeros. 2. Polipropileno. 3. Reforço híbrido. 4.
Fibras naturais. 5. Talco. 6. Fadiga. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram a chegar até aqui, em especial aos meus pais Marcelino e Edna, minha irmã Rafaela, que sempre acreditam em mim, e mesmo nas horas difíceis me apoiaram e me incentivaram dando forças para continuar trilhando até a conclusão deste trabalho.

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais, pelo Centro Universitário de FEI- FEI (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

MARCELA CAROLINE ANTUNES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 13 DE AGOSTO DE 2012.

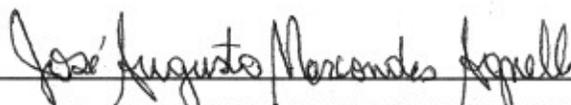
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA

Orientador

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO M. AGNELLI

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. CARLITO CALIL Jr.

LaMEM/EESC-USP

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer aos meus Pais Marcelino e Edna, minha irmã Rafaela e meu namorado André, por terem me ajudado a vencer todas as barreiras com as quais me deparei na vida, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando em tudo que fiz.

Ao Prof. Dr. José Alexandrino Sousa, pela orientação e discussões, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer imensamente a Prof. Dr. Sílvia H. P. Bettini pela paciência, atenção e por ser além de orientadora uma amiga, que pude contar em momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. José A. M. Agnelli, ao Prof. Dr. Elias Hage Jr. e Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pela atenção e aprendizado na área de compósitos reforçados com fibras naturais e fadiga.

Ao Mario Miranda por propiciar o contato com a empresa Imbrasfama que forneceu a fibra de coco.

Aos amigos Pablo Muñoz e Airton Morassi, pela enorme ajuda para que este trabalho pudesse ser concluído.

Aos técnicos do laboratório, pela prontidão em me ajudar sempre com muito respeito e carinho, em especial ao Osvaldo J. Correa e ao Fernando Passareli, que neste trabalho tiveram um maior envolvimento e atenção.

E a todos os meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando. Em especial a Juliana Garcia que me ajudou em tudo que precisei em quando estive em São Carlos.

À empresa Braskem, pela doação do polipropileno.

À empresa Magnesita S.A. pela doação de talco

Ao Projeto Coco verde e à empresa Imbrasfama pela doação da fibra de coco.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A utilização de fibras vegetais como possível reforço alternativo às fibras sintéticas, como as fibras de vidro, em compósitos poliméricos atende a nova exigência de desenvolvimento de materiais com tecnologia ambientalmente sustentável. Tais compósitos podem atender à busca por novos materiais em setores industriais, como o automobilístico, pois estes atendem às necessidades de adequado desempenho mecânico e explorando a baixa densidade destas fibras. Como durabilidade mecânica sob fadiga é de fundamental importância nesta área, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o desempenho mecânico sob fadiga de compósitos de polipropileno homopolímero (PP) com reforço conjunto de fibra de coco (FCo) e talco (T); reforço híbrido que possibilita um balanço superior de propriedades mecânicas e de baixa densidade. Assim, compósitos de PP com diversas concentrações total e relativa de reforço híbrido de FCo/T, compatibilizados com PP maleado (PP-g-MAH), foram preparados por extrusão (dupla rosca) e corpos de prova moldados por injeção para avaliar o desempenho mecânico de curta duração sob tração, flexão, DMTA e impacto e, numa etapa posterior, as de longa duração sob fadiga mecânica. O compósito híbrido que apresentou o melhor balanço de propriedades mecânicas de curta duração (rigidez, resistência e densidade) foi o PP reforçado com 30% de FCo, 20% de T e 3% de PP-g-MAH (porcentagens em massa). Este compósito híbrido e os compósitos referências (PP/30%FCo/3%PP-g-MAH e PP/20%T), além da matriz de PP, foram posteriormente avaliados sob fadiga. Os ensaios de fadiga mecânica foram conduzidos sob carregamento cíclico senoidal sob tração e em modo de tensão controlada (frequência de 3 e 6 Hz e $R=0,1$). Os resultados experimentais mostraram que os compósitos, híbrido e referências, falharam em um número de ciclos superior àquele apresentado por PP matriz, provavelmente devido à redução da histerese mecânica da matriz de PP com aumento no teor do reforço. No entanto, a extrapolação das curvas S-N de fadiga indica que todos os compósitos avaliados devem apresentar uma resistência à fadiga inferior à resistência limite de fadiga observada no PP não modificado.

DURABILITY MECHANICS OF HYBRID COMPOSITES OF POLYPROPYLENE REINFORCED WITH COCONUT FIBER AND TALC

ABSTRACT

The use of natural fibers, as possible alternative reinforcement for synthetic fibers such as glass fibers, in polymer composites meets the requirement for development of new materials with environmentally sustainable technology. Such composites are especially attractive for engineering applications, such as in automobile industry, as these new materials can meet the requirements for adequate mechanical performance whilst exploiting the low density of natural fibers. As the mechanical fatigue durability is of fundamental importance in this area, the main objective of this work is to study the mechanical fatigue properties of polypropylene homopolymer (PP) composites with hybrid reinforcement of coconut fiber (CoF) and mineral filler talc (T), used to obtain a better balance between mechanical properties and lower density. Thus, PP composites with hybrid FCo/T reinforcement and compatibilized with maleated PP (PP-g-MAH) were prepared by twin-screw extrusion at various concentrations and test specimens injection molded for short-term mechanical properties characterization (tensile, flexural, impact and DMTA tests). The PP hybrid composite with the best balance of mechanical properties of stiffness, strength and reduced density was formulated with 30%FCo, 20%T and 3%PP-g-MAH (wt %). This hybrid composite, along with its references composites with only FCo (30%) and only talc (20%), besides unmodified PP, were all submitted to fatigue testing carried out under cyclic sinusoidal tensile loading in tension controlled mode (frequency: 3 and 6 Hz and $R = 0.1$). The experimental results showed that all composites, both hybrid and reference composites, presented higher number of cycles to failure in comparison to the matrix PP polymer, probably due to reduction of mechanical hysteresis with increased content of reinforcement. However, extrapolation of the S-N fatigue curves indicates that all analyzed composites would present a fatigue resistance lower than the endurance limit observed for the unmodified PP polymer.

PUBLICAÇÕES

- Bettini, S.H.P.; Antunes, M.C.; Magnabosco, R. Investigation on the effect of a compatibilizer on the fatigue behavior of PP/coir fiber composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 51,p. 2184-2190, 2011.
- Antunes M.C.; Muñoz, P.A.R.; Bettini, S.H.P.; Sousa, A. Estudo da influencia do processamento em compósitos de polipropileno reforçado com fibra de coco. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011.
- Antunes, M.C.; Moraes D.V.O.; Magnabosco, R.; Bonse, B.C.; Bettini, S.H.P. Fatigue life of PP reinforced coir fiber composites: effect of compatibilizer and coir fiber contents, submetido à revista **Polymer Engineering & Science**, (PES-12-0614), em processo de publicação.
- Antunes M.C.; Bettini, S.H.P.; Sousa, A. Estudo da vida em fadiga de compósitos híbridos de PP reforçados com fibras de coco e talco, submetido ao **20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**, em processo de publicação.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 <i>Polipropileno</i>	7
3.2 <i>Agentes de Reforço</i>	9
3.2.1 Fibras Vegetais.....	10
3.2.1.1 Fibra de coco.....	14
3.2.2 Talco	19
3.3 <i>Compósitos Poliméricos</i>	21
3.3.1 Previsão do Módulo Elástico de Compósitos	24
3.3.2 Previsão da Resistência Mecânica de Compósitos.....	26
3.3.3 Comportamento Deformacional.....	27
3.3.4 Aspectos gerais sobre a interface polímero/reforço	28
3.4 <i>Compósitos Poliméricos com Fibra de Coco</i>	29
3.5 <i>Compósitos Poliméricos com Talco</i>	35
3.6 <i>Compósitos Híbridos</i>	36
3.7 <i>Fadiga Mecânica</i>	41
3.7.1 Curva S-N de Fadiga	43
3.8 <i>Fadiga Mecânica em Polímeros</i>	44

3.8.1	Efeito de frequência	48
3.9	<i>Fadiga Mecânica em Compósitos</i>	50
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
4.1	<i>Materiais</i>	59
4.1.1	Polipropileno (PP)	59
4.1.2	Fibra de Coco	59
4.1.3	Talco	60
4.1.4	Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)	60
4.2	<i>Métodos</i>	61
4.2.1	Moagem da Fibra de Coco	61
4.2.2	Caracterização das diferentes Fibras de Coco	62
4.2.2.1	Quantificação da Lignina	62
4.2.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	63
4.2.3	Preparação dos compósitos por Extrusão	63
4.2.3.1	Estudo do ponto de alimentação com base nos compósitos de PP/FCo ¹	65
4.2.3.2	Preparação do Concentrado de PP/Talco	66
4.2.3.3	Preparação dos Compósitos Referência PP/Talco	67
4.2.3.4	Preparação dos Compósitos PP/FCo ¹	67
4.2.3.5	Preparação dos Compósitos PP/FCo ²	68
4.2.4	Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova	70
4.2.5	Determinação da concentração dos reforços nos Compósitos	71
4.2.5.1	Concentração de Fibra de coco	71
4.2.5.2	Concentração de Talco	74
4.2.5.3	Concentração de reforços nos Compósitos Híbridos	75
4.2.6	Distribuição de tamanho da fibra de coco	76
4.2.7	Determinação da densidade dos compósitos	77
4.2.8	Ensaio Mecânicos de Curta Duração	78
4.2.8.1	Ensaio de Tração	78
4.2.8.2	Ensaio de Flexão	79
4.2.8.3	Ensaio de Impacto	79
4.2.9	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	80

4.2.10	Ensaio Mecânico de Longa Duração – Fadiga mecânica	81
4.2.11	Microscopia Eletrônica de Varredura	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	<i>Avaliação comparativa entre as Fibras de Coco estudadas</i>	85
5.2	<i>Quantificação da Concentração de agente de reforço presente nos compósitos</i>	87
5.3	<i>Avaliação do efeito do processo extrusão na fibra de coco</i>	88
5.3.1	Influência do ponto de alimentação da FCo	89
5.3.2	Efeito da hibridização através da adição de talco na FCo	93
5.3.3	Efeito da adição do agente compatibilizante (C)	96
5.3.4	Efeito do teor da FCo ² compatibilizada	97
5.4	<i>Efeito da hibridização nas propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos de PP/FCo¹</i>	101
5.4.1	Influência do agente Compatibilizante (C)	101
5.4.2	Influência do teor de talco em compósitos de PP/FCo	113
5.5	<i>Estudo do comportamento de compósitos híbridos de PP/FCo²/T</i>	117
5.5.1	Ensaio de curta duração	117
5.5.2	Ensaio de Longa duração – Fadiga Mecânica	136
5.5.2.1	Efeito de frequência na vida em fadiga	144
6	CONCLUSÃO	149
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	151
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química, teor de umidade, e ângulo microfibrilar de fibras vegetais [6].	11
Tabela 3.2: Propriedades mecânicas e características de fibras vegetais de reforço [6].	13
Tabela 3.3: Composição química média da fibra de coco (% massa) [6].	15
Tabela 3.4: Resultados dos ensaios de tração de FCo com diferentes comprimentos [3].	19
Tabela 3.5: Tipo de interação interfacial.	38
Tabela 4.1: Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200)	60
Tabela 4.2: Composição nominal das formulações em que se avaliou o ponto de alimentação na extrusora.	65
Tabela 4.3: Composição nominal da formulações estudadas com a FCo ¹ .	68
Tabela 4.4: Composição nominal da formulações estudadas com a FCo ² .	69
Tabela 4.5: Formulações em quantificou-se o teor de FCo por extração do PP em xileno.	74
Tabela 5.1: Teor de lignina e distribuição de tamanha das diferentes FCo estudadas.	85
Tabela 5.2: Resultados comparativos dos ensaios de curta duração em compósitos híbridos com diferentes FCo.	87
Tabela 5.3: Concentração em massa e volume dos compósitos de PP com reforço de fibra de coco e talco.	88
Tabela 5.4: Composições em que se avaliou o efeito do ponto de alimentação da FCo ¹ .	90
Tabela 5.5: Influência de processamento no comprimento médio das fibras extraídas dos compósitos.	92
Tabela 5.6: Comprimentos médios L_n e L_w , e distribuição de comprimento da FCo ² pre-processada e das fibras extraídas dos diferentes compósitos.	99
Tabela 5.7: Propriedades de tração dos compósitos de PP/FCo ¹ e dos híbrido PP/ FCo ¹ /T, com e sem agente compatibilizante.	101

Tabela 5.8: Propriedades de flexão e impacto dos compósitos de PP/FCo ¹ e dos híbrido PP/ FCo ¹ /T, com e sem agente compatibilizante.....	103
Tabela 5.9: Resultados de Módulo em Flexão, obtidos em ensaios estáticos (flexão) e dinâmicos (DMTA).	109
Tabela 5.10: Comparativo entre diferentes teores de agente compatibilizantes.	111
Tabela 5.11: Propriedades de tração dos compósitos híbrido PP/ FCo ¹ /T compatibilizados.	113
Tabela 5.12: Propriedades de flexão e impacto dos compósitos híbrido PP/ FCo ¹ /T compatibilizados	113
Tabela 5.13: Temperatura de transição vítrea (T _g) obtida pelas curvas de tan d.	115
Tabela 5.14: Concentrações totais e relativas de FCo ² e talco, em volume, e as densidades reais e teóricas dos compósitos avaliados.	118
Tabela 5.15: Resultados das propriedades mecânicas, obtidas através dos ensaios de tração, dos compósitos de PP.....	120
Tabela 5.16: Resultados das propriedades mecânicas, obtidas através dos ensaios de flexão, dos compósitos de PP.	120
Tabela 5.17: Análise comparativa entres as diferentes concentrações de agente compatibilizante.	131
Tabela 5.18: Resultados dos ensaios de impacto.	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema simplificado da polimerização do polipropileno [12].....	7
Figura 3.2: Estrutura química da (a) celulose e (b) lignina [12].....	12
Figura 3.3: Partes internas do coco verde.	14
Figura 3.4: Micrografia da superfície de fratura criogênica da fibra de coco, em diferentes ampliações [5].	15
Figura 3.5: Fotocoloração como floroglucinol da seção transversal da FCo [5] (lignina em vermelho).....	16
Figura 3.6: Fibra de coco verde observada no microscópio óptico usando uma objectiva de 10 vezes de aumento, (a) <i>in natura</i> , (b) fibra tratada com NaOCl, (c) fibra tratada com NaOCl/NaOH e (d) fibra tratada H ₂ O ₂	16
Figura 3.7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (a) <i>in natura</i> , (b) fibra tratada com NaOCl, (c) e (d) fibra tratada com NaOCl/NaOH e (e) e (f) fibra tratada H ₂ O ₂	17
Figura 3.8: Micrografia óptica da fibra de coco não branqueada (i), após a primeira etapa (ii) e (iii) etapa final do tratamento de branqueamento.....	18
Figura 3.9: MEV das (a) FCo não tratada, (b) submetida a um pré-tratamento, e (c) branqueadas.	18
Figura 3.10: Estrutura cristalina do talco [11].....	20
Figura 3.11: Relação entre os principais fatores que afetam a resistência mecânica de um compósito de termoplásticos reforçados com fibra de vidro curta [14].	23
Figura 3.12: Modelo de arranjos geométricos em compósitos unidirecionais. (a) modelo de Voigt e (b) modelo de Reuss [26].	25
Figura 3.13: Variação dos módulos elásticos longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) em função da variação volumétrica das fibras (ϕ_f) [26].....	26
Figura 3.14: Curvas teóricas para a deformação relativa na ruptura de polímeros carregados em função da concentração de carga, para a condição de adesão perfeita e sem adesão [30].	27

Figura 3.15: Efeito das variáveis concentração de fibra de coco e de agente compatibilizante (PP-g-MA) sobre a resistência à tração dos compósitos.....	30
Figura 3.16: Efeito da concentração de agente de compatibilizante no módulo de elasticidade dos compósitos com 10% em massa, de FCo [35].....	32
Figura 3.17: Micrografias da superfície de fratura do compósitos com 10% de fibra de coco (a) sem compatibilizante, (b) com 0,5% de PPVTES e (c) com 0,5% de PP-g-MAH [35].....	33
Figura 3.18: Propriedades mecânicas de compósitos de PP como FCo, (1) não tratadas quimicamente e (2) tratadas quimicamente. (a) Módulo em tração, (b) Resistência à tração, (c) Módulo em flexão e (d) Resistência à flexão [36].	34
Figura 3.19: Resultado dos ensaios de tração para os compósitos híbridos de PHBV/T/FM.....	37
Figura 3.20: Resultado dos ensaios de flexão para os compósitos híbridos de PHBV/T/FM.....	37
Figura 3.21: Micrografia de MEV da superfície fraturada do composto híbrido. (a) baixa ampliação (270 x) e (b) alta ampliação (3000 x).....	38
Figura 3.22: Figura esquemática da morfologia de compósitos híbridos [32]. .	39
Figura 3.23: Micrografias de MEV de cargas inorgânicas: (a) caulim, (b) talco, e (c) borato de zinco.	40
Figura 3.24: Resultado dos ensaios de tração dos compósitos híbridos de PP/fibra de madeira e diferentes cargas minerais [38].	40
Figura 3.25: Figura esquemática da variação da tensão em função do tempo.	42
Figura 3.26: Amplitude de tensão versus logaritmo do número de ciclos até a falha (Curva S-N), (a) materiais que apresentam limite de resistência a fadiga, (b) materiais que não apresentam limite de resistência a fadiga [28].....	44
Figura 3.27: Modelo de propagação da trinca sob carregamento cíclico [27]. .	47
Figura 3.28: Aumento da temperatura durante a ciclagem.....	49
Figura 3.29: Típico comportamento de fadiga (5 Hz).	49
Figura 3.30: Figura esquemática do mecanismo de propagação de trinca de um material anisotrópico [26].....	50
Figura 3.31: Figura esquemática do mecanismo de propagação de trinca de um polímero reforçado com fibras;(1) arrancamento de fibras, (2) ponte de fibras,	

(3) descolamento de fibra/matriz, (4) ruptura das fibras e (5) trincas na matriz [19].	51
Figura 3.32: Comportamento sob fadiga de compósitos de poliéster ou epóxi reforçados com fibra de sisal tratada ou não quimicamente.	53
Figura 3.33: Micrografias das superfícies fraturadas sob fadiga, regiões de deformação plástica (a) PP (b) PP/2MMT (c) PP/5MMT (d) PP/8Talco (e) PP/25Talco.	54
Figura 3.34: Curvas S-N de PP controle e dos compósitos de PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.	55
Figura 3.35: Comparação dos tipos de falha, térmica por escoamento no PP puro e falha mecânica por propagação de trica nos compósitos reforçados com fibra de coco.	56
Figura 3.36: Curvas S-N obtidas no ensaio de fadiga para o PP, PP como 30% de fibra de coco (PPCF30) e PP com 30% de fibra de coco e 6% de PP-g-MAH (PPCF30C) [10].	57
Figura 4.1: Moagem da Fibra de coco 1 (FCo ¹).	61
Figura 4.2: Fibra de coco 1 (FCo ¹) dispersa sobre papel milimetrado, (a) antes da moagem, (b) após a primeira etapa de moagem, (c) após a segunda etapa de moagem e (d) após a terceira etapa de moagem.	62
Figura 4.3: Funil de Büchner.	63
Figura 4.4: Fotografia da (a) extrusora e do (b) alimentador lateral.	64
Figura 4.5: Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compósitos.	64
Figura 4.6: Tentativa de processar a formulação PP/40FCo ² /30T/3C.	70
Figura 4.7: Sistema de extração por Soxhlet, (a) início da evaporação do solvente, (b) condensação do solvente e (c) retorno do solvente para o balão.	72
Figura 4.8: Extração da Fibra, (a) figura esquemática do sistema de refluxo, (b), fotografia do sistema de refluxo, (c) casulo imerso em xileno, (d) casulo e (e) casulo aberto com a fibra extraída.	73
Figura 4.9: Fotografia das amostra em que se quantificou a porcentagem em peso de talco, (a) antes e (b) depois de queima.	75
Figura 4.10: Densímetro de bancada.	78

Figura 4.11: Exemplo do controle de reprodutibilidade dos ensaios de DMTA.	80
Figura 4.12: (a) MTS –Bionix e (b) garras com um corpo de prova fixado.	82
Figura 5.1: Curvas termogravimétricas (TGA) das FCo estudadas (a) FCo ¹ , (b) FCo ² .	86
Figura 5.2: Perfil de rosca utilizado, A é o 5° barril e B é 8° barril.	90
Figura 5.3: Fotografia de parte de corpos de prova de tração, em que a fibra de coco foi, (a) alimentado no 5° barril e (b) alimentado no 8° barril.	91
Figura 5.4: Fibras distribuídas sob papel milimetrado, (a) FCo pré-processada (b) PP/30FCo ¹ (5° barril) (c) PP/30FCo ¹ (8° barril).	91
Figura 5.5: Histograma comparativo da distribuição de comprimento da FCo ¹ pré-processada (distribuição larga) e extraída do compósito (distribuição estreita) do processamento dos compósitos (PP/30FCo ¹ /4C(8)).	92
Figura 5.6: Micrografia (MEV) da superfície de fratura de tração PP/20T.	94
Figura 5.7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície criofaturada dos compósitos (a) (b) (c) PP/20FCo ¹ e (d) (e) (f) PP/20 FCo ¹ /10T, em diferentes magnitudes de aumento.	95
Figura 5.8: Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos (a) PP/20FCo ¹ /8C e (b) PP/20FCo ¹ /10T/8C.	96
Figura 5.9: (a) FCo ² pré-processada e FCo ² extraídas dos compósitos (b) PP/20FCo ² /2C, (c) PP/30FCo ² /3C e (d) PP/40FCo ² /4C.	98
Figura 5.10: Histogramas das FCo ² , (a) pré-processada, (b) PP/20FCo ² , (c) PP/30FCo ² e (d) PP/40FCo ² .	100
Figura 5.11: Efeito da adição de PP-g-MAH no Módulo e na Resistência à Tração em compósitos híbridos de PP (FCo e Talco).	102
Figura 5.12: Efeito da adição de PP-g-MAH e da hibridização, no Módulo e na Resistência à Flexão em compósitos híbridos de PP (FCo e Talco).	104
Figura 5.13: Efeito da adição de PP-g-MAH na resistência ao impacto em PP e em compósitos de PP/FCo, PP/T e PP/FCo/T.	105
Figura 5.14: Micrografias de MEV, da superfície de ruptura sob tração, das amostras (a) PP/20FCo, (b) PP/20FCo/8C, (c) PP/20FCo/10T e (d) PP/20FCo/10T/8C, em destaque ruptura das fibras rente a matriz nas amostras compatibilizadas.	107

Figura 5.15: Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) comparativa do efeito da adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T no E' . 108	108
Figura 5.16: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito da adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T no E' 110	110
Figura 5.17: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito de adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T na $\tan \delta$. 110	110
Figura 5.18: Comparativo da influencia do teor de compatibilizante nas propriedade de DMTA em compósito de PP/20FCo ¹ 112	112
Figura 5.19: Análise comparativa do efeito da adição de talco em compósitos de PP/20FCo/8C nas propriedades de (a) tração e (b) flexão. 114	114
Figura 5.20: Efeito da adição de talco em compósitos de PP/20FCo/8C na resistência ao impacto..... 114	114
Figura 5.21: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito de adição de talco em compósitos de PP/20FCo, (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) $\tan \delta$ 116	116
Figura 5.22: Densidades reais em função do teor em volume do reforço dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T). 119	119
Figura 5.23: Influência da concentração volumétrica do reforço no módulo elástico em tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T). 121	121
Figura 5.24: Influência da concentração volumétrica do reforço no módulo elástico, em flexão, dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T). 122	122
Figura 5.25: Módulo em tração de compósitos híbridos, em função da porcentagem volumétrica relativa de talco na concentração total de reforço. 124	124
Figura 5.26: Módulo em flexão de compósitos PP híbridos, em função da fração de volumétrica relativo de talco na concentração de total reforço. 125	125
Figura 5.27: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência à tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T)..... 127	127

Figura 5.28: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência à flexão dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T).	128
Figura 5.29: Influência da concentração de agente compatibilizante na resistência à tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T).	131
Figura 5.30: Influência da concentração de agente compatibilizante na resistência à flexão dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T).	132
Figura 5.31: Resistência à tração dos compósitos híbridas, com diferentes teores de agente compatibilizantes, em função da porcentagem volumétrica relativa de talco, na concentração total de reforço.	133
Figura 5.32: Resistência à flexão de compósitos híbridas com diferentes teores de agente compatibilizantes, em porcentagem da fração volumétrica relativa de talco na concentração total de reforço.	133
Figura 5.33: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência ao impacto dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo ²) e/ou talco (T).	135
Figura 5.34: Curvas S-N obtidas em 3 Hz de frequência.	136
Figura 5.35: Tipos de falha: falha térmica do (a) PP; superfície de fratura frágil do (b) PP/30FCo ² /3C, (c) PP/20T e (d) PP/30FCo ² /20T/3C.	137
Figura 5.36: Curvas de histerese do (a) PP, (b) PP/30FCo ² /3C, (c) PP/20T e (d) PP/30FCo ² /20T/3C, sujeitas a 15 MPa de amplitude de tensão e 3Hz de frequência.	139
Figura 5.37: Curvas de histerese comparativas nas mesmas condições de ensaio de fadiga, amplitude de tensão (15 MPa) e números de ciclos (200 ciclos), dos compósitos, PP/20T, PP/30FCo ² /3C e PP/30FCo ² /20T/3C.	140
Figura 5.38: Curvas de histerese comparativas nas mesmas condições de ensaio de fadiga, amplitude de tensão (11 MPa) e números de ciclos (500 ciclos), dos compósitos, PP/20T, PP/30FCo ² /3C e PP/30FCo ² /20T/3C.	141

Figura 5.39: Tipos de falha do PP: (a) a 15 MPa de amplitude de tensão e (b) a 12 MPa de amplitude de tensão, ambas apresentaram empescoçamento e (c) a 10 MPa de amplitude de tensão, apresentou estiramento a frio.....	141
Figura 5.40: Superfície de fratura frágil dos compósitos (a) PP/30F Co^2 /3C e (b) PP/30F Co^2 /20T/3C, submetidos à ensaios de fadiga em amplitudes de tensões de: (I) 15 MPa, (II) 13 MPa (III) e 11 MPa.....	142
Figura 5.41: Micrografias obtidas por MEV do compósito PP/30F Co^2 /3C submetidos à fadiga em amplitude de tensão de 10 MPa (a) região de início e propagação de trinca e (b) falha abrupta.	143
Figura 5.42: Micrografias obtidas por MEV do compósito PP/30F Co^2 /20T/3C submetidos à fadiga em amplitude de tensão de 10 MPa (a) região de início e propagação de trinca e (b) falha abrupta.	143
Figura 5.43: Curvas S-N do polipropileno em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.	145
Figura 5.44: Curvas S-N do compósito PP/20T, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.....	146
Figura 5.45: Curvas S-N do compósito PP/30F Co^2 /3C, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.....	146
Figura 5.46: Curvas S-N do compósito PP/30F Co^2 /20T/3C, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.....	147

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fibras naturais, em destaque as fibras de origem vegetal, como uma possível alternativa na substituição de fibras de reforço tradicionais em compósitos poliméricos, tem sido assunto de grande interesse científico e tecnológico, destacando-se em setores como: automotivo, moveleiro e de embalagens [1]. Este interesse é decorrente do fato destas fibras serem uma matéria-prima abundante, de fonte renovável, com baixa densidade relativa, menor abrasividade aos equipamentos de processamento que as fibras inorgânicas, serem biodegradáveis e apresentam resultados adequados de resistência mecânica [2,3].

Fibras vegetais são compostas essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina. As concentrações relativas destes componentes dependem da espécie da qual foi extraída [4], sendo significativamente diferentes para os diversos tipos de fibras, tais como, fibra de coco, de juta, de bambu, de sisal, entre outras [5]. Estudos demonstram que a Tanzânia e Brasil são os maiores produtores de fibras de sisal do mundo. Fibras de abacaxi e cânhamo são cultivadas nas Filipinas. Os maiores produtores de juta são a Índia, China e Bangladesh [6]. A Indonésia é destacada como o maior produtor mundial de coco, seguido por Filipinas e Índia. No entanto, na última década, o Brasil passou da 10ª posição no ranking mundial a 4º maior produtor de coco, com aproximadamente 2,8 milhões de toneladas ao ano. Considerando que a fibra da casca de coco representa, aproximadamente, 85% em massa do total do coco, existe no Brasil uma grande fonte a ser explorada como reforço em compósitos poliméricos [7]. No entanto, a utilização desta fibras, como reforço em compósitos poliméricos, apresenta algumas dificuldades, como por exemplo, a distribuição e transporte das mesmas para os grandes centros industriais, responsáveis pela produção dos compósitos e a reprodutibilidade de suas propriedades, pois a composição e estruturas das fibras é determinada por fatores climáticos e do solo de cultivo.

Além disso, umas das principais dificuldades de se utilizar fibra lignocelulósica como reforço em compósitos poliméricos é a sua baixa temperatura de degradação, em torno de 200°C. Neste sentido, o polipropileno

(PP) se torna uma matriz polimérica viável, devido a sua janela de processamento variar de 165 a 240 °C [8], além da sua importância como termoplástico de uso geral, com grande volume de produção, menor densidade entre as resinas comerciais, diversidade de aplicações, baixo custo relativo no mercado e de fácil processabilidade. Uma das fibras vegetais que apresenta maior estabilidade térmica é a fibra de coco (FCo), devido ao seu alto teor de lignina [2]. Outro ponto importante é a incompatibilidade entre as duas fases, sendo o PP um polímero apolar e a fibra polar. Para aumentar a adesão, proporcionando uma transferência de tensão adequada, agentes compatibilizantes (C) são usualmente adicionados. O mais utilizado é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) [9].

Estudos comprovam que estes compósitos de PP reforçados com fibra de coco (FCo) compatibilizados, apresentam propriedades mecânicas, de tração, flexão e fadiga, superiores à da resina termoplástica [9,10]. Pode-se dizer que a FCo é formada por microfibrilas de celulose envolvidas por lignina. Esta lignina contribui para aumentar a resistência da FCo ao desfibramento/desfibrilamento. Entretanto, ataque químico controlado pode levar a sua desfibrilação [1,2]. Com isso, aumentaria a área interfacial com a matriz de PP, e, conseqüentemente, contribuindo para um maior reforço mecânico no compósito. No entanto, o processo químico envolve uma grande geração de resíduos químicos, contribuindo para uma utilização de tecnologia não sustentável.

O talco (T) é uma carga mineral de silicato de magnésio hidratado empregada como reforço de baixo custo em matrizes de PP e, geralmente, aumenta a rigidez, a resistência à fluência e a fadiga mecânica, além de contribuir para redução no encolhimento de moldados. Como vantagens adicionais do talco, podem ser citadas a sua fácil processabilidade e a reduzida ação abrasiva nos equipamentos de processamento [11]. O talco é um dos reforços minerais mais empregados para aprimorar as propriedades mecânicas de compósitos com matriz de PP.

Com objetivo de aumentar a eficiência de reforço mecânico das fibras de coco, sem a geração de resíduos químicos, propõem-se o desenvolvimento de

compósitos de PP com reforço híbrido, composto de FCo e carga mineral de talco, onde a função do talco, além de enrijecer a matriz de PP, seria a de elevar a viscosidade da matriz de PP e, conseqüentemente, induzir o processo de desfibrilamento durante o processo de fabricação do compósito numa extrusora dupla-rosca com um perfil de rosca de alto grau de cisalhamento.

Tais compósitos híbridos de PP/FCo/T, caso apresentem propriedades reológicas, térmicas e mecânicas interessantes, poderiam ser aplicados na indústria automobilística e, para esta finalidade, a caracterização mecânica de curta duração (tração, flexão, impacto, e DMTA) foi utilizada para escolher as composições de melhor desempenho relativo, que foram submetidas a ensaios mecânicos de longa duração sob fadiga para avaliar a durabilidade mecânica destes compósitos híbridos.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos de polipropileno homopolímero isotático (i-PP) com reforço híbrido de fibra vegetal de coco (FCo) e carga mineral de talco (T), compatibilizados com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), visando alcançar um balanço adequado das propriedades de rigidez, resistência mecânica e tenacidade. Diferentes composições com concentrações total e relativa dos reforços híbridos fibro-particulados foram preparados por extrusão e moldados por injeção. A caracterização mecânica de curta duração (tração, flexão, impacto e análise térmica dinâmico-mecânica) que foram utilizadas para escolher as composições de melhor desempenho relativo, a serem submetidas a ensaios de durabilidade mecânica, sob fadiga.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma resina poliolefínica semicristalina, linear, apolar, obtida na polimerização do monômero propeno (C_3H_6) pelo uso de catalisadores estéreo-específicos, Figura 3.1. Modificações nestes catalisadores alteram as configurações moleculares, levando à obtenção de tipos distintos de PP. Foi o primeiro membro da família de polímeros sintéticos estereorregulares a obter importância comercial, como polipropileno isotático [8].

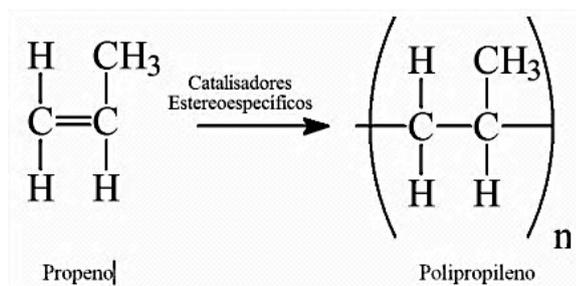


Figura 3.1:Esquema simplificado da polimerização do polipropileno [12]

Características como o baixo custo, adequadas combinações de propriedades físicas, mecânicas, térmicas, químicas e elétricas associadas à facilidade no processamento, conferem ao PP a posição no mercado de uma das resinas mais importantes encontradas no mercado atual, que vem substituindo diversos materiais. A elevada versatilidade do PP em diferentes técnicas de processamento é função das propriedades reológicas do fundido satisfatórias e eficientes [13,14].

As propriedades mecânicas dos polímeros, em geral, são fortemente influenciadas por propriedades como: massa molar, morfologia cristalina e grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade está relacionado à sua taticidade, classificada com: isotático, sindiotático e atático [13,15]. Na estrutura isotática, que é a forma comercial do PP (que foi utilizada neste trabalho), os grupos laterais metila estão dispostos do mesmo lado da cadeia principal estendida na conformação zig-zag planar [15].

Polipropilenos comerciais geralmente apresentam 95% ou mais de índice de isotaticidade. Isto contribui para uma alta cristalinidade do polímero, em torno de 60%, e propriedades mecânicas superiores, como por exemplo: rigidez e tensão no escoamento [13,16].

Em compósitos de PP, a alta massa molar, conseqüentemente, baixo índice de fluidez, contribuem para as propriedades mecânicas finais do compósito. A processabilidade, a melhora na molhabilidade do reforço e o baixo torque durante a mistura, são características conferidas pela fração de menor massa molar ou alto índice de fluidez. Assim, para se alcançar melhoria no desempenho final do compósito, pode-se misturar estas duas frações, gerando uma distribuição bimodal de forma a obter um balanço entre propriedade e processabilidade [15,16].

O ponto de fusão termodinâmico para o PP cristalino puro, obtido pela extrapolação do polímero cristalizado isotermicamente, é de 187,7°C. Esta temperatura é cerca de 23 – 28 °C mais alta que aquelas determinadas em amostras comerciais. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) variam largamente devido ao uso de diferentes técnicas de medidas (ex. análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), etc.) e devido à influência da taticidade e da massa molar. Para o polipropileno isotático (i-PP), os valores de T_g variam entre - 10 a 10 °C [8].

Técnicas de modificação molecular ou microestrutural como copolimerização, orientação molecular, tenacificação com elastômeros e preparação de compostos, possibilitam que a resina termoplástica de PP tenha uma grande variedade de aplicações [8].

Cargas como, por exemplo, o negro de fumo melhoram as propriedades de condução térmica e elétrica e o carbonato de cálcio, talco e mica aumentam a rigidez, entre outros. As principais características dessas cargas, que irão influenciar as propriedades mecânicas do polímero são: concentração, geometria da carga, rigidez da carga e sua adesão a matriz [13].

3.2 Agentes de Reforço

Todos os polímeros comerciais recebem algum tipo de aditivo, seja: estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, modificadores de impacto, de pigmentação, retardantes e/ou anti-chama e agentes de reforço, para alterar o desempenho do produto final. A incorporação dos aditivos ao polímero é uma das etapas mais importantes do processamento, pois sua distribuição homogênea garante o desempenho do produto final [17].

Os agentes de reforço são adicionados aos polímeros, a fim de conferir um maior desempenho das propriedades mecânicas tais como: resistência à tração, resistência à flexão e módulos elásticos.

Segundo *Xanthos* [11] existem dois tipos de agentes de reforço, as fibras e as cargas particuladas. A diferença está na razão entre comprimento e diâmetro, que no caso de fibra, o comprimento é, no mínimo, 100 vezes maior que o seu diâmetro, e esta relação é chamada de razão de aspecto [18]. Os agentes de reforço podem ser contínuos e longos, que, quando incorporados ao polímero, geram regularidade geométrica que se estende ao longo das três dimensões do polímero. Este sistema é geralmente classificado como de elevado desempenho. Exemplos bem conhecidos são os laminados de termofixos com fibras de vidro [11]. Há também agentes de reforço classificados como descontínuos, por exemplo, fibras curtas. Estes estão dispersos de forma homogênea na matriz. Tal sistema é basicamente utilizado em compósitos com matriz de resinas termoplásticas [11].

Hoje em dia, existe uma grande procura por alternativas para as fibras inorgânicas (vidro, carbono, entre outras), pois estas fibras advêm de fontes não renováveis [19]. Uma alternativa é a utilização de fibras naturais, em destaque as fibras de origem vegetal, pois são de fontes renováveis e se não aproveitadas, se tornam resíduos industriais, como por exemplos as fibras de semente do algodão, que são resíduos da indústria têxtil. Outros exemplos de fibras vegetais são: juta, linho, cânhamo, banana, sisal, piaçava, curauá, zacatão e coco [19,20].

3.2.1 Fibras Vegetais

Em países como o Brasil, com um grande potencial agrícola, fibras naturais, de fonte vegetal, como juta, algodão, sisal e coco são abundantes. Entretanto, estes recursos naturais ainda não são explorados adequadamente, pois a maior parte destas fibras ainda é descartada como lixo ou aplicada preferencialmente na produção de fios para cordoalhas, sacarias, artesanatos e tecidos [20].

Atualmente, este cenário vem se alterando com a utilização de fibras vegetais na indústria automobilística, onde estas são utilizadas em estofamento dos bancos de ônibus e caminhões [3,19]. Na Europa e no Brasil, o uso de fibras vegetais aumentou devido a pressões ambientais. A maioria dos compósitos produzidos com fibras vegetais ainda são pré-moldados, apesar da ampla investigação em outros processos [11].

Um importante fator da utilização de fibras vegetais como agente de reforço é devido à necessidade de se dar um fim ambientalmente adequado aos resíduos provenientes de processos industriais de fabricação de alimentos, tais como cascas, caroços e outros componentes. Além disso, estas fibras, em destaque a de sisal, podem proporcionar oportunidades importantes para melhorar o padrão de vida das pessoas, ajudando gerar mais empregos, principalmente na área rural do Brasil [3].

Uma definição encontrada na literatura para fibra vegetais diz que esta é um segmento ou filamento que forma um tecido [21] e sua estrutura e a composição química variam muito, dependendo do tipo da fibra, tipo de solo, clima e idade do fruto. Estas variações influenciam nas propriedades mecânicas finais da fibra.

As fibras vegetais são constituídas basicamente por microfibrilas de celulose, rígida e cristalina, reforçando uma matriz amorfa de lignina e/ou de hemicelulose [6]. Na Tabela 3.1, pode-se comparar as composições químicas de algumas das fibras vegetais mais importantes comercialmente. A análise da Tabela 3.1 permite dizer que as fibras com menores teores de celulose são as de Kenaf, de coco e a palha de arroz e que a fibra de coco apresenta elevados teores de lignina.

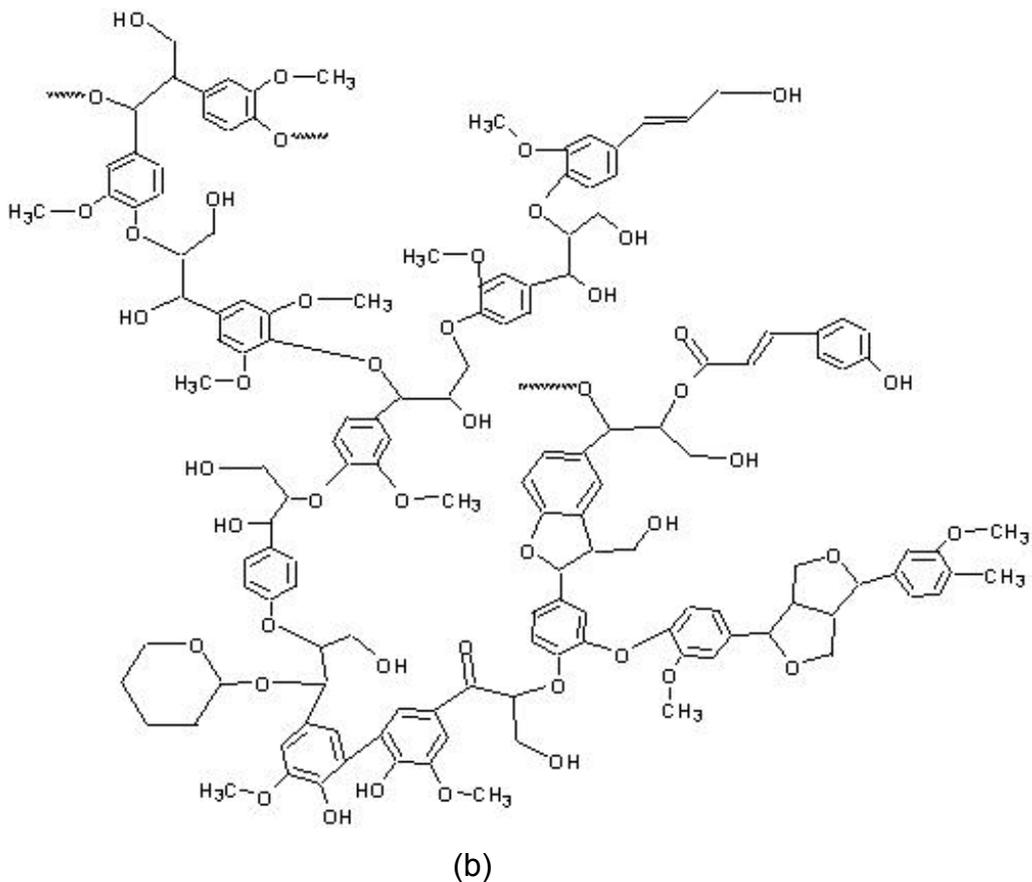


Figura 3.2: Estrutura química da (a) celulose e (b) lignina [12].

Segundo *S. Taj e S. Khan*. [6], a hemicelulose é responsável pela biodegradação e degradação térmica da fibra, enquanto que a lignina é termicamente mais estável, porém mais propensa a degradação ultravioleta (UV).

Comparativamente às fibras sintéticas, as fibras vegetais têm como vantagens serem provenientes de fonte abundante, além de apresentarem baixo custo, baixa densidade (máxima de $1,5 \text{ g/cm}^3$), menor abrasividade, não serem tóxicas e ainda serem biodegradáveis. Como principais desvantagens, podem-se citar a baixa temperatura de degradação das fibras, aproximadamente 200°C , a falta de uniformidade de propriedades e a alta absorção de umidade [2,3,5,11]. A Tabela 3.2 apresenta dados comparativos das propriedades mecânicas das fibras de reforço convencionais com algumas fibras vegetais.

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas e características de fibras vegetais de reforço [6].

Fibra	Diâmetro (µm)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo (GPa)	Alongamento (%)
Algodão	16 – 21	1,5 – 1,6	287 – 597	5,5 – 12,6	7 – 8
Juta	200	1,3	393 – 773	26,5	1,5 – 1,8
Linho	-	1,5	345 – 1035	27,6	2,7 – 3,2
Cânhamo	-	-	690	-	1,6
Rami	-	1,5	400 – 938	61,4 – 128	3,6 – 3,8
Sisal	100 – 300	1,45	511 – 635	9,4 – 22	3 – 7
Coco	100 – 450	1,15 – 1,45	131 – 175	4 – 13	15 – 40
Vidro – E	8 – 14	2,5	2000 – 3500	70	1,8 – 3,2
Vidro – S	10	2,5	4590	86	5,7
Kevlar-49	12	1,48	2800 – 3792	131	2,2 – 2,8
Carbono	7 – 10	1,6 – 1,9	4000	230 – 240	1,4 – 1,8

De forma geral, pode-se dizer que uma das principais diferenças, observadas entre as fibras vegetais e sintéticas, estão relacionadas à maior homogeneidade das fibras sintéticas com relação às seguintes propriedades: diâmetro, densidade, módulo e resistência à tração. Este fator confere maior homogeneidade de propriedades aos compósitos produzidos com fibras sintéticas. Além disso, os valores de módulo e resistência à tração das fibras sintéticas chegam a ser maiores que os valores atingidos pelas fibras vegetais em uma ordem de grandeza, com exceção da fibra de rami, cujo valor de módulo atinge valores maiores que os de fibra de vidro. Esta propriedade de resistência das fibras é o principal responsável pelas propriedades mecânicas finais dos dois tipos de compósitos poliméricos e, conseqüentemente, as vantagens e limitações de uso de fibras vegetais.

Estudos mostram que as fibras vegetais podem substituir parcialmente ou até totalmente as fibras sintéticas em muitas aplicações [22], especialmente aquelas cujas condições de uso são menos severas. Normalmente, as fibras vegetais, são incorporadas aos polímeros nas mais variadas formas: fibras longas ou curtas, mantas, tecidos, etc. e podem ser processadas por praticamente todos os métodos convencionais de processamento (extrusão, injeção, calandragem e prensagem) [20].

Os principais passos na produção de fibras vegetais para uso em compósitos incluem: melhorias na colheita das plantas, na extração das fibras, e posteriormente no pré-processamento da fibra, para atender à pureza e à razão de aspecto, necessários para o uso em compósitos de poliméricos [11].

3.2.1.1 Fibra de coco

O fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*), o coco, é constituído por uma fina e lisa pele externa, o exocarpo; por uma parte fibrosa e espessa, que constitui o mesocarpo; e pelo endocarpo. Todas essas partes envolvem a amêndoa [5,23]. O mesocarpo de cocos maduros e secos fornece as fibras lignocelulósicas. A fibra é extraída por maceração em água ou por processo mecânico. Seu comprimento varia de 10 a 200 mm. A Figura 3.3 apresenta o coco verde e suas partes constituintes.

O mesocarpo é formado por densas fibras multicelulares, agregadas pelo tecido conjuntivo, resistentes às águas salgadas e adequadas à utilização em aplicações para cordoaria naval, tapetes, escovas, etc. A fibra de coco é também conhecida por coiro ou cairo, e sua decomposição no meio ambiente varia de 20 a 30 anos [24,19].

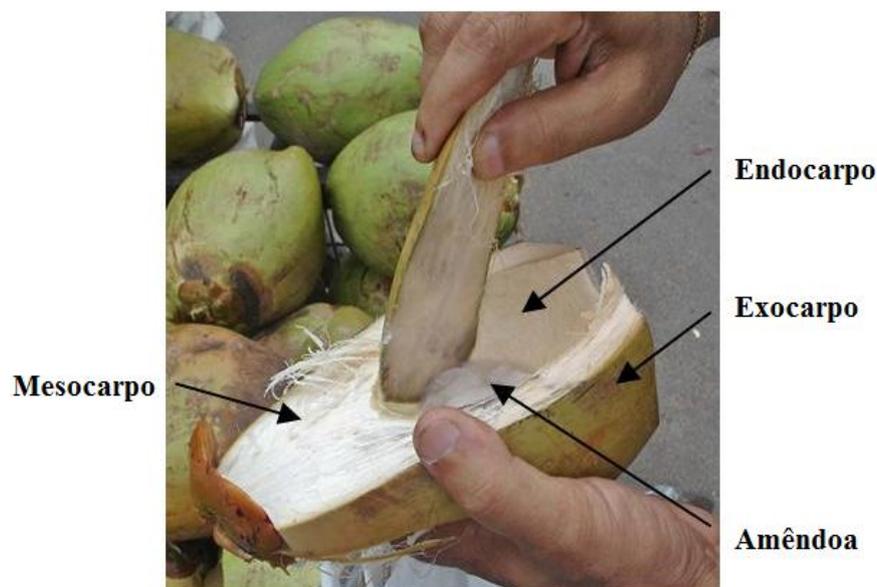


Figura 3.3: Partes internas do coco verde.

A fibra de coco é caracterizada por elevada tenacidade e durabilidade devido a seu alto conteúdo de lignina, quando comparado com outras fibras vegetais. A composição química varia de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas [2]. A Tabela 3.3 apresenta composições químicas médias da fibra de coco encontrada na literatura.

Tabela 3.3: Composição química média da fibra de coco (% massa) [6].

Componente	% massa
Celulose	32 – 43
Hemicelulose	0,15 – 0,25
Lignina	40 – 45
Pectina	3 - 4

Segundo *van Dam e colaboradores*. [5], a fibra de coco (FCo) consiste de inúmeras fibras elementares, unidas entre si e envolvidas por uma fina pele chamada de cutícula, sua seção transversal, na maioria das fibras, é oval. A Figura 3.4 apresenta a micrografia da superfície de fratura da fibra e mostra que, entre as fibras elementares circulares há lacunas preenchidas. Estudos de coloração com floroglucinol indicam o alto teor de lignina nas paredes das células, Figura 3.5.

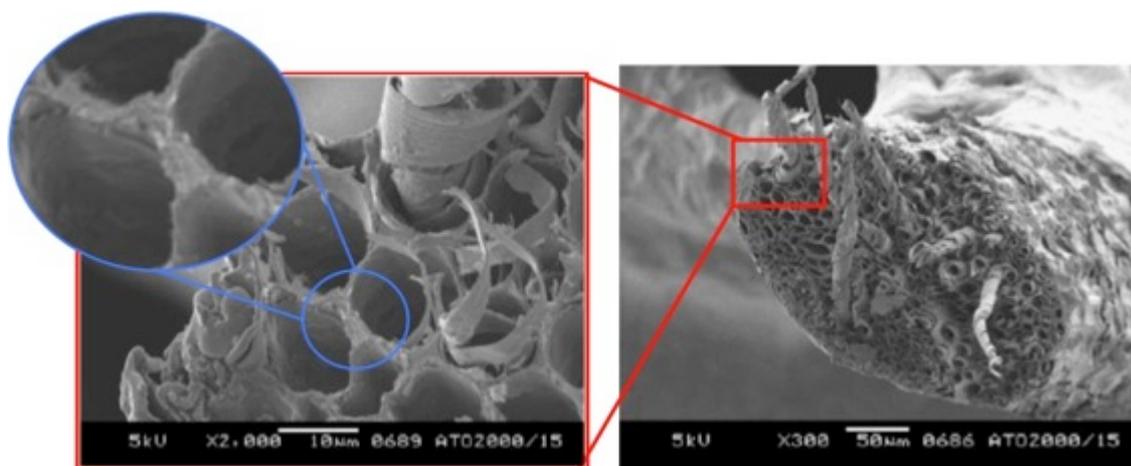


Figura 3.4: Micrografia da superfície de fratura criogênica da fibra de coco, em diferentes ampliações [5].

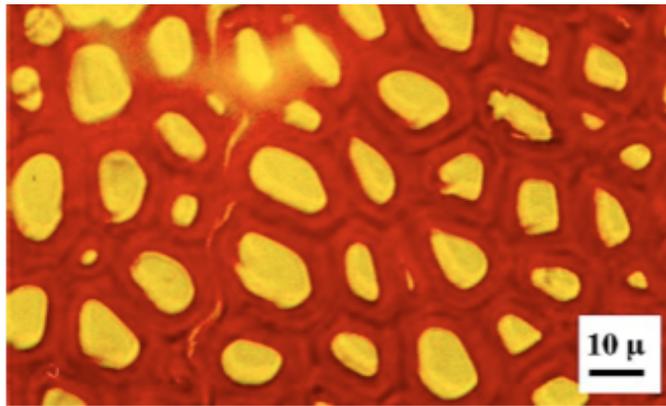


Figura 3.5: Fotocoloração como floroglucinol da seção transversal da FCo [5] (lignina em vermelho).

Brígida e colaboradores [1] realizaram diferentes tratamentos químicos nas fibras de coco e analisaram sua composição química e morfologia. Usando um microscópio óptico, Figura 3.6, eles observaram que a fibra de coco verde tem uma cor castanho claro (Figura 3.6a), que difere consideravelmente da FCo maduro, que tem uma cor castanho escuro. O tratamento químico com hipoclorito de sódio (NaOCl) preservou a cor castanho claro (Figura 3.6b). O tratamento com NaOCl/NaOH tornou o castanho ainda mais leve (Figura 3.6c), enquanto o uso de H_2O_2 mudou a cor da fibra para amarelo (Figura 3.6d).

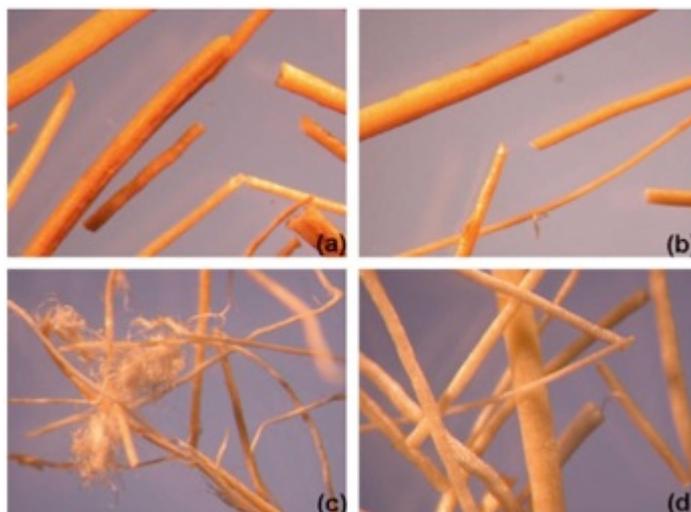


Figura 3.6: Fibra de coco verde observada no microscópio óptico usando uma objectiva de 10 vezes de aumento, (a) *in natura*, (b) fibra tratada com NaOCl, (c) fibra tratada com NaOCl/NaOH e (d) fibra tratada H_2O_2 .

Eles observaram que o tratamento controle com H_2O_2 é indicado para aplicações onde a descoloração das fibras é necessária e quando a presença de ácidos graxos na superfície da fibra é indesejável. O tratamento com NaOCl/NaOH promoveu a formação de rachaduras e uma desintegração parcial da FCo, devido à remoção de parte da hemicelulose e lenhina, que interliga as fibrilas de celulose. Este tratamento se mostrou o mais eficaz na remoção de lignina, expondo a celulose, isto é, promovendo o desfibrilamento, Figura 3.7. Isso leva a exposição de grupos hidroxilas, potencializando a utilização destas fibras quando grupos OH livres são necessários para ligações químicas com agentes compatibilizantes em compósitos poliméricos.

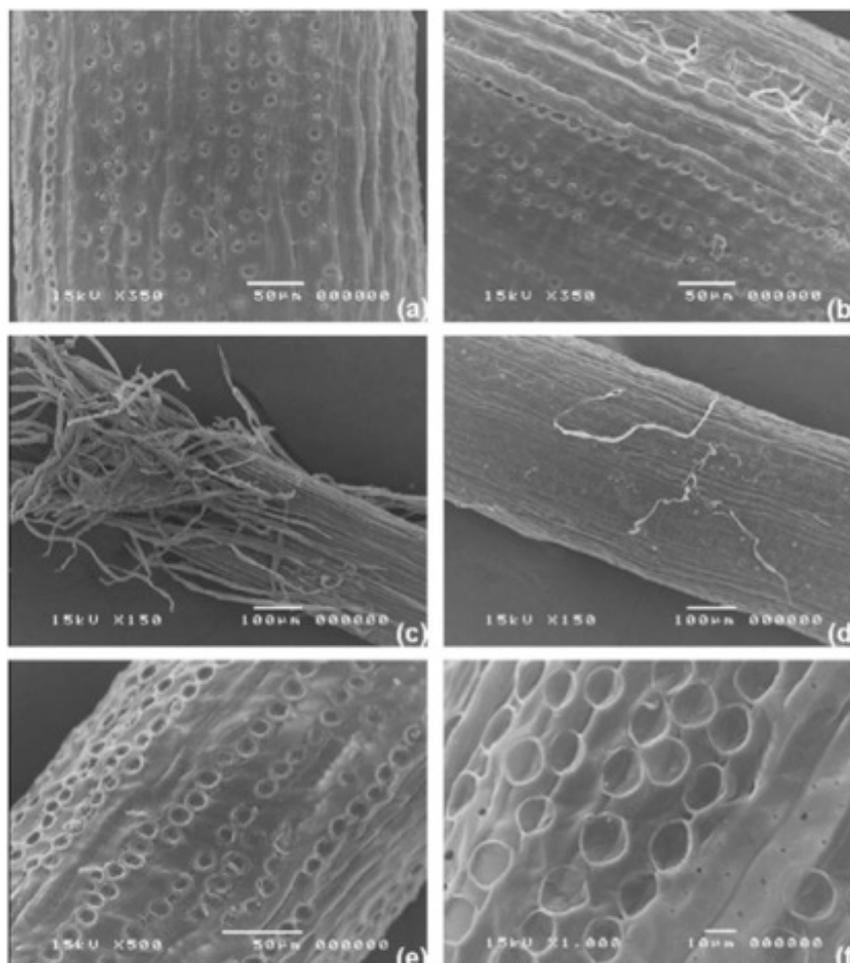


Figura 3.7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (a) *in natura*, (b) fibra tratada com NaOCl, (c) e (d) fibra tratada com NaOCl/NaOH e (e) e (f) fibra tratada H_2O_2 .

Rosa e colaboradores [2], demonstraram que a FCo pode ser desfibrilada através de tratamentos químicos, que consistem em uma primeira etapa de extração da lignina em hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (denominada de branqueamento) que deve ser feita antes dos desfibrilamento em ácido sulfúrico H_2SO_4 . A Figura 3.8, mostra micrografia óptica das etapas de branqueamento e a Figura 3.9 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, de fibras *in natura* e desfibriladas.



Figura 3.8: Micrografia óptica da fibra de coco não branqueada (i), após a primeira etapa (ii) e (iii) etapa final do tratamento de branqueamento.

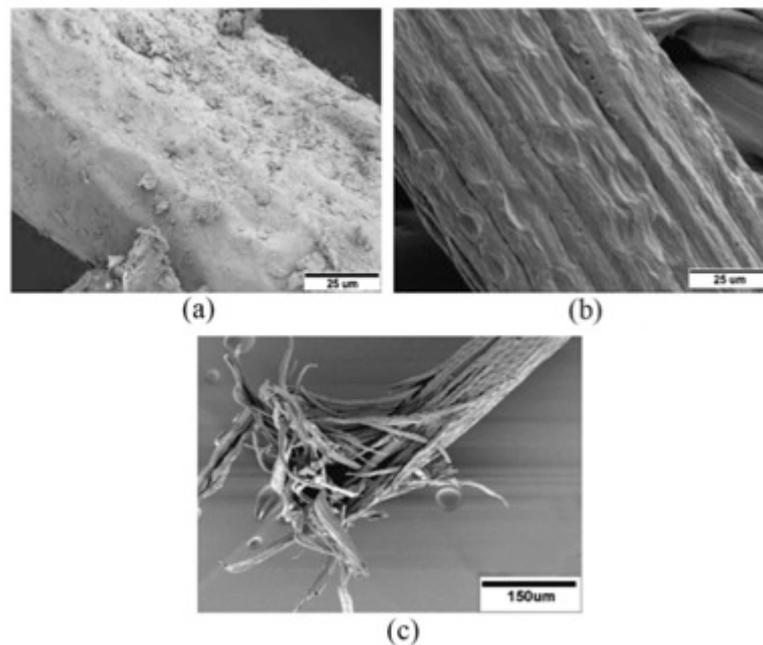


Figura 3.9: MEV das (a) FCo não tratada, (b) submetida a um pré-tratamento, e (c) branqueadas.

Tomczak e colaboradores [3] avaliaram as propriedades mecânicas em tração de fibra de coco do Brasil de diferentes diâmetros e comprimentos. Os resultados mostraram que, com o aumento do diâmetro de 0,04 mm para 0,40 mm, houve uma redução na resistência à tração de 275 MPa para 50 MPa, e no módulo em 66,7%, enquanto que a deformação na ruptura manteve-se praticamente constante em aproximadamente 30%. Em relação ao comprimento da fibra, Tabela 3.4, observou-se que quando este varia de 5 a 25 mm, a resistência à tração aumenta em 17%, o módulo aumenta em 53% e a deformação na ruptura diminui em 47,4%. Quando se alterou a velocidade do ensaio de tração de 5 - 50 mm/min, para fibra com 20 mm de comprimento e 0,225 mm de diâmetro, a resistência à tração aumentou em 17,2%, o módulo e a deformação na ruptura mantiveram-se praticamente inalterados.

Tabela 3.4: Resultados dos ensaios de tração de FCo com diferentes comprimentos [3].

Comprimento, L_0	Resistência à Tração (MPa)	Módulo (GPa)	Deformação na Ruptura (%)
5 mm	142,60	1,27	23,80
10 mm	135,40	1,97	15,86
20 mm	128,70	2,30	12,09
25 mm	118,30	2,74	12,50

3.2.2 Talco

O talco é um mineral natural, composto de silicato de magnésio hidratado, encontrado em toda a crosta terrestre. Tem sua densidade em torno de $2,78 \text{ g/cm}^3$ e sua rigidez/módulo é estimada como sendo 170 GPa e é caracterizado por uma baixa dureza, natureza hidrofóbica da sua superfície, de fácil clivagem e inerte à maioria dos produtos químicos. Uma das características mais importantes da partícula de talco é sua forma em lâminas delgadas ou lamelas, adquirida durante as etapas de cominuição da rocha original. Na fórmula química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a camada central de magnésio, em coordenação octaedraédrica, está ligada por átomos de hidrogênio às duas camadas de sílica, na coordenação tetraédrica [11,13], Figura 3.10.

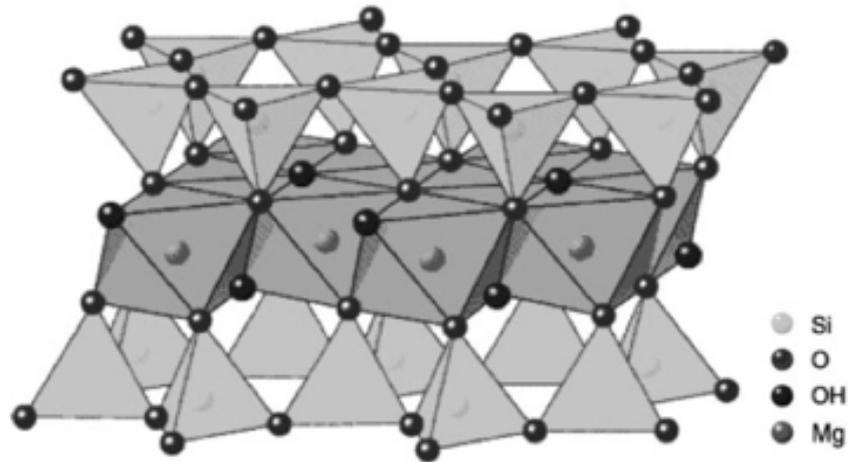


Figura 3.10: Estrutura cristalina do talco [11].

As camadas individuais de talco, que podem se estender indefinidamente em todas as direções do plano basal (tamanho médio de 1 a >100 μm), paralelo às folhas de sílica, estão ligas por fracas ligações do tipo Van der Waals. Esta baixa energia da ligação, cria planos de clivagem basal segundo os quais o mineral se fratura, preferencialmente, sob ação mecânica. Isso explica as lâminas finas de talco após a moagem, a dureza mais baixa na escala Mohs (em torno de 1) e o excelente poder de lubrificação. A temperatura de decomposição é superior a 800°C, quando acontece a volatilização da molécula de água da cristalização [11,13].

A natureza química da superfície do talco é anisotrópica. As faces externas das folhas de sílica, que compõem a quase totalidade de área do mineral, quando moídas são apolares, hidrofóbicas e aerofílicas, altamente inertes e não reativas. Nas extremidades das lamelas estão os sítios hidrofílicos polares criados pela ruptura das fortes ligações covalentes durante a moagem.

Num compósito de PP reforçado com talco, as lamelas do talco tendem a se orientar no sentido do fluxo durante a moldagem, aumentando a rigidez e a temperatura de distorção térmica (HDT) do compósito. Conforme o tamanho de partícula do talco diminui, a resistência à tração tende a aumentar suavemente [13]. O aumento na concentração de talco também tende a aumentar o módulo em flexão. Um talco de alta razão de aspecto fornecerá

maior rigidez. Como o resultado de HDT está relacionado à rigidez, ele aumenta com o aumento da concentração de talco no PP. Representando uma fase descontínua na matriz polimérica, o talco, como outros minerais, diminui a resistência ao impacto do polímero. Quanto maior seu tamanho de partícula, menor essa resistência e menor o módulo em flexão. Talcos pobremente dispersos na matriz termoplástica formam aglomerados que contribuem para falhas frágeis devido à baixa resistência sob impacto. O talco em PP também reduz a contração térmica no molde e o coeficiente de expansão térmica. PP com talco de granulometria fina apresenta uma boa qualidade superficial em peças moldadas.

Cargas minerais como o talco também são utilizadas como cargas de enchimento, diminuindo o custo do produto final. Como vantagens adicionais pode-se citar a fácil processabilidade, reduzida ação abrasiva nos equipamentos de processamento e, principalmente, obtenção de um material com baixa anisotropia de propriedades devido ao formato lamelar da carga mineral.

O talco tende a agir como agente nucleante em alguns polímeros cristalinos, aumentando o grau de cristalinidade do polímero. A orientação preferencial do talco na direção de injeção induz a orientação preferencial das moléculas de PP localizadas próximas, levando à sua cristalização [13].

3.3 Compósitos Poliméricos

Segundo *Xanthos* [11], compósitos poliméricos são misturas polifásicas de polímero com aditivos orgânicos ou inorgânicos, com determinada geometria (fibras, flocos, esferas ou partículas), conhecidos por agentes de reforço. O polímero (matriz) é o meio pelo qual ocorre a transferência do esforço, através de uma interface, para o agente de reforço, responsável por aprimorar a resistência mecânica do compósito.

Há uma grande variedade de termoplásticos que são utilizados como base para a elaboração dos compósitos. Estes incluem o polipropileno, poliamidas, materiais à base de estireno, poliésteres, poliacetais, policarbonato, polissulfonas, etc. A escolha de qual termoplástico será reforçado e com qual

tipo de agente de reforço depende de uma ampla gama de fatores como: a sua aplicação futura, propriedades mecânicas requeridas, processamento e custos [18].

Dentre as possíveis geometrias dos agentes de reforço, as fibras têm se destacado. A variação no seu diâmetro está entre 7 a 100 μm . Elas podem ser contínuas ou picotadas apresentando-se com comprimentos variando entre 3 e 50 mm. As propriedades de um compósito, reforçado com fibras curtas dependem da razão de aspecto, sendo que, quanto maior a razão de aspecto, maior será a resistência e rigidez do compósito [18].

De acordo com *Sperling* [25], a definição para interface do compósito é a superfície de contato entre a matriz polimérica e o agente de reforço. Nesta interface não existe uma inter-difusão entre as fases. Na ausência da inter-difusão o que mantém as fases ligadas é a similaridade química. Caso não haja similaridade entre as fases ou que esta seja reduzida, há a possibilidade de existirem pequenas regiões de vácuo. Estas regiões não preenchidas são desfavoráveis às propriedades mecânicas, por serem regiões de possíveis falhas.

A máxima eficiência de reforço mecânico, atingida por um compósito é dada pela combinação apropriada da matriz, do reforço e da interface. As propriedades finais do material dependerão das propriedades e características individuais dos componentes, da concentração relativa dos componentes, da eficiência do processo de compostagem/conformação e da natureza da interface fibra-polímero e da região interfacial [14].

A resistência mecânica, principal parâmetro de eficiência do reforço de um compósito, está relacionada com o comprimento das fibras, a orientação, a concentração e a adesão interfacial. Suas relações estão resumidas na Figura 3.11 para compósitos de termoplásticos reforçados com fibra de vidro curta [14].

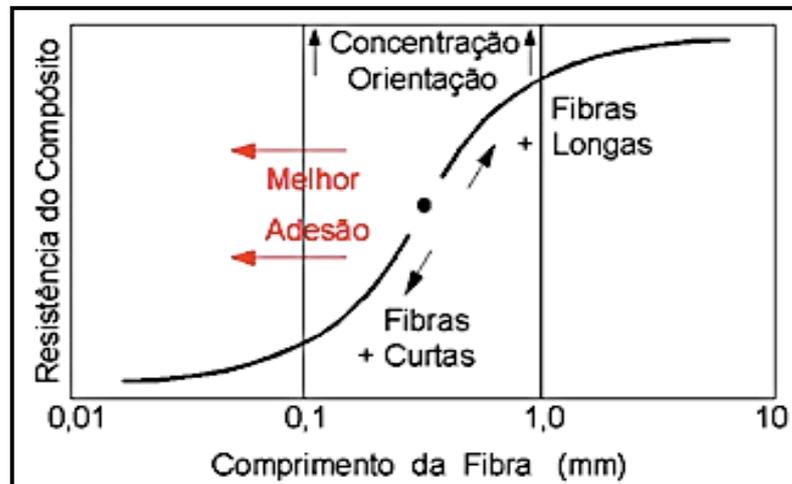


Figura 3.11: Relação entre os principais fatores que afetam a resistência mecânica de um compósito de termoplásticos reforçados com fibra de vidro curta [14].

Em um compósito reforçado com fibras curtas, a matriz polimérica dúctil possui a finalidade de transferir a tensão aplicada ao material para as fibras de reforço e esse processo só será eficiente se o comprimento médio das fibras do compósito for maior que o comprimento médio das fibras mínimo crítico (L_c), segundo a equação de Kelly-Tyson (3.1) na teoria da micromecânica de reforço [14,26,27].

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} d_f}{2\tau_i} \quad (3.1)$$

onde σ_{fu} é a resistência da fibra sob tração, d_f é o diâmetro médio da fibra e τ_i é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz, qualquer uma das duas sendo alcançada primeiro [26].

Através da análise da equação (3.1) verifica-se que quanto maior for o valor de τ_i , que é obtido através de melhorias na adesão interfacial, menor será a razão de aspecto crítica da fibra (L_c/D_f) necessária para um reforço eficiente. [14,26], provocando o deslocamento da curva sigmoideal em “S” da Figura 3.11, para valores de comprimento médio de fibras menores.

A quantidade de fibras em um compósito é frequentemente expressa em termos de fração volumétrica, (V_f), pois as propriedades dos compósitos variam de acordo com o volume de reforço presente em sua composição. Esta fração é a razão entre o volume das fibras (v_f) e o volume do compósito (v_c). A fração, em massa, de fibras (W_f) pode ser relacionada à fração volumétrica como na equação 3.2, onde ρ é a densidade e os subscritos f e c referem-se a fibras e compósitos, respectivamente [18].

$$W_f = \frac{W_f}{W_c} = \frac{\rho_f v_f}{\rho_c v_c} = \frac{\rho_f V_f}{\rho_c} \quad (3.2)$$

De acordo com *Xanthos* [11], o aumento da fração em massa no compósito deve promover a elevação na resistência à tração, se houver adesão na interface. Caso não haja, as fibras irão agir como concentradores de tensão, reduzindo sua resistência.

3.3.1 Previsão do Módulo Elástico de Compósitos

Quando um material é submetido a tensões de tração relativamente baixas, a relação entre tensão (σ_M) e deformação (ε_M) é proporcional entre si, esta constante de proporcionalidade é chamada de módulo de elasticidade (E_M), como mostra a equação 3.3 [28]. O módulo representa a rigidez do material, ou seja, sua resistência às deformações elásticas [29].

$$\sigma_M = E_M \cdot \varepsilon_M \quad (3.3)$$

Porém, em compósitos, materiais com duas ou mais fases, o cálculo do módulo não é direto como em materiais com uma única fase, seu valor é intermediário ao módulo de seus componentes individuais e pode ser estimado através de dois modelos, de Voigt - “ação em paralelo” (a) e o modelo de Reuss - “ação em série” (b), como mostrado na Figura 3.12 abaixo.

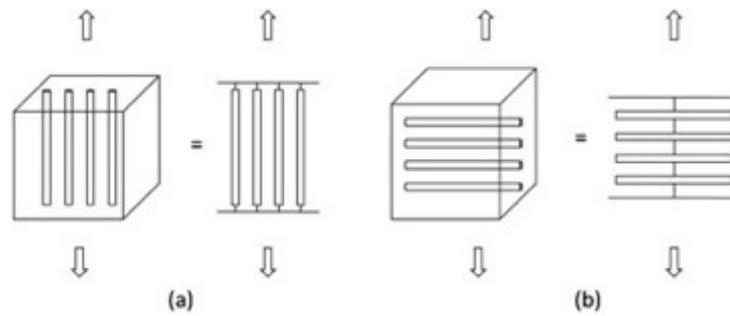


Figura 3.12: Modelo de arranjos geométricos em compósitos unidirecionais. (a) modelo de Voigt e (b) modelo de Reuss [26].

Assumindo que os componentes estão perfeitamente aderidos e possuem a mesma razão de Poisson, quando uma força (F) de tração for aplicada na direção da fibra, tanto a matriz como a fibra, sofrerão a mesma deformação ou deslocamento longitudinal e, portanto, o limite superior de rigidez corresponderá a um módulo elástico longitudinal máximo E_{11} , para uma determinada concentração de fibras [26], determinado pelo modelo de Voigt:

$$E_{11} = E_f \phi_f + E_m \phi_m \quad (3.4)$$

onde, E_f é o módulo da fibra, ϕ_f é a fração volumétrica da fibra presente no compósito, E_m módulo da matriz e ϕ_m é a fração volumétrica da matriz do compósito.

Quando as fibras esta na direção transversal em relação à tensão aplicada, o modelo de Reuss é mais adequado para calcular o módulo do compósito, figura 3.7(b) [26]. Por este modelo pode-se calcular o limite inferior de rigidez do compósito, o módulo elástico transversal (E_{22}):

$$E_{22} = E_{ct} = \frac{E_m E_f}{E_m \phi_f + E_f \phi_m} \quad (3.5)$$

O valor do módulo de um compósito, para uma determinada concentração volumétrica de fibra, está entre as duas curvas calculadas a partir dos modelos de Voigt (E_{11}) por isodeformação e de Reuss (E_{22}) por isotensão, para a previsão do módulo elástico, Figura 3.13.

Observa-se também que, se o valor do módulo do compósito estiver abaixo da curva de E_{22} , isto seria um forte sinal de fraca adesão interfacial e, portanto, nenhum reforço mecânico estaria sendo promovido pelas fibras [26].

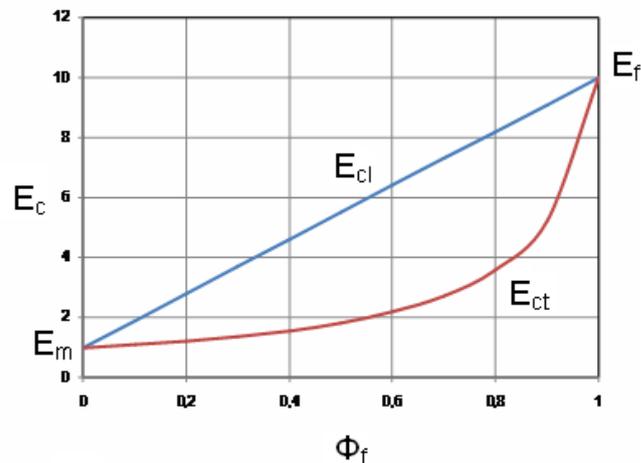


Figura 3.13: Variação dos módulos elásticos longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) em função da variação volumétrica das fibras (ϕ_f) [26].

3.3.2 Previsão da Resistência Mecânica de Compósitos.

Prever a propriedade de resistência à tração de compósitos reforçados com fibras curtas é um problema complexo, porém de muita importância e interesse industrial. A maioria das fibras usadas em compósitos possui uma deformação na ruptura muito menor do que a da matriz e, se as fibras estiverem bem aderidas à matriz, a tensão de fratura, σ_{uc} , do compósito será dada por:

$$\sigma_{uc} = \phi_f \sigma_{uf} + (1 - \phi_f) \sigma_m \quad (3.6)$$

onde σ_{uf} é a resistência à tração da fibra, σ_m é a tensão transferida pela matriz na deformação de ruptura da fibra e ϕ_f é a fração volumétrica da fibra.

Na prática, a resistência de um compósito reforçado com fibras curtas raramente se aproxima do valor previsto pela equação acima citada, devido principalmente ao fato de que não existe adesão perfeita [14].

3.3.3 Comportamento Deformacional

Cargas minerais e reforços fibrosos de alto módulo, normalmente aumentam o módulo elástico do compósito para pequenas deformações. No entanto, causam também uma diminuição drástica na deformação de ruptura, devido à restrição da movimentação da matriz, ocasionada pela presença das partículas.

A teoria para o comportamento deformacional do compósito, sob carregamento mecânico, é bastante complexa, sendo que os resultados esperados dependem do mecanismo exato de fratura. Entretanto, modelos simples fornecem resultados qualitativos e, frequentemente, um conhecimento semi-quantitativo dos resultados experimentais, Figura 3.14. A Equação 2.7 de Nielsen [30] é uma boa aproximação para sistemas onde existe uma boa adesão interfacial:

$$\varepsilon_c \approx \varepsilon_m (1 - \phi_f^{1/3}) \quad (2.7)$$

sendo ε a deformação na ruptura.

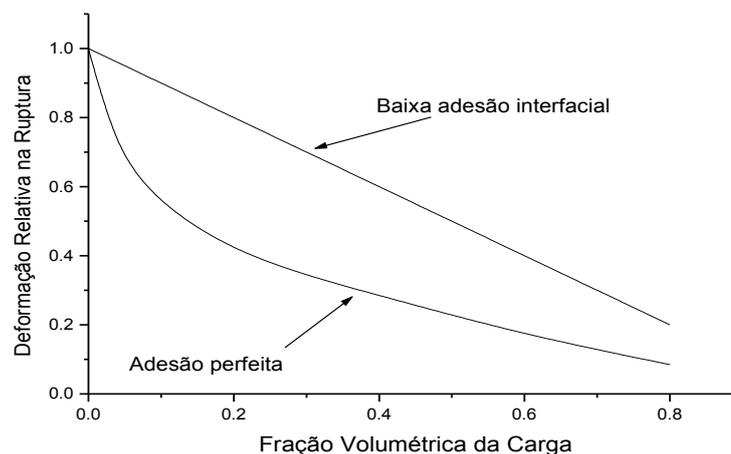


Figura 3.14: Curvas teóricas para a deformação relativa na ruptura de polímeros carregados em função da concentração de carga, para a condição de adesão perfeita e sem adesão [30].

O tamanho das partículas também influencia na deformação dos compósitos. Para baixas concentrações de carga, mantendo-se constante a adesão interfacial, é observado que partículas menores contribuem para um maior alongamento até a ruptura, por possuírem uma inércia menor que partículas maiores e poderem se movimentar junto com a matriz polimérica à medida que esta se deforma plasticamente [30].

3.3.4 Aspectos gerais sobre a interface polímero/reforço

A interface é comumente definida como uma superfície que divide duas fases ou componentes distintos em um compósito. A interface é caracterizada por uma mudança abrupta nas propriedades e, frequentemente, na composição química. Para propósitos de pesquisa, pode-se considerar que a transferência de tensão acontece na interface, que é então caracterizada por uma única propriedade que é a resistência ao cisalhamento interfacial [31].

A resistência da interface, entre o agente de reforço e a matriz, desempenha um papel importante na determinação da eficiência da tensão transferida da matriz para o agente de reforço [32]. Com isso, pode-se dizer que a resistência da interface é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas, em potencial do compósito, serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço [26].

A energia de superfície é uma propriedade fundamental para a determinação da molhabilidade da superfície (grau de contato), propriedade esta que de fato governa as características da interface entre duas superfícies [33]. Quanto menor a tensão superficial do líquido molhante, maior a molhabilidade sobre o sólido. Essas interações podem ser modificadas através de tratamentos superficiais como oxidação, recobrimento e reação química.

As tensões localizadas se concentram normalmente nas proximidades da interface e dependendo da natureza das interações, entre o polímero e o elemento de reforço nesta, as tensões podem funcionar como um foco para falha prematura do compósito. A interface deve, portanto, apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço. O desempenho

de um compósito é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço, da matriz e da interface. A região interfacial pode ser considerada o coração do compósito, ou seja, se falhar pode levar o compósito a falha catastrófica [26].

3.4 Compósitos Poliméricos com Fibra de Coco

A utilização da fibra de coco como agente de reforço em compósitos poliméricos tem sido assunto de diversos trabalhos, pois sua adição promove alterações em propriedades mecânicas, tais como, na resistência à tração, na deformação de ruptura e no módulo elástico [4,9,10,34–36].

As fibras lignocelulósicas, como a fibra de coco, degradam em temperaturas próximas a 200°C, o que limita os polímeros aos quais estas podem ser incorporadas, pois a temperatura de processamento deve ser inferior a esta temperatura [9].

Dentre os polímeros termoplásticos, as poliolefinas se destacam, principalmente, o polipropileno (PP). Porém, o PP é apolar e a fibra de coco (FCo) tem como principais componentes químicos, substâncias polares, que os tornam incompatíveis. Esta incompatibilidade pode ser contornada através da incorporação de agentes compatibilizantes nestes compósitos para reduzir as tensões interfaciais e melhorar a adesão entre as fases, tornando as propriedades mecânicas destes materiais mais adequadas às diversas aplicações de engenharia [9].

Dentre os agentes compatibilizantes mais utilizados está o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Este apresenta a cadeia principal de PP e pequenas ramificações de anidrido maleico, que tem natureza polar.

Além da adição de agentes compatibilizantes, alternativas como tratar as fibras com agentes de acoplagem, ou ainda, promover ataques químicos a superfície da fibra, para conferir a mesma uma superfície mais irregular, podem facilitar a adesão da fibra à matriz polimérica.

Bettini e colaboradores [9] estudaram compósitos de PP/fibra de coco através de delineamento de experimentos estatístico, variando as concentrações de fibra (20, 30 e 40%) e de agente compatibilizante de PP-g-

MAH (4, 6 e 8%). Os resultados mostraram que a incorporação de FCo em PP, sem o agente compatibilizante, levou a uma queda nas propriedades mecânicas, em relação a matriz controle de PP, pois a fibra não se mostrou aderida a matriz, devido às diferenças de polaridade entre as fases. Ao se adicionar PP-g-MAH ao compósito, as propriedades de resistência à tração foram superiores as da matriz. No entanto, o aumento da concentração de PP-g-MAH não causou variação nas propriedades, indicando que a menor concentração utilizada foi suficiente para compatibilizar os compósitos como observado na Figura 3.15. Com relação à concentração de fibra de coco nos compósitos, pode-se dizer que, quando compatibilizados, quanto maior a concentração de fibra, maiores valores de resistência à tração foram alcançados. Estes comportamentos também foram observados nas propriedades de resistência à flexão. Dentre as conclusões apresentadas, os autores verificaram a viabilidade de se usar FCo, obtidas a partir de fontes renováveis, que são consideradas como resíduo, como um possível reforço de polímeros.

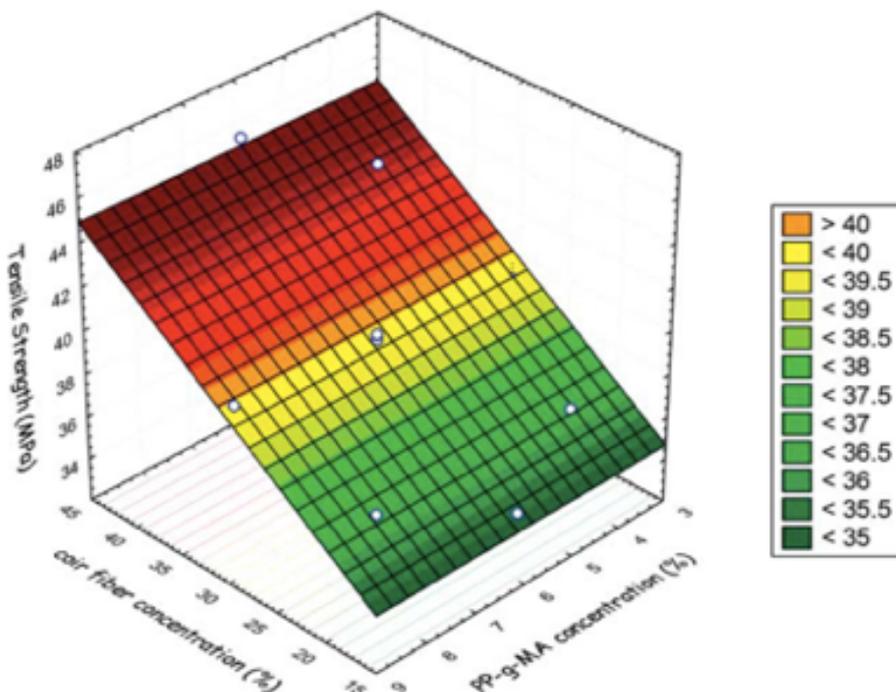


Figura 3.15: Efeito das variáveis concentração de fibra de coco e de agente compatibilizante (PP-g-MA) sobre a resistência à tração dos compósitos.

Monteiro e colaboradores [34] estudaram compósitos de poliéster insaturado com fibra de coco, obtidos por prensagem. Os ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) mostraram que a adição de fibra de coco reduziu a rigidez viscoelástica do compósito. Esta redução foi relacionada à baixa adesão interfacial, que dificulta a transferência de esforço mecânico da matriz para a fibra.

Muensri e colaboradores [4] estudaram o efeito da remoção de lignina em biocompósitos de glúten de trigo reforçado com fibra de coco. Os resultados mostraram que o tratamento com 0,7% cloreto de sódio promoveu a deslignificação em 25%, quando este foi submetido a 15 min de tratamento, e 50% de redução no teor de lignina, quando submetido 90 min de tratamento. Porém, esta deslignificação não surtiu efeito de reforço mecânico nas propriedades do compósito.

Santos e colaboradores [35] estudaram compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibras de coco (FCo) compatibilizados com dois diferentes compatibilizantes, um PP funcionalizado com anidrido maleico comercial (PP-g-MAH) e um PP modificado com viniltrióxido silano (PPVTES), preparado em laboratório, pelos mesmos pesquisadores. Para uma concentração de 10% de FCo, as concentrações de agente compatibilizantes foram variadas em 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 5,0%. Os resultados mostraram que a adição de 0,5% de agente compatibilizante promoveu um aumento de mais de 60% no módulo elástico e que o aumento na concentração de PP funcionalizado levou a uma queda no módulo elástico para ambos os compatibilizantes estudados, como observado na Figura 3.16. Em todas as formulações estudadas, o desempenho dos compósitos compatibilizados com PPVTES foram superiores ao PP-g-MAH comercial. Este efeito foi atribuído ao maior grau de funcionalidade do PPVTES em relação ao PP-g-MAH, 2,4 e 1% em massa, respectivamente. Esta pequena diferença na funcionalidade pode levar a uma maior interação entre o agente de reforço (FCo) e a matriz polimérica, melhorando assim a adesão interfacial e o módulo elástico.

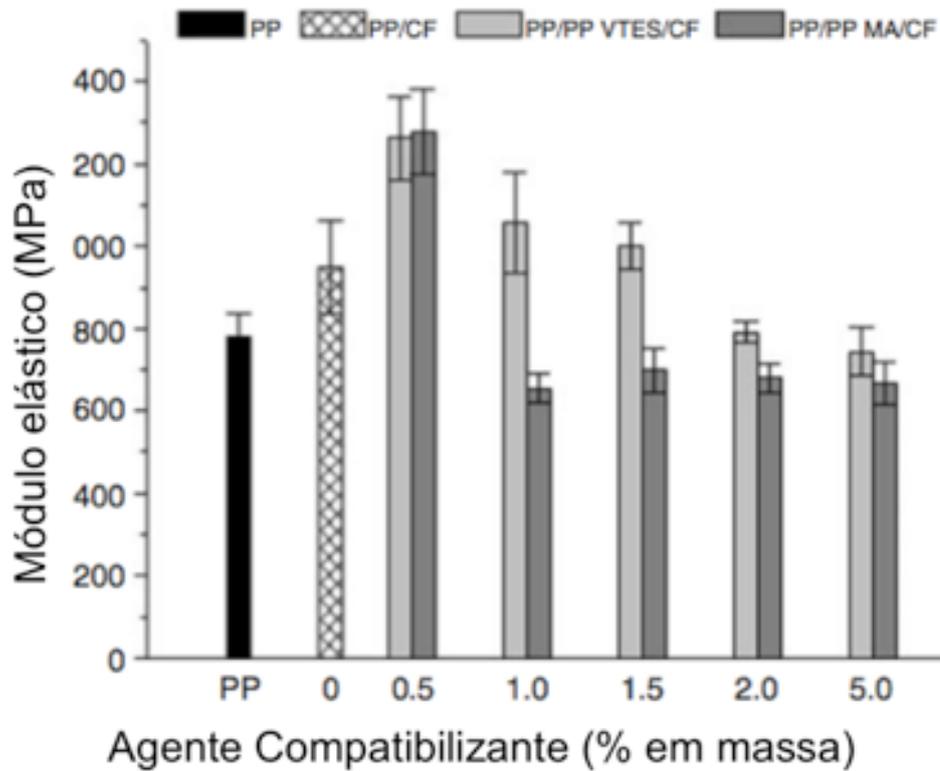


Figura 3.16: Efeito da concentração de agente de compatibilizante no módulo de elasticidade dos compósitos com 10% em massa, de FCo [35].

As morfologias das superfícies de fratura dos compósitos com 10 % de FCo compatibilizados com 0,5% de PP-g-MAH ou 0,5% de PPVTES e na ausência de compatibilizante, podem ser vistos na Figura 3.17. No caso do compósito não compatibilizado (Figura 3.17(a)), observa-se um grande número de fibras arrancadas e quebradas, a superfície da matriz com muitos buracos, indicando a baixa interação entre a matriz e o agente de reforço fibroso. Nos compósitos contendo os compatibilizantes (Figura 3.17b e 3.17c) as fibras se mostraram mais aderidas à matriz, muitas delas quebram praticamente rente à matriz, indicando que a interação interfacial entre o agente de reforço fibroso e a matriz foi mais forte, levando à fratura da fibra e não ao seu arrancamento, para ambos os agentes de acoplagem.

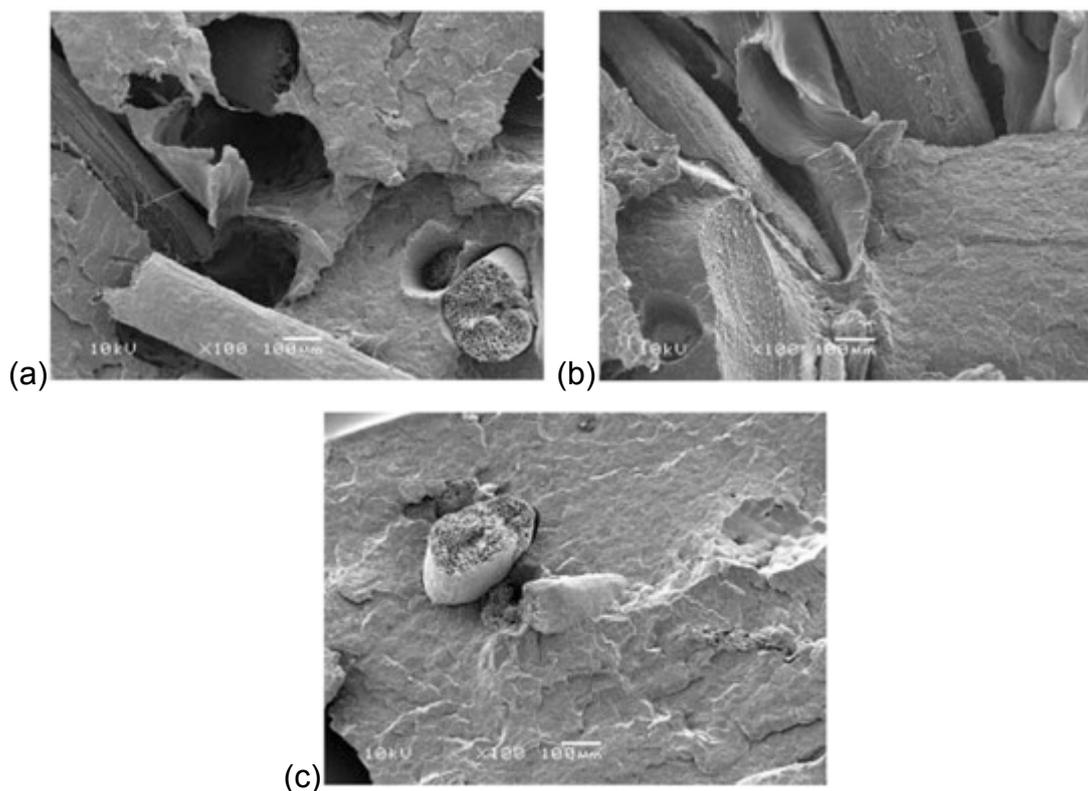


Figura 3.17: Micrografias da superfície de fratura do compósitos com 10% de fibra de coco (a) sem compatibilizante, (b) com 0,5% de PPVTES e (c) com 0,5% de PP-g-MAH [35].

Islam e colaboradores [36] estudaram compósitos de PP reforçados com diferentes teores de FCo, tratadas ou não quimicamente com sal de di-ozônio (“o-hydroxybenzene diazonium salt”). Os compósitos de PP/FCo foram preparados em uma extrusora mono-rosca, nas proporções de 90/10 85/15 80/20 e 75/25 e injetados. A intenção do tratamento químico estudado foi reduzir a propriedade hidrofílica da celulose, responsável pela absorção de umidade e, conseqüentemente, melhorar a adesão interfacial entre a fibra e a matriz, levando a uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os resultados mostraram que os compósitos reforçados com FCo, previamente tratadas quimicamente, apresentaram um melhor desempenho mecânico em módulo e resistências à tração e módulo e resistência á flexão (Figura 3.18) que as composições com FCo não tratadas, em todas as concentrações estudadas.

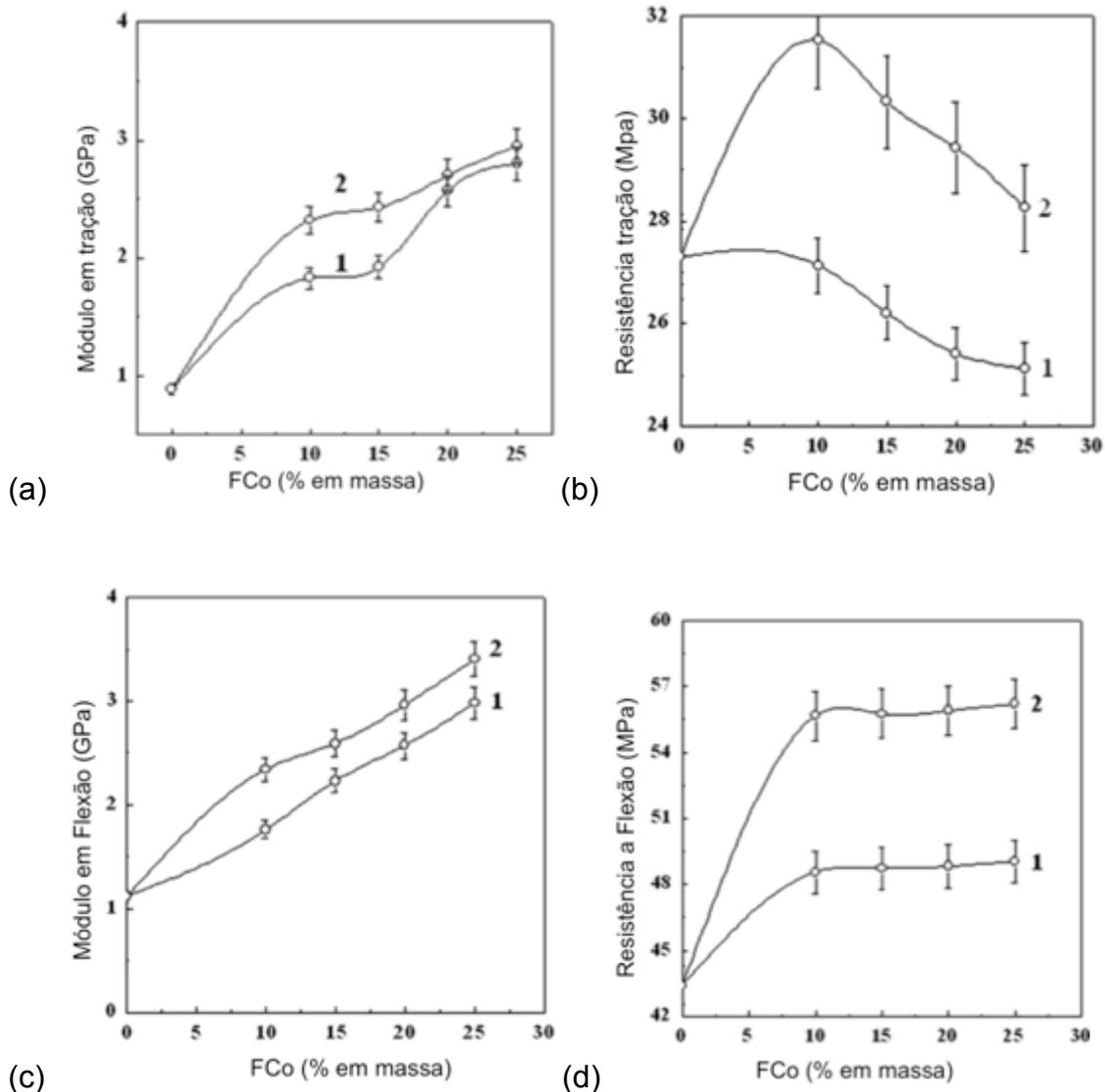


Figura 3.18: Propriedades mecânicas de compósitos de PP como FCo, (1) não tratadas quimicamente e (2) tratadas quimicamente. (a) Módulo em tração, (b) Resistência à tração, (c) Módulo em flexão e (d) Resistência à flexão [36].

Neste trabalho avaliou-se também a absorção de água (quente ou fria) pelas fibras tratadas ou não quimicamente. Ambos os ensaios de imersão em água quente e fria revelaram que a fibra tratada absorveu uma menor quantidade de água que as fibras não tratadas. Isto sugere que a natureza hidrofílica da fibra de coco foi reduzida mediante o tratamento químico com sal de di-ozônio.

3.5 Compósitos Poliméricos com Talco

O talco é usado principalmente como reforço em polipropileno (PP), na faixa de 10 a 40%, em massa. Ele oferece benefícios como: aumento de rigidez, aumento na estabilidade dimensional, opacidade, brancura e maior temperatura de deflexão ao calor (HDT). É amplamente utilizado na indústria automobilística e de eletrodomésticos. A pureza do talco afeta a sua eficiência na melhoria das propriedades térmicas uma vez que, mesmo em baixos níveis, íons metálicos podem catalisar a degradação do PP [11].

Em um compósito de PP reforçado com talco, as lamelas do talco tendem a se orientar no sentido do fluxo durante o processamento, aumentando a rigidez e a temperatura de deflexão térmica (HDT) do compósito. Conforme o tamanho de partícula do talco diminui, a resistência à tração tende a aumentar suavemente. O aumento na concentração de talco também tende a aumentar o módulo em flexão.

Entre outras propriedades, o talco reduz a contração térmica no molde e o coeficiente de expansão térmica. Clark e Steen [11] mostraram que em compósitos com 30% de talco em massa, a contração térmica no molde é reduzida em 57% em homopolímeros. Já o coeficiente de expansão térmica diminui pela metade na faixa de temperatura entre 50 e 150 °C; o coeficiente de expansão térmica parece não ser afetado pelo tamanho da partícula [11,13].

O talco, como uma fase descontínua na matriz polimérica, diminui a resistência ao impacto do polímero. Quanto maior seu tamanho de partícula, menor é a resistência ao impacto e menor o módulo em flexão. Por exemplo, um compósito com 30% de talco fino pode promover a fratura dúctil, enquanto talco grosso pode promover a fratura frágil, sendo que o tamanho da partícula é ainda mais crítico para a resistência ao impacto quando em baixas temperaturas [11,13]. O talco tende a agir como agente nucleante em alguns polímeros semicristalinos, aumentando o grau de cristalinidade do polímero. A orientação preferencial do talco na direção de injeção induz a orientação preferencial das moléculas de PP localizadas próximas a sua superfície, levando à sua cristalização induzida sob escoamento em alto cisalhamento [11].

3.6 Compósitos Híbridos

A palavra "híbrido", de origem greco-latina, pode ser encontrada em vários campos científicos. No caso de compósitos poliméricos, compósitos híbridos podem ser descritos como sistemas em que dois ou mais agentes de reforços são adicionados em num única matriz ou ambas as abordagens são combinadas [37].

A adição de dois ou mais tipos de agentes de reforço tem como principal objetivo combinar as propriedades fornecidas pelos reforços separadamente e assim, produzir um compósito híbrido em que haja um equilíbrio favorável entre as vantagens e desvantagens inerentes a cada tipo de agente de reforço separadamente, pois, as qualidades conferidas por um tipo de reforço podem complementar ou compensar as possíveis desvantagens do outro. Como consequência, um equilíbrio entre custo e desempenho poderia ser alcançado no compósito, através de uma formulação adequada do material [37].

Neste contexto, estudos mostram que a hibridização através da adição de cargas minerais e fibras vegetais, em matrizes poliméricas, produzem compósitos com propriedades mecânicas aprimoradas.

Segundo *Singh e colaboradores* [33], a adição de 40 % de fibra de madeira (FM) ao poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) propiciou um aumento expressivo nos módulos de tração e de flexão, porém pouco alterou a propriedade de resistência mecânica. Já a adição de 40 % de talco levou a um aumento de aproximadamente 265 % nos módulos em tração e em flexão e um aumento de 9 % e 22 % nas resistências à tração e à flexão, respectivamente. Quando se manteve a porcentagem total de reforço em 40 % e substituiu-se parte da FM por talco, produzindo o compósito híbrido, observou-se que a adição de talco provocou a manutenção nos valores resistência à tração e à flexão e aumentou os valores de módulo em tração e em flexão, Figura 3.19 e 3.20, respectivamente. Verificou-se também uma redução no coeficiente de dilatação térmica e um aumento no HDT.

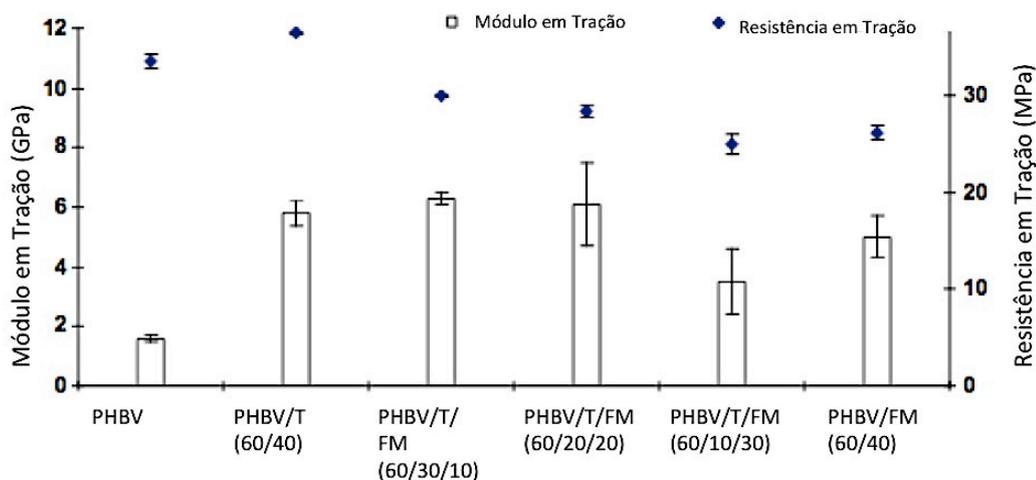


Figura 3.19: Resultado dos ensaios de tração para os compósitos híbridos de PHBV/T/FM.

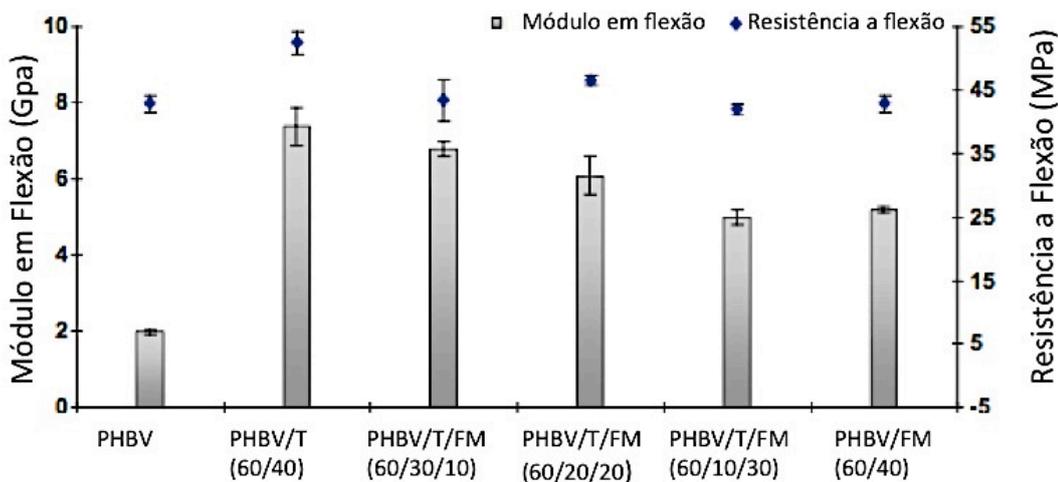


Figura 3.20: Resultado dos ensaios de flexão para os compósitos híbridos de PHBV/T/FM.

Na Figura 3.20 observa-se que as composições: 30% de talco e 10 % de fibra de madeira (30/10) e 20 % de talco e 20 % de FM (20/20), apresentam propriedades de módulo e resistência à flexão muito semelhantes. Como o talco possui uma densidade maior que a da fibra, os autores afirmam que a composição 20/20 apresenta um balanço adequado entre os ganhos nas propriedades e densidade final do compósito.

Estes comportamentos, de manutenção da resistência e aumento de módulo, através da adição de talco, são explicados pela melhor interação interfacial entre o PHBV/Talco que PHBV/Fibra de madeira e comprovado pelos valores maiores de energia interfacial (g_{xy}) e trabalho termo-dinâmico de adesão (W_A) para a interação PHBV/Talco (Tabela 3.5) e observada através da análise por MEV de superfícies fraturadas dos compósitos (Figura 3.21).

Tabela 3.5: Tipo de interação interfacial.

Tipo de Interfase	g_{xy} (mJ/m ²)	W_A (mJ/m ²)
PHBV/Fibra de madeira	-20,2	85,0
PHBV/Talco	29,9	142,9

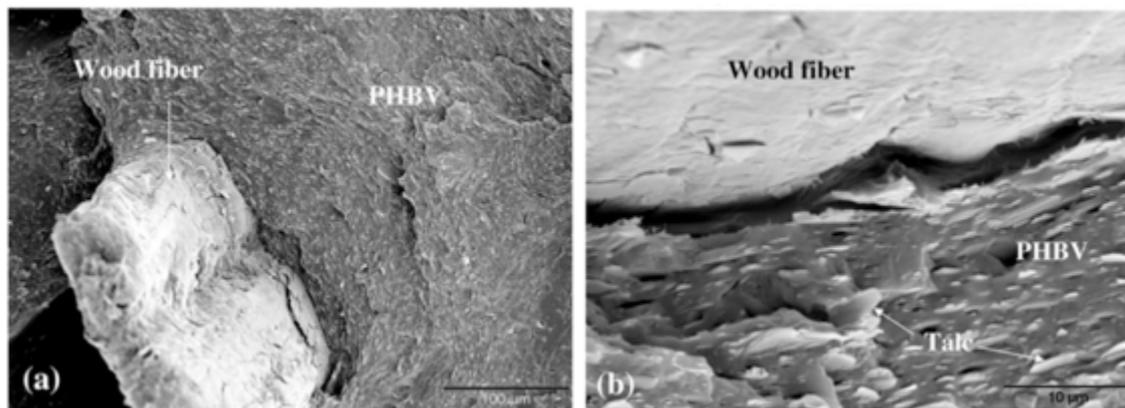


Figura 3.21: Micrografia de MEV da superfície fraturada do composto híbrido. (a) baixa ampliação (270 x) e (b) alta ampliação (3000 x).

Huda e colaboradores [32] estudaram o efeito de tratamentos químicos nas partículas de talco nas propriedades mecânicas de compósitos de poli(ácido láctico) (PLA) ou de polipropileno (PP) como reforço híbrido de talco (T) e fibra de jornal reciclado (FJR). A Figura 3.22 apresenta uma ilustração esquemática da morfologia desses compósitos híbridos formada após seu processamento. Os autores utilizaram três diferentes tipos de talcos neste trabalho, sendo que a principal diferença entre o talco 1 (T1) e o talco 2 (T2) é o tamanho médio de partícula, 12,5 μm e 4,8 μm, respectivamente. Já o talco 3 (T3), com tamanho médio de partícula de 2,2 μm, foi tratado quimicamente para aprimorar sua interação interfacial como PLA.

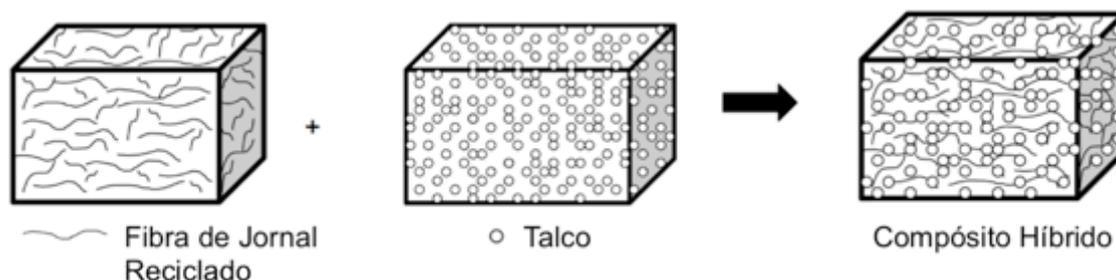


Figura 3.22: Figura esquemática da morfologia de compósitos híbridos [32].

Neste trabalho, os autores mostraram que, as propriedades de resistência à flexão e ao impacto dos compósitos com 30% de fibras de jornal reciclado, aumentaram significativamente com a adição de 10% de talco. Além disso, as propriedades avaliadas mostraram que, os compósitos com o talco, tratados quimicamente, apresentaram valores superiores aos compósitos com talco não tratados. Segundo os autores, estes resultados indicam que o talco é o principal agente reforçante deste sistema e que o aprimoramento interfacial com a matriz, através de tratamentos químicos, pode aumentar ainda mais a sua eficiência de reforço.

Gwon e colaboradores [38] estudaram os efeitos relativos a três diferentes tipos cargas minerais (caulim, talco e borato de zinco) nas propriedades mecânicas de compósitos de PP e fibra de madeira compatibilizados. Para isso, eles produziram compósitos de PP com 3 % de PP-g-MAH e adicionaram 3, 6, 9 e 12 % dos três tipos de cargas minerais. As morfologias destas cargas estão apresentadas na Figura 3.23, onde é possível observar que, para uma mesma ampliação, o caulim e o talco apresentam estruturas lamelares empilhadas semelhantes, porém o caulim é consideravelmente menor que o talco, e o borato de zinco apresenta um formato cúbico empacotado.

Os resultados dos ensaios de tração, apresentados na Figura 3.24, mostram que, para todas as concentrações avaliadas, a adição de caulim, em compósitos de PP com 50 % fibra de madeira, foi a carga mineral que promoveu maiores aumentos relativos na propriedade de resistência à tração.

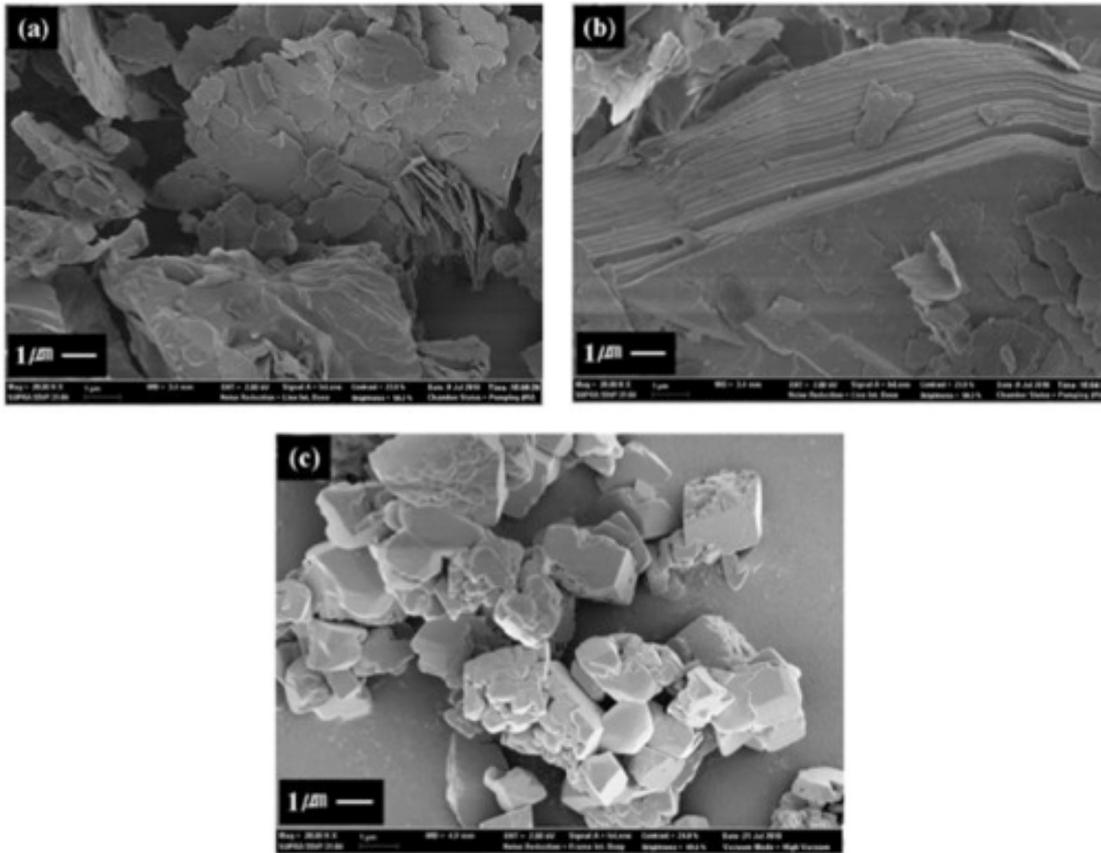


Figura 3.23: Micrografias de MEV de cargas inorgânicas: (a) caulim, (b) talco, e (c) borato de zinco.

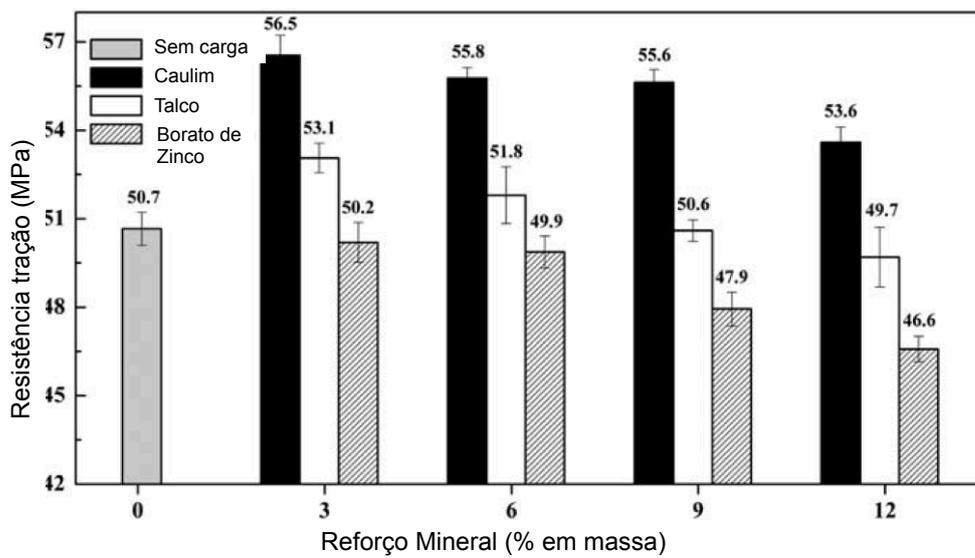


Figura 3.24: Resultado dos ensaios de tração dos compósitos híbridos de PP/fibra de madeira e diferentes cargas minerais [38].

Os autores justificaram este efeito através das características morfológicas das cargas minerais estudadas, pois, geralmente, estruturas lamelares (caulim e talco) apresentam razões de aspecto maiores, o que proporciona uma maior molhabilidade de agente de reforço pela matriz, aumentando assim, a área interfacial responsável pela transferência de carga.

Além disto, a estrutura cúbica do borato de zinco pode aumentar a concentração de vazios presentes no compósito, característica prejudicial às propriedades mecânicas dos compósitos, pois pode diminuir a adesão interfacial matriz/reforço. No entanto, os autores justificaram a propriedades do compósito híbrido com a adição de caulim ser maior no que do híbrido com a adição de talco devido à diferença de tamanho entre as cargas minerais, isto é, o caulim apresenta tamanho médio de partícula menor que o talco, o que aumenta a área interfacial de transferência de carga matriz reforço. Com isso, os autores concluíram que a hibridização de compósitos de PP/fibra de madeira através da adição de reforços lamelares é mais eficiente no aprimoramento da propriedade de resistência à tração que os cúbicos e que o menor tamanho do caulim também proporciona ganhos em relação ao talco.

3.7 Fadiga Mecânica

A falha de um material ou de suas propriedades mecânicas, sob a ação de um carregamento mecânico cíclico é chamada de fadiga [26]. Este termo é usado, pois este fenômeno ocorre normalmente após longos períodos de aplicação do carregamento cíclico [28].

A compreensão da deformação e do comportamento do material submetido a carregamentos cíclicos é necessária para predizer o tempo de vida útil de estruturas fabricadas com estes materiais [39], pois este pode falhar em um nível de tensão consideravelmente menor que o limite de escoamento do material ou limite de resistência à tração, obtido sob uma carga estática, como no ensaio de tração [28,29].

Uma explicação para tal comportamento seria que, sob carregamento cíclico ou intermitente, a deformação plástica formada na ponta da trinca relaxa durante os períodos sem carregamento [40]. Quando o fenômeno de fadiga

está acontecendo, não se observa grande deformação plástica, tornando mais difícil de detectar possíveis danos, como no caso quando os componentes estão sob cargas estáticas; assim, o risco de falha catastrófica é, portanto, bastante grande.

A tensão aplicada pode ser de natureza axial (tração-compressão), de flexão (dobramento) ou de torção [28]. A carga pode ser aplicada de maneira periódica ou não, podendo ser uma carga complexa; ou seja, com mais de uma forma de carregamento (em tração, flexão ou torção). Ensaios de fadiga podem se tornar complexos através da combinação de carregamento e efeitos ambientais, como variação da temperatura do ensaio [41]. Existem diversos parâmetros que caracterizam o ciclo de tensão, como mostra a Figura 3.25.

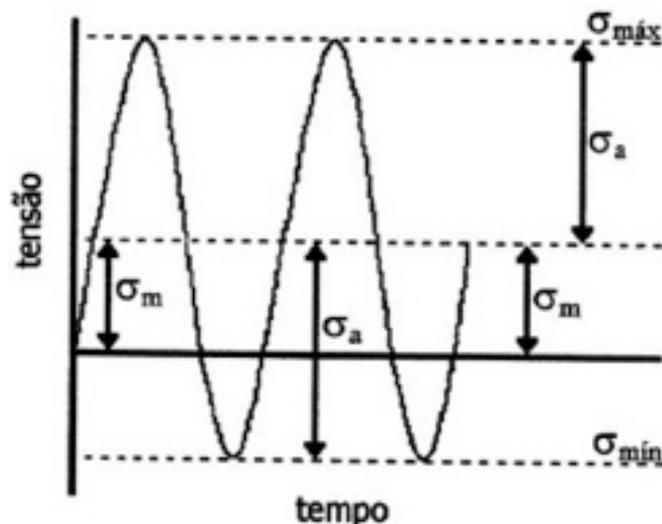


Figura 3.25: Figura esquemática da variação da tensão em função do tempo.

A *tensão média* (σ_m) é definida como sendo a média entre a tensão máxima (σ_{\max}) e a tensão mínima (σ_{\min}) (equação 3.7), a *amplitude de tensão* (σ_a) corresponde a metade da diferença entre as tensões máxima e mínima (equação 3.8) e a *razão de carga* ou *de tensões* (R) é simplesmente a razão entre as tensões mínima e máxima (equação 3.9) [28].

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \quad (3.7)$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \quad (3.8)$$

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (3.9)$$

Heterogeneidades, inerentes à microestrutura da maioria dos materiais, resultam em um campo de defeitos aleatório cuja geometria, tamanho e orientação também são aleatórios. Tal campo aleatório de defeitos, influenciado pela tensão imposta, causa o aparecimento de um processo complexo de nucleação, crescimento e interação de defeitos, que levará à iniciação de trincas macroscópicas [40].

3.7.1 Curva S-N de Fadiga

Denominam-se S-N as curvas obtidas em ensaios de fadiga, que exibem a tensão (S) de falha em função do número de ciclos (N) necessários para que a falha do corpo de prova ocorra; este normalmente em escala logarítmica. Estes gráficos indicam que quanto maior a tensão aplicada menor o número de ciclos até a falha [42].

Geralmente, encontram-se dois tipos de curvas S-N, mostrada na Figura 3.26. Quando se reduz a amplitude de tensão, observa-se na curva um ponto em que, a partir deste, o número de ciclos para falha por fadiga se torna tão grande que pode ser considerado infinito e a curva se torna assintótica para valores de N mais elevados. O valor desta tensão é chamado de limite de resistência à fadiga ou limite de fadiga (S_f) [42].

No segundo tipo de curva S-N (curva b da Figura 5.26), com o decréscimo da tensão, encontram-se números de ciclos cada vez maiores para a falha. A curva não apresenta um limite de fadiga para estes materiais, no sentido que a curva continua a sua tendência decrescente. Neste caso, estimar o limite de resistência à fadiga em um determinado número de ciclos, normalmente 10^7 ciclos [28,29,42].

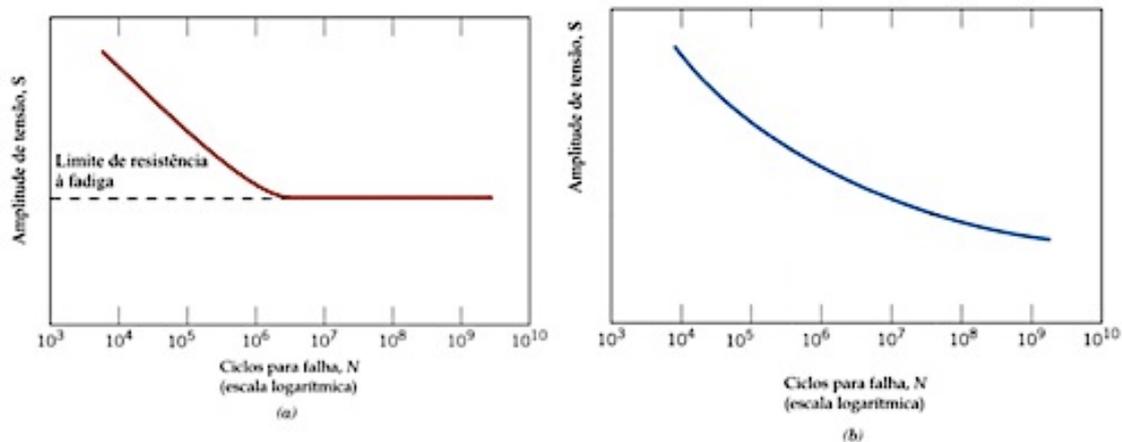


Figura 3.26: Amplitude de tensão versus logaritmo do número de ciclos até a falha (Curva S-N), (a) materiais que apresentam limite de resistência a fadiga, (b) materiais que não apresentam limite de resistência a fadiga [28].

3.8 Fadiga Mecânica em Polímeros

O conhecimento da resistência mecânica dos materiais, em longo prazo, ou seja, a sua capacidade de resistir a solicitações mecânicas contínuas ao longo do tempo, sob a influência de diversos ambientes, sem apresentar falha em serviço, é um fator importante que deve ser conhecido nos projetos de dimensionamento estrutural. O carregamento cíclico que causa fadiga é um dos principais mecanismos geradores de falhas e são observados em muitas das principais aplicações [26,43].

Polímeros podem se deformar plasticamente e, portanto, podem falhar em uma maneira similar aos metais, sob carregamento cíclico. No entanto, os mecanismos microscópicos não são os mesmos que em metais. Os mecanismos de falha em polímeros podem ser divididos em [26]:

- 1) Fatiga: falha macroscópica que pode ser frágil ou dúctil.
- 2) Não-homogeneidades micro-localizadas:
 - a) “Microfibrilamento sob tensão” (*stress crazing*): as superfícies das micro-fissuras formadas devido à deformação plástica são interligadas por fibrilas poliméricas. Apresentam uma estrutura altamente porosa;

b) “Micro-escoamento sob cisalhamento” (*shear yielding*): formação de bandas de escoamento por cisalhamento em torno dos pontos de alta concentração de tensão. Não geram porosidades e têm capacidade de dissipar energia deformacional, dependendo da estrutura do polímero;

c) “Esbranquiçamento” (ou embranquecimento) sob tensão (*stress whitening*): o material se apresenta esbranquiçado devido a variações micro-localizadas no índice de refração devido à formação de micro-cavitação em grande escala induzida pelos mecanismos de deformação (a), (b) ou pela desacoplagem interfacial de fibras em polímeros reforçados com fibras;

d) “Fissuramento sob tensão” (*stress cracking*): estágios de deformação posteriores aos de formação de “microfibrilações” ou “bandas de cisalhamento” quando se formam fissuras verdadeiras no material.

Devido às características viscoelásticas, a maioria dos polímeros, sob cargas cíclicas, apresentam curvas de tensão-deformação, após o descarregamento, diferentes das curvas iniciais. Portanto, observa-se uma histerese que é decorrente da dissipação de energia na forma de calor gerada devido ao atrito entre as macromoléculas dos polímeros [27]. Devido a baixa condutividade térmica dos polímeros, o calor gerado não se dissipa facilmente. Se o calor gerado for maior que o calor dissipado, a temperatura do polímero aumenta, até que atinja uma temperatura em que a resistência mecânica, dependente da temperatura, seja ultrapassada levando à falha do material. Este fenômeno é chamado de fadiga por falha térmica.

Se a tensão aplicada (S) for reduzida, o calor gerado também será menor, com isso o número de ciclos até a falha (N) irá aumentar. Se a tensão for reduzida ainda mais, um equilíbrio entre geração de calor e dissipação de calor será estabelecido, aumentando a vida em fadiga do polímero [27].

Polímeros termoplásticos tendem a falhar por deformação plástica por escoamento, pois o comportamento viscoelástico torna-se mais pronunciado com o aumento da temperatura. Aparentemente, efeitos térmicos são predominantes nos estágios finais do ensaio de fadiga.

Fadiga por falha térmica é principalmente observada em carregamentos controlados por tensão. Isto ocorre, pois a amplitude de deformação aumenta devido à redução da rigidez com o aumento da temperatura. Se o carregamento for controlado por deformação, a falha térmica, geralmente, não é observada, pois a tensão diminui neste caso.

Um fator que influencia na vida em fadiga que provoca a falha térmica é a frequência do carregamento. Ciclos mais longos, frequência baixa, proporcionam mais tempo para que o calor gerado seja dissipado. A geometria do componente é também um fator importante, pois determina a dissipação de calor. A magnitude do aquecimento por histerese (ΔE) em cada ciclo pode ser representada por [39]:

$$\Delta E = \pi \cdot \sigma^2 \cdot J'' \text{ ou } E = \pi \cdot f \cdot J''(f, T) \cdot \sigma^2 \quad (3.10)$$

Onde J'' é a cedência (“compliance”) ou flexibilidade de perda do polímero, f é a frequência e σ é a tensão aplicada. O aumento na temperatura por unidade de tempo pode então ser escrito como:

$$\Delta T = \frac{\pi \cdot f \cdot J''(f, T) \cdot \sigma^2}{\rho c_p} \quad (3.11)$$

Onde ρ é a densidade do material e c_p é seu calor específico.

Se o aumento de temperatura durante o carregamento for insuficiente para causar falha térmica, o polímero apresenta fadiga por falha mecânica, isto é, falha por fratura frágil.

Pode-se discutir, de forma similar, a iniciação e propagação da trinca em metais e em polímeros. Trincas podem se formar em polímeros de diferentes maneiras, dependendo do mecanismo de deformação dominante [27]. A quebra ou a movimentação relativa das cadeias poliméricas podem enfraquecer localmente o polímero, levando a iniciação de trincas ou microtrincas, nestes locais.

Sob carregamentos cíclicos, microfibrilas (crazes) podem formar e crescer, mesmo que as cargas sejam comparativamente pequenas, depois de atingirem um tamanho suficiente para agir como microtrincas. Se uma trinca se propaga, a concentração de tensão perto da ponta da trinca pode iniciar a formação de novas fibrilas, que coalescem com a trinca já iniciada.

Fadiga mecânica pode ser gerada em polímeros devido à deformação plástica na ponta da trinca [27]. Seu mecanismo de propagação pode ser explicado com a ajuda da Figura 3.27, onde se pode observar que, após o carregamento (Figura 3.27b e 3.27c), a região próxima à ponta da trinca se deforma plasticamente. A trinca se propaga de maneira estável, arredondando a ponta da trinca. Após o descarregamento Figura 3.27d, a trinca cresce ao ser comprimida. Devido à deformação plástica, as superfícies das trincas se tocam antes da carga externa ser zero Figura 3.27e. Após concluir o descarregamento, as tensões residuais permanecem, comprimindo a trinca Figura 3.27f.

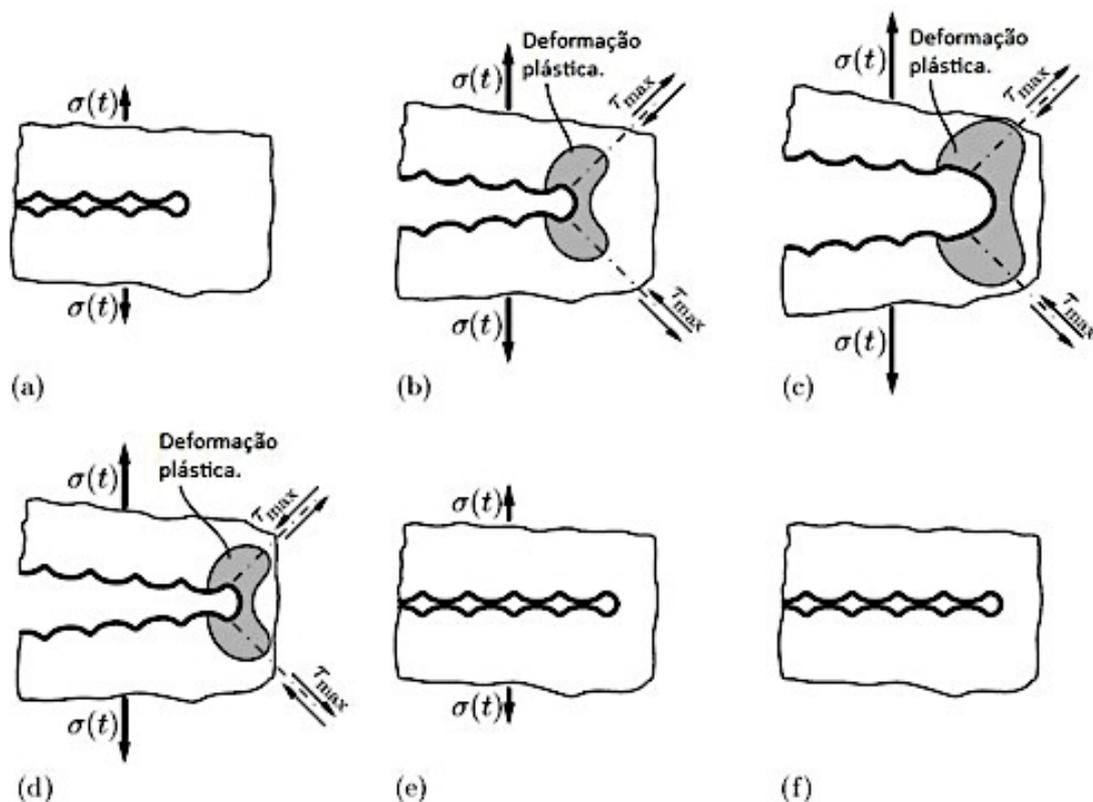


Figura 3.27: Modelo de propagação da trinca sob carregamento cíclico [27].

Se existem interfaces na estrutura polimérica, como por exemplo, entre as regiões amorfas e cristalinas de um polímero semicristalino ou entre as fases quimicamente diferentes de um copolímero em bloco, nesta interface podem-se iniciar trincas devido à concentração de tensão na ponta da trinca. O mesmo pode ocorrer na interface entre matriz e reforço de um compósito.

Fatores como, frequência de carregamento, nível de tensão, temperatura e geometria do componente determinam o tipo de falha que o polímero sofrerá, falha mecânica ou falha térmica. Em geral, os polímeros que apresentam menor viscoelasticidade, nos quais a geração de calor é menor, normalmente falham por fadiga mecânica. Este comportamento é observado em muitos termofixos e no poliestireno. Provavelmente, é um fator importante também para compósitos, onde o reforço tende a diminuir o efeito viscoelástico do polímero.

Em polímero mais viscoelásticos, como por exemplo, polietileno, polipropileno e poliamida, a falha sob fadiga é térmica.

Porém, os dois tipos de falha podem coexistir, pois inicialmente a temperatura aumenta e, em seguida, a trinca se propaga. Este fenômeno pode ser observado em PMMA, PET e PC [27].

Se uma peça de polímero for usinada, é provável que este modo de conformação introduza falhas superficiais capazes de se propagar. Se a peça for injetada, tenderá a produzir uma camada protetora na superfície, que inibe a propagação da trinca. Nesses casos, é mais provável que a fadiga se desenvolva a partir de micro trincas no interior do material [18].

3.8.1 Efeito de frequência

Considere-se uma amostra de polímero que é submetida a um carregamento cíclico de amplitude fixa. O alto amortecimento (high damping) e a baixa condutividade térmica neste material indicam que a energia gerada, em cada ciclo, apresentará uma dissipação de calor ineficiente, conduzindo a um provável aumento da temperatura do material. Segundo estudos realizados [18], a temperatura do material irá variar como mostrado na Figura 3.28.

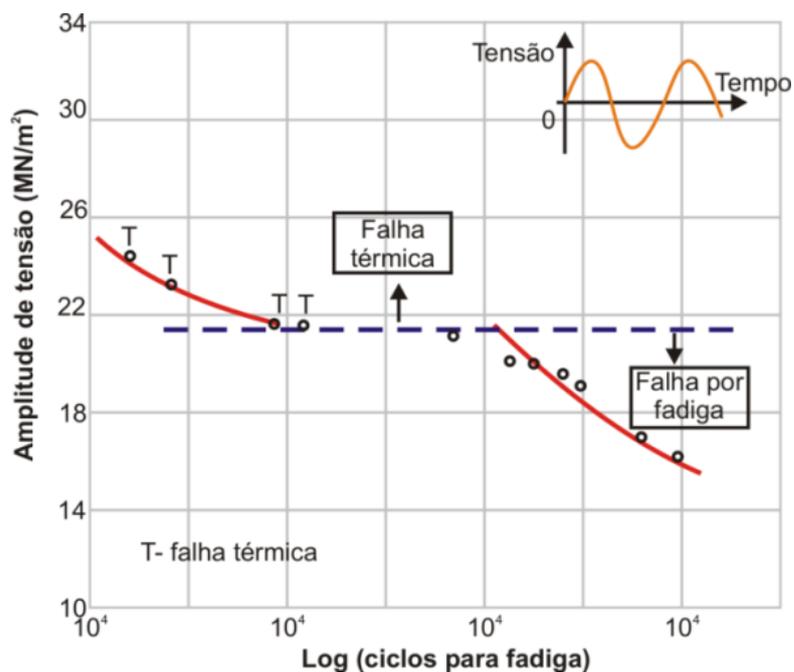


Figura 3.28: Aumento da temperatura durante a ciclagem.

Eventualmente, um estágio de equilíbrio será atingido, quando a transferência de calor para o meio equivale-se à geração de energia produzida durante os ciclos de fadiga. Neste ponto, a temperatura do material estabiliza até que uma falha por fadiga térmica ocorra. Essa falha pode ser apresentada em um gráfico de amplitude por logaritmo do número de ciclos, como mostrado na Figura 3.29 [18].

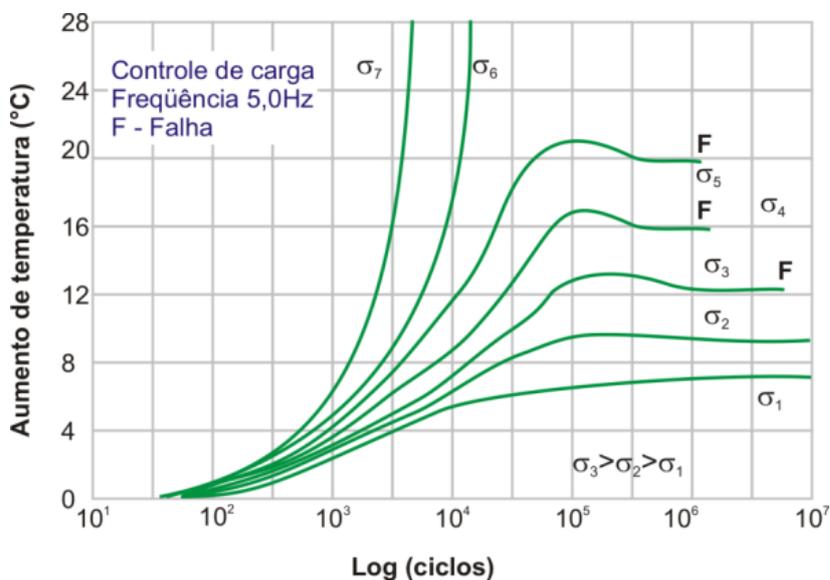


Figura 3.29: Típico comportamento de fadiga (5 Hz).

3.9 Fadiga Mecânica em Compósitos

Apesar de compósitos estarem sujeitos a uma gama maior de mecanismos de falha, é provável que fadiga ainda tenha um papel importante a desempenhar [18].

A progressiva perda da rigidez durante a fratura é uma importante característica dos compósitos e muito diferente do comportamento de materiais monofásicos. Em compósitos reforçados com fibras unidirecionadas, o módulo de elasticidade e a resistência aumentam na direção da fibra. Este comportamento de anisotropia de propriedades mecânicas também é observado na vida sob fadiga [26].

Os diferentes tipos de danos gerados em materiais isotrópicos, como metais, e em materiais anisotrópicos, como o polímero reforçado com fibras, são mostrados esquematicamente na Figura 3.30 e 3.31, respectivamente. No caso de materiais isotrópicos, a trinca se propaga na direção perpendicular ao carregamento cíclico. Em compósitos, a grande gama de mecanismos de falha leva a uma zona de danos difusa.

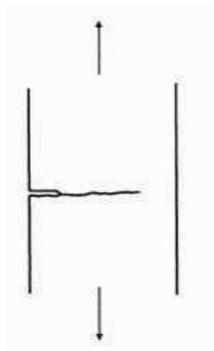


Figura 3.30: Figura esquemática do mecanismo de propagação de trinca de um material anisotrópico [26].

Os mecanismos de falha local que podem ocorrer durante a fratura de um compósito reforçado com fibras são: a ruptura das fibras, a deformação e trincas na matriz, o descolamento das fibras, o deslizamento interno seguido da ruptura das fibras (arrancamento das fibras), e ainda, o efeito denominado de ponte de fibra, onde as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras (Figura 3.31(2)). Vários destes mecanismos podem atuar simultaneamente durante o processo de fratura de um compósito.

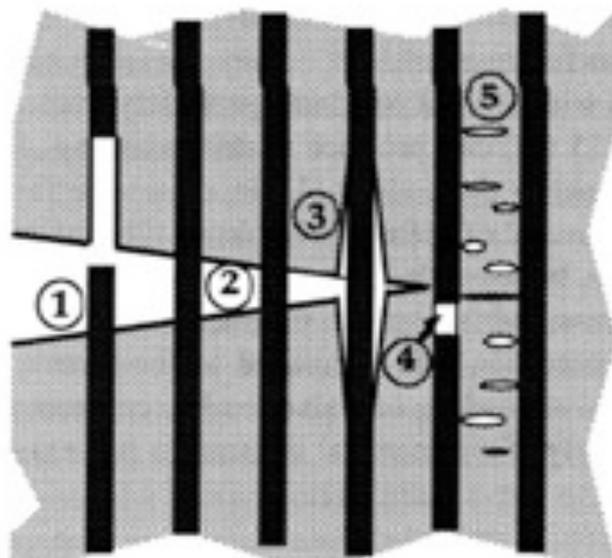


Figura 3.31: Figura esquemática do mecanismo de propagação de trinca de um polímero reforçado com fibras;(1) arrancamento de fibras, (2) ponte de fibras, (3) descolamento de fibra/matriz, (4) ruptura das fibras e (5) trincas na matriz [19].

Na maioria dos casos, a resistência à fadiga de compósitos reforçados com fibras é maior do que a da matriz sozinha. Se o módulo de Young da fibra for maior que aquele observado na matriz, particularmente no descarregamento, e se o carregamento for controlado de tensão, a redução da tensão na matriz do compósito pode aumentar a vida em fadiga. Se tensão de cisalhamento na interface matriz/fibra aumentar localmente a deformação da matriz, este fenômeno pode causar danos na matriz e iniciar trincas. Isto é especialmente importante para compósitos com fibras curtas [27].

Na grande maioria dos trabalhos pesquisados [9,10,41-44,45], os ensaios de fadiga mecânica foram realizados em sob tensão de tração-tração, com tensão de tração média positiva, onde na maioria dos casos se trabalha com $R = 0,1$ (razão entre tensões onde existem apenas tensões positivas ou negativas). Quando se trabalha com ensaio de fadiga em flexão, o $R = -1$, a tensão média corresponde a zero e esta condição de ensaio minimiza ou mesmo elimina a sobreposição do efeito da fluência para a falha do material [43].

Towo e Ansell [46,47] estudaram o comportamento sob fadiga de compósitos reforçados com fibra de sisal, tratadas ou não quimicamente (0,6 Molar de NaOH), em matriz de resina de poliéster ou epóxi. Os autores se basearam em ensaios de tração para estabelecer os parâmetros em que o ensaio de fadiga seria conduzido. Os ensaios de fadiga foram realizados em dois tipos de sollicitação mecânica distintos, isto é, em tensão de tração-tração ($R = 0,1$) e tensão de tração-compressão ($R = -1$). Os resultados mostraram que, quando os ensaios de fadiga foram conduzidos sob tensão de tração-compressão ($R = -1$), os níveis de tensão atingidos foram consideravelmente menores que aqueles atingidos em tensão de tração-tração ($R = 0,1$), pois, devido ao diferente tipo de sollicitação sob fadiga, os materiais apresentaram tipos de falha distintos. A falha gerada pelo ensaio de fadiga, sob tensão de tração-compressão, causou danos mais agressivos ao material levando a sua falha precoce. Os resultados dos ensaios de tensão de tração-tração são apresentados na Figura 3.32, onde é possível observar que, em ambas as matrizes avaliadas, o comportamento sob fadiga dos compósitos com fibras de sisal tratadas quimicamente foram ligeiramente superiores aos compósitos com fibras de sisal não tratadas. No entanto, em baixas tensões aplicadas, os comportamentos dos compósitos com fibras de sisal, tratadas ou não, tendem a se aproximar, para as duas matrizes avaliadas. Segundo os autores, isto indica que, em números de ciclos elevados sob fadiga, o tratamento químico se torna menos crítico. Além disso, observa-se um comportamento superior dos compósitos com matriz de epóxi.

Com isso, os autores aprofundaram o estudo em fadiga de compósitos de epóxi reforçados com fibra de sisal tratada ou não quimicamente [47]. Os resultados mostraram que, o efeito do tratamento químico da fibra de sisal não pode ser claramente observado na vida em fadiga dos compósitos de epóxi/fibra de sisal. No entanto, ensaios de DMTA destes compósitos, realizados após as amostras terem sido submetidas aos ensaios de fadiga, mostraram que estes sofreram danos consideráveis na interface matriz/fibra, pois o pico de $\tan \delta$ apresentou uma queda expressiva. Este efeito de queda de $\tan \delta$ não foi observado nos compósitos reforçados com fibras de sisal tratadas

quimicamente. Segundo os autores, este comportamento demonstra a importância de se utilizar fibra de sisal, tratada quimicamente, em matriz de epóxi.

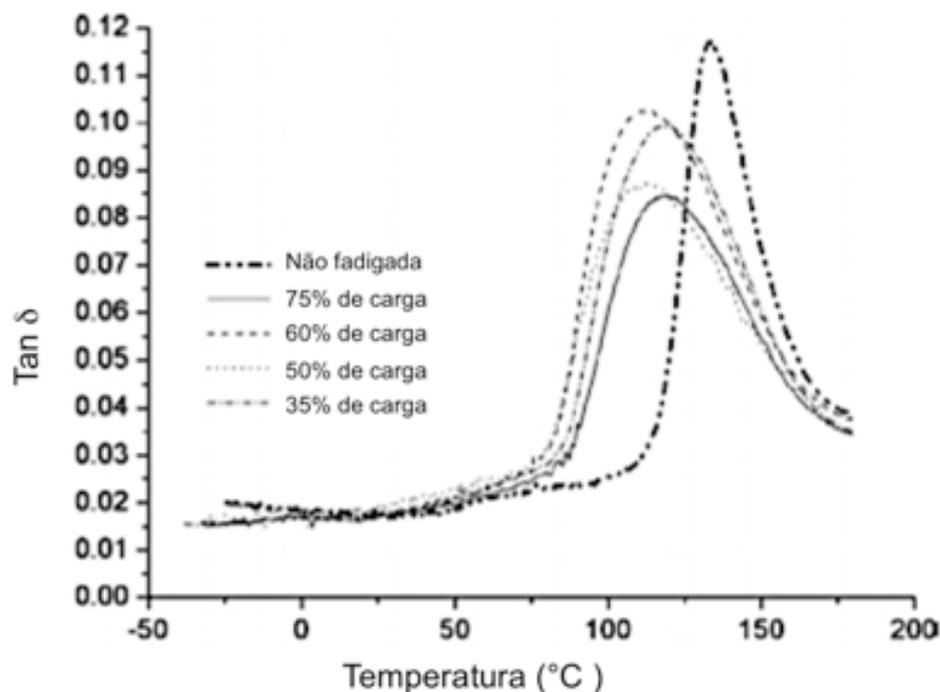


Figura 3.32: Comportamento sob fadiga de compósitos de poliéster ou epóxi reforçados com fibra de sisal tratada ou não quimicamente.

Imamura [43] analisou o comportamento sob fadiga de compósitos reforçados com talco ou com nanoargila (MMT), na frequência de carregamento de 1Hz e $R = 0,1$. Em elevados níveis de tensão cíclica aplicada, onde aquecimento por histerese mecânica predomina, a matriz de PP e todos seus compósitos, com exceção do compósito PP com 25% de talco, apresentaram falha térmica por empescoçamento. Em níveis mais baixos de tensão, a falha foi essencialmente frágil por propagação de trincas, apesar da análise da superfície de fratura sob fadiga (MEV) de todos os materiais estudados apresentarem regiões em que foi possível observar deformações plásticas, Figura 3.33.

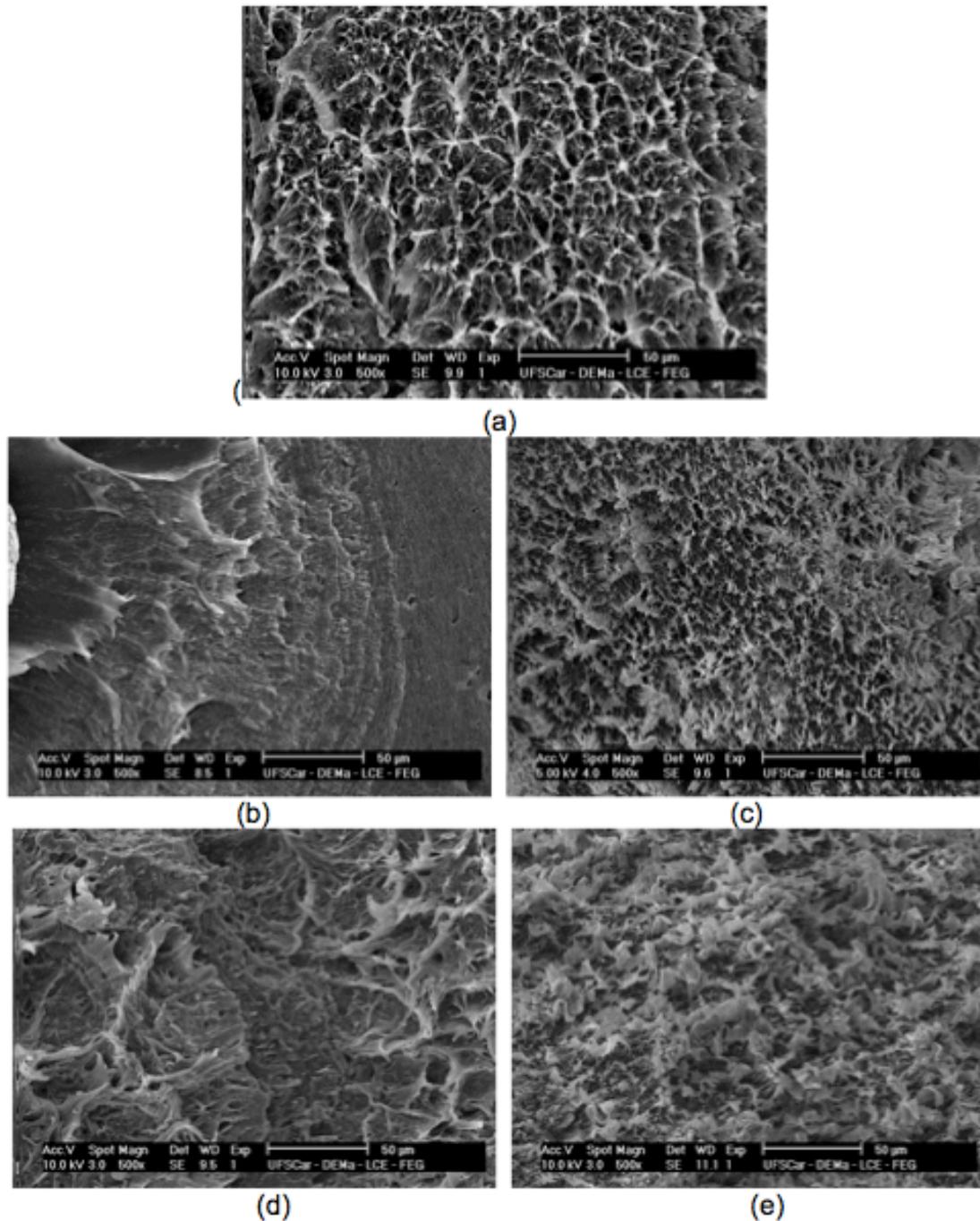


Figura 3.33: Micrografias das superfícies fraturadas sob fadiga, regiões de deformação plástica (a) PP (b) PP/2MMT (c) PP/5MMT (d) PP/8Talco (e) PP/25Talco.

A Figura 3.34 ilustra as curvas S-N de todos os compósitos ensaiados e da matriz de PP. Segundo a análise dos autores, em baixos níveis de adição de MMT, 2 e 5%, estes se mostraram inferiores ou muito próximos ao PP. Uma

explicação apresentada pelos autores para este fato é que, a presença de aglomerados de nanopartículas de argila e a baixa compatibilidade com a matriz apolar de PP, provavelmente contribuíram para este baixo desempenho sob fadiga mecânica do nanocompósito de PP/5MMT. Para níveis de adição de talco de 8 e 25 %, a vida em fadiga destes compósitos se mostrou superior ao PP, pois as partículas de talco contribuíam para um maior enrijecimento da matriz, elevando assim sua vida sob fadiga.

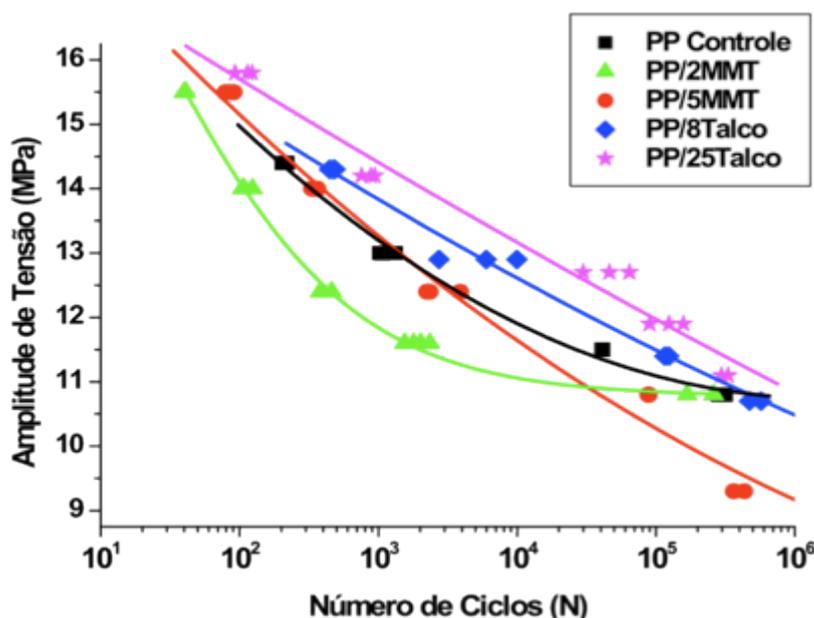


Figura 3.34: Curvas S-N de PP controle e dos compósitos de PP/2MMT, PP/5MMT, PP/8Talco e PP/25Talco.

Cruz [41] estudou a influência da concentração de agente compatibilizante de PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica de compósitos de PP reforçados com 30%, em massa, de fibra de vidro (FV) curtas. Utilizou-se PP isotático e variou-se a concentração do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH em 0; 0,5; 1; 2 e 5%. Os ensaios de fadiga mecânica, sob solicitação cíclica senoidal, em flexão quatro-pontos, foram conduzidos em modo de deformação controlada com frequência de 1 Hz e com ciclo completo reverso (tensão média nula, ou seja, $R = -1$). O compósito de PP/30FV, sem agente compatibilizante, funcionou como referência para a análise da influência do grau de compatibilização interfacial na propriedade de fadiga. Os resultados

dos ensaios indicando que a durabilidade sob fadiga dos compósitos aumenta com o teor crescente do compatibilizante de PP-g-MAH no compósito. O compósito com maior teor de compatibilizante (5% de MA) apresentou um tempo de vida útil ($N_f = 3.10^3$) aproximadamente 2,5 vezes superior ao do compósito sem compatibilizante ($N_f = 1,2.10^3$).

Viña e colaboradores [44] estudaram o efeito da temperatura no comportamento em fadiga de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro. O estudo demonstrou que o comportamento em fadiga pode ser previsto pelo modelo probabilístico de Castillo, independente da temperatura avaliada. Este modelo indica a probabilidade de um material, que contenha falhas (inerentes a estrutura) aleatoriamente distribuídas, falhar em uma determinada tensão aplicada e constante. Tanto a vida em fadiga quanto o limite da fadiga se mostraram menores em maiores temperaturas.

Bettini [10] estudaram o comportamento em fadiga de compostos de PP com 30% fibra de coco, compatibilizado com PP-g-MAH ou não, na frequência de 6Hz. A principal diferença da adição de FCo ao PP, em altos níveis de carregamento, foi o modo da falha. Quando o PP puro é solicitado sob fadiga, a falha observada ocorreu por escoamento, isto é, fadiga térmica. No entanto, quando a FCo foi adicionada ao PP, estes compósitos falharam por fadiga mecânica, Figura 3.35.



Figura 3.35: Comparação dos tipos de falha, térmica por escoamento no PP puro e falha mecânica por propagação de trica nos compósitos reforçados com fibra de coco.

Os resultados mostraram que, quando se adicionou fibra de coco ao PP, sua vida em fadiga diminuiu em relação ao PP controle. Porém, quando se adicionou o agente compatibilizante (PP-g-MAH) a vida em fadiga do compósito se mostrou significativamente superior ao da matriz, como pode ser visto na curva S-N dos três materiais avaliados, Figura 3.36.

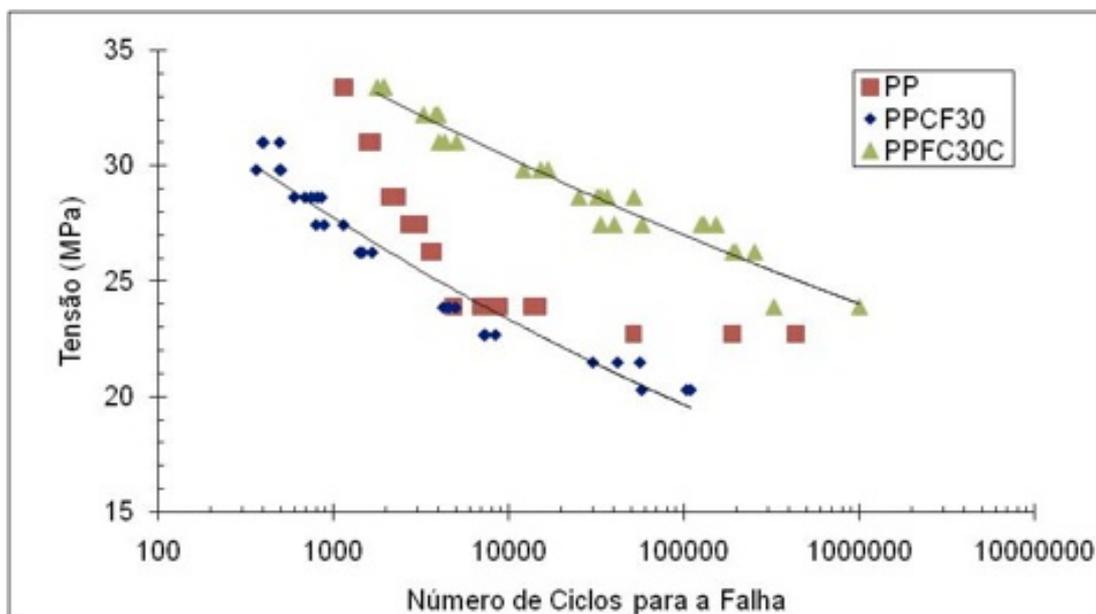


Figura 3.36: Curvas S-N obtidas no ensaio de fadiga para o PP, PP como 30% de fibra de coco (PPCF30) e PP com 30% de fibra de coco e 6% de PP-g-MAH (PPCF30C) [10].

Com base nesta revisão bibliográfica observou-se que, quando devidamente aderida a matriz, a fibra de coco promove o aumento da propriedade de resistência mecânica, tanto em tração como em flexão, assim como ganhos significativos na vida em fadiga. No entanto, os aumentos obtidos no módulo elástico são poucos expressivos.

Uma possível alternativa para aumentar a eficiência de reforço da FCo em compósitos poliméricos, seria o desfibrilamento da fibra de coco, aumentando assim sua razão de aspecto e, conseqüentemente, sua eficiência de reforço. Este desfibrilamento pode ser alcançado através de processor mecânicos ou químicos.

Uma outra alternativa para se aumentar a eficiência de reforço da FCo seria a hibridização, através da adição de um outro agente de reforço, que apresente características complementares às aquelas apresentadas pela FCo, como por exemplo o talco (T). Cargas minerais lamelares, que quando adicionadas ao PP promovem aumentos expressivos no módulo elástico, porém pouco altera a resistência à tração. Com isso, um balanço adequando entre as principais características de cada agente de reforço, pode ser alcançado através da hibridização.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno (PP)

A matriz polimérica de PP utilizada neste trabalho é uma mistura de dois diferentes tipos de PP: HP648S e HS 550K, ambas fabricadas pela empresa Braskem e constituídas de PP homopolímero isotático na forma de pellet, que quando misturadas na proporção 3 HP648S: 1 HS 550K geram uma mistura com índice de fluidez de 20 g/10min (determinado sob as condições de ensaio de 230°C e 2,16 Kg) adequada para compostagem com fibras e com uma matriz polimérica com características mecânicas superiores para aplicações técnicas de engenharia do PP.

O tipo HP648S é um homopolímero de alta fluidez (40g/10min, nominal), com elevada rigidez, nucleado e com distribuição estreita de massa molar. O HS 550K é homopolímero de baixa fluidez (3,5g/10min, nominal), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto. Como a matriz polimérica de PP está sujeita à degradação termomecânica em temperaturas elevadas de processamento, foi necessário a adição de quantidades de antioxidante (0,2% de Irganox 1010 e 0,4% de Irgafos 168) para estabilizá-la.

4.1.2 Fibra de Coco

Neste projeto de pesquisa, utilizaram-se dois lotes de fibras de coco diferentes. O primeiro lote de fibra de coco (FCo¹), foi doado pelo Projeto Coco Verde e fornecida no tamanho médio de 20 cm, *in natura* (sem tratamento químico). Para se atingir o tamanho médio desejado, de 3 mm, houve a necessidade de se moer a fibra em um moinho de facas em 3 etapas. Durante a moagem da fibra, observou-se que esta continha muitas impurezas, que a princípio poderiam afetar o desempenho dos compósitos. Além deste inconveniente, com o equipamento de moagem disponível, não foi possível obter uma distribuição de tamanho de fibra adequada, o que dificultou a dosagem correta na alimentação desta fibra durante o processo de preparação

dos compósitos por extrusão. Com isso, houve a necessidade de se obter um segundo lote de fibra de coco já moída.

A FCo², doada pela empresa Inbrasfama, foi fornecida em uma distribuição de tamanho mais adequado para sua correta alimentação na extrusora, o que garantiu a sua adição no compósito mais próxima das concentrações nominais pré-estabelecidas.

4.1.3 Talco

O talco utilizado na pesquisa foi fornecido pela empresa Magnesita S.A. sob os códigos GM-5 (talco ultrafino), com $d_{50} = 1,2 \mu\text{m}$ e preparado através de moinhos a jato em espiral (*spiral jetmills*). Neste processo ocorre uma redução na razão de aspecto das lamelas de talco com aumento do processo de micronização durante a moagem do minério, conforme fornecido pelo fabricante da carga mineral.

4.1.4 Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)

O agente compatibilizante interfacial utilizado neste trabalho foi um PP graftizado com anidrido maleico de nome comercial Polybond PB 3200, fornecido pela empresa Chemtura Comporation (Crompton), na forma de grãos, e indicado para aplicações com PP reforçado ou em blendas poliméricas. A escolha deste agente compatibilizante de PP-g-MAH foi baseada nos resultados obtidos em trabalhos anteriores [29, 38, 39], onde o compatibilizante de nome comercial PB3200 foi aquele que propiciou melhores propriedades aos compósitos estudados quando comparado aos compósitos com os demais tipos compatibilizantes de PP-g-MAH. A Tabela 4.1 apresenta algumas propriedades do agente compatibilizante de PP-g-MAH empregado.

Tabela 4.1: Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200)

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	115	g/10 mim	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,91	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura de Fusão	160-170	°C	DSC
Teor Nominal de Anidrido Maleico	1,0	% em massa	

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem da Fibra de Coco

A fibra de coco, doada pela Empresa Projeto Coco Verde, foi fornecida de maneira compacta em um fardo de aproximadamente 60 cm x 80 cm x 100 cm, *in natura*, ou seja, sem nenhum tratamento químico prévio. Essa fibra possuía um tamanho aproximado de 20 cm e estava bastante emaranhada. Para diminuir o tamanho médio da fibra, foi necessário submetê-la ao processo de moagem (ou cominuição). Com esse processo, pretendia-se que a fibra atingisse um tamanho médio de 0,3 cm.

Esse procedimento foi feito em um moinho de facas chamado Desintegrador e Picador de forragem, modelo: DPC-4 da Metalúgica Braspec Ltda, em três etapas (Figura 4.1). Na primeira etapa, usou-se uma grade com furos de diâmetro médio de 1,0 cm; na segunda etapa, uma grade de 0,5 cm, e na etapa final, utilizou-se uma grade com furos de 0,3 cm. Como a distribuição de tamanho estava visivelmente irregular, tentou-se uma quarta etapa de moagem, mas esta se mostrou ineficiente, por isso optou-se por apenas 3 etapas de moagem. O tamanho da fibra antes e depois de cada etapa de moagem pode ser vista na Figura 4.2. Após a moagem, as fibras de coco foram secas em uma estufa a vácuo por 24 horas, numa temperatura de 100°C.



Figura 4.1: Moagem da Fibra de coco 1 (FCo¹).

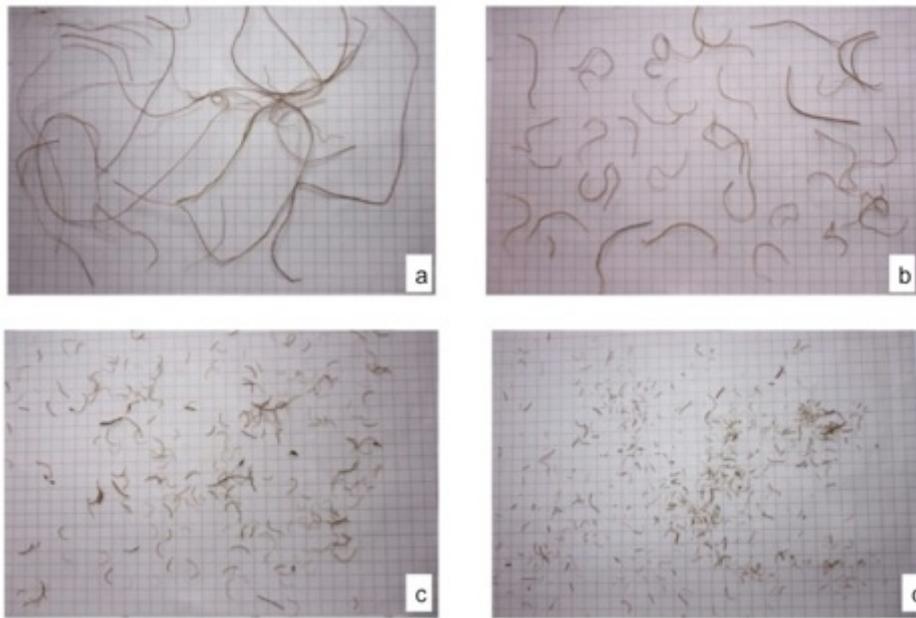


Figura 4.2: Fibra de coco 1 (FCo¹) dispersa sobre papel milimetrado, (a) antes da moagem, (b) após a primeira etapa de moagem, (c) após a segunda etapa de moagem e (d) após a terceira etapa de moagem.

4.2.2 Caracterização das diferentes Fibras de Coco

4.2.2.1 Quantificação da Lignina

A quantificação da lignina foi realizada segundo a norma ASTM D1106-96 para as duas fibras utilizadas no projeto dessa pesquisa (FCo¹ e FCo²), em que a massa de aproximadamente de 1 grama de fibra de coco, devidamente seca, foi submetida ao procedimento da digestão das fibras em água quente (100°C) por 4h, seguido por uma etapa de secagem para remover a umidade. Após a secagem, as fibras foram transferidas para um Erlenmeyer, adicionou-se uma solução de ácido sulfúrico 72% e manteve-se em agitação numa temperatura ambiente por mais duas horas. Em seguida, adicionou-se 560 mL de água destilada, com o intuito de diluir a solução de ácido, e as amostras foram mantidas em refluxo durante 4 horas. A solução foi filtrada em um Funil de Büchner (Figura 4.3) e colocada em uma estufa por 18 horas, numa temperatura de 100°C, para secar. Após a secagem as amostras foram novamente pesadas e calculou-se a diferença de massa, que é correspondente a porcentagem de lignina presente na fibra. O método foi realizado em duplicata para a fibra aqui estudada.



Figura 4.3: Funil de Büchner.

4.2.2.2 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada nas duas FCo aqui avaliadas. Os ensaios foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera de N₂.

Antes de serem analisadas, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo por 3 horas, a 120°C. As pesagens das amostras foram realizadas em uma balança com precisão de 1/1000 gramas.

4.2.3 **Preparação dos compósitos por Extrusão**

Os compósitos estudados neste trabalho foram produzidos em uma extrusora (Figura 4.4) dupla-rosca co-rotacional segmentada, da Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-30, (D = 30 mm e L/D = 35), com um perfil de alto cisalhamento para mistura (Figura 4.5). O barril desta extrusora é segmentado em onze módulos, sendo que no último acopla-se ao cabeçote que, por sua vez, encaixa-se na matriz para fiação. No barril, existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica.



Figura 4.4: Fotografia da (a) extrusora e do (b) alimentador lateral.

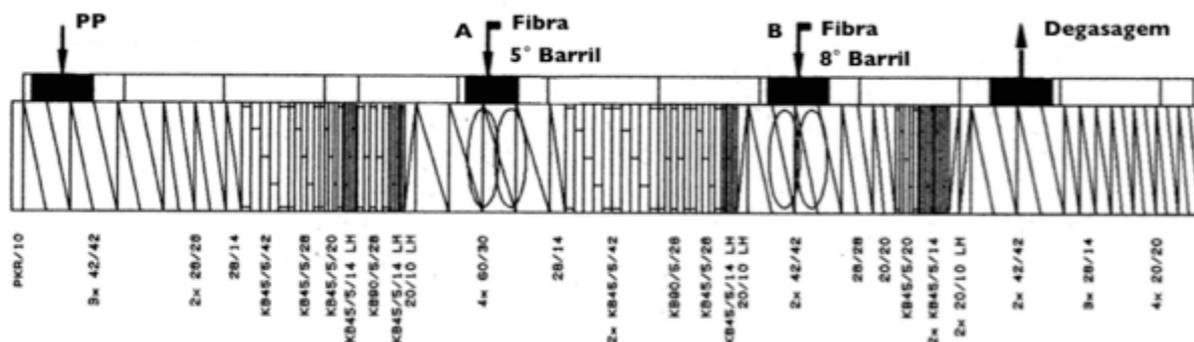


Figura 4.5: Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compósitos.

Para compor a matriz de PP (PPm) dos compósitos misturou-se, manualmente, na proporção 3 de HP 648S para 1 de HS 550K, duas resinas de PP isotático homopolímero. Essa matriz foi utilizada em todas as composições estudadas neste trabalho.

Inicialmente, preparou-se, na extrusora, um concentrado na proporção PP/estabilizantes de 3:1 por meio da mistura prévia dos grãos de PPm com os antioxidantes primários e secundários em pó (0,2% Irganox1010 e 0,4% Irgafos 168). Esse concentrado foi posteriormente utilizado na estabilização de todas as composições seguintes do trabalho, sendo utilizados 2% em massa do concentrado, o que confere ao compósito 0,5% de estabilizantes em massa,

que foram misturados manualmente com a matriz de PP, antes de colocá-los no sistema de alimentação da extrusora.

Antes da extrusão, os materiais PPM e o Talco foram secos a 90°C durante 2 horas, a FCo a 80°C por 4 horas e o PP-g-MAH foi submetido a uma temperatura de 120°C, por 3 horas.

A alimentação dos componentes foi feita por meio de dosadores com vazão controlada, sendo que os grãos do PP matriz (PPM) já estavam pré-misturados mecanicamente na proporção de 3:1, juntamente com os grãos do concentrado de estabilizantes e, quando necessário, o PP-g-MAH. Eles foram alimentados no primeiro funil gravimétrico (funil principal de alimentação), enquanto que a FCo e o talco foram alimentados lateralmente (Figura 4.4 (b)), de modo forçado, no quinto ou oitavo barril. Para posterior base comparativa, processou-se também apenas a matriz (PPM), denominada PP.

4.2.3.1 Estudo do ponto de alimentação com base nos compósitos de PP/FCo¹

Inicialmente, investigou-se a influência das condições de processamento, por extrusão, no desfibrilamento, na distribuição de tamanho da fibra de coco através da análise das propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos. Para isso, alimentou-se a FCo no quinto (A) ou no oitavo (B) barril, para que esta fosse submetida um ciclo térmico e de cisalhamento diferentes, isto é, condições mais intensas, devido ao maior tempo de residência na extrusora, quando alimentada no quinto (A) barril que no oitavo (B), Figura 4.5. As formulações avaliadas nesta etapa do projeto são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição nominal das formulações em que se avaliou o ponto de alimentação na extrusora.

Nomenclatura	% de PP (Nominal)	% de FCo (Nominal)	% de C (Nominal)	Ponto de alimentação
PP/30FCo ¹ (8)	70	30	-	8° Barril
PP/30FCo ¹ /4C(8)	66	30	4	8° Barril
PP/30FCo ¹ (5)	70	30	-	5° Barril
PP/30FCo ¹ /4C(5)	66	30	4	5° Barril
PP/20FCo ¹ (5)	80	20	-	5° Barril
PP/20FCo ¹ /4C(5)	76	20	4	5° Barril

As condições de processamento utilizadas na preparação dos compósitos com Fibra de Coco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:

$Z_1=180^{\circ}\text{C}$, $Z_2=185^{\circ}\text{C}$, $Z_3=185^{\circ}\text{C}$, $Z_4=190^{\circ}\text{C}$, $Z_5=185^{\circ}\text{C}$, $Z_6=180^{\circ}\text{C}$

- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica Total: 8kg/h (5,6kg/h no primeiro alimentador e 2,4kg/h no alimentador lateral, no quinto (A) ou no oitavo (B) barril)
- Alimentação lateral de FCo no 5° Barril ou no 8° Barril
- Temperatura do fundido: 180 °C a 183 °C
- Torque = 60-70 N.m

A partir da análise dos resultados, que serão apresentados no tópico de resultados e discussões, concluiu-se que o ponto de alimentação não promoveu nenhuma alteração nas propriedades mecânicas aqui avaliadas. Observou-se também, uma dificuldade em se manter a alimentação da fibra constante durante do processo de extrusão devido à não uniformidade de tamanho de FCo¹. Isso poderia levar a uma variação no teor de fibra presente na composição.

4.2.3.2 *Preparação do Concentrado de PP/Talco*

Para uma melhor mistura dispersiva e distributiva do reforço de talco nos compósitos, optou-se por preparar um concentrado de 40%, em massa, de talco e, posteriormente, dilui-lo nas concentrações desejadas.

A alimentação dos constituintes na extrusora foi feita por intermédio de dosadores gravimétricos, portanto o PPM em grãos foi alimentado no primeiro barril e o talco em pó no quinto barril mediante um alimentador lateral forçado.

As condições de processamento utilizadas na preparação do concentrado de talco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:

$Z_1=210^{\circ}\text{C}$, $Z_2=235^{\circ}\text{C}$, $Z_3=240^{\circ}\text{C}$, $Z_4=230^{\circ}\text{C}$, $Z_5=225^{\circ}\text{C}$, $Z_6=225^{\circ}\text{C}$

- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica: 10 kg/h (7 kg/h no primeiro alimentador e 3 kg/h no alimentador lateral)
- Alimentação lateral de talco em pó no 5º Barril
- Temperatura do fundido: 220°C
- Torque= 45 a 50 N.m

4.2.3.3 *Preparação dos Compósitos Referência PP/Talco*

Os compósitos referência de PP com 30 e 20% e 40% em massa, tanto o PPM quando o concentrado de talco, foram alimentados no primeiro barril. As condições de processamento utilizadas na preparação dos compósitos diluídos de talco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:
 $Z_1=180^\circ\text{C}$, $Z_2=185^\circ\text{C}$, $Z_3=185^\circ\text{C}$, $Z_4=190^\circ\text{C}$, $Z_5=185^\circ\text{C}$, $Z_6=180^\circ\text{C}$
- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica Total: 8 kg/h
- Temperatura do fundido: 193 °C
- Torque = 50-55 N.m

4.2.3.4 *Preparação dos Compósitos PP/FCo¹*

A partir da escolha do ponto de alimentação, iniciou-se o estudo da influência da adição de compatibilizante (8% em massa) e do teor de talco adicionado em compósitos de PP/FCo¹. Para essa avaliação, processaram-se por extrusão as formulações apresentadas na Tabela 4.3.

Na extrusão dos compósitos, a alimentação dos componentes na extrusora foi feita por meio de dosadores gravimétricos. Nesse caso, o PPM, o agente compatibilizante e o concentrado de talco foram alimentados no primeiro barril e a fibra de coco no quinto barril, mediante um alimentador lateral forçado.

Como já foi citado anteriormente, a FCo¹ apresentava uma larga distribuição de tamanho devido à indisponibilidade de equipamentos de

moagem adequados para esse procedimento. Como consequência, a FCo¹ apresentou uma grande dificuldade em manter constante a sua alimentação lateral, o que poderia causar uma distribuição heterogênea do teor de fibra nas formulações e um grande desvio entre o teor nominal e o real. Com isso, optou-se por utilizar nas etapas seguintes desse trabalho uma FCo já moída adequadamente, a FCo².

Tabela 4.3: Composição nominal da formulações estudadas com a FCo¹.

Nomenclatura	% de PP (Nominal)	% de FCo ¹ (Nominal)	% de T (Nominal)	% de C (Nominal)
PP		-	-	-
PP/8C	92	-	-	8
PP/20FCo ¹	80	20	-	-
PP/20FCo ¹ /8C	72	20	-	8
PP/20FCo ¹ /10T	70	20	10	-
PP/20FCo ¹ /10T/8C	62	20	10	8
PP/20FCo ¹ /20T/8C	52	20	20	8
PP/20FCo ¹ /30T/8C	42	20	30	8

As condições de processamento utilizadas na preparação destes compósitos por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:

$Z_1=180^\circ\text{C}$, $Z_2=185^\circ\text{C}$, $Z_3=185^\circ\text{C}$, $Z_4=190^\circ\text{C}$, $Z_5=185^\circ\text{C}$, $Z_6=180^\circ\text{C}$

- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica Total: 8 kg/h (5,6kg/h no primeiro alimentador e 2,4kg/h no alimentador lateral)
- Alimentação lateral de FCo no 5° Barril
- Temperatura do fundido: 184 °C a 187 °C
- Torque = 70-80 N.m

4.2.3.5 Preparação dos Compósitos PP/FCo²

As formulações em que se utilizou a FCo² podem ser vistas na Tabela 4.4. Processou-se também uma formulação** comparativa para avaliar possíveis efeitos por conta das mudanças da fibra.

Além do lote de fibra de coco, com base em trabalhos avaliados anteriormente na literatura [9,10] alterou-se também a concentração do agente compatibilizante, em que optou-se por manter a relação de FCo e de agente compatibilizante (C) em 10:1, isto é 1%, em massa, de agente compatibilizante (C) para cada 10%, em massa, de FCo adicionada ao compósito.

Tabela 4.4: Composição nominal da formulações estudadas com a FCo².

Nomenclatura	% de PP (Nominal)	% de FCo ² (Nominal)	% de T (Nominal)	% de C (Nominal)
PP	100	-	-	-
PP/20FCo ² /2C	78	20	-	2
PP/30FCo ² /3C	67	30	-	3
PP/40FCo ² /4C	56	40	-	4
PP/20FCo ² /20T/2C	58	20	20	2
PP/30FCo ² /20T/3C	47	30	20	3
PP/40FCo ² /20T/4C	36	40	20	4
PP/20FCo ² /30T/2C	48	20	30	2
PP/30FCo ² /30T/3C	37	30	30	3
PP/40FCo ² /30T/4C*	26	40	30	4
PP/20FCo ² /30T/8C**	48	20	30	2

*Não foi possível processar por limitações no processamento.

**Comparativo em relação às fibras.

Na extrusão dos compósitos, a alimentação dos componentes na extrusora foi feita por meio de dosadores gravimétricos. Nesse caso, o PPM, o agente compatibilizante e o concentrado de talco foram alimentados no primeiro barril e a fibra de coco no quinto barril, mediante um alimentador lateral forçado.

As condições de processamento utilizadas na preparação dos compósitos com Fibra de Coco por extrusão foram:

- Perfil de temperatura:

$Z_1=180^{\circ}\text{C}$, $Z_2=185^{\circ}\text{C}$, $Z_3=185^{\circ}\text{C}$, $Z_4=190^{\circ}\text{C}$, $Z_5=185^{\circ}\text{C}$, $Z_6=180^{\circ}\text{C}$

- Rotação da rosca: 200rpm
- Vazão mássica Total: 8 kg/h (5,6kg/h no primeiro alimentador e 2,4kg/h no alimentador lateral)
- Alimentação lateral de FCo no 5° Barril

- Temperatura do fundido: 184 °C a 187 °C
- Torque = 70-80 N.m

Durante a extrusão da formulação PP/40FCo²/30T/4C, observou-se que parte da fibra não estava devidamente incorporada ao PP, o que causou seu acúmulo na matriz da extrusora, conforme pode ser visto na Figura 4.6. Minutos após o início do processamento, o torque máximo da extrusora foi alcançado, o que ocasionou a parada do equipamento. Como não era possível aumentar a temperatura para tentar diminuir o torque, uma vez que isso causaria a degradação da fibra, optou-se por não processar essa formulação.



Figura 4.6: Tentativa de processar a formulação PP/40FCo²/30T/3C.

4.2.4 Moldagem por Injeção dos Corpos de Prova

Antes da injeção dos corpos de prova, os grãos dos compósitos extrudados foram mantidos em estufa a vácuo por 4 horas numa temperatura de 80°C para retirar a umidade. A injeção foi realizada em uma injetora Arburg Allrounder, modelo 270 V/300-120, do tipo rosca recíproca de diâmetro de 25 mm, acoplada a uma unidade de resfriamento e aquecimento de molde da HB THERM, modelo HBW140. A forma da cavidade de injeção foi de corpos de prova de tração e flexão segundo a norma ASTM D638. Para os ensaios de fadiga utilizaram-se os corpos de prova de tração.

As condições utilizadas na injeção dos compósitos se basearam em trabalhos anteriores [9,10] foram:

- Perfil de temperatura:
 $Z_1=175^{\circ}\text{C}$, $Z_2=180^{\circ}\text{C}$, $Z_3=180^{\circ}\text{C}$, $Z_4=190^{\circ}\text{C}$, $Z_5=190$
- Volume de dosagem na injeção: 29 cm^3
- Fechamento do molde: 210 KN
- Pressão de injeção: 450 bar
- Vazão volumétrica de injeção: $20\text{ cm}^3/\text{s}$
- Temperatura de molde: 50°C
- Tempo de resfriamento: 30 s
- Velocidade de rotação de rosca: 12 m/min
- Contra pressão: 30 bar

4.2.5 Determinação da concentração dos reforços nos Compósitos

4.2.5.1 Concentração de Fibra de coco

Para a determinação das concentrações reais de FCo presente nos compósitos aqui avaliados, optou-se por extrair a matriz de PP por meio da sua solubilização em xileno e, assim, quantificar o teor de fibra. Para isso, utilizou-se, inicialmente, o método de extração por Soxhlet.

Esse método consiste em colocar uma amostra representativa em um casulo de papel de filtro dentro do Soxhlet que, na sua extremidade inferior, está acoplado a um balão com solvente, no caso xileno, e a um condensador resfriado a água (extremidade superior), como visto na Figura 4.7. O Soxhlet possui um sifão que permite o refluxo contínuo do solvente. O balão acoplado recebe aquecimento de uma manta elétrica, fazendo com que o solvente evapore, condense no condensador de bolas, acumule no Soxhlet, proporcione a extração (Figura 4.7a). Quando o nível do sifão é atingido, o solvente retorna para o balão, reiniciando o processo (Figura 4.7b e 4.7c).

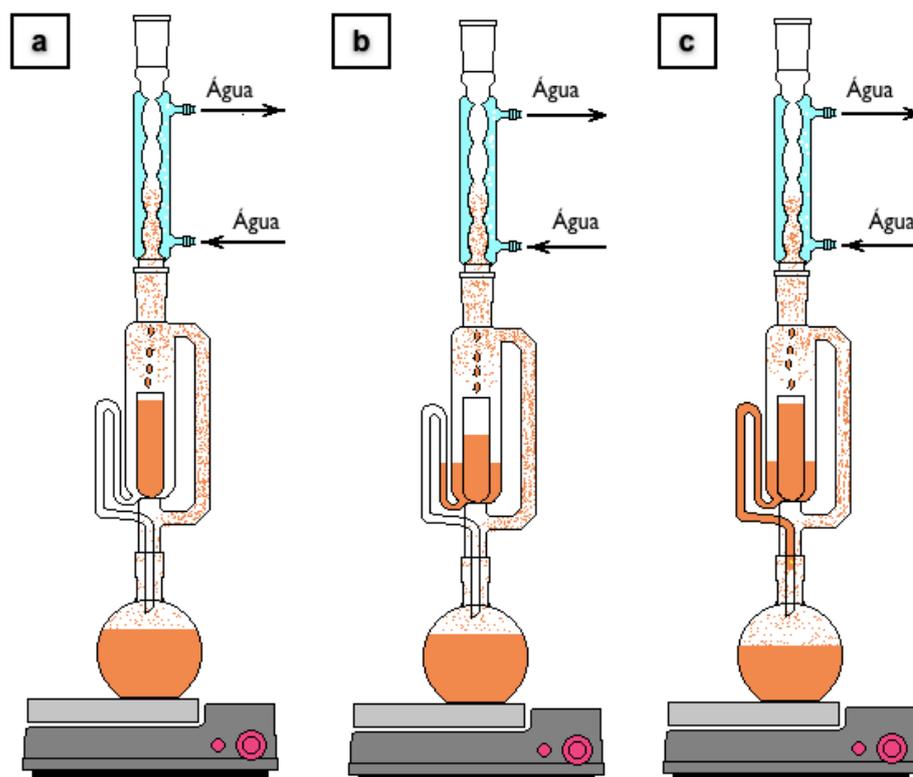


Figura 4.7: Sistema de extração por Soxhlet, (a) início da evaporação do solvente, (b) condensação do solvente e (c) retorno do solvente para o balão.

Este procedimento foi realizado em 1 grama - pesado em uma balança com precisão de 1/1000 gramas - de amostra retirada do centro e das extremidades de um corpo de prova de flexão. Utilizou-se 150 mL de Xileno para cada extração. A amostra permaneceu sob refluxo por 24 horas. Após a secagem por 4 horas em estufa a vácuo a 80°C , abriu-se o casulo e constatou-se que a amostra estava praticamente intacta, isto é, não foi possível extrair o PP por esse método. Acredita-se que, quando o xileno entrava em contato com a amostra, este não estava em uma temperatura alta o suficiente para solubilizar o PP, fazendo com que sua extração ocorresse em tempos muito longos.

Com isso, optou-se por um método em que o casulo permanecesse em contato com o xileno na temperatura de ebulição do mesmo. Para isso, montou-se um sistema de refluxo, visto na Figura 4.8, no qual o casulo foi colocado no balão que continha 150 ml de Xileno e este foi aquecido por 1 hora, sob refluxo.

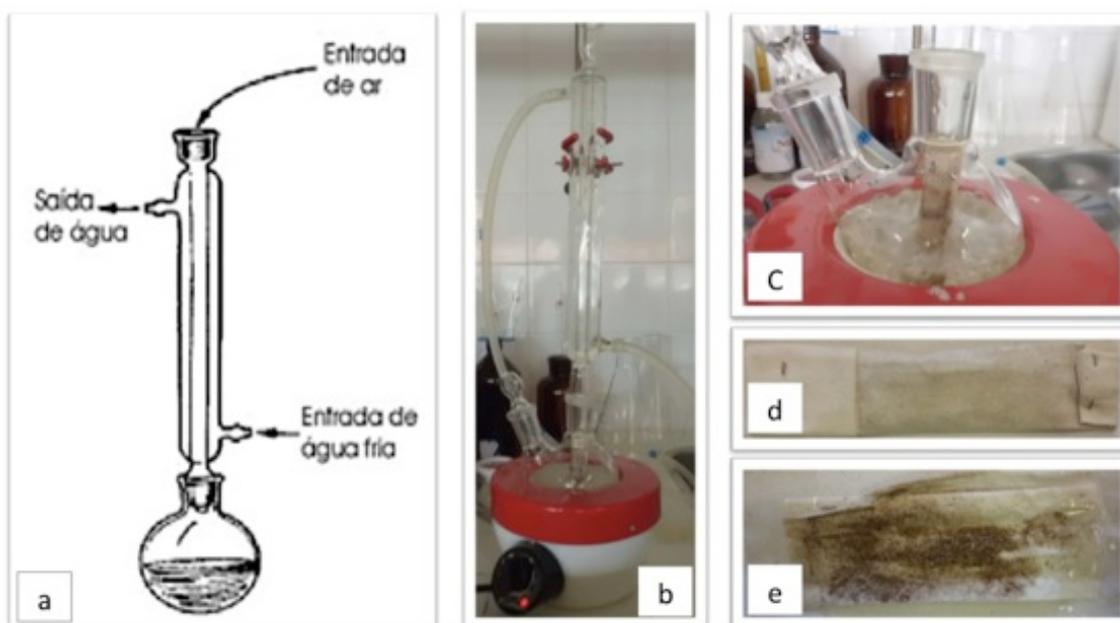


Figura 4.8: Extração da Fibra, (a) figura esquemática do sistema de refluxo, (b), fotografia do sistema de refluxo, (c) casulo imerso em xileno, (d) casulo e (e) casulo aberto com a fibra extraída.

Após a secagem em uma estufa a vácuo por 4 horas a 80°C , observou-se que parte do PP ainda não tinha sido extraída. Possivelmente, o solvente saturou o PP e não foi capaz de extraí-lo por completo. Para contornar este problema, optou-se por uma segunda extração através do mesmo método.

Para confirmar se na segunda etapa teria sido extraído todo o PP, realizou-se uma terceira extração e compararam-se as massas do casulo após a etapa de secagem. Como a massa do casulo após a segunda extração foi praticamente a mesma que a massa do casulo após a terceira extração, estabeleceu-se uma metodologia, isto é, a extração do PP dos compósitos mostrados na Tabela 4.5 seria feita em duas etapas. Cada etapa de extração consiste em manter o casulo de papel filtro devidamente fechado, contendo 1 grama de amostra retirada de corpos de prova de flexão, imerso em 150 ml de xileno por 1 hora sob refluxo. Depois disso, o material deve passar pela etapa de secagem em uma estufa a vácuo por 6 horas a 80°C . O procedimento foi realizado em triplicata.

Tabela 4.5: Formulações em quantificou-se o teor de FCo por extração do PP em xileno.

Nomenclatura	% de PP (Nominal)	% de FCo (Nominal)	% de C (Nominal)
PP/20FCo ¹	80	20	-
PP/20FCo ¹ /4C	76	20	4
PP/20FCo ¹ /8C	72	20	8
PP/20FCo ² /2C	78	20	2
PP/30FCo ² /3C	67	30	3
PP/40FCo ² /4C	56	40	4

Assumiu-se que os teores de fibras presentes nos híbridos são os mesmos que nos compósitos só com FCo, pois durante o processo de extrusão a alimentação de fibra se manteve constante, garantindo a reprodutibilidade.

A fração volumétrica de fibra de coco (f_f) foi calculada como mostra a equação (4.1) de acordo com a norma ASTM D5630 – 06, com base na fração mássica (W_f) e na densidade desses componentes ($\rho_{PP} = 0,905\text{g/cm}^3$, e $\rho_{FCo} = 1,52\text{ g/cm}^3$). Calculou-se a média e o desvio padrão para as três amostras de cada composição avaliada.

$$\phi_f = \frac{\frac{W_f}{\rho_f}}{\frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m}} \quad (4.1)$$

onde o subscrito (f) representa a fibra de coco e (m) a matriz.

4.2.5.2 Concentração de Talco

A determinação da porcentagem em massa do reforço de talco nos compósitos PP/20T, PP/30T e PP/30FCo²/20T/3C foi feita por meio da pirólise destes em um forno de alta temperatura, da marca CEM e modelo Air Wave 700 – Microwave Furnace, revestido internamente com refratário cerâmico, em atmosfera controlada com aquecimento por micro-ondas programável.

Previamente à queima, os materiais foram colocados por 1 hora a 80°C para retirar a umidade e resfriados em um dessecador. Pesou-se, aproximadamente, um grama em uma balança com precisão de 1/1000 gramas dos compósitos e estes foram queimados a 650°C durante 25 minutos juntamente com os cadinhos, Figura 4.9. Durante a exposição do compósito à temperatura do ensaio, a parte orgânica - composta pela matriz termoplástica e pela FCo - se decompõe, restando apenas a parte inorgânica, que é referente ao talco.

Após a queima, os cadinhos foram levados a um dessecador para resfriamento. A pesagem final possibilitou a obtenção do teor de cinzas para cada material. Foram realizadas três queimas para cada material e a média dos resultados forneceu a porcentagem em massa do talco nos compósitos de polipropileno. A fração volumétrica dos reforços foi calculada como mostra a equação (4.1). Calculou-se a média e o desvio padrão para as três amostras de cada composição avaliada.

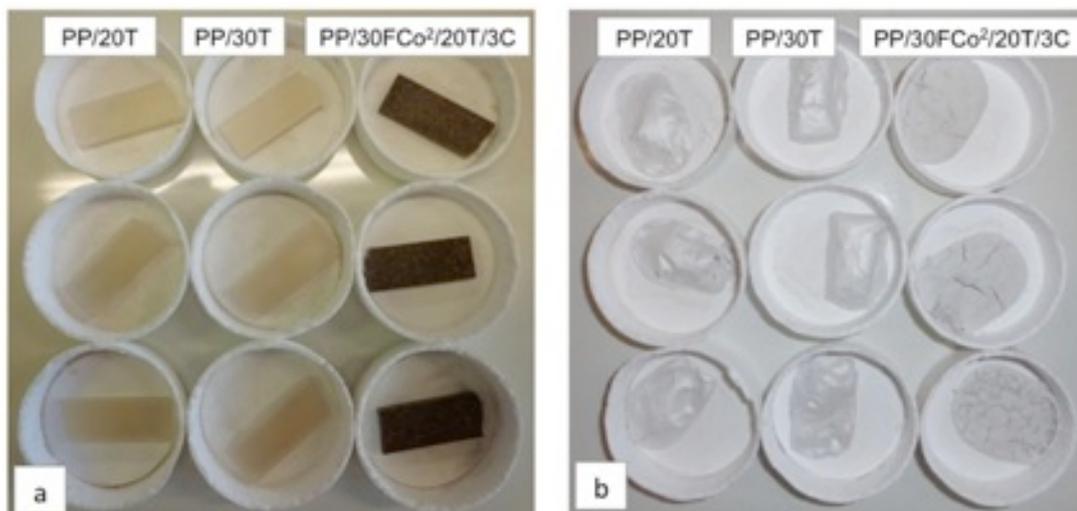


Figura 4.9: Fotografia das amostra em que se quantificou a porcentagem em peso de talco, (a) antes e (b) depois de queima.

4.2.5.3 Concentração de reforços nos Compósitos Híbridos

As frações volumétricas dos reforços, presentes nos compósitos híbridos, foram calculadas como mostra a equação (4.2) de acordo com a norma ASTM D5630 – 06. Calculou-se com base na fração mássica, referente

aos valores obtidos pelos diferentes métodos de quantificação supracitados, e na densidade desses componentes ($\rho_{PP} = 0,905 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{talco}} = 2,8 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{FCo}} = 1,52 \text{ g/cm}^3$). Calculou-se a média e o desvio padrão para as três amostras de cada composição avaliada.

$$\phi_{f+c} = \frac{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_c}{\rho_c}}{\frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{(1 - (M_f + M_c))}{\rho_m}} \quad (4.2)$$

onde o subscrito (f) representa a fibra de coco; (c) representa o talco e (m) a representa a matriz.

4.2.6 Distribuição de tamanho da fibra de coco

A determinação das curvas de distribuição de comprimento das duas fibras de coco aqui estudadas, antes e depois de processadas, foi feita por meio da análise das fotografias das fibras, devidamente dispersas em um papel milimetrado, no software AXIO VISON. Este analisador de imagens foi calibrado com escala graduada para dimensões (em décimos e centésimos de milímetro) na faixa de comprimentos de fibras esperada na amostra (foi realizada uma calibração para cada aumento utilizado no microscópio). Estabeleceu-se o critério de medir um número mínimo de 800 fibras para cada condição, com o intuito de se obter uma distribuição de comprimento adequada. Durante este procedimento, evitou-se medir fibras que estavam sobrepostas uma ao lado da outra na mesma direção ou de fibras cujo comprimento estivesse interrompido na borda da imagem da amostra.

Os resultados foram analisados no software STATISTICA, que gerou histogramas de distribuição de comprimentos da FCo e calculou-se os valores de comprimento médio numérico (L_n) e ponderal (ou volumétrico - L_w) e a distribuição de comprimentos. O cálculo dos comprimentos médios L_n e L_w e sua distribuição são dados por:

$$L_n = \frac{\sum l_i \cdot n_i}{\sum n_i} ; \quad L_w = \frac{\sum l_i^2 \cdot n_i}{\sum l_i \cdot n_i}$$

e

$$\text{Distribuição} = L_w/L_n \quad (4.2.6.1)$$

Onde, n_i é o número de fibras com um determinado comprimento l_i (isto é, dentro de um especificado intervalo de comprimentos próximos a l_i). O valor de comprimento médio numérico (L_n) é sempre menor que o comprimento médio ponderal (L_w).

4.2.7 Determinação da densidade dos compósitos

A densidade dos compósitos processados com a FCo², foi determinada por um densímetro de bancada, Wallace - Eletronic Densimeter X.21B capacidade máxima de 200 gramas, Figura 4.10. A densidade é determinada pela variação de volume produzida por uma amostra com massa previamente determinada com precisão na quarta casa decimal. Esta propriedade foi determinada a partir da média de 15 ensaios de partes de corpos de prova de flexão, com aproximadamente 2 gramas cada. Calculou-se a média e o desvio padrão.

Para efeito comparativo, as densidades estimadas dos compósitos foram calculadas através dos valores das concentrações relativas dos reforços previamente determinados. O cálculo foi feito segundo a regra simples de mistura estima-se que: determinada propriedade de um compósito é igual à soma dos produtos das frações volumétricas pelas respectivas propriedade, em questão, de cada componentes.



Figura 4.10: Densímetro de bancada.

4.2.8 Ensaios Mecânicos de Curta Duração

4.2.8.1 Ensaio de Tração

A principal forma de avaliação da propriedade mecânica de curta duração é mediante ensaios de tração, em que se submete o material a esforços estáticos e monitora-se seu comportamento deformacional [28].

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios MTS - Bionix, modelo 370.02, com uma célula de carga de 15 KN (capacidade de carregamento máxima), de acordo com a ASTM D 638M-96. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/min e, para medir mais precisamente o módulo dos materiais estudados, utilizou-se o extensômetro de 25 mm. Repetiu-se o ensaio em 10 corpos de prova para cada composição e os valores obtidos foram tratados estatisticamente com os devidos padrões, garantindo uma dispersão confiável de resultados.

Esse tipo de ensaio fornece como resultado curvas de tensão versus deformação de onde são extraídas diversas informações a respeito da resistência mecânica do material [28]. Neste trabalho, os ensaios têm como objetivo avaliar o efeito nas propriedades mecânicas de curta duração da adição do Talco em compósitos de PP com FCo.

4.2.8.2 *Ensaio de Flexão*

Ensaio de flexão em três pontos são feitos por meio da aplicação de uma carga no centro da distância entre dois apoios, ou seja, três pontos de apoio. Esse método pode ser aplicado em materiais rígidos e semirrígidos. Os ensaios de flexão foram interrompidos com a ruptura de corpo de prova ou com 5 % de deformação, como sugere a norma. A partir desse ensaio, pode-se determinar o módulo de elasticidade em flexão e a resistência à flexão.

Os ensaios de flexão foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio MTS - Bionix, modelo 370.02, com uma célula de carga de 15 KN (capacidade de carregamento máxima), de acordo com a ASTM D 790-10. A velocidade do ensaio foi 1,3 mm/min. Repetiu-se o ensaio em 10 corpos de prova para cada composição e os valores obtidos foram tratados estatisticamente com os devidos padrões, garantindo uma dispersão confiável de resultados.

4.2.8.3 *Ensaio de Impacto*

O teste de impacto Izod mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento rápido. Os testes de impacto são uma das formas para se avaliar a tenacidade do material, isto é, a sua capacidade de absorver energia até a fratura. Assim, neste ensaio, a resistência ao impacto é quantificada em termos da energia absorvida por unidade de área ou de espessura na secção do plano à frente do entalhe para os corpos de prova entalhados.

Esse ensaio foi realizado em uma máquina CEAST, modelo 6545, segundo a norma ASTM D 256 (método A), utilizando-se um martelo de 1,0 Joules. As amostras foram precisamente entalhadas (desvio de $\pm 0,05$ mm) numa entalhadeira rotativa, sendo verificadas por micrômetro apropriado e calibrado. Ensaíram-se pelo menos dez corpos de prova para cada composição.

4.2.9 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada nesse trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas, com o intuito de verificar as características da interface fibra-matriz, formada nos diferentes sistemas estudados e o possível aumento de rigidez dos compósitos estudados devido à adição de talco. Por meio dos resultados de DMTA, a forma com que os valores de $\tan \delta$ (parâmetro que reflete o grau de adesão entre fibra-polímero) variam para diferentes compósitos foram analisadas. As análises foram realizadas em corpos de prova injetados de flexão por um analisador dinâmico mecânico da TA Instruments, modelo DMA 800, na faixa de temperatura de -30 a 100°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Para garantir a reprodutibilidade do equipamento e a confiabilidade de resultados, realizou-se três ensaios para cada composição aqui avaliada. Um exemplo que se repete em todas as condições é mostrado na Figura 4.11. A variação de sinais observada é considerada adequada para esse tipo de ensaio.

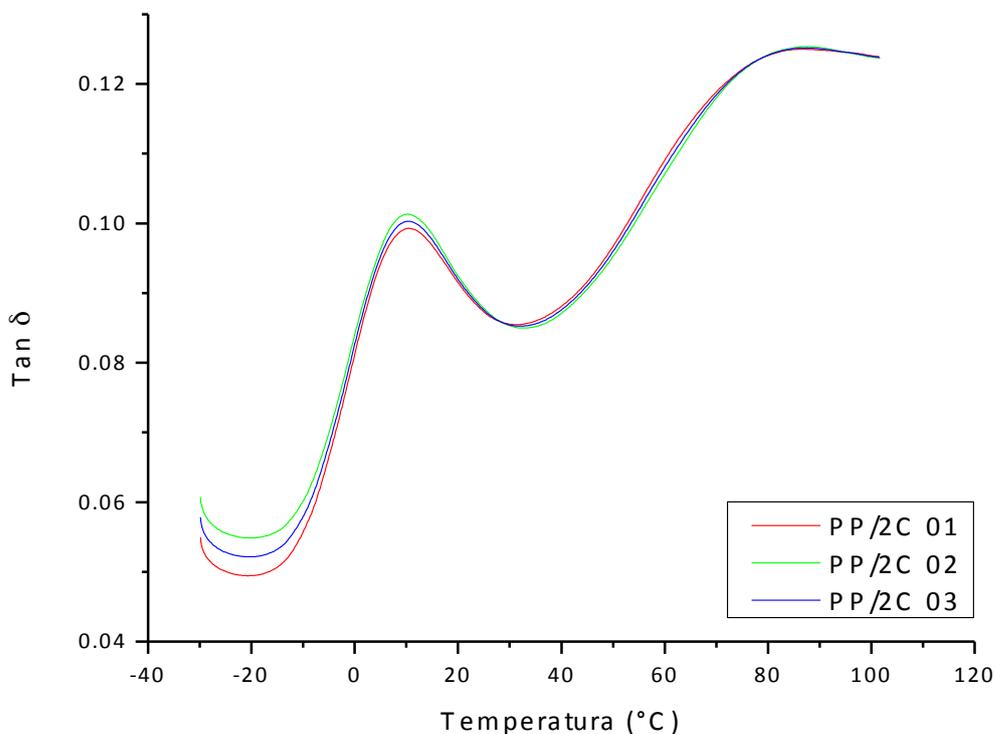


Figura 4.11: Exemplo do controle de reprodutibilidade dos ensaios de DMTA.

A solicitação foi realizada por flexão em geometria “dual cantilever” ou bi-engastada, no qual o corpo-de-prova é preso em suas extremidades e um dispositivo móvel preso ao centro movimentava-se ciclicamente, com uma frequência de 1 Hz. Utilizou-se 60 µm de amplitude de deformação, pois ainda se encontra na região em que a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo assim um valor de módulo elástico ($E = \sigma / \epsilon$) constante, assegurando que as medidas do módulo dinâmico ocorram em regime de comportamento viscoelástico linear. O torque utilizado para prender as amostras na garra foi de 5 lb/pol.

4.2.10 Ensaios Mecânicos de Longa Duração – Fadiga mecânica

Esse ensaio refere-se ao comportamento em fadiga de compósitos poliméricos sujeitos ao carregamento de tensão cíclico em corpos de prova não entalhados. A norma utilizada para ensaios sob fadiga em compósitos poliméricos foi a ASTM – D 3479. Há dois procedimentos, com diferentes parâmetros de controle, que podem ser realizados sob tensão controlada, utilizado neste trabalho e sob deformação controlada. Nos ensaios realizados sob tensão controlada, o corpo de prova é ciclado entre carregamentos mínimos e máximos em uma determinada frequência e registra-se o número de ciclos em que a falha ocorre. O controle das condições ambientais de temperatura e umidade são fundamentais para esse ensaio, assim como o acondicionamento dos corpos de prova, que devem ser mantidos sob temperatura controlada de 23°C (+/- 2°C) por 48 horas antes de serem ensaiadas sob fadiga.

Os ensaios de fadiga visam avaliar a vida em fadiga por meio da comparação de diferentes composições nas mesmas condições de ensaio. Para que isso fosse possível, as curvas S-N foram obtidas e analisadas. A partir da avaliação dos resultados dos ensaios de curta duração, optou-se por estudar o compósito híbrido PP/30FCo2/20T/3C e seus compósitos referências (PP, PP/30FCo2/3C, e PP/20T).

Neste trabalho, realizaram-se ensaios sob tensão de tração-tração em uma máquina servo-hidráulica de ensaios de fadiga da MTS – Bionix, modelo

370.02, com uma célula de carga de 15 KN (capacidade de carregamento máxima da máquina), visto na Figura 4.12. Em média, foram 3 ensaiados para cada tensão aplicada, sob temperatura controlada de 23°C (+/- 2°C).

Inicialmente os estudos em fadiga foram conduzido a uma frequência de 3 Hz, a fim de se obter um balanço entre minimizar efeitos térmicos e tempo estimado para se obter pontos importantes da curva S-N. Já que para se atingir valores de 10^6 ciclos a 1 Hz, os ensaios levariam aproximadamente 11 dias. Para se obter um estudo comparativo de frequências, curvas a 6 Hz também foram avaliadas.

Optou-se por manter uma carga mínima em 10% da máxima, a fim de evitar o abaulamento do corpo de prova e R constante de 0,1. A partir dos resultados, pôde-se calcular a tensão aplicada em função do número de ciclos até a fratura e, assim, construir-se as curvas S-N.



Figura 4.12: (a) MTS –Bionix e (b) garras com um corpo de prova fixado.

4.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies fraturadas das amostras, obtidas nos ensaios de fadiga, de tração e sob criofratura de amostras não ensaiadas, foram avaliadas por análise num microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips modelo XL 30 – TMP, de forma a identificar as características morfológicas e os aspectos da superfície de fratura associados com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e fadiga.

A preparação das amostras foi feita seguindo o seguinte procedimento: após a fratura sob tração, fadiga e/ou criofratura, os corpos de provas foram montado em um suporte metálico e devidamente identificadas. As superfícies das amostras foram revestidas com uma fina camada contínua de um material condutor, no caso ouro. Estas, então, foram avaliadas e obteve-se micrografias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação comparativa entre as Fibras de Coco estudadas

Neste trabalho de pesquisa, utilizaram-se dois lotes diferentes de fibra de coco. O primeiro lote de FCo foi beneficiado (moído) segundo a metodologia supracitada (4.2.1) e denominado FCo¹. O segundo lote (FCo²) foi adquirido já beneficiado com comprimentos inferiores e, portanto, mais adequada ao processamento por extrusão com alimentação lateral forçada, utilizada neste trabalho.

Para que os resultados obtidos pelos compósitos, produzidos com este dois lotes de FCo, pudessem ser comparados, houve a necessidade de se caracterizar as FCo¹ e FCo². Esta caracterização foi feita através da quantificação de lignina na fibra, da sua distribuição de tamanho pré-processada, (Tabela 5.1) e através de análise termogravimétrica (TGA), tal como apresentado na Figura 5.1.

Tabela 5.1: Teor de lignina e distribuição de tamanha das diferentes FCo estudadas.

	Teor de Lignina (%)	L _n (mm)	L _w (mm)	Distribuição (L _w /L _n)
FCo ¹	33,04 ± 1,86	2,78	4,12	1,48
FCo ²	32,34 ± 2,28	1,33	2,10	1,58

Os resultados mostraram que os teores de lignina são muito próximos, e que a principal diferença entre as fibras está em seus comprimentos. Os valores de distribuição (L_w/L_n) apresentam valores similares, porém, quando se avalia o tamanho médio numérico (L_n) e a média ponderal (L_w) separadamente, nota-se que estes valores são maiores na FCo¹ que na FCo². O fato dos comprimentos das FCo¹ serem maiores, conduz à formação de pontes no funil de alimentação durante este procedimento, o que gerou instabilidade na alimentação forçada durante a extrusão, produzindo compósitos com concentrações de reforço com significativa dispersão de resultados. Este foi o motivo pelo qual se optou pela troca da FCo¹ pela FCo².

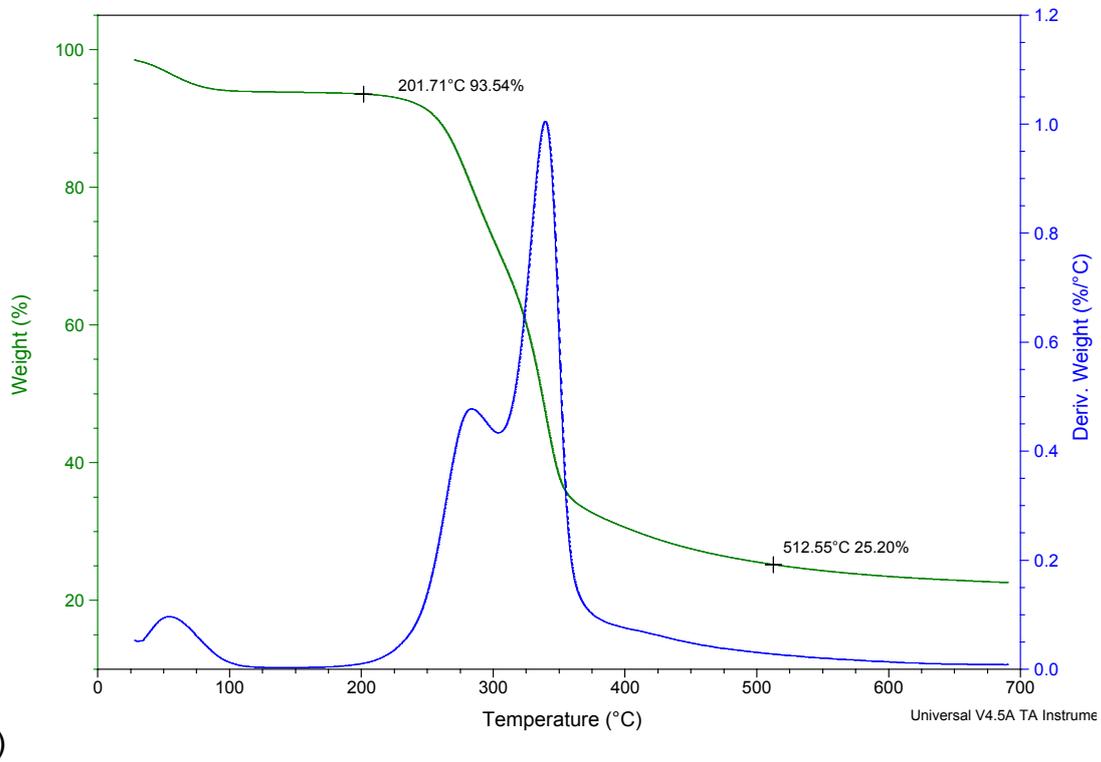
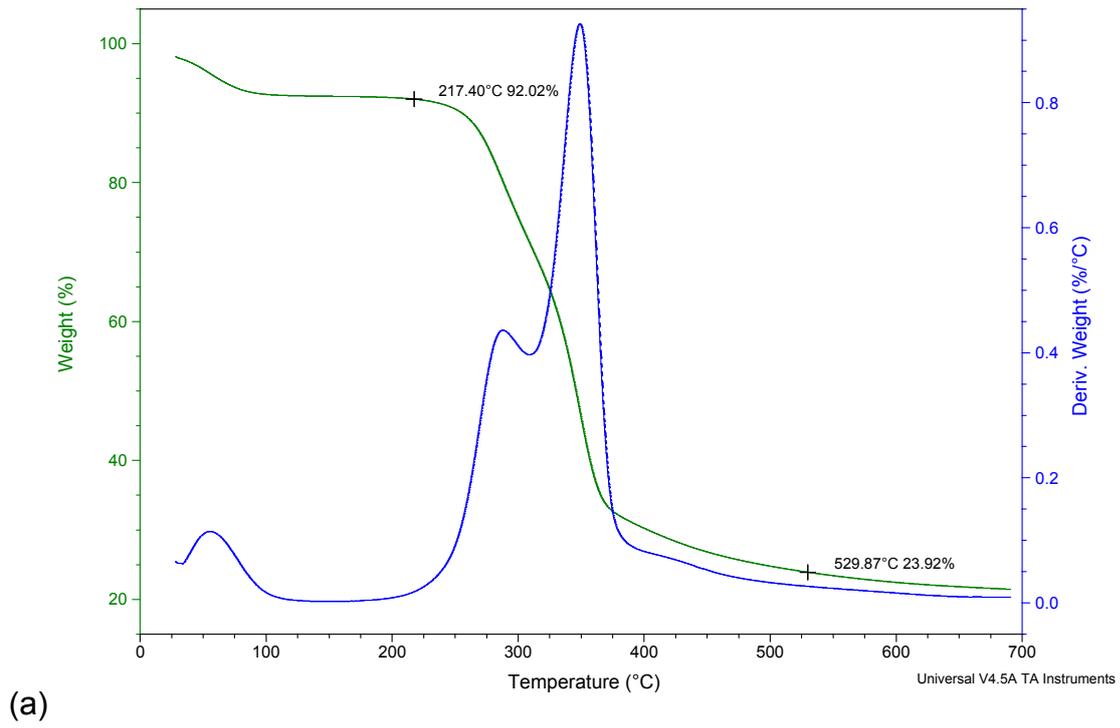


Figura 5.1: Curvas termogravimétricas (TGA) das FCo estudadas (a) FCo¹, (b) FCo².

As curvas de TGA mostram comportamentos similares, porém, uma diferença de mais de 15 °C na temperatura de início de degradação da FCo².

Além do comparativo entre as fibras pré-processadas, compósitos foram produzidos nas mesmas concentrações de PP/FCo/T/C e condições de processo, para as duas fibra de coco utilizadas. Assim, pode-se comparar os possíveis efeitos nas propriedades aqui avaliadas, devido a mudança do lote de FCo. A Tabela 5.2 apresenta estes resultados, onde se pode observar que a mudança de lote de fibra não mostrou alterações significativas nas propriedades de tração, flexão e impacto.

Tabela 5.2: Resultados comparativos dos ensaios de curta duração em compósitos híbridos com diferentes FCo.

Compósitos	Módulo em Tração (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PP/20FCo ¹ /20T/8C	3,18 ± 0,01	36,56 ± 0,59	3,06 ± 0,01	58,23± 0,74	25,84 ± 1,30
PP/20FCo ² /20T/8C	3,13 ± 0,02	36,65 ± 0,61	3,13 ± 0,02	58,43± 0,40	24,45 ± 0,70

5.2 Quantificação da Concentração de agente de reforço presente nos compósitos

As propriedades físicas e mecânicas de compósitos são altamente dependentes do teor real, em volume, de agentes de reforço presentes em sua composição. A fim de verificar estas concentrações reais, foram realizadas extrações em xileno, nos compósitos com só FCo e pirólises (perda ao fogo) dos compósitos de continham apenas talco como carga de reforço, conforme procedimento descrito no tópico 4.2.5. Os valores apresentados na Tabela 5.3 são referentes às médias, de três extrações ou de três queimas, realizados em amostras coletadas de diferentes corpos de prova de flexão. A partir destes valores, calcularam-se as frações volumétricas de acordo com a equação 4.1.

Para as formulações em que se utilizou a FCo¹, os cálculos das composições híbridos (equação 4.2) foram feitos em relação os valores nominais, pois a variação entre os resultados obtidos pela extração da fibra e os valores nominais foram mais elevados, indicando que durante o processo de

extrusão, a alimentação não se manteve adequadamente constante. Este foi um dos fatores que justificaram a mudança para a FCo².

Já na FCo², assumiu-se que os teores de fibra presentes nos híbridos é o mesmo que o obtido pela extração dos compósitos só com FCo², pois durante o processo de extrusão a alimentação da FCo² se manteve constante propiciando a reprodutibilidade.

Tabela 5.3: Concentração em massa e volume dos compósitos de PP com reforço de fibra de coco e talco.

Composições	(%) Nominal	(%) Real	(%) Volumétrica
PP/20FCo ¹	20	22,80 ± 1,82	14,95
PP/20FCo ¹ /4C	20	23,40 ± 2,37	15,38
PP/20FCo ¹ /8C	20	20,62 ± 1,83	13,37
PP/20FCo ¹ /10T/8C	30	-	17,78
PP/20FCo ¹ /20T/8C	40	-	23,44
PP/20FCo ¹ /30T/8C	50	-	30,17
PP/20FCo ² /2C	20	20,80 ± 0,97	13,52
PP/30FCo ² /3C	30	29,84 ± 1,71	20,20
PP/40FCo ² /4C	40	41,24 ± 1,45	29,46
PP/20T	20	20,40 ± 0,91	7,65
PP/30T	30	29,92 ± 0,48	12,13
PP/40T	40	-	17,73
PP/20FCo ² /20T/2C	40	-	24,39
PP/30FCo ² /20T/3C	50	-	32,86
PP/40FCo ² /20T/4C	60	-	44,80
PP/20FCo ² /30T/2C	50	-	30,91
PP/30FCo ² /30T/3C	60	-	40,53

5.3 Avaliação do efeito do processo extrusão na fibra de coco

Com objetivo de aumentar a eficiência de reforço mecânico das fibras de coco, sem a geração de resíduos químicos, avaliou-se a possibilidade de submetê-las a processos que pudessem conduzir ao desfibrilamento das mesmas, durante o processo de fabricação do compósito numa extrusora dupla-rosca. Para isto, foram utilizados métodos distintos que, a princípio, poderiam levar ao desfibrilamento da FCo. Assim, analisou-se a ocorrência de desfibrilamento segundo as seguintes técnicas:

- 1- Variar o ponto de alimentação lateral forçada, e assim promover tempos de residência e graus de cisalhamento distintos na extrusão,
- 2- Hibridização como adição de talco, o que elevaria a viscosidade do fundido e, conseqüentemente, aumentaria o grau de cisalhamento aplicado a FCo,
- 3- Adição de agente compatibilizante, tanto nos compósitos só com FCo como nos híbridos, o que promoveria uma maior molhabilidade da FCo e melhoraria a transferência de tensão de cisalhamento,
- 4- Variação do teor de fibra adicionada, já compatibilizada, que aumentaria o grau de cisalhamento.

5.3.1 Influência do ponto de alimentação da FCo

Para a avaliação da influência do ponto de alimentação da fibra de coco no possível desfibrilamento e nas propriedades mecânicas de curta duração, compósitos foram preparados em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, Tabela 5.4. Para isso, a FCo¹, já seca, foi adicionada por um alimentador lateral em diferentes pontos, A e B segundo a Figura 5.2.

Optou-se por um perfil de rosca cisalhante capaz de promover uma mistura adequada da fibra na matriz de PP e induzir ao desfibrilamento. Quando a FCo¹ foi adicionada no 5° barril, o tempo de residência na extrusora e o grau de cisalhamento imposto à FCo¹ foi consideravelmente maior que no 8° barril. Este maior grau de cisalhamento, na alimentação no 5° barril, é devido a presença de dois blocos de elementos de malaxagem estarem dispostos logo após sua inserção pelo alimentador lateral. O primeiro bloco com grau de cisalhamento intenso para mistura dispersiva e o segundo bloco menos intenso para mistura distributiva.

Tabela 5.4: Composições em que se avaliou o efeito do ponto de alimentação da FCo¹.

Nomenclatura	Ponto de Alimentação	% de PP (Nominal)	% de FCo ¹ (Nominal)	% de C (Nominal)
PP/30FCo ¹ (8)	8° barril	70	30	-
PP/30FCo ¹ /4C(8)	8° barril	66	30	4
PP/30FCo ¹ (5)	5° barril	70	30	-
PP/30FCo ¹ /4C(5)	5° barril	66	30	4
PP/20FCo ¹ (5)	5° barril	80	20	-
PP/20FCo ¹ /4C(5)	5° barril	76	20	4

Apesar destas condições severas de processamento que poderiam provocar um elevado aquecimento viscoso do fundido, a temperatura do fundido não ultrapassou 196 °C em nenhuma das composições, indicando que o controle rigoroso da temperatura de processamento com resfriamento do barril evitou a possível degradação térmica da FCo¹, mesmo quando esta é alimentada no 5° barril. Assim, assegurou-se que nas duas condições de alimentação da FCo¹ os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos não seriam influenciados pela degradação da FCo e, conseqüentemente, que a variação nos resultados mecânicos poderiam então ser atribuídos ao desfibrilamento da FCo¹, em função do tempo e grau de mistura cisalhante a mesma estaria sujeita.

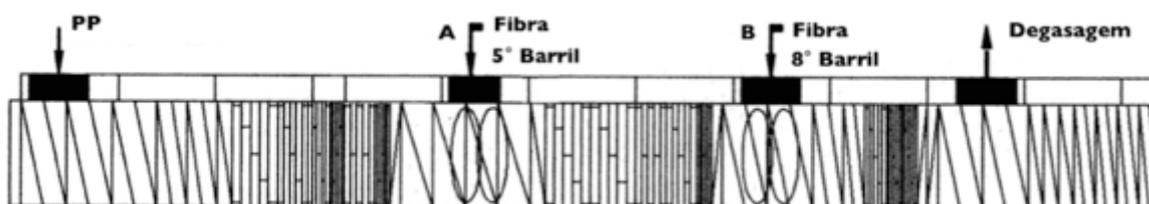


Figura 5.2: Perfil de rosca utilizado, A é o 5° barril e B é 8° barril

Uma indicativa da possível degradação da FCo¹ seria uma diferença significativas de coloração dos corpos de prova injetados, no entanto o aspecto visual dos corpos de prova não apresentaram diferenças, como observado na Figura 5.3.



Figura 5.3: Fotografia de parte de corpos de prova de tração, em que a fibra de coco foi, (a) alimentado no 5° barril e (b) alimentado no 8° barril.

Através da comparação do aspecto visual entre a FCo¹ pré-processada e após a sua extração dos compósitos extrudados, nas diferentes condições de processamento, pode-se observar que a FCo¹ se mostrou resistente ao desfibrilamento (Figura 5.4), mesmo quando submetida ao alto grau de cisalhamento imposto pelo perfil de rosca, quando esta é alimentada no 5° barril (Figura 5.4b). Observa-se também, uma ligeira mudança na coloração entre a fibra pré-processada (*in natura*) e as extraídas após o processamento do compósito, indicando uma possível degradação. Cabe ressaltar também que não houve significativa diferença na coloração da FCo¹ em função do ponto de alimentação.

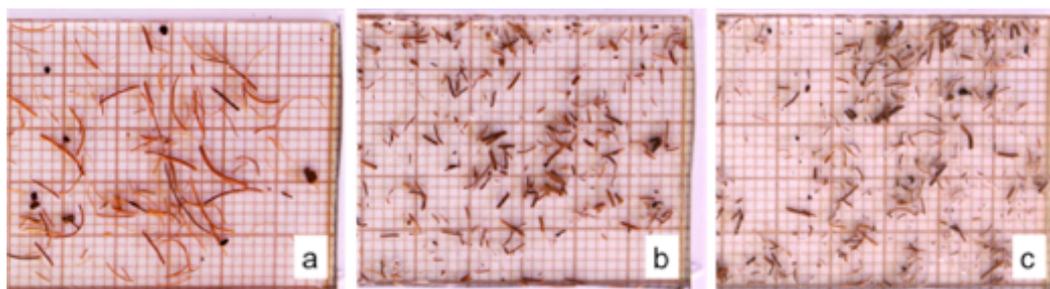


Figura 5.4: Fibras distribuídas sob papel milimetrado, (a) FCo pré-processada (b) PP/30FCo¹(5° barril) (c) PP/30FCo¹(8° barril).

Este comportamento pode ser explicado pela presença da lignina, composto reticulado, responsável por manter as microfibras de celulose unidas. O cisalhamento imposto durante o processo de extrusão não provocou alteração na estrutura das fibras. Como isso, as microfibrilas se mantiveram unidas.

A análise da Figura 5.4 também indica que houve uma redução no comprimento médio da FCo¹ após seu processamento. Para esta avaliação, foram medidos os comprimentos de 800 fibras de cada composição e calcularam-se os comprimentos médios L_n e L_w , e sua distribuição de comprimento. A Tabela 5.5 apresenta estes resultados para as composições processadas com alimentação no 8° e 5° barris. A Figura 5.5 apresenta os histogramas.

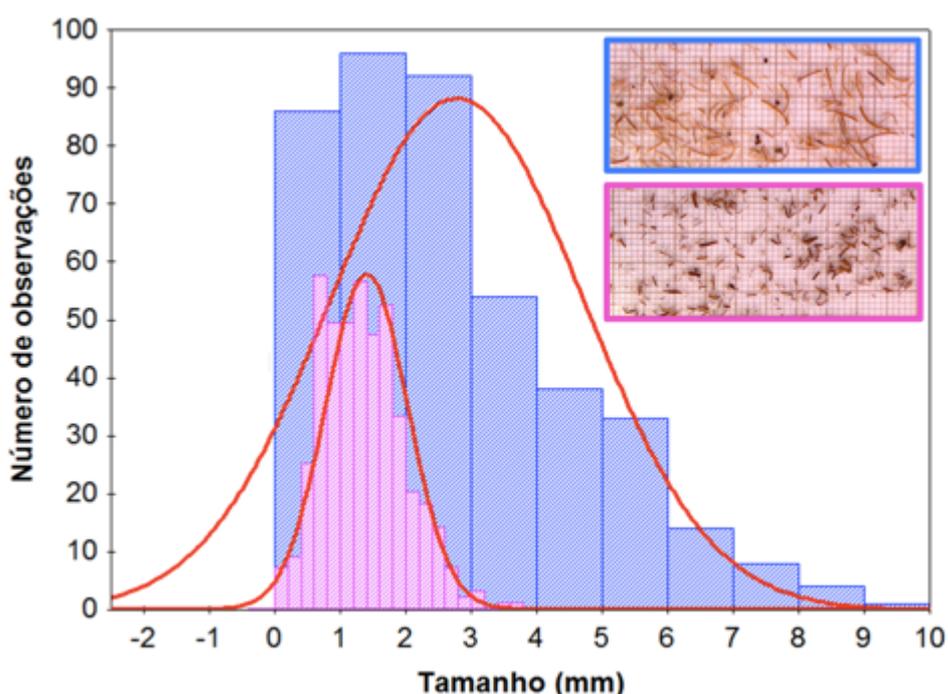


Figura 5.5: Histograma comparativo da distribuição de comprimento da FCo¹ pré-processada (distribuição larga) e extraída do compósito (distribuição estreita) do processamento dos compósitos (PP/30FCo¹/4C(8)).

Tabela 5.5: Influência de processamento no comprimento médio das fibras extraídas dos compósitos.

Nomenclatura	L_n (mm)	L_w (mm)	Distribuição (L_w/L_n)	Resistência a Tração (MPa)	Módulo em Tração (MPa)
FCo ¹ (pré-processada)	2,78	4,12	1,48	109	
PP/30FCo ¹ (8)	1,40	1,68	1,20	24,23 ± 0,45	2,39 ± 0,04
PP/30FCo ¹ /4C(8)	1,32	1,65	1,26	36,79 ± 0,23	2,22 ± 0,02
PP/30FCo ¹ (5)	1,31	1,80	1,37	24,55 ± 0,85	2,26 ± 0,03
PP/30FCo ¹ /4C(5)	1,57	1,93	1,27	36,68 ± 0,20	2,22 ± 0,01

Observa-se através da Tabela 5.5 e na Figura 5.5, que o comprimento (L_w) da fibra e sua distribuição de comprimento mostram uma diminuição, sendo que, as composições PP/30FCo¹/4C(5) e PP/30FCo¹/4C(8) apresentaram reduções no L_w mínimas de 40 e máxima de 47%, respectivamente. A análise dos resultados da Figura 5.5 indica que a quebra das fibras ocorre preferencialmente naquelas de maior tamanho. Estes resultados indicam que o cisalhamento imposto pelo perfil de rosca foi suficientemente alto a ponto de promover a quebra de fibras, que inicialmente tinham comprimentos maiores, o que levou a um estreitamento na distribuição de comprimento.

No entanto, quando se compara o comprimento (L_n e L_w) e a distribuição das FCo¹ depois do processamento (Tabela 5.5), nota-se que não há diferenças significativas quando se varia o ponto de alimentação das fibras.

Na Tabela 5.5, também se pode comparar os resultados dos ensaios de tração realizados nos compósitos aqui avaliados. Observa-se que a mudança no ponto de alimentação da FCo¹ não provocou alterações significativas nas propriedades de resistência e módulo elástico, em tração, tanto na presença como na ausência do agente compatibilizante.

Portanto, através das análises destes resultados, verifica-se que a variação do ponto de alimentação das fibras não levou ao desfibrilamento da FCo. Este método também não influenciou nas propriedades mecânicas avaliadas e na distribuição de tamanho da FCo¹ pós processamento. Com isso, optou-se por processar as composições futuras através da alimentação da FCo no 5º barril. Pois haveria um maior tempo para incorporação da fibra durante o processo.

5.3.2 Efeito da hibridização através da adição de talco na FCo

A partir do estudo do ponto de alimentação da fibra de coco, iniciou-se o desenvolvimento de compósitos de PP com reforço híbrido, composto de FCo e talco (carga mineral), cuja função do talco, além de enrijecer a matriz de PP, seria a de elevar a viscosidade da matriz de PP e, conseqüentemente, induzir o processo de desfibrilamento da FCo¹.

Para avaliar se a incorporação de talco influenciaria no processo de desfibrilamento da FCo¹, as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram conduzidas nas superfícies criofraturadas dos compósitos PP/20FCo¹ e PP/20 FCo¹/10T (Figura 5.7). Nesta Figura, pode-se constatar que a adição de talco não levou ao desfibrilamento da FCo¹, pois esta continua na sua estrutura original, indicando que a FCo é altamente resistente ao desfibrilamento quando esta é submetida a altos graus de cisalhamento impostos pelo processo de extrusão, mesmo quando a viscosidade do fundido é elevada devido à presença do talco.

Quando se compara a Figura 5.7(f) e a Figura 5.6, pode-se identificar mais claramente a presença do talco na matriz da Figura 5.7(f), pois este é uma partícula fina e lamelar, da ordem de 1,2 μm de diâmetro, que esta dispersa na matriz. Sua visualização só é possível quando se observa em grandes ampliações, como observado nas Figuras 5.6 e 5.7.

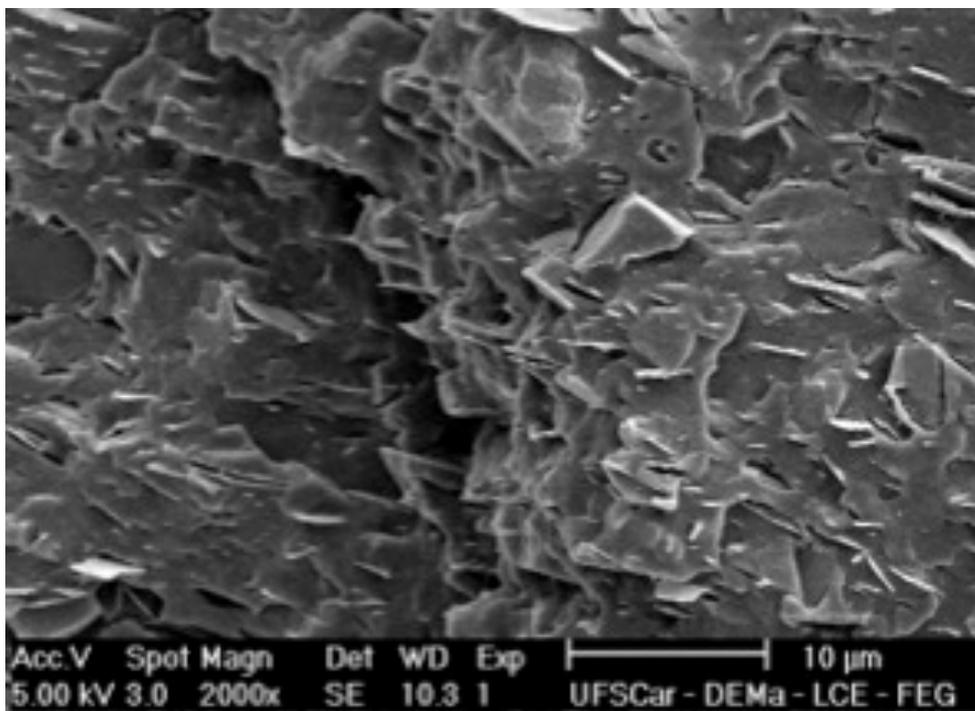


Figura 5.6: Micrografia (MEV) da superfície de fratura de tração PP/20T

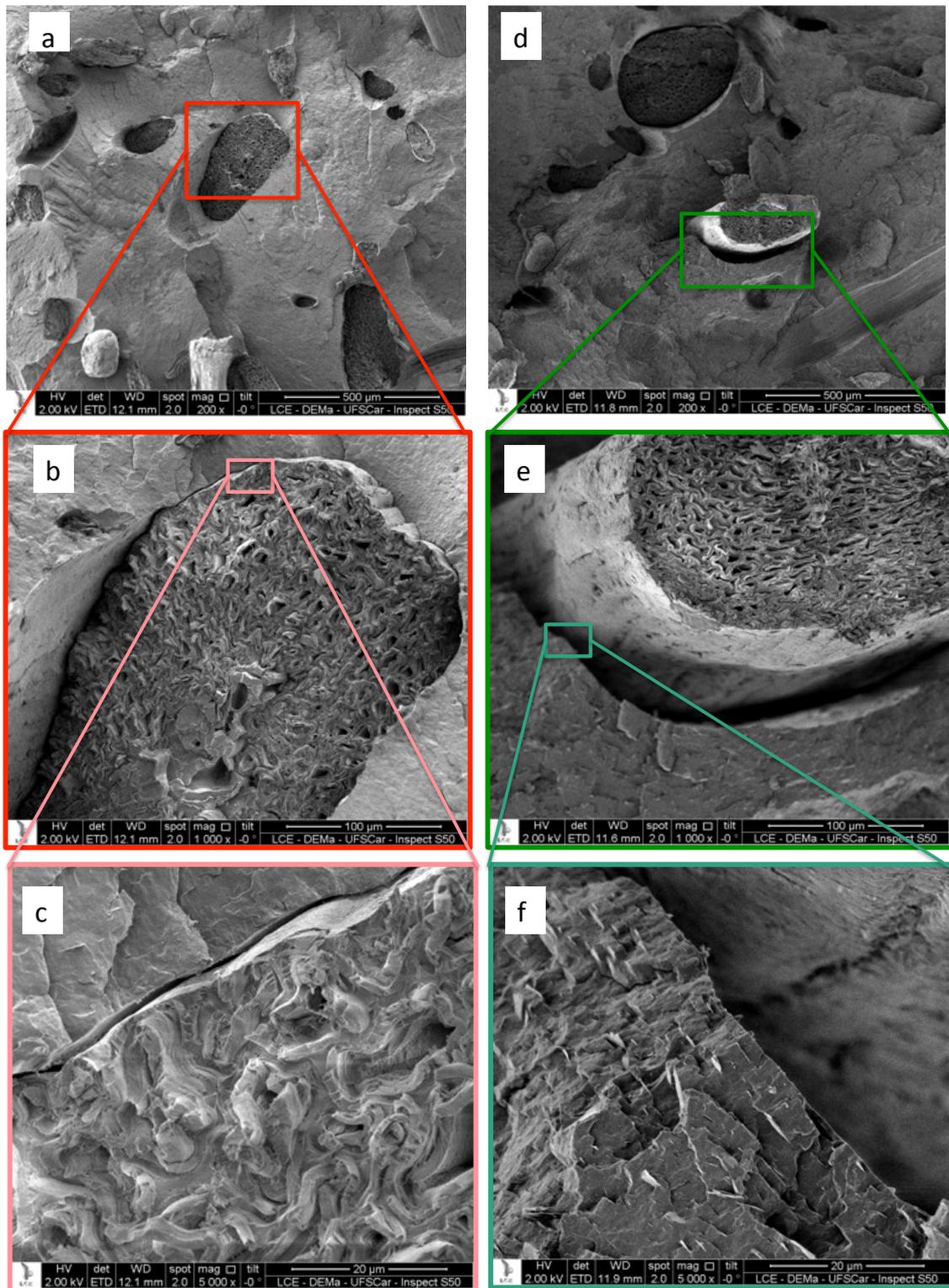


Figura 5.7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície criofraturada dos compósitos (a) (b) (c) PP/20FCo¹ e (d) (e) (f) PP/20 FCo¹/10T, em diferentes magnitudes de aumento.

5.3.3 Efeito da adição do agente compatibilizante (C)

Para verificar se a adição do agente compatibilizante proporcionou o desfibrilamento da FCo, compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T, compatibilizados, foram analisados segundo a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tal como apresentado na (Figura 5.8).

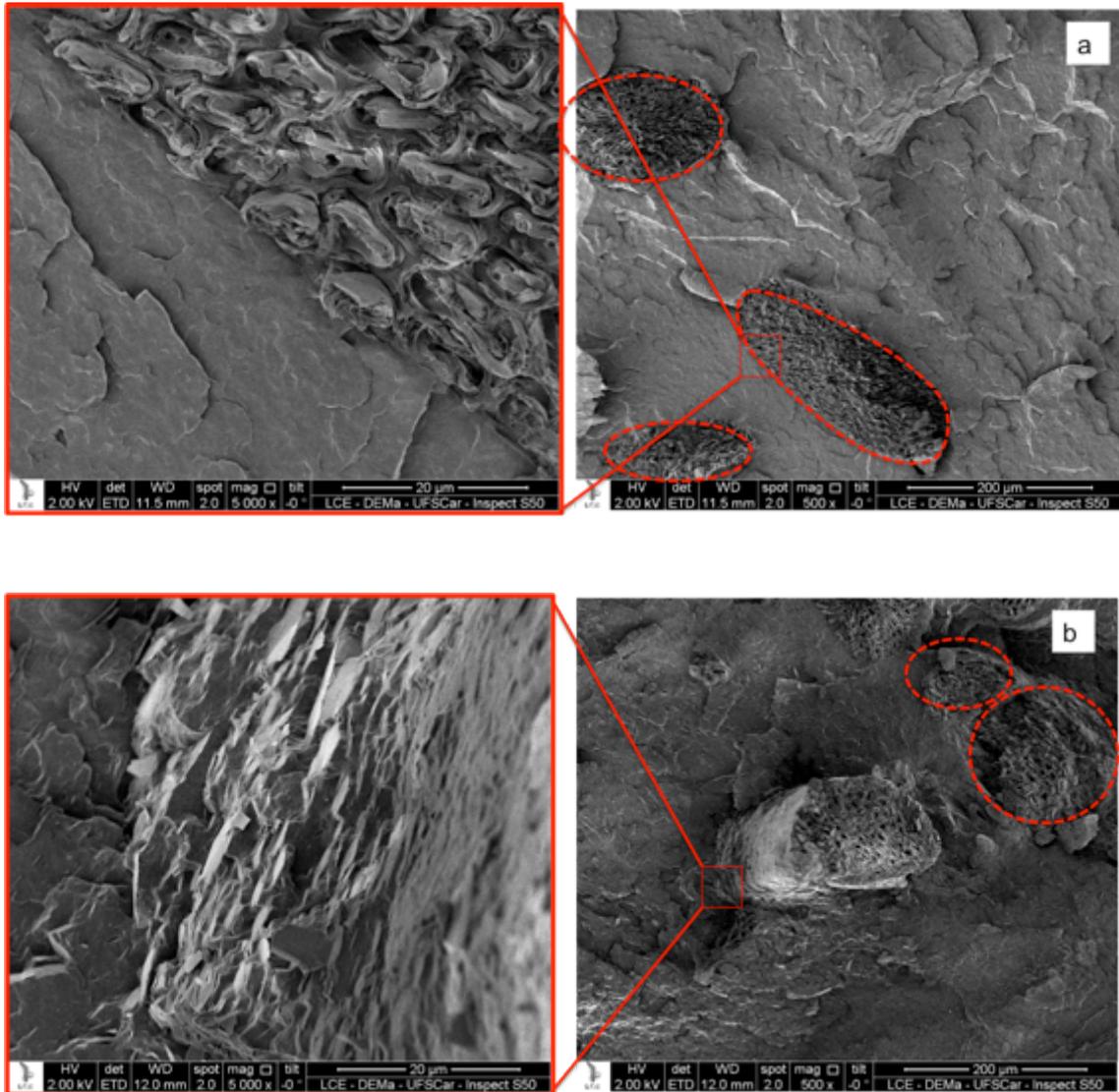


Figura 5.8: Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos (a) PP/20FCo¹/8C e (b) PP/20FCo¹/10T/8C.

A função do agente compatibilizante é aprimorar a interação entre a matriz apolar e a fibra polar através do aumento da molhabilidade da superfície de interação, proporcionando a transferência de carga da matriz para a fibra de coco. Esta melhor transferência de carga promovida pela adição do agente compatibilizante poderia conduzir ao desfibrilamento devido à maior adesão entre matriz e fibra e, portanto, uma transferência mais efetiva das tensões cisalhantes aplicadas da matriz para a FCo durante o processamento do compósito.

Verifica-se, através da comparação entre as micrografias avaliadas nas Figuras 5.7 e 5.8, que não há indícios de desfibrilamento das fibras, apesar da maior adesão proporcionada pelo agente compatibilizante. Pois a lignina, componente que envolve as microfibrilas de celulose, se mostrou resistente mesmo quando a interação PP/FCo aumentou.

5.3.4 Efeito do teor da FCo² compatibilizada

Como observado anteriormente a adição de agente compatibilizante (C) não promoveu o desfibrilamento da FCo². No entanto, sua adição melhora a adesão entre o PP e a FCo. Com o objetivo de se avaliar a influência da concentração da fibra em um possível desfibrilamento das mesmas, teores diferentes de FCo² foram adicionados ao PP e agente compatibilizante (C) (20, 30 e 40 % em massa de FCo²). Para esta avaliação o agente compatibilizante foi incorporado na proporção 1% de C para cada 10% de FCo², pois a adição de teores maiores de FCo² elevariam o grau de cisalhamento durante o processo de extrusão, o que poderia promover o desfibrilamento.

A Figura 5.9(a) apresenta as fotografias das FCo² pré-processadas e as fibras de coco extraídas dos compósitos: PP/20FCo²/2C apresentado na Figura 5.9(b)); Figura 5.9(c) referente os PP/30FCo²/3C e PP/40FCo²/4C apresentado na Figura 5.9(d). Pode-se observar através desta Figura que, assim como na FCo¹, na FCo² as fibras não desfibrilaram durante o processamento. No entanto, apresentou reduções nos seus comprimentos médios.

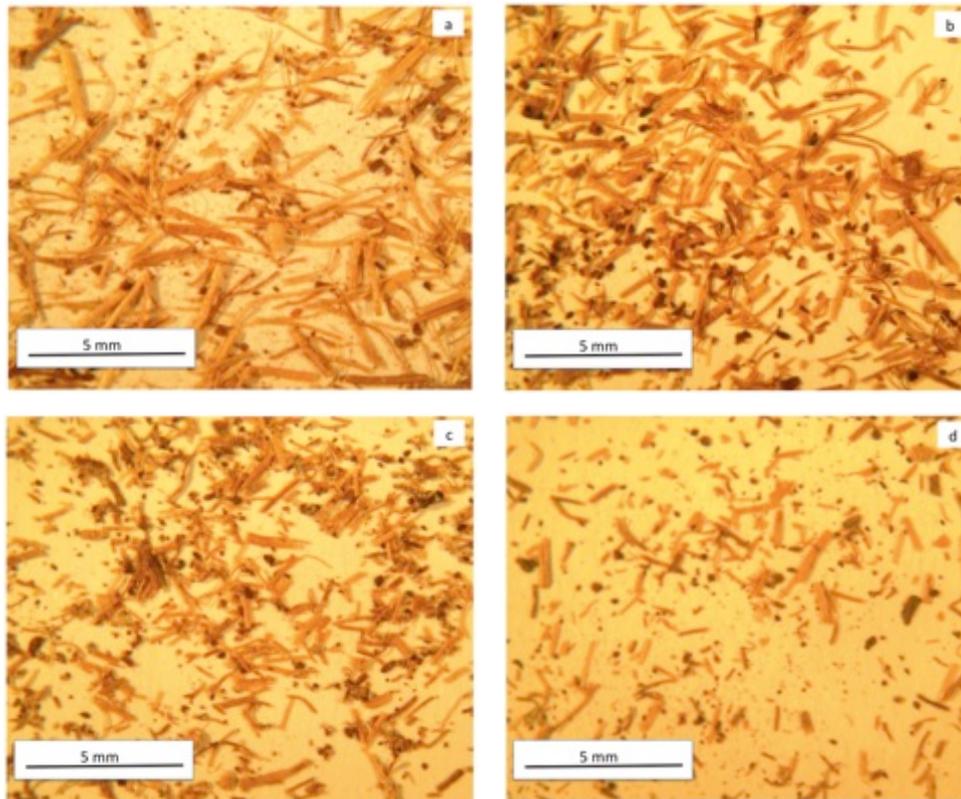


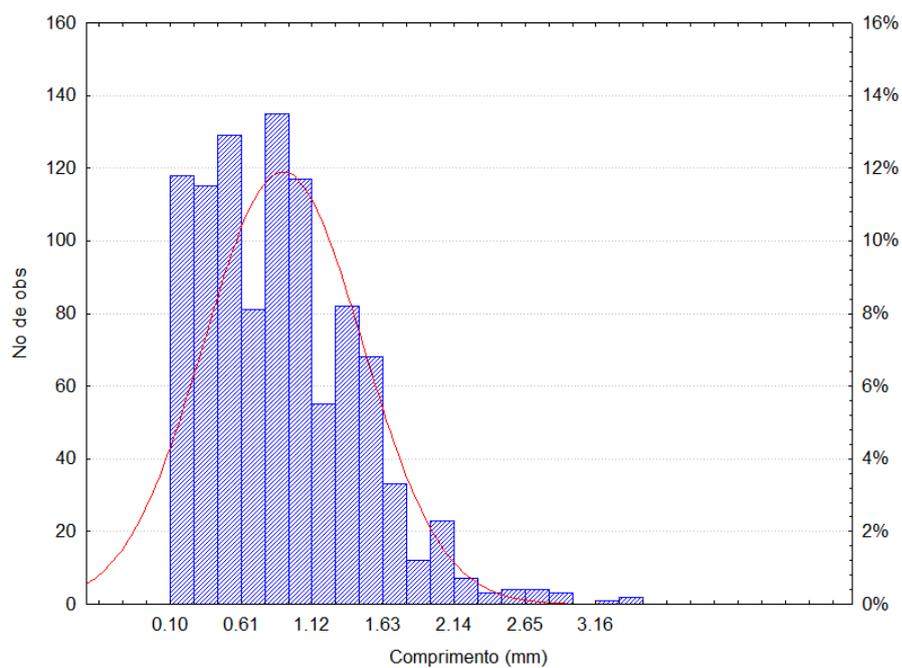
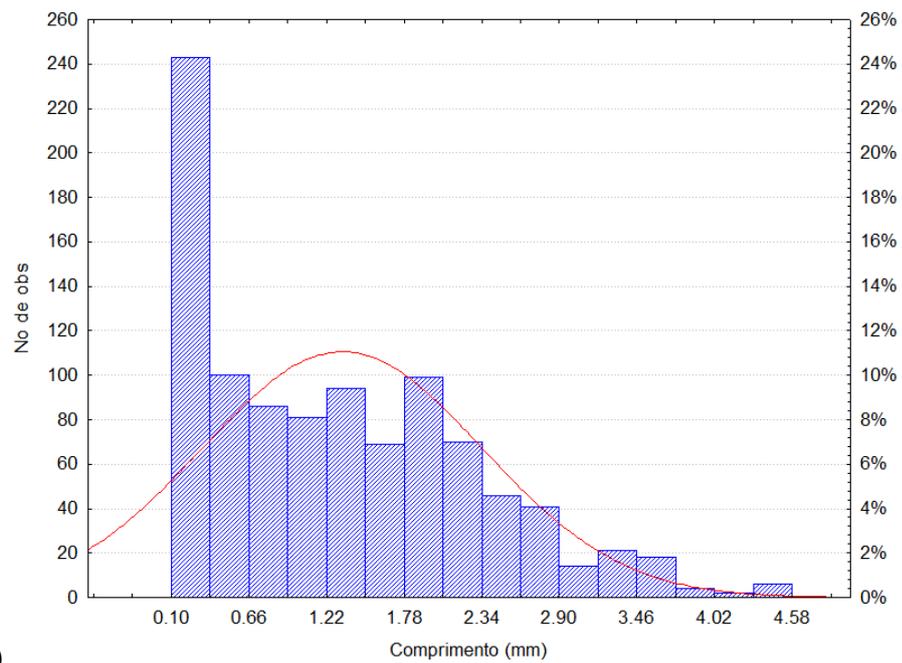
Figura 5.9: (a) FCo² pré-processada e FCo² extraídas dos compósitos (b) PP/20FCo²/2C, (c) PP/30FCo²/3C e (d) PP/40FCo²/4C.

Para quantificar a redução observada nas fotografias na Figura 5.9, as FCo² foram analisadas segundo seus comprimentos e histogramas da distribuição de seus comprimentos são apresentados na Figura 5.10. Na Tabela 5.6, observa-se os valores de comprimentos médios L_n e L_w , e sua distribuição de comprimento para estas fibras.

Através das análises da Figura 5.10 e Tabela 5.6, verificou-se que houve um estreitamento da distribuição do comprimento das fibras extraídas dos compósitos e que os comprimentos médios foram reduzidos para todas as concentrações de fibras avaliadas. Porém, entre as diferentes concentrações, estes parâmetros não apresentaram diferenças significativas, indicando que a maior concentração de fibra no compósito, não leva a uma maior quantidade de quebra desta fibra durante o processo de extrusão.

Tabela 5.6: Comprimentos médios L_n e L_w , e distribuição de comprimento da FCo2 pre-processada e das fibras extraídas dos diferentes compósitos.

Nomenclatura	L_n (mm)	L_w (mm)	Distribuição (L_w/L_n)
FCo ²	1,32	2,32	1,58
PP/20FCo ² /2C	0,91	1,14	1,26
PP/30FCo ² /3C	0,85	1,08	1,27
PP/40FCo ² /4C	0,85	1,06	1,25



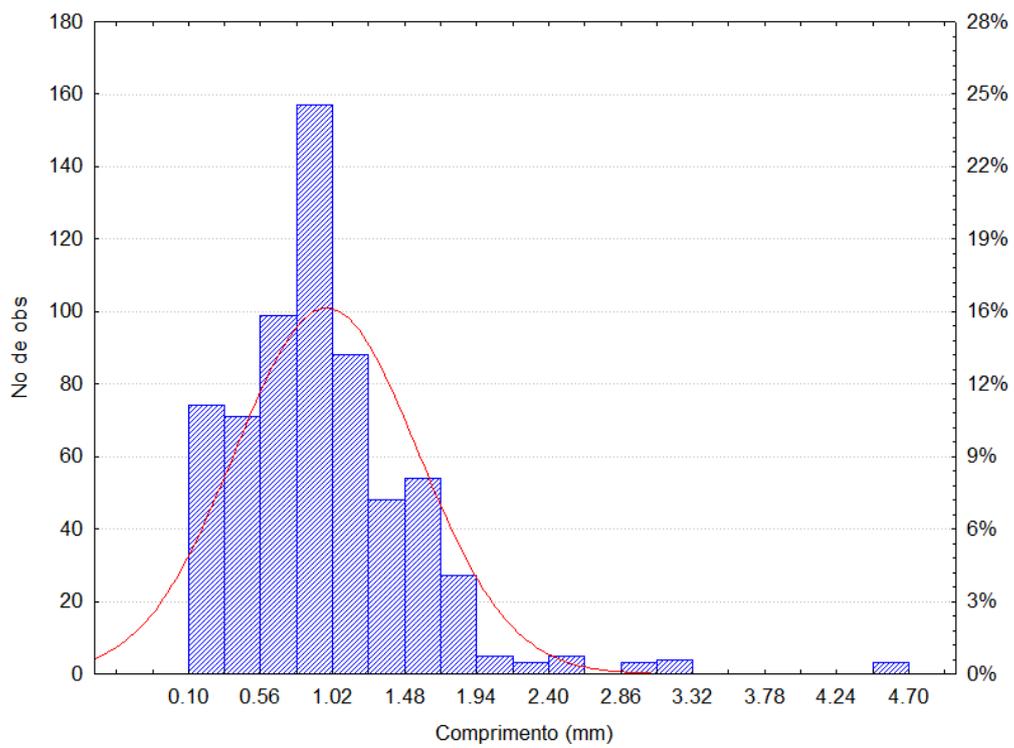
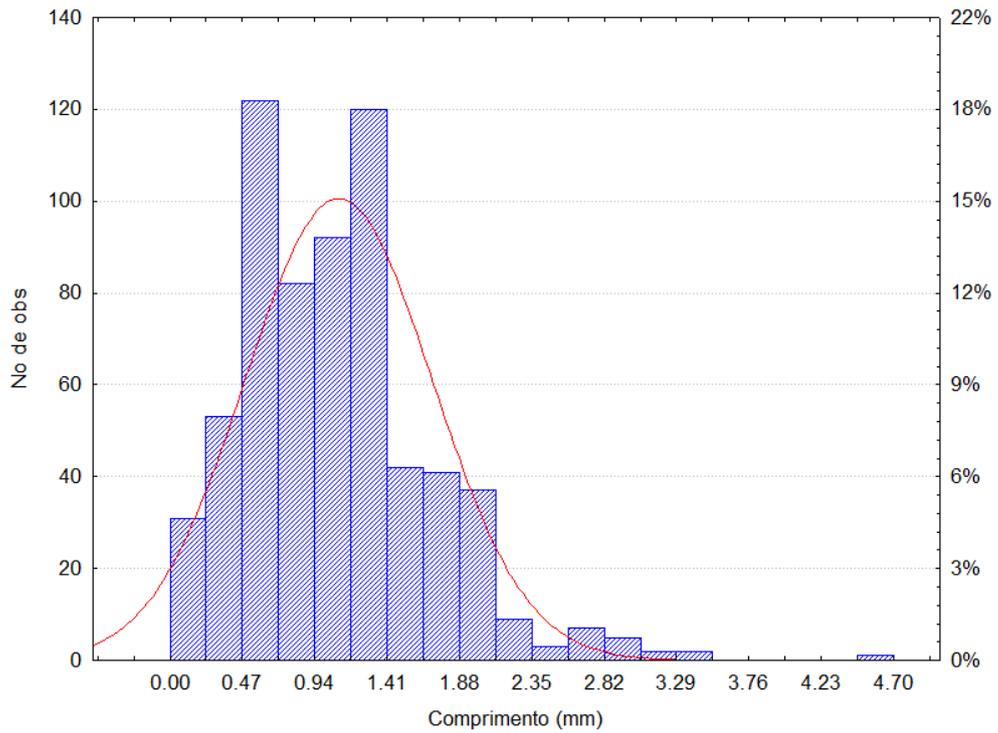


Figura 5.10: Histogramas das FCo^2 , (a) pré-processada, (b) PP/20 FCo^2 , (c) PP/30 FCo^2 e (d) PP/40 FCo^2 .

A partir dos resultados pode-se dizer que a FCo se mostrou altamente resistente ao desfibrilamento, indicando que estrutura é resistente ao elevado cisalhamento imposto pelas diferentes metodologias aqui avaliadas.

5.4 Efeito da hibridização nas propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos de PP/FCo¹

Tendo em vista os resultados supracitados, de que a FCo é resistente ao desfibrilamento, propõem-se avaliar as propriedades de curta duração dos compósitos híbridos. Para isso, manteve-se constante o teor de FCo¹ em 20% e variou-se o teor de talco adicionado, nas concentrações em massa de 10, 20 e 30%, para se produzir compósitos híbridos, com e sem a adição do agente compatibilizante (C).

5.4.1 Influência do agente Compatibilizante (C)

Para avaliar a influência da adição do agente compatibilizante, ensaios de tração, flexão, impacto e DMTA foram realizados na matriz de PP, no compósito com 20% fibra de coco e no híbrido de PP 20% de fibra de coco e 10 % de talco. Os resultados dos ensaios de tração, realizados para as composições supracitadas, com e sem adição de 8% do agente compatibilizante (C), são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Propriedades de tração dos compósitos de PP/FCo¹ e dos híbrido PP/ FCo¹/T, com e sem agente compatibilizante.

Composições	(%) V _{Reforço}	Módulo em Tração (GPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP	-	1,29 ± 0,02	30,56 ± 0,09	> 500
PP/8C	-	1,25 ± 0,20	31,15 ± 0,12	> 500
PP/20FCo ¹	14,95	1,79 ± 0,01	27,66 ± 0,26	4,94 ± 0,35
PP/20FCo ¹ /8C	13,37	1,76 ± 0,02	35,49 ± 0,32	5,31 ± 0,35
PP/20FCo ¹ /10T	17,78	2,46 ± 0,01	29,61 ± 0,11	3,75 ± 0,28
PP/20FCo ¹ /10T/8C	17,78	2,46 ± 0,02	36,50 ± 0,30	3,70 ± 0,61

A Figura 5.11, apresenta a influência da adição do agente compatibilizante nas propriedades em tração dos materiais estudados.

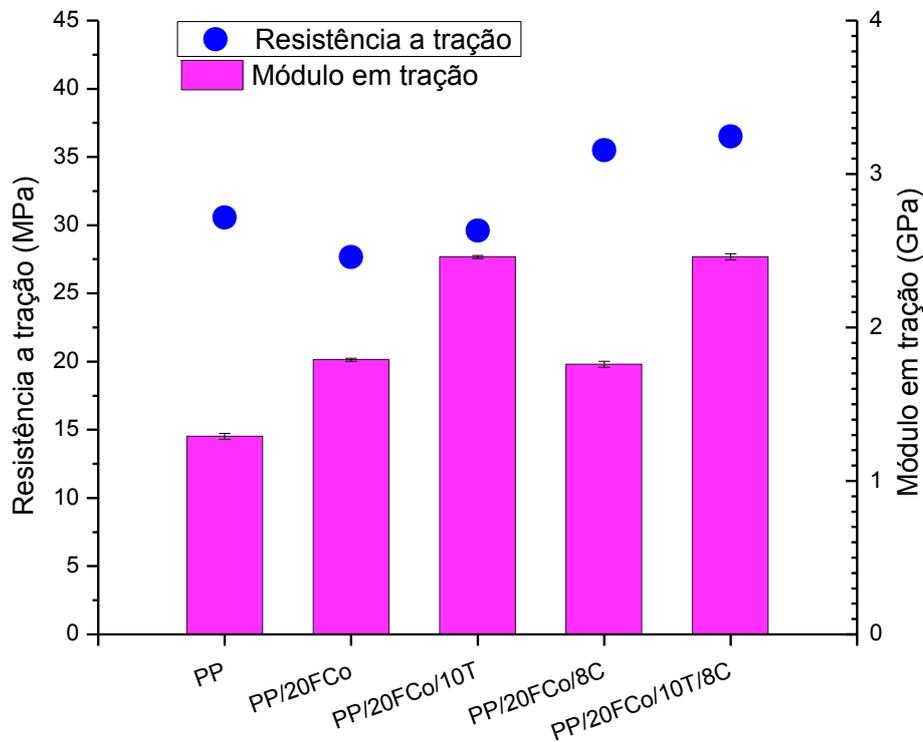


Figura 5.11: Efeito da adição de PP-g-MAH no Módulo e na Resistência à Tração em compósitos híbridos de PP (FCo e Talco).

A análise dos resultados de resistência a tração mostram que, na ausência de agente compatibilizante, a adição da FCo ou a hibridização, com a adição de talco, não promoveram o aumento da resistência à tração. Este comportamento pode ser verificado pela queda desta propriedade em relação ao PP puro. No entanto, esta queda foi menos acentuada no compósito híbrido, indicando que o talco, mesmo na ausência do agente compatibilizante, contribui na propriedade de resistência a tração.

Quando o agente compatibilizante (C) foi adicionado ao compósito, observa-se um aumento da resistência à tração de 23 % no compósito híbrido e 28% no compósito só com FCo. Porém, os valores resistência atingidos são próximos, isto é, adição de talco ao compósito de PP/fibra de coco promoveu um aumento na resistência à tração significativo, porém, pequeno.

Este fato pode ser atribuído a dois fatores diferentes: primeiro, à queda menos acentuada desta propriedade, apresentada pelo compósito híbrido, que levou a um aumento mais pronunciado quando o agente compatibilizante foi adicionado; segundo fator, a menor quantidade de agente compatibilizante disponível para a compatibilização com FCo, já que outros trabalhos mostraram que o talco interagem com o PP-g-MAH, diminuindo a eficácia do compatibilizante no compósito híbrido.

O fato da resistência à tração aumentar com a adição de agente compatibilizante pode ser explicado pela função do agente compatibilizante, que é a de promover a interação entre a matriz apolar e a fibra polar, proporcionando uma transferência de carga adequada da matriz para a fibra de coco. A fibra de coco, que possui resistência à tração superior a da matriz (em torno de 109 MPa [9]), confere ao compósito uma maior resistência a tração.

Segundo a equação 3.6, que calcula as resistências dos compósitos como a média ponderada, em volume, das resistências de seus componentes individuais, a resistência a tração teórica de um compósito de PP com 20% de FCo seria de 42 MPa. Porém, a resistência para este compósito compatibilizado observada é de 35 MPa. Este fato é atribuído, principalmente, ao fato de que não existe adesão perfeita.

A Figura 5.12 e a Tabela 5.8 apresentam os resultados dos ensaios de flexão e impacto das composições estudadas.

Tabela 5.8: Propriedades de flexão e impacto dos compósitos de PP/FCo¹ e dos híbrido PP/ FCo¹/T, com e sem agente compatibilizante

Composições	(%) V _{Reforço}	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PP	-	1,28 ± 0,01	38,68 ± 0,04	20,13 ± 1,44
PP/8C	-	1,39 ± 0,20	41,48 ± 2,20	19,00 ± 1,28
PP/20FCo ¹	14,95	1,77 ± 0,11	44,10 ± 0,26	32,91 ± 1,28
PP/20FCo ¹ /8C	13,37	1,76 ± 0,02	50,90 ± 0,26	22,10 ± 1,52
PP/20FCo ¹ /10T	17,78	2,41 ± 0,02	48,70 ± 0,70	35,33 ± 1,28
PP/20FCo ¹ /10T/8C	17,78	2,39 ± 0,04	56,30 ± 0,50	24,05 ± 1,54

Pode-se observar, através análise das Tabelas 5.7 e 5.8, que diferente do observado na propriedade de resistência à tração, o ganho de resistência à flexão, com a adição do agente compatibilizante, foi o mesmo em ambos os compósitos avaliados, aproximadamente 15%. Estes ganhos são consideravelmente menores daquele obtido, para as mesmas composições, em resistência a tração (23% para o compósito só com FCo e 28% no compósito híbrido). Este menor ganho, em termos de resistência à flexão, pode ser explicado pelo fato de que, tanto a adição de FCo quanto o reforço híbrido, já propiciaram aumentos significativos na resistência à flexão da matriz de PP, mesmo na ausência de agente compatibilizante, de 14 % e 26% respectivamente.

No entanto, a hibridização, com a adição de 10 % de talco a um compósito com 20% de FCo, mostrou um ganho em resistência a flexão de 10%, consideravelmente superior ao alcançado com a hibridização na resistência a tração, 3% de ganho. Estes resultados indicam que a hibridização se mostrou mais relevante em termos de resistência de flexão do que em resistência a tração.

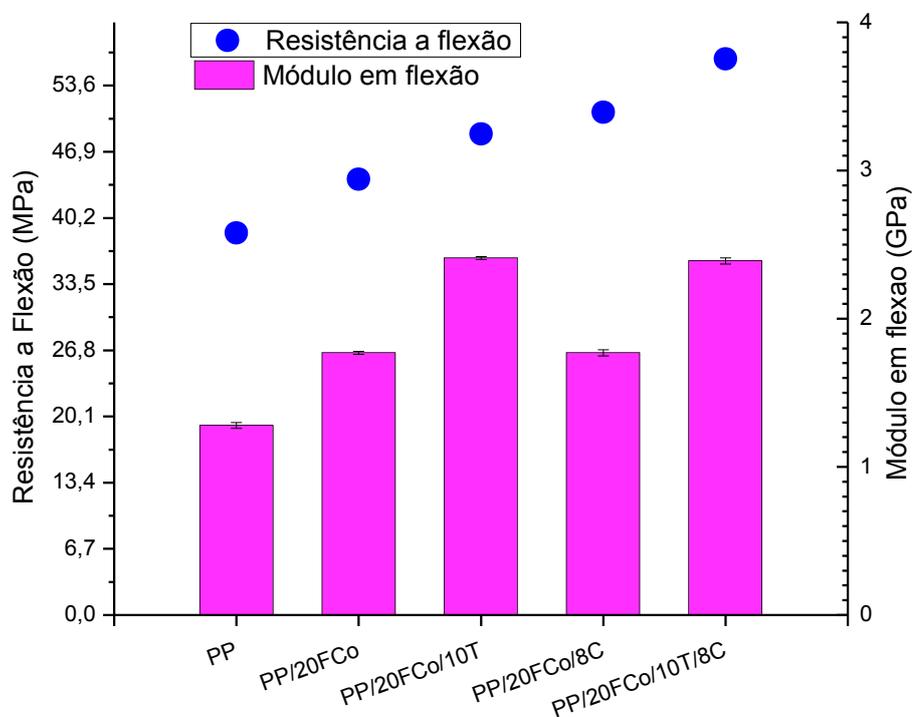


Figura 5.12: Efeito da adição de PP-g-MAH e da hibridização, no Módulo e na Resistência à Flexão em compósitos híbridos de PP (FCo e Talco).

Quando se avalia as propriedades de módulo (tração e flexão), observa-se que, a adição de agente compatibilizante pouco alterou esta propriedade, porém a adição de FCo e a hibridização com talco, levaram a ganhos significativos no módulo, principalmente em flexão. Estes ganhos se mostraram ainda maiores nos compósitos híbridos. Estes aumentos significativos no módulo elástico, tanto em tração como em flexão, são decorrentes da perda de mobilidade da matriz quando a fibra e/ou o talco são inseridos. Como a FCo é uma fibra considerada flexível, quando comparada às outras fibras, tais como o sisal, há um aumento do módulo em relação à matriz, porém menor que o aumento gerado pelo talco, que é uma carga que confere uma elevada rigidez à matriz.

Desta forma, através da hibridização, com a adição de fibra de coco e talco ao polipropileno, obtêm-se compósitos com maiores valores de resistência, conferidos principalmente pelas fibras, e maiores valores de módulo elástico, conferidos, principalmente, pelo talco.

Quando se avalia o efeito da adição de agente compatibilizante na propriedade de resistência ao impacto em corpos de prova entalhados (Tabela 5.8 e Figura 5.13), observa-se que esta adição proporciona efeitos opostos nos dois reforços estudados, FCo e Talco.

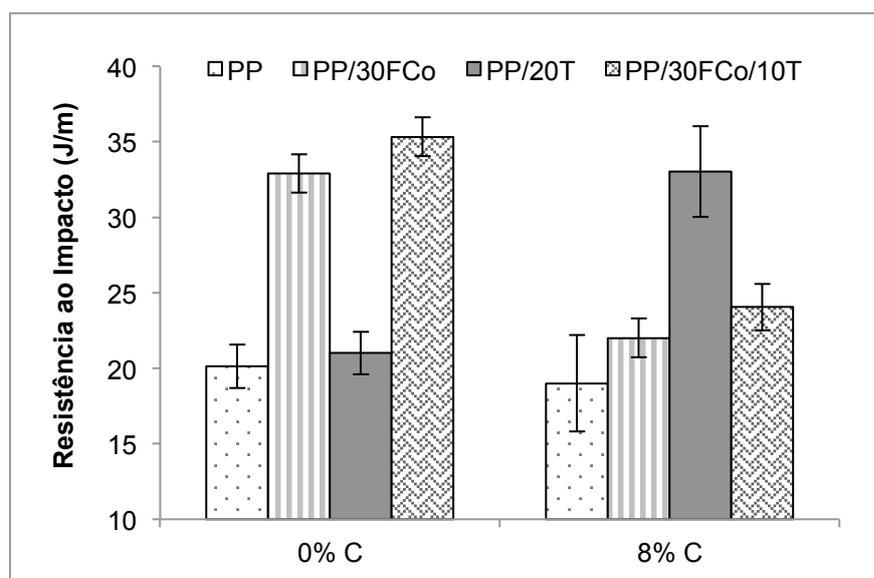


Figura 5.13: Efeito da adição de PP-g-MAH na resistência ao impacto em PP e em compósitos de PP/FCo, PP/T e PP/FCo/T.

Nos compósitos reforçados apenas com fibras de coco, a presença do agente compatibilizante provocou uma queda a resistência ao impacto, enquanto que no compósito reforçado apenas com talco, a resistência ao impacto aumentou com a adição do agente compatibilizante.

Este efeito em compósitos com fibras é atribuído a maior energia necessária para que a trinca pré-formada (entalhe) se propague. Devido à baixa adesão entre o PP e a fibra de coco, a fibra não se adere bem à matriz. Como consequência, para que haja a propagação da mesma, esta deve contornar a fibra, levando ao aumento na resistência ao impacto. Porém, quando a fibra está aderida a matriz, a trinca se propaga através da mesma, rompendo-a rente à matriz. Portanto, o consumo de energia é reduzido em relação ao compósito sem agente compatibilizante, diminuindo a resistência ao impacto (Figura 5.13).

No caso dos compósitos com 20 % de talco (PP/20T), sem agente compatibilizante, o desacoplamento do talco funciona como concentrador de tensão, pois este é uma partícula fina e lamelar, contribuindo para a propagação da trinca através da matriz, levando a uma queda na resistência ao impacto em relação ao compósito compatibilizado (PP/20T/8C).

Nos compósitos híbridos, o efeito causado pela adição do agente compatibilizante foi o mesmo que nos compósitos só com fibra de coco, em que sua adição levou a queda na resistência ao impacto.

A Figura 5.14 apresenta as micrografias, obtidas por MEV da superfície de ruptura, obtidas através dos ensaios de tração, dos compósitos com fibras de coco compatibilizados (Figura 5.13b) e não compatibilizados (Figura 5.13a) e os compósitos híbridos compatibilizados (Figura 5.13d) e não compatibilizados (Figura 5.13c). Observa-se, através da comparação entre as Figuras 5.13a e 5b e Figuras 5.13c e 5.13d, o aprimoramento na interação entre a matriz apolar e fibra polar, proporcionada pela adição do agente compatibilizante (C), evidenciada pelo recobrimento da fibra pela matriz e ruptura da fibra rente a matriz (Figura 5.13b e 5.13d) e pelo desacoplamento das fibras e a presença de buracos na matriz, evidenciando a fraca interação entre fibra/matriz, nos compósitos não compatibilizados (Figura 5.13a e 5.13c).

A adição de talco, no entanto, não modificou significativamente a adesão proporcionada pelo agente compatibilizante, quando as micrografias entre tais sistemas são comparados.

Como o objetivo principal da Figura 5.14 é avaliar o efeito a adição do agente compatibilizante na interação da FCo com a matriz, a visualização da presença do talco fica prejudicada, pois os dois agentes de reforço aqui avaliados apresentam uma diferença de tamanho expressiva. No entanto nota-se, através da comparação entre as Figuras 5.14a e 5.14c, que a presença do talco gera diferenças entre as texturas das matrizes.

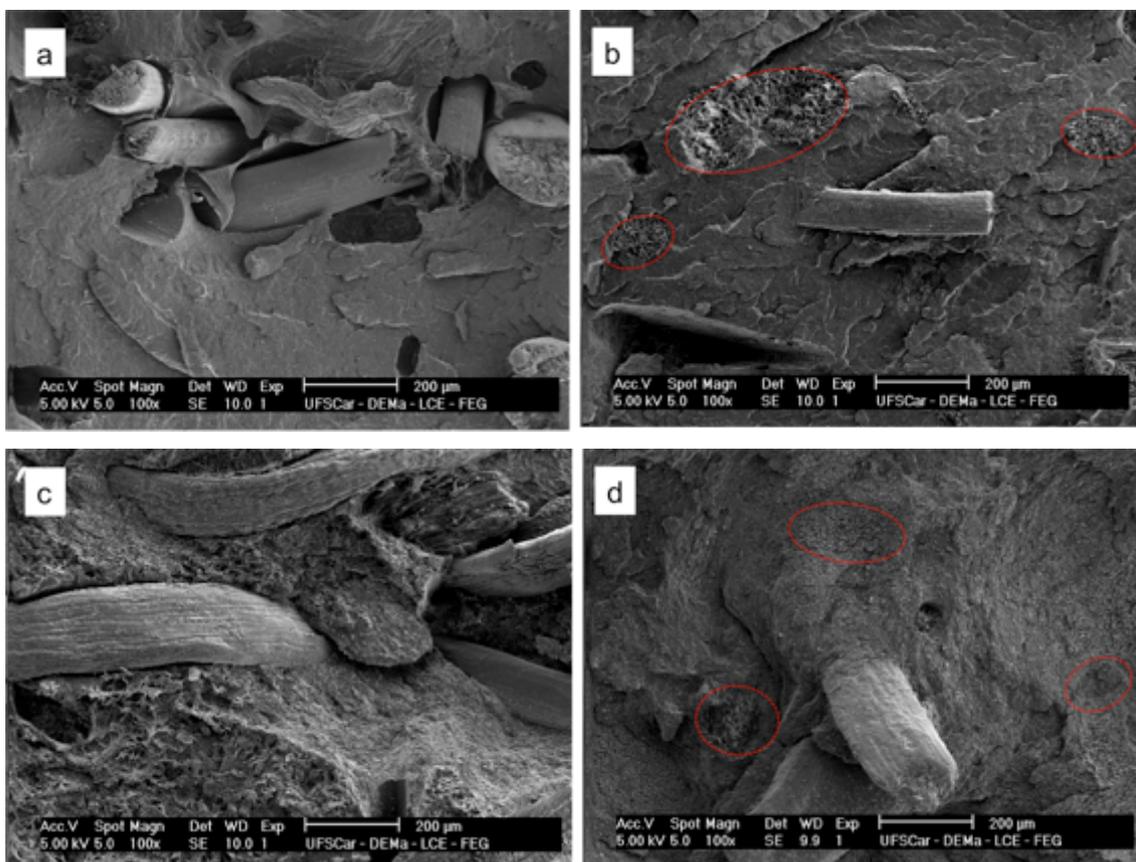


Figura 5.14: Micrografias de MEV, da superfície de ruptura sob tração, das amostras (a) PP/20FCo, (b) PP/20FCo/8C, (c) PP/20FCo/10T e (d) PP/20FCo/10T/8C, em destaque ruptura das fibras rente a matriz nas amostras compatibilizadas.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada neste trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas. Estas foram realizadas com o objetivo de se verificar as características da interface fibra-matriz formada nos diferentes sistemas estudados, devido à adição do agente compatibilizante (C) e o aumento de rigidez dos compósitos devido a adição de talco. Através dos resultados obtidos, o modo com que os valores de $\tan \delta$ variam com a temperatura (parâmetro que refletem o grau de adesão fibra-polímero), foi analisado para os diferentes compósitos.

A Figura 5.15 apresenta os resultados da média de três ensaios de DMTA para cada composição. Através da análise desta figura, pode-se observar que a adição do compatibilizante não causou diferenças significativas nas propriedades de módulo de armazenamento (E'). Esta propriedade representa a contribuição elástica do material e pode ser relacionada com o módulo elástico obtido em ensaios estáticos, confirmando o observado nas propriedades em tração e flexão, que a adição de compatibilizante não afeta a propriedade de módulo.

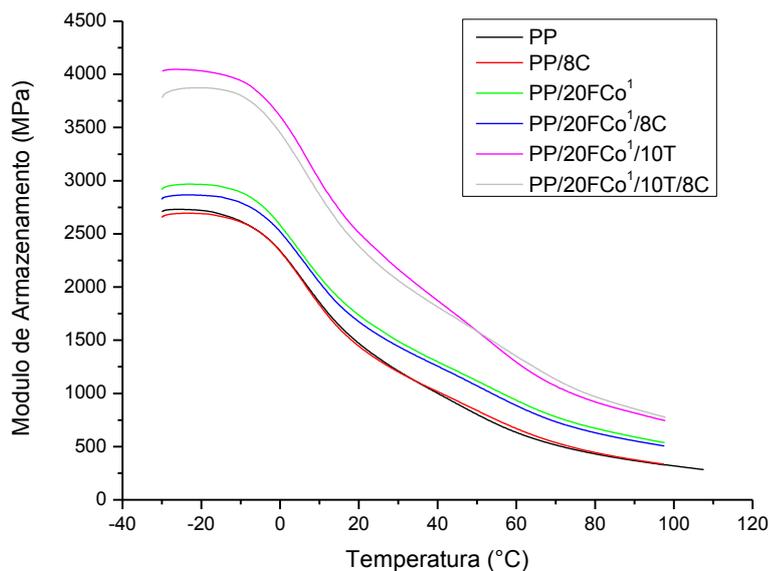


Figura 5.15: Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) comparativa do efeito da adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T no E' .

A Tabela 5.9 apresenta um comparativo dos valores de módulo, obtidos por flexão e por DMTA. Estes dados podem ser comparados, pois a geometria utilizada no ensaio de DMTA foi semelhante a do ensaio de flexão (três pontos). As principais diferenças são que, o ensaio de DMTA é dinâmico e o corpo de prova está engastado, por isso os valores de módulo por DMTA são ligeiramente inferiores àqueles obtidos no ensaio de estático de flexão.

Tabela 5.9: Resultados de Módulo em Flexão, obtidos em ensaios estáticos (flexão) e dinâmicos (DMTA).

Composições	Módulo em Flexão (GPa)	Módulo em DMTA a 23 °C (GPa)
PP	1,28± 0,01	1,38
PP/8C	1,39± 0,20	1,39
PP/20FCo	1,77± 0,11	1,60
PP/20FCo/8C	1,76 ± 0,02	1,59
PP/20FCo/10T	2,41± 0,02	2,40
PP/20FCo/10T/8C	2,39± 0,04	2,27
PP/20FCo/20T/8C	3,06± 0,01	2,97
PP/20FCo/30T/8C	4,07± 0,03	3,93

Analisando o módulo de perda (Figura 5.16), propriedade que representa a contribuição viscosa do material, observa-se que apenas nos compósitos híbridos houve uma diferença significativa em valores abaixo do pico, que representa a temperatura de transição vítrea (T_g), em que o compósito compatibilizado apresentou valores mais altos de E'' indicando uma maior contribuição da parte viscosa.

Os valores de T_g , obtidos por $\tan \delta$ (Figura 5.17), mostram que, quando se adiciona fibra de coco ao PP, as T_g 's diminuem, de 10 °C para 8 °C, porém hibridização leva ao aumento da T_g , de 10 °C para 12 °C. No entanto, estas diferenças são muito pequenas e podem estar dentro do erro experimental do experimento.

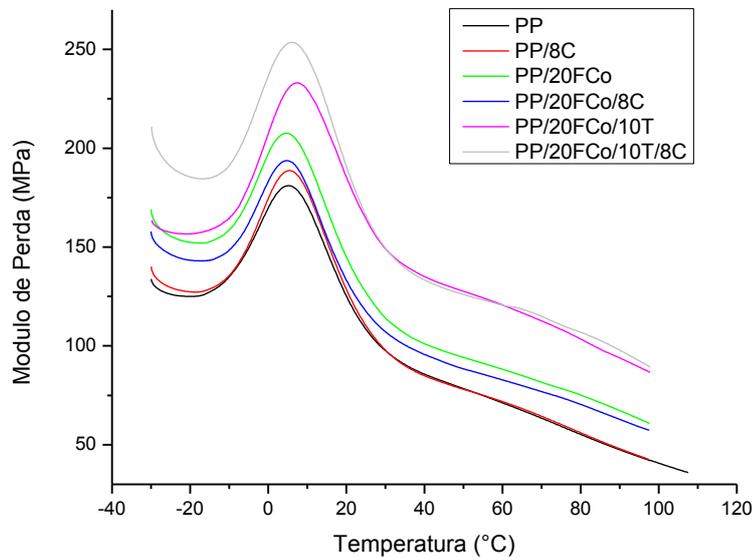


Figura 5.16: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito da adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T no E' .

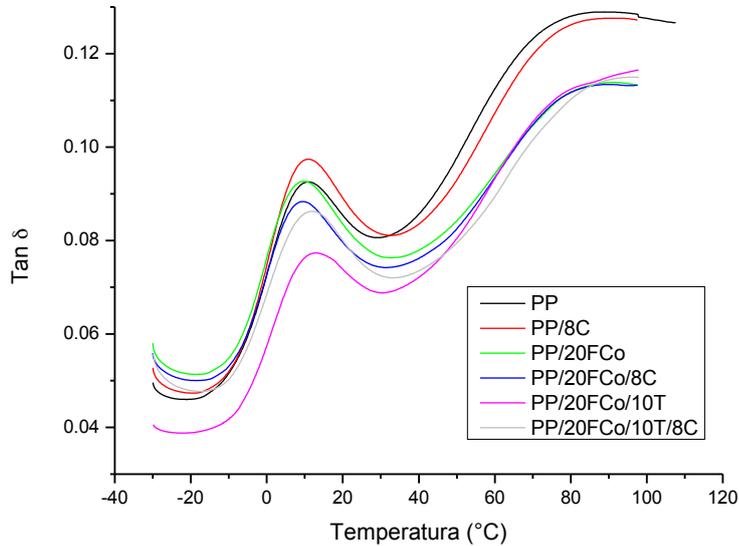


Figura 5.17: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito de adição de compatibilizante em compósitos de PP/FCo e PP/FCo/T na $\tan \delta$.

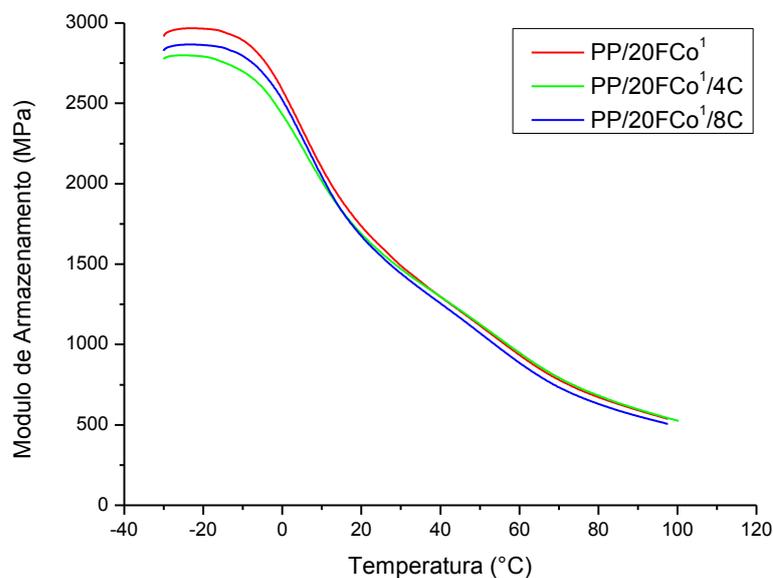
A partir dos resultados supracitados pode-se dizer que a presença do compatibilizante, em compósito de PP/FCo, é fundamental para se atingir propriedades adequadas. No entanto, outros trabalhos mostraram que a

concentração de 8 % de PP-g-MAH estaria em excesso para esta fibra. Com isso, formulações com 4% de PP-g-MAH foram processadas e os resultados comparativos podem ser vistos na Tabela 5.10. Como pode ser observado, os resultados confirmam estudos anteriores que indicam que a concentração de 4% de agente compatibilizante seria suficiente para compatibilizar compósitos de PP/FCo.

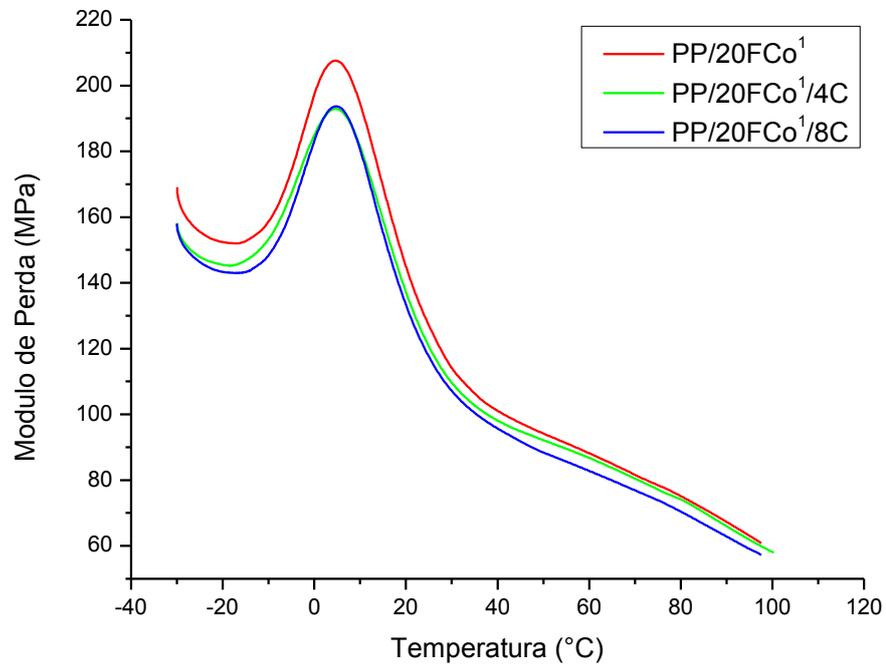
Tabela 5.10: Comparativo entre diferentes teores de agente compatibilizantes.

Composições	(%) $V_{\text{Reforço}}$	Resistência a Tração (MPa)
PP/20FCo ¹	14,95	27,66 ± 0,26
PP/20FCo ¹ /4C	15,38	36,79 ± 0,23
PP/20FCo ¹ /8C	13,37	35,49 ± 0,32

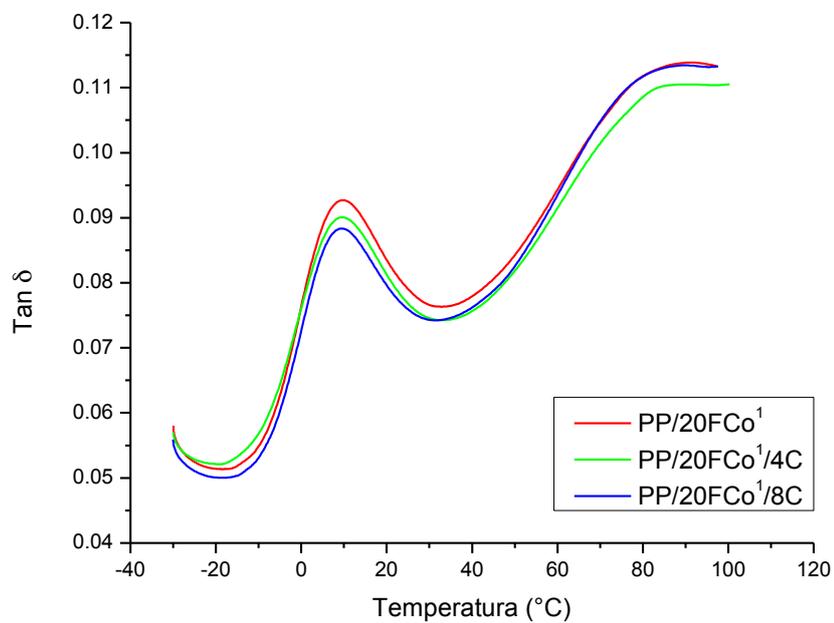
A Figura 5.18 apresenta os resultados dos ensaios de DMTA para as formulações PP/20FCo¹, PP/20FCo¹/4C e PP/20FCo¹/8C, onde é possível observar que a variação no teor de C praticamente não alterou a propriedade de módulo de armazenamento (Figura 5.18a), indicando que esta propriedade não é alterada pela presença do agente compatibilizante, assim como o módulo elástico em tração. No entanto, a adição de agente compatibilizante provocou uma ligeira redução no pico do módulo de perda (Figura 5.18b).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.18: Comparativo da influencia do teor de compatibilizante nas propriedades de DMTA em compósito de PP/20FCo¹

5.4.2 Influência do teor de talco em compósitos de PP/FCo

As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam os resultados dos ensaios de tração, flexão e impacto para os compósitos nos quais foram mantidos constante o teor de FCo¹ em 20%, compatibilizada com 8 % PP-g-MAH, e adicionou-se talco em diferentes concentrações, produzindo compósitos híbridos.

Tabela 5.11: Propriedades de tração dos compósitos híbrido PP/ FCo¹/T compatibilizados.

Composições	V _{Reforço} (%)	Módulo em Tração (GPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP/20FCo ¹ /8C	13,37	1,76 ± 0,02	35,49 ± 0,32	5,31 ± 0,35
PP/20FCo ¹ /10T/8C	17,78	2,46 ± 0,02	36,50 ± 0,30	3,70 ± 0,61
PP/20FCo ¹ /20T/8C	23,44	3,18 ± 0,01	36,56 ± 0,59	3,70 ± 0,29
PP/20FCo ¹ /30T/8C	30,17	4,29 ± 0,06	36,74 ± 0,30	1,80 ± 0,07

Tabela 5.12: Propriedades de flexão e impacto dos compósitos híbrido PP/ FCo¹/T compatibilizados

Composições	V _{Reforço} (%)	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PP/20FCo ¹ /8C	13,37	1,76 ± 0,02	50,90 ± 0,26	22,10 ± 1,52
PP/20FCo ¹ /10T/8C	17,78	2,39 ± 0,04	56,30 ± 0,50	24,05 ± 1,54
PP/20FCo ¹ /20T/8C	23,44	3,06 ± 0,01	58,23 ± 0,74	25,84 ± 1,29
PP/20FCo ¹ /30T/8C	30,17	4,07 ± 0,03	55,74 ± 0,60	27,13 ± 1,48

Na Figura 5.19, observa-se um aumento expressivo no módulo elástico, tanto em tração (a) como o em flexão (b), com o aumento da % de talco adicionado. Porém, a resistência à tração não apresenta variações significativas. Quando a propriedade avaliada é a resistência à flexão, observam-se ganhos significativos com a adição de talco, até um ponto máximo, com posterior declínio. Verifica-se, através da análise destes comportamentos, que a adição de talco nos compósito de PP/fibra de coco apresenta forte influência nas propriedades de flexão deste material. Este comportamento pode ser explicado pela principal característica do talco que é a de proporcionar o enrijecimento da matriz, pois o talco é uma partícula fina, na

forma lamelar, que pode restringir a movimentação da fase amorfa em algumas matrizes, como no caso do PP [11].

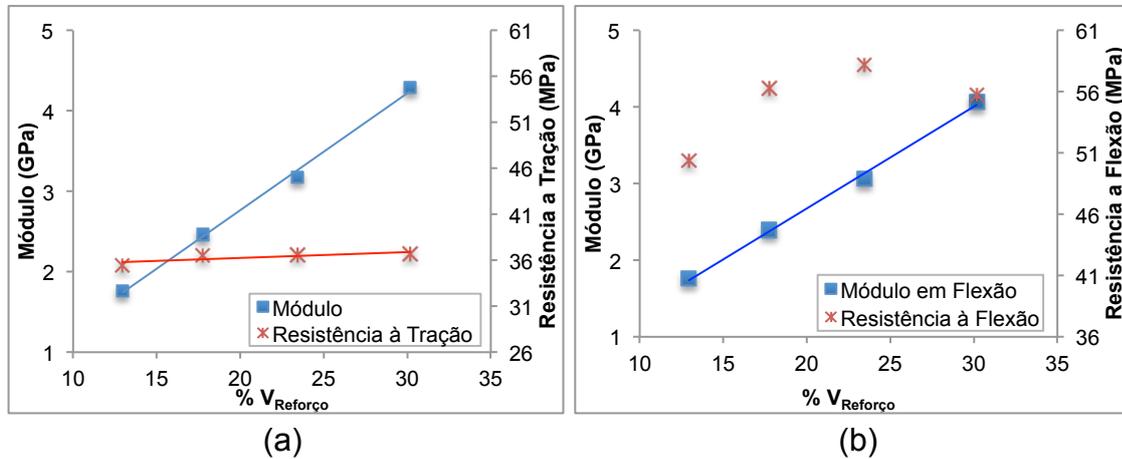


Figura 5.19: Análise comparativa do efeito da adição de talco em compósitos de PP/20FCo/8C nas propriedades de (a) tração e (b) flexão.

A Figura 5.20 apresenta a influencia da adição de talco em compósitos de PP/FCo na propriedade de resistência ao impacto. A combinação dos dois reforços nos compósitos híbridos compatibilizados mostrou que a adição de talco proporciona um pequeno aumento, porém significativo, na resistência ao impacto. Isto se deve principalmente pela diferença de tamanho entre os dois agentes de reforço aqui avaliados, como já explicado anteriormente.

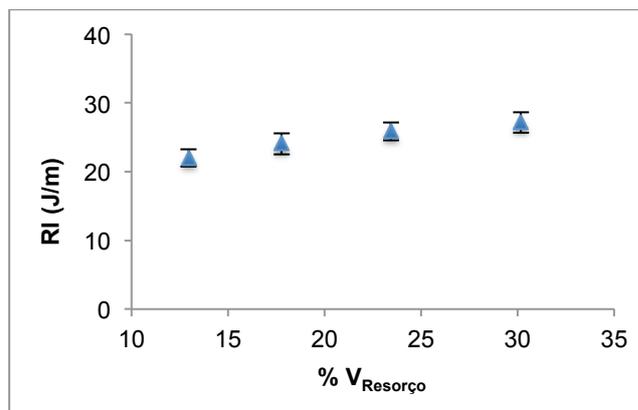
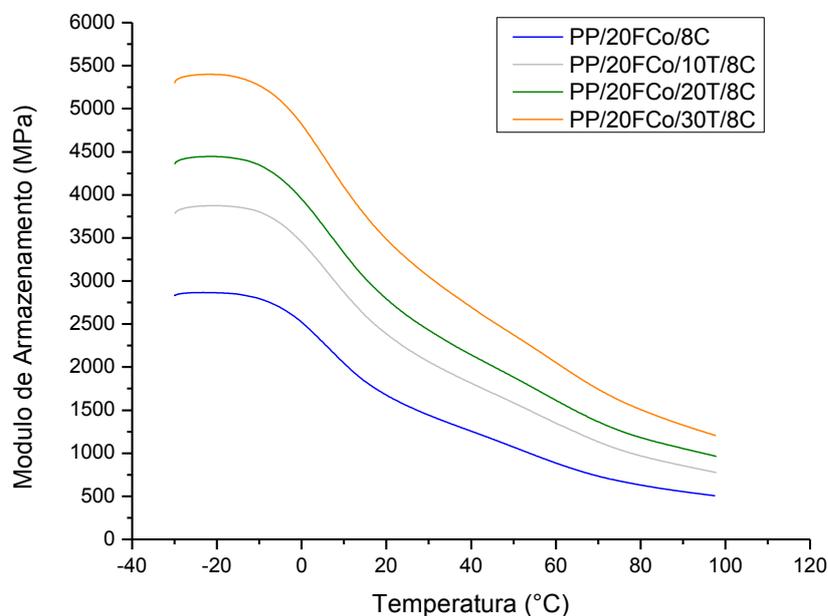


Figura 5.20: Efeito da adição de talco em compósitos de PP/20FCo/8C na resistência ao impacto.

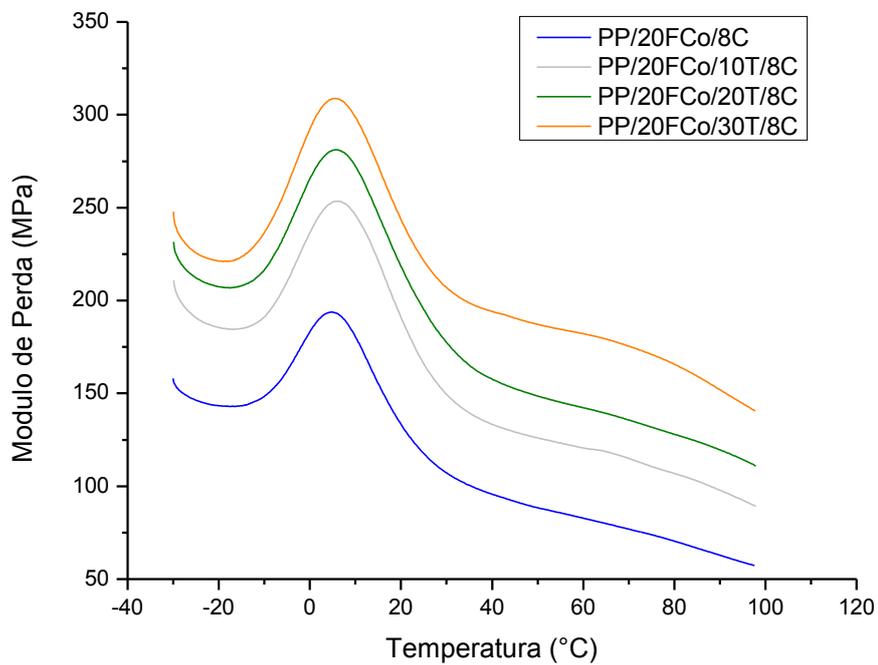
Quando se compara os resultados de DMTA (Figura 5.21) dos compósitos com 20 % de FCo, compatibilizados, e adiciona-se Talco (10, 20 e 30 %), observa-se que, assim como os resultados de tração e flexão, o módulo de armazenamento e o módulo de perda aumentam consideravelmente com a adição de talco. Através da análise $\tan \delta$, verifica-se que esta propriedade é reduzida com o aumento da concentração de talco. A temperatura de transição vítrea (T_g), obtida por $\tan \delta$, como mostra a Tabela 5.13, apresentou diferenças são muito pequenas nos valores de $\tan \delta$, que podem estar dentro do erro experimental do experimento.

Tabela 5.13: Temperatura de transição vítrea (T_g) obtida pelas curvas de $\tan \delta$.

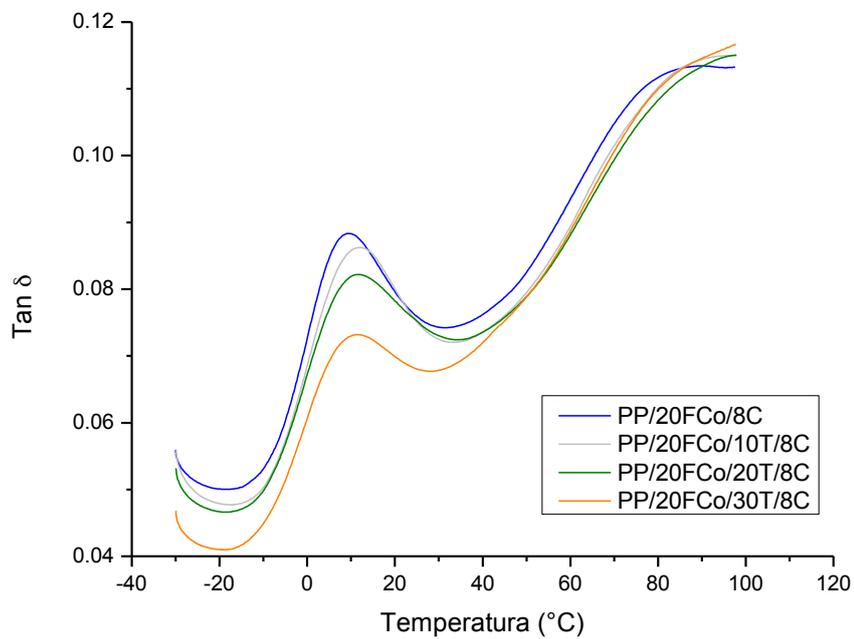
Composições	T_g (°C)
PP/20FCo ¹ /8C	8
PP/20FCo ¹ /10T/8C	10
PP/20FCo ¹ /20T/8C	9,5
PP/20FCo ¹ /30T/8C	8,5



(a)



(b)



(c)

Figura 5.21: Análise térmica dinâmico-mecânica comparativa do efeito de adição de talco em compósitos de PP/20FCo, (a) módulo de armazenamento, (b) módulo de perda e (c) $\tan \delta$.

5.5 Estudo do comportamento de compósitos híbridos de PP/FCo²/T

Com base nos resultados supracitados e em trabalhos avaliados anteriormente na literatura [9,10], optou-se por manter a relação de fibra de coco e de agente compatibilizante (C) em 10:1, isto é 1%, em massa, de agente compatibilizante (C) para cada 10%, em massa, de FCo adicionada ao compósito. Nesta etapa do trabalho, variou-se os teores de FCo² em 20, 30 e 40 %, em massa, para dois teores de talco, 20 e 30% em massa. A composição contendo 40% de FCo² e 30% de talco não foi possível de se processar, pois devido a elevada porcentagem de reforço causou um grande aumento do torque na extrusora inviabilizando o seu processamento, como já descrito anteriormente.

5.5.1 Ensaio de curta duração

Como uma das possíveis aplicações para estes compósitos híbridos seria na indústria automotiva, a densidade (ρ) destes materiais se torna uma característica importante de se avaliar. Além disso, a comparação entre as densidades reais e estimadas permite avaliar a qualidade na preparação e processamento dos compósitos. Portanto, as densidades reais e estimadas destes compósitos foram determinadas, como descrito no tópico 4.2.7, e os resultados são apresentados na Tabela 5.14. A Tabela 5.14 também apresenta os valores das densidades estimadas, que foram calculadas em relação às frações volumétricas (f), obtidas pelos métodos descritos anteriormente na seção 4.2.5.3.

A análise da Tabela 5.14 permite observar que, a diferença entre as densidades reais e estimadas nos compósitos de PP/FCo², compatibilizados, foi bem reduzida (inferior a 0,5%), demonstrando que as possíveis formações de bolhas internas nestes compósitos, decorrente da umidade inerente a FCo, foram eliminadas durante o processo de extrusão. Isto demonstra a qualidade do processamento destes compósitos. Quando se avalia os compósitos PP/T, esta diferença foi maior (2 e 4%). Pode-se atribuir este efeito a possível formação de bolhas no interior dos compósitos durante o processo de extrusão dos compósitos.

Tabela 5.14: Concentrações totais e relativas de FCo² e talco, em volume, e as densidades reais e teóricas dos compósitos avaliados.

Composições	M _{Reforço Total} (%)	V _{Reforço Total} (%)	f de FCo	f de Talco	r real (g/m ³)	r estimada (g/m ³)
PP		-	-	-	0,911	-
PP/20FCo/2C	20,80	13,52	0,13	-	0,991	0,988
PP/30FCo/3C	29,84	20,20	0,20	-	1,030	1,029
PP/40FCo/4C	41,24	29,46	0,30	-	1,082	1,086
PP/20T	20,40	7,65	-	0,08	1,028	1,050
PP/30T	29,92	12,13	-	0,12	1,092	1,135
PP/40T	-	17,73	-	0,18	-	1,241
PP/20FCo/20T/2C	-	24,39*	0,16*	0,08*	1,127	1,164
PP/30FCo/20T/3C	-	32,86*	0,24*	0,09*	1,142	1,221
PP/40FCo/20T/4C	-	44,80*	0,35*	0,10*	1,214	1,302
PP/20FCo/30T/2C	-	30,91*	0,17*	0,13*	1,210	1,269
PP/30FCo/30T/3C	-	40,53*	0,26*	0,15*	1,260	1,337

* porcentagem e fração volumétrica de reforços híbridos totais e relativos, calculados a partir do teor nominal dos reforços

M_{Reforço Total}: porcentagem em massa de reforço total real

V_{Reforço Total}: porcentagem em volume de reforço total

r: densidade

f: fração volumétrica

Nos compósitos híbridos, as diferenças obtidas entre as densidades reais e estimadas foram maiores que nos compósitos só com FCo² ou só com talco, em que o máximo desvio foi observado no compósito híbrido PP/40FCo/20T/4C, de aproximadamente 7 %. Este efeito pode ser justificado em função da alta concentração de reforço neste compósito híbrido (44,8% em volume, de reforço total). Estas observações indicam que o processamento, adotado na preparação e extrusão destes compósitos, foi conduzido de maneira adequada, isto é, durante a mistura deste compósitos por extrusão, a alimentação lateral da FCo² se manteve adequadamente constante e a escolha das condições de processamento na extrusão, bem como o perfil de rosca (com zona de degasagem) foram adequados.

A Figura 5.22 apresenta a influência da % em volume de reforço na densidade dos compósitos. Através da análise desta figura observa-se que, para volumes equivalentes, a adição de talco ao PP provoca aumentos, significativamente, maiores que a adição de FCo² ao PP, pois a densidade da FCo² é quase a metade da densidade do talco ($\rho_{\text{talco}} = 2,8 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{FCo}} = 1,52$

g/cm^3). Quando se avalia o comportamento do compósito PP/20FCo/30T/2C, onde as frações volumétricas relativas de talco e de FCo são próximas (0,13 e 0,17, respectivamente), observa-se que o valor de densidade deste compósito está praticamente a meia distância de seus compósitos referências, indicando um comportamento descrito pela regra de mistura simples, que calcula as densidades dos compósitos como a média ponderada, em volume, das densidades de seus componentes individuais.

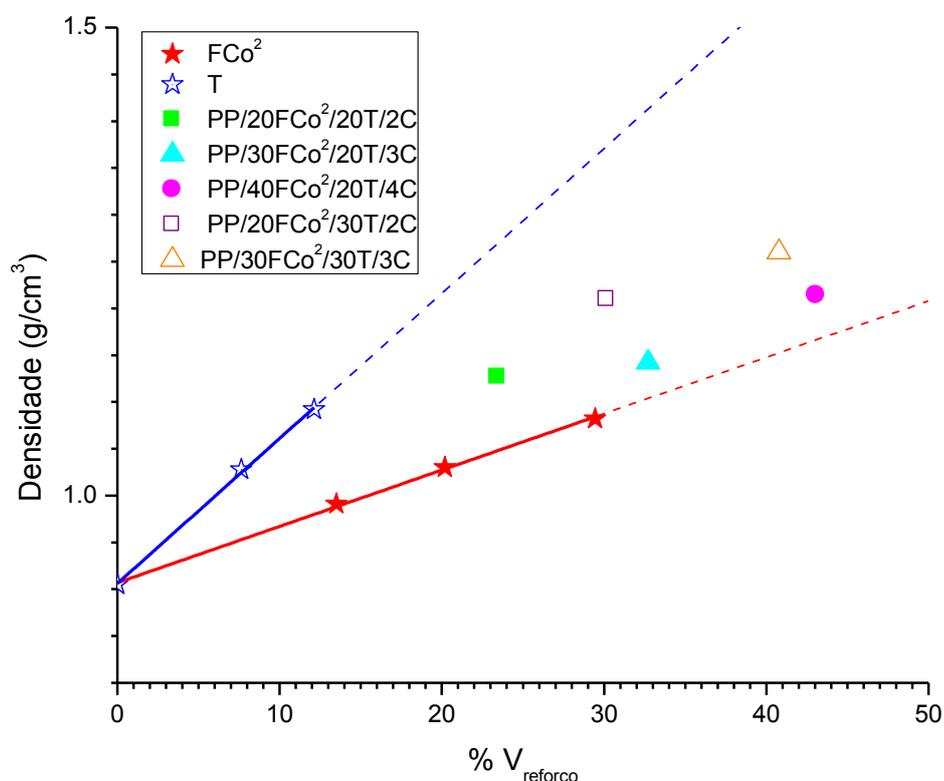


Figura 5.22: Densidades reais em função do teor em volume do reforço dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

A partir da avaliação da densidade dos compósitos com reforço híbrido de FCo/T, pode-se inferir que as concentrações reais de reforço total destes compósitos estão próximas dos seus valores nominais, mesmo não sendo possível quantificá-las pelos métodos experimentais disponíveis durante a execução deste trabalho de pesquisa.

A partir desta afirmação, foi possível efetuar a análise das propriedades mecânicas, obtidas nos ensaios mecânicos de curta duração dos compósitos híbridos, em comparação os compósitos referências com apenas FCo ou talco. As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os resultados do ensaio de tração e flexão, respectivamente.

Tabela 5.15: Resultados das propriedades mecânicas, obtidas através dos ensaios de tração, dos compósitos de PP.

Composições	V _{Reforço} (%)	Módulo (GPa)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP	-	1,29 ± 0,02	30,31 ± 0,18	> 500
PP/20FCo/2C	13,52	2,10 ± 0,02	32,88 ± 0,12	3,80 ± 0,13
PP/30FCo/3C	20,20	2,41 ± 0,02	36,67 ± 0,23	3,20 ± 0,12
PP/40FCo/4C	29,46	2,83 ± 0,01	40,13 ± 0,92	2,74 ± 0,05
PP/20T	7,65	2,83 ± 0,05	31,06 ± 0,11	9,50 ± 4,26
PP/30T	12,13	3,50 ± 0,09	32,27 ± 0,19	6,53 ± 1,40
PP/40T	17,73	4,53 ± 0,04	33,08 ± 0,20	3,53 ± 1,40
PP/20FCo/20T/2C	24,39*	3,59 ± 0,13	33,31 ± 0,79	2,16 ± 0,08
PP/30FCo/20T/3C	32,86*	3,90 ± 0,02	37,15 ± 0,45	2,36 ± 0,06
PP/40FCo/20T/4C	44,80*	4,44 ± 0,02	36,66 ± 0,38	1,75 ± 0,16
PP/20FCo/30T/2C	30,91*	4,57 ± 0,05	34,61 ± 0,89	1,60 ± 0,89
PP/30FCo/30T/3C	40,53*	5,10 ± 0,02	35,86 ± 0,61	1,40 ± 0,05

Tabela 5.16: Resultados das propriedades mecânicas, obtidas através dos ensaios de flexão, dos compósitos de PP.

Composições	V _{Reforço} (%)	Módulo em Flexão (GPa)	Resistência a Flexão (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP	-	1,84 ± 0,06	43,40 ± 1,20	< 5,00
PP/20FCo/2C	13,52	2,75 ± 0,27	46,60 ± 0,80	4,70 ± 0,20
PP/30FCo/3C	20,20	2,87 ± 0,32	50,90 ± 4,10	4,50 ± 0,30
PP/40FCo/4C	29,46	3,46 ± 0,09	58,40 ± 0,70	3,60 ± 0,10
PP/20T	7,65	3,98 ± 0,18	50,20 ± 0,09	5,00 ± 0,00
PP/30T	12,13	5,06 ± 0,19	51,80 ± 1,40	4,40 ± 0,10
PP/40T	17,73	6,03 ± 0,15	55,08 ± 1,20	4,53 ± 0,40
PP/20FCo/20T/2C	24,39*	4,38 ± 0,63	51,70 ± 0,90	3,30 ± 0,08
PP/30FCo/20T/3C	32,86*	4,73 ± 0,16	56,20 ± 0,45	3,10 ± 0,10
PP/40FCo/20T/4C	44,80*	6,11 ± 0,31	56,30 ± 0,70	2,50 ± 0,10
PP/20FCo/30T/2C	30,91*	5,97 ± 0,37	52,20 ± 0,60	2,40 ± 0,10
PP/30FCo/30T/3C	40,53*	6,51 ± 0,48	56,20 ± 0,70	2,10 ± 0,20

* valores estimados a partir dos teores de reforço de cada reforço.

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os resultados dos módulos elásticos em tração e em flexão, respectivamente, para os diversos compósitos estudados. Observa-se, através da análise destas Figuras que, em ambos os tipos de solicitações mecânicas, o comportamento do módulo elástico apresentado pelos diferentes reforços foram similares. Isto é, em volumes equivalentes, a inserção de talco confere ganhos significativamente maiores, destas propriedades, que a adição de FCo² à matriz de PP. Por exemplo, quando a adição de reforço (FCo ou talco) é de 15 % em volume, o talco confere ao PP ganhos no módulo elástico da ordem de 170 % e 205 %, em tração e flexão, respectivamente, enquanto que a adição de FCo² proporciona aumentos de 62 % e 50% nos módulos em tração e em flexão.

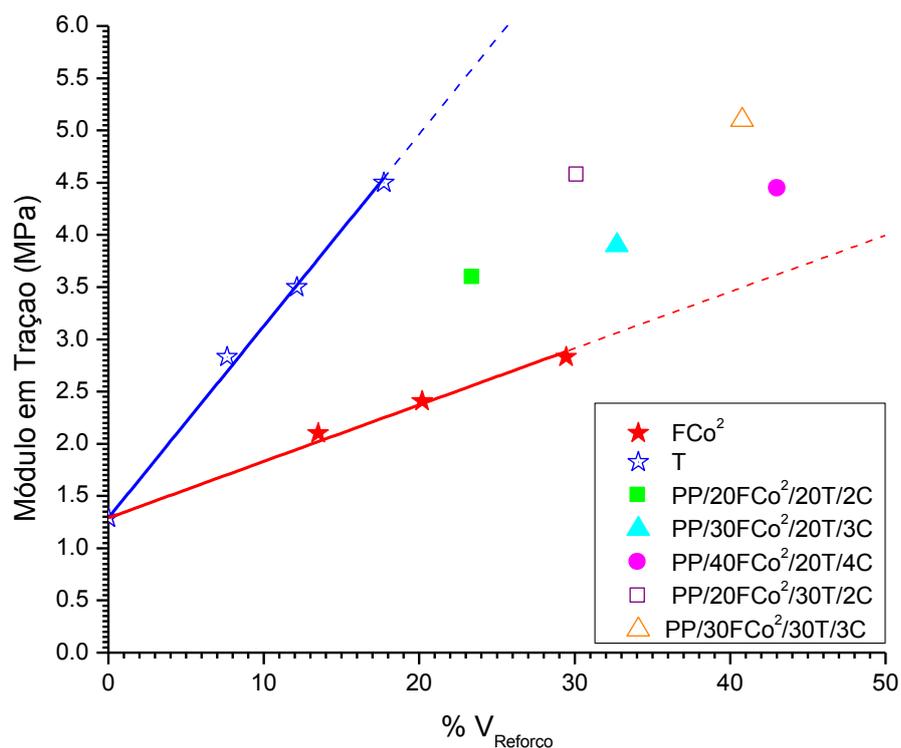


Figura 5.23: Influência da concentração volumétrica do reforço no módulo elástico em tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

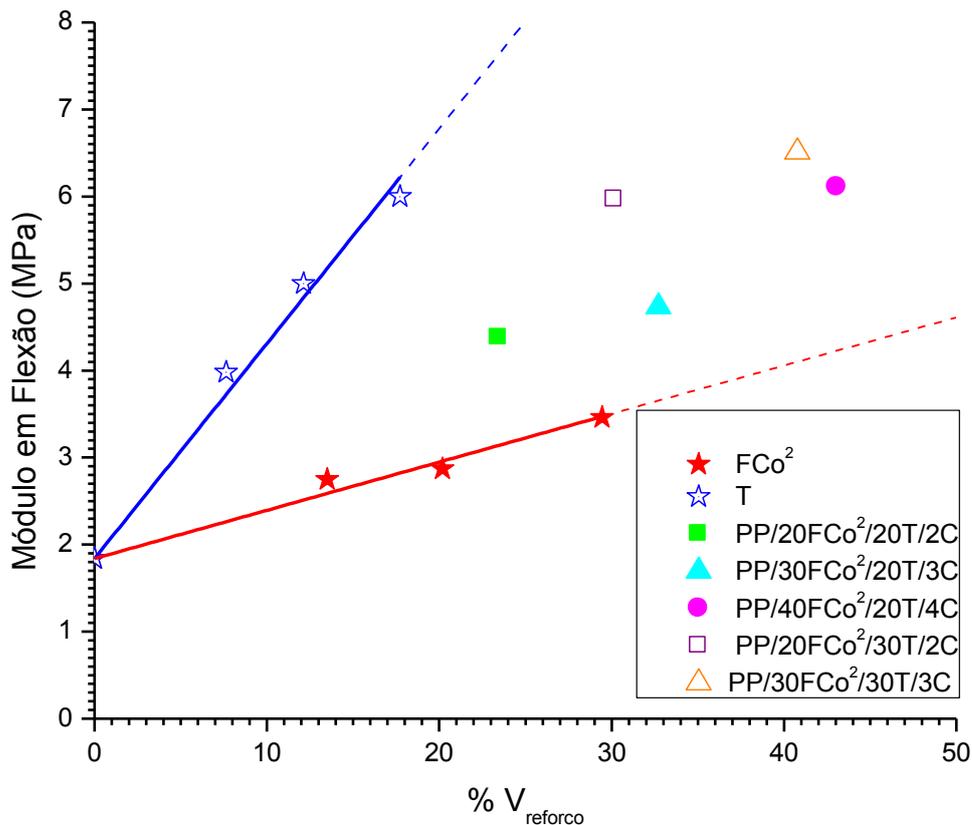


Figura 5.24: Influência da concentração volumétrica do reforço no módulo elástico, em flexão, dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

Como a propriedade de módulo elástico é determinada em baixos níveis de deformação, em que as tensões térmicas interfaciais (advindas do grande diferencial dos coeficientes de contração térmica da matriz e do reforço) são suficientes para assegurar a transferência de tensão da matriz para o reforço. De acordo com a teoria [48], esta propriedade, em compósitos poliméricos, é principalmente influenciada por fatores tais como: formato, razão de aspecto, grau de orientação e módulo elástico do reforço em questão. Conseqüentemente, pode-se explicar o comportamento supracitado, de que o talco, em volumes equivalentes, confere maiores ganhos no módulo elástico ao PP que a FCo, devido ao fato do módulo do talco ser, consideravelmente, maior que o módulo da fibra de coco (20 GPa e 3 GPa, respectivamente [6]) e que o grau de orientação do talco também pode ser considerado maior que o da fibra, pois o talco é uma partícula lamelar, que é mais susceptível a ação do

fluxo, durante o processo de moldagem por injeção dos corpos de prova, que a fibra. Outro fator a ser considerado seria a área superficial do talco, que é, consideravelmente, maior que a da fibra, já que a partícula de talco é muito menor que a da FCo, como já anteriormente demonstrado nas micrografias de MEV (Figura 5.6 e 5.7). Conseqüentemente, em concentrações volumétricas equivalentes, a área superficial maior do talco pode imobilizar um volume maior das cadeias da matriz polimérica e com isso, a sua contribuição no módulo elástico é bem maior que a da FCo. Isto indica que, em termos de módulo elástico (propriedade que pode ser relacionada à rigidez do material), a adição de talco é mais vantajosa que a adição de FCo. Observa-se também, através das Figuras 5.24 e 5.25, que para um mesmo volume de talco (15 % em volume) adicionado a matriz de PP, o talco confere ao PP ganhos no módulo, em flexão, consideravelmente maiores que em tração, 205 % e 170 %, respectivamente.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato da propriedade em flexão refletir, mais acentuadamente, a característica da superfície do que do centro do corpo de prova, usualmente denominada estrutura ‘casca-miolo’. Isto é, durante o processo de injeção, estruturas com graus de orientação do reforço diferentes são geradas ao longo da espessura do corpo de prova, em que, nas camadas externas do moldado (casca) de um compósito, o agente de reforço apresenta-se mais orientado, em relação ao fluxo de injeção, do que no centro (miolo) do moldado. Com isso, devido ao grau de orientação ser mais elevado nas extremidades dos corpos de prova, as propriedades em flexão normalmente são superiores àquelas em tração, que representa a área total da secção transversal solicitada, minimizando o efeito da estrutura casca-miolo.

Quando se avalia o efeito da hibridização no módulo elástico dos compósitos, tanto em tração como em flexão, pode-se observar que, os compostos híbridos apresentam um comportamento descrito pela regra de mistura simples, pois, em todas as composições, os valores experimentais dos módulos elásticos dos compósitos híbridos se apresentam entre as retas que correspondem o comportamento dos módulos elásticos dos seus compósitos referência (PP com só FCo ou só talco).

Para confirmar esta observação, gráficos foram gerados, tais como apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26. Estes gráficos representam os resultados de módulo elástico, em tração e em flexão, respectivamente, em função da concentração relativa de talco, em volume, presente nos compósitos híbridos. As retas nestes gráficos representam as previsões dos módulos dos compósitos híbridos, que seriam esperadas pela aplicação da regra simples de misturas, para concentrações específicas totais de reforço fixas. Os pontos máximos e mínimos destas retas correspondem aos valores dos módulos elásticos dos compósitos referências, numa dada concentração, em volume fixo, de cada tipo de reforço. Estes valores, máximos e mínimos, são estimados através da intersecção de uma linha paralela ao eixo que representa a propriedade de módulo, de tração ou flexão, traçadas a partir das frações em volume total de reforço de 25% e 31%, com as linhas que representam os comportamentos dos compósitos referencias.

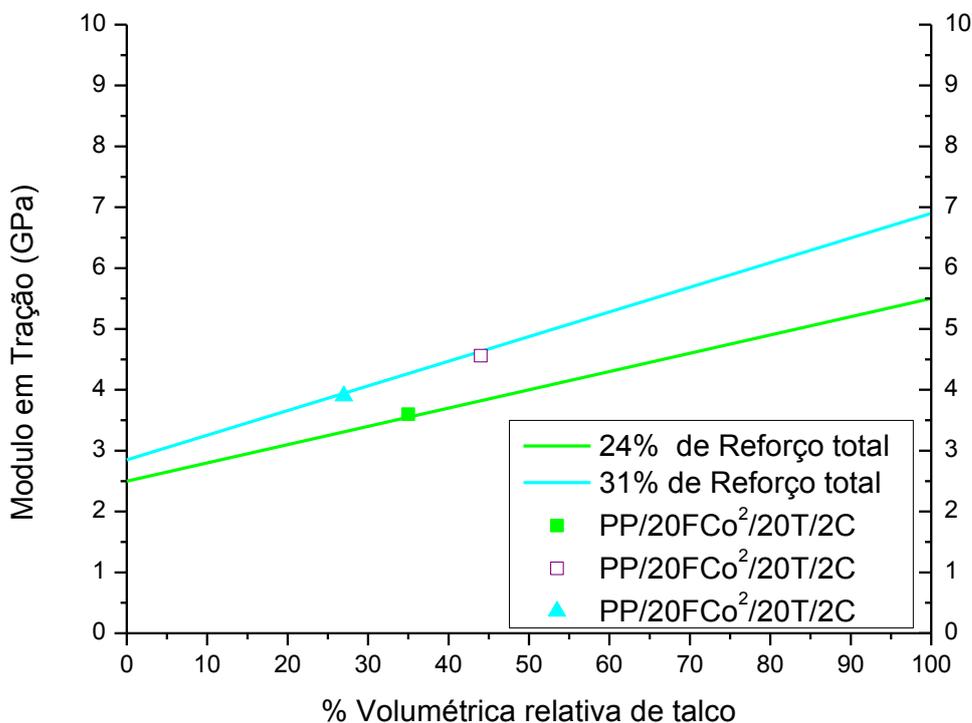


Figura 5.25: Módulo em tração de compósitos híbridos, em função da percentagem volumétrica relativa de talco na concentração total de reforço.

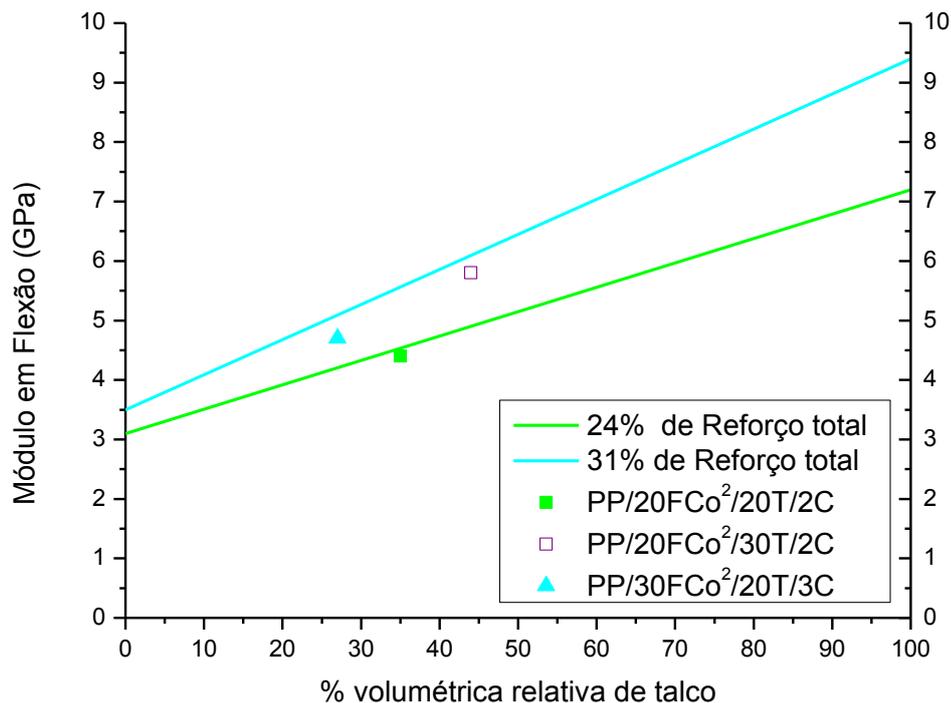


Figura 5.26: Módulo em flexão de compósitos PP híbridos, em função da fração de volumétrica relativo de talco na concentração de total reforço.

A análise dos resultados deve ser feita através da comparação entre a reta dos gráficos, das Figuras 5.25 e 5.26, que representa uma determinada porcentagem volumétrica total de reforço com os compósitos híbridos que possuem a mesma porcentagem volumétrica total de reforço em sua composição. Assim, a reta que prevê o módulo elástico quando a porcentagem volumétrica total de reforço é de 24 % (reta verde) deve ser utilizada para comparação com o valor experimental do módulo do compósito híbrido PP/20FCo²/20T/2C, pois sua porcentagem volumétrica total de reforço é 24 %. Desta porcentagem total de reforço híbrido, 35 % é referente ao talco e 65 % corresponde a fibra de coco, calculadas a partir das frações volumétricas relativas de cada reforço (Tabela 5.14). A reta correspondente a porcentagem volumétrica total de reforço de 31% (reta azul) pode ser comparada com os compósitos híbridos PP/20FCo²/30T/2C e o PP/30FCo²/20T/3C, porcentagem volumétrica total de reforço de 31 % e 33%, respectivamente. No compósito híbrido PP/20FCo²/30T/2C, 44 % do total de reforço é referente ao talco e 56 % é

referente a FCo. No compósito híbrido PP/30FCo²/20T/3C, que tem 33 % de reforço total, 27 % é referente ao talco e 73 % é correspondente a FCo.

A partir da análise adequada das Figuras 5.25 pode-se observar que, todos os compósito híbrido avaliados apresentam um comportamento descrito pela regra simples de mistura, pois seus valores de módulo elástico, em tração, experimentalmente determinado, estão dispostos sobre as retas que representam este comportamento.

A análise da Figuras 5.26 demonstra que, o compósito híbrido PP/20FCo²/20T/2C, apresenta um comportamento descrito pela regra simples de mistura, pois seu valor de módulo elástico, em flexão, experimentalmente determinado, está disposto sobre a reta que representa este comportamento. No entanto, os valores experimentais dos módulos, em flexão, dos compósitos híbridos PP/20FCo²/30T/2C e o PP/30FCo²/20T/3C estão abaixo daqueles previstos pela regra simples de mistura. Isto indica que, para porcentagem total de reforço de 25 % em volume, este compósito híbrido segue a regra simples de mistura, porém para porcentagens totais de reforço acima deste valor, este comportamento apresenta um pequeno desvio, indicando que, em concentrações de reforços elevadas, a molhabilidade da superfície dos reforços pela matriz pode não ser completamente efetiva, levando a uma ligeira queda nesta propriedade.

Outro ponto a ser considerado para explicar este efeito seria que, na concentração de 31 % em volume, de reforço total, os valores máximos em mínimos são valores estimados do comportamento dos compósitos referência que, para o compósito só com talco, dificilmente poderiam ser produzidos nestas concentrações em volume total, pois para se produzir um compósitos com 31 % em volume de talco, seria necessário, aproximadamente, 60 % de talco em massa. Por isso, o valor máximo desta curva pode apresentar desvios, consideravelmente, maiores que os valores estimados na concentração total de reforço de 25 %. Estes desvios nos valores estimados dos módulos elásticos dos compósitos referência, seriam ainda maiores na avaliação dos compósitos PP/40FCo²/30T/4C e o PP/30FCo²/30T/3C, que possuem porcentagem volumétrica próximas a 40 %, por isso, esta análise não foi feita.

Quando se avalia o comportamento dos compósitos em relação à propriedade de resistência à tração ou resistência à flexão, tal como apresentado nas Figuras 5.27 e 5.28, os resultados mostram que, para todos os teores de FCo² aqui avaliados, a adição e o aumento da concentração volumétrica de FCo², compatibilizada, levaram ao aumento da resistência à tração (Figura 5.27) e à flexão (Figura 5.28) da matriz de PP. Isto é, quanto maior a concentração de FCo², maiores valores de resistência foram alcançados. Explica-se este fato, pela principal função da adição de fibras de reforço, que é a de suportar a carga aplicada ao sistema, proporcionando um aumento na resistência mecânica da matriz à qual esta foi adicionada, tanto maior quanto maior sua concentração e sua resistência relativa. Observa-se também, que os ganhos percentuais máximos alcançados, em tração e em flexão, foram praticamente equivalentes, 33% e 34%, respectivamente.

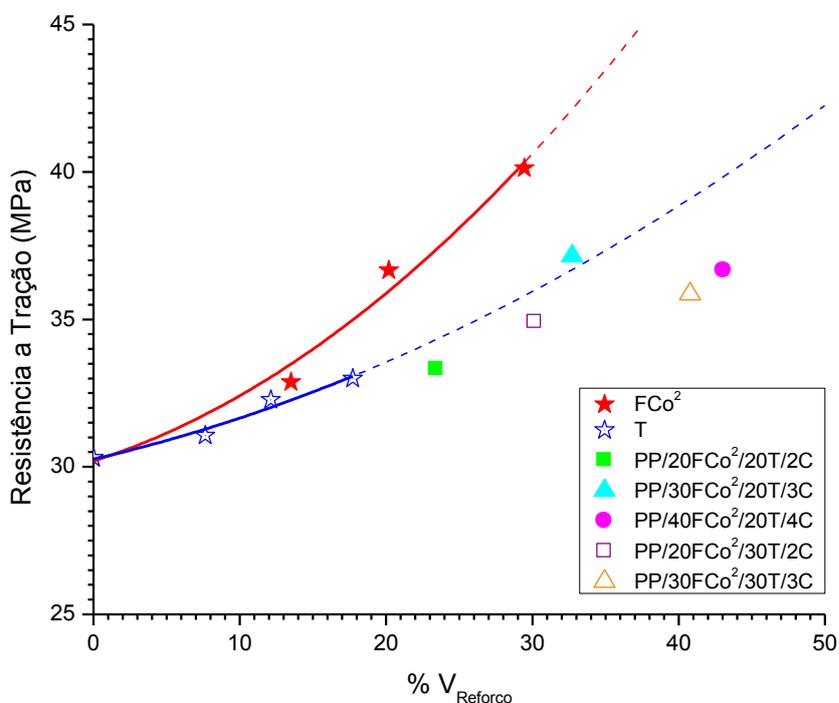


Figura 5.27: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência à tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

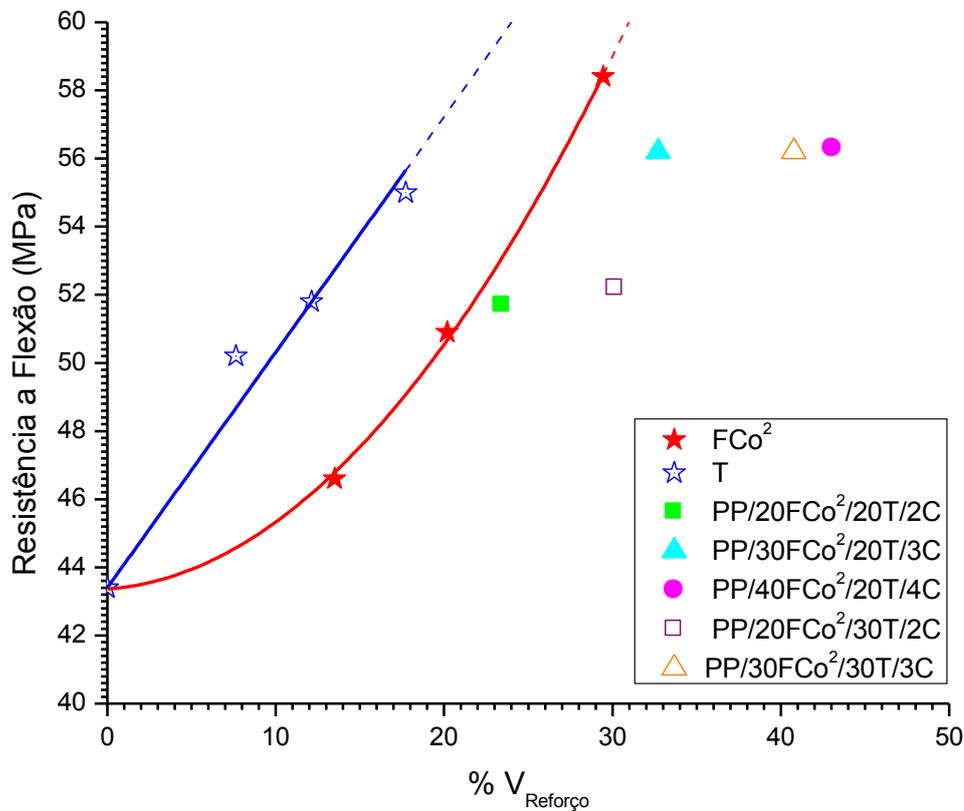


Figura 5.28: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência à flexão dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

No entanto, quando se avalia o efeito da adição de talco, reforço lamelar, na propriedade de resistência a tração, a tendência da curva indica que o efeito reforçante do talco é menor que aquele proporcionado por volumes equivalentes de FCo². Porém, na resistência à flexão, os ganhos atingidos com a adição de talco, para um mesmo volume de FCo², foram consideravelmente maiores. Este efeito pode ser justificado pelos mesmos motivos explicados anteriormente, isto é, em flexão as características das camadas externas (casca) são mais pronunciadas. Além disso, cabe ressaltar que quando o compósito é solicitado em tração, toda a área transversal do corpo de prova está sujeita à tensão aplicada, e as lamelas de talco estariam preferencialmente orientadas na direção da solicitação mecânica somente nas camadas externas e, no centro do corpo de prova, estariam aleatoriamente orientadas.

Para volumes equivalentes de 15 %, dos dois tipos de agentes de reforço aqui avaliados, isto é, 20 % em massa de FCo e 30 % em massa de talco, a adição de FCo ao PP proporcionou um aumento de 8 % na resistência à tração e 7 % na resistência à flexão, já a adição de talco ao PP levou a um aumento de 6 % resistência à tração e 20 % na resistência à flexão. Isto indica que, quando se pretende utilizar compósitos em aplicações nas quais as solicitações em flexão sejam predominantes, a adição de talco ao PP é mais apropriada que a de FCo.

Quando se avalia a propriedade de resistência à tração, para porcentagens equivalentes de agentes de reforços, tal como apresentado nas Figuras 5.27 e 5.28, através da comparação entre o compósito PP/30FCo²/3C e o compósito híbrido PP/20FCo²/20T/3C ou entre o compósito PP/40FCo²/4C e os compósitos híbridos PP/20FCo²/30T/2C e PP/30FCo²/20T/3C, observa-se que a hibridização não promoveu o aumento desta propriedade, e sim uma queda. No entanto, entre os compósitos híbridos PP/20FCo²/30T/2C e PP/30FCo²/20T/3C, o compósito híbrido com maior porcentagem de fibra de coco apresentou um resistência a tração maior. O comportamento não é aditivo, como explicado anteriormente, porém, a maior contribuição na resistência a tração é conferida pela FCo.

A mesma avaliação pode ser feita para a resistência a flexão (Figura 5.28), (volumes equivalentes de agentes de reforço) e observa-se comportamentos similares. Isto é, entre o compósito PP/40FCo²/4C e os compósitos híbridos PP/20FCo²/30T/2C e PP/30FCo²/20T/3C, observa-se que a hibridização promoveu uma queda desta propriedade e que o compósito híbrido com maior teor de FCo (PP/30FCo²/20T/3C) apresentou um resistência a flexão maior. Confirmando que a FCo é o agente de reforço responsável por conferir resistência ao sistema aqui avaliado. A explicação para este comportamento também pode ser a menor eficácia da compatibilização da fibra de coco devido a possível interação deste com o talco, com demonstrado pela Tabela 5.17.

Quando se avalia o efeito da hibridização na resistência, à tração e à flexão, observa-se que, não houve um comportamento descrito pela regra

simples de mistura, pois todos os valores experimentais de resistência dos compósitos híbridos encontram-se abaixo da curva inferior destas propriedades nos compósitos referências. Uma das possíveis explicações para este comportamento seria devido a redução das concentrações do agente compatibilizante disponível para a fibra durante o processo de extrusão.

Através dos resultados anteriormente analisados no tópico 5.4.1, para que a fibra atue como agente de reforço na matriz de PP é necessário adicionar-se agente compatibilizante em proporções adequadas. Apesar do fato do talco apresentar grande compatibilidade com a matriz apolar de PP, estudos anteriores mostram que a compatibilidade entre o talco e o PP é incrementada quando o PP-g-MAH é adicionado [43], sugerindo que apesar do forte caráter hidrofóbico do talco, comparado a outros reforços minerais, este apresenta grupos polares, na espessura da lamela, que podem interagir com o agente compatibilizante [11].

Quando os compósitos híbridos são produzidos, a proporção de agente compatibilizante foi mantida fixa, relativo à concentração de fibra de coco (1:10 respectivamente). Desta forma, ao adicionar-se o talco, parte do agente compatibilizante pode ter migrado para interface talco/PP, reduzindo a concentração efetiva de agente compatibilizante disponível para a interação com a fibra de coco. Cabe ressaltar ainda, que durante a preparação dos compósitos híbridos por extrusão, o concentrado de talco foi adicionado juntamente com o PP e o PP-g-MAH no funil principal, enquanto que a fibra foi adicionada posteriormente pelo alimentador lateral.

Esta suposição pode ser confirmada através da comparação entre as composições com as mesmas concentrações de agentes de reforço (PP/20FCo²/20T), porém com concentrações diferentes de agente compatibilizante apresentado na Tabela 5.17. Nesta Tabela, observa-se que o compósito híbrido que apresentou a maior resistência à tração foi o compósito como maior concentração de agente compatibilizante em sua composição. Isto indica que, na formulação com menor concentração de PP-g-MAH, a eficácia da compatibilização da fibra de coco com a matriz de PP estaria defasada, devido à possível interação do agente compatibilizante com o talco.

Tabela 5.17: Análise comparativa entre as diferentes concentrações de agente compatibilizante.

Composições	$V_{\text{Reforço}}$ (%)	Resistência a Tração (MPa)	Resistência a Flexão (MPa)
PP/20FCo ² /20T/2C	24,39	33,31 ± 0,79	51,70 ± 0,90
PP/20FCo ² /20T/8C	24,39	36,65 ± 0,61	58,43 ± 0,40

As Figuras 5.29 e 5.30 representam os resultados dos ensaios, de tração e de flexão, descritos na Tabela 5.17. Nestas Figuras pode-se observar que, os valores de resistência, à tração e à flexão, dos compósitos híbridos com maior concentração de agente compatibilizante apresentam um comportamento descrito pela regra simples de mistura, pois esta formulação apresenta-se entre os comportamentos descritos pelos compósitos referências.

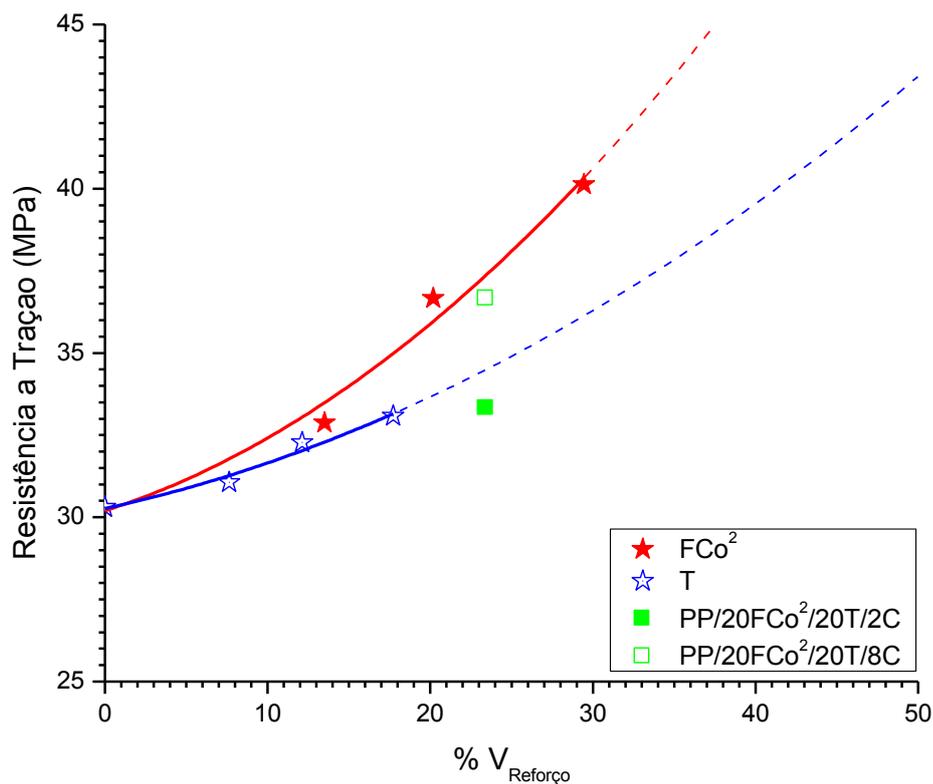


Figura 5.29: Influência da concentração de agente compatibilizante na resistência à tração dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

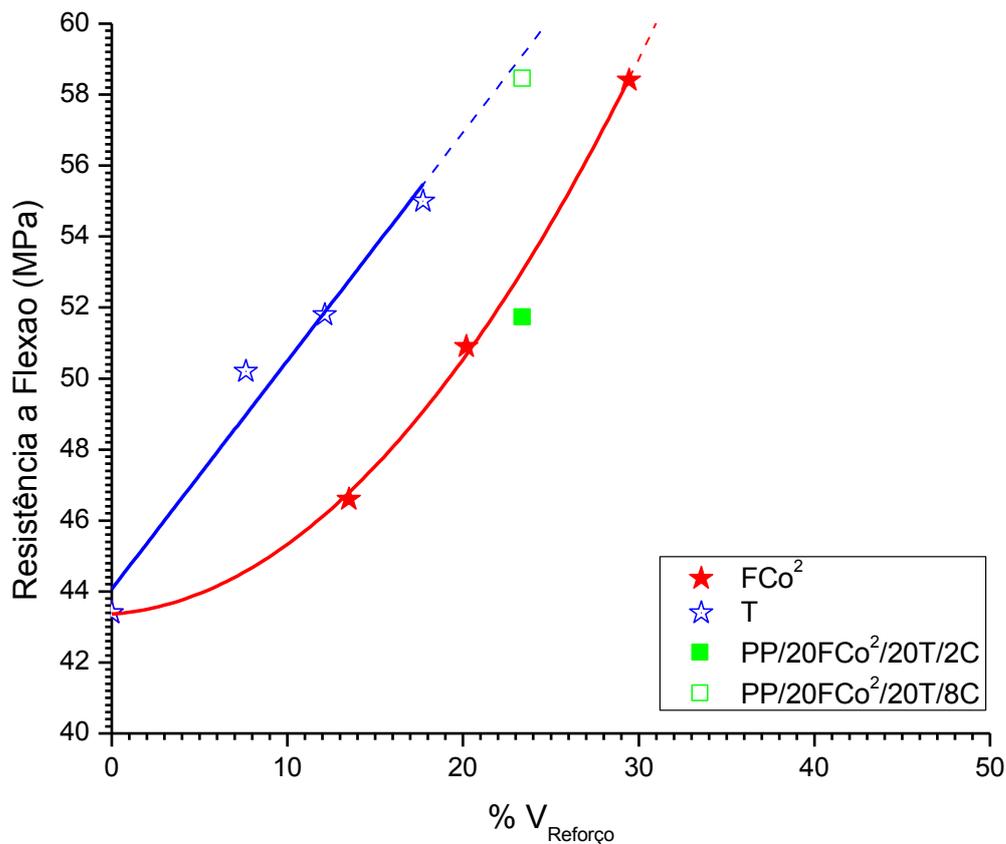


Figura 5.30: Influência da concentração de agente compatibilizante na resistência à flexão dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

A mesma análise descrita anteriormente foi feita para a propriedade de resistência, à tração e à flexão, dos compósitos em questão, isto é, construíram-se gráficos que representem o comportamento descrito pela regra simples de mistura para a concentração total de reforço de 24%, demonstrado nas Figuras 5.31 e 5.32, que permitem dizer que, em ambos os tipos de solitação mecânica, tração e flexão, os compósitos híbridos com concentração de agente compatibilizante de 8% em massa, apresentaram um comportamento sinérgico, isto é, valores de resistência, à tração e à flexão, acima do descrito pela regra simples de mistura. Observa-se também que, em flexão, este efeito foi ainda mais pronunciado. Este comportamento pode ser explicado pelos mesmos efeitos de estruturação dos compósitos (estrutura casca-miolo), já avaliados anteriormente e também pela efetiva contribuição da FCo² durante a solitação mecânica neste ensaio.

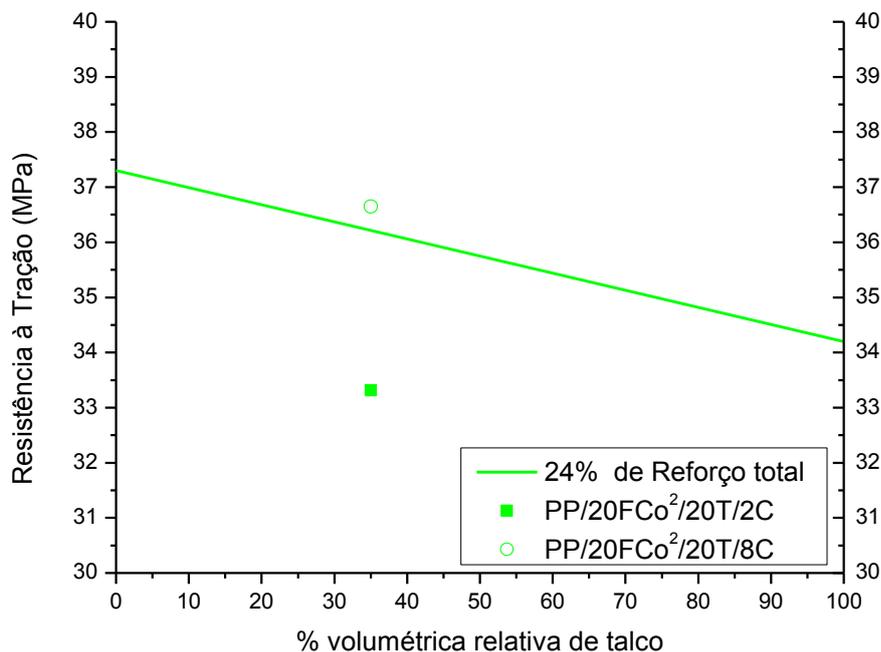


Figura 5.31: Resistência à tração dos compósitos híbridas, com diferentes teores de agente compatibilizantes, em função da porcentagem volumétrica relativa de talco, na concentração total de reforço.

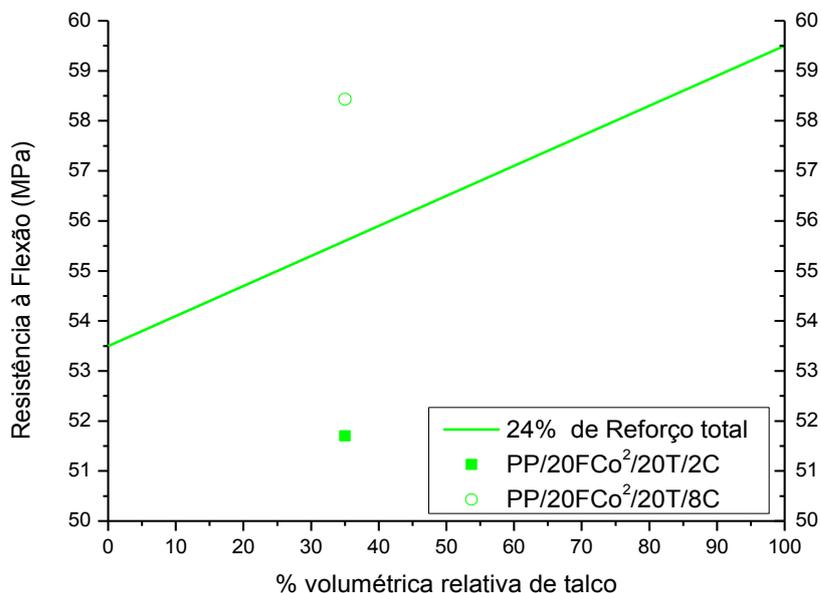


Figura 5.32: Resistência à flexão de compósitos híbridas com diferentes teores de agente compatibilizantes, em porcentagem da fração volumétrica relativa de talco na concentração total de reforço.

O efeito observado na propriedade resistência ao impacto (Tabela 5.18 e Figura 5.33) indica que a hibridização, com o menor teor de talco adicionado (20% em massa), promoveu um efeito sinérgico nos compósitos com diferentes e crescentes teores de FCo^2 , pois os valores experimentais de resistência ao impacto do compósitos híbridos estão acima da linha de tendência dos compósitos referência. No entanto, a inserção de uma fração volumétrica ligeiramente maior de talco (30% em massa) não propiciou ganhos significativos na resistência ao impacto, e sim uma queda em relação aos compósitos híbridos com 20% em massa, de talco. Isto indica que a adição em pequenas concentrações de talco pode promover o aprimoramento de propriedade mecânica de resistência ao impacto. Este comportamento pode ser explicado pela característica do talco que, como uma fase descontínua na matriz polimérica, diminui a resistência ao impacto do polímero [11,13].

Tabela 5.18: Resultados dos ensaios de impacto.

Composições	$V_{\text{Reforço Total}} (\%)$	Resistência ao Impacto (J/m)
PP	-	$20,25 \pm 1,87$
PP/20FCo/2C	13,52	$20,89 \pm 1,64$
PP/30FCo/3C	20,20	$21,82 \pm 2,36$
PP/40FCo/4C	29,46	$23,34 \pm 2,50$
PP/20T	7,65	$21,45 \pm 1,52$
PP/30T	12,13	$22,40 \pm 1,23$
PP/40T	17,73	$22,60 \pm 1,44$
PP/20FCo/20T/2C	24,39	$24,24 \pm 1,06$
PP/30FCo/20T/3C	32,86	$25,40 \pm 1,04$
PP/40FCo/20T/4C	44,80	$27,13 \pm 0,96$
PP/20FCo/30T/2C	30,91	$23,97 \pm 1,13$
PP/30FCo/30T/3C	40,53	$25,45 \pm 1,15$

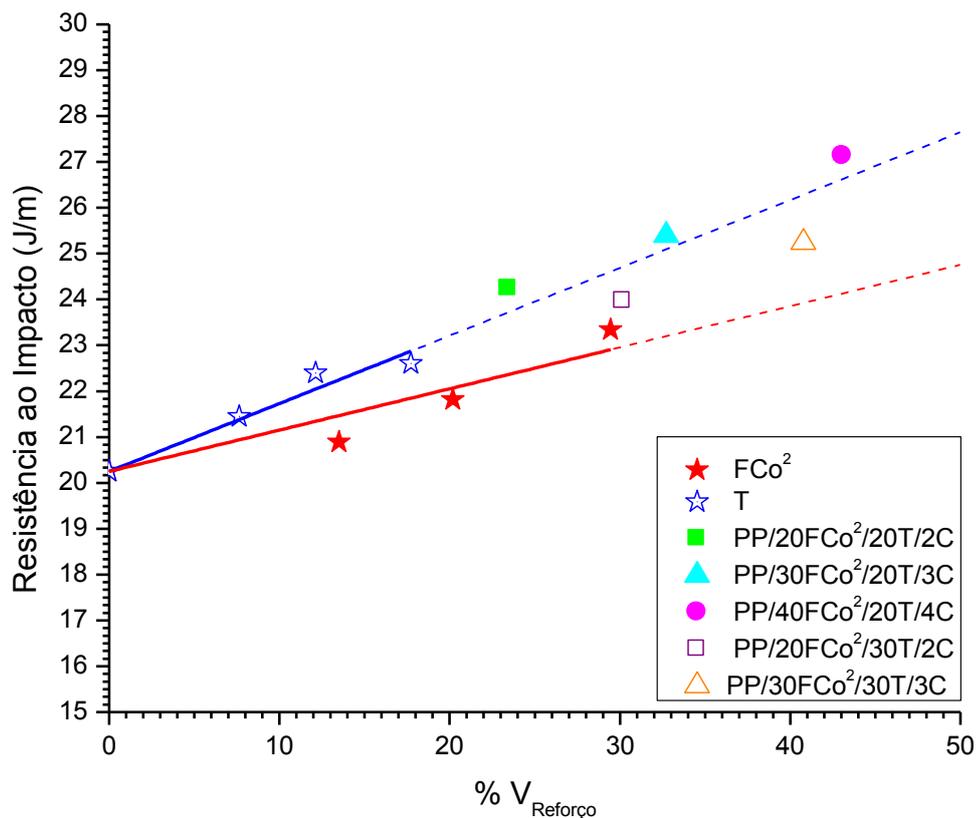


Figura 5.33: Influência da concentração volumétrica do reforço na resistência ao impacto dos compósitos de PP com reforço individual e híbrido de fibras de coco (FCo²) e/ou talco (T).

A partir a avaliação dos resultados, pode-se dizer que um dos objetivos de se produzir um compósito híbrido foi atingido, pois foi possível aprimorar as propriedades deficientes de um agente de reforço através das propriedades do outro. Isto é, a adição de FCo ao PP, produz compósitos com propriedades de resistência aprimoradas, porém não se altera significativamente as propriedades relacionadas a rigidez (módulo e resistência ao impacto). No entanto, para compósitos de PP/T, este comportamento é oposto (com a adição de talco propriedades de rigidez do PP são consideravelmente aprimoradas, no entanto pouco se ganha em resistência). Nos compósitos híbridos aqui avaliados, pode-se observar que a adição de um pequena fração de talco, propiciou o aprimoramento as propriedades de módulo, tanto em tração com em flexão, sem alterar as propriedades de resistência à tração, já atingidas pela presença da FCo, e, ainda, elevando a resistência a flexão.

5.5.2 Ensaio de Longa duração – Fadiga Mecânica

A partir da discussão dos resultados supracitados, optou-se por avaliar a vida em fadiga de um compósito híbrido e de seus compósitos referências, além da matriz de PP. O compósito escolhido foi o PP/30FCo²/20T/3C, pois este apresenta um balanço adequado entre propriedades mecânicas de curta duração e a densidade do compósito híbrido favorável, e seus referências PP/30FCo²/3C e PP/20T. Os resultados dos ensaios de fadiga, a 3 Hz de frequência, estão apresentados na Figura 5.34.

Na Figura 5.34, pode-se observar que, em todos os pontos aqui avaliados, os compósitos apresentaram uma vida em fadiga superior àquela apresentada pela sua matriz (PP). No entanto, as linhas de tendência das curvas S-N indicam que, para números de ciclos elevados, todos os compósitos aqui avaliados, apresentariam uma vida em fadiga inferior à observada pela matriz de PP. Observa-se também que, somente o PP apresenta limite de resistência à fadiga, isto é, a curva S-N estabiliza em uma determinada amplitude de tensão e abaixo desta a vida em fadiga do material pode ser considerada infinita.

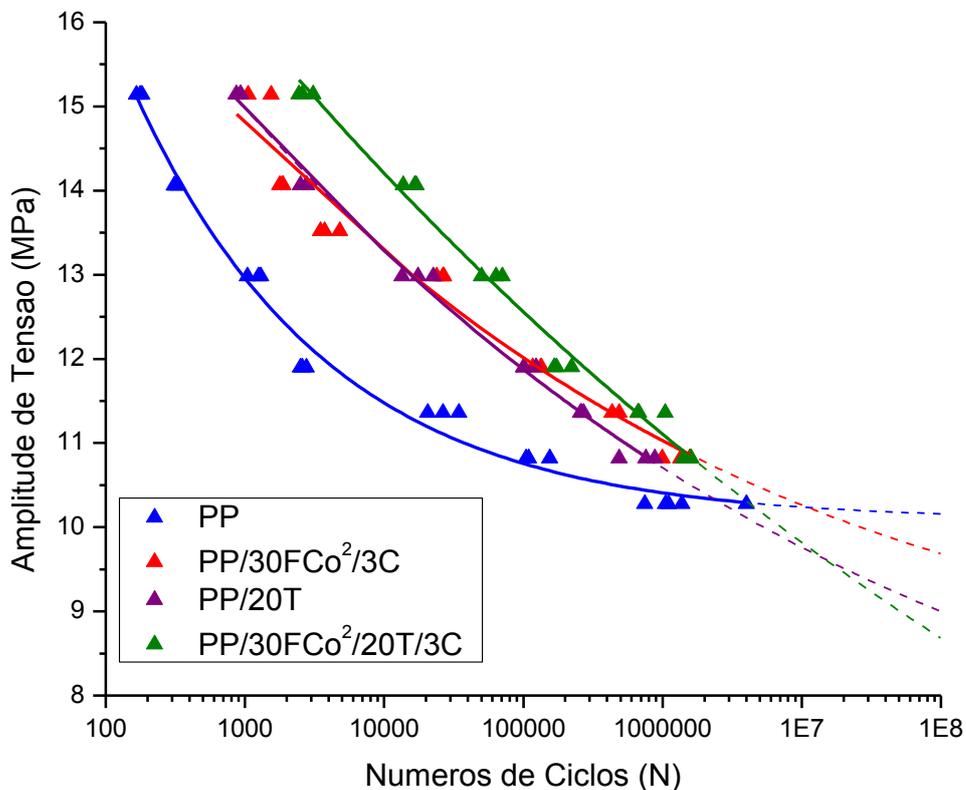


Figura 5.34: Curvas S-N obtidas em 3 Hz de frequência.

Quando se avalia a vida em fadiga entre os compósitos, o híbrido apresentou uma vida em fadiga superior a dos seus compósitos de referência, em todos os pontos avaliados. No entanto, em números de ciclos elevados, a tendência da curva indica que este comportamento se inverte, isto é, o compósito híbrido apresentaria uma vida em fadiga inferior a de seus compósitos referências.

Observa-se também (Figura 5.34), que as curvas de tendência dos compósitos referências, PP/30FCo²/3C e PP/20T, se cruzam em valores próximos a 13 MPa de amplitude de tensão. Com isso, o compósito PP/30FCo²/3C atingiu números de ciclos até a falha, no nível de amplitude de tensão mais baixos aqui avaliado, superiores aos atingidos pelo PP/20T e muito próximas ao valores atingidos pelo compósitos híbrido. A tendência da curva S-N do compósito só com FCo, indica que este apresentará uma vida em fadiga superior aos outros compósitos avaliados.

Durante os ensaios de fadiga observou-se que, o tipo de falha do PP foi diferente dos seus compósitos. Isto é, o PP apresentou fadiga por falha térmica com formação de um pescoço e então escoamento do material até a ruptura, como observado na Figura 5.35a. Os compósitos apresentaram fadiga por falha mecânica com fratura frágil, isto é, ausência de empescoamento (aparentemente sem deformação plástica), como apresentado nas Figuras 5.35b, 5.35c e 5.35d, onde se pode observar a superfície de fratura dos compósitos.

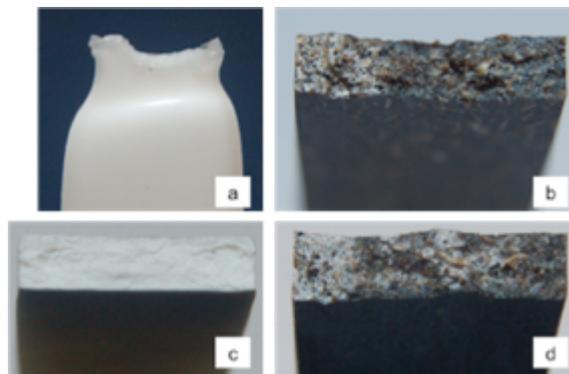
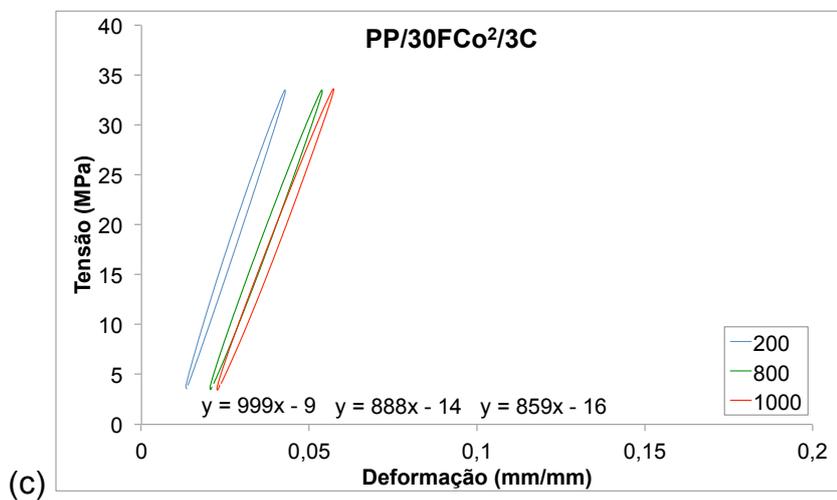
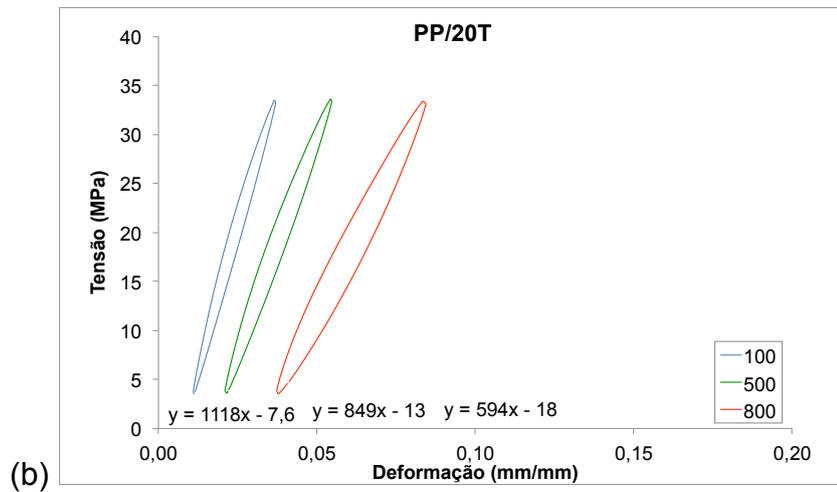
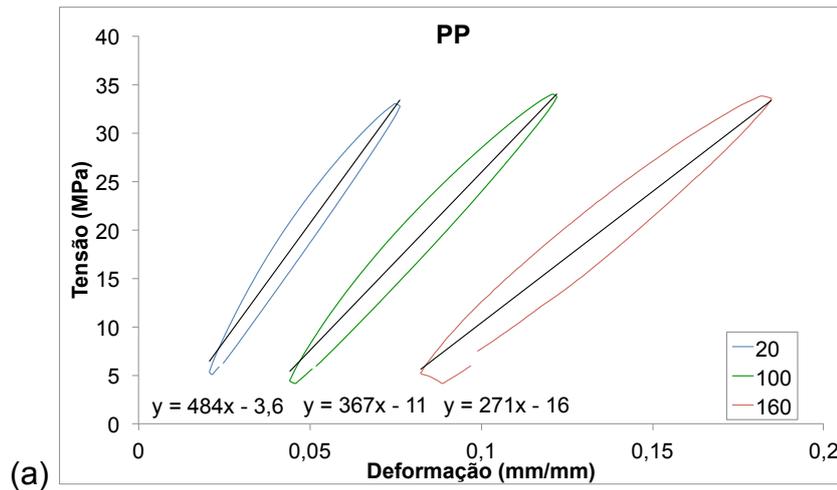
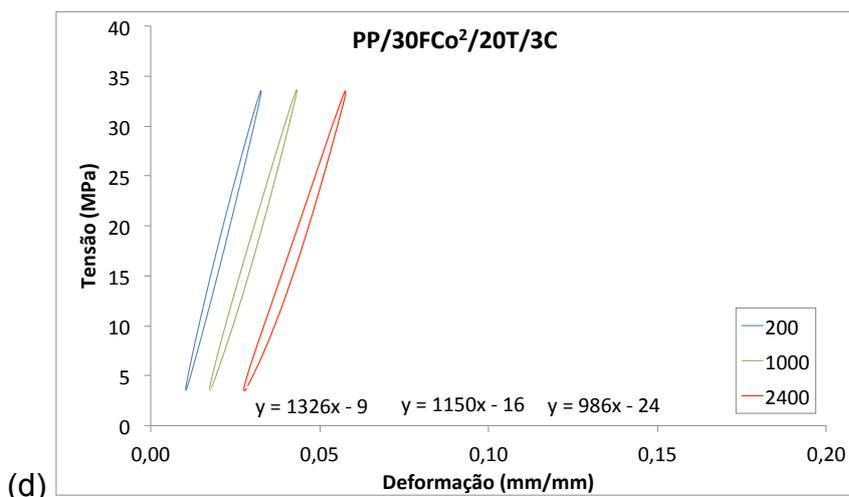


Figura 5.35: Tipos de falha: falha térmica do (a) PP; superfície de fratura frágil do (b) PP/30FCo²/3C, (c) PP/20T e (d) PP/30FCo²/20T/3C.

Para explicar estas observações, curvas de histerese foram geradas, para os quatro materiais aqui avaliados, os gráficos correspondentes às amplitudes de tensão avaliadas, máxima (Figura 5.36) e mínima (Figura 5.38), são apresentados a seguir.





(d) Figura 5.36: Curvas de histerese do (a) PP, (b) PP/30FCo²/3C, (c) PP/20T e (d) PP/30FCo²/20T/3C, sujeitas a 15 MPa de amplitude de tensão e 3Hz de frequência.

Através da análise das curvas de histerese (Figura 5.36), observa-se que o PP apresentou uma curva de histerese e deformações, ao longo da vida em fadiga, consideravelmente superiores às aquelas apresentadas pelos compósitos. Isto é, a cada ciclo de fadiga, o PP que não é bom condutor térmico, armazena o calor gerado pelo atrito entre as macromoléculas devido à sollicitação cíclica. Este fator explica o tipo de falha apresentada pelo PP, falha térmica (Figura 5.35a), pois o calor armazenado eleva a temperatura do PP causando seu escoamento. Neste nível de tensão (15 MPa), a temperatura atingida pelo PP durante o ensaio de fadiga foi de aproximadamente 45 °C (medida com o auxílio de um pirômetro, precisão de ± 2 °C), confirmando as explicações anteriores.

As equações das retas das curvas médias, geradas pelas curvas de histerese, demonstradas na Figura 5.36, podem fornecer indicativos do comportamento do módulo destes materiais durante a vida em fadiga, pois a inclinação da reta fornece os valores de tensão por deformação que representa o módulo elástico do material. A análise dos dados permite dizer que, o PP apresenta o menor valor de módulo entre os materiais avaliados e o compósito híbrido apresentou o maior módulo, como observado anteriormente nas propriedades de curta duração.

A Figura 5.37 apresenta o comportamento dos três compósitos para um mesmo número de ciclos (200 ciclos).

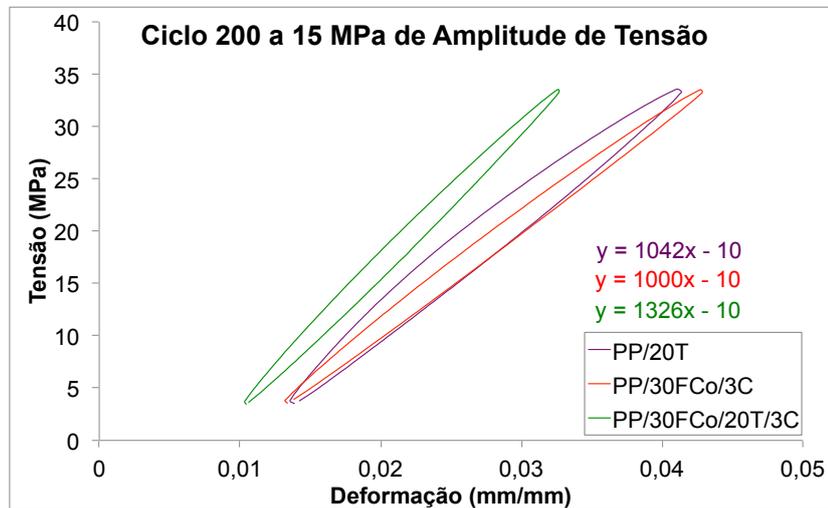


Figura 5.37: Curvas de histerese comparativas nas mesmas condições de ensaio de fadiga, amplitude de tensão (15 MPa) e números de ciclos (200 ciclos), dos compósitos, PP/20T, PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C.

Observa-se, através da análise da Figura 5.37, que os compósitos PP/20T e PP/30FCo²/3C apresentaram deformações e valores de módulos elásticos próximos. No entanto, a curva de histerese do PP/20T foi maior que aquela apresentada pelo PP/30FCo²/3C, indicando uma maior quantidade de calor gerado no compósito só com talco. Pode-se atribuir este efeito, à menor fração volumétrica de talco (0,08) presente no compósito PP/20T em relação à fração volumétrica de FCo² (0,20) presente no compósito PP/30FCo²/3C. Isto é, no compósito PP/20T, que apresenta uma porcentagem volumétrica maior de matriz, o comportamento da matriz estaria se sobressaindo. Quando se avalia estes parâmetros no compósito híbrido, observa-se um comportamento diferente, isto é, as deformações apresentadas são menores que nos compósitos referência, conseqüentemente, o módulo elástico é maior. No entanto, a curva de histerese pode ser considerada próxima àquela apresentada pelo compósito só com fibra de coco. Este efeito também pode ser justificado pelas diferentes frações volumétricas totais de reforço.

Quando se analisa as curvas de histerese obtidas em baixas amplitudes de tensão, tal como apresentadas na Figura 5.38, observa-se uma considerável redução na histerese do PP, se comparadas às obtidas em alta amplitude de tensão (Figura 5.36a), indicando uma redução no calor gerado durante o ensaio de fadiga, o que levou a mudança no tipo de falha deste material, com pode ser visto na Figura 5.39.

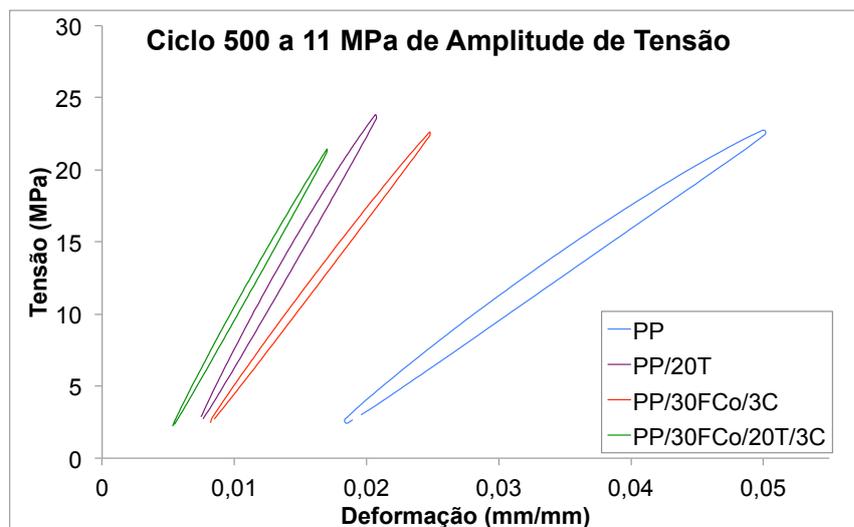


Figura 5.38: Curvas de histerese comparativas nas mesmas condições de ensaio de fadiga, amplitude de tensão (11 MPa) e números de ciclos (500 ciclos), dos compósitos, PP/20T, PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C.

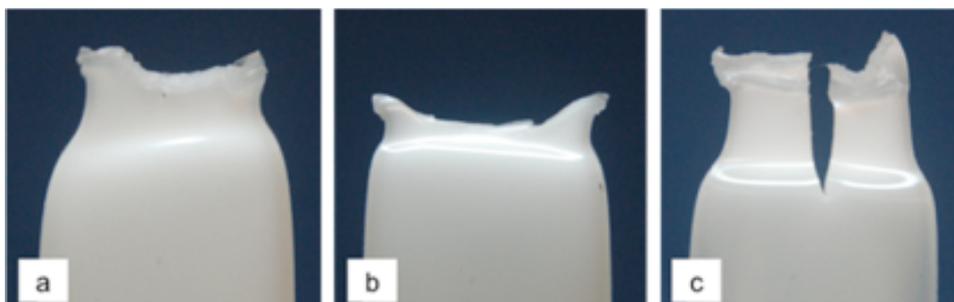


Figura 5.39: Tipos de falha do PP: (a) a 15 MPa de amplitude de tensão e (b) a 12 MPa de amplitude de tensão, ambas apresentaram empescoçamento e (c) a 10 MPa de amplitude de tensão, apresentou estiramento a frio.

O comportamento dos três compósitos foi semelhante ao observado em elevadas amplitudes de tensão.

A partir da evidente diferença no tipo de falha apresentado pela matriz de PP, quando solicitado sob decrescentes tensões de fadiga, explicado pela análise das curvas de histerese, iniciou-se uma investigação sobre a falha apresentada pelos compósitos referência e do compósito híbrido. Para isto, foram tiradas fotografias das superfícies de fratura dos diferentes compósitos, em decrescentes tensões aplicadas durante o ensaio de fadiga. As fotografias do compósito PP/20T são muito semelhantes àquela apresentada na Figura 5.35c e pouco explicativas. No entanto, quando se avalia as superfícies de fratura das amostras submetidas à fadiga, dos compósitos PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C (Figura 5.40a e 5.40b, respectivamente), observa-se uma evidente diferença na superfície de fratura entre a região de início e crescimento da trinca (região esbranquiçada da Figuras 5.40a e 5.40b) e a região que corresponde à ruptura final do compósito (região de aspecto brilhoso da Figura 5.40).

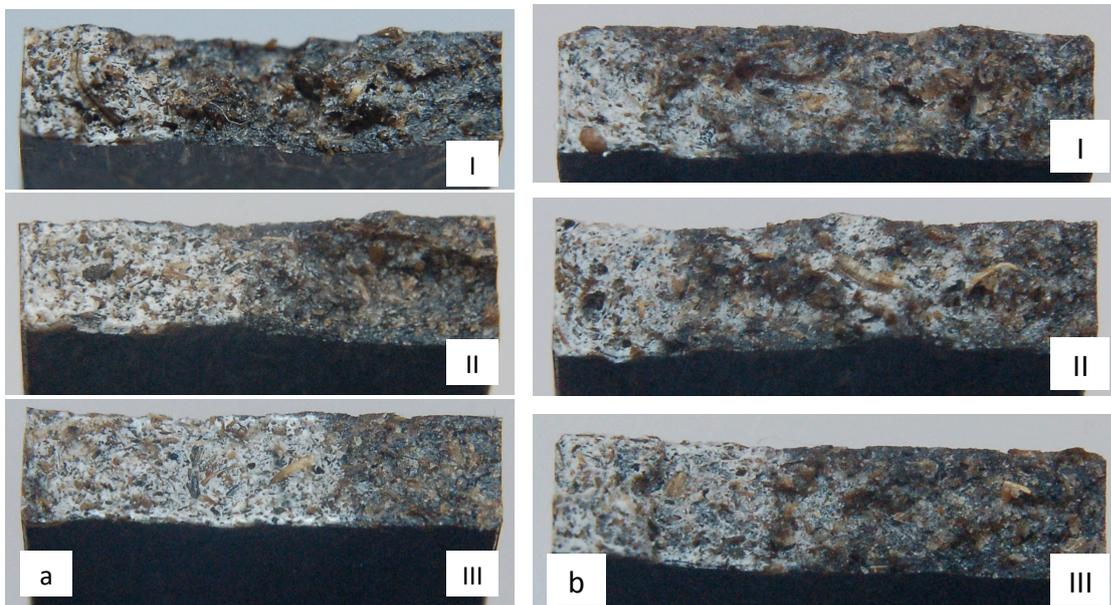


Figura 5.40: Superfície de fratura frágil dos compósitos (a) PP/30FCo²/3C e (b) PP/30FCo²/20T/3C, submetidos à ensaios de fadiga em amplitudes de tensões de: (I) 15 MPa, (II) 13 MPa (III) e 11 MPa.

A Figura 5.40 também permite observar que, quando a amplitude de tensão aplicada diminui, a área esbranquiçada aumenta, em ambos os

compósitos avaliados. Para uma análise mais detalhada, micrografias obtidas por MEV foram realizadas nos compósitos PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C submetidos à fadiga em amplitude de tensão de 10 MPa (Figuras 5.41 e 5.42).

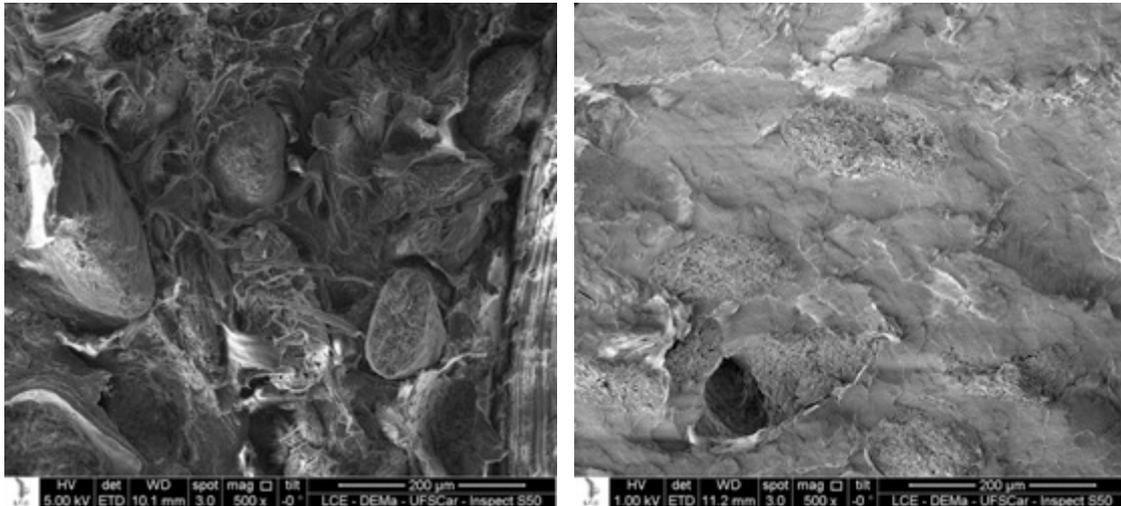


Figura 5.41: Micrografias obtidas por MEV do compósito PP/30FCo²/3C submetidos à fadiga em amplitude de tensão de 10 MPa (a) região de início e propagação de trinca e (b) falha abrupta.

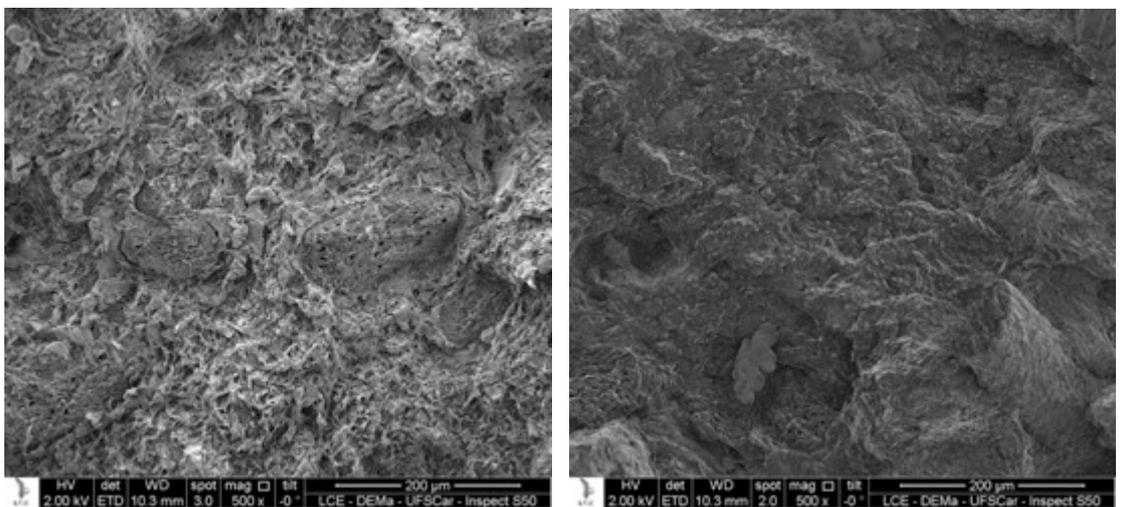


Figura 5.42: Micrografias obtidas por MEV do compósito PP/30FCo²/20T/3C submetidos à fadiga em amplitude de tensão de 10 MPa (a) região de início e propagação de trinca e (b) falha abrupta.

Através da análise das micrografias, obtidas por MEV (Figuras 5.41 e 5.42), observa-se que, nas regiões de início e crescimento (região esbranquiçada), a matriz polimérica sofreu deformação plástica e as fibras estão desacopladas e arrancadas da matriz (Figuras 5.41a e 5.42a), indicando que o carregamento cíclico provocou a falha no compósito, iniciando a trinca. Quando esta trinca atingiu um tamanho crítico, o material falha abruptamente, levando a uma fratura com ausência de consideráveis deformações plásticas da matriz polimérica, ou seja, fratura frágil (Figuras 5.41b e 5.42b). Esta diferença morfológica pode explicar o efeito observado na Figura 5.40, em que, quando a amplitude de tensão é reduzida, a área correspondente a fratura frágil do material diminui (região de aspecto brilhoso da Figura 5.40). Isto é, em amplitudes de tensão menores, a trinca pode se propagar de maneira estável por áreas maiores, pois a área útil do corpo de prova ainda é capaz de suportar a baixa tensão aplicada, sem que o limite de resistência à ruptura deste material seja atingido, levando a fratura abrupta deste material.

A análise comparativa entre as Figuras 5.41a e 5.42a, permite observar que, a matriz do compósito híbrido apresenta uma deformação mais homogênea que a do compósito só com FCo², indicando que a presença do talco pode alterar o tipo de deformação da matriz de PP.

5.5.2.1 Efeito de frequência na vida em fadiga

Quando se avalia a vida em fadiga do PP em diferentes frequências de solitação cíclica (3 e 6 Hz), tal como apresentado na Figura 5.43, pode-se observar que o comportamento nas curvas S-N são muito semelhantes. No entanto, o limite de resistência à fadiga é, consideravelmente, maior quando o PP é solicitado em frequências menores. Cabe observar que, na amplitude de tensão (próximo a 10 MPa) correspondente ao limite de resistência a fadiga do PP, na frequência de carregamento de 3 Hz, a vida em fadiga apresentada pelo PP foi três ordens de grandeza maior que, a obtida em 6 Hz de frequência de carregamento ($3 \cdot 10^6$ e $7,3 \cdot 10^3$, respectivamente).

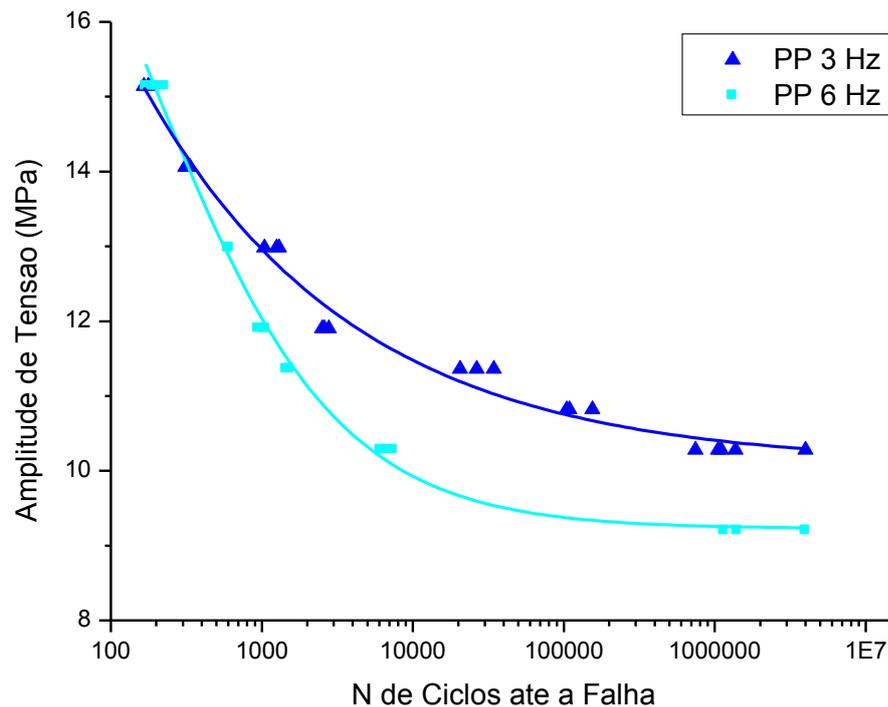


Figura 5.43: Curvas S-N do polipropileno em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.

Este comportamento pode ser explicado pela natureza viscoelástica dos polímeros, que gera a formação de histerese na curva de tensão-deformação. Menores frequências de carregamento proporcionam tempos maiores para que o calor gerado seja dissipado, diminuindo o efeito de aquecimento e consequentemente, escoamento do PP.

Os mesmos efeitos de frequência foram observados em todos os compósitos aqui avaliados, tal como apresentado nas Figuras 5.43, 5.44 e 5.45. Isto é, quando os compósitos foram solicitados em frequências de carregamento maiores (6 Hz), todos apresentaram curvas S-N inferiores às aquelas obtidas a 3 Hz de frequência de carregamento. Cabe ressaltar também que, entre os compósitos avaliados, o compósito PP/20T apresentou o maior efeito de frequência de carregamento. Pode-se explicar este comportamento devido à menor fração volumétrica de reforço deste em relação aos compósitos PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C, pois a presença de reforço tende a diminuir os efeitos viscoelásticos, devido a menor fração volumétrica do polímero.

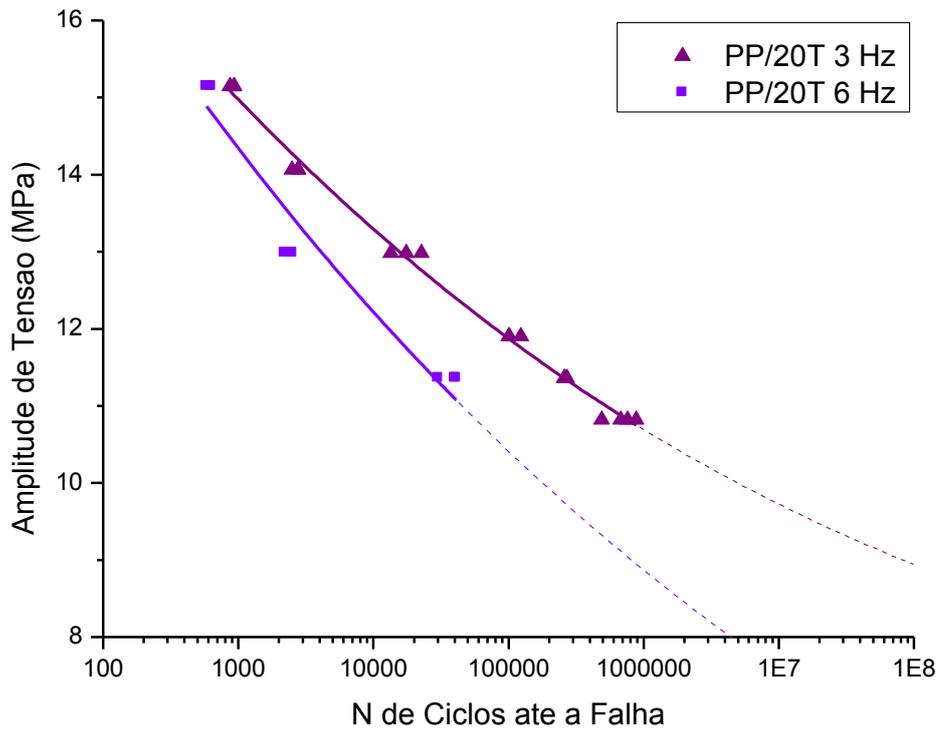


Figura 5.44: Curvas S-N do compósito PP/20T, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.

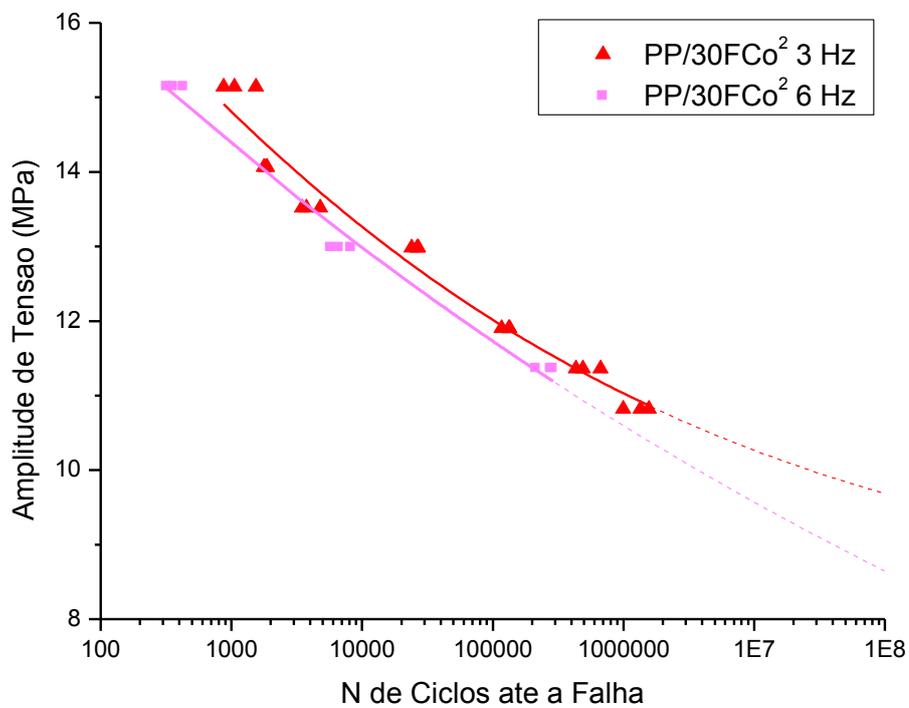


Figura 5.45: Curvas S-N do compósito PP/30FCo²/3C, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.

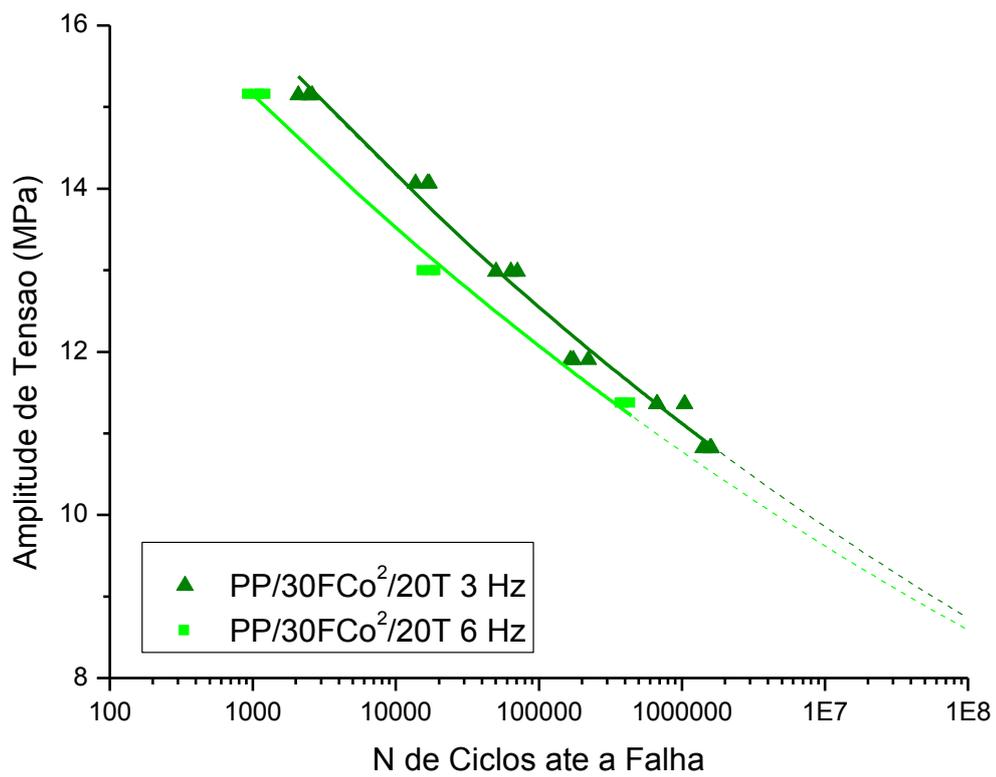


Figura 5.46: Curvas S-N do compósito PP/30FCo²/20T/3C, em frequências de carregamento ciclos de 3 e 6 Hz.

6 CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento mecânico, de curta e longa duração, de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibra de coco (FCo) e talco (T), compatibilizados com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), visando alcançar um balanço adequado das propriedades de rigidez, resistência mecânica. Assim, as principais conclusões deste estudo são:

A fibra de coco se mostrou altamente resistente ao desfibrilamento, indicando que sua estrutura é resistente ao cisalhamento imposto pelas diferentes metodologias aqui avaliadas.

Quando se pretende utilizar compósitos em aplicações nas quais as solicitações em flexão sejam predominantes, a adição de talco ao PP é mais apropriada que a de FCo.

A presença do agente compatibilizante em compósitos, tanto de PP/FCo como nos compósitos híbridos de PP/FCo/T, é fundamental para se atingir propriedades adequadas. Nos compósitos híbridos de PP/FCo/T avaliados, a concentração adequada de agente compatibilizante não foi atingida.

Um dos objetivos de se produzir um compósito híbrido foi atingido, pois foi possível aprimorar as propriedades deficientes de um agente de reforço através das propriedades do outro, isto é, a adição de FCo ao PP, produz compósitos com propriedades de resistência aprimoradas, porém não altera, significativamente, o módulo elástico. Já compósitos de PP/T, este comportamento é oposto. Nos compósitos híbridos aqui avaliados, pode-se observar que a adição de uma pequena fração de talco, propiciou o aprimoramento as propriedades de módulo, tanto em tração como em flexão, sem alterar as propriedades de resistência a tração, já atingidas pela presença da FCo, e, ainda, elevando a resistência a flexão.

Até a concentração de reforço total, em volume, de 25 %, a propriedade de módulo elástico seguiu a regra de mistura. Na propriedade de resistência, tanto em tração como em flexão, os compósitos híbridos apresentaram valores experimentais inferiores aos estimados para seus compósitos referências. Este efeito negativo nesta propriedade foi creditado à deficiente concentração do

agente compatibilização disponível para a compatibilização das FCo com a matriz de PP na presença de talco.

Os compósitos PP/20T, PP/30FCo²/3C e PP/30FCo²/20T/3C, apresentaram números de ciclos para falha sob fadiga superiores àqueles apresentados pela matriz (PP). No entanto, as linhas de tendência das curvas de fadiga indicam que, para números de ciclos elevados, todos os compósitos aqui avaliados apresentariam vidas em fadiga inferiores àquela observada pela matriz de PP. Observa-se também que, só o PP apresenta limite de resistência à fadiga, isto é, a curva S-N estabiliza em uma determinada amplitude de tensão e, abaixo desta, a vida em fadiga do material pode ser considerada infinita.

A vida em fadiga indica que o aumento do teor do reforço contribui para reduzir a histerese mecânica aumentando o número de ciclos para a falha em níveis mais elevados.

Análise de superfície de falha mostrou que, apenas a matriz de PP falha por deformação plástica ou escoamento a frio, enquanto que os compósitos apresentaram fratura frágil. No entanto, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que, há deformação plástica da matriz nos compósitos na região de início e propagação da trinca e fratura frágil, com ausência de deformação plástica, quando a trinca atinge em tamanho crítico e a falha abrupta ocorre.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudo da influência da concentração do agente compatibilizante nas propriedades, de curta e longa duração, de compósitos de PP com reforço híbrido de FCo e talco.

Estudo dos mecanismos de falha sob fadiga, apresentados por compósitos de PP com reforço híbrido de FCo e talco, compatibilizados.

Estudo da influência das diferentes concentrações relativas de fibra de coco e talco, para uma concentração fixa de reforço no compósito de PP.

Estudo da vida em fadiga de compósitos híbridos de fibras de coco submetidas a tratamento químico para o desfibrilamento.

Estudo da vida em fadiga dos compósitos de PP com reforço híbridos de FCo e talco em diferentes tipos de solicitação mecânica (controlada por tensão ou por deformação).

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brígida, A.I.S.; Calado, V.M.A.; Gonçalves, L.R.B.; Coelho, M.A.Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, vol 79, p. 832-838, 2010.
2. Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K.S.; Wood, D.F.; Mattoso, L.H.C.; Glenn, G.; Orts, W.J.; Imam, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, vol 81, p. 83-92, 2010.
3. Tomczak, F.; Sydenstricker, T.H.D.; Satyanarayana, K.G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol 38, p. 1710-1721, 2007.
4. Muensri, P.; Kunanopparat, T.; Menut, P.; Siriwanayotin, S. Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 42, p. 173-179, 2011.
5. van Dam, J.E.G.; van den Oever, M.J.A.; Teunissen, W.; Keijsers, E.R.P.; Peralta, A.G.; Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, vol. 19, p. 207-216, 2004.
6. Taj, S.; Munawar M.A.; Khan S. Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites, **Proc. Pakistan Acad. Sci**, vol 44, p. 129-144, 2007.
7. Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação - **FAO** www.fao.org.br, acessado em 29 de julho de 2011.

8. Mark, H.F.; Bikales, N.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2nd Ed. Wiley-Interscience, N.Y., 1990.
9. Bettini, S.H.P.; Bicudo, A.B.L.C.; Augusto, I.S. Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene. **J. Appl. Polym. Sci**, vol. 118, p. 2841-2848, 2010.
10. Bettini, S.H.P.; Antunes, M.C.; Magnabosco, R. Investigation on the effect of a compatibilizer on the fatigue behavior of PP/coir fiber composites. **Polymer Engineering & Science**, vol. 51, p. 2184-2190, 2011.
11. Xanthos, M. **Functional Fillers for Plastics**. 1nd ed. Wiley-Vch, Germany 2005.
12. Solomons, T.W.G. **Organic Chemistry**. 8nd ed. John Wiley & Sons Inc, 2004.
13. KARIAN H. **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded**. 2o ed. CRC Press; 2003.
14. Lopes, P.E. **Influência das características do compatibilizante de polipropileno maleificado nas propriedades mecânicas de polipropileno reforçado com fibras de vidro curtas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2003.
15. Canevarolo, Jr. SV. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2nd ed. Artliber, 2006.

16. Samuels, R.J. **Structured Polymer Properties: Identification, Interpretation and Application of Crystalline Polymer Structure**. John Wiley & Sons Inc, 1974.
17. Rabello, M. **Aditivação de Polímeros**. Artliber, 2000.
18. Crawford, R.J. **Plastics Engineering**, 3rd ed. Butterworth-Heinemann, 1998.
19. Silva, RV. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais** Tese - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.
20. Medeiros, E.S. Uso Tecidos Fibras Vegetais Melhoria Das Propriedades Materiais Plasticos, **Embrapa**, São Carlos (2011).
21. Jústiz-Smith, N.G.; Virgo, G.J.; Buchanan, V.E. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. **Materials Characterization**, vol 59, p.1273-1278, 2008.
22. Wambua, P.; Ivens J.; Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics **Composites Science and Technology**. vol. 63, p.1259-1264, 2003.
23. Ishizaki, M.H.; Visconte, L.Y.; Furtado, C.R.G.; Leite, M.C.A.M.; Leblanc, J.L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 16, p. 182-186, 2006.
24. Wang, W.; Huang, G. Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites. **Materials & Design**. vol 30, p. 2741-2744, 2009.

25. Sperling, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4th ed. Wiley-Interscience, 2005.
26. Chawla, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 2nd ed. N.Y.: Springer-Verlag, 1998.
27. Roesler, J.; Harders, H.; Baeker, M. **Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites** 1st ed. Springer-Verlag, N.Y. 2007.
28. Callister, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5th ed. Editora LCT, 2000.
29. Shackelford, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6th ed. Person Education do Brasil, 2008.
30. Nielsen, L.E. **Mechanical properties of polymers and composites**. M. Dekker, 1974.
31. Jancar, J. *Chapter: Engineered Interphases in Polypropylene Composites - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. 2^o ed. Karian, Harutun, 2003.
32. Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Misra, M. The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**. vol. 38, p. 367-379, 2007.
33. Singh, S.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. vol. 41, p. 304-312, 2010.

34. Monteiro, S.N. Efeito da Incorporação de Fibra de coco no Comportamento Dinâmico-Mecânico de Compósitos com Matriz Poliéster, **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, vol. 6, p. 111-115, 2008.
35. Santos, E.F.; Mauler, R.S.; Nachtigall, S.M.B. Effectiveness of Maleated- and Silanized-PP for Coir Fiber-Filled Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, vol. 28, p. 2119-2129, 2008.
36. Islam, M.N.; Rahman, M.R.; Haque, M.M.; Huque, M.M. Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol. 41, p. 192-198, 2010.
37. Jawaid, M.; Abdul Khalil, H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. vol. 86, p.1-18, 2011.
38. Gwon, J.G.; Lee, S.Y.; Chun, S.J.; Doh, G.H.; Kim, J.H. Physical and mechanical properties of wood-plastic composites hybridized with inorganic fillers. **J. Compos Mater**. vol. 46, p. 301-309, 2012.
39. Osswald, T.A.; Menges, G. **Materials Science of Polymers for Engineers**. 2nd ed. Hanser Gardner Publications, 2003.
40. Staff, P.D.L. **Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers**. 1st ed. William Andrew, 1996.
41. Cruz, M.C.A. **Correlações entre Propriedades Dinâmico-mecânicas e durabilidade sob Fadiga mecânica em Compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

42. Dieter, G. **Metalurgia Mecânica**, 2nd ed. Rio de Janeiro, 1986.
43. Imamura, R. **Análise Comparativa de Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno com Talco e nanoargila**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
44. Viña, J.; Argüelles, A.; Canteli, A.F. Influence of Temperature on the Fatigue Behaviour of Glass Fibre Reinforced Polypropylene. **Strain**, vol. 47, p. 222-226, 2011.
45. Yang, H.; Qiao, P.; Wolcott, M.P. Fatigue characterization and reliability analysis of wood flour filled polypropylene composites. **Polymer Composites**. vol. 31, p. 553-560, 2010.
46. Towo, AN, Ansell, M.P. Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture. **Composites Science and Technology**. vol. 68, p. 915-924, 2008.
47. Towo, A.N.; Ansell, M.P. Fatigue evaluation and dynamic mechanical thermal analysis of sisal fibre-thermosetting resin composites. **Composites Science and Technology**. vol. 68, p. 925-932, 2008.