

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo da influência da composição em materiais compósitos de polipropileno com fibras de vidro por pultrusão termoplástica nas propriedades mecânicas

Amanda Santos de Lima*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr Ernesto Chaves Pereira de Souza

*Bolsista CNPq (DAI nº 159189/2019-5)

São Carlos

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Amanda Santos de Lima, realizada em 18/04/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. José Manoel Marconcini (EMBRAPA)

Prof. Dr. Sérgio Luiz Dulcini (Hycó Tecnologia)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Marcelo de Assis (UCV - Espanha)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“A lei de Murphy não significa que algo ruim acontecerá.

Significa que o que quer que possa acontecer acontecerá.”

- Interestelar

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a um dos grandes amores da minha vida. Dedico esse trabalho ao meu pai, que partiu durante essa dura caminhada em meio de uma pandemia e que não faz ideia da saudade que deixou. O Severino Ramos de Lima, vulgo “meu papi”, me ensinou a nunca desistir, foi sinônimo de força, cuidado, amor e muita alegria por toda a sua vida.

Dono da frase: “Se ainda não deu certo, é porque ainda não é o final. Fica tranquila filha, tudo dá certo no final.”

Enquanto eu existir você permanecerá vivo!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda a força e sabedoria durante esse ciclo, pela oportunidade, por me ajudar a continuar e a encontrar um lindo arco-íris sempre após a tempestade.

A minha mãe, Celia, que sempre me impulsionou e acreditou em mim durante toda a minha caminhada. Por ser um exemplo de força e amor. Eu te amo muito além do que palavras podem expressar.

A minha querida irmã, minha princesa, Maria Eduarda, por sempre permanecer ao meu lado mesmo quando a distância foi grande, por me oferecer colo e sempre ter uma palavra certa. Eu te infinitamente, minha princesa.

Ao meu grande amor, Lael, que encontrei no começo da caminhada pela química e que hoje é a minha família. Obrigada por sempre me fazer acreditar, incentivar e permanecer ao meu lado. Infinito!

Aos meus familiares e amigos, espalhados por tantos lugares no mundo, muito obrigada pelo amor, carinho, incentivo e risadas. Eu amo vocês!

Ao professor Ernesto pela oportunidade de desenvolver esse trabalho me escolhendo para a bolsa, por todo suporte prestado, paciência, sugestões e, principalmente, por ser gentil nos momentos mais difíceis. Muito obrigada.

A Hyco Tecnologia em Compósitos Híbridos e ao Sérgio Dulcini pela parceria durante a realização do trabalho de tese.

Ao DQ-USCar e todos seus funcionários, em especial aos professores e pesquisadores por contribuírem no meu crescimento acadêmico.

Agradeço ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) pelas análises térmicas e microscopia óptica.

Agradeço ao Laboratório de Difração de Raios-X (DF-UFSCar) pelas medidas de Difractometria de Raios-X.

Agradeço ao LCE-UFSCar pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

E por fim, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de Doutorado Acadêmico de Inovação (DAI) vinculada ao processo 159189/2019-5.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALMACO	Associação Latino-Americana de Materiais Compósitos
MA	Anidrido maleico
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>)
C_{DSC}	Cristalinidade calculada através da área da curva do DSC
col.	Colaboradores
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada
FV	Fibras de vidro
i-PP	Polipropileno isotático
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MCs	Materiais compósitos
MO	Matriz com geometria de ondas
MP	Matriz com geometria de pinos
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
N₂	Atmosfera inerte de N ₂
PP	Polipropileno
PP-g-MA	PP enxertado com anidrido maleico
PMs	Propriedades mecânicas
R²	Coefficiente de determinação
SEBS-g-MA	Estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com anidrido maleico
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de transição vítrea

T_m	Temperatura de fusão
T_{endset}	Temperatura inicial do evento térmico
T_{onset}	Temperatura final do evento térmico
$\%C$	Cristalinidade em termos de porcentagem
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_f^0	Entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino
Δm	Varição de massa
ϕ	Fração de fibras

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Materiais poliméricos e suas aplicações.....	8
TABELA 1.2 - Principais características de diferentes tipos de FV.	12
TABELA 2.1 - Características do PP utilizado como matriz polimérica dos materiais compósitos.....	19
TABELA 2.2 - Variáveis de processamento dos materiais compósitos por meio da pultrusão.....	20
TABELA 2.3 - Variáveis e níveis experimentais aplicados no planejamento dos materiais compósitos com variação de aditivo e fibra.....	27
TABELA 2.4 – Planejamento multinível para os materiais compósitos com variação de aditivo e fibra.....	28
TABELA 3.1 - Resultados obtidos da análise de TG da matriz de PP.....	31
TABELA 3.2 – Resultados obtidos das análises de DSC da matriz de PP.	32
TABELA 3.3 - Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.	36
TABELA 3.4 - Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.	37
TABELA 3.5 - Resultados obtidos das análises de TG das amostras com conformador em diferentes posições	42
TABELA 3.6 - Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com conformador em diferentes posições.	43
TABELA 3.7 - Razão da porção cristalina ($\Delta H_f / \Delta H_{fPP}$) e da massa de polipropileno ($\Delta m / \Delta m_{PP}$).....	44
TABELA 3.8 - Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação de velocidade de pultrusão.....	47
TABELA 3.9 - Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação de velocidade de pultrusão.	48

TABELA 3.10 - Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação de aditivo e fibra.	55
TABELA 3.11 - Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação de aditivo e fibra.....	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação gráfica da explicação de um material compósito.	5
FIGURA 1.2 - Boeing 787 e principais materiais presentes na estrutura.....	7
FIGURA 1.3 - Representação esquemática da diferença entre um (a) termofixo e (b) termoplástico.	8
FIGURA 1.4 - Reação de polimerização para a obtenção do PP.	10
FIGURA 1.5 – Mecanismo da reação para a enxertia do MA ao PP.	14
FIGURA 1.6 - Representação esquemática simplificada do processo de pultrusão.	15
FIGURA 2.1 - Fluxograma das amostras utilizadas no estudo agrupadas conforme as variáveis de processo.	22
FIGURA 2.2 - (a) Amostras na forma de pellet; (b) prensa térmica utilizada no preparo dos filmes e (c) amostra de PP na forma de filme.....	22
FIGURA 2.3 - Representação esquemática dos ensaios de: (a) tração uniaxial e (b) flexão em três pontos.....	23
FIGURA 2.4 - Pellets: (a) unidos pela fita adesiva, (b) no cilindro preenchidas com uma mistura de resina epóxi e endurecedor e (c) após o polimento com a superfície linear para visualização das fibras.	25
FIGURA 3.1 - Difratoograma do polipropileno utilizado como matriz polimérica dos materiais compósitos.	30
FIGURA 3.2 - Conformação helicoidal encontrada no i-PP.	30
FIGURA 3.3 - Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC do PP utilizado como matriz polimérica dos MCs.	31
FIGURA 3.4 - Representação da visão interior transversal das geometrias matriz de pinos, MP, e matriz de ondas, MO.....	33
FIGURA 3.5 - Propriedades de tração e flexão dos MCs das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.	34

FIGURA 3.6 - Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.....	34
FIGURA 3.7 - Imagens mosaico obtidas através de microscopia óptica (ampliação 4x) dos pellets produzidos por: (a) MP e (b) MO. a barra de escala presente nas imagens refere-se a 500 μm	38
FIGURA 3.8 - Representação esquemática das posições do conformador no processo de pultrusão termoplástica.	40
FIGURA 3.9 - Propriedades de tração e flexão dos MCs no estudo do conformador em diferentes posições.	40
FIGURA 3.10 - Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com conformador em diferentes posições.	41
FIGURA 3.11 - Imagens mosaico obtidas através de microscopia óptica (ampliação 4x) dos pellets produzidos com conformador em diferentes posições: (a) CM, (b) AM e (c) AI. a barra de escala presente nas imagens refere-se a 500 μm	45
FIGURA 3.12 - Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação de velocidade de pultrusão.....	47
FIGURA 3.13 - Propriedades de tração e flexão das amostras do estudo de variação de velocidade de pultrusão.	49
FIGURA 3.14 - Difractogramas das FVs utilizadas nos MCs do item 3.6.	50
FIGURA 3.15 - Micrografias das FVs em três ampliações utilizadas nos MCs do item 3.6. Legenda: A, B e C são 500, 10 000 e 20 000 x de ampliação, respectivamente.....	51
FIGURA 3.16 - Propriedades de tração e flexão das amostras do estudo de variação de aditivo e fibras: (a) A1 e (b) A3.	53
FIGURA 3.17 - Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação de aditivo e fibra.	54
FIGURA 3.18 - Ângulo de contato e tensão superficial das amostras com variação de aditivo e fibra.	57

FIGURA 3.19 - Gráfico de Tukey para (a) tração e (b) flexão das amostras com variação de aditivo e fibra.....	59
FIGURA 3.20 - Gráfico de efeitos para (a) tração e (b) flexão das amostras com variação de aditivo e fibra.....	60
FIGURA A.1 - Imagem mosaico ampliada do pellet produzido pela matriz MP (C2.P122).....	73
FIGURA A.2 - Imagem mosaico ampliada do pellet produzido pela matriz MO (C2.O122).	74
FIGURA A.3 - Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com conformador colado na matriz (C2.O122-CM).....	75
FIGURA A.4 - Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com a parte inferior do conformador afastado da matriz a uma distância "d" (C2.O122-AI).....	76
FIGURA A.5 - Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com o conformador afastado da matriz a uma distância "d" (C2.O122-AM).....	77
FIGURA B.1 - Gráfico de Tukey para a perda de massa do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	78
FIGURA B.2 - Gráfico de Tukey para a entalpia de fusão do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	79
FIGURA B.3 - Gráfico de Tukey para a cristalinidade do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	79
FIGURA B.4 - Gráfico de Tukey para a tensão superficial do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	80
FIGURA B.5 - Gráfico de pareto para a perda de massa do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	80
FIGURA B.6 - Gráfico de pareto para a entalpia de fusão do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	81
FIGURA B.7 - Gráfico de pareto para a cristalinidade do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.....	81

- FIGURA B.8 - Gráfico de pareto para a tensão superficial do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra..... 82
- FIGURA B.9 - Gráfico de Tukey para o ângulo de contato do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra..... 82
- FIGURA B.10 - Gráfico de pareto para o ângulo de contato do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra..... 83

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRAS DE VIDRO POR PULTRUSÃO TERMOPLÁSTICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS. Este trabalho teve como objetivo avaliar materiais compósitos termoplásticos de polipropileno reforçado com fibras de vidro (FV) quanto as suas propriedades mecânicas (PMs) de tração e flexão com variações de: geometria da matriz de aquecimento (matriz de pinos, MP, e matriz de ondas, MO), uso e posição do conformador ($d = 0$ da matriz, parte superior do conformador a $d = 0$ e a parte inferior a uma distância “d” e totalmente afastado a uma distância “d”), velocidade de pultrusão (7 e 15 m/min), fibras com diferenças superficiais e concentrações diferentes de anidrido maleico (MA) produzidos por uma empresa localizada em São Carlos. Foi observado que a cristalinidade dos materiais foi influenciada pela geometria da matriz (MP ~ 28% e MO = 39%). A posição do conformador mostrou influenciar nas PMs e na cristalinidade, sendo que o material C2.O1122-CM, na posição $d = 0$, teve os menores valores de tração (73 MPa) e flexão (67 MPa) e o maior valor de cristalinidade (~ 35%) dentro do conjunto de amostras com conformador. Através da microscopia óptica foi observado que o conformador não exerceu a função de proporcionar um pellet cilíndrico e uniforme. O estudo da velocidade de pultrusão mostrou que o seu aumento influencia na cristalinidade (C2.O115 ~ 34% e C2.O215 ~ 30%) porém não há diferença nas PMs. Através de uma análise multivariada do conjunto de amostras com variação de FV e MA foi possível observar a influência de cada variável nas PMs e constatar que a melhor condição foi atingida com a FV de textura intermediária e a menor concentração de MA, com a amostra C2.O212 (tração ~ 91 MPa e flexão = 163 MPa).

Palavras-chave: Polipropileno, Fibra de vidro, Anidrido maleico, Geometria da matriz, Conformador, Velocidade de pultrusão.

ABSTRACT

study of the influence of composition in composite materials of polypropylene with glass fibers by thermoplastic pultrusion on mechanical properties. The objective of this work is to evaluate manufacture variations over thermoplastic composite materials of polypropylene reinforced with glass fibers (FV) regarding their tensile and flexural mechanical properties (PMs). The samples are produced by a partner company located in São Carlos - SP, Brazil, and manufacture variation are as described: geometry of the heated die (pin, MP, and waves, MO), the use and the position of the conformer ($d = 0$ of the heated die, upper part of the conformer at $d = 0$ and the lower part at a distance “d” and completely away at a distance “d”), pulling speed (7 and 15 m/min), fibers with different surfaces and different concentrations of maleic anhydride (MA). The results show that the crystallinity of the materials was influenced by geometry of the heated die (MP ~ 28% and MO = 39%). The position of the conformer was shown to influence the PMs and the crystallinity, which the material C2.O1122-CM, at position $d = 0$, had the lowest tensile (73 MPa) and flexural (67 MPa) values and the highest crystallinity value (~35%) within the sample of the group with conformer. Through the optical microscopy it shows that the conformer did not perform well on providing a cylindrical and uniform pellet. The variations of pulling speed showed that it influences crystallinity (C2.O115 ~ 34% and C2.O215 ~ 30%) but there is no difference in PMs. Through a multivariate analysis of the group of the samples with variation of FV and MA, it was possible to observe the influence of each variable on the PMs and verify that the best condition was achieved with an intermediate FV texture and lower concentration of MA with the sample C2.O212 (tensile ~ 91 MPa and flexural = 163 MPa).

Keywords: Polypropylene, Glass fiber, Maleic anhydride, Geometry of the heated die, Conformer, Pulling speed.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 Perspectivas gerais.....	4
1.2 Materiais compósitos.....	5
1.3 Matriz polimérica	7
1.4 Fase de reforço.....	11
1.5 Agente de acoplamento	13
1.6 Propriedade mecânica e processamento	14
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1 Amostras	19
2.1.1 Polipropileno	19
2.1.2 Materiais compósitos.....	20
2.2 Caracterização das amostras.....	22
2.2.1 Preparo da amostra	22
2.2.2 Ensaio mecânicos de resistência à tração e flexão	23
2.2.3 Análises térmicas.....	23
2.2.4 Microscopia óptica	25
2.2.5 Difractometria de raios X.....	26
2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	26
2.2.7 Ângulo de contato	26
2.3 Análise das variáveis	27
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29

3.1	Polipropileno.....	29
3.2	Geometria da matriz	32
3.3	Conformador.....	39
3.4	Velocidade de pultrusão	46
3.5	Fibra de vidro.....	49
3.6	Fibras e aditivos.....	52
	CONCLUSÕES	63
	PERSPECTIVAS FUTURAS	64
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
	APÊNDICE.....	73
	ANEXO.....	78

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas resultou em diversos avanços tecnológicos, principalmente com o desenvolvimento de novos materiais. O ferro e suas ligas, que eram usados em muitas aplicações estão sendo, gradativamente, substituídos por novos materiais que buscam desempenhar as mesmas funções, porém com uma razão custo/benefício menor. Foi nesse cenário que os materiais compósitos (MCs) surgiram e foram ganhando o mercado, principalmente devido às suas propriedades mecânicas (PMs) e versatilidade, uma vez que são a combinação de materiais já existentes com o objetivo de atingir propriedades específicas de aplicação.

O campo de aplicação desses materiais é vasto, sendo que a aviação é considerada a pioneira no desenvolvimento desses materiais para a utilização em mísseis, satélites, foguetes e projetos de aeronaves (ARICI et al., 2005; NOHARA et al., 2007). Especificamente nessa área o grande interesse é devido a necessidade de componentes de baixa densidade e que atendam aos severos requisitos de resistência mecânica.

Os compósitos de matriz polimérica termofixas, amplamente utilizados na fabricação de inúmeros produtos em vários segmentos de mercado, apresentam algumas limitações em suas propriedades e, conseqüentemente, nas suas aplicações, como por exemplo se decompor em altas temperaturas, e as matrizes de materiais termoplásticos vêm se mostrando excelentes substitutos. Esses materiais apresentam uma maior faixa de temperatura de aplicação e uma maior resistência ao impacto.

Para a fabricação desses materiais existem algumas variáveis de processo e cada uma delas podem exercer influência na resposta mecânica do material e, conseqüentemente, ditar a sua aplicação. Sendo assim, um estudo sobre

as influências das modificações durante o processamento desses materiais se faz necessário e é nesse sentido que o presente trabalho buscou avançar, estudando materiais fabricados por uma empresa parceira com algumas variáveis a fim de observar as suas influências nas PMs dos MCs.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Esse trabalho teve como objetivo central investigar a influência da composição e de variações durante a pultrusão termoplástica de materiais compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro nas propriedades mecânicas.

Objetivos específicos

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Realizar estudo comparativo entre os materiais compósitos;
- Estudar as modificações do processamento nas propriedades microestruturais;
- Correlacionar as respostas térmicas com as propriedades mecânicas;
- Estudar a influência das fibras de vidro e dos aditivos nas propriedades mecânicas através de um planejamento multinível.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Perspectivas gerais

Os materiais metálicos possuem alta densidade e resistência mecânica, porém são difíceis de processar; os materiais não metálicos inorgânicos são resistentes à corrosão e a altas temperaturas, porém são fracos ao estresse por tração e a capacidade de flexão e, portanto, propensos a fraturas. Já os materiais poliméricos possuem alta tenacidade e boa resistência à fadiga, porém envelhecem rápido. Assim, a combinação das propriedades de diferentes materiais, com o intuito de obter um terceiro, tornou-se a direção para o desenvolvimento de novos materiais (HAHLADAKIS et al., 2018; YANG; PARK; PARK, 2019^a). Foi a partir dos anos 90 que os MCs ganharam importância por apresentarem custos competitivos e propriedades otimizadas pela combinação de componentes com propriedades diferentes (FAZELI; FLOREZ; SIMÃO, 2019). Essa união confere novas propriedades ao material compósito como: tenacidade, ductilidade e peso leve (LI; ZHANG, 2016; SONG et al., 2011; WANG et al., 2016).

O setor brasileiro de MCs no ano de 2019 teve um faturamento de R\$ 2,8 bilhões; o que em volume equivale a 218 mil toneladas de materiais produzidos. Segundo essa pesquisa contratada pela Associação Latino-Americana de Materiais Compósitos (ALMACO), os setores de transporte e elétrico foram os que mais cresceram, com destaque para o aumento da demanda no mercado náutico (BERNARDINO, 2020). Já em 2021 o consumo de compósitos no Brasil aumentou 17,8%, o equivalente a 245 mil toneladas e um faturamento de pouco menos de R\$ 4 bilhões (BERNARDINO, 2022). Esses dados mostram o quanto o mercado de MCs está aquecido e só reforçam a importância de estudos nessa área.

1.2 Materiais compósitos

Segundo a norma ASTM D3878 um MC é constituído por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um novo material de engenharia útil e apresenta algumas propriedades diferentes dos seus constituintes puros. Esses materiais apresentam duas fases: contínua e reforço. A fase contínua pode ser formada por um material cerâmico, metálico ou polimérico; enquanto a fase reforço é constituída por elementos que ficam dispersos na fase contínua, na forma de laminado, fibras ou partículas, e promovem maior resistência aos materiais (Figura 1.1) (POLETTTO, 2017).

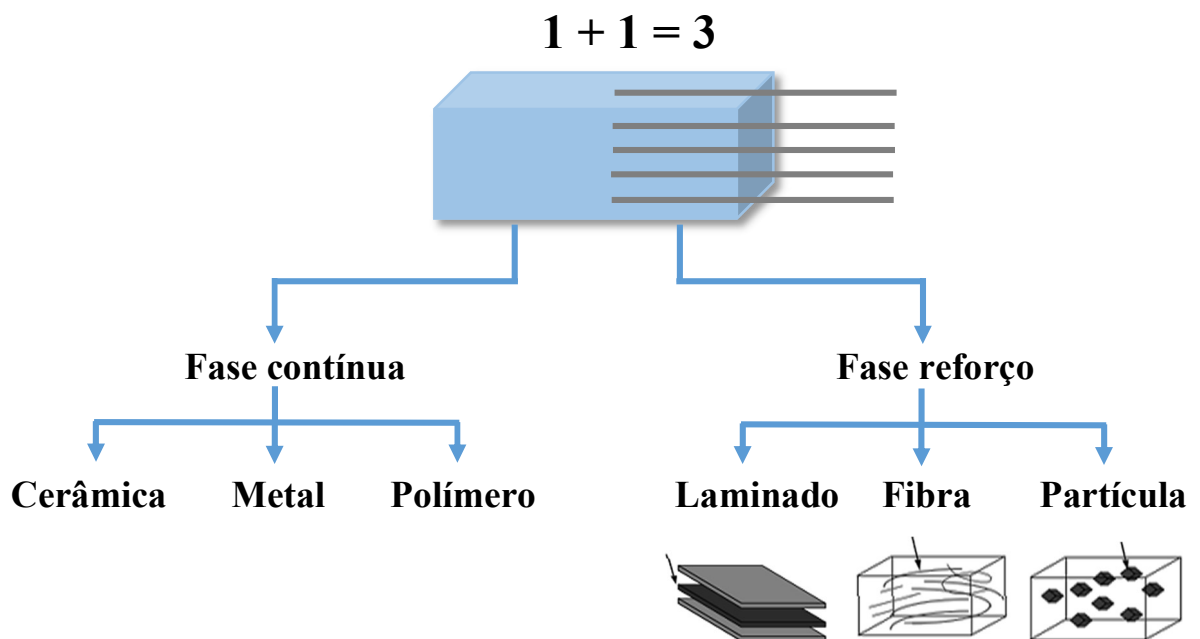


FIGURA 1.1 – Representação gráfica da explicação de um material compósito.

As propriedades desses materiais dependem, justamente, da natureza dos materiais utilizados e do grau de ligação entre eles através da interface ente as fases (DOMINGOS, 2017).

Esses materiais são de grande interesse industrial e utilizados para diversas aplicações em diferentes áreas como: automobilística (AGARWAL et al., 2020; AL-QURESHI, 2001; HU et al., 2019), aviação (BLANCO et al., 2021;

MANGALGIRI, 1999), militar (LIANG; CHEN; SOUTIS, 2022; SETLAK; KOWALIK; LUSIAK, 2021), naval (SARAVANAN; KUMAR, 2021) e agronegócio (UKOLOV et al., 2020).

O aparecimento de novos materiais visa oferecer um excelente desempenho mecânico através das tecnologias atuais, da inovação de processo e reduzir os custos de produção; além de apresentar uma série de vantagens como resistência mecânica, resistência à corrosão, peso e isolamento térmico e acústico (DIETZ, 1972; FELIPE, 2012; RODA, 2013). A evolução dos compósitos poliméricos, por exemplo, possibilitou a fabricação de peças e estruturas que antes era restrita aos metais e aço (NETO; PARDINI, 2016). Os MCs surgiram e ocuparam a categoria de novos materiais para a substituição de muitos materiais comumente usados.

A possibilidade de redução na massa dos componentes finais fabricados com MCs, em comparação com materiais tradicionais, sem o comprometimento do comportamento mecânico, é um dos fatores de grande potencial desses materiais. Dissertando sobre o setor aeroespacial, por exemplo, com a substituição do alumínio por MCs poliméricos é possível ter uma redução de 20 a 30% no peso e uma redução no custo final da ordem de até 25% (COSTA et al., 2005; REZENDE; BOTELHO, 2000; TARPANI et al., 2009). Um grande exemplo disso são o Boeing 787 (Figura 1.2) e Airbus A-350, que mostram o potencial dos compósitos e a capacidade de reduzirem componentes e massa sem comprometimento mecânico (MARINUCCI, 2011).

Pensando em compósitos de matriz polimérica, os estudos têm se concentrado em entender as propriedades dos polímeros e utilizá-las para melhorar a interação com a fase de reforço.

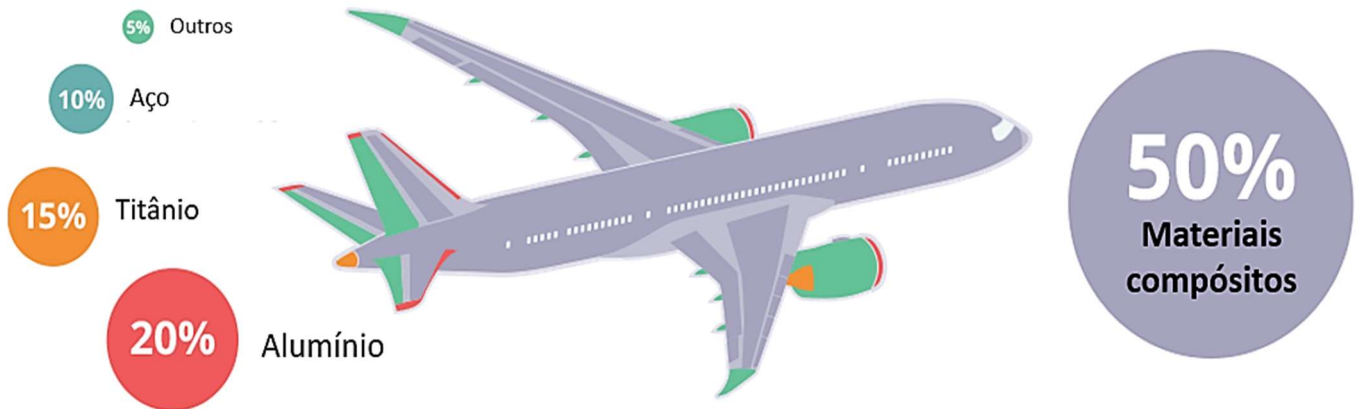


FIGURA 1.2 – Boeing 787 e principais materiais presentes na estrutura. Fonte: (AFPM COMMUNICATIONS, 2019)adaptado.

1.3 Matriz polimérica

A palavra “polímero” vem do grego, pollá (muitos) e 7ermo (parte). Os polímeros são constituídos pela união de pequenas moléculas chamadas de monômeros, formando as macromoléculas. Sua utilização na fase contínua dos MCs tem ganhado o mercado devido ao baixo custo e peso, manufatura simples, alta resistência mecânica, não condutores e ainda existe a possível eliminar os pontos de solda e rebites (MARINUCCI, 2011).

A matriz polimérica tem a importante função de proteger o reforço e transferir/distribuir as tensões imposta ao material. Ela pode ser formada por um polímero termofixo ou termoplástico (Figura 1.4), onde a diferença entre eles é a presença de ligações cruzadas entre as cadeias nos termofixos. Esses materiais apresentam uma estrutura interna mais compacta devido ao maior número de ligações, o que os deixam mais rígidos, enquanto os termoplásticos, por possuírem somente interações intermoleculares, apresentam uma maior mobilidade e, portanto, são mais flexíveis (BILLMEYER, 1984; MARINUCCI, 2011).

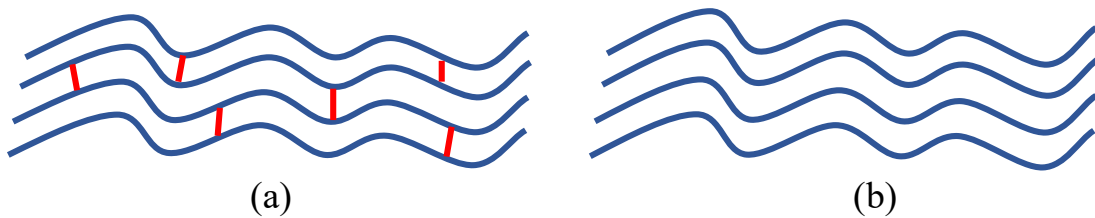


FIGURA 1.3 – Representação esquemática da diferença entre um (a) termofixo e (b) termoplástico.

As diferenças estruturais entre esses dois tipos de polímeros podem conferir diferentes aplicações de acordo com as necessidades e na Tabela 1.1 são apresentados alguns materiais e suas aplicações.

TABELA 1.1 – Materiais poliméricos e suas aplicações.

Polímero	Aplicação
<i>Termoplásticos</i>	
Polipropileno (PP)	Peças industriais, componentes elétricos e eletrônicos, indústria automobilística
Poliestireno (©)	Embalagens de alimentos, carcaças de eletrodomésticos, isolante acústico e térmico
Policloreto de vinila (PVC)	Tubos, recobrimento de cabos, filmes de revestimento
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Indústria elétrica e eletrônica (revestimento de cabos)
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Substituto do vidro em artigos doméstico, decoração e faróis
Polietileno tereftalato (PET)	Embalagens de alimentos, fibras têxteis e garrafas
Policarbonato (PC)	Indústria aeronáutica, vidros blindados e faróis de automóveis

Continuação Tabela 1.1

Estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS)	Indústria automobilística e eletrodomésticos
Poliamidas (PA)	Recobrimentos e rolamentos
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	Indústria aeroespacial e biomaterial na área ortopédica
Polieterimida (PEI)	Componente de transmissão e ignição automobilístico
<i>Termofixos</i>	
Poliuretanos	Espuma isolante, revestimentos anticorrosivos
Resinas Fenólicas	Indústria elétrica e eletrônica, resinas para fundição e adesivos para abrasivos
Resinas epóxi	Cápsulas de componentes eletrônicos, adesivos, pinturas e vernizes
<i>Melamina</i>	Laminados e recobrimento de móveis, tintas de alta resistência e adesivos

Dentro das possibilidades poliméricas, os termoplásticos apresentam uma série de vantagens quando comparados com os termorrígidos, principalmente no que diz respeito a aplicações a altas temperaturas e ganham ainda mais atenção por poderem ser reciclados pela técnica de reciclagem mecânica (GUO et al., 2020; POLETTO, 2017). Ainda sobre os termoplásticos, existem algumas vantagens durante a produção, das quais podemos citar o menor tempo de processamento por não precisar de tempo para cura do polímero, não tem liberação de gases após o processamento e a possibilidade de reparar o material,

caso necessário, somente aquecendo e repetindo a etapa do processamento (MUZZY; KAYS, 1984; NETO; PARDINI, 2016; PUNYAMURTHY et al., 2017). Diante dessas vantagens, o mercado já vem passando por um processo de transição dos termofixos para os termoplásticos.

Dentro da classe de termoplásticos podemos citar o polipropileno (PP), $(C_3H_6)_n$, onde cada átomo de carbono é ligado a um grupo metila, e é obtido pela polimerização de adição do gás propeno (Figura 1.4). Desde a sua descoberta, em 1954, ganhou forte popularidade e é um dos polímeros mais utilizados no mundo desde meados do século XX, possuindo uma demanda de mais de um quarto de polímeros no mundo (GHAFFARI et al., 2021). O PP é um polímero inodoro, atóxico, branco, opaco e comercialmente é encontrado com diferentes cristalinidades (DAMIN; DA SILVA; MENDES, 2016). Por se tratar de um polímero semicristalino apresenta tanto a fase amorfa, quanto a cristalina, e a porcentagem de cada uma das fases dependerá do arranjo estrutural das cadeias e das condições de processamento aplicadas (SIMANKE et al., 2016).

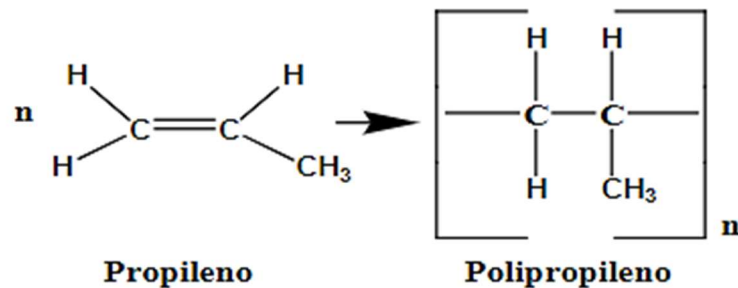


FIGURA 1.4 – Reação de polimerização para a obtenção do PP. Fonte: (DA SILVA et al., 2019).

O PP apresenta algumas vantagens frente a outros termoplásticos. A primeira delas é o baixo custo, o polipropileno, assim como o polietileno, poliestireno e o PVC apresentam valores de \$ 2,00-4,00/kg de material. Outras vantagens desse polímero é a resistência a muitos solventes e produtos químicos, apresenta uma boa resistência mecânica (ao impacto, à ruptura por flexão e

rigidez), baixa densidade ($0,9 \text{ g/cm}^3$), baixa absorção de umidade por ser um material com propriedades hidrofóbicas, fácil moldagem; sendo o polímero mais utilizado em MCs na última década (AFFANDI et al., 2018; PLASKIT, [s.d.]; RAGUNATHAN et al., 2017; ZDIRI et al., 2018).

Em aplicações onde o PP precisa de uma maior resistência, a inserção de fibras ou partículas é uma excelente alternativa. Sendo que, o presente trabalho tem o foco de estudar MCs de matriz polimérica reforçados por fibras de vidro.

1.4 Fase de reforço

Com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dos MCs, a inserção de um material de reforço aumentará a tensão máxima que o compósito irá suportar. Dentre os tipos de materiais de reforço, as fibras são os mais utilizados por reduzirem a deformação do polímero e receber todo o estresse recebido e distribuído pela matriz. Quando alguma fibra é quebrada, devido a uma sobrecarga, a carga é redistribuída para as fibras que permaneceram intactas, evitando que o material se quebre. Elas apresentam características marcantes como uma baixa densidade específica e alta resistência, que podem melhorar a resistência à tração e a rigidez do compósito; garantindo que os materiais que as tenham em sua composição atendam às necessidades de estruturas com cargas pesadas (YANG; PARK; PARK, 2019b).

Existem diversas fibras, sintéticas e naturais, que podem ser empregadas, sendo que as mais utilizadas na indústria de MC são: aramida, carbono e vidro. Essa última é a mais barata ($\sim \$ 1/\text{kg}$), enquanto as outras ficam em torno de $\$20$ a $\$165/\text{kg}$ de fibra (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). A escolha da fibra leva em conta o custo desses materiais, o desempenho pretendido e a técnica de fabricação empregada (NETO; PARDINI, 2016).

O vidro na forma líquida é a base para a fabricação das fibras e é comumente utilizado na fase de reforço, uma vez que pode ser fabricado de forma

econômica, resistente e, quando em uma matriz polimérica, produz um compósito com resistência específica bastante elevada; além de ser um material inerte quimicamente. Atualmente as fibras de vidro (FV) são o material de reforço mais utilizado pelo mercado devido a sua boa relação custo/benefício.

Existem alguns tipos de FV disponíveis hoje no mercado, que geralmente são distinguidas pelos conteúdos de óxido de metal alcalino (Tabela 1.2).

TABELA 1.2 – Principais características de diferentes tipos de FV. Fonte: (YANG; PARK; PARK, 2019b).

Tipo	Característica
Vidro-A	Vidro alcalino-cal com nenhum ou pouco óxido de boro, usado para preparar feltro de fibra de vidro e lã de vidro
Vidro-C	Vidro alcalino-cal com alto teor de óxido de boro, usado para isolamento e fibras de vidro
Vidro-D	Vidro borossilicato, apresenta baixa constante dielétrica
Vidro-E	Boro silicato de alumínio e cálcio, é a fibra de vidro mais amplamente utilizada, tem um bom isolamento elétrico e propriedades mecânicas
Vidro-R	Vidro de silicato de alumínio sem MgO e CaO com altos requisitos mecânicos como reforço
Vidro-S	Vidro de silicato de alumínio sem CaO, mas com alto teor de MgO, com alta resistência à tração

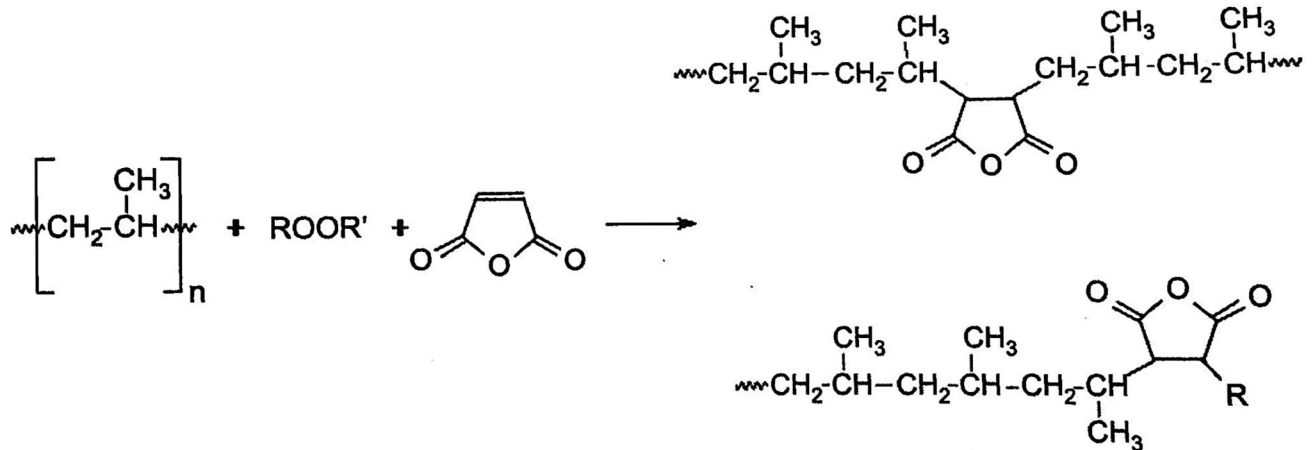
Dentre as FV, a Vidro-E é a mais utilizada e pode ser encontrada na forma de mantas, placas e fios (TINÔ; DE AQUINO, 2016). Algumas das propriedades apresentadas pelos MCs confeccionados com FV estão diretamente

relacionadas com as fibras, com a sua concentração no material, que ajuda na transferência de tensão, a orientação e distribuição, uma vez que o MC pode ser solicitado em qualquer direção, e tamanho dessas fibras. Existe ainda um outro fator crucial para otimizar as propriedades dos MCs quando inserimos fibras que está relacionado com a interface entre os dois materiais. Quando a união entre as duas fases (matriz-fibra) não é efetiva, o material se torna frágil, suscetível a falhas e até ruptura, por conta de uma distribuição não uniforme de tensões. O PP, por ser um polímero apolar, tem uma fraca adesão nessa interface, porém essa desvantagem pode ser contornada aumentando a rugosidade na superfície da fibra, por aumentar a superfície de contato, ou utilizando um aditivo (MADDAH, 2016).

1.5 Agente de acoplamento

A utilização dos aditivos corresponde à evolução e ao desenvolvimento das indústrias poliméricas, devido a busca em adequar os polímeros já existentes no mercado. A diferença de polaridade entre as fases pode ser resolvida com adição de um elemento que promova a interação entre as fases, como é o caso do agente de acoplamento. Ele é um dos aditivos existentes no mercado e tem a função de promover maior interação entre a matriz e a fibra, melhorando a adesão na interface (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

O anidrido maleico (MA) é um dos agentes de acoplagem mais utilizados em escala industrial devido à boa processabilidade e combinação de baixo custo (LU; CHUNG, 1999). A modificação é feita por meio de reação radicalar, alterando a polaridade da cadeia polimérica, permitindo a interação com as cargas polares, tais como a FV (Figura 1.5) (RABELLO; DE PAOLI, 2013).



ROOR' – Peróxido utilizado para iniciar a reação.

FIGURA 1.5 – Mecanismo da reação para a enxertia do MA ao PP. Fonte: (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

A adição de aditivos na etapa de processamento pode influenciar algumas propriedades dos MCs, como a estabilidade térmica, cristalinidade, resistência à tração e à flexão (ALSEWAILEM; BINKHDER, 2014; CHUN; HUSSEINSYAH; AZIZI, 2013; CHUN; YENG; HUSSEINSYAH, 2018; LEDUC et al., 2008).

1.6 Propriedade mecânica e processamento

O processamento de MCs pode ser realizado por algumas técnicas e esse trabalho irá abordar o processo de pultrusão termoplástica. Nesse processo as fibras de reforço (também conhecidas como rovings) são puxadas, passam por uma etapa de impregnação de resina, chegam à matriz de pultrusão e, por fim, são cortados no comprimento desejado (Figura 1.6). A pultrusão é um processo econômico e eficiente, o qual torna o processo atraente (MINCHENKOV et al., 2021).

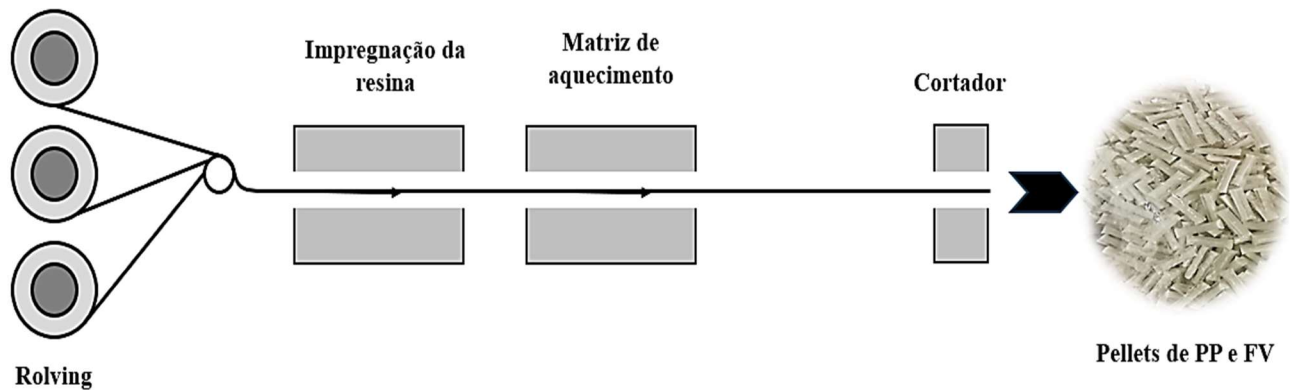


FIGURA 1.6 – Representação esquemática simplificada do processo de pultrusão.

As propriedades mecânicas dos MCs são altamente influenciadas pelos parâmetros adotados durante a etapa de processamento, o conhecimento das relações entre a morfologia e as respostas mecânicas desses materiais permitem a produção de materiais direcionados para aplicações específicas (PHAN; DENICOLA; SCHADLER, 1998). Nesse trabalho serão abordadas as variáveis de geometria da matriz, posicionamento do conformador, velocidade de pultrusão e diferentes fibras e aditivos.

A matriz de aquecimento é o principal componente da máquina de pultrusão e tem como função fundir o polímero, conferir forma ao compósito e impregnar as fibras. Estudos mostraram que o aumento da temperatura e a utilização de diferentes geometrias na matriz podem ajudar na impregnação das fibras (MICHAELI; JÜRSS, 1996; WIEDMER; MANOLESOS, 2006).

A velocidade de pultrusão é um parâmetro importante para a indústria, uma vez que, ela determina o tempo que o reforço e o polímero permanecem dentro da matriz e a eficiência de produção. Além disso, o valor de velocidade deve ser controlado, já que ela pode influenciar em parâmetros de qualidade do pellet ligados ao desempenho mecânico, como a impregnação das fibras e pressão na matriz de aquecimento (MINCHENKOV et al., 2021; WIEDMER; MANOLESOS, 2006).

Tipboonsri e col. estudaram um MC composto por fibras de juta e vidro reforçando uma matriz de PP fabricado pelo processo de pultrusão termoplástica. Os autores avaliaram velocidades que variavam entre 40 a 140 mm/min e observaram que à medida que a velocidade aumentou, as propriedades de tração e flexão diminuíram, o conteúdo de vazios e a impregnação das fibras diminuiu devido a diminuição do tempo na matriz de aquecimento (TIPBOONSRI et al., 2023). Tipboonsri e Memon estudaram alguns parâmetros da pultrusão termoplástica para pellets de PP reforçado com FV, dentre os quais a velocidade foi avaliada em cinco níveis (10, 20, 30, 40 e 50 cm/min) e observaram que a resina não foi capaz de impregnar as FVs de forma tão eficaz em velocidades mais altas devido ao tempo insuficiente para a impregnação (TIPBOONSRI; MEMON, 2023). Minchenkov e col. investigaram a influência da velocidade em laminados termoplásticos pultrudados de PP e FV (0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 m/min). As análises mostraram que somente na velocidade 0,2 m/min as fitas foram consolidadas, nas demais velocidades já ocorreu a não consolidação e foi atribuído as altas velocidades e ao aquecimento ineficiente. Como resposta, os testes mecânicos mostraram que o aumento da velocidade resultou em uma redução nas propriedades tração e flexão (MINCHENKOV et al., 2023).

O trabalho publicado por Xian e col. estudou parâmetros que afetam a impregnação das fibras em um compósito de PP-FV, dentre eles a velocidade (3, 5 e 7 m/min). Foi reportado que a velocidade é um dos parâmetros que mais afeta a impregnação das fibras, onde a menor velocidade leva a um maior grau de impregnação devido ao tempo que material fica na etapa de impregnação (XIAN et al., 2006). Na literatura ainda é possível encontrar outros estudos que abordem a influência da velocidade na impregnação das fibras (ALSINANI; LABERGE LEBEL, 2023; BUDIYANTORO; ROCHARDJO; NUGROHO, 2020^a; FATAHILLAH; BUDIYANTORO; NUGROHO, 2023; VEDERNIKOV et al., 2021, 2022).

Abordando a eficácia do reforço, a alta resistência mecânica dos MCs dependem da adesão na interface entre a matriz e a fibra, uma vez que, nessa região ocorre a distribuição de tensão. Para tal, a fibra pode passar por um tratamento superficial para aumentar a rugosidade e utilizar um agente de acoplamento para aumentar o número de grupos reativos (BUDIYANTORO; ROCHARDJO; NUGROHO, 2021).

Wang e col. estudaram MCs de PP e FV com a adição de diferentes concentrações de MA (5, 10 e 15%). Os autores observaram que a resistência à tração e ao impacto aumentaram com a adição de 5% de anidrido, porém a adição de 10% e 15% na concentração do agente de acoplamento as PMs diminuíram linearmente; mostrando que, em quantidade apropriada de anidrido pode auxiliar na adesão da interface entre FV e PP (WANG et al., 2019). Lin e col. estudaram dois agentes de acoplamento, um PP enxertado com MA (PP-g-MA) e um copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com MA (SEBS-g-MA), e seus efeitos em compósitos de PP/FV. Os autores estudaram diferentes concentrações dos agentes de acoplamento (2, 4, 6 e 8%) e observaram que a resistência à tração é proporcional à quantidade de PP-g-MA e inversamente proporcional à quantidade de SEBS-g-MA (LIN et al., 2015). Nayak e col. estudaram a influência do anidrido em compósitos PP-fibra de sisal PP-FV-fibra de sisal e constataram que a adição de 2% de PP enxertado com MA aumentou a propriedade de tração em ~18% no PP-fibra de sisal e ~21% no PP-FV-fibra de sisal. Porém, foi relatado que o aumento da concentração do anidrido para 3% diminuiu as propriedades mecânicas, devido ao excesso de aditivo ao redor de superfície da fibra (NAYAK; MOHANTY, 2010). Já Han e col. investigaram o tratamento a plasma em fibras de carbono e observaram que a rugosidade superficial aumentou com o tempo de tratamento, porém a resistência à tração diminuiu com o tempo de tratamento devido o dano superficial da fibra de carbono (HAN; OH; KIM, 2014). A literatura ainda apresenta diversos trabalhos que apresentam a influência do MA e da modificação da superfície das fibras em MCs

(BUDIYANTORO; ROCHARDJO; NUGROHO, 2020b; SAMAL; MOHANTY; NAYAK, 2009; TSELIOS et al., 1999; XIANG FU; BOBING HE; XIAN CHEN, 2010; ZHU et al., 2014^a).

Nos projetos de engenharia é fundamental a segurança do projeto em que o material vai ser empregado, entender as suas propriedades e as influências das variáveis são muito importantes para contornar possíveis problemas. Sendo assim, esse trabalho visa avançar no entendimento de MCs produzidos com PP e FV unidirecionais com variações de processamento.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo irá apresentar, de forma detalhada, toda a metodologia adotada para a execução do trabalho de tese. Inicialmente será abordado a apresentação de todas as amostras que foram objetos de estudo, detalhando suas semelhanças e diferenças. Posteriormente, será abordado todas as técnicas de caracterizações e os parâmetros utilizados.

2.1 Amostras

2.1.1 Polipropileno

Nesse estudo foi utilizado um PP comercial e algumas características informadas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 2.1 abaixo.

TABELA 2.1 – Características do PP utilizado como matriz polimérica dos materiais compósitos.

	PP	Unidade
Propriedades físicas e reológicas		
<i>Densidade</i>	0,905	g/cm ³
<i>Índice de fluidez</i>	80	g/10min
Propriedades mecânicas		
<i>Alongamento no escoamento</i>	10	%
<i>Resistência ao impacto Izod</i>	19	J/m
Propriedades térmicas		
<i>Temperatura de deflexão térmica (0.455 MPa)</i>	93	°C

2.1.2 Materiais compósitos

Foram utilizados materiais compósitos poliméricos termoplásticos com FV produzidos pela empresa Hyco Tecnologia em Compósitos Híbridos LTDA. A Tabela 2.2 apresenta todas as amostras estudadas, apresentando as semelhanças e diferenças. A matriz refere-se a uma variação na geometria da matriz de pultrusão, que será explicada com mais detalhes no tópico 3.1 do Capítulo 3, e que chamamos de MO e MP. Os agentes de acoplamento de MA (A1, A2 e A3) e as FVs (F1, F2, F3, F4 e F5) referem-se a diferenças na concentração e características superficiais, respectivamente, que serão detalhados, quando necessário, no Capítulo 3.

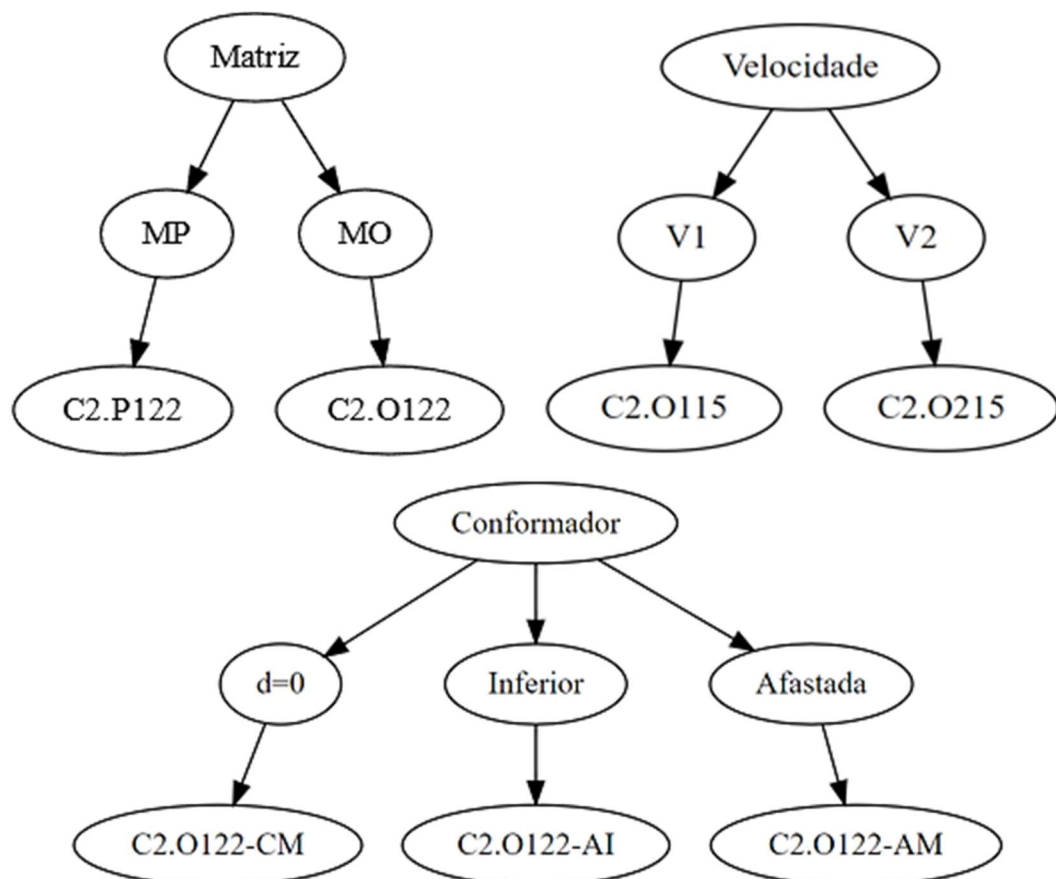
TABELA 2.2 – Variáveis de processamento dos materiais compósitos por meio da pultrusão.

Nome da amostra	Matriz	Velocidade de processamento	MA	FV	Posição do conformador
C2.P122	MP	V1	A2	F2	
C2.O122	MO	V1	A2	F2	
C2.O122-CM	MO	V1	A2	F2	Justaposto na saída da matriz
C2.O122-AI	MO	V1	A2	F2	Parte inferior afastado
C2.O122-AM	MO	V1	A2	F2	Afastado da matriz
C2.O115	MO	V1	A1	F5	
C2.O215	MO	V2	A1	F5	

Continuação Tabela 2.1

C2.O211	MO	V2	A1	F1
C2.O212	MO	V2	A1	F2
C2.O214	MO	V2	A1	F4
C2.O231	MO	V2	A3	F1
C2.O232	MO	V2	A3	F2
C2.O234	MO	V2	A3	F4

As amostras puderam ser agrupadas de acordo com as variáveis estudadas e são apresentadas através dos fluxogramas apresentados na Figura 2.1. Vale ressaltar que as variáveis das amostras utilizadas no estudo são explicadas de forma codificada por se tratar de informações reservadas a empresa.



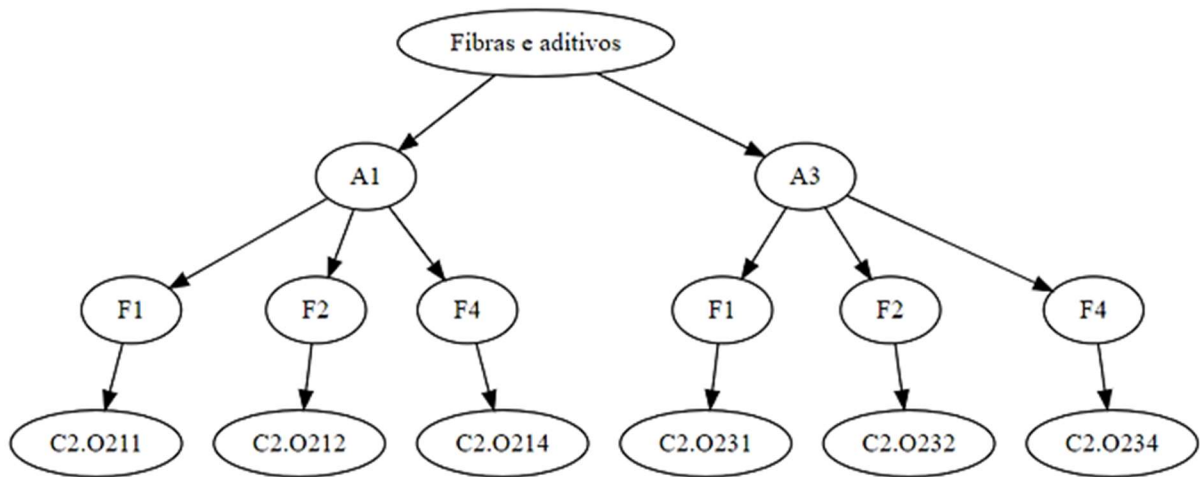


FIGURA 2.1 – Fluxograma das amostras utilizadas no estudo agrupadas conforme as variáveis de processo.

2.2 Caracterização das amostras

2.2.1 Preparo da amostra

Para poder efetuar a caracterização dos MCs foi necessária uma etapa inicial de preparo de amostra. As amostras foram recebidas na forma de pellets (Figura 2.2a) e foi utilizado uma prensa térmica (TIL Marcon – MPH10) a 200 °C por aproximadamente 30 segundos (Figura 2.2b) para transformá-las em filmes (Figura 2.2c). Cada filme foi imergido em água destilada para resfriamento após sair da prensa.

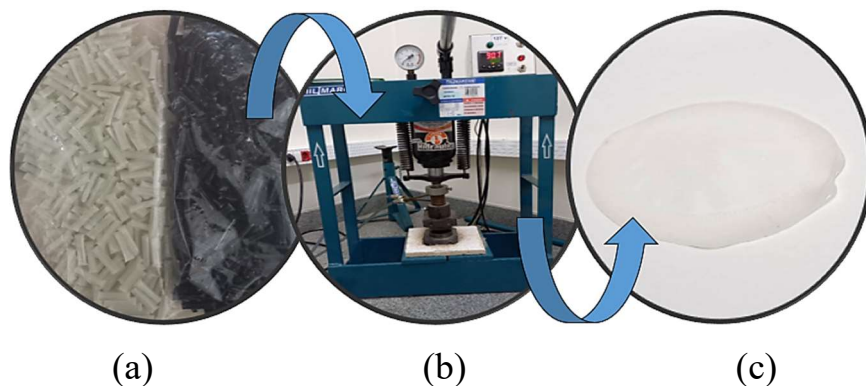


FIGURA 2.2 – (a) Amostras na forma de pellet; (b) prensa térmica utilizada no preparo dos filmes e (c) amostra de PP na forma de filme.

2.2.2 Ensaios mecânicos de resistência à tração e flexão

Os ensaios mecânicos foram realizados na Hyco seguindo as normas ASTM D 638 (tração) e ASTM D790 (flexão) em uma máquina universal de ensaios da Instron, modelo EMIC 23-100 (Brasil) utilizando corpos de prova por injeção (Figura 2.3).

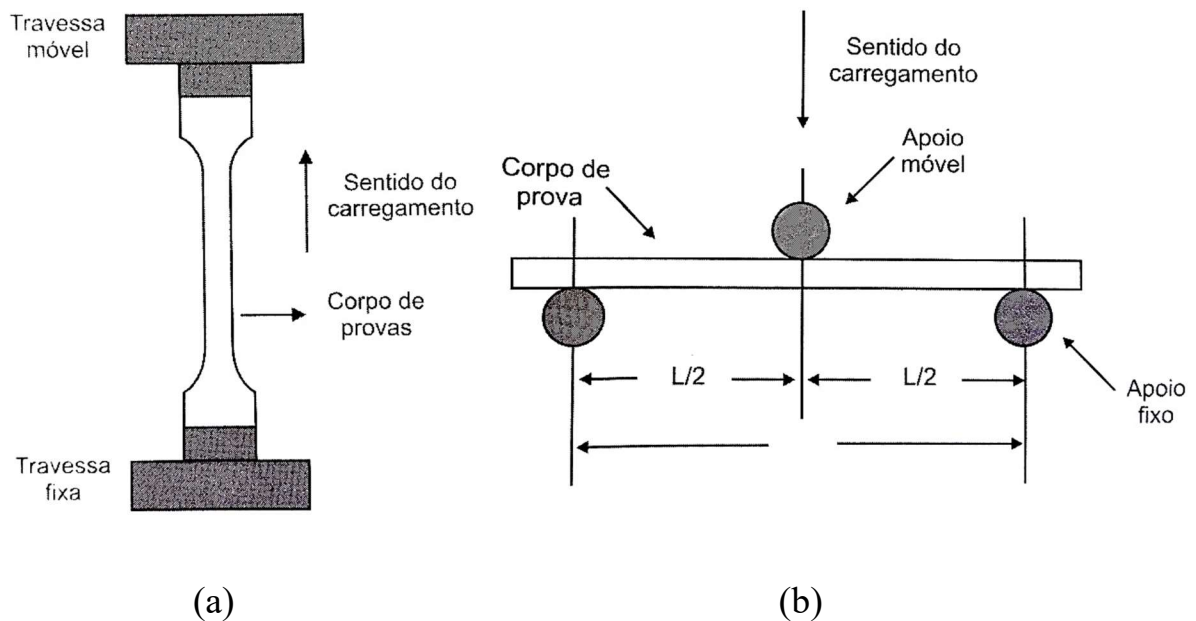


FIGURA 2.3 – Representação esquemática dos ensaios de: (a) tração uniaxial e (b) flexão em três pontos. Fonte: (CANEVAROLO JR, 2004).

2.2.3 Análises térmicas

As análises térmicas são um conjunto de técnicas, onde é possível medir variações da amostra quando submetidas a um programa de aquecimento (ou resfriamento). No presente trabalho foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial para verificar diferenças térmicas nos materiais submetidos a condições de processamento diferentes.

2.2.3.1 Termogravimetria

A avaliação da estabilidade térmica dos materiais foi investigada através do termogravimétrico NETZSCH-409 Cell (TG/DTA) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 20 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte (N_2) e com fluxo de 50 ml min^{-1} . A degradação das amostras foram medidas em função da temperatura.

Através das curvas foi possível obter os valores de temperatura inicial do evento térmico (T_{onset}) e a temperatura final do evento térmico (T_{endset}). Os valores foram obtidos através da intersecção das linhas de base, antes (T_{onset}) ou depois (T_{endset}) do evento térmico, e da tangente à curva, com a reta passando pelo ponto de inflexão (CANEVAROLO JR, 2004).

2.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento 203 F3-Maia (Netzsch) com amostras de $\sim 12\text{mg}$ sob aquecimento de -70 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para o PP puro, e de 0 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, para os MCs, a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. O grau de cristalinidade dos materiais foi calculado a partir da entalpia de fusão (ΔH_f), de acordo com a Equação 2.1 (BATISTA et al., 2016).

$$C_{\text{DSC}} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0(1 - \varphi)} 100 \quad 2.1$$

Onde, φ é a fração de fibras presente no material e ΔH_f^0 de fusão considerando o polipropileno 100% cristalino (207 J/g) (ASSIS et al., 2022). A ΔH_f dos MCs foi determinada através da área do pico de fusão da curva DSC.

2.2.4 Microscopia óptica

As imagens da superfície dos pellets foram adquiridas em um microscópio óptico invertido, modelo TNM-07T-PL (Anatomic, Brasil) acoplada a uma câmera (DV-500) controlada pelo *software* LissView v. 7.1.1.5 (Instrumento Óptico Guangzhou Liss Co., LTD, China). As imagens foram obtidas utilizando uma lente de aumento de 4x. Para obter as imagens foi necessário realizar uma etapa inicial de preparo.

As amostras foram preparadas colocando um conjunto de pellets, unidos por uma fita adesiva, em um cilindro e preenchidas com uma mistura de resina epóxi SQ-2004 e endurecedor epóxi SQ-3025 (Figura 2.4ab). A fita adesiva foi utilizada para manter os pellets verticais enquanto a resina endurecia. Posteriormente, as amostras foram submetidas a etapa de polimento, onde foi utilizado uma politriz e diversas lixas, passando gradativamente da granulação 240 até 1500, seguido de polimento com pasta de alumina (1 e 3 μm). Nessa etapa foi utilizado uma fonte de água corrente para evitar o aumento da temperatura na superfície da amostra e, por consequência, a sua danificação, uma vez que o polimento foi realizado a temperatura ambiente. Ao final, foi obtido uma superfície linear capaz de adquirir imagens das fibras no pellet (Figura 2.4c).

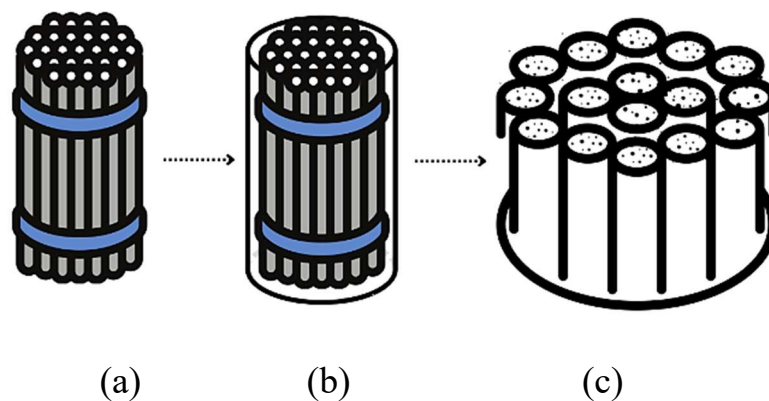


FIGURA 2.4 – Pellets: (a) unidos pela fita adesiva, (b) no cilindro preenchidas com uma mistura de resina epóxi e endurecedor e (c) após o polimento com a superfície linear para visualização das fibras.

Como não foi possível capturar o pellet completo em uma única imagem, foram adquiridas um conjunto de imagens e o mosaico com a reconstrução do pellet foi feito através do *software* Kolor Autopano Pro 3.7.

2.2.5 Difratomia de raios X

A cristalinidade do PP puro e das FVs foram avaliadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX) no equipamento D/Max-2500PC (Rigaku, Japão), utilizando radiação Cu K α , corrente de emissão de 30 mA e operando a 40 kV de 10 a 80° a um passo de varredura de 2° min⁻¹. Os difratogramas foram comparados com os padrões de difração de acordo com o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

As superfícies das FVs foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Estas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) utilizando o equipamento FEI Magellan 400 L (Field Emission Gun), operando em 15 e 25 kV. As amostras foram recobertas com ouro com o objetivo de obter imagens com maior resolução.

2.2.7 Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram realizadas para avaliar alterações nas características superficiais dos MCs e foram realizadas em um instrumento Ramé-hart, modelo 260 F, com água deionizada e diiodometano como sonda líquida pelo método da gota séssil. A gota foi depositada na superfície de cada amostra e o ângulo formado entre a gota e a superfície da amostra foram determinados pelo software DROPimage Advanced. As análises foram realizadas em triplicatas, onde para cada amostra foi medido três gotas.

As características hidrofílicas/hidrofóbicas dos materiais e a tensão superficial foram determinadas pela teoria de Young-Laplace, utilizando a equação proposta por Wu (WU, 1971), no qual descreve o cálculo da tensão superficial para superfícies poliméricas.

2.3 Análise das variáveis

Foi empregado estudos estatísticos afim de observar quais são as principais variáveis e níveis que influenciam em algumas respostas, tais quais: perda de massa, calor de fusão, cristalinidade, tensão superficial, ângulo de contato, tração e flexão. Esse tratamento quimiométrico foi realizado através de um planejamento multinível com 2 variáveis: o Aditivo e a Fibra utilizados. Foram utilizados 2 aditivos e 3 fibras no estudo, o esquema das variáveis e níveis pode ser observado na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – Variáveis e níveis experimentais aplicados no planejamento dos materiais compósitos com variação de aditivo e fibra.

Variáveis/Níveis	(-1)	(0)	(+1)
Aditivo	A1	-	A2
Fibra	F1	F2	F3

A Tabela 2.4 apresenta o planejamento multinível adotado nos tratamentos estatísticos que foram realizados usando o *software* Rstudio.

TABELA 2.4 – Planejamento multinível para os materiais compósitos com variação de aditivo e fibra.

Variáveis/Experimentos	Aditivos	Fibras
1	(-1)	(-1)
2	(+1)	(-1)
3	(-1)	(0)
4	(+1)	(0)
5	(-1)	(+1)
6	(+1)	(+1)

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo será apresentado na forma de subtópicos, onde inicialmente será apresentado a à caracterização do PP utilizado na fabricação de todos os MCs estudados e posteriormente os conjuntos de amostras de acordo com as variações de processamento e a à caracterização das três FVs utilizadas nos MCs do item 3.4; sendo assim, o mesmo está dividido em 6 partes: (i) polipropileno, (ii) geometria da matriz, (iii) conformador, (iv) velocidade de pultrusão (v) fibras e (vi) fibras e aditivos. Sabendo que cada variação de processamento é realizada buscando a otimização das propriedades mecânicas (PMs) dos MCs, elas serão apresentadas inicialmente. Na sequência, será apresentado as caracterizações e discussões para cada material que justifique o comportamento mecânico obtido. A única exceção foi o tópico (iii) velocidade de pultrusão.

3.1 Polipropileno

A cristalinidade do PP foi avaliada através da técnica de DRX e o difratograma apresentou picos de difração dos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (150) em $2\theta \approx 14^\circ, 17^\circ, 18^\circ, 21^\circ, 22^\circ, 25,2^\circ$ e $28,4^\circ$ respectivamente (Figura 3.1). Os picos correspondem forma cristalina α do PP, sendo a mais estável, enquanto as estruturas β -cristalinas e γ são metaestáveis e requerem condições de processamento e agentes de nucleação especiais (LANYI et al., 2020; YANG et al., 2008).

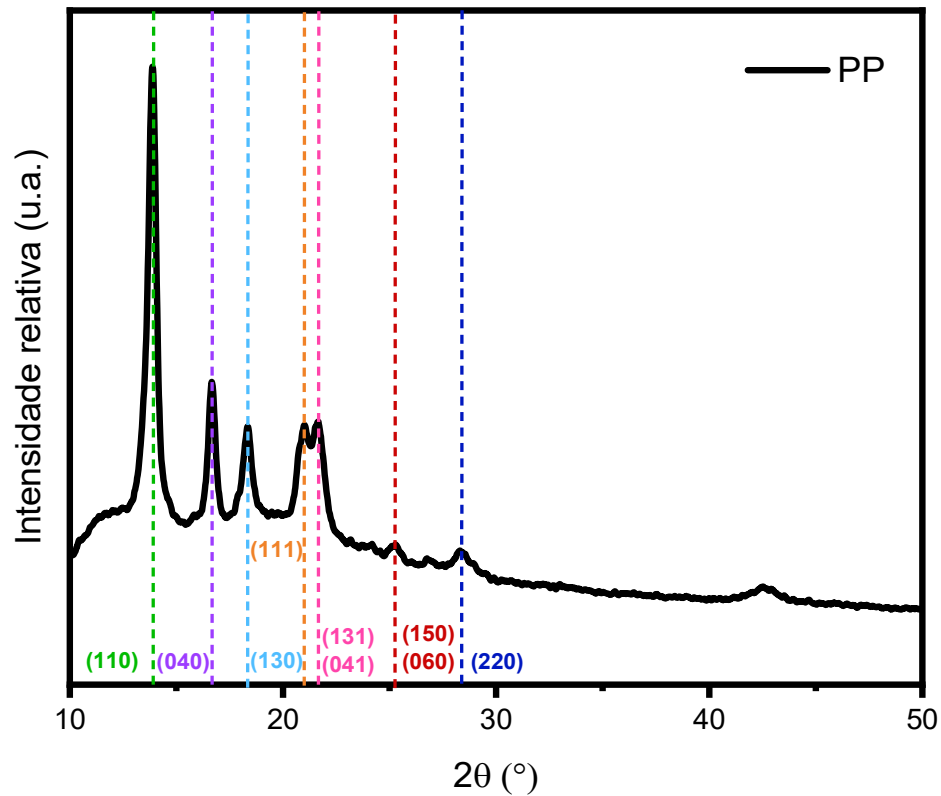


FIGURA 3.1 – Difratograma do polipropileno utilizado como matriz polimérica dos materiais compósitos.

O PP pode ser encontrado em 3 formas, o isotático, sindiotático e o atático; de acordo com o padrão dos picos apresentados no difratograma, o PP utilizado no estudo é o isotático (i-PP), que é formado quando o grupo lateral não é muito volumoso e a hélice terá exatamente três unidades por volta ficando com o arranjo semelhante ao da Figura 3.2. Os picos também correspondem a uma estrutura monoclinica de células unitárias e se encontra cristalizado na forma α devido a presença do plano (130) conforme é relatado na literatura (ASSIS et al., 2022; DE ROSA et al., 2013^a; OLIANI et al., 2013).

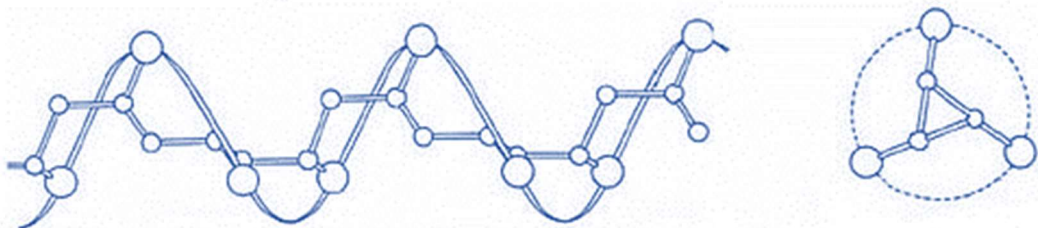


FIGURA 3.2 – Conformação helicoidal encontrada no i-PP. Fonte: (SU, 2013).

As caracterizações térmicas do PP foram estudadas. Através das curvas termogravimétricas (TG) e a sua derivada (DTG) observa-se que a degradação do PP ocorre em uma única etapa com curva de pirólise característica do PP (Figura 3.3a) (TRAXLER; LASKE; FISCHER, 2023).

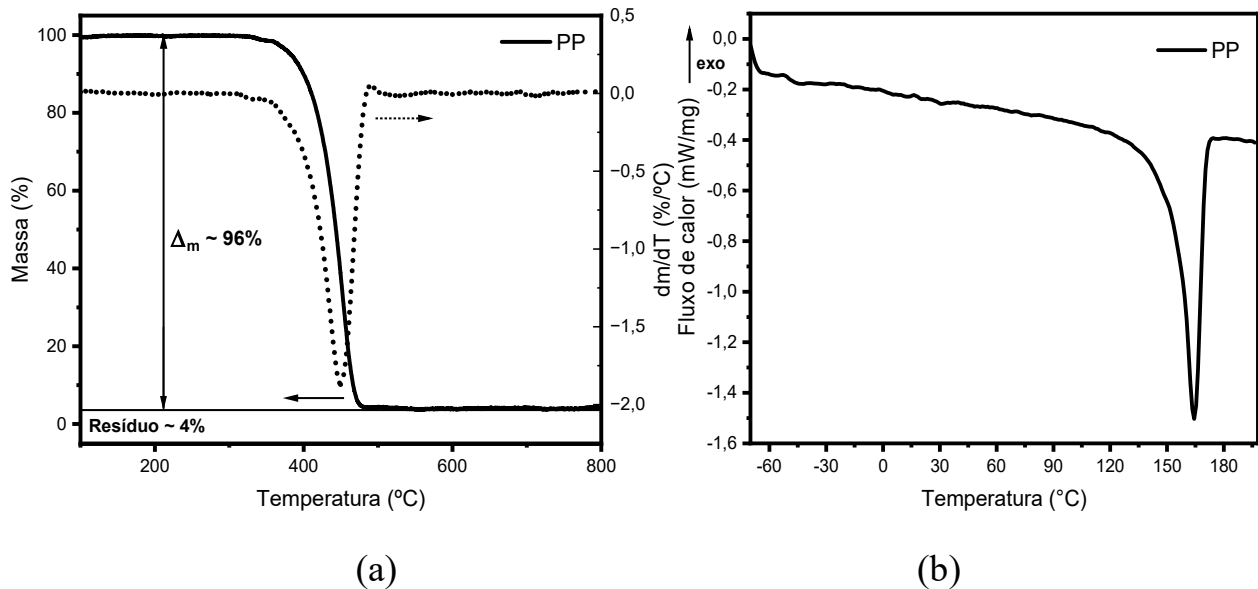


FIGURA 3.3 – Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC do PP utilizado como matriz polimérica dos MCs.

O resíduo final é proveniente exclusivamente da queima completa do PP e representou 4% em massa (Tabela 3.1). As T_{onset} e T_{endset} apresentaram uma diferença de aproximadamente 160 °C, sendo uma ampla faixa de início e final de degradação.

TABELA 3.1 – Resultados obtidos da análise de TG da matriz de PP.

	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PP	317	483	96

A Figura 3.3b apresenta o comportamento térmico de fusão e a Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos através das curvas das amostras. A

presença de um único pico endotérmico é observada na curva de DSC e corresponde à fusão e cristalização dos cristais da forma α (DE ROSA et al., 2013b). A temperatura de transição vítrea (T_g) do PP está em torno de 50 °C, onde foi observado uma mudança na linha de base da curva (Figura 3.3b).

TABELA 3.2 – Resultados obtidos das análises de DSC da matriz de PP.

	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	C_{DSC} (%)
PP	165	81,8	39,5

Foi realizado o cálculo da cristalinidade do PP através da Equação 2.1 e constatado a cristalinidade do polímero (39,5%). A temperatura de fusão cristalina (T_m) do PP ficou em 165 °C, sendo esse um valor médio de temperatura onde as regiões cristalinas desaparecem com a fusão dos cristalitos durante um processo de aquecimento (Tabela 3.2). Nesse ponto a energia do sistema atinge um nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias presentes na fase cristalina; e desfazer a estrutura regular, alterando do estado de borracha para o viscoso (PRACELLA et al., 2006; SPADETTI et al., 2017).

3.2 Geometria da matriz

A investigação das variáveis do processo de pultrusão se iniciaram com a avaliação de duas matrizes, visto que a geometria empregada pode interferir na impregnação das fibras. Neste estudo foi avaliado a geometria de pinos (MP) e a de ondas (MO), que são apresentadas de forma esquemática com uma visão transversal na Figura 3.4.

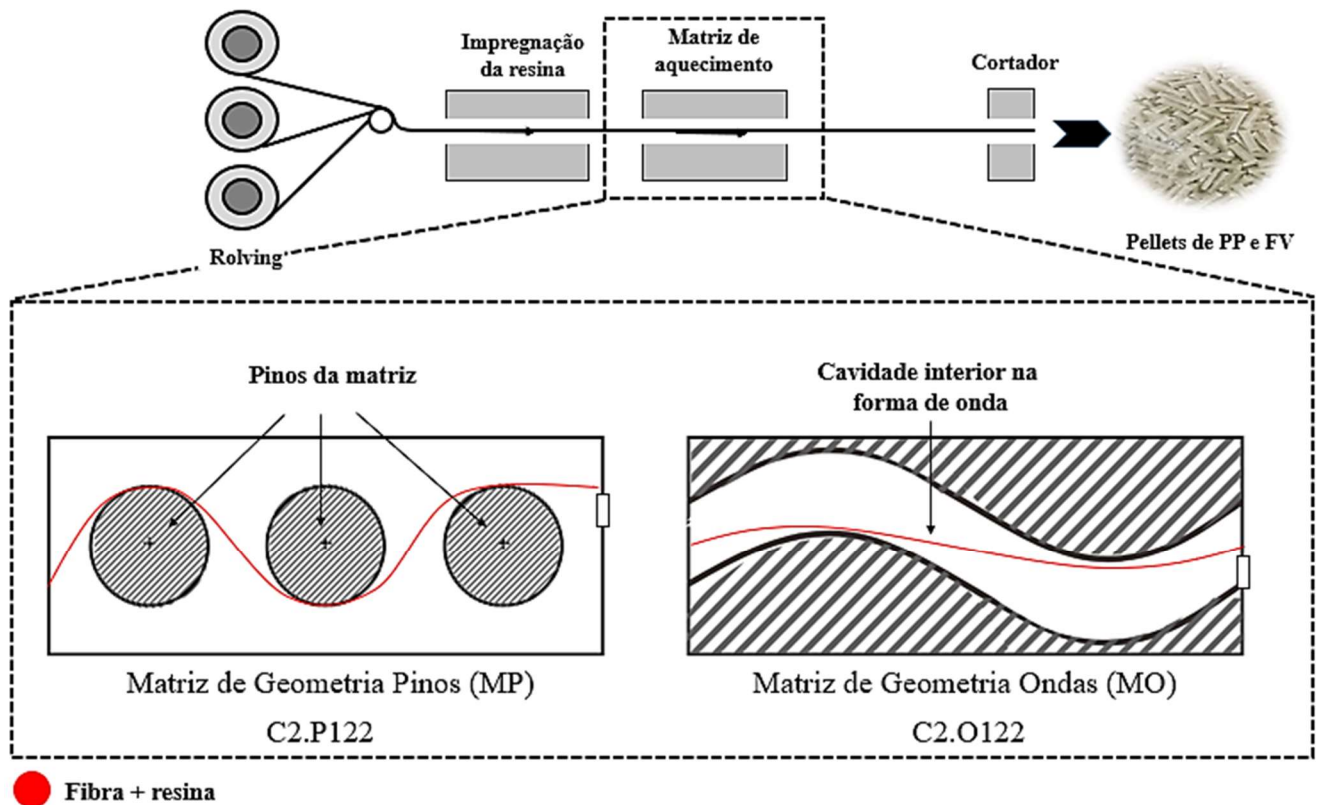


FIGURA 3.4 – Representação da visão interior transversal das geometrias matriz de pinos, MP, e matriz de ondas, MO.

A avaliação mecânica dos materiais foi realizada através dos testes de tração e flexão. Foi possível observar que os MCs apresentaram valores relativamente próximos (Figura 3.5). Porém, a amostra C2.O122, produzida na matriz MO, apresentou ganhos nas propriedades, principalmente, na de tração, quando comparada com a amostra C2.P122, produzida na matriz MP. Apesar da similaridade dos resultados se fez necessário entender intrinsecamente se os materiais sofrem ou não modificações com a mudança de geometria da matriz.

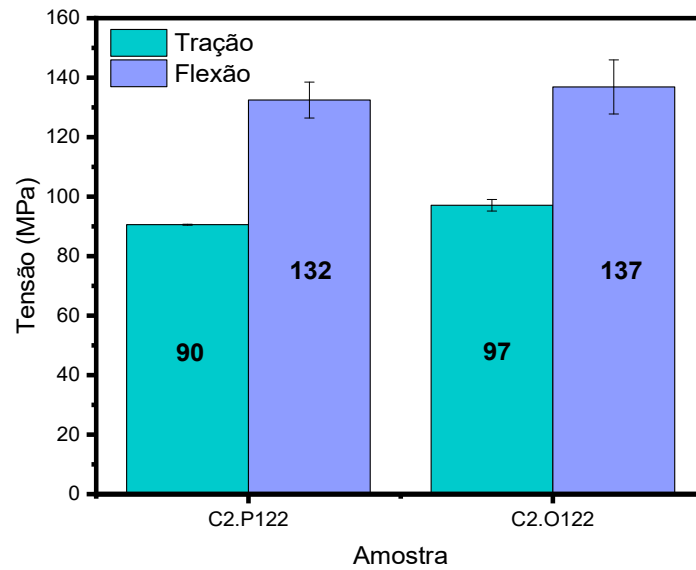


FIGURA 3.5 – Propriedades de tração e flexão dos MCs das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.

Para entender a influência da geometria da matriz, o estudo das caracterizações dos MCs iniciou-se com as avaliações térmicas. Na Figura 3.6a é observando a derivada da curva termogravimétrica e constatado que o processo de degradação de ambos os MCs aconteceram em uma única etapa.

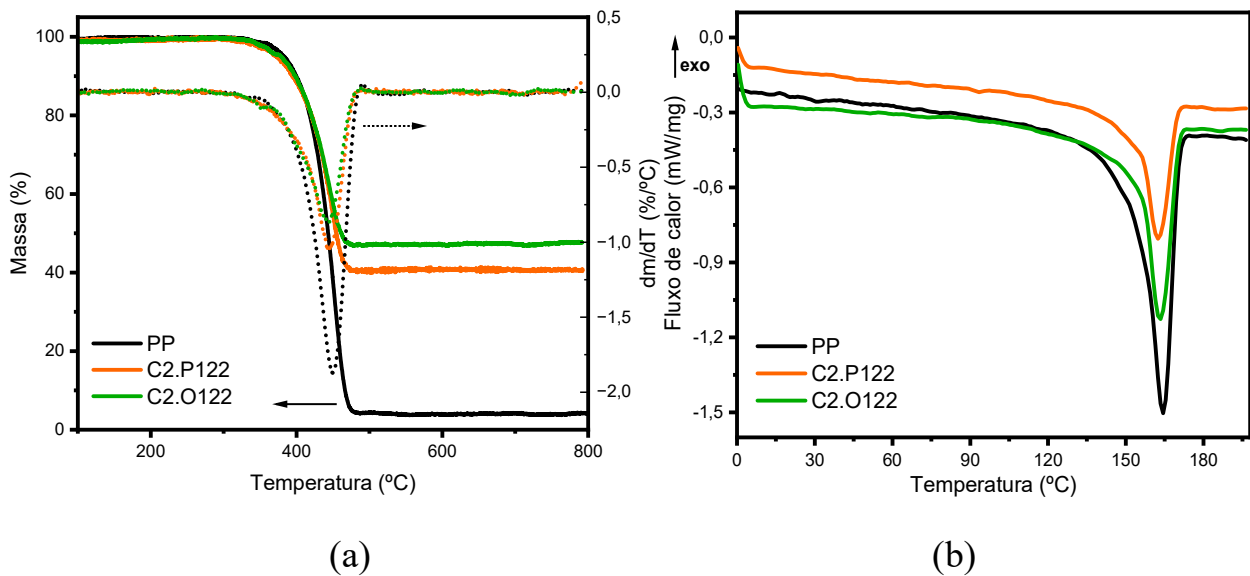


FIGURA 3.6 – Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.

O mesmo comportamento é observado para o PP puro. Pode-se, portanto, concluir que a perda de massa apresentada nesses materiais se refere somente a degradação do PP, restando ao final do processo somente as FVs e um resíduo referente a carbonização do PP.

Nas curvas de perda de massa (TG) é possível observar uma diferença entre os materiais produzidos na matriz MP e MO, mostrando uma influência na quantidade de PP presente em cada material. O MC produzido na matriz MP apresentou 59% de polímero, enquanto o produzido na matriz MO apresentou 53% (Tabela 3.3). Pensando na influência exercida pelo design interno da matriz, Larock e col. estudaram a pultrusão de fibras de polissulfeto de fenileno (PPS) e grafite utilizando quatro configurações de matrizes com comprimentos e conicidades diferentes. Os autores concluíram que essas variáveis determinam a pressão provocada no MC (LAROCK; HAHN; EVANS, 1989). Sabendo que as matrizes utilizadas apresentam o mesmo comprimento, a diferença na configuração interna seria a única responsável por uma possível variação de pressão imposta sobre o MC durante a pultrusão, no presente caso. Também existe uma relação entre o aumento de pressão e uma maior impregnação/dispersão das fibras (WIEDMER; MANOLESOS, 2006) Desta forma, devido a essa variação de PP apresentada nos MCs, podemos supor que o MC submetido a uma maior pressão no interior da matriz irá apresentar uma maior dispersão das fibras e, conseqüentemente, uma maior quantidade de PP no filamento; enquanto o material submetido a menor pressão irá apresentar menor dispersão, levando a uma maior aglomeração das fibras e, portanto, menor quantidade de PP.

Os valores de T_{onset} indicam a melhor temperatura de processamento sem iniciar o processo de decomposição do material, mas vale lembrar que as análises térmicas desse trabalho foram realizadas em atmosfera inerte (N_2) (ZHU et al., 2014b). Elas tiveram uma diminuição de aproximadamente 15°C nos MCs quando comparadas com o PP. Já as T_{endset} não sofreram grandes oscilações, mostrando não sofrer influência da geometria da matriz (Tabela 3.3).

TABELA 3.3 – Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.

	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PP	317	483	96
C2.P122	303	482	59
C2.O122	301	480	53

Utilizando os dados de calorimetria diferencial exploratória (DSC), é possível notar uma diferença significativa na área das curvas (Figura 3.6b), geralmente interpretada como a entalpia de fusão da porção cristalina (ΔH_f) dos materiais (Tabela 3.4). A mudança de matriz provocou uma variação na cristalinidade (C_{DSC}) de 11%. Essa mudança pode ser explicada pela distribuição de temperatura no interior da matriz. Wiedmer e Manolesos (WIEDMER; MANOLESOS, 2006) e Chen e col. (CHEN et al., 2019) publicaram trabalhos com MCs de carbono-poliamida 12 e fibra de vidro-poliamida-6 produzidos pelo processo de pultrusão. Os autores observaram que o aumento da temperatura diminui a viscosidade do termoplástico e aumenta a pressão interna devido à expansão térmica do polímero. Eles constataram também uma diminuição no grau de cristalinidade, a qual foi atribuída a uma maior movimentação das cadeias poliméricas durante o processamento. Por esta razão, é necessário um maior tempo para atingir um equilíbrio de cristalização. Sendo assim, seguindo as ideias dos autores e os resultados obtidos, podemos supor que na geometria MO é de se esperar uma temperatura menor no seu interior, a qual, por sua vez, leva a uma menor pressão, maior viscosidade do material e, portanto, apresentar uma maior cristalinidade. Já para a geometria MP, por ter uma maior temperatura e pressão interior, o material apresenta menor viscosidade e levou a formação de um MC com menor cristalinidade.

Vale ressaltar que outro fator que pode ter colaborado para essa diferença de cristalinidade entre os MCs é a diferença percentual de massa de

fibras, uma vez que estas podem atuar como agentes nucleantes de cristais nos compósitos favorecendo o crescimento destes (esferulitas) (BATISTA; REZENDE; BOTELHO, 2021). O material C2.P112, com menor cristalinidade, possui uma menor quantidade em massa de FVs, enquanto o material C2.O112, com maior cristalinidade, apresenta maior quantidade em massa de FVs, conforme os resultados da TG (Figura 3.6 e Tabela 3.3).

TABELA 3.4 – Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação da geometria da matriz de pultrusão.

	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	C_{DSC} (%)
PP	165	81,8	39,5
C2.P122	162,	35,2	27,6
C2.O122	162	47,9	39,0

As temperaturas de fusão cristalina (T_m) dos MCs não sofreram grandes mudanças quando comparado com o PP, o que é interessante uma vez que a cristalinidade é alterada próxima a T_m e influencia na resistência à tração, módulo elástico e rigidez do material (CANEVAROLO JR, 2004).

Em seguida, foi realizado uma análise de imagens obtidas através da microscopia óptica para avaliar a dispersão das fibras (Figura 3.7). Nas imagens, é possível observar que a amostra C2.P112 apresenta uma maior dispersão das fibras. Este resultado corrobora com os resultados e explicações apresentados anteriormente, podendo estar relacionados com uma menor viscosidade pelo aumento da temperatura e pressão. Enquanto a amostra C2.O112 apresentou uma menor dispersão das fibras e muitos aglomerados.

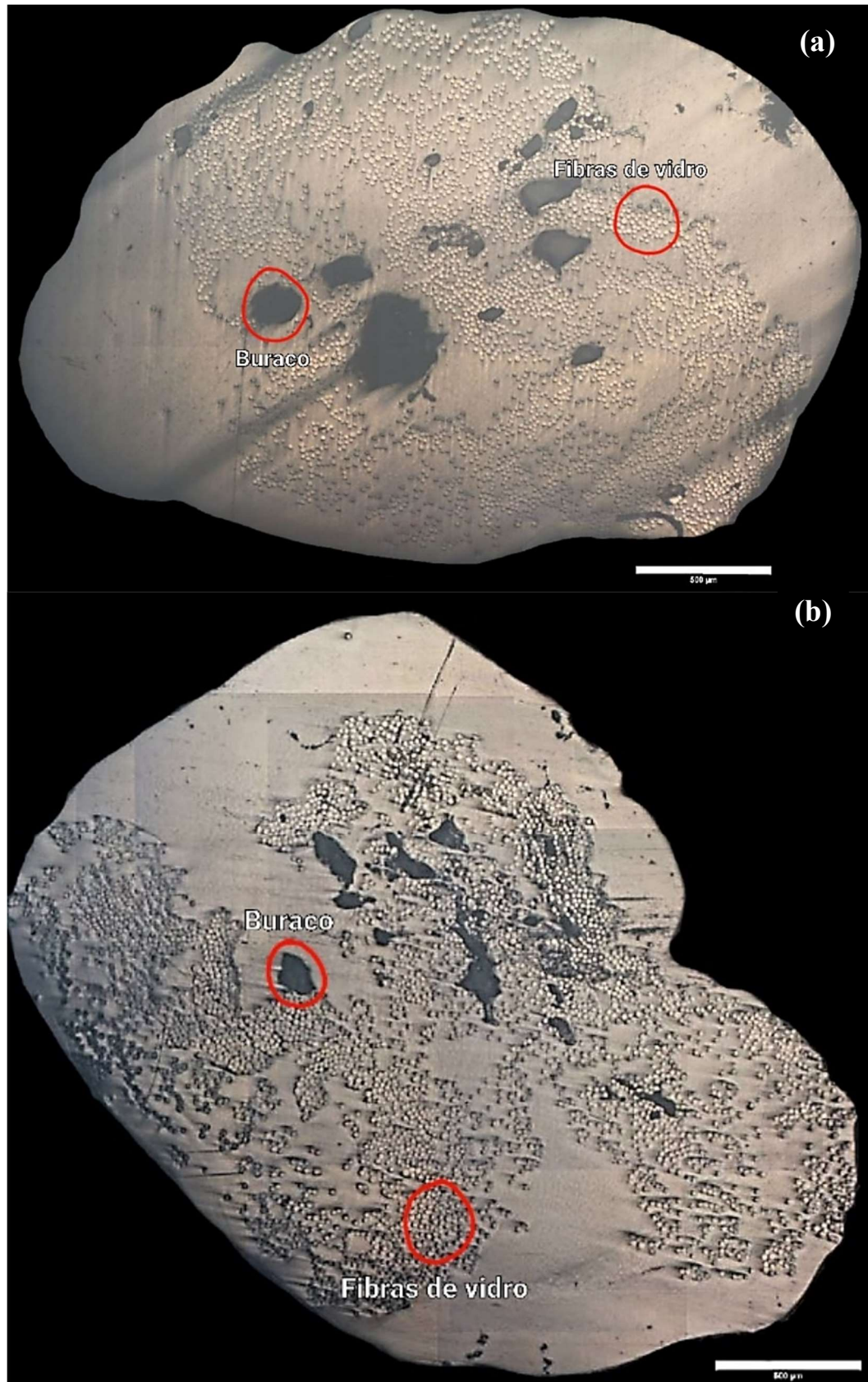


FIGURA 3.7 – Imagens mosaico obtidas através de microscopia óptica (ampliação 4x) dos pellets produzidos por: (a) MP e (b) MO. A barra de escala presente nas imagens refere-se a 500 µm.

Apesar de apresentar uma quantidade menor de FVs na sua composição, a amostra produzida na matriz de geometria MP apresentou uma boa dispersão das fibras, o que garantiu uma maior distribuição das tensões e, portanto, uma resistência mecânica quando comparada com a amostra com a maior porcentagem de fibra (C2.O122). A amostra produzida na matriz de geometria MO por mais que apresentasse uma maior quantidade de fibras, e também uma maior cristalinidade, apresentou uma menor dispersão das FVs. Isso acarretou na formação de aglomerados de fibras e comprometeu a distribuição de tensões. Podemos pressupor que se essa amostra apresentasse uma maior dispersão das fibras, as PMs seriam superiores, uma vez que teria a combinação de: maior percentual de fibras, maior cristalinidade e dispersão.

Todas as imagens apresentadas anteriormente podem ser encontradas em tamanho superior no apêndice para melhor observação.

3.3 Conformador

Uma segunda variável de processo avaliada neste trabalho foi a utilização do conformador e o seu posicionamento na saída da matriz aquecida. O conformador é formado por duas partes iguais e aquecidas, em uma temperatura $\pm 30^\circ$ menor do que a matriz de aquecimento. O objetivo desta etapa é melhorar o acabamento superficial do pellet e mantê-lo no formato cilíndrico. A Figura 3.8 apresenta esquematicamente esta parte do sistema. O uso do conformador foi avaliado em três posições diferentes: (1) conformador totalmente justaposto na saída da matriz aquecida ($d = 0$), (2) com a parte superior do conformador a uma distância $d = 0$ na matriz e a parte inferior a uma distância “ d ” da matriz e (3) o conformador totalmente afastado da matriz a uma distância “ d ”.

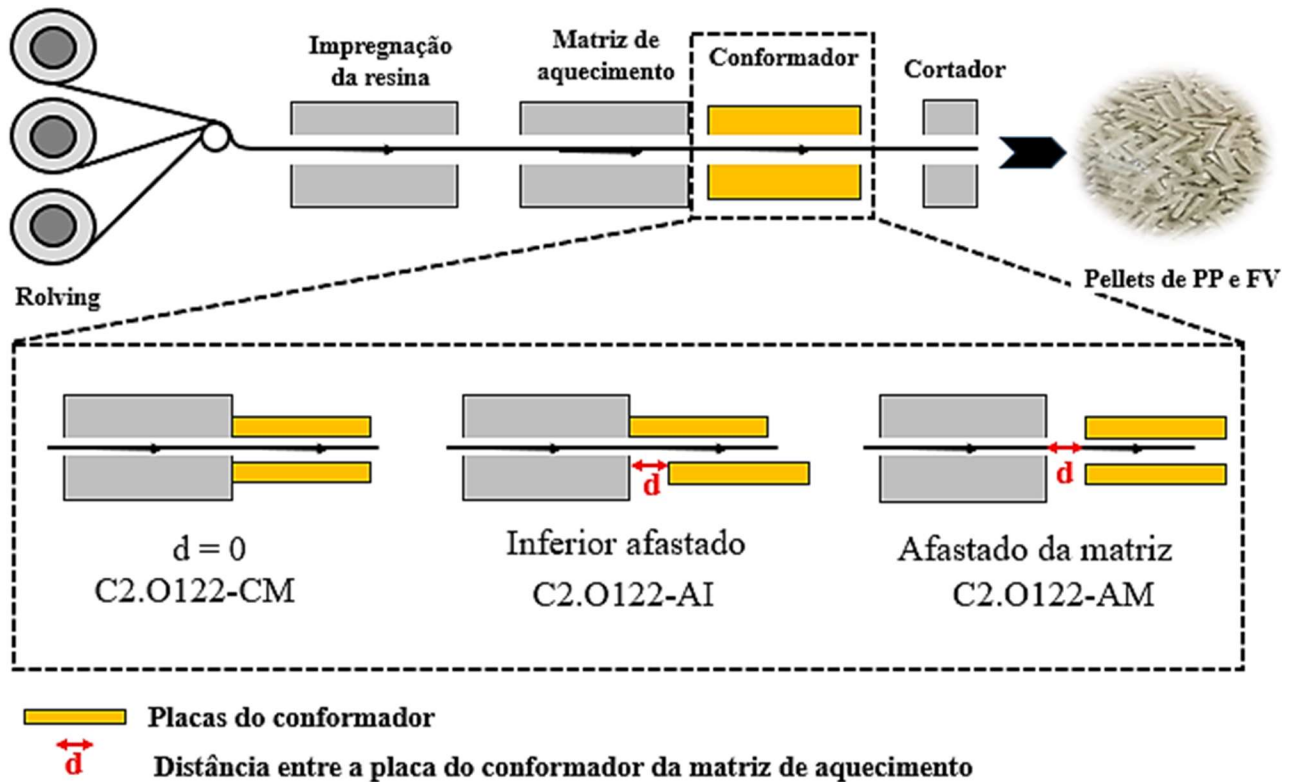


FIGURA 3.8 – Representação esquemática das posições do conformador no processo de pultrusão termoplástica.

Comparando-se as propriedades mecânicas dos MCs obtidos é possível observar uma grande diferença nestas com o conformador na montagem $d = 0$ (C2.O122-CM), principalmente em relação à flexão, quando comparado com as outras posições (Figura 3.9).

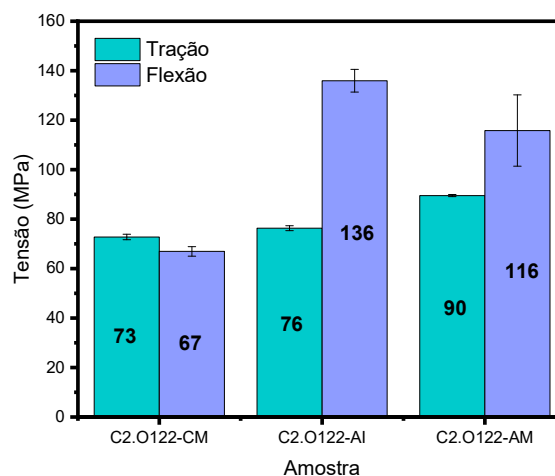


FIGURA 3.9 – Propriedades de tração e flexão dos MCs no estudo do conformador em diferentes posições.

Na busca de entender essas diferenças mecânicas devido ao uso do conformador, experimentos de termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e microscopia óptica foram realizadas. Através da TG, é possível observar que os MCs apresentam diferenças na perda de massa a qual é proveniente exclusivamente da degradação do PP (Figura 3.10a).

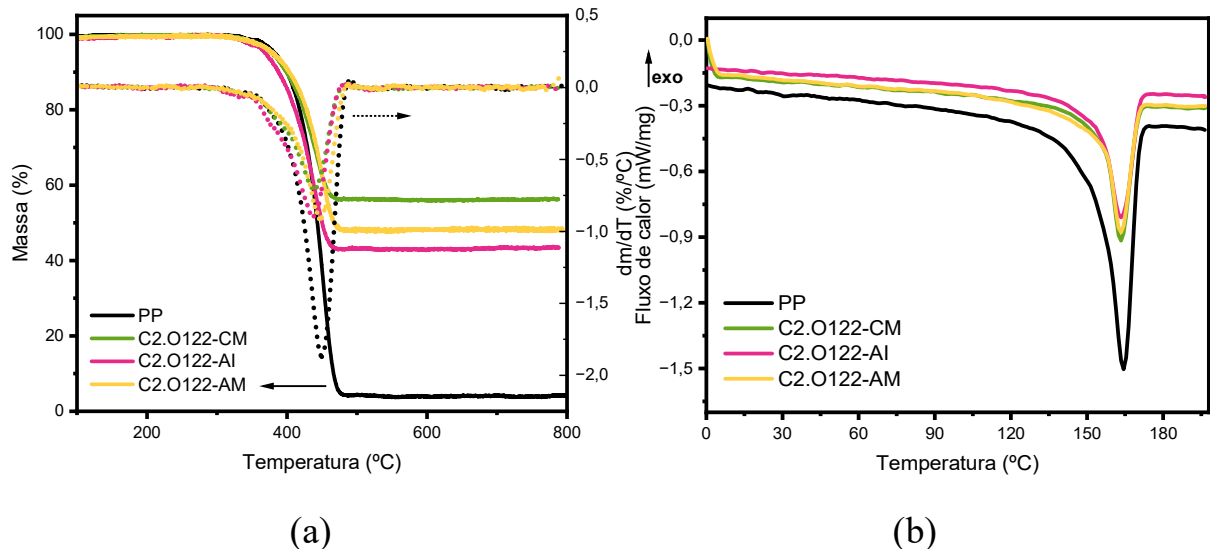


FIGURA 3.10 – Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com conformador em diferentes posições.

Avaliando os compósitos, o C2.O122-CM foi o que apresentou a menor quantidade em massa de PP (44%) (Tabela 3.5). Quando o conformador se encontra posicionado justaposto a matriz de aquecimento, o MC apresenta uma menor viscosidade e uma maior pressão (CHEN et al., 2019; WIEDMER; MANOLESOS, 2006). Desta forma, esse material tem a tendência de apresentar uma maior perda de PP no processo de pultrusão. Experimentalmente, durante a produção dos MCs foi observado pelos funcionários da Hyco uma perda de PP na produção com a utilização do conformador. Vale observar que esse material apresentou os menores valores de tração e flexão. Alguns autores observaram que a fratura da fibra na superfície aumentou com o conteúdo de fibra nos compósitos, além disso Ota e col. relataram que o aumento da resistência ao impacto poderia ter sido mais significativo se a distribuição das fibras não fosse severamente

reduzida nos MCs de PP com a maior porcentagem de FV (KARGER-KOCSIS, 1993; OTA; AMICO; SATYANARAYANA, 2005). Isso ocorreu com C2.O122-CM provavelmente devido a uma distribuição não uniforme do alto volume percentual e baixa dispersão das fibras pela perda de PP ocorrida no processamento; resultando em distribuições não uniforme de tensões.

O material produzido com o conformador afastado da matriz a uma distância “d” (C2.O122-AM) apresentou uma massa intermediária de PP (52%), onde a viscosidade pode explicar igualmente tal comportamento. Ao sair da matriz de aquecimento, a viscosidade do PP aumenta e, ao entrar no conformador sob aquecimento, tem diminuição da mesma, porém, tem o aumento da pressão devido à expansão térmica do polímero (BATISTA; REZENDE; BOTELHO, 2021; CHEN et al., 2019). O aumento de pressão dentro do conformador pode ter sido responsável por uma perda de PP, porém menor que C2.O122-CM devido a diferença de viscosidade. Já o MC produzido na posição intermediária (C2.O122-AI) foi o que apresentou a maior porcentagem de massa de PP (57%). Devido às posições antiparalelas das placas do conformador e a não homogeneidade da temperatura, o material não sofreu grandes variações de temperatura. Assim, a viscosidade intermediária pode ter colaborado com a menor perda de PP e maior dispersão das fibras.

TABELA 3.5 – Resultados obtidos das análises de TG das amostras com conformador em diferentes posições

	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PP	317	483	96
C2.O122-CM	300	479	44
C2.O122-AI	304	477	57
C2.O122-AM	308	484	52

As T_{onset} tiveram uma diminuição de aproximadamente 13°C e as T_{endset} mostraram não sofrer grandes influências do uso do conformador quando comparado com o PP. Sendo assim, os MCs demonstraram uma diminuição na estabilidade térmica inicial dos MCs.

Avaliando a cristalinidade dos MCs é possível observar que ocorreu uma diminuição na área das curvas quando comparados com a curva do PP (Figura 3.10b) Entre os MCs ainda existe uma diferença nos valores da porcentagem cristalina que podem ser explicados pela diminuição gradativa da temperatura (Tabela 3.6). A temperatura é um fator que influencia no crescimento das esferulitas e é relatado que o resfriamento gradativo do PP favorece o crescimento dos cristais (PAWLAK; GALESKI, 2019). A amostra submetida a um resfriamento gradativo (C2.O122-CM) exibiu a maior porcentagem cristalina (35,3%) dentre os MCs em virtude de conseguir ter a formação e o crescimento ordenado dos cristais. A amostra submetida a mudanças de temperatura súbitas (C2.O122-AM), teve a formação dos seus cristais prejudicada e, portanto, apresentou a menor porcentagem cristalina dentre os MCs com conformador (32,4%).

TABELA 3.6 – Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com conformador em diferentes posições.

	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	C_{DSC} (%)
PP	165	81,8	39,5
C2.O122-CM	162	37,5	35,3
C2.O122-AI	162	42,0	33,9
C2.O122-AM	162	35,2	32,4

Através da Tabela 3.7 é possível confirmar que existe uma mudança na cristalinidade para além da variação de massa do PP devido as variações de temperatura do conformador. De acordo com os resultados, podemos dizer que o

conformador pode também ter atuado como um tratamento térmico, uma vez que modifica a cristalinidade do material de acordo com a sua posição e, conseqüentemente, as variações de temperatura que submete o MC.

TABELA 3.7 – Razão da porção cristalina ($\Delta H_f / \Delta H_{fPP}$) e da massa de polipropileno ($\Delta m / \Delta m_{PP}$).

	$\Delta H_f / \Delta H_{fPP}$	$\Delta m / \Delta m_{PP}$
PP	1	1
C2.O122-CM	0,458	0,458
C2.O122-AI	0,513	0,594
C2.O122-AM	0,430	0,542

Posteriormente, foi realizado a análise de imagens para avaliar a influência da posição do conformador na dispersão das fibras (Figura 3.11). Através das imagens foi possível constatar que a amostra C2.O112-CM exibe grandes aglomerados de fibras (Figura 3.11a). Apesar da posição do conformador auxiliar na viscosidade do PP, o MC apresentou uma porcentagem de polímero muito abaixo comparado com os outros materiais (44%), assim, influenciando negativamente na dispersão das fibras. Diante disso, foi observado uma grande perda nas PMs desse material, uma vez que a matriz não conseguiu exercer sua função de distribuir as tensões pela fase reforço do material (MARINUCCI, 2011).

A amostra com o conformador completamente afastado da matriz (C2.O112-AM), apresentou uma diminuição dos grandes aglomerados de fibras, contribuindo para o ganho das PMs (Figura 3.11b). Já o material na posição intermediária (C2.O112-AI) apresentou maior dispersão das fibras, onde foi observado que as fibras estão em maior contato com o PP e, por isso, as distribuições de tensão foram mais efetivas, principalmente na tensão à flexão (Figura 3.11c).

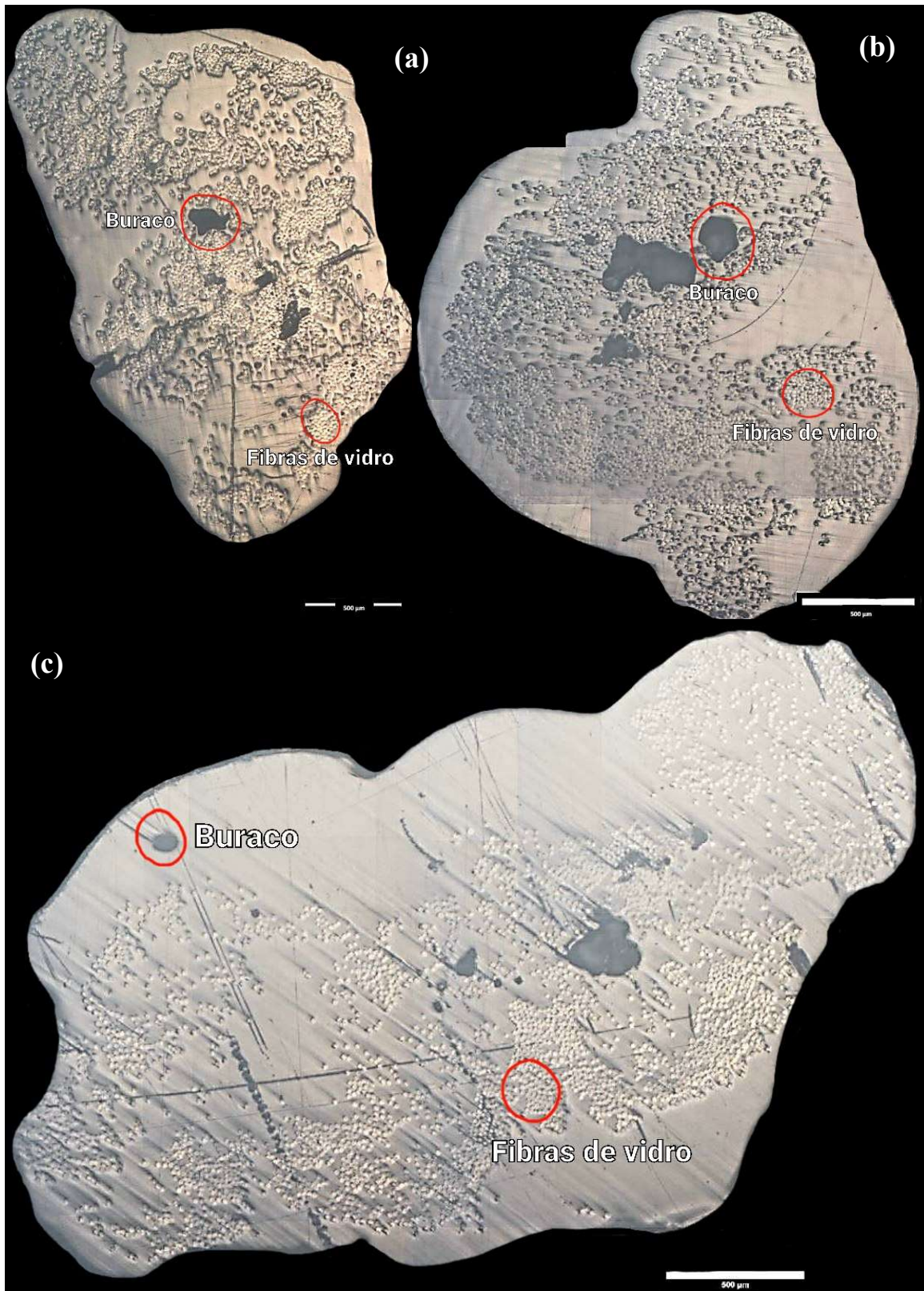


FIGURA 3.11 – Imagens mosaico obtidas através de microscopia óptica (ampliação 4x) dos pellets produzidos com conformador em diferentes posições: (a) CM, (b) AM e (c) AI. A barra de escala presente nas imagens refere-se a 500 μm .

Para observar a influência do conformador é possível comparar esses materiais com a amostra C2.O122 do item 3.2, uma vez que ela apresenta todos os outros parâmetros equivalentes. Efetuando essa comparação, é possível observar que as PMs dos materiais com o conformador apresentaram uma diminuição nos seus valores, passando de 97 MPa (C2.O122) para 73, 76 e 90 MPa (CM, AI e AM, respectivamente). A cristalinidade dos materiais com o conformador também apresentou uma diminuição nos valores quando comparado com o material sem essa etapa, reduzindo de 39% (C2.O122) para 35,3; 33,9 e 32,4% (CM, AI e AM, respectivamente). Esses resultados demonstraram que a adição do conformador influenciou de forma negativa os MCs. Além disso, através das imagens foi possível constatar que o conformador não cumpriu a função de promover pellets mais uniformes e cilíndricos.

3.4 Velocidade de pultrusão

A próxima variável de processo apresentada neste trabalho será a velocidade de pultrusão. Essa variável é muito importante para a indústria uma vez que determina o tempo que o reforço e o polímero permanecem dentro da matriz e a eficiência de produção. Além disso, o valor de velocidade deve ser controlado, já que ela pode influenciar em parâmetros de qualidade do pellet ligados ao desempenho mecânico, como a impregnação das fibras (MINCHENKOV et al., 2021).

Nesse trabalho a variável foi avaliada em dois níveis: $V_1 = 7$ m/min (C2.O115) e $V_2 = 15$ m/min (C2.O215). As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (Figura 3.12).

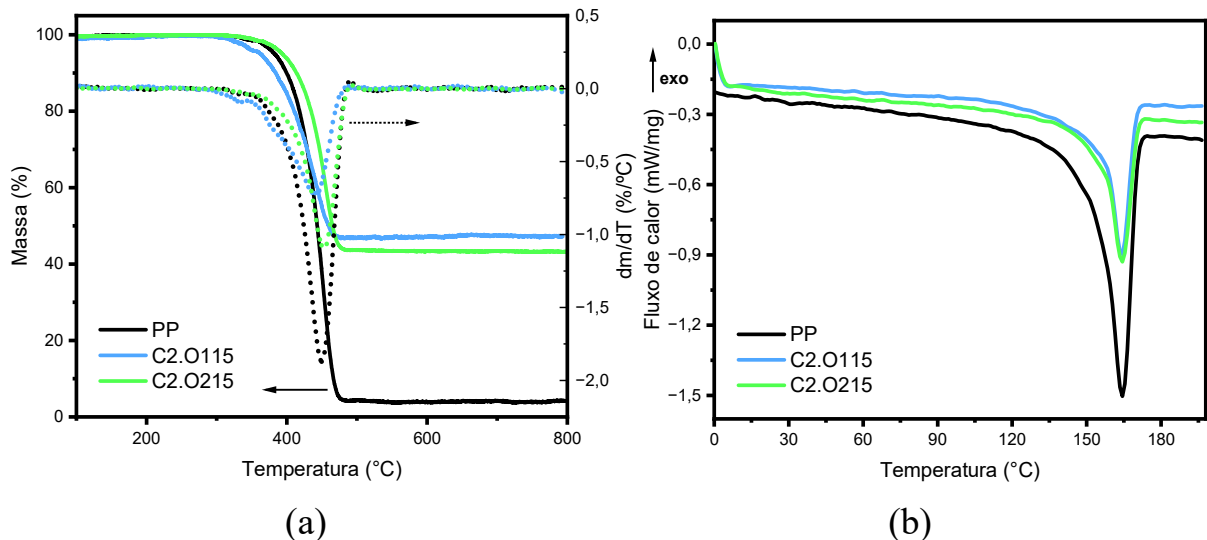


FIGURA 3.12 – Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação de velocidade de pultrusão.

Através das curvas de TG/DTG é possível observar uma diferença na perda percentual em massa de PP (~ 3%) e uma diminuição na estabilidade térmica (~ 22 °C) do MC com a velocidade menor (C2.O115) em relação ao com maior velocidade (C2.O215) (Tabela 3.8). Essa mudança na estabilidade térmica deve ser considerada na aplicação final do material.

TABELA 3.8 – Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação de velocidade de pultrusão.

	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PP	317	483	96
C2.O115	295	479,	54
C2.O215	319	484	57

Considerando a cristalinidade do MCs é possível observar uma diferença na porcentagem cristalina de cada material, assim como na ΔH_f (Tabela 3.9). A diferença na cristalinidade pode ser explicada pelo tempo que o material ficou submetido ao aquecimento e a distribuição de temperatura. Minchenkov e col. desenvolveram um modelo 3D para avaliar a distribuição da temperatura em

função da velocidade e validaram o modelo experimentalmente utilizando termopares para monitorar a temperatura no interior do bloco de matriz no processo de pultrusão termoplástica baseada em fitas FV/PP. Os autores observaram que a amostra com menor velocidade (0,2 m/min) foi aquecida até a temperatura de fusão em toda a seção transversal e com o aumento da velocidade (0,4 m/min) a amostra atingiu a temperatura de fusão apenas na periferia do perfil (MINCHENKOV et al., 2023). No caso deste estudo, o aumento da velocidade implicou em um menor tempo do MC na matriz de aquecimento e, provavelmente, acarretou em um aquecimento ineficiente que influenciou na formação dos cristais. Sendo que, o aumento da velocidade não se mostrou favorável para a cristalinidade dos compósitos.

Outro fator que pode ter contribuído para o aumento da cristalinidade do C2.O115, em relação ao C2.O215, e que não podemos descartar é a maior presença de FVs (BATISTA; REZENDE; BOTELHO, 2021).

TABELA 3.9 – Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação de velocidade de pultrusão.

	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	C_{DSC} (%)
PP	165	81,8	39,5
C2.O115	163	42,7	33,6
C2.O215	163	38,6	30,3

Posteriormente foi realizado a avaliação das propriedades de tração e flexão dos materiais (Figura 3.13). Alguns estudos realizados anteriormente, e apresentados no item 1.6 do capítulo 1, relataram que a velocidade pode afetar a impregnação da resina nas fibras.

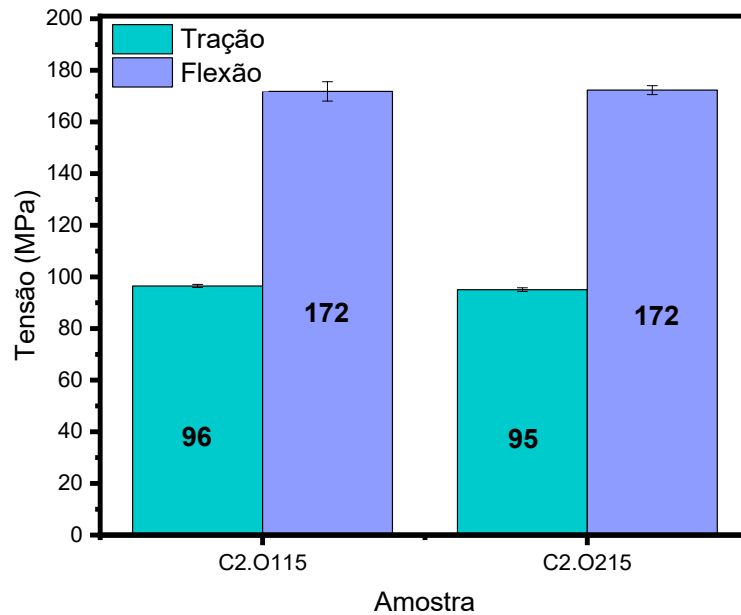


FIGURA 3.13 – Propriedades de tração e flexão das amostras do estudo de variação de velocidade de pultrusão.

De acordo com esses estudos, era de se esperar que o material com menor velocidade apresentasse valores maiores, porém não foi observado diferenças. Observando os estudos presente na literatura, é possível constatar que as velocidades utilizadas estão abaixo dos valores abordados neste estudo. Por se tratar de um trabalho aplicado as velocidades adotadas foram maiores para aumentar a eficiência de produção. Nesse caso, é possível supor que não existe diferenças na dispersão/impregnação das fibras quando é utilizado valores de velocidade superiores a 7 m/min. Sendo assim, pensando em uma produção de larga escala a utilização de uma velocidade maior é mais eficiente.

3.5 Fibra de vidro

O trabalho contou com o emprego de cinco FVs com aspectos superficiais diferentes e nessa seção será abordado a caracterização de três delas (F1, F2 e F4), no qual se faz necessário para a discussão que será abordada no próximo tópico (3.6 – Fibras e aditivos). A primeira caracterização realizada com

as FVs foi em relação ao padrão cristalográfico. A difratometria das três FVs apresentou ampla difração com um pico em torno de 25° em 2θ (Figura 3.14).

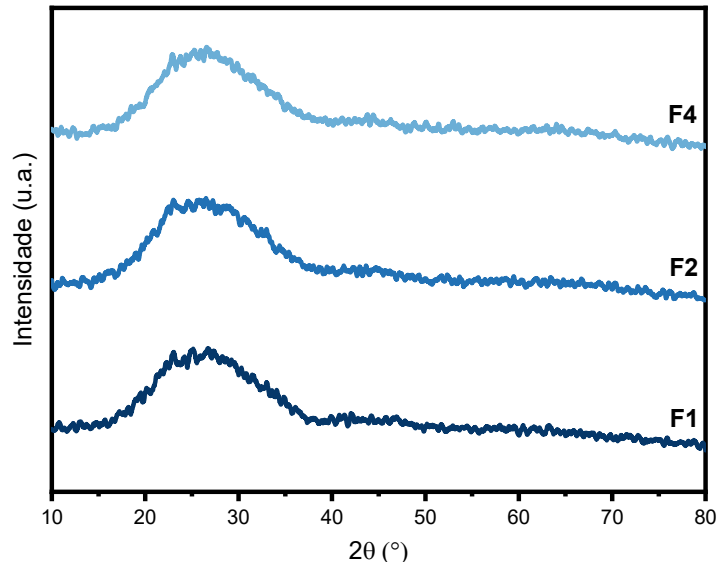


FIGURA 3.14 – Difratogramas das FVs utilizadas nos MCs do item 3.6.

O resultado obtido está de acordo com o padrão de FV encontrado na literatura e apresenta a natureza amorfa do dióxido de silício (SiO_2) (ADEKOMAYA; ADEDIRAN; ADAMA, 2018; YURDAKUL et al., 2015).

As FVs estudadas provêm de fornecedores distintos, sendo assim, cada fabricante submeteu as suas fibras a um tratamento superficial. Esses tratamentos resultaram em características superficiais diferentes, no qual é visualizado nas micrografias apresentadas na Figura 3.15.

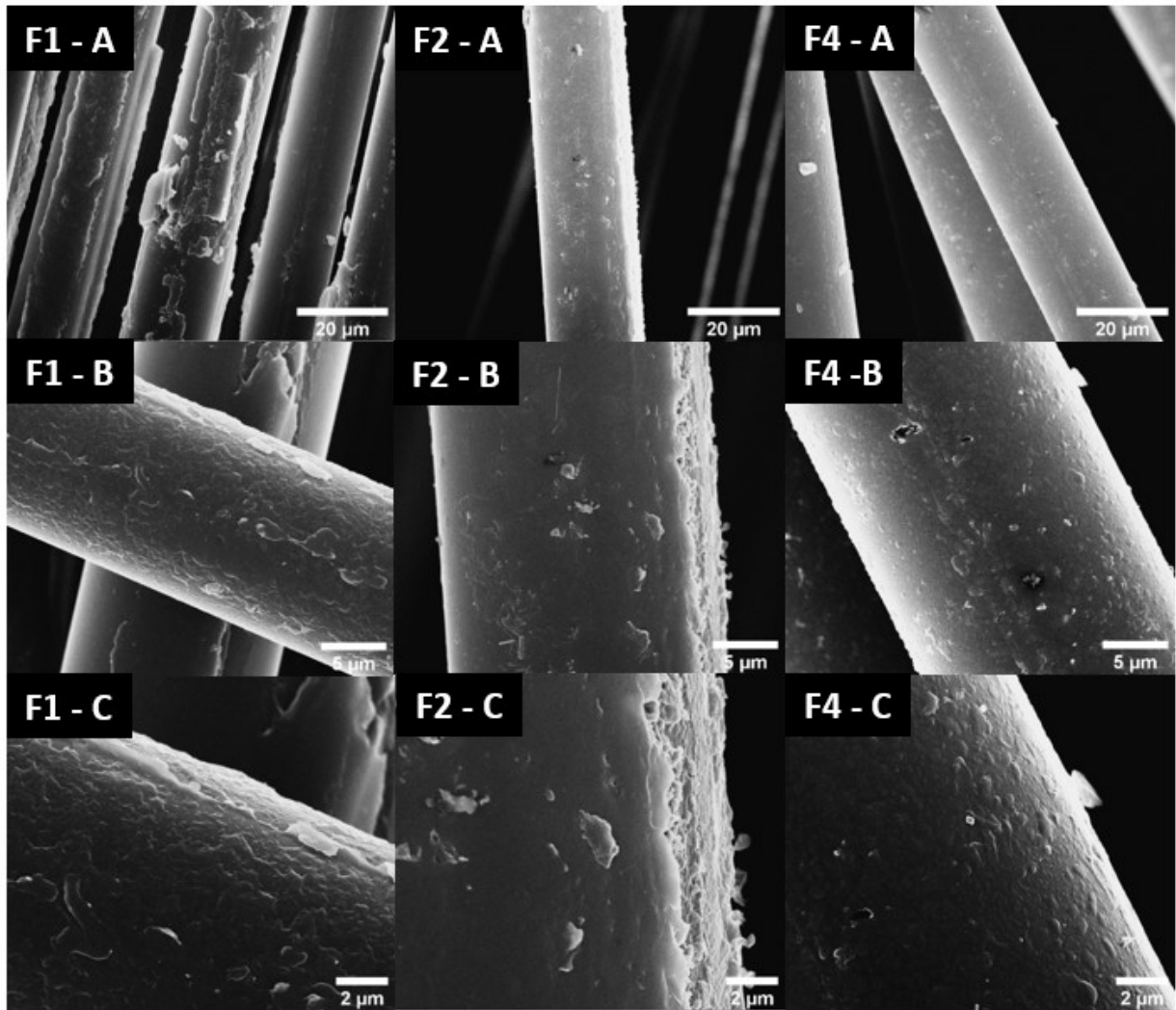


FIGURA 3.15 – Micrografias das FVs em três ampliações utilizadas nos MCs do item 3.6. Legenda: A, B e C são 500, 10 000 e 20 000 x de ampliação, respectivamente.

Através das imagens foi possível observar que a fibra F4 apresentou uma superfície mais lisa, com pouca textura, apesar da uniformidade, enquanto a fibra F1 apresentou uma texturização maior e distribuída uniformemente por toda a fibra, quando comparada com F4. A fibra F2 apresentou textura por toda a sua fibra, porém, visualmente, inferior quando comparado com a fibra F1. Observando a fibra F4, na menor ampliação (Figura 3.15F4 – A), foi possível constatar uma aparência superficial lisa, onde a pouca textura só pode ser observada com a ampliação da imagem (Figura 3.15F4 – C).

Uma boa adesão na interface entre a matriz e a fibra resulta em maiores valores nas PMs e uma forma de conseguir isso é através de modificações na superfície da fibra. Etcheverry e Barbosa fizeram tratamentos superficiais nas FVs que garantiram diferentes texturas e observaram grande influência na interface matriz/fibra dos materiais (ETCHEVERRY; BARBOSA, 2012).

3.6 Fibras e aditivos

A última variável avaliada neste trabalho foi a composição dos MCs. Neste caso, as variáveis estudadas foram as quantidades de MA enxertado no PP, onde A1 apresenta 1% de MA e A3, seguindo as especificações do fabricante o qual não descreve quantitativamente qual é o valor, apresenta um alto teor. Além disso, foram avaliadas três FVs com aspectos superficiais diferentes, apresentadas no item anterior (3.5). Desta forma, o estudo seguiu com 6 amostras distintas. Neste item, decidimos fazer a análise dos efeitos utilizando duas abordagens distintas: uma univariada e uma segunda multivariada. No primeiro caso, foi avaliada a influência das fibras e dos aditivos de modo isolado. Finalmente, a análise dos efeitos conjuntamente, utilizando uma abordagem multivariada, permitiu analisar o efeito da variável do tipo de fibra sobre o teor de aditivo.

A influência da concentração do aditivo já pode ser observada através do estudo mecânico (Figura 3.16). Os MCs com o agente de acoplamento A3 apresentaram um decaimento nas PMs, principalmente as amostras C2.O232 e C2.O234 (Figura 3.16b) em relação as amostras com A1, que exibiram maiores valores de tração e flexão (Figura 3.16a).

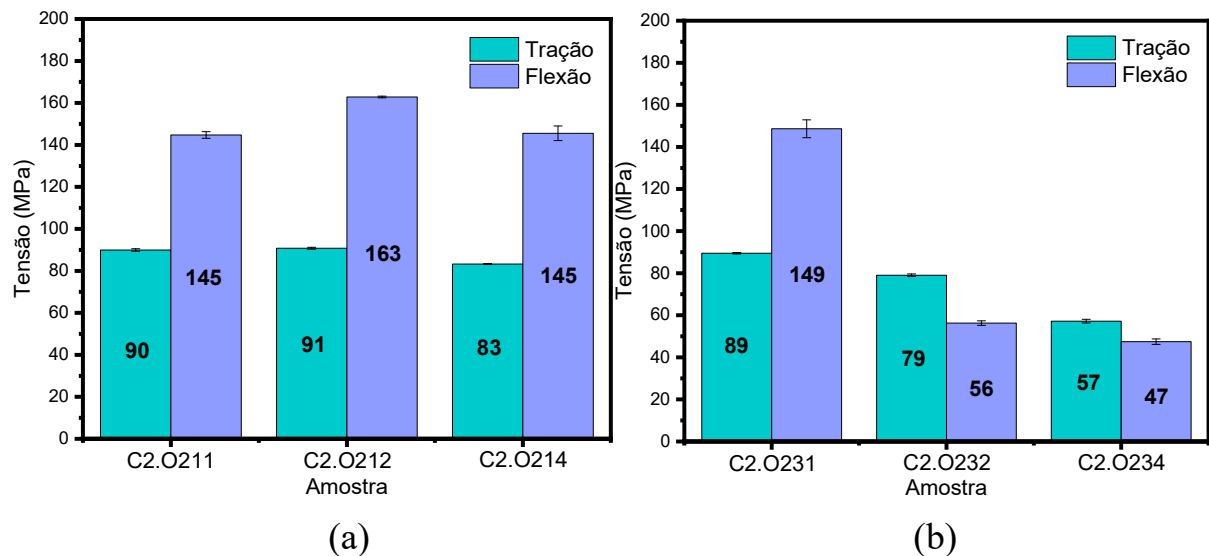


FIGURA 3.16 – Propriedades de tração e flexão das amostras do estudo de variação de aditivo e fibras: (a) A1 e (b) A3.

A literatura relata que o uso de elevadas concentrações de MA pode reduzir a resistência a tração devido a diminuição do contato intermolecular entre as cadeias poliméricas (ANBUPALANI; VENKATACHALAM; RATHANASAMY, 2020; MOHAN; JAYANARAYANAN; MINI, 2021; RABELLO; DE PAOLI, 2013). Dento do conjunto de MCs, os produzidos com o aditivo A3 apresentaram um decréscimo nas suas propriedades provavelmente devido à alta concentração de anidrido. Inicialmente, já foi possível observar que a concentração de anidrido influencia nas PMs; porém, os resultados mostram que existe outra influência, visto que a amostra C2.O231 apresenta valores comparáveis aos MCs produzidos com o aditivo A1.

A investigação da influência das variáveis prosseguiu com as análises térmicas (Figura 3.17). Através das curvas termogravimétricas é possível observar que os MCs apresentaram diferentes perdas de massa (Figura 3.17a).

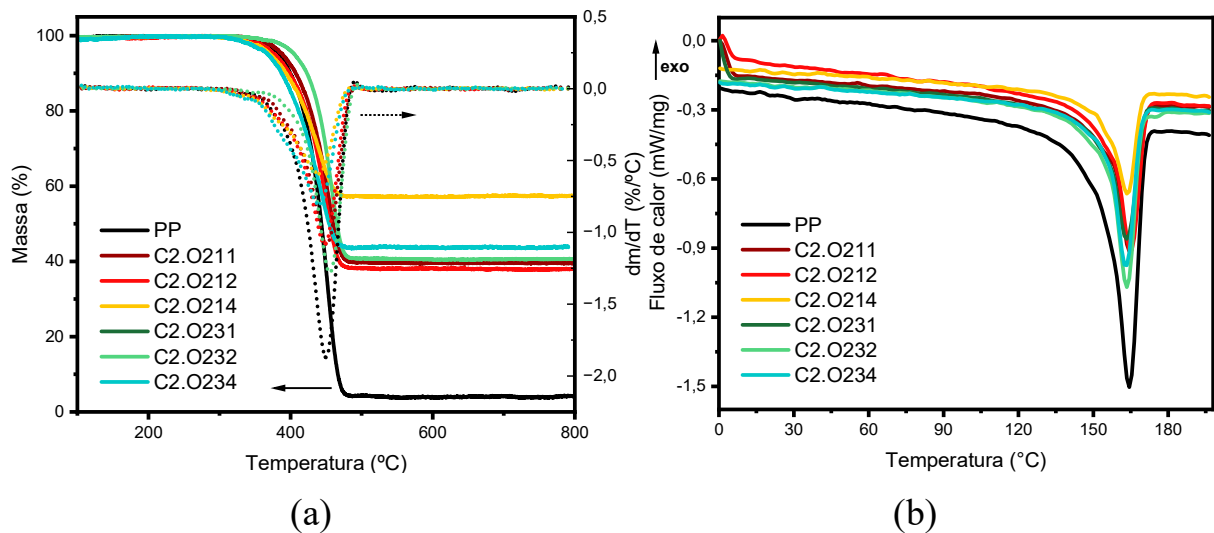


FIGURA 3.17 – Curvas de: (a) TG/DTG e (b) DSC das amostras com variação de aditivo e fibra.

Foi observado que as porcentagens de massa de PP variaram bastante entre os MCs, principalmente no C2.O214, cujo material apresentou a menor perda de massa e, conseqüentemente, é o material com o maior teor de fibras (Tabela 3.10). Observando essas variações quanto a mudança de aditivos é constatada uma diminuição na massa percentual de PP quando passamos do aditivo A1 para A3, com exceção das amostras com a fibra F4.

O compósito C2.O212, com a maior porcentagem em massa de PP (62%), apresentou os maiores valores de tração e flexão (91 e 163 MPa) e isso pode ser reflexo de uma dispersão/impregnação eficiente das fibras. No item 3.2 a maior porcentagem em massa de PP apresentou influência nas PMs e na dispersão das fibras. O material C2.O211 apresentou a segunda maior porcentagem em massa de PP (60%) e valores de tração e flexão (90 e 145 MPa) próximos ao MC discutido anteriormente.

Analisando o conjunto de dados de Δm podemos constatar que deve existir outro aspecto que influencia as PMs, uma vez que o material C2.O214 apresentou a menor porcentagem em massa de PP (43%) dentre esses MCs e, mesmo assim, apresentou valores de PMs comparáveis com as amostras C2.O212 e C2.O211.

TABELA 3.10 – Resultados obtidos das análises de TG das amostras com variação de aditivo e fibra.

	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Δm (%)
PP	317	483	96
C2.O211	318	484	60
C2.O212	293	480	62
C2.O214	278	478	43
C2.O231	309	487	55
C2.O232	301	484	59
C2.O234	296	478	56

Para esse conjunto de MCs, todos sofreram uma diminuição na estabilidade térmica, com exceção do material C2.O211 que apresentou valor próximo ao PP. Essa mudança deve ser levada em conta e impacta diretamente a aplicação final, visto que, a partir dela o PP inicia o processo de degradação (ZHU et al., 2014b).

Examinando os MCs quanto a sua cristalinidade, é possível observar uma diminuição na área da curva dos materiais quando comparados com o PP (Figura 3.17b). Na Tabela 3.11 é possível observar as variações na cristalinidade sofridas pelos MCs. Analisando os MCs com o aditivo A1 foi possível observar que as PMs aumentam com a cristalinidade. Sabe-se que a cristalinidade tem um impacto no comportamento macroscópico dos polímeros semicristalinos e segundo alguns autores o seu aumento pode ser benéfico para as propriedades de tração e flexão (PARENTEAU et al., 2012; RIZVI, 2017). Porém, as PMs dos MCs com o aditivo A3 mostraram não depender do grau de cristalinidade, com um comportamento inverso, quanto maior a cristalinidade, menor as PMs. Nesse caso, provavelmente as interações que ocorrem entre a interface da matriz e da fibra com o aditivo exerceram uma maior influência sobre os resultados de PM

que a própria cristalinidade. Esse comportamento ainda não foi reportado na literatura.

TABELA 3.11 – Resultados obtidos das análises de DSC das amostras com variação de aditivo e fibra.

	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	C_{DSC} (%)
PP2	165	81,8	39,5
C2.O211	163	39,9	32,4
C2.O212	163	42,1	33,5
C2.O214	164	32,5	25,9
C2.O231	162	37,4	30,6
C2.O232	163	48,1	38,3
C2.O234	163	46,9	39,7

Posteriormente, por esse conjunto abordar modificações na composição dos MCs, eles foram caracterizados quanto a molhabilidade (Figura 3.18). A molhabilidade é a tendência do líquido se aderir ou espalhar ao entrar em contato com a superfície de um material sólido dependendo do equilíbrio de forças entre as interações intermoleculares adesivas, forças atrativas entre a superfície sólida e as moléculas do líquido, e coesivas, forças atrativas entre as moléculas do líquido (MALAKI et al., 2021). O PP é um polímero apolar com propriedades hidrofóbicas, os ângulos de contato experimentais relatado na literatura para o i-PP variam entre 87° e 117° (JIANG et al., 2014). O valor obtido para o i-PP desse estudo foi de aproximadamente 95° e esse se encontra na faixa descrita na literatura. A partir da análise utilizando uma abordagem univariada o ângulo de contato dos MCs é possível observar que não houve grandes variações quando comparado com o PP, com exceção do C2.O212 que apresentou um comportamento mais hidrofóbico, com um ângulo de aproximadamente 102°.

Analisando a tensão superficial é notado que todos os MCs tiveram uma diminuição nos seus valores quando comparado com a matriz de PP, principalmente o material C2.O212, que apresentou uma relação inversa entre tensão superficial e o ângulo de contato. Observando esses resultados de ângulo de contato e tensão superficial quanto a modificação somente da fibra ou do aditivo não foi observado nenhuma relação.

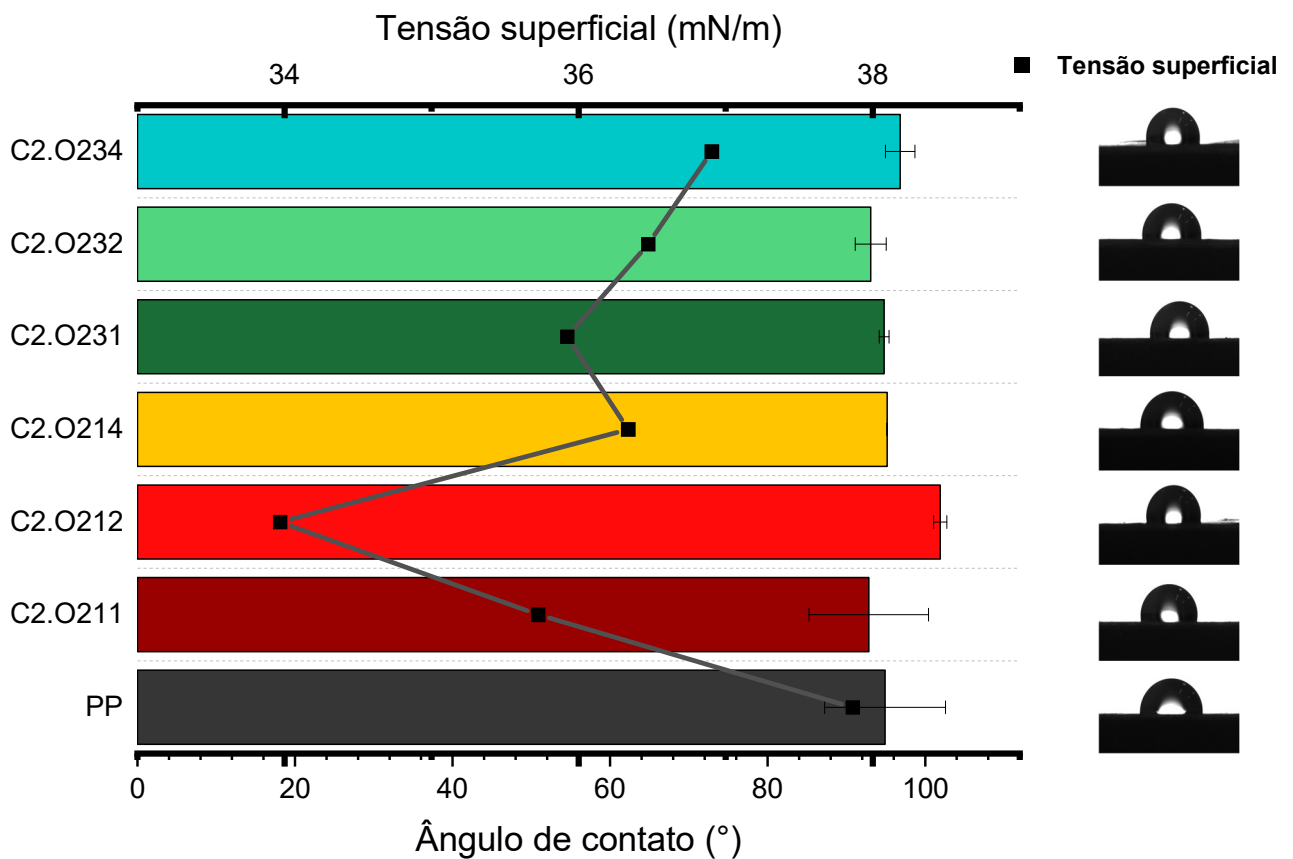
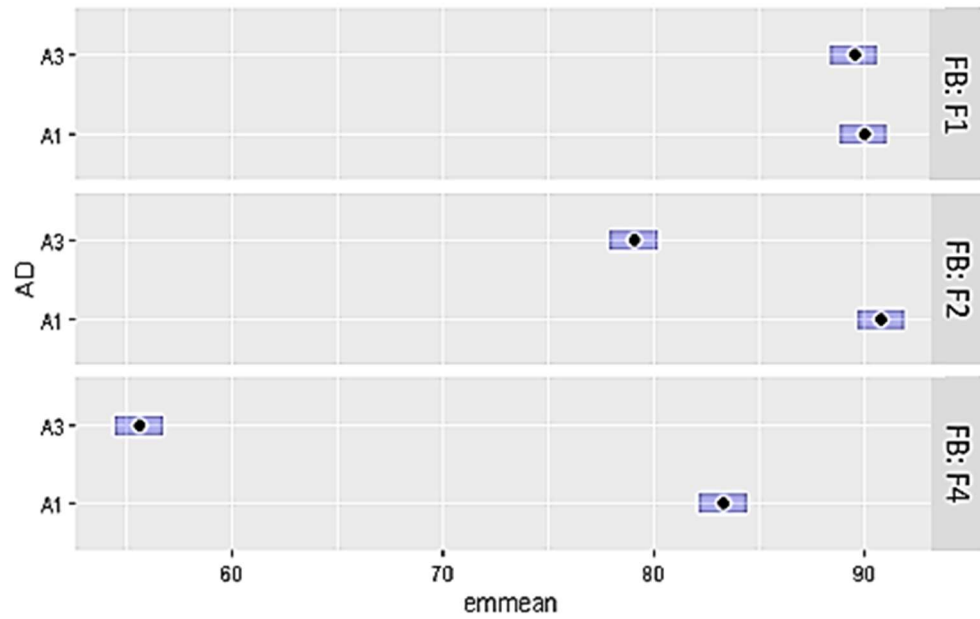


FIGURA 3.18 – Ângulo de contato e tensão superficial das amostras com variação de aditivo e fibra.

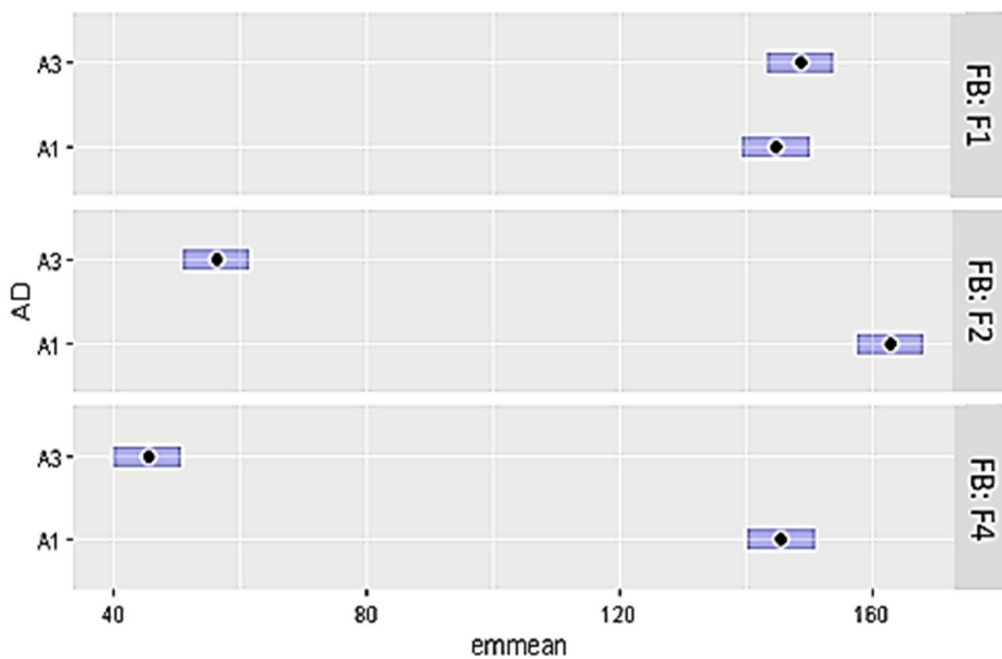
Os estudos geralmente abordam a influência isolada do aditivo e da fibra e como a modificação dessas variáveis podem interferir na performance mecânica dos MCs, conforme apresentado no item 1.6 do capítulo 1. No entanto, o presente estudo busca avançar em entender as múltiplas variáveis que, quando combinadas, podem exercer comportamentos diversos do previsto. Assim, com cada uma das respostas encontradas nas caracterizações apresentadas

anteriormente foi realizado um planejamento multinível, com dois níveis para o aditivo e três níveis para a FV. Foram obtidos gráficos de Tukey e utilizando o método de método Length (com um planejamento 2^2) foi possível obter os gráficos de Pareto. As respostas encontradas para a perda de massa, entalpia de fusão, cristalinidade e tensão superficial não apresentaram resultados significativos e podem ser encontrados no Anexo. A resposta obtida para o ângulo de contato mostrou forte influência da combinação do aditivo e da fibra (Figura B.10 no Anexo. A), porém o coeficiente de determinação (R^2) apresentou um valor de 0,62, demonstrando um baixo ajuste do modelo às respostas observadas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Para entender todos os resultados de tração e flexão também foram realizados o teste de Tukey, com as médias e desvios de cada análise (Figura 3.19). Em ambos os testes o modelo linear obteve um R^2 superior a 0,99, mostrando uma boa correlação entre os resultados. Através dessa primeira análise foi possível observar que os resultados mecânicos dos MCs com a fibra F1 possuem valores de tração e flexão semelhantes com os dois aditivos. Já as amostras com a fibra F4 e F2 apresentaram forte influência do aditivo nas suas respostas mecânicas, sendo que em ambos os resultados as PMs foram otimizadas quando combinadas com o aditivo A1. Através dessa primeira análise é possível observar que possivelmente a alta concentração do MA do aditivo A3 foi prejudicial na adesão da interface matriz-fibra e, por consequência, nas PMs.



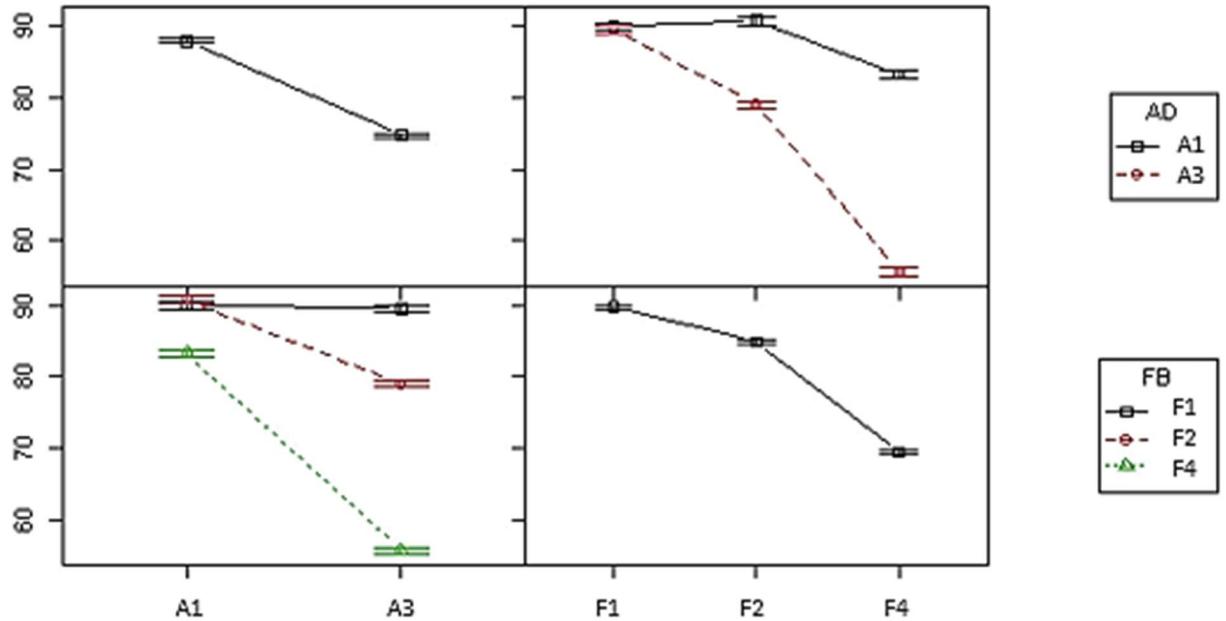
(a)



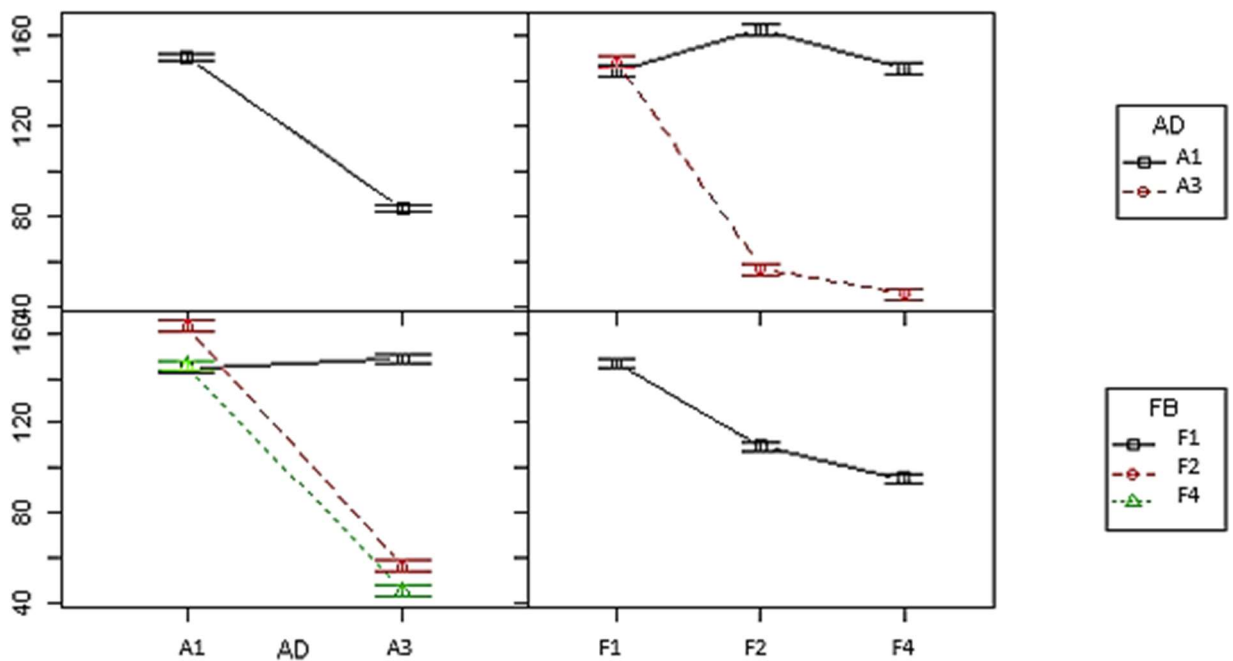
(b)

FIGURA 3.19 – Gráfico de Tukey para (a) tração e (b) flexão das amostras com variação de aditivo e fibra.

Continuando a análise multivariada da influência das duas variáveis, a Figura 3.20 apresenta o gráfico de efeitos, onde é possível observar a influência de cada uma das variáveis isoladas e combinadas nas respostas de PMs obtidas.



(a)



(b)

FIGURA 3.20 – Gráfico de efeitos para (a) tração e (b) flexão das amostras com variação de aditivo e fibra.

Os primeiros quadrantes se referem-se à influência única do aditivo, onde é possível observar uma diminuição da PM, onde as respostas com maiores valores numéricos de tração e flexão foram encontradas com o aditivo A1. Dessa

forma, podemos considerar que o enxerto com somente 1% de MA (A1) resultou em interações termodinamicamente favorecidas, apresentando uma maior interação na interface das duas fases (LEONTIADIS; ACHILIAS; TSIVINTZELIS, 2023). Esse resultado é confirmado por ganhos nas PMs dos MCs.

Através do quarto quadrante é possível observar o efeito das fibras nas respostas mecânicas. Foi constatado que os MCs com a fibra F4 exerce uma influência negativa nas PMs dos MCs. Lembrando das micrografias das FVs do item 3.5, foi constatado que a fibra F4 possuía a superfície com menor textura. Trabalhos publicados por Wu e col. e Budiyanoro e col. mostraram a influência da textura da fibra na ligação interfacial (BUDIYANTORO; ROCHARDJO; NUGROHO, 2020b; WU et al., 2015). Em ambos os trabalhos os autores relataram que o aumento da texturização na superfície da fibra proporciona uma maior ligação entre a matriz e a fibra.

O segundo e o terceiro quadrante apresentam a influência do uso dos aditivos nas fibras e das fibras nos aditivos, respectivamente. Nesses quadrantes foi possível observar a combinação das variáveis e as suas influencias nas PMs através de uma análise multivariada. Apesar da fibra F4 apresentar uma baixa textura e influenciar negativamente as PMs, quando combinada com o aditivo A1 suas propriedades de tração e flexão são aumentadas numericamente. A diferença entre os aditivos fez com que as repostas obtidas fossem distintas. Uma possibilidade é que o aditivo, em quantidades elevadas de anidrido, pode fazer com que as cadeias poliméricas percam contato intermolecular entre elas e tenham uma redução da resistência a tração, por exemplo (ANBUPALANI; VENKATACHALAM; RATHANASAMY, 2020; MOHAN; JAYANARAYANAN; MINI, 2021; RABELLO; DE PAOLI, 2013).

A fibra F1 mostrou que a alta textura em sua superfície apresentada nas micrografias foi um fator determinante, onde não é observado grandes diferenças nas repostas com os dois aditivos (3º quadrante). A fibra apresentou

uma superfície com textura uniforme por toda a extensão e garantiu uma maior superfície de contato entre as fases. Nesse caso, a matriz conseguiu desempenhar a sua função na máxima eficiência, distribuindo as tensões e garantindo um material mais resistente. Independente do aditivo utilizado.

Analisando as respostas obtidas para a fibra F2 foi possível observar que as PMs foram fortemente influenciadas pelo aditivo utilizado. Essa fibra apresentou nas suas micrografias uma textura intermediária e, assim como a fibra F4, mostrou que suas propriedades são melhoradas, no sentido de terem valores superiores de PMs, quando utilizado o aditivo A1. Nesses casos a utilização do aditivo pode contornar o problema da superfície da fibra e, assim como no caso da fibra F2, pode apresentar resultados superiores que uma fibra com uma alta e uniforme textura (3º quadrante).

Em síntese, observando o 3º quadrante, é possível constatar que o maior desempenho mecânico foi alcançado com a combinação da fibra F2, de textura intermediária, e do aditivo A1, com concentração de 1% de MA.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível verificar como algumas variáveis do processo de pultrusão termoplástica e composição do MC podem influenciar nas propriedades de tração e flexão. A modificação da geometria de matriz mostrou influenciar na cristalinidade do material, onde houve uma variação de aproximadamente 11% entre os materiais, e na dispersão das fibras. A adição do conformador ao processo de pultrusão não foi benéfico, visto que influenciou negativamente nas PMs dos materiais e não cumpriu a sua função de oferecer um pellet cilíndrico e uniforme. O estudo sobre o aumento da velocidade de pultrusão mostrou que acima de 7 m/min, apesar de existir uma diferença na cristalinidade, não há diferenças nas PMs. As modificações na textura da FV e na concentração de MA mostraram influenciar nas PMs, onde, através da análise multivariada, foi possível constatar que a combinação de textura intermediária e menor concentração apresentaram o maior desempenho na tração (91 MPa) e flexão (163 MPa) com o material C2.O212.

A relevância do presente trabalho se atribui pelo estudo de amostras que já são comercializadas, por fazer avaliações pertinentes para o desenvolvimento da indústria de MC e melhorar compreensão desses materiais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Após a conclusão do presente trabalho e refletindo sobre a sua continuidade, existem alguns parâmetros que podem ser estudados e aprofundados, como:

- Estudo da distribuição da temperatura nas diferentes configurações da matriz de aquecimento;
- Estudo da variação de pressão no interior da matriz de aquecimento;
- Análise de imagens dos MCs com diferentes velocidades para observar a impregnação e distribuição das fibras;
- Imagens dos corpos de provas de todas as variações abordadas;
- Análise de microscopia de força atômica para aprofundar os estudos sobre as diferentes rugosidades das FVs.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEKOMAYA, O.; ADEDIRAN, A. A.; ADAMA, K. Characterization and morphological properties of glass fiber reinforced epoxy composites fabricated under varying degrees of hand lay-up techniques. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 22, n. 1, p. 110, 8 fev. 2018.
- AFFANDI, R. D. et al. A study on mechanical and thermal properties of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/palm kernel shell composites with maleic anhydride grafted polypropylene as compatibilizer. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, n. S1, 30 maio 2018.
- AFPM COMMUNICATIONS. **As Air Travel Increases, Petrochemicals Make Flights More Efficient.** Disponível em: <<https://www.afpm.org/newsroom/blog/air-travel-increases-petrochemicals-make-flights-more-efficient>>. Acesso em: 12 jun. 2024.
- AGARWAL, J. et al. Progress of novel techniques for lightweight automobile applications through innovative eco-friendly composite materials: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 33, n. 7, p. 978–1013, 12 jul. 2020.
- AL-QURESHI, H. A. Automobile leaf springs from composite materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, n. 1–3, p. 58–61, dez. 2001.
- ALSEWAILEM, F. D.; BINKHDER, Y. A. Effect of Coupling Agent on the Properties of Polymer/Date Pits Composites. **Journal of Composites**, v. 2014, p. 1–7, 9 jan. 2014.
- ALSINANI, N.; LABERGE LEBEL, L. Effect of high pulling speeds on the morphologies of pultrudates in a thermoplastic pultrusion process. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 36, n. 9, p. 3566–3584, 3 set. 2023.
- ANBUPALANI, M. S.; VENKATACHALAM, C. D.; RATHANASAMY, R. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers – A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 39, n. 13–14, p. 520–544, 14 jul. 2020.
- ARICI, A. et al. Influence of annealing on the performance of short glass fiber-reinforced polyphenylene sulfide (PPS) composites. **Journal of Composite Materials**, v. 39, n. 1, p. 21–33, 2005.
- ASSIS, M. et al. Polypropylene Modified with Ag-Based Semiconductors as a Potential Material against SARS-CoV-2 and Other Pathogens. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 4, n. 10, p. 7102–7114, 14 out. 2022.
- BATISTA, N. L. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 195–201, 12 fev. 2016.

- BATISTA, N. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. The Influence of Crystallinity on the Weather Resistance of CF/PEEK Composites. **Applied Composite Materials**, v. 28, n. 1, p. 235–246, 9 fev. 2021.
- BERNARDINO, E. **Setor de compósitos cresceu 5,6% em 2019**. Disponível em: <<https://almaco.org.br/2020/04/30/setor-de-compositos-cresceu-56-em-2019/>>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- BERNARDINO, E. **Consumo de compósitos cresceu 17,8% em 2021**. Disponível em: <<https://almaco.org.br/2022/04/27/consumo-de-compositos-cresceu-178-em-2021/>>. Acesso em: 9 mar. 2024.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.
- BLANCO, D. et al. Advanced materials and multi-materials applied in aeronautical and automotive fields: a systematic review approach. **Procedia CIRP**, v. 99, p. 196–201, 2021.
- BUDIYANTORO, C.; ROCHARDJO, H. S. B.; NUGROHO, G. Effects of Processing Variables of Extrusion–Pultrusion Method on the Impregnation Quality of Thermoplastic Composite Filaments. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2833, 28 nov. 2020a.
- BUDIYANTORO, C.; ROCHARDJO, H. S. B.; NUGROHO, G. Effects of Processing Variables of Extrusion–Pultrusion Method on the Impregnation Quality of Thermoplastic Composite Filaments. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2833, 28 nov. 2020b.
- BUDIYANTORO, C.; ROCHARDJO, H. S. B.; NUGROHO, G. Design, Manufacture, and Performance Testing of Extrusion–Pultrusion Machine for Fiber-Reinforced Thermoplastic Pellet Production. **Machines**, v. 9, n. 2, p. 42, 17 fev. 2021.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2020.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber ed. São Paulo: [s.n.].
- CHEN, K. et al. Thermoplastic Reaction Injection Pultrusion for Continuous Glass Fiber-Reinforced Polyamide-6 Composites. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 463, 2 fev. 2019.
- CHUN, K. S.; HUSSEINSYAH, S.; AZIZI, F. N. Characterization and Properties of Recycled Polypropylene/Coconut Shell Powder Composites: Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Modification. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 3, p. 287–294, fev. 2013.
- CHUN, K. S.; YENG, C. M.; HUSSIENSYAH, S. Green coupling agent for agro-waste based thermoplastic composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2441–2450, 20 jul. 2018.
- COSTA, M. L. et al. Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 317–322, set. 2005.

- DA SILVA, F. P. et al. Polipropileno verde a partir do glicerol: estudo de mercado e instalação de uma planta no Brasil. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia – ISSN: 1984-5693**, v. 11, 20 dez. 2019.
- DAMIN, K. V. S.; DA SILVA, L.; MENDES, F. B. Estudo da aplicação da fibra do caule do Zea mays nas propriedades do polipropileno. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 62–73, 2016.
- DE ROSA, C. et al. Stability and phase transformations of the mesomorphic form of isotactic polypropylene in stereodeficient polypropylene. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 11, p. 3590–3600, nov. 2013a.
- DIETZ, A. G. Composite materials: A general overview. Em: **Theory and Design of Wood and Fiber Composite Materials**. New York: [s.n.].
- DOMINGOS, Y. S. **Avaliação do envelhecimento ambiental do compósito polimérico na estação de tratamento de efluentes do sistema central de Natal – RN – Brasil**. [s.l.] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, 2017.
- ETCHEVERRY, M.; BARBOSA, S. E. Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 1084–1113, 18 jun. 2012.
- FATAHILLAH; BUDIYANTORO, C.; NUGROHO, A. W. Effect of mold design, melting temperature and pulling speed on impregnation quality of carbon fiber reinforced polypropylene pellet. Anais: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2023.
- FAZELI, M.; FLOREZ, J. P.; SIMÃO, R. A. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, n. Outubro 2018, p. 207–216, 2019.
- FELIPE, R. C. T. D. S. **Envelhecimento ambiental acelerado em PRF a base de tecidos híbridos kevlar/vidro: propriedades e instabilidade estrutural**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal, 2012.
- GHAFFARI, M. et al. An overview of the use of biomaterials, nanotechnology, and stem cells for detection and treatment of COVID-19: towards a framework to address future global pandemics. **Emergent Materials**, v. 4, n. 1, p. 19–34, 5 fev. 2021.
- GUO, Y. et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 193, p. 108134, jun. 2020.
- HAHLADAKIS, J. N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179–199, 2018.
- HAN, S. H.; OH, H. J.; KIM, S. S. Evaluation of fiber surface treatment on the interfacial behavior of carbon fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 98–105, abr. 2014.

- HU, D. et al. Research on simulation method of impact resistance of composite wheels made of long glass fiber reinforced thermoplastic introducing anisotropic property. **Composite Structures**, v. 223, p. 110965, set. 2019.
- JIANG, Y. et al. Molecular dynamic simulations of anisotropic wetting and embedding on functionalized polypropylene surfaces. **Chemical Physics**, v. 429, p. 44–50, jan. 2014.
- KARGER-KOCSIS, J. Instrumented impact fracture and related failure behavior in short- and long-glass-fiber-reinforced polypropylene. **Composites Science and Technology**, v. 48, n. 1–4, p. 273–283, jan. 1993.
- LANYI, F. J. et al. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of α -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. **Advanced Engineering Materials**, v. 22, n. 9, 11 set. 2020.
- LAROCK, J. A.; HAHN, H. T.; EVANS, D. J. Pultrusion Processes for Thermoplastic Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 2, n. 3, p. 216–229, 18 jul. 1989.
- LEDUC, S. et al. Ldpe/Agave Fibre Composites: Effect of Coupling Agent and Weld Line on Mechanical and Morphological Properties. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 115–123, 1 fev. 2008.
- LEONTIADIS, K.; ACHILIAS, D. S.; TSIVINTZELIS, I. Effect of the Filler Modification on the Thermal and Mechanical Properties of Composite Polypropylene/Wollastonite Drawn Fibers. **Polymers**, v. 15, n. 14, p. 2986, 8 jul. 2023.
- LI, VICTORC.; ZHANG, Q. **Sprayable strain hardening brittle matrix composites with fire-resistance and high ductility**. Estados Unidos, 2016.
- LIANG, Y.; CHEN, X.; SOUTIS, C. Review on Manufacture of Military Composite Helmet. **Applied Composite Materials**, v. 29, n. 1, p. 305–323, 30 fev. 2022.
- LIN, J.-H. et al. Polypropylene/Short Glass Fibers Composites: Effects of Coupling Agents on Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Morphology. **Materials**, v. 8, n. 12, p. 8279–8291, 2 dez. 2015.
- LU, B.; CHUNG, T. C. New Maleic Anhydride Modified PP Copolymers with Block Structure: Synthesis and Application in PP/Polyamide Reactive Blends. **Macromolecules**, v. 32, n. 8, p. 2525–2533, 1 abr. 1999.
- MADDAH, H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016.
- MALAKI, M. et al. Wettability in Metal Matrix Composites. **Metals**, v. 11, n. 7, p. 1034, 28 jun. 2021.
- MANGALGIRI, P. D. Composite materials for aerospace applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 22, n. 3, p. 657–664, maio 1999.
- MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber, 2011. V. 1.

- MICHAELI, W.; JÜRSS, D. Thermoplastic pull-braiding: Pultrusion of profiles with braided fibre lay-up and thermoplastic matrix system (PP). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 27, n. 1, p. 3–7, jan. 1996.
- MINCHENKOV, K. et al. Thermoplastic Pultrusion: A Review. **Polymers**, v. 13, n. 2, p. 180, 6 jan. 2021.
- MINCHENKOV, K. et al. Experimental and numerical analyses of the thermoplastic pultrusion of large structural profiles. **Materials & Design**, v. 232, p. 112149, ago. 2023.
- MOHAN, H. T.; JAYANARAYANAN, K.; MINI, K. M. Recent trends in utilization of plastics waste composites as construction materials. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121520, fev. 2021.
- MUZZY, J. D.; KAYS, A. O. Thermoplastic vs. thermosetting structural composites. **Polymer Composites**, v. 5, n. 3, p. 169–172, 30 jul. 1984.
- NAYAK, S. K.; MOHANTY, S. Sisal Glass Fiber Reinforced PP Hybrid Composites: Effect of MAPP on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 10, p. 1551–1568, 2 maio 2010.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1 ed ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2016.
- NOHARA, L. B. et al. Otimização da interface/interfase de compósitos termoplásticos de fibra de carbono/PPS pelo uso do poli(ácido âmico) do tipo BTDA/DDS. **Polimeros**, v. 17, n. 3, p. 180–187, 2007.
- OLIANI, W. L. et al. Study of gel formation by ionizing radiation in polypropylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 20–25, mar. 2013.
- OTA, W. N.; AMICO, S. C.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on the combined effect of injection temperature and fiber content on the properties of polypropylene-glass fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 6, p. 873–881, maio 2005.
- PARENTEAU, T. et al. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity. **Polymer**, v. 53, n. 25, p. 5873–5884, nov. 2012.
- PAWLAK, A.; GALESKI, A. Crystallization of Polypropylene. Em: **Polypropylene Handbook**. Cham: Springer International Publishing, 2019. P. 185–242.
- PHAN, T. T. M.; DENICOLA, A. J.; SCHADLER, L. S. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 9, p. 1451–1472, 31 maio 1998.
- PLASKIT. **Quanto custa para fabricar uma peça plástica?** Disponível em: <<https://www.plaskit.com.br/quanto-custa-para-fabricar-uma-peca-plastica/#:~:text=O%20polipropileno%2C%20polietileno%2C%20poliestireno%20e,americanos%20por%20quilo%20do%20material.>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

- POLETTI, M. Compósitos termoplásticos com madeira – uma breve revisão. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 2, n. 4, p. 42–48, 2017.
- PRACELLA, M. et al. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 13, p. 2218–2230, out. 2006.
- PUNYAMURTHY, R. et al. Mechanical properties of abaca fiber reinforced polypropylene composites: Effect of chemical treatment by benzenediazonium chloride. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, v. 29, n. 3, p. 289–294, jul. 2017.
- RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2013.
- RAGUNATHAN, S. et al. The effect of polypropylene maleic anhydride on polypropylene/(recycled acrylonitrile butadiene rubber)/(sugarcane bagasse) composite. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 23, n. 3, p. 228–233, ago. 2017.
- REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. e4–e10, jun. 2000.
- RIZVI, S. J. A. Effect of injection molding parameters on crystallinity and mechanical properties of isotactic polypropylene. **International Journal of Plastics Technology**, v. 21, n. 2, p. 404–426, 25 dez. 2017.
- RODA, D. T. **Tudo sobre plásticos**. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/compostos/compostos.asp>>. Acesso em: 20 jan. 2020.
- SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Banana/Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Hybrid Composites: Fabrication and Performance Evaluation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 4, p. 397–414, 6 abr. 2009.
- SARAVANAN, M.; KUMAR, D. B. A review on navy ship parts by advanced composite material. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 6072–6077, 2021.
- SETLAK, L.; KOWALIK, R.; LUSIAK, T. Practical Use of Composite Materials Used in Military Aircraft. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 4812, 25 ago. 2021.
- SIMANKE, A. G. et al. Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene. **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 152–160, 14 jun. 2016.
- SONG, Y. P. et al. A method for simultaneously improving the flame retardancy and toughness of PLA. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, p. 2295–2301, 2011.
- SPADETTI, C. et al. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 84–90, 16 jan. 2017.
- SU, W.-F. *Structure Morphology Flow of Polymer*. Em: Heidelberg: Springer, 2013. V. 82p. 27–59.

TARPANI, J. R. et al. Inspeção termográfica de danos por impacto em laminados de matriz polimérica reforçados por fibras de carbono. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 318–328, 2009.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, abr. 2006.

TINÔ, S. R.; DE AQUINO, E. M. Polymer composites: Effects of environmental aging and geometric discontinuity in the isotropic and anisotropic behaviors. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 13, p. 1771–1786, 20 jun. 2016.

TIPBOONSRI, P. et al. Optimization of Thermoplastic Pultrusion Parameters of Jute and Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Composite. **Polymers**, v. 16, n. 1, p. 83, 27 dez. 2023.

TIPBOONSRI, P.; MEMON, A. Optimizing thermoplastic pultrusion parameters for quality long fiber thermoplastic pellets in glass fiber-reinforced polypropylene. **Polymers and Polymer Composites**, v. 31, 12 dez. 2023.

TRAXLER, I.; LASKE, S.; FISCHER, J. Strategies for improving product properties of thermoformed multilayer cups with contents of post-consumer polypropylene recyclates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 39, 15 out. 2023.

TSELIOS, CH. Et al. Glass-fiber reinforcement of in situ compatibilized polypropylene/polyethylene blends. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 2, p. 385–394, 1999.

UKOLOV, S. et al. Joint devices for modular removable road pavement slabs made of polymer materials for agribusiness. **E3S Web of Conferences**, v. 175, p. 11026, 29 jun. 2020.

VEDERNIKOV, A. et al. Effects of pulling speed on structural performance of L-shaped pultruded profiles. **Composite Structures**, v. 255, p. 112967, jan. 2021.

VEDERNIKOV, A. et al. Effects of high pulling speeds on mechanical properties and morphology of pultruded GFRP composite flat laminates. **Composite Structures**, v. 301, p. 116216, dez. 2022.

WANG, F. et al. Enhancement of fracture toughness, mechanical and thermal properties of rubber/epoxy composites by incorporation of graphene nanoplatelets. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 87, p. 10–22, 2016.

WANG, Y. et al. Crystallization Behavior and Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1198, 17 jul. 2019.

WIEDMER, S.; MANOLESOS, M. An Experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 19, n. 1, p. 97–112, 18 jan. 2006.

WU, Q. et al. Reaction of carbon fiber sizing and its influence on the interphase region of composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 18, 10 maio 2015.

- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 34, n. 1, p. 19–30, 8 jan. 1971.
- XIAN, G. et al. Parametric Optimisation of Pin-assisted-melt Impregnation of Glass Fiber/Polypropylene by Taguchi Method. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 23, p. 2087–2097, 23 dez. 2006.
- XIANG FU; BOBING HE; XIAN CHEN. Effects of Compatibilizers on Mechanical Properties of Long Glass Fiber-Reinforced Polypropylene. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 6, p. 936–949, 2 mar. 2010.
- YANG, B.-X. et al. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 12, p. 2490–2497, set. 2008.
- YANG, G.; PARK, M.; PARK, S. J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review. **Composites Communications**, v. 14, n. May, p. 34–42, 2019a.
- YANG, G.; PARK, M.; PARK, S. J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review. **Composites Communications**, v. 14, n. May, p. 34–42, 2019b.
- YURDAKUL, A. et al. Novel glass compositions for fiber drawing. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13105–13114, dez. 2015.
- ZDIRI, K. et al. Rheological and thermal behavior of Tunisian clay reinforced recycled polypropylene composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 3759–3768, 11 dez. 2018.
- ZHU, L. H. et al. Properties of Polypropylene and Surface Modified Glass-Fibre Composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 22, n. 4, p. 381–386, 1 maio 2014a.
- ZHU, L. H. et al. Properties of Polypropylene and Surface Modified Glass-Fibre Composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 22, n. 4, p. 381–386, 1 maio 2014b.

APÊNDICE

Esse apêndice refere-se as ampliações das imagens mosaico formadas através de imagens dos pellets obtidas por microscopia óptica e do software Kolor Autopano Pro 3.7. A barra de escala presente nas imagens refere-se a 500 μm .

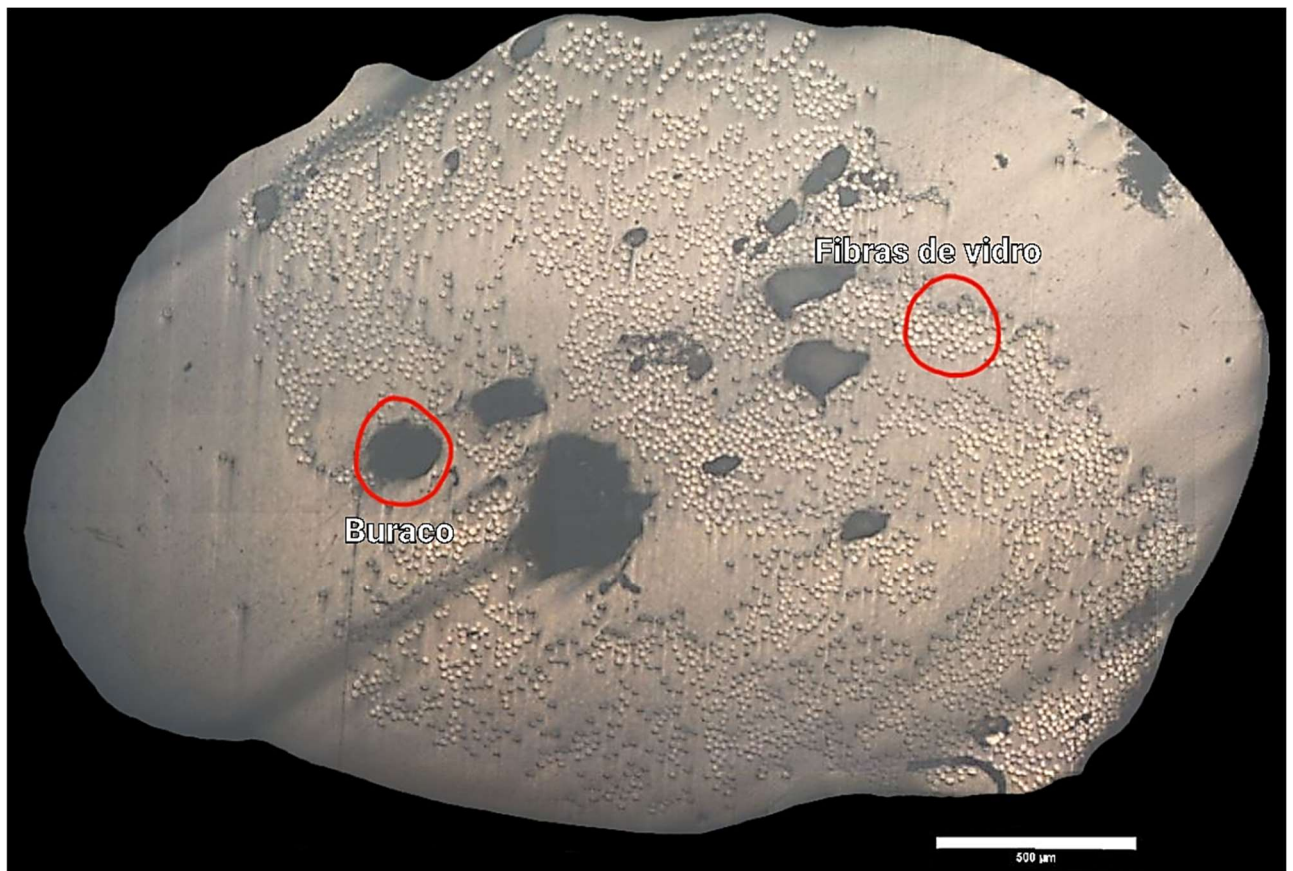


FIGURA A.1 – Imagem mosaico ampliada do pellet produzido pela matriz MP (C2.P122).



FIGURA A.2 – Imagem mosaico ampliada do pellet produzido pela matriz MO (C2.O122).

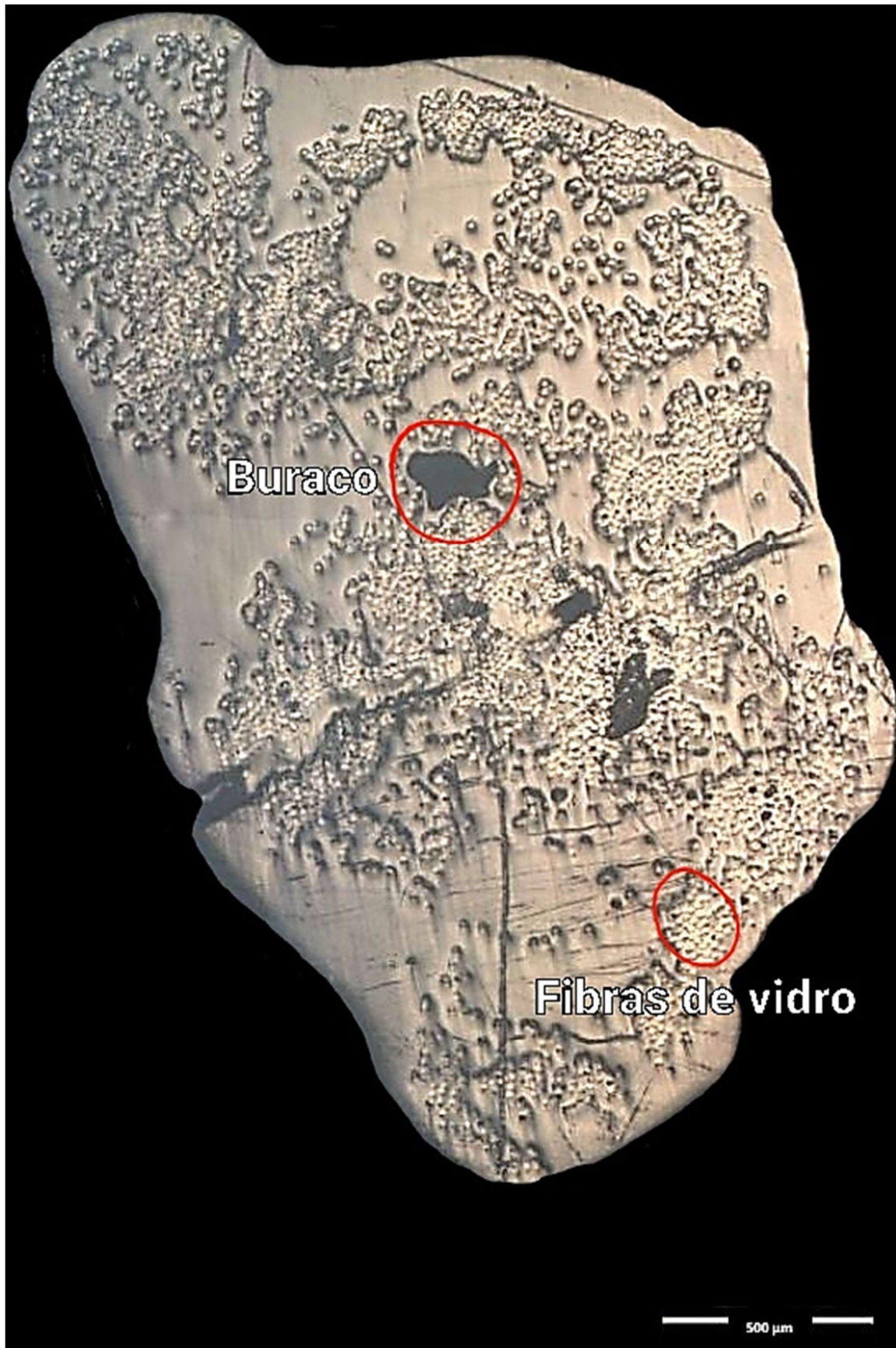


FIGURA A.3 – Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com conformador colado na matriz (C2.O122-CM).

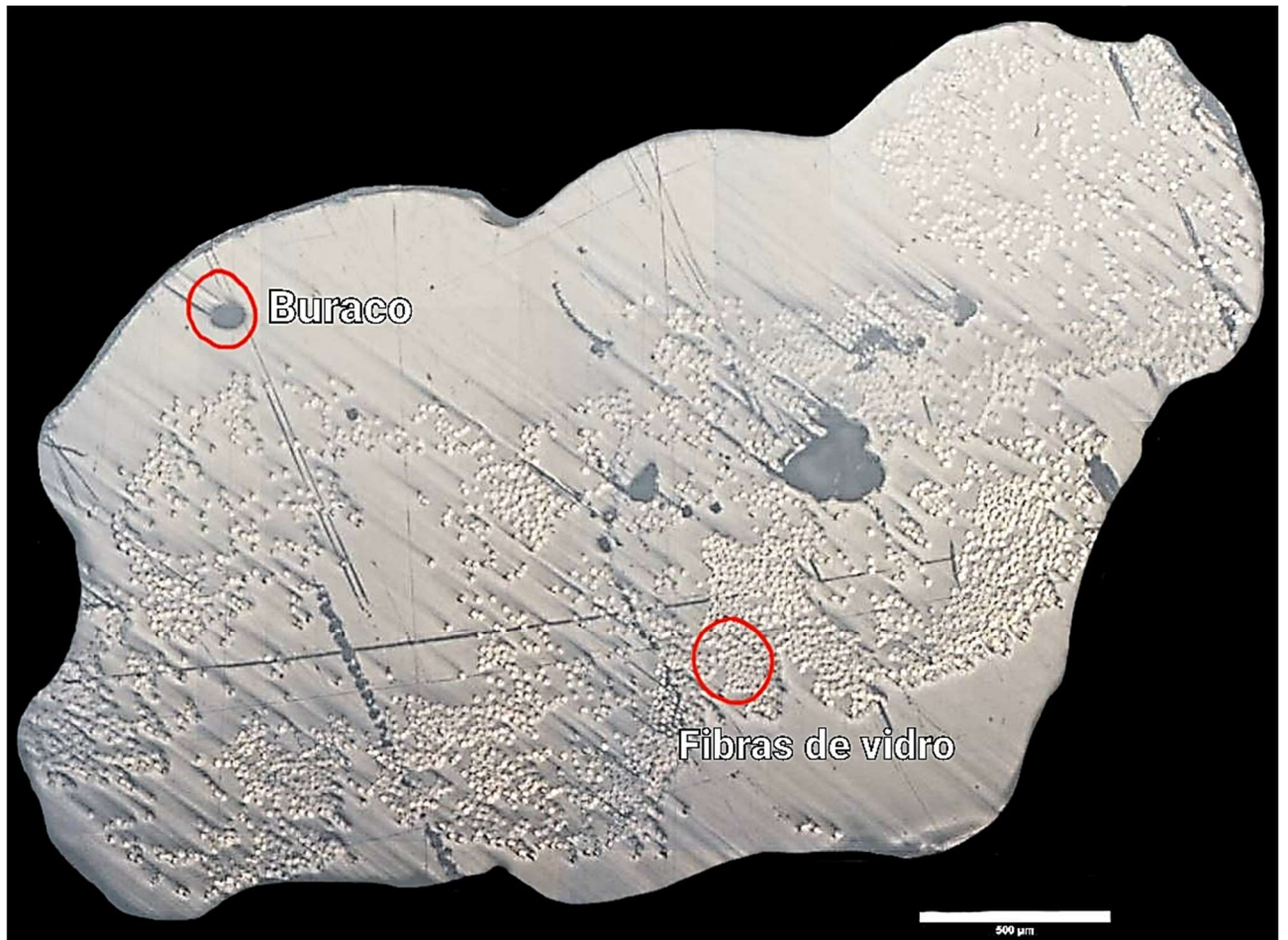


FIGURA A.4 – Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com a parte inferior do conformador afastado da matriz a uma distância “d” (C2.O122-AI).

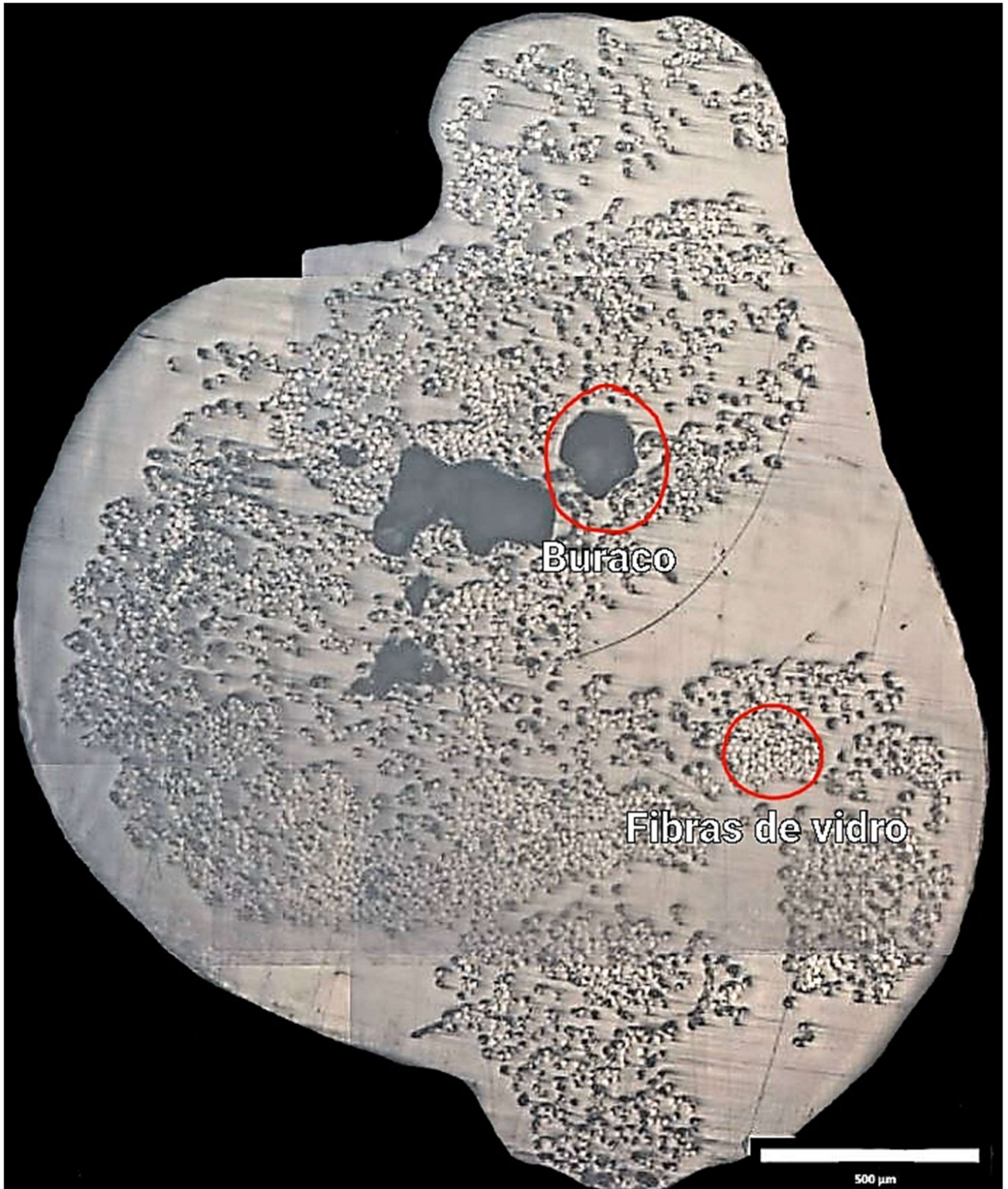


FIGURA A.5 – Imagem mosaico ampliada do pellet produzidos com o conformador afastado da matriz a uma distância “d” (C2.O122-AM).

ANEXO

Esse anexo apresenta os gráficos de Tukey e de Pareto das respostas de caracterizações que não apresentaram respostas significativas para as variáveis de aditivos (A1 e A3) e fibras de vidro (F1, F2 e F4) e as tabelas ANOVA obtidas do software Rstudio para as propriedades de tração e flexão do item 3.4

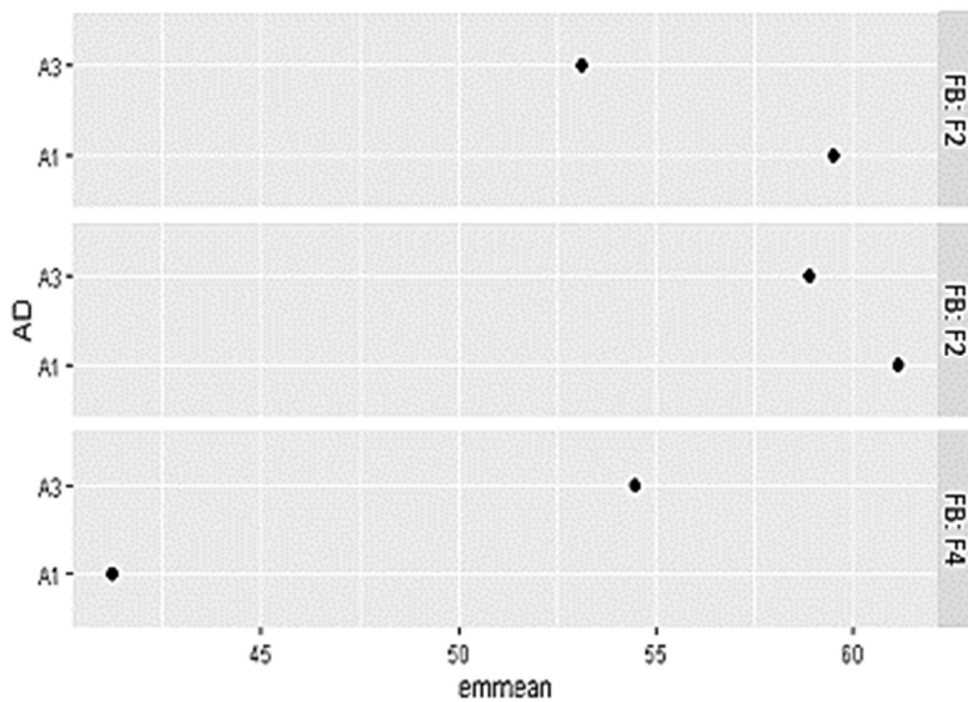


FIGURA B.1 – Gráfico de Tukey para a perda de massa do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

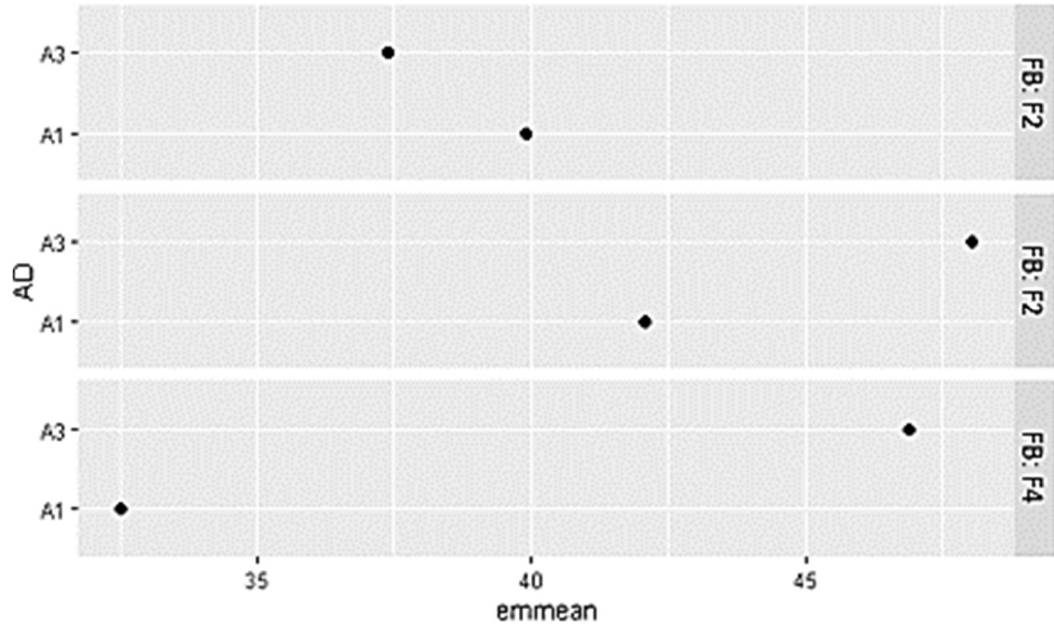


FIGURA B.2 – Gráfico de Tukey para a entalpia de fusão do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

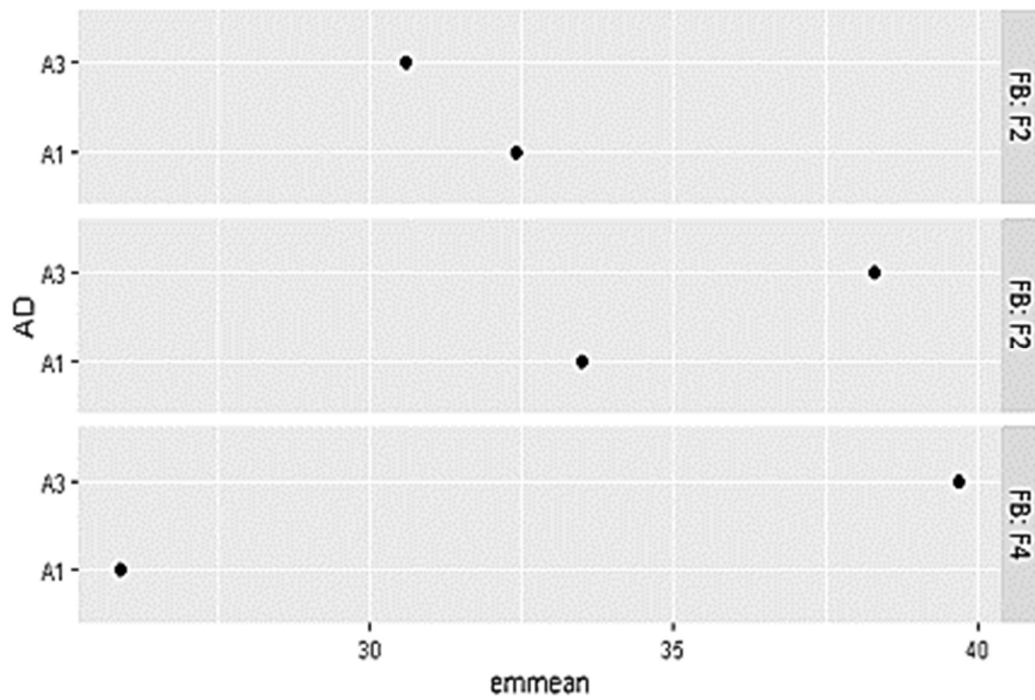


FIGURA B.3 – Gráfico de Tukey para a cristalinidade do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

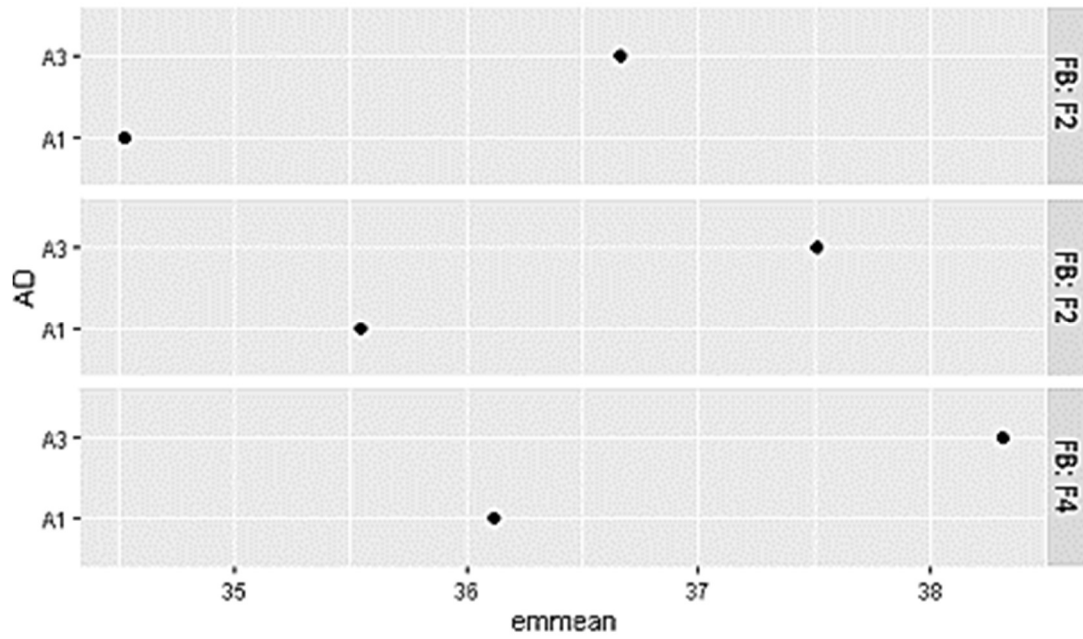


FIGURA B.4 – Gráfico de Tukey para a tensão superficial do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

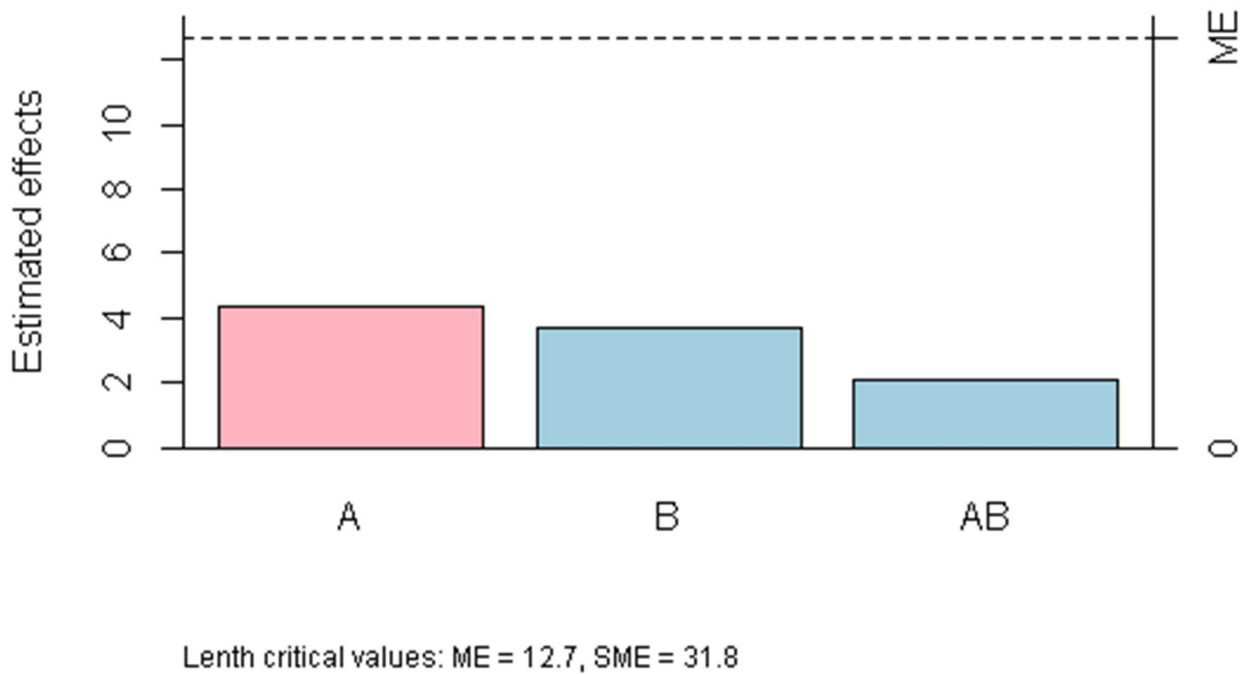
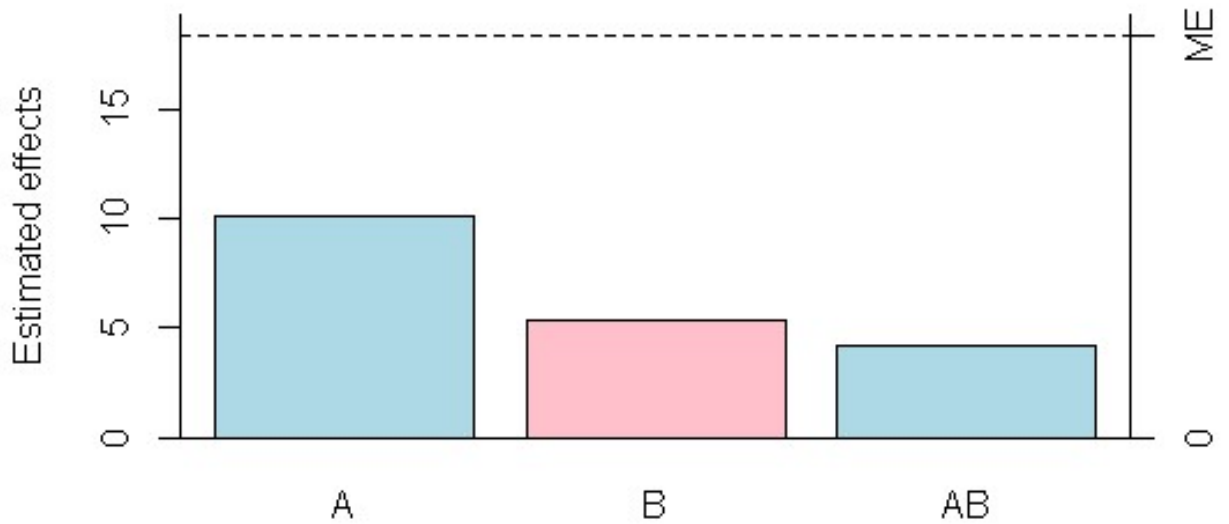
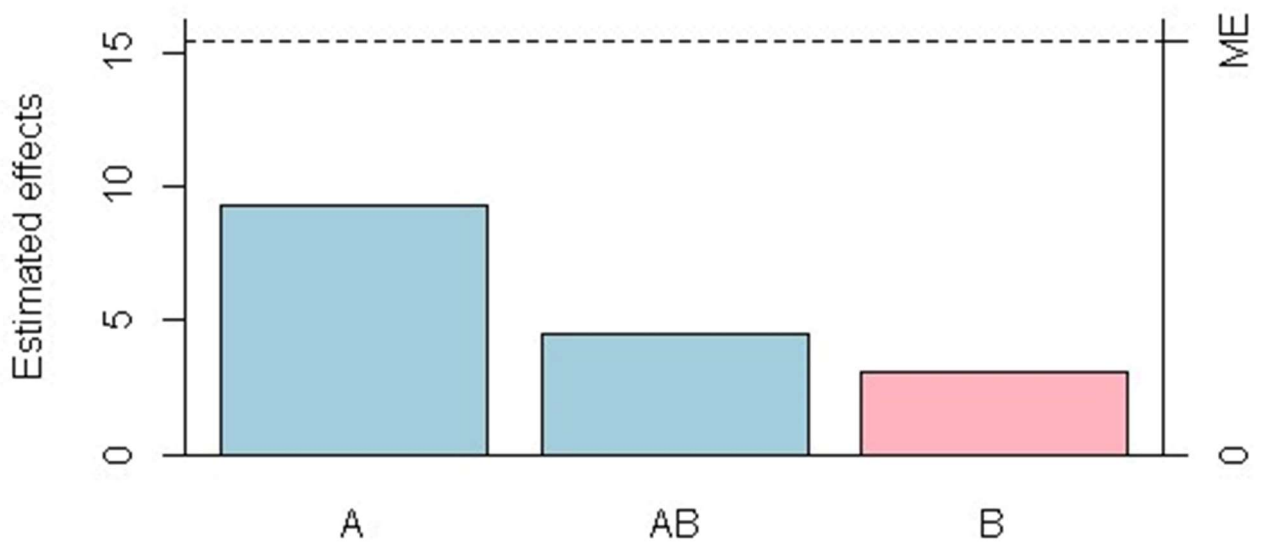


FIGURA B.5 – Gráfico de Pareto para a perda de massa do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.



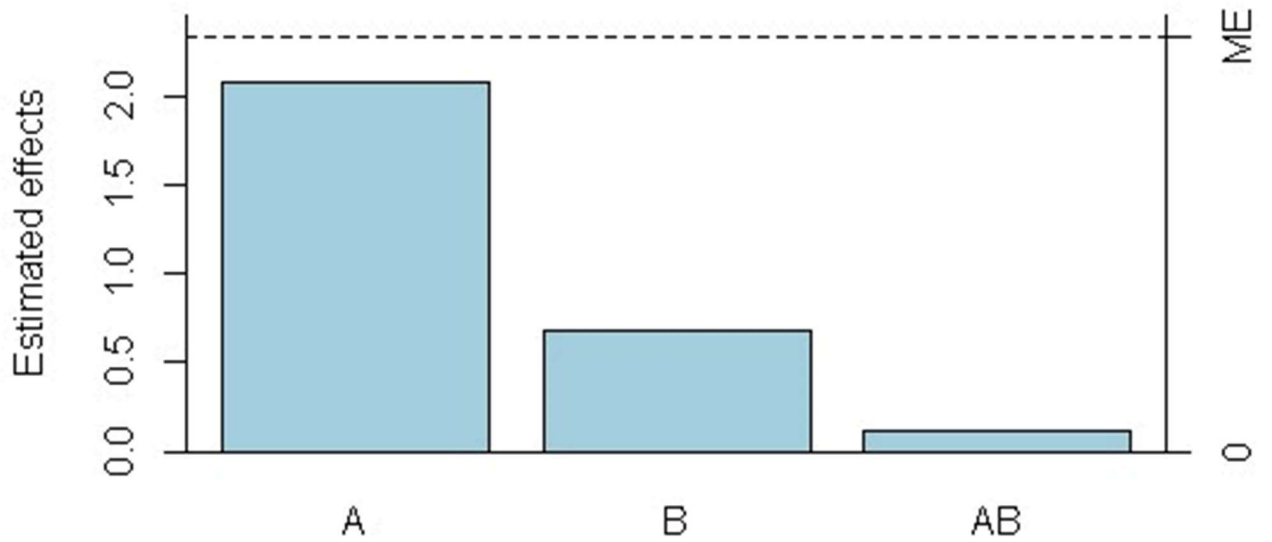
Lenth critical values: ME = 18.4, SME = 46.9

FIGURA B.6 – Gráfico de Pareto para a entalpia de fusão do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.



Lenth critical values: ME = 15.5, SME = 39

FIGURA B.7 – Gráfico de Pareto para a cristalinidade do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.



Lenth critical values: ME = 2.33, SME = 5.76

FIGURA B.8 – Gráfico de Pareto para a tensão superficial do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

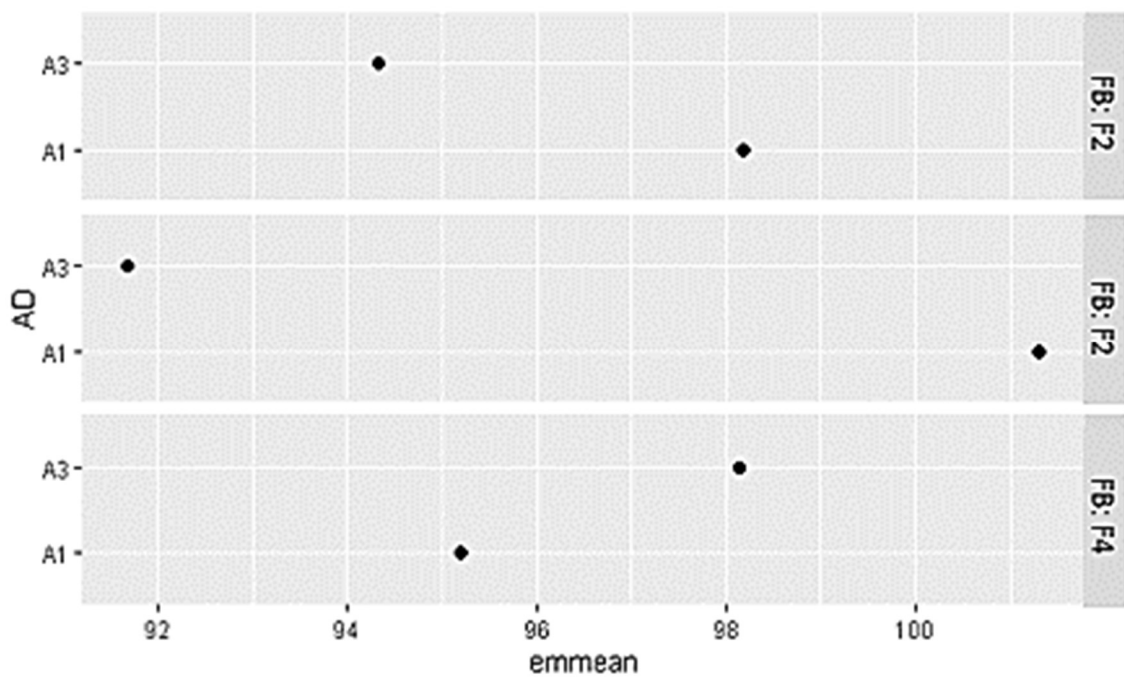
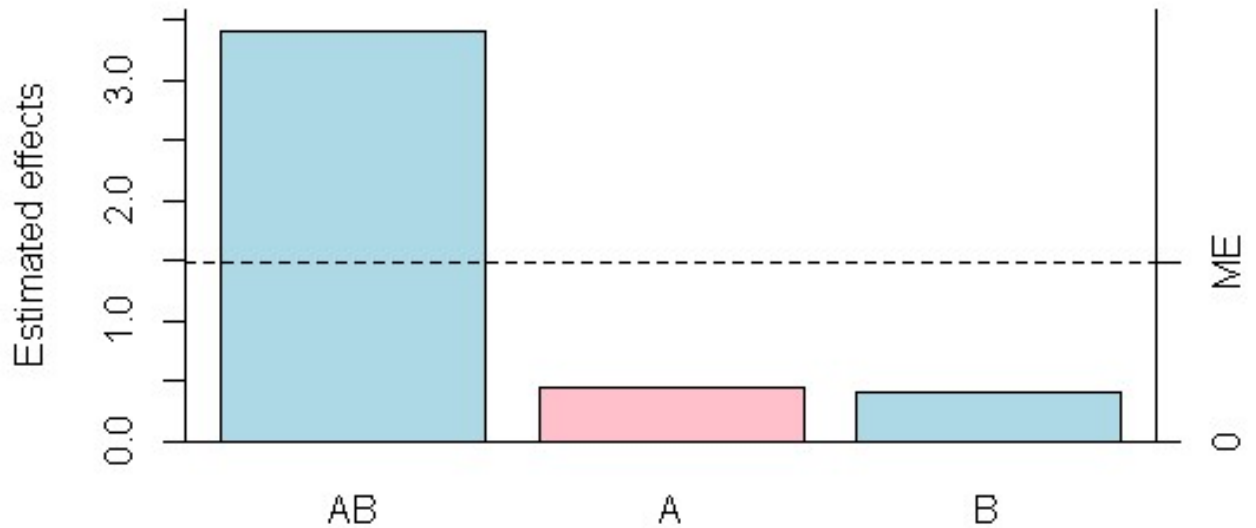


FIGURA B.9 – Gráfico de Tukey para o ângulo de contato do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.



Length critical values: ME = 1.48, SME = 3.74

FIGURA B.10 – Gráfico de Pareto para o ângulo de contato do conjunto de MCs com variação de aditivo e fibra.

Tabelas Anova – Rstudio

*Variáveis significativas

Tensão à Tração

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
AD	1	793.5	793.5	967.9	7.65e-13 *
FB	2	1344.9	672.4	820.2	1.47e-13 *
AD:FB	2	559.0	279.5	341.0	2.67e-11 *
Residuals	12	9.8	0.8		

Tensão à Flexão

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
AD	1	20584	20584	1145.4	2.82e-13 *
FB	2	8413	4206	234.1	2.44e-10 *
AD:FB	2	11535	5767	320.9	3.82e-11 *
Residuals	12	216	18		