Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Raquel Muylaert Camargo da Silva

Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro

Nova Friburgo
2018

Raquel Muylaert Camargo da Silva

Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais, do instituto politécnico, da universidade do estado do rio de janeiro. Área de concentração: materiais não-metálicos.

Orientadores: Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Prof. Dr. José Roberto D'Almeida

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Raquel Muylaert Camargo da.
Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro / Raquel Muylaert Camargo da Silva. - 2018.
104 f. : il.

Orientadores: Marisa Cristina Guimarães Rocha e José Roberto D'Almeida.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polipropileno – Teses. 2. Compositos poliméricos – Teses. 3. Materiais compostos – Teses. 4. Plastico reforçado – Teses. 5. Alumina – Teses. 6. Fibras de vidro – Teses. 7. Plastico reforçado com vidro – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. D'Almeida, José Roberto. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.742.3

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

_____ _____
Assinatura Data

Raquel Muylaert Camargo da Silva

Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos

Aprovada em 24 de agosto de 2018.

Banca examinadora:

_____

Profª. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. José Roberto D'Almeida (Co-orientador)

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

_____

Prof. Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva

Petrobrás - CENPES

_____

Prof. Helson Moreira da Costa, D.Sc.

Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2018

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado, dando-me vida e saúde e ajudando-me nos momentos difíceis da vida. Agradeço a Deus por me guiar nesta trajetória e por permitir-me conquistar mais esta vitória.

Agradeço aos meus pais, Isaias Wagner Camargo da Silva e Soraya Muylaert Camargo da Silva, por me darem a vida, por me apoiarem em todas as situações e por terem me ensinado muitas coisas sobre a vida, principalmente a sempre agir segundo os meus princípios e a fazer sempre o meu melhor.

Agradeço ao meu marido, Ítalo Lopes Melegário, que sempre me apoiou e incentivou muito. Também o agradeço por me ajudar a me tornar a cada dia uma pessoa melhor.

Agradeço também, a todos os meus familiares por me ajudarem e me ensinarem muitas coisas. Agradeço pelo companheirismo e por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço a todos que de alguma forma me auxiliaram na realização desta dissertação.

Agradeço a todos os funcionários do IPRJ, que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

RESUMO

SILVA, Raquel Muylaert Camargo da. Desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

Neste trabalho, o efeito da incorporação de alumina (Al_2O_3) e de fibra de vidro (FV), assim como de ambas as cargas (reforço híbrido) ao polipropileno (PP) foi investigado. Os efeitos do tratamento superficial da alumina com vinil-trietóxi-silano , do uso do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente de acoplamento, assim como do tratamento superficial da fibra de vidro com γ-aminopropil-trietóxi-silano e com solução alcalina de NaOH, sobre as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos produzidos, PP/Al_2O_3 e PP/Fibra de Vidro, respectivamente, também foram investigados. O comportamento mecânico dos materiais obtidos foi avaliado em tração, flexão e sob carga de impacto. As propriedades térmicas foram determinadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e ensaios de condutividade térmica. A morfologia foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos demonstraram que os tratamentos superficiais efetuados na alumina, assim como na fibra de vidro, não promoveram uma melhor adesão interfacial entre as cargas e a matriz polimérica. Devido a essas propriedades de adesão insatisfatórias foi observado que, de forma geral, os compósitos carregados com alumina tratada e com fibra de vidro tratada apresentaram propriedades mecânicas inferiores às dos compósitos carregados com alumina e fibra de vidro não tratadas, respectivamente. O uso do PP-g-MA como agente de acoplamento, entretanto, promoveu melhor adesão interfacial tanto entre a alumina e o PP, quanto entre a fibra de vidro e o PP, resultando na obtenção de propriedades mecânicas superiores. Entre todos os compósitos estudados, o compósito processado com 5% Al_2O_3 sem tratamento e 20% de fibra de vidro sem tratamento (FVnt), na presença de 2% de PP-g-MA, foi o que apresentou melhor combinação de propriedades mecânicas, apresentando os maiores valores de resistência ao impacto, de módulo de elasticidade, de resistência à tração, de módulo de flexão e de resistência à flexão. Esse compósito apresentou valor de resistência ao impacto médio superior até mesmo ao do polipropileno puro. A condutividade térmica do polipropileno não foi melhorada com o desenvolvimento dos compósitos, mas a estabilidade térmica dos compósitos foi superior à do polipropileno. Os resultados obtidos indicam a possibilidade da utilização desse material em aplicações de engenharia onde materiais à base de PP rígidos e resistentes tanto em flexão quanto em tração e com boa resistência ao impacto e estabilidade térmica satisfatória sejam necessários.

Palavras-chave: Polipropileno. Compósitos híbridos. Fibra de vidro. Alumina. Agente de acoplamento. Tratamento superficial.

ABSTRACT

SILVA, Raquel Muylaert Camargo da. Hybrid composite material of alumina-filled polypropylene reinforced with fiberglass development. 2018. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.

In this work, composite materials made from polypropylene (PP) and alumina (Al_2O_3), as well as from polypropylene and glass fiber (GF) were developed, aiming to improve the polymer thermal and mechanical properties. The effect of each reinforcement element, as well as of the hybrid reinforcement, on the polymer properties was evaluated. The influence of some process variables such as: the surface treatment of alumina with vinyltrietoxisilane, the addition of a coupling agent, polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA), the surface treatment of glass fiber with γ-aminopropyltriethoxy- silane and with an alkaline NaOH solution, on the properties of the composites, PP/Al_2O_3 and PP/Fiber Glass, respectively, were also investigated. The tensile, flexural and impact properties of the obtained materials were determined. The thermal properties were evaluated through differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and thermal conductivity measurements. The morphology of the samples was examined by using scanning electron microscopy (SEM). The results obtained showed that the alumina and glass fibers surface treatments exerted no effect on the interfacial adhesion between the matrix and the reinforcements. The composite prepared with 5 wt.% Al_2O_3 , 20 wt.% of glass fiber "in nature" and 2 wt.% of PP-g-MA was the material that presented the better combination of mechanical. Due to the poor adhesion properties, the composites processed with the reinforcement elements without any superficial treatment even presented superior mechanical properties. The addition of PP-g-MA to the composites, however, promoted better adhesion between the polypropylene and the reinforcements leading to obtaining better mechanical properties, showing the higher values of impact resistance, Young Modulus, tensile resistance, flexural modulus and resistance. This material presented impact resistance higher than the impact resistance of polypropylene. The thermal conductivity of polypropylene was not improved with the development of the composites. However, the thermal stability was higher than that of polypropylene. The results obtained shows that this material may be used in engineering applications where strong and hard PP based materials with good impact properties and satisfactory thermal stability are necessary.

Keywords: Polypropylene. Hybrid composite. Fiberglass. Alumina. Coupling agente. Superficial treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço 26
Figura 2 – Micrografia da superfície das fibras de vidro cortadas empregadas como reforço 27
Figura 3 - Extrusora monorosca. 28
Figura 4 - Extrusora de rosca dupla 29
Figura 5 – Injetora 33
Figura 6 – Máquina para ensaio de impacto 34
Figura 7 – Máquina de ensaios universal 35
Figura 8 – Prensa hidráulica 37
Figura 9 – Fresadora. 38
Figura 10 – Microscópio eletrônico de varredura de bancada 39
Figura 11 – Fibras de vidro in natura 40
Figura 12 – Fibras de vidro após tratamento com γ- aminopropil-trietóxi-silano 40
Figura 13 – Fibras de vidro após tratamento com NaOH. 41
Figura 14 – Material restante no alimentador após o processamento 42
Figura 15 – Análise termogravimétrica dos compósitos PP/Al_2O_3 43
Figura 16 – Análise termogravimétrica dos compósitos PP/Fibra de Vidro 45
Figura 17 – Análise termogravimétrica dos compósitos híbridos 47
Figura 18 – Micrografias do PP puro 48
Figura 19 – Micrografias dos compósitos de PP e alumina não tratada 49
Figura 20 – Micrografia de EDS do PP/10%Al_2O_3nt 50
Figura 21 – Micrografias dos compósitos de PP e alumina não tratada com uso de agente de acoplamento 51
Figura 22 – Micrografias dos compósitos de PP e alumina tratada 53
Figura 23 – Micrografias dos compósitos de PP e alumina tratada com uso de agente de acoplamento 55
Figura 24 – Aglomerados de alumina 56
Figura 25 – Micrografias do PP puro 57
Figura 26 – Micrografias dos compósitos de PP e fibra de vidro in natura 58

Figura 27 – Micrografias dos compósitos de PP e fibra de vidro tratada com γ-aminopropil-trietóxi-silano 59
Figura 28 – Micrografias dos compósitos de PP e fibra de vidro tratada com hidróxido de sódio 60
Figura 29 – Micrografias dos compósitos híbridos 62
Figura 30 – Micrografia do EDS do PP/5%Al_2O_3nt/2%MA/20%FVnt. 64
Figura 31 – Resistência ao impacto dos compósitos PP/Al_2O_3 65
Figura 32 – Resistência ao impacto dos compósitos PP/Fibra de Vidro 67
Figura 33 – Resistência ao impacto dos compósitos híbridos 69
Figura 34 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Al_2O_3 71
Figura 35 – Resistência à tração no escoamento dos compósitos PP/Al_2O_3 73
Figura 36 – Módulo de elasticidade dos compósitos PP/Fibra de Vidro 74
Figura 37 – Resistência à tração no escoamento dos compósitos PP/Fibra de Vidro 76
Figura 38 – Módulo de elasticidade dos compósitos híbridos 78
Figura 39 – Resistência à tração no escoamento dos compósitos híbridos 79
Figura 40 – Módulo de flexão dos compósitos PP/Al_2O_3 81
Figura 41 – Resistência à flexão dos compósitos PP/Al_2O_3 82
Figura 42 – Módulo de flexão dos compósitos PP/Fibra de Vidro 83
Figura 43 – Resistência à flexão dos compósitos PP/Fibra de Vidro 84
Figura 44 – Módulo de flexão dos compósitos híbridos 86
Figura 45 – Resistência à flexão dos compósitos híbridos 87
Figura 46 – Curvas de DSC do PP puro 89
Figura 47 – Curvas de DSC do compósito PP/5%Al_2O_3nt/2%MA 90
Figura 48 – Curvas de DSC do compósito PP/20%FVnt 90
Figura 49 – Curvas DSC do compósito PP/5%Al_2O_3nt/2%MA/20%FVnt. 91
Figura 50 – Esquema de estrutura segregada em compósitos PP/Al_2O_3 96
Figura 51 – Designação dos elementos do parafuso da extrusora de rosca dupla 104
Figura 52 – Perfil do parafuso da extrusora de rosca dupla 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do polipropileno H 604 fornecidas pelo fabricante 25
Tabela 2 – Composições dos compósitos PP/Al_2O_3 30
Tabela 3 – Composições dos compósitos PP/Fibra de Vidro 31
Tabela 4 – Composições dos compósitos híbridos 32
Tabela 5 – Resultados da análise termogravimétrica dos compósitos PP/Al_2O_3 43
Tabela 6 – Resultados da análise termogravimétrica dos compósitos PP/Fibra de Vidro 44
Tabela 7 – Resultados da análise termogravimétrica dos compósitos híbridos 46
Tabela 8 – Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Al_2O_3 65
Tabela 9 – Resistência ao impacto do PP e dos compósitos PP/Fibra de Vidro 67
Tabela 10 – Resistência ao impacto dos compósitos híbridos 69
Tabela 11 – Resultados do ensaio de tração do PP e dos compósitos PP/Al_2O_3 71
Tabela 12 – Resultados do ensaio de tração dos compósitos PP/Fibra de Vidro 74
Tabela 13 – Resultados do ensaio de tração dos compósitos híbridos 77
Tabela 14 – Resultados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Al_2O_3 80
Tabela 15 – Resultados do ensaio de flexão dos compósitos PP/Fibra de Vidro 83
Tabela 16 – Resultados do ensaio de flexão dos compósitos híbridos 85
Tabela 17 – Resultados da calorimetria exploratória diferencial dos compósitos PP/Al_2O_3 88
Tabela 18 – Resultados da calorimetria exploratória diferencial dos compósitos PP/Fibra de Vidro 88
Tabela 19 – Resultados da calorimetria exploratória diferencial dos compósitos híbridos 89
Tabela 20 – Resultados da condutividade térmica dos compósitos PP/Al_2O_3 94
Tabela 21 – Resultados da condutividade térmica dos compósitos híbridos 94

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	14
1.1	**Definição de compósitos e de compósitos híbridos**	14
1.2	**Elementos de reforço**	15
1.3	**Compósitos poliméricos**	16
1.3.1	Compósitos de polipropileno carregados com alumina	18
1.3.2	Compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro	21
1.4	**Compósitos híbridos de polipropileno**	23
2	**MATERIAIS E MÉTODOS**	25
2.1	**Materiais**	25
2.1.1	Polipropileno	25
2.1.2	Alumina Calcinada	26
2.1.3	Fibra de Vidro	26
2.2	**Desenvolvimento dos compósitos PP/Al2O3**	27
2.2.1	Tratamento da alumina com vinil-trietóxi-silano (VTES)	27
2.2.2	Processamento dos compósitos PP/Al2O3	28
2.3	**Desenvolvimento dos compósitos PP/Fibra de Vidro**	30
2.3 1	Tratamento das fibras de vidro com 1% de γ- aminopropil-trietóxi-silano (FVSilano)	30
2.3.2	Tratamento das fibras de vidro com NaOH (FVNaOH)	30
2.3.3	Processamento dos compósitos PP/Fibra de Vidro	31
2.4	Desenvolvimento dos compósitos híbridos	31
2.4.1	Processamento dos compósitos híbridos	31
2.5	**Caracterização dos compósitos**	32
2.5.1	Propriedades mecânicas dos compósitos	32
2.5.1.1	Propriedades em impacto dos compósitos	33
2.5.1.2	Propriedades em tração dos compósitos	34
2.5.1.3	Propriedades em flexão dos compósitos	35
2.5.2	Propriedades térmicas dos compósitos	36
2.5.2.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos	36
2.5.2.2	Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos	36

2.5.2.3 Condutividade térmica dos compósitos PP/Al_2O_3 e dos compósitos híbridos 37
2.5.3 Análise morfológica dos compósitos 38
3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 40
3.1 Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos 42
3.2 Análise morfológica dos compósitos PP/Al_2O_3 48
3.3 Análise morfológica dos compósitos PP/Fibra de Vidro 56
3.4 Análise morfológica dos compósitos híbridos 61
3.5 Propriedades mecânicas dos compósitos 64
3.5.1 Propriedades em impacto dos compósitos 64
3.5.2 Propriedades em tração dos compósitos 70
3.5.3 Propriedades em flexão dos compósitos 80
3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos 88
3.7 **Condutividade térmica dos compósitos PP/Al_2O_3 e dos compósitos híbridos** 93
CONCLUSÕES 97
REFERÊNCIAS 98
ANEXO – Elementos e perfil do parafuso da extrusora 103

INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas inorgânicas é amplamente utilizada para otimizar as propriedades de materiais poliméricos[1]. Compósitos híbridos são considerados um dos campos emergentes na ciência de polímeros e podem ser aplicados em vários setores que vão desde a indústria automotiva à indústria de construção. Vários pesquisadores têm realizado estudos sobre compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro e carregados com diversos materiais[2,3]. As propriedades mecânicas dos compósitos são determinadas pelas propriedades dos componentes, composição, estrutura e pela interação interfacial entre a matriz e a carga. A adesão interfacial entre cargas inorgânicas e polímeros é frequentemente bastante fraca e isto pode ser prejudicial para várias propriedades do material[4]. A incorporação de agentes de acoplamento, como polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), aos compósitos e o tratamento superficial das cargas com diversos silanos são duas das técnicas mais utilizadas por pesquisadores com o objetivo de tentar melhorar a adesão interfacial entre a carga e a matriz e, consequentemente aprimorar as propriedades mecânicas dos compósitos.

O polipropileno (PP), desde sua introdução no mercado em 1954, tornou-se uma das mais importantes resinas termoplásticas para aplicações domésticas e industriais. As principais características do PP, que o levaram a ser altamente aceito no mercado, são a sua alta rigidez, baixo peso específico, boa transparência, facilidade de reciclagem e alta processabilidade, possibilitando a sua utilização em vários equipamentos da indústria de transformação[5,6]. O polipropileno também possui outras propriedades importantes como alta temperatura de distorção, resistência à chama, estabilidade dimensional e alta resistência ao impacto, que alargam o seu campo de aplicação. As propriedades mecânicas do polipropileno são geralmente modificadas através da incorporação de cargas particuladas (talco, mica, argila) ou fibrosas (vidro, juta e fibras de carbono), assim como através de mistura com outros polímeros efetuada durante o processamento[6]. A modificação do desempenho do polipropileno através da incorporação de nanopartículas inorgânicas é uma forma promissora de ampliar o uso deste material[7].

A razão para a rápida expansão da capacidade de produção de polipropileno é a sua vantagem sobre o polietileno em relação ao custo e propriedades. Vantagens econômicas associadas ao custo de matéria-prima e aos catalisadores de alta eficiência tornaram o polipropileno um polímero produtor de fibras de custo muito baixo[8].

A alumina é uma das partículas minerais comumente usadas na indústria de compósitos[5], devido as várias vantagens que apresenta, tais como: alta resistência e dureza, alto módulo elástico e excelente resistência a ambientes térmicos e químicos severos[6,9]. Além disso, a alumina possui excelentes propriedades dielétricas e boa condutividade térmica[7,10]. Geralmente é produzida por prensagem e sinterização do pó, resultando em altos graus de pureza (80 a 99,9%). Seu uso tradicional é direcionado ao serviço clássico de refratário[6].

A fibra de vidro é a fibra de reforço mais comum empregada nos compósitos de matriz polimérica. As principais vantagens da fibra de vidro são baixo custo, alta resistência à tração, alta resistência química e excelente propriedade isolante. Os compósitos poliméricos reforçados com fibras apresentam um rápido aumento em seu uso nos últimos 30 anos, devido à sua alta resistência, rigidez e leveza, em comparação com materiais estruturais mais tradicionais, como aço e alumínio. A razão para este desempenho superior é a combinação sinérgica de duas, ou mais, fases constituintes. Esta sinergia é provocada pela interação entre as fibras e a matriz polimérica[11].

De acordo com a busca realizada no banco de dados do google acadêmico e da Capes (periódicos Capes) existem na literatura poucos trabalhos abordando o desenvolvimento de compósitos híbridos de polipropileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro. Há um trabalho publicado em 2015 por Sun et al.[12] que investiga os efeitos da adição de fibra de vidro nas propriedades mecânicas, condutividade térmica e comportamento de cristalização de compósitos PP/alumina. Neste trabalho também foram investigados os efeitos do tratamento superficial da fibra de vidro com silano KH550 e com solução alcalina de NaOH. Estes autores observaram que o efeito do uso de fibra de vidro com tratamento alcalino sobre as propriedades dos compósitos foi melhor que a adição de fibra de vidro tratada com silano. Também foi observado que a condutividade térmica e as propriedades mecânicas dos compostos de PP/alumina/fibra de vidro aumentaram ainda mais quando a fibra de vidro foi tratada.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral desse projeto é desenvolver compósitos de polipropileno (PP) com reforços híbridos de alumina e de fibras de vidro curtas, visando a avaliação dos efeitos dos teores das cargas, do tratamento das fibras de vidro, assim como da adição de agentes de acoplamento, nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos. A alumina foi utilizada com o objetivo de obter melhor estabilidade térmica e condutividade térmica dos materiais produzidos. As fibras de vidro curtas foram utilizadas visando à obtenção de propriedades mecânicas superiores, aliadas ao baixo custo.

Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PP/Al_2O_3 e PP/Fibra de Vidro e dos compósitos híbridos, em concentrações variáveis de carga.
- Avaliar a influência do tratamento superficial das fibras de vidro com solução alcalina de NaOH e com o silano: γ-aminopropil-trietóxi-silano nas propriedades obtidas.
- Avaliar a influência do tratamento da alumina com silano e da adição de PP-g-MA nas propriedades obtidas.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Definição de compósitos e de compósitos híbridos

Um compósito pode ser considerado qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira tal que possibilite a obtenção de uma melhor combinação de propriedades. Muitos materiais compósitos são constituídos por somente duas fases: uma denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, denominada, com frequência, fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas, da geometria e da distribuição da fase dispersa[13], dentre outros.

Um material compósito típico é um sistema de materiais que consiste em dois ou mais materiais numa escala macroscópica. Um material compósito é geralmente composto de elementos de reforço (fibras, partículas etc) incorporado em uma matriz (polímeros, metais, cerâmica etc)[14].

A matriz tem várias funções, tais como: unir as fibras umas às outras e atuar como o meio através do qual a tensão aplicada externamente é transmitida para as fibras, uma vez que apenas uma porção muito pequena da carga aplicada é suportada pela fase matriz e proteger as fibras individuais contra danos superficiais em decorrência da abrasão mecânica. Em compósitos com matrizes poliméricas, frequentemente é a matriz que determina a máxima temperatura de serviço, uma vez que ela normalmente amolece, funde ou degrada numa temperatura muito mais baixa do que a da fibra de reforço[13].

Compósitos híbridos são considerados um dos campos emergentes na ciência de polímeros, podendo ser aplicados em vários setores que vão desde a indústria automotiva à indústria de construção[2].

Segundo Callister[13], um compósito híbrido é um compósito reforçado com fibras relativamente novo, que é obtido utilizando-se dois ou mais tipos de fibras diferentes em uma única matriz; tal material possui uma melhor combinação global de propriedades do que o compósito que possui apenas um único tipo de fibra.

A palavra "híbrido" é de origem greco-latina e pode ser encontrada em numerosos campos científicos. Jawaid et al.[2] afirmam que, no caso dos compósitos poliméricos, os compósitos híbridos são sistemas nos quais um tipo de material de reforço é incorporado em

uma mistura de diferentes matrizes, ou nos quais, dois ou mais materiais de reforço e/ou enchimento estão presentes em uma única matriz ou ainda, sistemas que apresentam ambas as abordagens combinadas.

Segundo Kretsis[15], os compósitos que contêm mais de um tipo de fibra são vulgarmente conhecidos como "compósitos híbridos". O termo "híbrido" é geralmente utilizado para designar a incorporação de dois tipos diferentes de material em um único material, sendo que o nível de mistura pode se dar tanto em pequena escala (fibras, reboques) como em grande escala (camadas, pultrusões, nervuras). O objetivo da hibridização é construir um novo material que retenha as vantagens dos seus constituintes, mas não as suas desvantagens.

No compósito híbrido, as propriedades físicas e mecânicas são governadas pelo teor de fibras, pelo comprimento das fibras, pela orientação das fibras e pela disposição das fibras individuais, pela extensão do entrelaçamento das fibras e pela adesão interfacial entre a fibra e a matriz[2].

Existem vários tipos de compósitos híbridos, caracterizados de acordo com a forma como os materiais constituintes são misturados[15]:

a) híbridos de sanduíche, também conhecidos como núcleo-casca, em que um material é imprensado entre duas camadas de outro;
b) interpolar, ou laminado, onde camadas alternadas dos dois (ou mais) materiais são empilhadas de forma regular;
c) intrusão, ou reboque por reboque, em que os reboques de dois (ou mais) tipos de fibras constituintes são misturados de forma regular ou aleatória; e
d) outros tipos, tais como os reforçados com nervuras, fios pultrudados, véus finos de fibra e combinações dos tipos acima.

1.2 Elementos de reforço

A alumina é uma das partículas minerais comumente usadas na indústria de compósitos[5]. A alumina possui várias vantagens, tais como: alta resistência e dureza, alto módulo elástico e excelente resistência a ambientes térmicos e químicos severos[6,9]. Além

disso, a alumina possui excelentes propriedades dielétricas e boa condutividade térmica[7,10]. Geralmente é produzida por prensagem e sinterização do pó, resultando em graus de pureza de 80 a 99,9%[6].

Dependendo da fonte, as fibras são, em grande parte, divididas em duas categorias: natural e sintética. Vários estudos têm sido desenvolvidos por diversos pesquisadores em compósitos contendo fibras naturais e sintéticas. Ambos os tipos de fibras apresentam vantagens e desvantagens. Os compósitos termoplásticos reforçados com fibras sintéticas inorgânicas apresentam melhores propriedades mecânicas do que os com fibras naturais, mas não são bons para o meio ambiente. Várias fibras naturais tais como a fibra de celulose[16-18], fibra de madeira[19-21], linho[22-24], cânhamo[25,26], seda[27], juta[28,29], sisal[30,31] e algodão[32] estão sendo usadas para reforçar termoplásticos e termorrígidos por muitos pesquisadores[14].

A fibra de vidro é a fibra de reforço mais comum para o compósito de matriz polimérica. As principais vantagens da fibra de vidro são baixo custo, alta resistência à tração, alta resistência química e excelente propriedade isolante. A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras apresentou um aumento rápido nos últimos 30 anos devido à alta resistência, alta rigidez e leveza que esses materiais apresentam, em comparação com materiais estruturais mais tradicionais, como aço e alumínio. A razão para este desempenho superior é a combinação sinérgica de duas ou mais fases constituintes. Esta sinergia é provocada pela interação entre as fibras e a matriz polimérica[11].

1.3 Compósitos poliméricos

A incorporação de cargas inorgânicas em polímero é amplamente utilizada para otimizar as propriedades de polímeros para aplicação de alta tecnologia, como componentes de moldagem eletrônico e encapsulamento glob top. Inicialmente, a principal função dos dispositivos de embalagem era proteger os dispositivos eletrônicos contra danos derivados da exposição a vários fatores de risco, como a umidade, agentes químicos, poeira e luz. À medida, entretanto, que a tecnologia eletrônica avança dia a dia, a miniaturização dos componentes da indústria microeletrônica e o maior calor liberado, causam problemas relacionados com a dissipação de calor, o que pode limitar a confiabilidade do dispositivo. Assim, para tal aplicação, uma classe importante de materiais de engenharia tem que ser desenvolvida através da incorporação de cargas inorgânicas em polímeros que irão promover

a obtenção de excelentes propriedades térmicas, propriedades elétricas desejáveis e que podem ser facilmente moldados em formas diferentes, por qualquer uma das técnicas de fabricação tais como: moldagem por injeção e extrusão[1].

A condutividade térmica dos compósitos poliméricos pode ser melhorada através da redução da sua resistência térmica na direção do fluxo de calor. A redução da resistência térmica resulta da formação de uma rede condutora térmica dentro do compósito. A formação dessa rede condutora depende do tipo, forma, tamanho, fração volumétrica, características de dispersão e condutividade térmica intrínseca da carga[1].

Uma forma de proporcionar caminho para a condução de calor através do compósito e aumentar a condutividade térmica média, mantendo-se a constante dielétrica do sistema baixa, envolve a adição de cargas cerâmicas com condutividade térmica intrinsecamente elevada e constante dielétrica relativamente baixa aos polímeros[1].

Fônons, modos quantizados de vibração que ocorrem em uma rede cristalina rígida, são o mecanismo primário de condução de calor na maioria dos polímeros, uma vez que o movimento livre de elétrons não é possível. Os fônons, muitas vezes não são efetivos na condução de calor, devido ao espalhamento por colisões com outros fônons, elétrons, impurezas ou outras imperfeições. Estas imperfeições provocam a diminuição do livre caminho médio dos fônons que durante as colisões perdem parte de sua energia, afetando a condutividade dos materiais. A magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material amorfo equivalente[33].

Vários sistema compósitos termicamente condutores, nos quais têm sido incorporados diferentes tipos de materiais cerâmicos, como: carbeto de silício (SiC)[34], nitreto de silício (Si_3N_4)[35], $Sr_2Ce_2Ti_5O_{16}$, BN, nitreto de alumínio (AlN), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de zinco (ZnO)[36] em vários tipos de polímeros, que incluem elastômeros, como borracha de silicone; termoplásticos, como: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poli (tereftalato de butileno) (PBT), polipropileno (PP); e termorrígidos como resina epóxi[1] têm sido descritos na literatura.

Entre as várias matrizes poliméricas versáteis utilizadas na produção de compósitos se destaca o polipropileno (PP). O polipropileno é um dos termoplásticos mais comumente utilizados, devido às suas propriedades físicas e mecânicas bem balanceadas e à fácil processabilidade a um custo relativamente baixo. A matriz PP já é utilizada em muitas aplicações industriais, tais como indústrias automobilística e têxtil. No entanto, possui algumas deficiências, tais como baixas estabilidades dimensional e térmica. Para superar essa

deficiência, em alguns relatórios recentes foram feitas sugestões relacionadas à melhoria de certas propriedades do PP pela incorporação de várias cargas[1].

Zhang et al.[37] realizaram uma pesquisa, na qual foi estudado o efeito das fibras de alumina (Al_2O_3) sobre a condutividade térmica e as propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade (PEAD), na presença ou ausência de compatibilizante, como: polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) e polietileno graftizado com ácido acrílico (PE-g-AA). As condutividades térmicas dos compósitos foram anisotrópicas e as condutividades na direção de injeção para todos os compósitos investigados foram maiores do que aquelas na direção perpendicular à injeção, efeito atribuído à orientação de fibra induzida por fluxo viscoso na direção de injeção. A condutividade térmica anisotrópica para Al_2O_3 / PE-g-AA / PEAD foi a mais elevada e esse compósito também apresentou o melhor desempenho mecânico. O PE-g-AA foi mais eficaz do que PE-g-MA na melhoria da interação matriz-carga. As condutividades térmicas aumentaram com o teor de Al_2O_3, mas a taxa de aumento na direção da injeção foi maior. Segundo os autores[37], a orientação da carga no sentido da injeção faz com que as fibras tenham mais chance de entrar em contato umas com as outras e formar uma estrutura em forma de corrente ou rede de Al_2O_3, o que favorece o transporte de energia térmica no compósito. Assim, a condutividade térmica de certos compósitos na direção de injeção foi maior do que na direção perpendicular. Quando PE-g-AA foi usado como compatibilizante, a quantidade de fibra orientada aumentou drasticamente, o que provocou o aumento da diferença entre as condutividades térmicas nas duas direções. Os resultados obtidos demonstraram que a resistência ao impacto diminui com o teor de Al_2O_3. Em contraste com a resistência ao impacto, a resistência à tração e a resistência à flexão dos compósitos aumentaram com o teor de fibras de Al_2O_3.

1.3.1 Compósitos de polipropileno carregados com alumina

Alok et al.[1] realizaram um estudo com o objetivo de investigar o comportamento térmico e dielétrico de materiais de embalagem à base de polímeros termoplásticos para aplicações em microeletrônica. Para a embalagem eletrônica, são necessários compósitos de matriz polimérica com isolamento elétrico, que exibem baixo valor de coeficiente de expansão térmica. Para o desenvolvimento de tais compósitos, duas cerâmicas diferentes, respectivamente, nitreto de alumínio (AlN) e óxido de alumínio (Al_2O_3) de tamanho micro

foram incorporadas ao polipropileno separadamente. Os resultados mostraram que a incorporação de carga melhora a condutividade térmica efetiva e aumenta a temperatura de transição vítrea, e que as propriedades dos compósitos obtidos são adequadas para certas aplicações, tais como embalagens eletrônicas e placas de circuito impresso.

Zhao et al.[5] desenvolveram um trabalho com objetivo de estudar o comportamento de cristalização e as características de fratura de compósitos de polipropileno (PP) carregados com nanopartículas esféricas de alumina (Al_2O_3) que foram pré-tratadas com agente de acoplamento silano. Os resultados de difração de raios X em alto ângulo mostraram que uma pequena quantidade de cristal β de PP se forma após a adição das nanopartículas de Al_2O_3. De acordo com medidas de calorimetria exploratória diferencial e microscopia óptica, as nanopartículas de Al_2O_3 reduzem o tamanho do esferulito de PP e promovem o aumento da temperatura de cristalização do polímero, atuando como agentes de nucleação eficazes. No entanto, não houve diferenças pronunciadas entre a cristalinidade do PP e dos nanocompósitos Al_2O_3/PP. O teste de tração mostrou que tanto o módulo de elasticidade quanto a resistência à deformação dos nanocompósitos Al_2O_3/PP aumentam com o aumento do teor de nanopartículas, sugerindo que a interação interfacial entre as nanopartículas e a matriz PP é relativamente forte. A tenacidade à fratura (KIC) dos nanocompósitos de Al_2O_3/PP, sob taxa de carga quasi-estática, se manteve constante com o aumento do teor de nanopartículas. A resistência ao impacto Izod e a tenacidade à fratura por impacto (Gc) indicam que a tenacidade à fratura por impacto aumenta inicialmente com a adição de 1,5% m/m de Al_2O_3 na matriz PP. Contudo, com a adição adicional de até 3,0 e 5,0% m/m de nanopartículas, tanto a resistência ao impacto Izod como a tenacidade à fratura (Gc) mudam muito pouco[5].

Truong et al.[10] investigaram a dispersibilidade de nanopartículas de alumina funcionalizadas com silano em polipropileno sindiotático . A superfície da alumina foi modificada com dois agentes de acoplamento de silano diferentes: (3-cloropropil) trietoxisilano e (octil) trietoxisilano, para criar grupos hidrocarboneto, ou seus derivados halogenados, para aumentar a interação hidrofóbica com a matriz de PP. Estudos de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a presença de grupos hidrofóbicos melhorou a dispersibilidade da alumina na matriz. Uma boa dispersibilidade das nanopartículas nos nanocompósitos de Al_2O_3/PPs modificados com (3-cloropropil) trietoxisilano e nanocompósitos de Al_2O_3/PPs modificados com (octil) trietoxisilano foi observada.

Truong et al.[7] também investigaram o efeito da adição de nanopartículas de alumina esférica de 50 nm com superfícies hidrofílicas ou hidrofóbicas na morfologia do polipropileno

sindiotáctico. Este estudo concluiu que as nanopartículas de alumina (3% m/m) não afetam consideravelmente a cristalinidade, mas aumentam a temperatura de fusão do PP sindiotático, e que o polipropileno sindiotático forma hedritos em vez de esferulitos, no processo de cristalização, efetuado de forma rápida ou lenta. A adição das nanopartículas produz mais hedritos com tamanho muito reduzido, devido à maior densidade de sítios de nucleação nos nanocompósitos. Esse estudo mostrou também que a estrutura lamelar do polímero não se alterou significativamente com a adição de nanopartículas e que a espessura da lamela depende da taxa de resfriamento.

Estudo publicado na literatura[6] foi efetuado com o objetivo de avaliar a influência da adição de partículas rígidas nas propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno (PP) carregados com micropartículas de alumina (Al_2O_3), de forma a avaliar a dispersão da carga na matriz polimérica. Com essa finalidade, compósitos de PP/Al_2O_3 contendo 1,0 - 5,0% m/m de Al_2O_3 foram preparados. Este estudo revelou que os compósitos apresentaram melhor estabilidade térmica e comportamento mecânico do que o PP puro. Os resultados obtidos nos ensaios de tração mostraram que houve um aumento pronunciado no módulo de elasticidade dos compósitos em relação ao PP puro. O aumento percentual no alongamento foi bastante acentuado para os compósitos, especialmente para os compósitos PP/Al_2O_3 com 3% e 5% m/m de alumina. As imagens de MEV mostraram uma alteração no comportamento da fratura entre os fragmentos de PP puro (fratura frágil) e compósitos PP/Al_2O_3 contendo 3,0 e 5,0% m/m de alumina (fratura dúctil).

Pedrazzoli et al.[38] investigaram os efeitos da concentração de nanopartículas e do tratamento de superfície da alumina na morfologia, comportamento térmico, viscoelástico e mecânico de nanocompósitos de polipropileno copolímero (PP) / alumina boemita (BA). Ambas as partículas de BA, não tratadas e as tratadas com octilsilano ou com um composto de ácido sulfônico, foram adicionadas ao polímero, em concentrações de até 10% m/m. A incorporação de nanopartículas tratadas superficialmente resultou em uma dispersão ligeiramente melhor da carga dentro da matriz. A alumina atuou como um agente de nucleação fraco na matriz PP, produzindo ligeiros aumentos na cristalinidade e na temperatura de cristalização. A resistência à degradação térmica foi marcadamente melhorada pelo uso de alumina tratada superficialmente. Dado que as características cristalinas da matriz de PP não se alteraram praticamente com a modificação da alumina, as alterações observadas nas propriedades mecânicas foram atribuídas à dispersão da carga, às interações da carga/matriz e efeitos relacionados.

Pedrazzoli et al.[39] também estudaram a influência de nanopartículas de alumina de boemita sintética submetida a diversos tratamentos de superfície, na morfologia, comportamento de cristalização e propriedades mecânicas de nanocompósitos de copolímeros de polipropileno. Em particular, uma série de nanocompósitos de polipropileno / alumina, contendo até 10% m/m de nanopartículas de alumina não tratadas e tratadas com octilsilano, foram processados através de moldagem por sopro. Um terceiro tipo de compósito foi produzido pela incorporação de nanopartículas de alumina tratadas com ácido benzenossulfônico à matriz polimérica. Microscopia eletrônica de varredura indicou que as nanopartículas de alumina promoveram a obtenção de uma morfologia fina, embora algumas dessas partículas se encontrassem aglomeradas nos nanocompósitos de polipropileno. Nanopartículas de alumina tratadas superficialmente se dispersaram melhor na matriz do que as partículas de alumina não tratada. A viscosidade dos nanocompósitos permaneceu inalterada ou diminuiu pela incorporação de nanocargas em baixa concentração (2,5 e 5% m/m), e aumentou levemente em concentrações mais altas (10% m/m). Ensaios de tração uniaxial indicaram que as nanopartículas podem induzir um notável efeito de enrijecimento, mesmo quando incorporadas em teor bastante baixo, especialmente no caso de partículas tratadas superficialmente.

Akil et al.[40] avaliaram o efeito de agentes de acoplamento nas propriedades de compósitos de polipropileno carregados com alumina. Vários tipos de agentes de acoplamento, como aminoetilaminopropil-trimetoxissilano, 3-glicidiloxipropil-trimetoxissilano e pó de dióxido de titânio (TiO_2) foram empregados. Verificou-se que a resistência à tração do compósito PP carregado com alumina aumentou consideravelmente, quando os agentes de acoplamento foram utilizados. Os compósitos preenchidos com alumina tratada com silano apresentaram os maiores valores de resistência à flexão entre os compósitos estudados.

1.3.2 Compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro

As propriedades de desempenho dos compósitos reforçados com fibras incluem, frequentemente, alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso, parâmetros conhecidos como resistência específica e módulo específico, respectivamente. O arranjo ou a orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração das fibras e a sua distribuição têm uma

influência pronunciada na resistência e sobre outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras[13].

Tem havido um interesse crescente na utilização de fibras como elementos de reforço na produção de materiais compósitos. Os cientistas preferem matrizes poliméricas termoplásticas do que os polímeros termofixos devido ao baixo ciclo de produção, menor custo de processamento e alta reparabilidade dos materiais termoplásticos. Os compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibra têm obtido sucesso comercial nas aplicações estruturais e semiestruturais. Na preparação de compósitos de polipropileno, vários tipos de fibras têm sido utilizados como elemento de reforço[14].

Os compósitos reforçados com fibras sintéticas inorgânicas atraíram muita atenção devido à sua alta resistência e alta durabilidade. As fibras sintéticas inorgânicas mais utilizadas em compósitos são as de vidro, o carbono e a aramida. Entre as fibras sintéticas, as de vidro são as mais amplamente utilizadas devido ao seu baixo custo (em comparação com as de carbono e aramida) e melhores propriedades físico-mecânicas[14].

O desempenho de compósitos poliméricos reforçados com fibras depende dos materiais constituintes. O comprimento e o teor da fibra são dois fatores importantes que afetam as propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibras[14].

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras possuem aplicações em indústrias de construção, decks, caixilhos de janelas e portas, em equipamentos esportivos como quadros de bicicletas, bastões de beisebol, equipamentos de ginástica, etc. São também adequados para diversas aplicações nos setores automotivo[14], aeronáutico e aeroespacial.

Freire et al.[41] desenvolveram compósitos de polipropileno com fibra de vidro curta, nas proporções de 0, 10, 20, 30 e 40 % m/m, preparados em extrusora de rosca dupla, moldados por injeção para a fabricação dos corpos de prova para ensaios de tração e de flexão. As propriedades mecânicas dos compósitos foram determinadas experimentalmente e através de modelos teóricos foram calculados o módulo de elasticidade e a resistência à tração. Os resultados obtidos mostraram que os dados provenientes do modelo de Rayleigh-Maxwell para o módulo de elasticidade se aproximaram dos experimentais quando considerado um comprimento de fibra menor que o comprimento crítico, para teores baixos de fibra; para a resistência à tração, os modelos de Cox e Kelly foram os que melhor corresponderam aos resultados experimentais.

Félix[42] realizou um estudo, no qual vinil-trietóxi-silano (VTES) foi empregado como agente de adesão, em compósitos de polipropileno e fibras de vidro curtas. Compósitos de polipropileno contendo 20 % m/m de fibras de vidro foram obtidos através de extrusão reativa

e de processo em câmara de mistura e o efeito do silano nas propriedades mecânicas, reológicas e morfológicas dos produtos foi avaliado. Este trabalho conclui que: o silano reage com o PP na ausência de iniciador de reação radicalar, em processos com alto cisalhamento. A reação modifica o comportamento reológico do polímero, sem, no entanto, afetar pronunciadamente as suas propriedades térmicas e mecânicas; o silano age no sentido de promover a adesão na interface entre a fibra e a matriz, o que pôde ser verificado pela morfologia do material; a degradação do material foi influenciada pela exposição ao ar, pela temperatura de extrusão e pelo tempo de residência; o módulo dos compósitos contendo silano foi dependente do comprimento das fibras e; a tensão de ruptura aumentou na presença do silano.

1.4 Compósitos híbridos de polipropileno

Existem na literatura alguns trabalhos de compósitos híbridos de polipropileno reforçados com fibra de vidro e outra carga, como, por exemplo: juta, sisal, fibra de bananeira, fibra de bambu, cânhamo, linho e fibras provenientes da coroa do abacaxi[2,3].

Jarukumjorn e Suppakarn, 2009, investigaram o efeito da hibridização das fibras de vidro nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos de polipropileno e sisal. A incorporação de fibra de vidro nos compósitos de polipropileno e sisal aumentou a resistência à tração, à flexão e ao impacto, sem ter efeito pronunciado nos módulos de tração e flexão. A incorporação de fibra de vidro no PP com fibra de sisal diminuiu a absorção de água dos compósitos e, à medida que o teor de fibra de vidro aumentou, a absorção de água diminuiu[2].

Samal, Mohanty e Nayak, 2009, pesquisaram compósitos híbridos fabricados de polipropileno reforçados com fibras de bananeira e de vidro curtas misturadas utilizando extrusora de parafuso duplo Haake seguido de moldagem por compressão com e sem adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) como agente de acoplamento. A absorção de água do composto híbrido diminui devido à presença da fibra de vidro e de agentes de acoplamento. A incorporação de ambas as fibras na matriz de PP resultou num aumento da resistência à tração, à flexão e ao impacto à medida que o teor de fibra de bananeira, até 30% m/m da fibra, foi aumentado[2].

Reis et al., 2007, estudaram o comportamento de flexão de compósitos laminados híbridos fabricados manualmente com um núcleo de fibra de cânhamo / polipropileno e duas

camadas de superfície de fibras de vidro / polipropileno em cada lado do espécime. Quando comparados com laminados de polipropileno reforçados com fibras de vidro, os compósitos híbridos apresentam vantagens econômicas, ecológicas e de reciclagem e também benefícios de resistência à fadiga específicos. A principal descoberta foi que os compósitos laminados (LC) apresentam uma resistência final cerca de 4% maior do que os compósitos híbridos (HLC), enquanto que o módulo de Young foi cerca de 3,8% maior. A resistência específica à flexão e a rigidez à flexão foram cerca de 22% maiores nos compósitos HLC do que nos laminados LC[2].

Panthapulakkal e Sain, 2007, investigaram propriedades mecânicas, de absorção de água e térmicas de compósitos híbridos de PP reforçados com fibra de vidro / cânhamo curto preparados por moldagem por injeção. A hibridização com fibra de vidro melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos de fibras curtas de cânhamo[2].

Arbelaiz et al., 2005, desenvolveram compósitos híbridos através da incorporação de uma combinação de fibras de linho e vidro à matriz de polipropileno. Os compósitos híbridos com carga de fibra de vidro a 30% m/m apresentaram propriedades mecânicas mais elevadas do que os compósitos binários de PP/fibras de linho. Os compósitos nos quais PP-g-MA foi adicionado apresentaram módulo mais elevado do que os compósitos híbridos não modificados[2].

Resende et al.[3] realizaram um estudo para avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos de polipropileno reforçados com fibras de vidro e fibras provenientes da coroa do abacaxi, tratadas com solução alcalina. Neste estudo, os resultados obtidos mostraram que os compósitos híbridos apresentaram propriedades mecânicas intermediárias comparadas aos demais compósitos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos de caracterização dos materiais que foram utilizados neste trabalho são apresentadas a seguir.

2.1 Materiais

As descrições dos elementos constituintes dos materiais compósitos desenvolvidos neste trabalho se encontram a seguir:

2.1.1 Polipropileno

O polímero utilizado nesse trabalho foi o polipropileno isotático, H 604, fornecido pela BRASKEM™, sob o lote de número RSGHFD031E.

As propriedades desse material se encontram na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 – Propriedades do polipropileno H 604 fornecidas pelo fabricante

Propriedades			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	1,5
Massa específica (23°C)	D-792A	g /cm^3	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,67
Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	36
Alongamento no Escoamento	D-638	%	12
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	51

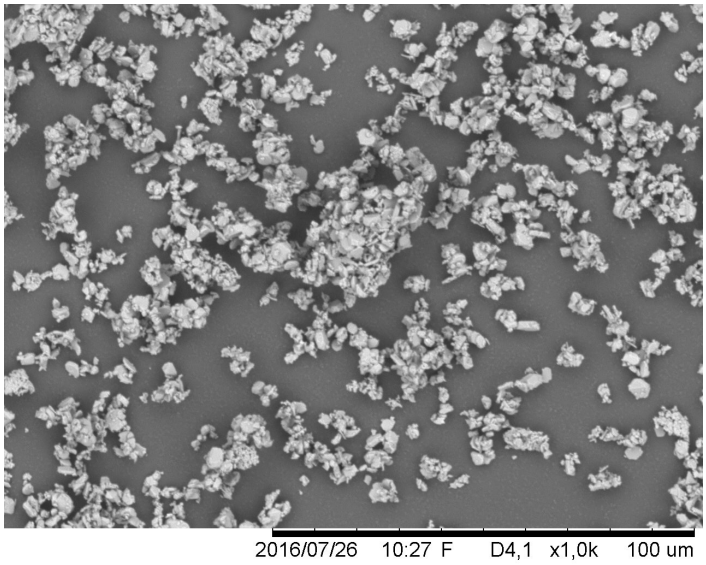
Fonte: adaptado de BRASKEM, [s.d.].

2.1.2 Alumina Calcinada

A alumina calcinada particulada foi fornecida pela ALCOA™, com distribuição de partículas D_{90} (µm) de 6 a 26 e D_{50} (µm) de 2 a 7, massa específica entre 3,60 g/cm^3 e 3,90 g/cm^3, pureza de 99,7% e área superficial de 1,7 m^2/g. Dentre as impurezas presentes na alumina empregada, encontram-se os óxidos: SiO_2, Fe_2O_3 Na_2O e CaO.

Em um trabalho anterior, realizado por Lins[42], foi obtida a micrografia das partículas de alumina, através de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 Plus produzido pela HITACHI, a fim de avaliar a morfologia da carga antes de ser devidamente incorporada ao polímero (Figura 1).

Figura 1 – Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço



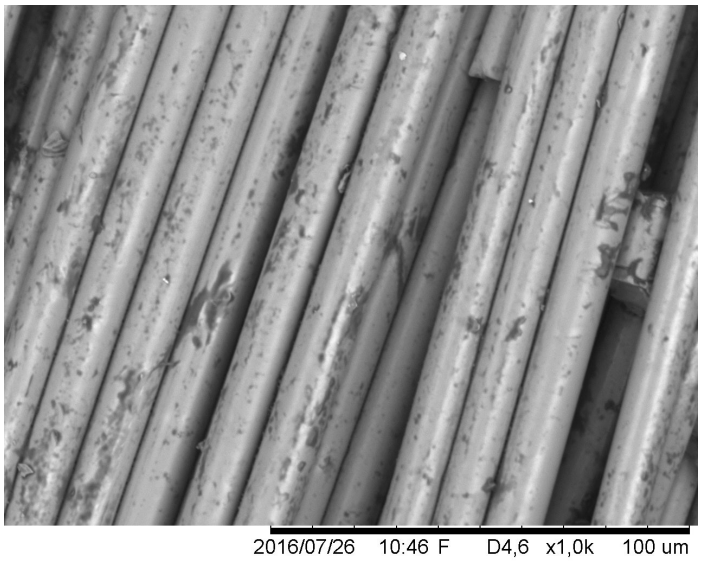
Fonte: Lins[42], 2017.

2.1.3 Fibra de Vidro

A fibra de vidro (FV) utilizada foi doada pela Owens Corning® sob nome comercial 147A, fornecida com comprimento médio de 4 mm, diâmetro (D) de 14 µm, massa específica de 2,5 g/cm^3 e pré-tratadas com agente de acoplamento do tipo silano.

Em um trabalho anterior, realizado por Lins[42], foi obtida a micrografia das fibras de vidro, através de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 produzido pela HITACHI, de modo a avaliar a sua morfologia (Figura 2).

Figura 2 – Micrografia da superfície das fibras de vidro cortadas empregadas como reforço



Fonte: Lins[42], 2017.

2.2 Desenvolvimento dos compósitos PP/Al2O3

2.2.1 Tratamento da alumina com vinil-trietóxi-silano (VTES)

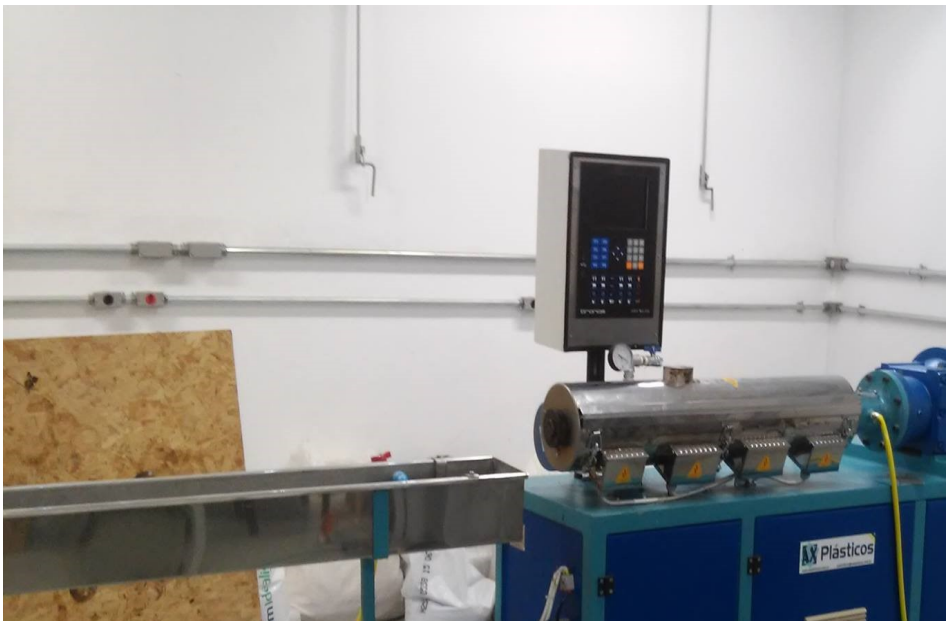
A fim de tratar a alumina com o silano, uma solução de 1% do VTES foi preparada em etanol. A solução foi mantida sob agitação por um período de 15 minutos. Após esse período, a alumina foi adicionada sob agitação vigorosa à solução de silano, permanecendo sob agitação por 1 hora. Após decantação por um período de aproximadamente 16 horas, a alumina foi seca em estufa à vácuo Marconi (IPRJ/UERJ), modelo MA035/1080/E, a 90°C por um período de 5 horas[2]. O silano utilizado para este tratamento foi o OFS-6300 Silane fornecido pela D'Altomare, lote 0007246022.

2.2.2 Processamento dos compósitos PP/Al2O3

Devido ao fato de a extrusora de rosca dupla disponível para processamento dos compósitos não possuir capacidade de mistura de materiais peletizados e em pó, foi necessário a produção de masterbatch em extrusora monorosca.

Após secagem em estufa a vácuo a 80°C, os materiais foram processados em extrusora monorosca AX Plástico (IPRJ/UERJ), modelo 30:32 (Figura 3), para a obtenção dos masterbatchs de PP/Al_2O_3. A extrusora monorosca utilizada possui 5 zonas de aquecimento, com diâmetro de 30 mm e razão comprimento (L)/ diâmetro (D) = 32. A extrusora monorosca utilizada possui elementos de transporte e portanto, não possui grande poder de mistura. Os masterbatchs foram processados com uma concentração de 20% de alumina, a 200°C, em todas as zonas da extrusora e com velocidade de rotação de 70 rpm. O polipropileno puro também foi processado nessa extrusora monorosca, sob as mesmas condições acima mencionadas.

Figura 3 - Extrusora monorosca



Fonte: O autor, 2015.

Os masterbatchs apresentaram um aspecto bastante irregular, com fraturas superficiais e heterogêneo. Após o processamento do masterbatch de alumina tratada a rosca da extrusora mono rosca e a peletizadora apresentaram um aspecto de polidas. Este fato sugere um possível

aumento da resistência à abrasão dos compósitos de polipropileno e alumina tratada. Infelizmente, neste trabalho não foi possível a realização do ensaio de abrasão para confirmar ou refutar esta hipótese.

Em seguidas, os compósitos foram obtidos através da diluição dos masterbatchs em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leitritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D (Figura 4), com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C. Após a extrusão em extrusora de rosca dupla os compósitos apresentaram um aspecto liso e sem fraturas superficiais.

Figura 4 - Extrusora de rosca dupla

Fonte: O autor, 2015.

A extrusora de dupla rosca utilizada possui 10 zonas de aquecimento, diâmetro de 18,5 mm e é equipada com dosador gravimétrico. O perfil do parafuso da extrusora de rosca dupla e a descrição dos elementos do parafuso são apresentados no Apêndice A. A alumina foi adicionada em concentrações de 5, 10 e 15% m/m. PP-g-AM foi adicionado em concentração de 2% m/m a algumas composições de polímero e alumina. As composições que foram analisadas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 − Composições dos compósitos PP/Al_2O_3

Amostras	PP (%)	Al_2O_3 não tratada (%)	Al_2O_3 tratada (%)	PP-g-AM (%)
PP puro	100	---	---	---
PP/5%Al_2O_3nt	95	5	---	---
PP/10% Al_2O_3nt	90	10	---	---
PP/15% Al_2O_3nt	85	15	---	---
PP/5% Al_2O_3nt/2%MA	95	---	5	---
PP/10% Al_2O_3nt/2% MA	90	---	10	---
PP/15% Al_2O_3nt/2%MA	85	---	15	---
PP/5% Al_2O_3t	93	5	---	2
PP/10% Al_2O_3t	93	10	---	2
PP/15% Al_2O_3t	88	15	---	2
PP/5% Al_2O_3t/2%MA	88	---	5	2
PP/10% Al_2O_3t/2%MA	83	---	10	2
PP/15%Al_2O_3t/2%MA	83	---	15	2

Fonte: O Autor, 2017.

2.3 Desenvolvimento dos compósitos PP/Fibra de Vidro

2.3 1 Tratamento das fibras de vidro com 1% de γ- aminopropil-trietóxi-silano (FVSilano)

A fim de tratar as fibras com o silano, as fibras de vidro foram inicialmente submetidas à combustão em mufla (IPRJ/UERJ) de forma a remover o revestimento orgânico. A combustão ocorreu com aquecimento de 20 a 500 °C das fibras, a uma taxa de 4 °C/min, seguido por manutenção das fibras a 500 °C por um período de 2 horas. Posteriormente, o agente de acoplamento foi imerso em uma solução de 1 % m/m em metanol e água deionizada (80/20% m/m). Após 30 minutos, as fibras de vidro foram mergulhadas na solução de silano hidrolisado durante 30 min e secas a 110 °C durante 5 min . Posteriormente, as fibras de vidro foram secas por 24 h à temperatura ambiente[11].

2.3.2 Tratamento das fibras de vidro com NaOH (FVNaOH)

As fibras de vidro com revestimento orgânico foram imersas em solução de 2% de NaOH, durante 4 horas a temperatura ambiente, sob agitação. A agitação foi realizada em

agitador magnético QUIMIS (IPRJ/UERJ), modelo Q-261-1. Após esse período, as fibras foram lavadas em água corrente com auxílio de peneira de plástico e tecido e em seguida lavadas com água destilada. Posteriormente as fibras foram secas em estufa em temperaturas em torno de 80 °C[12].

2.3.3 Processamento dos compósitos PP/Fibra de Vidro

Após secagem em estufa a vácuo a 80°C, os materiais foram processados em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leitritz, modelo ZSE18MAXX-40D, com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C. O polipropileno puro também foi processado em extrusora de rosca dupla sob as mesmas condições acima mencionadas. A fibra de vidro foi adicionada em concentrações de 10, 15 e 20% m/m. As composições que foram analisadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composições dos compósitos PP/Fibra de Vidro

Amostras	PP (%)	FVnt (%)	FVSilano (%)	FVNaOH (%)
PP puro	100	---	---	---
PP/10%FVnt	90	15	---	---
PP/15%FVnt	85	10	---	---
PP/20%FVnt	80	20	---	---
PP/10%FVSilano	90	---	10	---
PP/15%FVSilano	85	---	15	---
PP/20%FVSilano	80	---	20	---
PP/10%FVNaOH	90	---	---	10
PP/15%FVNaOH	85	---	---	15

Fonte: O Autor, 2017.

2.4 Desenvolvimento dos compósitos híbridos

2.4.1 Processamento dos compósitos híbridos

As concentrações de fibra de vidro dos compósitos híbridos foram escolhidas com base nos resultados das propriedades mecânicas dos compósitos PP/Fibra de Vidro.

Inicialmente, a escolha das concentrações de alumina e a presença ou ausência de PP-g-MA seriam determinadas com base nos resultados da condutividade térmica dos compósitos PP/Al_2O_3. Porém, devido ao fato de este experimento ter sido realizado em outra instituição e só poder ser realizado após o período esperado, esta escolha foi baseada na entalpia de fusão, na entalpia de cristalização e no grau de cristalinidade dos compósitos PP/Al_2O_3.

Após a escolha do teor de alumina e de fibra de vidro dos compósitos, o polipropileno, o masterbatch de alumina não tratada (Al_2O_3nt) e a fibra de vidro não tratada (FVnt) foram secos em estufa a vácuo a 80°C e em seguida processados em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leitritz, modelo ZSE18MAXX-40D, com velocidade de rotação de 500 rpm, taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de temperatura de 200/210/190/190/190/190/200/220/220/230°C. Anidrido maleico, em teor de 2%, foi adicionado em algumas formulações. As composições dos compósitos desenvolvidos são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 − Composições dos compósitos híbridos

Amostras	PP (%)	FVnt (%)	Al_2O_3nt (%)	PP-g-AM (%)
PP/5% Al_2O_3nt/15%FVnt	80	15	5	---
PP/5% Al_2O_3nt/20%FVnt	75	20	5	---
PP/5% Al_2O_3nt/2%MA/15%FVnt	85	15	5	2
PP/5% Al_2O_3nt/2%MA/20%FVnt	73	20	5	2

Fonte: O Autor, 2018.

2.5 Caracterização dos compósitos

2.5.1 Propriedades mecânicas dos compósitos

Para todos os compósitos, os corpos de prova para os ensaios mecânicos de impacto, tração e flexão foram obtidos através de moldagem por injeção, em injetora Arburg (IMA/UFRJ), modelo Allrounder 270 S (Figura 5). As condições de injeção utilizadas foram: perfil de temperatura de 200/190/180/170/160°C, pressão de injeção de 1000 bar, volume de comutação de 3 cm^3, velocidade de injeção de 30 cm^3/s, tempo de resfriamento de 30 s, força de fechamento do molde de 300 kN, pressão de recalque de 450 bar e tempo de recalque de 2 s. A dosagem utilizada foi de 28 cm^3 para os corpos de prova de tração e de 23 cm^3 para os

corpos de prova de impacto e de flexão. Para cada amostra foram ensaiados 10 corpos de prova para cada um dos ensaios. Os ensaios de tração, impacto e flexão foram realizados no IPRJ/UERJ.

Figura 5 – Injetora

Fonte: O autor, 2015.

2.5.1.1 Propriedades em impacto dos compósitos

Os corpos de prova de impacto utilizados foram os do tipo Izod (ASTM D 256). Para todos os compósitos, os corpos de prova de impacto foram ensaiados segundo a norma ASTM D 256, em máquina para ensaio de impacto INSTRON (IPRJ/UERJ), modelo CEAST 9050 (Figura 6), com utilização de martelo de 0,5 J.

Figura 6 – Máquina para ensaio de impacto

Fonte: O autor, 2015.

2.5.1.2 Propriedades em tração dos compósitos

Os corpos de prova de tração utilizados foram os do tipo I (ASTM D 638). Para todos os compósitos, os corpos de prova de tração foram ensaiados em máquina de ensaios universal Shimadzu (IPRJ/UERJ), modelo AG-X plus (Figura 7). O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 638, com velocidade de deslocamento da travessa móvel de 30 mm/min e célula de carga de 5 kN. Para medir o deslocamento foi utilizado extensômetro Shimadzu, modelo CS 1000, acoplado ao equipamento. Com este ensaio, pôde-se determinar o módulo de elasticidade e a resistência à tração no escoamento. O módulo de elasticidade foi determinado através do método de corda entre as tensões de 4 e 26 MPa.

Figura 7 – Máquina de ensaios universal

Fonte: O autor, 2015.

2.5.1.3 Propriedades em flexão dos compósitos

Os corpos de prova de flexão utilizados foram confeccionados com as mesmas dimensões dos corpos de prova de impacto do tipo Charpy (ASTM D 256), que são compatíveis com as dimensões exigidas pela norma ASTM D 790.

Para todos os compósitos, os corpos de prova de flexão foram ensaiados em máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-X plus. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 790. O procedimento utilizado no ensaio foi o procedimento B, com taxa de movimento da cruzada de 10,08 mm/min e intervalo de suporte de 44 mm. Os testes foram do Tipo I, no qual a posição da cruzada é utilizada para medição da deflexão. A partir deste teste

foi obtido o módulo de flexão dos compósitos e a resistência à flexão. O módulo de flexão dos compósitos foi obtido através do método de corda entre as tensões de 18 e 36 MPa.

2.5.2 Propriedades térmicas dos compósitos

2.5.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todos os compósitos foram realizadas em equipamento TA (IMA/UFRJ), modelo DSC Q 1000, sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram conduzidas na faixa de temperatura de 25°C a 300°C. A massa de amostra utilizada foi em torno de 7 mg.

Foram realizadas três corridas de aquecimento e os valores de entalpia e temperatura de fusão foram obtidos através dos dados do terceiro aquecimento.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi calculado a partir da Equação 1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m/\Phi}{\Delta H_m^0} * 100\% \qquad (1)$$

onde: ΔH_m é a variação de entalpia endotérmica da amostra (entalpia de fusão); ΔH_m^0 é o valor teórico de entalpia endotérmica para o material 100% cristalino; e, Φ é o percentual de polipropileno no compósito. O ΔH_m^0 do polipropileno é de 209 J/g[44,45].

2.5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos

As análises termogravimétricas de todos os compósitos foram realizadas em equipamento TA(IMA/UFRJ), modelo Q500, conduzidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.5.2.3 Condutividade térmica dos compósitos PP/Al_2O_3 e dos compósitos híbridos

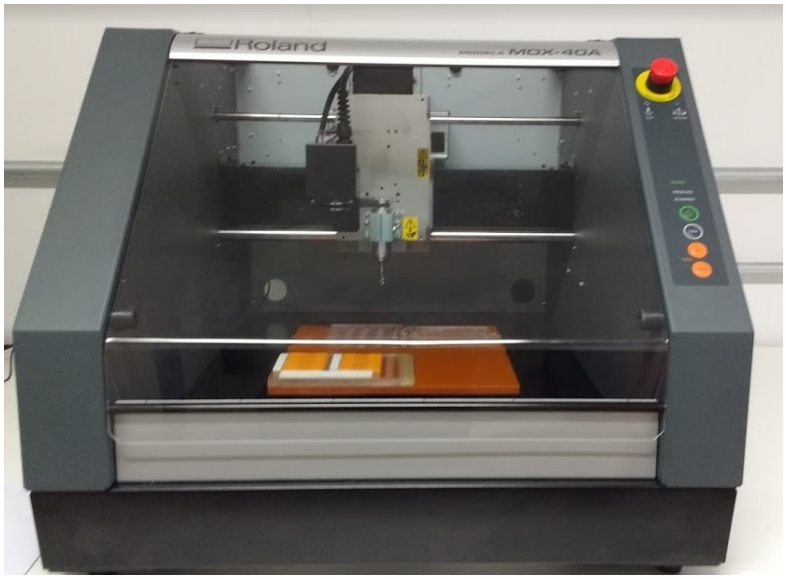
Para confecção dos corpos de prova dos compósitos PP/Al_2O_3 e dos compósitos híbridos, os compósitos peletizados foram, inicialmente, moldados por compressão em prensa hidráulica Carver (IPRJ/UERJ), modelo 3851-00 (Figura 8). A moldagem ocorreu a temperatura de 210 °C, com aquecimento sem pressão durante 5 minutos, seguidos por um período de 2 minutos com pressão de 10 toneladas. A placa de 2 cm de espessura foi, então, retirada da prensa e resfriada, através de choque térmico em banho de água. Em seguida, as placas foram cortadas em fresa Rolland (IPRJ/UERJ), modelo MDX-40A (Figura 9), com dimensões de 40cm x 40cm, para confecção dos corpos de prova. A fresagem ocorreu com velocidade de rotação de 9000 rpm, velocidade x-y de 50 mm/s, velocidade z de 10 mm/s e profundidade de cada passagem de 0,3 mm.

Três corpos de prova de cada amostra foram ensaiados em equipamento C-Therm (LTTC/UFRJ), modelo TCi Thermal Conductivity Analyzer, que mede a condutividade térmica diretamente, obtendo-se 4 medidas para cada corpo de prova.

Figura 8 – Prensa hidráulica

Fonte: O autor, 2018.

Figura 9 – Fresadora



Fonte: O autor, 2018.

2.5.3 Análise morfológica dos compósitos

Para realização das análises morfológicas de todos os compósitos, um corpo de prova de tração de cada amostra foi inicialmente fraturado em nitrogênio líquido. Em seguida, a região fraturada foi metalizada com ouro em equipamento Bal Tec SCD 005 (MCTI/CETEM).

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de bancada HITACHI (IPRJ/UERJ), modelo TM 3000 (Figura 10), com tensão de aceleração de 15 kV. As micrografias dos compósitos PP/Al_2O_3 foram obtidas com ampliações de 500 e 1000x; as micrografias dos compósitos PP/Fibra de Vidro e dos compósitos híbridos foram obtidas com ampliações de 200 e 500x. Foram utilizadas diferentes ampliações para análise dos compósitos carregados com alumina e com fibra de vidro devido à diferença entre os tamanhos de partículas.

Figura 10 – Microscópio eletrônico de varredura de bancada

Fonte: O autor, 2015.