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

Sergio Augusto Barcellos Lins

# Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro

Nova Friburgo
2017

Sergio Augusto Barcellos Lins

# Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno 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

2017

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

L759 Lins, Sergio Augusto Barcellos.
Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro / Sergio Augusto Barcellos Lins. - 2017.
84 f. : il.

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

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

CDU 620.1:531.4-36

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

Sergio Augusto Barcellos Lins

19/10/2017
Data

Sérgio Augusto Barcellos Lins

**Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno de alta densidade carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro**

Dissertação apresentada como requisito parcial 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, Linha de Pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Aprovada em 24 de agosto de 2017.

Banca examinadora:

Profª. Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc. (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Profª. Leila Lea Yuan Visconte, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA / UFRJ

Prof. Helson Moreira da Costa, D.Sc.
Instituto Politécnico - UERJ

Profª. Ana Maria Furtado de Sousa
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Nova Friburgo
2017

# DEDICATÓRIA

À minha família e amigos, por todo o apoio e carinho e por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

À minha mãe por sempre ter me motivado a estudar e aprender.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, em especial, por estar sempre me motivando e sempre demonstrando interesse naquilo que faço.

À toda minha família pelo apoio, carinho e força.

A Deus por sempre me guiar nos momentos de dificuldade e por me permitir realizar esse trabalho.

Aos meus amigos, por toda a motivação e companhia nos momentos mais difíceis.

A Lucas Jardim – grande amigo e futuro mestre pela ajuda nas questões profissionais e pelo companherismo.

Ao IPRJ, onde me graduei e devo muito do que aprendi e vivi.

Ao meu irmão – Pedro Lins – por sempre me ajudar com as dúvidas em química.

Ao TECPOL, por fornecer o espaço e equipamentos que tornaram possíveis a realização desse trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho e por conceder acesso aos seus equipamentos e laboratórios.

À OWENS Corning® pela doação das fibras de vidro.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro por ter colaborado com o projeto cedendo o uso de um de seus equipamentos.

Aos professores do IPRJ que sempre estiveram disponíveis e amam aquilo que fazem, que mesmo em tempos difíceis ainda honram a profissão e nunca desistem.

À CAPES pela oportunidade de bolsa mesmo que por uma pequena parte de tempo do meu mestrado.

Science, my boy, is made up of mistakes, but they are useful mistakes,
because they lead little by little to the truth.

*Jules Verne*

# RESUMO

LINS, Sergio Augusto Barcellos. Desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

Nesse trabalho, materiais compósitos à base de polietileno de alta densidade (PEAD) carregados com alumina calcinada ($Al_2O_3$) e reforçados com fibras de vidro picotada (FV), foram desenvolvidos visando o aumento da resistência ao desgaste e da estabilidade térmica do polímero em virtude da adição da alumina, assim como da resistência mecânica, promovida pela incorporação de fibras de vidro picotadas à matriz polimérica. O desenvolvimento desses materiais constituiu inicialmente da preparação de compósitos binários de polietileno, PEAD/$Al_2O_3$, carregados com a carga particulada. As concentrações de alumina ($Al_2O_3$), variaram entre 5% w/w e 10% w/w. Posteriormente, compósitos híbridos PEAD/ $Al_2O_3$ /FV foram preparados utilizando teor de alumina de 10% w/w e teores de fibras de vidro variáveis, entre 10% w/w e 30% w/w. Os compósitos binários, assim como os compósitos híbridos, foram processados em extrusora de rosca-dupla, utilizando perfil de temperatura da zona de alimentação à zona de dosagem de 160°/170°/180°/190°/200°/210°/215°/220°/225°/230°C e rotação do parafuso de 600 rpm. As propriedades dos materiais obtidos foram avaliadas através de diversas técnicas de caracterização como: ensaios mecânicos em tração, ensaios de resistência ao impacto, termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resistência ao desgaste dos compósitos binários foi avaliada através de ensaios tribológicos. Os resultados obtidos demonstraram que os compósitos híbridos apresentaram uma tendência de aumento da rigidez ao custo de uma perda significativa da tenacidade com o incremento do teor de fibras. Nesses materiais foi observado também aumento da resistência à tração e redução da resistência ao impacto. Um aumento do módulo de elasticidade foi observado tanto nos compósitos híbridos como nos binários. Esse aumento, entretanto, foi mais pronunciado nos compósitos híbridos. Os compósitos binários apresentaram redução da resistência à tração, enquanto os híbridos apresentaram um aumento deste valor em função da adição das fibras de vidro. Os compósitos híbridos apresentaram maior estabilidade térmica do que os binários e entalpias de fusão e de cristalização menores. Os compósitos binários apresentaram um aumento da resistência ao desgaste, com o progressivo aumento do teor de alumina incorporado. As micrografias obtidas evidenciaram a fraca adesão interfacial entre as partículas de alumina e o polímero, evidenciando a necessidade de um melhor tratamento superficial. De forma geral, se obteve nesse trabalho materiais à base de polietileno com rigidez e resistência mecânica superiores à do PEAD. A alumina, como esperado, promoveu do aumento da resistência ao desgaste do polietileno.

Palavras-chave: Polietileno. Material compósito. Compósito híbrido. Fibra de vidro. Alumina.

# ABSTRACT

LINS, Sergio Augusto Barcellos. Hybrid composite material of alumina-filled polyethylene reinforced with fiberglass development. 2017. 84 p. Master Thesis (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2017.

In this investigation, composite materials made from high-density polyethylene (HDPE) and alumina, and from HDPE, alumina and fiberglass were developed aiming towards an improvement in its wear rate and thermal stability with the addition of alumina, as well as an improvement in stiffness and mechanical resistance with the addition of fiberglass. Alumina concentration employed ranged from 5% w/w to 10% w/w and fiberglass concentrations from 10% w/w to 30% w/w. For the hybrid composite materials, alumina concentration was maintained constant as the fiberglass concentration increased. Both composites were processed through extrusion method within a double-screw extruder with a temperature profile from feeding to dosing area of 160°/170°/180°/190°/200°/210°/215°/220°/225°/230° at a 600 rpm screw rotation. The composites properties were evaluated through a multi-analytical approach. The results pointed to a significant increase of the elastic moduli for the hybrid composite with higher inorganic filler content at the cost of a high decrease in toughness (from 25.2 $MJ/m^3$ originally obtained with the raw polymer to 1.95 $MJ/m^3$ for the higher filler concentration composite) alongside a slight decrease in impact resistance. Elastic moduli improvement was observed in both composites, hybrid and binary, being higher for the hybrid composites due to the addition of fiberglass. HDPE-Alumina composites presented a decrease in mechanical resistance whereas the hybrid composites have shown an increase of this value. Concerning thermal properties, the hybrid composites presented higher thermal stability than the HDPE-Alumina composites and a similar degradation temperature to the raw polymer. HDPE-Alumina composites were evaluated concerning wear rate and have shown an improvement of this property with increasing filler content. Micrographs pointed to a weak adhesion between alumina particles and the polymeric matrix. Overall, it was produced a polymer based material with considerably higher stiffness and mechanical resistance than that presented by the polyethylene. Alumina particles have also shown to improve the wear rate of the composite.


Keywords: Polyethylene. Composite material. Hybrid composite. Fiberglass. Alumina.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ramificações nos polietilenos mais comuns.....21
Figura 2 – Módulo de elasticidade previsto para compósitos com reforço particulado esférico em função do tamanho de partícula.....23
Figura 3 – Modelo esquemático de um compósito híbrido como proposto pela regra das misturas híbridas.....34
Figura 4 – Micrografia da superfície das fibras de vidro cortadas empregadas como reforço.....41
Figura 5 – Prensa hidráulica CARVER utilizada para moldagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tribológicos.....44
Figura 6 – Molde usado para produção dos corpos de prova através da prensa hidráulica.....44
Figura 7 – Máquina de ensaios SHIMADZU AG-I utilizada na realização dos ensaios de tração.....47
Figura 8 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$.....55
Figura 9 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV.....56
Figura 10 – Módulos de elasticidade teóricos dos compósitos PEAD/1,2% $Al_2O_3$, PEAD/1,7% $Al_2O_3$ e PEAD/2,5% $Al_2O_3$.....58
Figura 11 – Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço.....59
Figura 12 – Módulos de elasticidade obtidos através de ensaio de tração com corpos de prova do Tipo I para o polímero virgem e os compósitos produzidos.....61
Figura 13 – Valores para a tensão máxima de tração obtidos para o polímero e compósitos produzidos.....61
Figura 14 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/1,2% $Al_2O_3$.....63
Figura 15 – Resistência ao impacto, Izod, do polímero virgem e dos compósitos produzidos com exceção do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV.....64
Figura 16 – Resistência ao desgaste dos compósitos PEAD/$Al_2O_3$.....66
Figura 17 – Curva TGA para o polietileno.....75
Figura 18 – Curva TGA para o compósito PEAD/1,2% $Al_2O_3$.....75
Figura 19 – Curva TGA para o compósito PEAD/1,7% $Al_2O_3$.....76
Figura 20 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$.....76

Figura 21 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV.....77
Figura 22 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV.....77
Figura 23 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV.....78
Figura 24 – Curva DSC para o polímero virgem.....78
Figura 25 – Curvas de DSC dos compósitos .....79
Figura 26 – Curva DSC para o compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV.....80
Figura 27 – Curva DSC para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV.....80
Figura 28 – Curva DSC para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV.....81
Figura 29 – Esquema do parafuso de extrusão utilizado na extrusora de dupla-rosca LEISTRITZ.....84
Figura 30 – Micrografias das superfícies dos compósitos PEAD/1,2% $Al_2O_3$, PEAD/1,7% $Al_2O_3$ e PEAD/2,5% $Al_2O_3$.....82
Figura 31 – Micrografias das superfícies dos compósitos.....83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades para diferentes tipos de matriz.....19
Tabela 2 – Comparação das propriedades dos polietilenos comuns.....21
Tabela 3 – Propriedades do polímero virgem fornecidas pelo fabricante.....39
Tabela 4 – Termogravimetrias do polietileno e dos compósitos produzidos.....51
Tabela 5 – Propriedades térmicas do polietileno e dos compósitos produzidos.....53
Tabela 6 – Resumo das propriedades mecânicas das compósitos.....65
Tabela 7 – Valores das frações volumétricas e densidades para os compósitos PEAD / Al2O3.....66

# SUMÁRIO


| | | |
|---|---|---|
| | **INTRODUÇÃO**……...…….26 | |
| 1 | **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**……...….16 | |
| 1.1. | **Compósitos**……16 | |
| 1.2. | **Matrizes poliméricas**……18 | |
| 1.3. | **Compósitos de carga particulada**……22 | |
| 1.3.1. | Compósitos de polietileno carregados com alumina .....25 | |
| 1.4. | **Compósitos reforçados com fibras**……..29 | |
| 1.4.1. | Compósitos de polietileno reforçados com fibra de vidro.....32 | |
| 1.5. | **Compósitos híbridos**…….33 | |
| 1.6. | **Resistência ao desgaste**…….35 | |
| 2. | **OBJETIVOS**……..38 | |
| 3. | **METODOLOGIA**…….....39 | |
| 3.1. | **Materiais**……39 | |
| 3.1.1. | Polietileno de Alta Densidade .....39 | |
| 3.1.2. | Alumina Calcinada .....40 | |
| 3.1.3. | Fibra de Vidro.....40 | |
| 3.2. | **Processamento dos compósitos binários - PEAD/$Al_2O_3$**……41 | |
| 3.3. | **Processamento dos compósitos híbridos - PEAD/$Al_2O_3$/FV**…….42 | |
| 3.4. | **Preparo dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, tribológicos e de microssuperfície**……43 | |
| 3.4.1. | Preparação dos corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto .....43 | |
| 3.4.2. | Corpos de prova para análise tribológicas.....43 | |
| 3.4.3. | Corpos de prova para análise morfológica e de microssuperfície .....45 | |
| 3.5. | **Caracterização dos compósitos**……45 | |
| 3.5.1. | Determinação das propriedades térmicas através de calorimetria diferencial exploratória (DSC).....45 | |
| 3.5.2. | Determinação da estabilidade térmica e do teor de carga e reforço incorporados ao PEAD através de análise termogravimétrica (TGA).....46 | |
| 3.5.3. | Determinação das propriedades mecânicas em tração .....47 | |
| 3.5.4. | Determinação da resistência ao impacto .....48 | |
| 3.5.5. | Análise tribológica.....48 | |

3.5.6. Análise morfológica de microssuperfície através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ..... 49
4 **ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**……....50
4.1 **Análise das propriedades térmicas**……50
4.2 **Analise das propriedades mecânicas**…… ….57
4.3 **Efeitos na resistência ao desgaste**……66
**CONCLUSÕES**……...……..68
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**……...….70
**APÊNDICE A -** Curvas DSC e TGA……...……75
**APÊNDICE B –** Micrografias das superfícies dos compósitos.....84
**ANEXO –** Esquema do parafuso de extrusão.....86

# INTRODUÇÃO

Os polietilenos são produzidos por diversos processos, dando origem a peças para as mais variadas aplicações, onde é utilizado na forma de filmes, peças injetadas, tubos e chapas. Os tipos mais comuns dessa família de polímeros são: o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) (PECHMANN, 2000).

A classificação dos tipos de polietileno está relacionada à configuração das cadeias e a sua densidade (PECHMANN, 2000). Dentre os polietilenos, o PEAD é o de maior produção mundial, alcançando em 2007 o volume de aproximadamente 30 milhões de toneladas (MESQUITA, 2010). O polietileno de alta densidade, objeto de estudo deste trabalho, é linear e possui baixo teor de ramificações, sendo altamente cristalino e atingindo até 90% de cristalinidade. O alinhamento e empacotamento de suas cadeias permite que as forças de ligações secundárias ajam mais intensamente, possibilitando a obtenção de maior rigidez e de melhores propriedades mecânicas ao PEAD (COUTINHO *et al.,* 2003). De forma a ampliar o campo de aplicações desse tipo de polietileno, se torna interessante a utilização desse material como matriz contínua no desenvolvimento de materiais compósitos, de forma a obter materiais com alta relação de custo/benefício.

Compósitos poliméricos têm sido bastante utilizados nos últimos anos em diversas aplicações, por possibilitarem a obtenção de um amplo conjunto de propriedades e por serem relativamente fáceis de se processar (AMICO *et al.,* 2014; FRIEDRICH, 1986; OLEA-MEJIA *et al.,* 2010). Os compósitos são usados na engenharia em diversos campos de aplicação, sendo desenvolvidos levando em consideração diversos fatores de carregamentos externos. Dentre eles, os mais importantes são os carregamentos mecânicos (FRIEDRICH, 1986). Adicionalmente, corpos externos entram em contato com o material, resultando em mais um agente de desgaste e carregamento sob o material compósito, podendo resultar em um desgaste prematuro das duas superfícies em contato (FRIEDRICH *et al.,* 1993).

A facilidade de processamento dos compósitos poliméricos termoplásticos, que dispensa o uso de equipamentos mais sofisticados, faz com que seja relativamente fácil se controlar e aprimorar propriedades de interesse, através da adição de elementos de reforço orgânicos ou inorgânicos com determinadas propriedades superiores à matriz polimérica (AMICO *et al.,* 2014; BAHADUR *et al.,* 2005; FRIEDRICH *et al.,* 1995, 2003; FRIEDRICH, 1986).

O óxido de alumínio é um material cerâmico com maior dureza do que as cargas metálicas e apresenta tamanho de partícula de ordem de grandeza micrométrica ou nanométrica. O óxido de alumínio, também conhecido como alumina, é amplamente utilizado quando se deseja bom desempenho, em termos de resistência a corrosão e desgaste, e alta dureza com elevada razão custo/benefício. A alumina se destaca por suas propriedades isolantes, alta dureza, estabilidade química e térmica (CERTEC ADVANCED CERAMICS®; MALUCELLI *et al.,* 2010) e é comercializada na forma hidratada ou calcinada. A alumina calcinada é obtida industrialmente pela calcinação até $1350^0$C do hidróxido de alumínio, obtido a partir da purificação da bauxita. As partículas dessa carga mineral são constituídas de aglomerados de cristais de α-alumina, com baixa área superficial, que propiciam elevada estabilidade química e térmica à essa carga mineral. Esses aglomerados conferem um aspecto de "grão" à alumina, devido ao tratamento térmico utilizado no seu processo de obtenção que provoca uma sinterização de partículas (GHASEMZADEH-BARVARZ *et al.,* 2015; GRISON *et al.,* 2015).

Outro elemento de reforço, comumente empregado em materiais compósitos dos mais diversos tipos, é a fibra de vidro. Este material de natureza inorgânica é menos rígido do que a alumina, mas devido à sua configuração geométrica, confere também melhores propriedades mecânicas ao material compósito (AMICO *et al.,* 2014; FREIRE *et al.,* 1994). O tipo de vidro mais utilizado como reforço em compósitos é a fibra de vidro tipo E ("E-glass"), que apresenta a seguinte composição: 54,3% de $SiO_2$, 15,2 % de $Al_2O_3$, 17,2% de CaO, 4,7% de MgO, 8,0% de $B_2O_3$ e 0,6% de $Na_2O$) (ALAM, 2011). Essa fibra pode manter suas propriedades até $815^0$C e é preferencialmente utilizada como elemento de reforço de matrizes poliméricas, devido à sua maior deformação na fratura, maior resistência ao impacto, vida em fadiga adequada, boa resistência à corrosão, entre outras, na maioria das condições ambientais (ALBEROLA, 1997).

Tendo em vista o aumento do espectro de aplicações do polietileno de alta densidade, através da obtenção de propriedades superiores, buscou-se uma melhoria das propriedades mecânicas do PEAD assim como da estabilidade térmica, a partir do desenvolvimento de um material compósito constituído de PEAD como matriz termoplástica, carregado com alumina calcinada (APC-G); e de um material compósito constituído de PEAD e de reforços híbridos constituídos por alumina calcinada (APC-G) e fibras de vidro curtas. A alumina propiciará a obtenção de uma maior resistência ao desgaste e melhor estabilidade térmica dos materiais produzidos. As fibras de vidro curtas serão utilizadas visando a obtenção de propriedades mecânicas superiores, aliadas ao baixo custo.

Aparentemente, não há estudos publicados relacionados ao desenvolvimento de compósitos de polietileno utilizando reforços híbridos de alumina e fibra de vidro. Há, entretanto, um trabalho publicado cujo objetivo principal foi avaliar os efeitos dos teores da alumina e das fibras de vidro, assim como dos tratamentos superficiais das fibras de vidro nas propriedades mecânicas e na condutividade térmica de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de vidro e alumina **(**MURTY *et al.*, 1998).

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Compósitos

Os materiais compósitos surgiram no mercado como uma alternativa mais viável aos chamados materiais de engenharia, a fim de atender necessidades de diversos segmentos industriais, proporcionando a possibilidade de combinação de propriedades, através de fatores como a variação da concentração e tipo de reforço empregado e a obtenção de artefatos com propriedades de desempenho pré-determinadas. Esses materiais apresentam uma posição de destaque em quase todas os segmentos da indústria (MARINUCCI, 2011; FREIRE *et al.*, 1994).

A evolução dos materiais compósitos ao longo dos anos tem permitido a sua aplicação em novas áreas antes restritas somente aos materiais metálicos (MARINUCCI, 2011). Esses materiais compósitos possuem vantagens como: leveza, elevadas propriedades mecânicas, boa ductilidade e facilidade de processamento, entre outras (FREIRE, *et al.*, 1994).

Compósitos são definidos como materiais multifuncionais, usualmente empregados para fins estruturais, que consistem de pelo menos duas fases quimicamente distintas entre si, em macro escala, onde há uma interface bem definida que os separa. A fase descontínua, chamada de reforço ou carga, é geralmente mais rígida e resistente do que a fase contínua, denominada matriz (MARINUCCI, 2011). De acordo com Callister (2002), de uma forma geral, compósitos podem ser considerados materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal modo que uma melhor combinação de propriedades possa ser obtida. As matrizes mais comumente utilizadas podem ser classificadas em metálicas, cerâmicas ou poliméricas, embora compósitos de matriz polimérica sejam os de uso mais comum, cada vez mais requisitados para aplicações onde se necessita leveza associada a alta resistência mecânica (SATISHKUMAR *et al.*, 2013; KELLY *et al,*, 2001).

As propriedades finais de um material compósito estão associadas diretamente às propriedades intrínsecas dos seus constituintes, adesão e interface reforço/matriz, concentração ou frações volumétricas de reforço/matriz, disposição de camadas e orientação,

entre outros. Os elementos de reforço podem ter diferentes formas geométricas, podendo ser particulados, fibrosos ou laminares e apresentando uma distribuição controlada. Em consequência, se torna conveniente classificar os materiais compósitos quanto ao tipo de reforço empregado, como: unidirecionais, laminados, fibras-picotadas, particulados e híbridos (MARINUCCI, 2011; FREIRE *et al.*, 1994; ASHBY, 2001)

Compósitos particulados, com partículas de dimensões aproximadamente iguais, embora geralmente não apresentem a mesma resistência que os compósitos reforçados por fibras, são mais fáceis de preparar, mais baratos e contém um grande número de partículas aleatoriamente orientadas que ajudam o compósito a suportar cargas compressivas (MARINUCCI, 2011; ALAM *et al.*, 2011). Os compósitos particulados se comportam como um material isotrópico, cujas propriedades não dependem da direção. Esse mesmo conceito se aplica para compósitos de fibras curtas, que não necessariamente apresentam o mesmo tamanho. A distribuição aleatória que essas fibras geralmente apresentam no material é que irá conferir ao compósito um comportamento quase-isotrópico (MARINUCCI, 2011; FREIRE, *et al.*, 1994).

Os compósitos reforçados com fibras são constituídos por duas fases: a matriz e a fibra, que apresenta como característica um comprimento muito maior do que as dimensões da seção transversal. Do ponto de vista tecnológico, esse tipo de compósito é o mais relevante (MARINUCCI, 2011). Em geral, fibras rígidas, porém frágeis, são embebidas em uma matriz tenaz e mais dúctil, gerando um material com elevada resistência e/ou rigidez específica e resistência à fadiga, além de maior estabilidade dimensional e bom desempenho a temperaturas elevadas (FREIRE *et al.*, 1994).

O uso combinado de ambos os reforços particulados e fibras curtas, irá consequentemente produzir um material compósito de melhores propriedades mecânicas e baixo custo, aliando propriedades dos três ou mais constituintes proporcionalmente (FU *et al.*, 2002; FRIEDRICH *et al.*, 1995).

Recentemente, o termo “compósitos híbridos” tem sido utilizado para definir compósitos com tipos diferentes de elementos de reforço, como por exemplo, fibras naturais e fibras sintéticas de alto desempenho combinadas parcialmente, visando à obtenção de material com aplicação estrutural (SILVA *et al.*, 2004; GHASEMZADEH-BARVARZ, *et al.*, 2015). De acordo com Bae *et al.* (2004), o compósito híbrido é um novo material compósito reforçado com fibra. É denominado híbrido, porque mais que dois tipos de fibras podem ser utilizados em uma única matriz, em vários arranjos, visando uma melhoria das propriedades.

De acordo com Grison *et al.* (2015), a palavra "*híbrido"* é de origem greco-latina e pode ser encontrada em diversos campos científicos. Assim, quando aplicada a compósitos, indica que o sistema é constituído por um tipo de carga onde o material é incorporado em uma mistura de matrizes diferentes, ou que dois ou mais tipos de reforços e de enchimento estão presentes em uma única matriz. Esta carga poderá ser celulósica, mineral, animal, de fibra orgânica e/ou inorgânica. A boa interação entre os diferentes componentes que formam o compósito hibrido poderá promover melhorias de algumas propriedades desejadas em relação às propriedades dos componentes quando analisados individualmente.

Embora polímeros termoplásticos, termorrígidos e elastômeros possam ser utilizados como matrizes poliméricas para materiais compósitos, os termorrígidos têm sido os mais utilizados devido às técnicas de processamento empregadas em sua produção que facilitam o uso de fibras longas e tecidos como reforço. Os polímeros termorrígidos também possuem maior estabilidade térmica, gerando materiais com propriedades mecânicas superiores quando comparados com compósitos de matriz termoplástica. Compósitos de matriz termorrígida, entretanto, não podem ser reprocessados e sua produção é considerada lenta e pouco versátil, não sendo aplicáveis os métodos de processamento convencionais utilizados para materiais termoplásticos, como extrusão e injeção (AMICO *et al.*, 2014; CANEVAROLLO, 2006; FELDMAN D., 1990).

## 1.2 Matrizes poliméricas

Atualmente existem diversos tipos de materiais compósitos utilizados na indústria, onde a maioria desses materiais são produzidos a partir de matrizes poliméricas. Estes compósitos são geralmente reforçados com fibras cerâmicas unidirecionais e possuem anisotropia pronunciada, já que a matriz possui propriedades mecânicas inferiores às do reforço e pelo fato das fibras serem embebidas na matriz, orientadas em uma única direção (unidirecionais). Compósitos envolvendo outros tipos de matrizes também são estudados, como compósitos de matrizes metálicas, como os de alumínio reforçados com partículas cerâmicas ou fibras curtas, ou matrizes cerâmicas. De qualquer modo, melhorias não muito significativas são obtidas com o uso de matrizes não-poliméricas, visto que as propriedades das cerâmicas e metais são bastante elevadas (tabela 1) (HULL, 1996).

Tabela 1 – Propriedades para diferentes tipos de matriz

| Matriz | Densidade ($g/cm^3$) | Módulo de Young (GPa) | Resistência à tração (MPa) | Alongamento na ruptura (%) |
|---|---|---|---|---|
| *Termorrígidas* | | | | |
| Resinas epóxi | 1,10-1,40 | 3,0-6,0 | 30-100 | 1-6 |
| Poliésteres | 1,20-1,50 | 2,0-4,5 | 40-90 | 2 |
| *Termoplásticas* | | | | |
| Polipropileno | 0,90 | 1,0-1,4 | 20-40 | 300 |
| Polietileno | 0,91-0,96 | 0,06-1,5 | 40-420 | 90-1000 |
| *Metais* | | | | |
| Alumínio | 2,70 | 70 | 200-600 | 6-20 |
| Titânio | 4,50 | 110 | 300-1000 | 4-12 |
| *Cerâmicas* | | | | |
| Vidro borossilicato | 2,3 | 64 | 100 | 0,2 |
| SiC | 3,4 | 400 | 400 | 0,1 |

Fonte: Adaptado de HULL; CLYNE, 1996.

Como mencionado anteriormente, as matrizes poliméricas podem ser termoplásticas ou termorrígidas, incluindo nesta classe os elastômeros (HUANG *et al.*, 2013). As termorrígidas são as mais utilizadas no processamento de compósitos, devido às vantagens que apresentam como: excelente molhabilidade dos reforços e disponibilidade em uma ampla variedade de tipos ("grades") a um custo relativamente baixo e um balanço adequado de propriedades (DA SILVA, 2010). Dentre elas se destacam as resinas epoxídicas e vinílicas (HULL, 1996).

As matrizes termorrígidas são geralmente quebradiças, enquanto as matrizes termoplásticas conseguem suportar deformações plásticas consideráveis. Durante o processamento de compósitos termorrígidos, a resina líquida é transformada em um sólido rígido através da formação de ligações cruzadas, criando uma rede tridimensional estável e rígida. A presença de ligações cruzadas torna o polímero infusível e insolúvel e a densidade e comprimento destas ligações influencia as propriedades mecânicas de maneira significativa. (HULL, 1996; MARINUCCI, 2011).

Diferentemente das matrizes termorrígidas, as termoplásticas não possuem ligações cruzadas e suas propriedades mecânicas são definidas pelas propriedades inerentes ao monômero e ao peso molecular elevado obtido durante a sua síntese. Nos termoplásticos amorfos há uma grande concentração de emaranhamentos, que nada mais são do que o entrelaçamento das cadeias poliméricas entre si, podendo agir, em alguns casos, como

ligações cruzadas. Estes emaranhamentos podem ser desfeitos sob aquecimento, transformando o material de um sólido rígido em um líquido viscoso. Nos termoplásticos cristalinos ou semi-cristalinos a organização molecular é mais ordenada e compacta, havendo menor pronunciamento de emaranhamentos. Quando aquecidos, os termoplásticos semi-cristalinos sofrem fusão da fase cristalina dando origem a um líquido viscoso (HULL, 1996). Dada sua ampla versatilidade, a utilização de matrizes termoplásticas no desenvolvimento de compósitos oferece algumas vantagens como: possibilidade de reprocessamento, ciclo de processamento mais curto, maior confiabilidade na reprodução de peças, melhor resistência ao impacto e a capacidade de o compósito ser processado em grandes volumes. Essas vantagens têm impulsionado o uso desse tipo de matriz em compósitos (FREIRE *et al.*, 1994).

Nos últimos anos, o uso de compósitos com matrizes termoplásticas vem aumentando em aplicações semi-estruturais e estruturais relacionadas à indústria automotiva, assim como na indústria de materiais, de uma forma geral. A expansão do campo de aplicação desses compósitos, entretanto, é limitada, devido principalmente às propriedades mecânicas e térmicas, que não são significativamente aumentadas com a adição de reforço; para algumas aplicações, como as estruturais. Sendo assim, se torna interessante a adição de cargas minerais (KHANAM *et al.*, 2015).

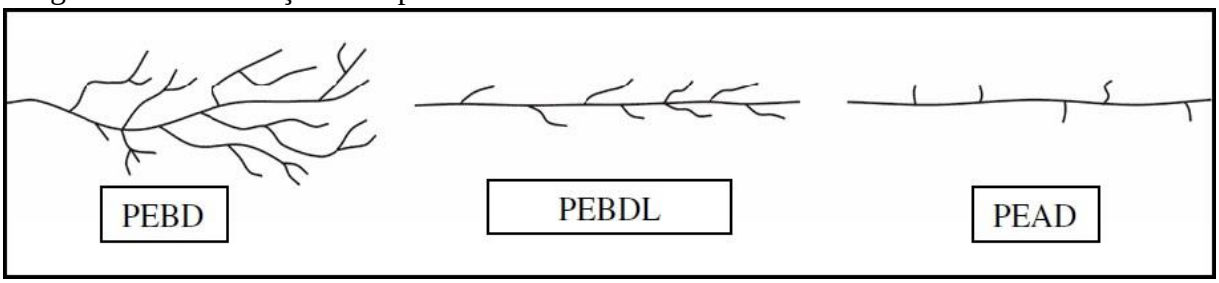
Entre os polímeros mais utilizados como matrizes em compósitos termoplásticos se destacam: o polietileno de alta densidade, o polipropileno e o poli(cloreto de vinila) (GRISON *et al.*, 2015).

O polietileno é o polímero mais simples dentre os polímeros comerciais, obtido através da polimerização do etileno, sendo o de maior produção mundial e, portanto, de menor custo. Devido ao volume produzido, preço baixo e aliado às boas propriedades que apresenta, como: tenacidade, absorção de umidade próxima a zero, excelente inércia química, baixo coeficiente de fricção, facilidade de processamento e baixa condutividade elétrica, o polietileno é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo (KHANAM *et al.*, 2015). Embora tenha uma estrutura muito simples, possui um amplo campo de aplicações, por ser muito versátil. Pode ser utilizado na fabricação de artefatos que vão desde sacola de supermercado até colete à prova de balas (MACEDO, 2016).

De acordo com Pechmann (2000), os polietilenos podem ser classificados com base nas ramificações ou densidade em: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (figura 1),

polietileno de ultra alto peso molecular (PEAUPM) e polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD).

Figura 1 – Ramificações nos polietilenos mais comuns




Fonte: MESQUITA, 2010.

De acordo com Khanam *et al.* (2015), os tipos de polietileno mais usados são: PEAD, PEBD e PEMD ("polietileno de média densidade"). O PEMD apresenta propriedades que se situam entre as apresentadas pelo PEBD e PEAD. Apresenta boa resistência ao impacto, menos sensibilidade à pontos concentradores de tensão, melhor resistência ao fissuramento do que o PEAD, mas apresenta dureza e rigidez mais baixas do que o PEAD. É mais macio que o PEAD, menos ramificado que o PEBD, mas mais ramificado que o PEAD (tabela 2). É tipicamente usado em tubulações de gás e acessórios, sacos, filmes que encolhem sob a ação de calor, filmes usados em embalagens, sacolas, fechos de parafusos.

Tabela 2 – Comparação das propriedades dos polietilenos comuns

| | PEBD | PEMD | PEAD |
|---|---|---|---|
| Densidade (g/cm$^3$) | 0,910-0,925 | 0,926-0,940 | 0,941-0,965 |
| Resistência à Tração (MPa) | 4-14 | 8-24 | 21-38 |
| Alongamento na Ruptura (%) | 90/800 | 50/600 | 20/1000 |
| Módulo de Flexão (GPa) | 0,06-0,5 | 0,5-1,0 | 0,7-1,5 |
| Resistência ao impacto (Kg) | Não quebra | - | - |
| Dureza Rockwell R | 10 | 15 | 65 |

Fonte: Adaptado de COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003.

O PEAD é um polímero linear e que apresenta baixo teor de ramificações, sendo um dos polietilenos que apresenta maior cristalinidade além de elevada rigidez, resistência ao impacto e a abrasão. Pode ser processado por extrusão, moldagem por injeção, compressão e moldagem por sopro; sendo empregado nas mais diversas aplicações, como: embalagens de alimentos, isolamento de fios, confecção de frascos, tanques e tambores, entre outras (COUTINHO *et al.*, 2003; MESQUITA, 2010). Dentre os polietilenos, o PEAD é o que apresenta maior facilidade de processamento, baixo custo e versatilidade, tornando-o um excelente objeto de estudo para obtenção de um material dito de engenharia através da incorporação de cargas e/ou elementos de reforço, de maneira simples e de baixo custo.

## 1.3 Compósitos de carga particulada

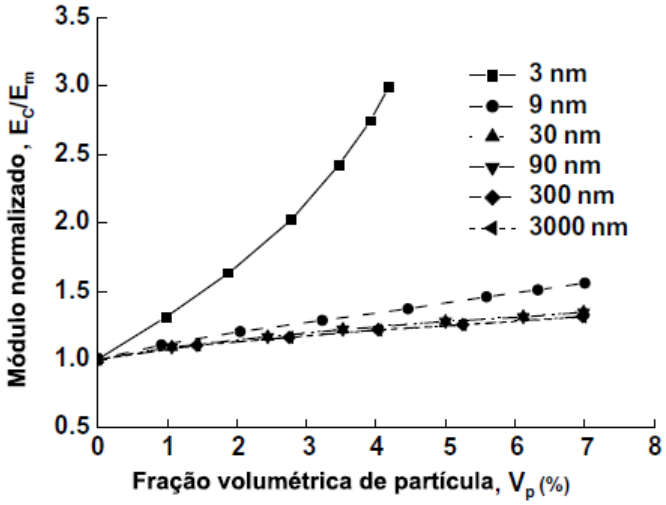
Os mecanismos e as propriedades físicas de compósitos carregados com cargas particuladas são fortemente influenciados por vários parâmetros, como: forma e tamanho das partículas, concentração de cargas adicionadas, tipo da matriz, microestrutura e interação interfacial entre as partículas e matriz (HAMED MOSAVIAN *et al.*, 2012). As partículas podem ser esféricas, irregulares, cúbicas ou de qualquer outra forma regular ou irregular. Cargas minerais podem ser consideradas de enchimento ou reforçantes e são geralmente incorporadas a uma matriz contínua com o intuito de se promover melhorias em propriedades de interesse ou mesmo reduzir os custos de produção deste material (RABELLO, 2010). As mais utilizadas como elemento de reforço em compósitos poliméricos são: cerâmicas, pequenas partículas minerais, pós metálicos, como alumínio e materiais amorfos, como o negro de fumo (KHANAM *et al.*, 2015). Em polímeros termoplásticos as cargas minerais são incorporadas, com o intuito de se melhorar as propriedades mecânicas, estabilidade térmica, estabilidade dimensional, cristalinidade, condutividade térmica e temperatura de degradação (HAMED MOSAVIAN *et al.*, 2012).

Os efeitos provocados pela simples incorporação de reforços particulados a uma matriz termoplástica foram extensivamente estudados e abrangem alterações em suas propriedades térmicas, mecânicas, tribológicas e morfológicas, dependendo da geometria da carga, teor, adesão e tamanho (FU *et al.*, 2008). Diversos pesquisadores apontam melhorias significativas nas propriedades de resistência mecânica e resistência ao impacto, mesmo

quando pequenos teores de reforço são incorporados (LUYT *et al.*, 2006; TAVMAN, 1996; FRIEDRICH *et al.*, 2005).

Efeitos causados pela variação do tamanho de partícula foram estudados por FU *et al.* (2008) e indicam que o módulo de elasticidade é praticamente insensível a variações do tamanho da partícula, havendo somente um limite crítico, o qual não se pode ser calculado *a priori*, a partir do qual o tamanho das partículas exerce influência significativa no módulo. Na figura 2 é possível observar que o módulo do compósito é mais sensível ao teor de carga incorporada quando esta possui um tamanho médio de 3 nm.

Figura 2 – Módulo de elasticidade previsto para compósitos com reforço particulado esférico em função do tamanho de partícula




Nota: Onde a proporção do módulo reforço/matriz ($E_p/E_m$) = 40; onde $E_p$ = Módulo de elasticidade do reforço particulado e $E_m$ = módulo de elasticidade da matriz.
Fonte: Adaptado de: FU; FENG; LAUKE; MAI, 2008.

O módulo de elasticidade de um compósito de matriz polimérica reforçado com carga particulada é geralmente determinado pelas propriedades elásticas de seus componentes, fração volumétrica e razão de aspecto das partículas de reforço. Quando a razão de aspecto é próxima de 1 (assumindo-se então que as partículas são esféricas) o módulo do compósito irá depender do módulo e/ou do tamanho da carga particulada. Várias equações empíricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas a fim de prever o módulo de elasticidade de compósitos reforçados com carga particulada (FU *et al.*, 2008).

Com base na suposição de que as partículas incorporadas são rígidas e perfeitamente esféricas, Einstein (FU *et al.*, 2008 *aput* Einstein 1905, 1926), propôs a seguinte equação para estimar o módulo de elasticidade de um material compósito:

$$E_c/E_m = 1 + 2{,}5V_p \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde $E_c$ e $E_m$ são os módulos de elasticidade do compósito e da matriz, respectivamente e $V_p$ é a fração volumétrica do reforço particulado. A equação simples de Einstein para prever o módulo de elasticidade de um material compósito particulado funciona bem apenas para concentrações muito pequenas de carga e assume que a adesão matriz/reforço é perfeita além da dispersão efetiva das partículas na matriz. Nesta equação, o módulo de elasticidade do compósito é independente do tamanho de partícula e há uma relação linear entre $E_c$ e $V_p$.

Algumas modificações na equação proposta por Einstein, com base em observações experimentais, adicionaram um termo referente à interação das partículas. Sendo assim, uma melhor estimativa do módulo pode ser obtida através da equação abaixo:

$$E_c/E_m = 1 + 2{,}5V_p + 14{,}1V_p^2 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Outra equação proposta, com o intuito de se estimar o módulo de elasticidade de um compósito com reforço particulado esférico foi proposta por Kerner (FU *et al.*, 2008 *aput* Guth 1945), e é dada por:

$$E_c/E_m = 1 + \frac{V_p}{(1-V_p)}\frac{15\,(1-\nu_m)}{(8-10\nu_m)} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Onde $\nu_m$ é o coeficiente de Poisson da matriz e $E_c$ e $E_m$ representam o módulo de elasticidade do compósito e da matriz, respectivamente. Observa-se que para estas equações possam ser aplicadas com propriedade, o módulo de elasticidade do elemento de reforço deve ser muito maior que $E_m$.

Há estudos que demonstram que a aplicabilidade da equação proposta por Kerner é apropriada, quando empregada a compósitos de poliamida reforçados com sílica (REYNAUD *et al.*, 2001) e em compósitos de PEAD processados com altas concentrações de pó de alumínio (entre 12 e 20% em massa) (TAVMAN, 1996). Tavman (1996) relatou

que a equação proposta por Einstein (Eq. 1) é apropriada para o cálculo do módulo de elasticidade de compósitos de PEAD com pó de alumínio para baixos teores de reforço (até 12% m/m). Relatou também que a partir de concentrações superiores a 20% m/m, na qual se observou o início de formações de aglomerados, que os modelos de Kerner e Einstein já não são mais apropriados.

As equações apresentadas acima foram desenvolvidas há várias décadas, e são de certa forma simplistas, quando se considerando os avanços recentes neste campo de pesquisa. Há modelos mais modernos e complexos, apresentados em outros trabalhos (HUANG *et al.*, 2013, FU *et al.*, 2002), que se mostram mais eficientes. De qualquer modo, devido a sua especificidade, estes modelos fogem ao escopo deste trabalho.

### 1.3.1 Compósitos de polietileno carregados com alumina

A alumina é considerada uma cerâmica estrutural amplamente utilizada na indústria de materiais. É utilizada em aplicações que abrangem implantes, peças com resistência à abrasão e vários tipos de revestimentos. Recentemente tem sido também utilizada como material de passivação alternativo, que assegura maior resistência à corrosão, aumentando a durabilidade do material. Sua combinação com metais leves, como o alumínio, melhora a resistência à tração à temperatura ambiente, deformação e resistência à fadiga em temperaturas mais elevadas, dureza, resistência à compressão e ao choque térmico dos materiais obtidos. Quando usada como carga mineral em compósitos poliméricos, a alumina causa variações nas propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros, assim como no comportamento da cristalização desses materiais (PRADO *et al.*, 2010).

Sendo uma carga mineral inorgânica, a alumina se destaca por suas propriedades isolantes, alta dureza, estabilidade química e térmica, sendo comercializada na forma hidratada ou calcinada. Embora poucos estudos abordem o uso de alumina calcinada em compósitos, a maior aplicabilidade de alumina em compósitos se refere aos materiais desenvolvidos para a área de biomedicina e aeroespacial (PRADO *et al.*, 2010).

A alumina calcinada é obtida industrialmente pela calcinação até 1350°C do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. As partículas dessa carga mineral são constituídas de aglomerados de cristais de α-alumina, com baixa área superficial, que propiciam elevada estabilidade química e térmica à essa carga mineral.

Esses aglomerados conferem um aspecto de "grão" à alumina devido ao tratamento térmico utilizado no seu processo de obtenção, que provoca uma sinterização de partículas (GHASEMZADEH-BARVARZ, *et al.*, 2015).

Em estudo publicado na literatura (TAVMAN, 1996) é mostrado que a adição de cargas inorgânicas promove uma redução do limite de escoamento, alongamento na ruptura e tenacidade, com o sucessivo aumento de carga incorporada à matriz. Em contrapartida, se observa um aumento da condutividade térmica e módulo de elasticidade. Sendo assim a alumina se mostra como uma carga inorgânica apropriada, para obtenção de melhorias no módulo de elasticidade e propriedades térmicas**.** As mais utilizadas como elemento de reforço em compósitos poliméricos são: cerâmicas, pequenas partículas minerais, pós metálicos, como alumínio e materiais amorfos como o negro de fumo (KHANAM *et al.*, 2015).

A adição de alumina como carga mineral em polímeros promove modificações das propriedades térmicas, físicas e mecânicas, assim como do comportamento de cristalização de polímeros (KHANAM *et al.*, 2015; TAVMAN, 1996; PRADO *et al.*, 2010), tornando-os mais duros, quebradiços e termicamente estáveis. Há poucos trabalhos na literatura que discutem o efeito da adição de alumina calcinada nas propriedades de tipos de polietileno.

Hamed Mosavian *et al.* (2012) desenvolveram um estudo cujo objetivo era elucidar o efeito da adição de alumina nas propriedades térmicas de compósitos de PEAD. Os compósitos foram preparados através de moldagem por compressão. A alumina foi adicionada em concentrações de 5, 10 e 15 % em massa. As amostras dos compósitos obtidos foram analisadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os autores verificaram que a potência (em mW/mg) utilizada para aumentar a temperatura dos compósitos diminuiu com a incorporação de partículas de alumina à matriz. Esse resultado foi explicado considerando que o calor específico do domínio cristalino de alumina e polietileno no compósito é menor do que o do polímero.

Hamed Mosavian *et al.* (2012) verificaram também que a temperatura de fusão do PEAD, assim como a duração dessa transição, praticamente não foi alterada com a adição de alumina. A temperatura inicial de cristalização aumentou com a adição de alumina, assim como a duração desse processo. Segundo os autores, o aumento da temperatura de cristalização do PEAD pode ser explicado pela presença de partículas de alumina que atuam como sítios de nucleação. Os resultados obtidos mostraram também que as entalpias de fusão, assim como de cristalização, diminuem com o aumento da concentração da carga no polímero. A principal razão para a redução de ambos os calores foi relacionada ao

decréscimo da fração volumétrica do polímero que causa uma redução da cristalinidade. Os autores verificaram que o grau de cristalinidade do polímero diminui com o aumento da porcentagem de alumina, ou seja, o domínio cristalino do polímero foi reduzido. Por outro lado, as partículas de alumina causaram o aumento do tempo necessário para ordenar as cadeias poliméricas. Os resultados mostraram também que a presença das partículas de alumina causou um decréscimo da velocidade de cristalização, determinada pela equação de Avrami, bem como uma mudança na nucleação e na velocidade de crescimento dos esferulitos. O calor especifico e a entropia da matriz decresceram com o aumento da concentração de alumina.

Zhang *et al*. (2011) prepararam compósitos de PEAD/$Al_2O_3$ com diferentes tamanhos de partículas. A influência do teor e do tamanho da partícula de alumina na condutividade térmica, resistência ao impacto e à tração foi investigada. Os autores verificaram que a condutividade térmica e a resistência à tração dos compósitos aumentam com a redução do tamanho de partícula. Segundo esses pesquisadores, partículas isoladas têm pouco efeito na condutividade térmica, e há necessidade da formação de uma via termo-condutora (rede de percolação), que ocorre até um certo teor de alumina. O aumento do teor de alumina em um estágio posterior, entretanto, já não afeta a condutividade térmica e então a velocidade de aumento da condutividade com o teor de carga diminui. Os autores verificaram também que a resistência à tração aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Essa propriedade é, entretanto, mais dependente da interação da carga com a matriz e do volume de carga incorporada. Interações fortes favorecem a transferência de tensão da matriz para carga, reforçando o compósito. Os aglomerados podem favorecer a interação entre a matriz e a carga, não favorecendo o descolamento da alumina. Posteriormente, os aglomerados podem gerar defeitos que se desenvolvem muito rapidamente causando fratura frágil.

O tamanho da partícula influencia no comportamento mecânicos dos compósitos. Partículas menores tendem a formar aglomerados que conduzem a fratura frágil (ZHANG *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2008). Foi verificado, entretanto, que as partículas de alumina menores são geralmente mais eficientes para promover o aumento da resistência ao impacto, enquanto que as nanopartículas, podem formar agregados, reduzindo a resistência ao impacto. Por outro lado, nanopartículas promovem um aumento do limite de escoamento do compósito com o sucessivo aumento da concentração de carga, enquanto partículas maiores tendem a reduzir o limite de escoamento. (ZHANG *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2008).

Grison *et al.*, 2015 efetuaram um estudo visando o desenvolvimento de compósitos de PEAD carregados com alumina calcinada e com madeira de *pinus taeda*. O vinil-trietoxi-silano e o polietileno-graftizado com anidrido maleico foram utilizados como agentes compatibilizantes. As micrografias do compósito de PEAD/alumina, utilizando silano como agente compatibilizante, mostraram que houve uma boa interação entre a matriz polimérica e a face externa da alumina. Quando o polietileno graftizado com anidrido maleico foi utilizado como compatibilizante, houve, entretanto, uma maior penetração do polímero no interior da alumina, o que pode ter contribuído para a obtenção de resultados superiores para as propriedades mecânicas. Esse estudo mostrou que a adição de alumina ao PEAD gera propriedades superiores, em comparação com aquelas apresentadas pelo polímero puro. Quando a alumina é associada as fibras de madeira, o desempenho do compósito é ainda mais eficaz.

Murty *et al.* (1998) estudaram a influência de vários óxidos metálicos no comportamento de fusão e de degradação do polietileno. Os resultados mostraram que a adição de partículas de alumina ao PEAD causa um aumento da temperatura de degradação do polímero, e promove o aumento da estabilidade térmica do polímero de forma mais eficiente do que o $CaCO_3$, CuO e $ZrO_2$.

Como mencionado anteriormente, há poucos trabalhos que avaliam as propriedades de compósitos de PEAD com alumina. Há, entretanto, estudos envolvendo compósitos de outros tipos de polietileno carregados como alumina, como os que envolvem o desenvolvimento de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com alumina para aplicações na área biomédica ou odontológica. (Roy *et al.*, 2002).

Estudos envolvendo a utilização de alumina em escala nanométrica, assim como uísqueres têm sido recentemente publicados (MALUCELLI *et al.*, 2010; CHEE *et al.*, 2012).

Malucelli *et al.* (2010) estudaram a influência de diferentes tipos de alumina sobre as propriedades do PEBD e observaram que a presença de nanopartículas aumentou a resistência à abrasão, bem como o aumento significativo do módulo de elasticidade e uma diminuição do alongamento na ruptura. A adição de alumina também causou um aumento da temperatura de degradação indicando uma melhor estabilidade termo-oxidativa.

A temperatura de fusão cristalina ($T_m$), a temperatura de cristalização ($T_c$) e o grau de cristalinidade ($X_c$) de nanocompósitos à base de PELBD foram investigadas em estudo publicado na literatura (CHEE *et al.*, 2012). Os autores observaram que a $T_m$, $T_c$ e $X_c$ aumentaram substancialmente com o teor de carga. Os autores atribuíram o aumento do grau de cristalinidade e da temperatura de cristalização à ação da alumina, como agente

nucleante. Verificaram também que com maiores teores de alumina, a alumina apresenta tendência a se alojar na região interlamelar do polímero, dificultando a cristalização.

## 1.4 Compósitos reforçados com fibras

Usualmente, fibras são incorporadas como elemento de reforço a fim de melhorar propriedades como a resistência mecânica e rigidez da matriz, assim como promover uma melhor estabilidade dimensional e bom desempenho do material em temperaturas mais elevadas. A relação entre a resistência da fibra e a resistência do compósito não é simples, uma vez que a matriz deve ser capaz de transferir a carga mecânica para as fibras, através de ligações covalentes entre as mesmas. Além disso, diversos fatores como: tamanho e orientação das fibras, porcentagem de vazios, grau de cura e geometria exercem forte influência sobre as propriedades finais. As dimensões e geometria dos reforços fibrosos são de maior importância na obtenção de propriedades como: densidade, rigidez e coeficiente de expansão térmica (FREIRE, *et al.*, 1994; NEWELL, 2010).

Os compósitos reforçados com fibras, quando anisotrópicos, apresentam propriedades superiores na direção do alinhamento das fibras, direção longitudinal, do que na direção transversal. Fatores importantes como: comprimento e diâmetro, fração volumétrica e orientação têm grande influência no desempenho das fibras. As fibras podem apresentar comprimento variado, desde milímetros, como no caso de fibras picadas onde as fibras longas são picotadas em pedaços pequenos e orientados aleatoriamente até diversos quilômetros, como no caso de monofilamentos contínuos. O diâmetro da maioria das fibras de reforço varia de 7 μm à 150 μm. As fibras mais finas, de uma forma geral são mais resistentes, devido à redução das suas áreas superficiais que as tornam menos susceptíveis a falhas causadas por imperfeições; e as fibras mais longas suportam carga de forma mais eficiente, devido à redução de extremidades (NEWELL, 2010).

Dentre os tipos de fibras utilizadas para se obter melhorias das propriedades da matriz, se encontram as fibras de origem natural e sintética, sendo as de origem sintética as mais empregadas, devido as suas melhores propriedades físicas e mecânicas. Dentre as fibras sintéticas as mais utilizadas são as fibras de vidro, por serem amorfas, possuírem elevada rigidez, baixo coeficiente de expansão térmica, baixo custo e facilidade de

processamento (KARINE, *et al.*, 2015; FREIRE, *et al.*, 1994). As fibras de vidro apresentam algumas desvantagens quando comparadas a outras fibras, como: densidade mais elevada, módulo de elasticidade relativamente mais baixo e maior abrasão durante seu processamento. As fibras de vidro são consideravelmente mais baratas do que outras fibras que possuem módulo de elasticidade de valor similar, descartam a necessidade de equipamentos sofisticados e técnicas especiais para serem manipuladas, além de conferir propriedades térmicas substancialmente superiores às fornecidas por fibras naturais. As fibras de vidro, diferentemente da maioria das outras fibras utilizadas como reforço, são amorfas e, portanto, isotrópicas; ou seja, suas propriedades independem da direção do carregamento aplicado. (BUNSEL, 2001; CHAWLA, 2001; AMICO *et al.*, 2014).

Dependendo das propriedades finais desejadas, diferentes arranjos de fibras podem ser utilizados, como: fibras curtas direcionadas, aleatórias, fibras longas unidirecionais ou em tramas. As propriedades irão variar dependendo da direção em que as fibras são orientadas, conferindo em algumas situações, propriedades anisotrópicas (MARINUCCI, 2006).

O uso de uma maior porcentagem de fibras conduz a obtenção de compósitos mais resistentes. Se, entretanto, a fração de fibras exceder cerca de 80%, não existe matriz suficiente para envolver e unir as fibras, bem como para transferir as cargas de forma eficiente. Além disso, de uma forma geral, as fibras são mais caras do que as matrizes. Sendo assim, a maioria dos compósitos reforçados com fibras contém entre 35 e 50% de fibras, em volume (NEWELL, 2010).

Algumas propriedades mecânicas podem ser preditas com maior precisão para um material compósito. O modelo mais simples é a regra da mistura (Eq. 4), onde $E_f$ e $V_f$ correspondem ao módulo de elasticidade da fibra e fração volumétrica de fibra incorporada, respectivamente, e $E_m$ e $V_m$ ao módulo de elasticidade da matriz e volume da matriz, respectivamente. A regra de misturas simples se aplica de forma satisfatória as massas específicas, condutividades térmicas e condutividades elétricas (HUANG *et al.*, 2013). A previsão das propriedades de um compósito de fibras curtas é, entretanto, difícil; devido à variedade de combinações de comprimentos e orientações que as fibras podem assumir como consequência do processamento do compósito (FREIRE, *et al.*1994; FU, *et al*, 2002).

$$E_c = E_f . V_f + E_m . V_m \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Modelos desenvolvidos por Cox e Gommers (COX, 1952; GOMMERS *et al.*, 1996) têm possibilitado a utilização da regra de misturas em compósitos reforçados por fibras curtas dispostas aleatoriamente. Nesses modelos, fatores de eficiência ($\eta_0$ e $\eta_l$), relativos respectivamente à eficiência da orientação das fibras, ao tamanho das fibras e à eficiência do comprimento das fibras são usados para transformar a equação da regra das misturas resultando na equação 5 (SILVA, 2004), onde σ representa a tensão e os sub-índices c, f e m representam respectivamente: o compósito, fibra e matriz.

$$\sigma_c = \eta_0 \eta_l \sigma_f f_f + \sigma_m f_m \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Os fatores de eficiência podem ser simplificados em um só termo chamado reforçabilidade (χ). Assim sendo, o módulo de elasticidade dos compósitos com base na regra das misturas modificada pode ser expresso pela relação:

$$E_c = \chi_p . E_f . V_f + E_m . V_m \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Para o estudo de fibras longas e unidirecionais, há modelos mais aceitáveis, como o de Halpin-Tsai (HUANG *et al.*, 2013), para determinação das propriedades mecânicas nas duas direções dos compósitos, devido ao fato de compósitos formados por esse arranjo de fibras, adquirir anisotropia em seu sistema.

Quando uma carga é aplicada longitudinalmente aos compósitos, ambas a matriz e a fibra são deformadas na direção da tensão. Se a ligação entre a fibra e a matriz for satisfatória, ambas a fibra e a matriz se alongam na mesma taxa de deformação. Essa condição em que o elemento de reforço e a matiz sofrem a mesma deformação é denominada condição de isodeformação. Quando a carga é aplicada na direção transversal, as fibras não atuam no compósito, como elemento de reforço. Assim, as tensões suportadas pelas fibras e pela matriz são iguais (NEWELL, 2010). As equações que expressam o módulo do compósito na direção longitudinal e na direção transversal representam o limite superior do módulo de elasticidade, denominado modelo de Voigt (FREIRE *et al.*, 1994) e o limite inferior do módulo elástico de um compósito, com base no modelo de Reuss (MARINUCCI, 2011; FREIRE *et al.*, 1994). O valor real do módulo se situa entre esses dois extremos. Os limites superior e inferior são aplicáveis à maioria dos compósitos micro e

nano particulados; entretanto, é possível que o compósito viole os limites superior ou inferior devido ao efeito de *Poisson* (FU *et al.,* 2008).

Alguns autores (FU *et al.,* 2002) consideram alguns casos de compósitos particulados, como casos extremos de compósitos de fibras curta, e, para determinação das propriedades destes materiais, fazem uso da regra da mistura modificada (Eq. 6), demonstrando que este modelo se aplica também a compósitos particulados.

Huang *et al.,* 2013 apresentam em seu trabalho modelos matemáticos mais eficientes para estimativa do módulo de elasticidade de um compósito de fibras curtas e aleatórias como os de Halpin-Pagano e "*paper-physics-approach*".

### 1.4.1 Compósitos de polietileno reforçados com fibra de vidro

Há poucos estudos publicados na literatura descrevendo propriedades de compósitos de polietileno reforçados com fibra de vidro (ALWARDT *et al.,* 1994; GOMES *et al.,* 2008; ALMA'ADEED *et al.,* 2012; FREIRE *et al.,* 1994)

Alwardt, (1994) desenvolveu um estudo com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibras de vidro curtas. Os compósitos foram processados através de moldagem por injeção. Três tipos de fibras foram utilizados: fibras curtas com 6,35 mm de comprimento; fibras picotadas com 4,76 mm de comprimento e fibras moídas com 0,079 mm de comprimento. Três agentes de acoplamento foram testados: Fusabond, Lica 38 e NZ44. O efeito dos tipos, teor, comprimento e tratamento das fibras nas propriedades dos compósitos com PEAD reciclado foi comparado com o efeito dessas variáveis nas propriedades de compósitos com PEAD virgem. Os compósitos com matriz de PEAD virgem apresentaram maior resistência à tração e dureza, mas foram menos dúcteis. As fibras picotadas (20% m/m) geraram os melhores resultados, aumentando a resistência à tração do compósito em torno de 30%. As fibras picotadas produziram os compósitos mais resistentes e menos dúcteis. Essas fibras apresentaram melhor dispersão que as fibras curtas com 6,35 mm de comprimento. O tamanho das fibras influenciou nas propriedades obtidas. As fibras picotadas apresentaram melhor desempenho como elemento de reforço do que as fibras de vidro moídas. O Fusabond, como agente de acoplamento, promoveu apenas a obtenção de propriedades superiores dos compósitos processados com fibras de vidro moídas. O NZ 44 afetou de

forma adversa a resistência à tração dos compósitos e o Lica 38 aumentou a ductilidade dos compósitos.

O efeito da incorporação de resíduos de fibras de vidro ao PEAD reciclado foi avaliado em outro estudo (GOMES *et al.*, 2008). Os compósitos foram processados em extrusora de rosca dupla utilizando teores de 10, 20 e 30% em massa de fibra. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD foram melhoradas.

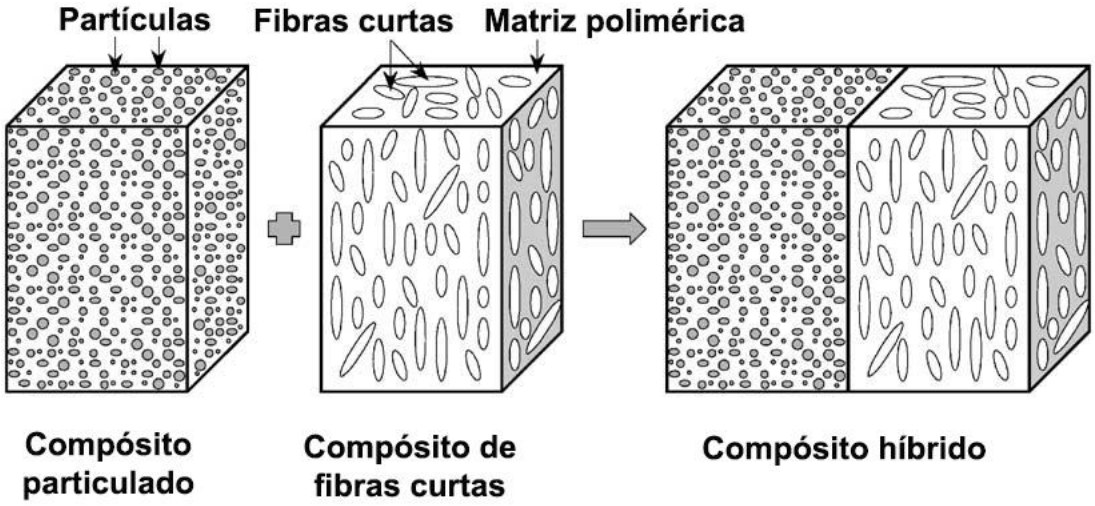
Alma'Adeed *et al.* (2012) estudaram três tipos de polietileno: PEAD, PEBD e PEMD (polietileno de média densidade) utilizados como matrizes em compósitos reforçados com fibra de vidro, de forma a avaliar o efeito das ramificações dos polímeros na interação do polímero com o elemento de reforço. O estudo mostrou que a adição de fibras melhorou as propriedades mecânicas e térmicas de todos os compósitos, independentemente do tipo de polietileno usado como matriz. O grau de melhoria das propriedades, entretanto, foi dependente do grau de cristalinidade e do comprimento das ramificações do polímero. O PEBD que apresenta ramificações de cadeia longas apresentou um maior aumento no módulo, tanto no estado sólido como no estado fundido. A alta cristalinidade do PEAD resultou em um maior aumento da resistência à tração e menor descolamento da fibra.

## 1.5 Compósitos híbridos

O uso combinado de ambos os reforços, particulados e fibras curtas (hibridização), irá de uma forma geral, produzir um material compósito de melhores propriedades mecânicas e baixo custo, aliando propriedades dos três ou mais constituintes proporcionalmente (FU *et al.*, 2002; FRIEDRICH *et al.*, 1995).

De maneira análoga aos compósitos não-híbridos, as propriedades mecânicas destes compósitos também podem ser estimadas através de alguns modelos propostos, como a regra das misturas híbridas (RoHM) e analogia à laminado (LAA). O modelo mais simples é a regra das misturas híbridas, onde o compósito é divido em duas fases: uma fase composta por matriz e reforço particulado e outra constituída por matriz e reforço fibroso (para o caso de compósitos híbridos particulados/fibrosos), figura 3. Neste modelo o efeito de cada fase exerce influência proporcional sobre as propriedades finais do compósito (Eq. 8) (FU *et al.*, 2002).

Figura 3 – Modelo esquemático de um compósito híbrido como proposto pela regra das misturas híbridas




Fonte: Adaptado de FU; XU; MAI, 2002.

Os compósitos particulados terão seu módulo de elasticidade real previsto entre os limites superior e inferior propostos pelos modelos de Reuss e Voigt. A fim de praticidade e sem perda de acurácia, uma aproximação da regra das misturas pode ser utilizada para prever o módulo de elasticidade de um compósito particulado, adicionando-se o termo de reforçabilidade ($\chi_p$) (COX, 1952; GOMMERS *et al.*, 1996; FU *et al.*, 2002); que tem seu valor entre 0 e 1. As equações 4, 5 e 6 (seção 1.4) foram originalmente propostas para estimativa de valores para compósitos fibrosos, entretanto, o caso de um compósito particulado pode ser tratado como um caso extremo de compósito de fibras curtas (Fu *et al.*, 2002).

Um processo similar à regra das misturas é elaborado a fim de determinar uma relação para as propriedades dos compósitos em função dos tipos de reforço incorporados. Assumindo-se um sistema híbrido composto por dois sistemas, um sendo um compósito de matriz polimérica e reforço fibroso e o outro sendo um compósito de matriz polimérica e reforço particulado, aplica-se uma condição de isodeformação ao sistema. Para que se tenha um equilíbrio de forças, tem-se que a tensão no sistema híbrido será proporcional às contribuições dos outros dois sistemas, de compósito fibroso e compósito particulado. Sendo assim, é possível estimar o valor do módulo de elasticidade de um compósito híbrido através de uma regra das misturas híbridas apresentada como:

$$E_{ch} = E_{cp}.V_{cp} + E_{cf}.V_{cf} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Onde E e V são respectivamente os valores de módulo de elasticidade e fração volumétrica, e os índices ch, cp e cf, indicam respectivamente compósito híbrido, compósito particulado e compósito fibroso. Deve ser ressaltado que para o cálculo da variável $E_{cp}$ a regra das misturas modificada é aplicada, e para o cálculo de $E_{cf}$, a regra das misturas simples.

Na literatura, há poucos trabalhos descritos relacionados a compósitos de polietileno usando além de fibra de vidro, outro elemento de reforço. Dentre esses, estudos de compósitos híbridos de PEAD/talco/fibras de vidro foram desenvolvidos e caracterizados por Huang *et al.,* 2013 visando avaliar a possibilidade de utilização desses materiais em camadas externas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais e com fibras de madeira co-extrusados. Os resultados obtidos indicaram que as fibras de vidro promovem um aumento maior nas propriedades mecânicas do que as partículas de talco e que, um maior teor de fibras de vidro, melhora o desempenho mecânico, enquanto as partículas de talco diminuem o custo e aumentam a reciclabilidade do polímero. Os dados também mostraram que o módulo de tração dos compósitos carregados com talco pode ser previsto pela regra de misturas e as propriedades de compósitos carregados com fibra de vidro podem ser previstas utilizando um modelo de *"paper-physics-approach"* (PPA).

Compósitos de PEAD com pó de madeira (*pinus taeda*) e alumina calinada foram estudados por Grison *et al.* (2015). Os autores verificaram que os compósitos com a adição de alumina apresentam menores valores de módulo, quando comparados aos compósitos híbridos de polietileno com madeira e alumina, e que a alumina influi negativamente nos esforços de tração e contribui com a rigidez do material, aumentando a sua resistência a flexão.

## 1.6 Resistência ao desgaste

Desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido em contato e em movimento relativo com um outro corpo. A perda de material pode se dar de diversas maneiras (RIBAS, 2002). Fatores como temperatura, lubrificação, coeficiente de atrito e densidade influenciam a taxa de desgaste. Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste (ou taxa de desgaste específico) não são propriedades reais do

material, pois irão depender do sistema em que estes materiais irão funcionar (FRIEDRICH *et al.,* 2005). O ramo da ciência que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo bem como os tipos de fricção, lubrificação e desgaste é a tribologia (MORAES, 2015).

Em geral os mecanismos de desgaste incluem adesão, abrasão, fadiga, impacto e desgastes químicos ou elétricos. Para materiais poliméricos, adesão, abrasão e fadiga são os mecanismos de desgaste mais comuns (OLEA-MEJIA *et al.,* 2010).

Compósitos poliméricos têm sido cada vez mais utilizados nos campos da engenharia devido a sua versatilidade, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas. Suas propriedades mecânicas têm sido extensivamente estudadas, em contraste ao pouco que se tem estudado acerca de suas propriedades tribológicas. Os polímeros, diferentemente dos tradicionais materiais metálicos empregados em funções que envolvem fricção e requerem boa resistência ao desgaste, não podem utilizar os mesmos lubrificantes empregados para os materiais metálicos, pois a matriz polimérica irá absorver o lubrificante e consequentemente inchar, tornando a situação ainda pior durante a aplicação de esforço. Tendo em vista este cenário, uma solução comum para a melhoraria das propriedades tribológicas dos materiais poliméricos e para a redução da adesão entre a superfície do polímero e a contra-parte abrasiva, tornando possível sua aplicação em condições de fricção e fadiga, envolve a formação de compósitos mais resistentes ao desgaste. A incorporação de reforços inorgânicos de elevada rigidez, particulados ou fibrosos, contribui para o aumento da rigidez e da dureza do polímero, embora a maioria dos estudos conduzidos nesta área, tratem apenas de melhorias na resistência ao desgaste bem como de outras propriedades, com o uso apenas de cargas particuladas (FRIEDRICH *et al.,* 2005; OLEA-MEJIA *et al.,* 2010).

A adição de reforços particulados cerâmicos ou metálicos se provou eficiente na melhoria das propriedades tribológicas de compósitos poliméricos de matriz termoplástica ou termorrígida (DURAND *et al.,* 1995; ZHANG *et al.,* 2004; FRIEDRICH *et al.,* 2005; OLEA-MEJIA *et al.,* 2010). Efeitos provocados pelo tamanho de partícula sob a resistência ao desgaste foram estudados por Zhang *et al.,* 2004, Friedrich *et al.,* 2005 e Olea-Mejia *et al.,* 2010. Os resultados apontam para uma melhoria significativa na resistência ao desgaste com a sucessiva redução do tamanho de partícula incorporada. Em compósitos de matrizes de poliéter-éter-cetona (PEEK) e politetraflúoretileno (PTFE), as melhorias na resistência ao desgaste foram de natureza mecânica ou química, causadas pelo simples aumento do módulo de elasticidade e dureza ou por melhorias na adesão da superfície de transferência à superfície abrasiva (FRIEDRICH *et al.,* 2005). Partículas metálicas (bronze e alumínio)

também provaram serem superiores no que se trata de melhorar a resistência ao desgaste quando comparadas a partículas cerâmicas. A adição de óxido de alumínio, óxido de titânio ou óxido de cobre em quantidades em torno de 2% v/v também se mostraram eficientes em melhorar a resistência ao desgaste (FRIEDRICH *et al.*, 2005; BAHADUR *et al.*, 2005). Fatores como a forma do reforço particulado e sua dispersão, assim como a presença ou não de tratamentos superficiais, tem impactos diretos e significativos sobre as propriedades tribológicas. A simples variação no tamanho de partícula já é suficiente para que o mecanismo de desgaste mude, por exemplo, de abrasivo para rasgamento. (OLEA-MEJIA *et al.*, 2010). Outro fator a ser levado em conta são as propriedades térmicas do reforço incorporado, já que reforços com boa condutividade térmica oferecem vantagens quando se busca uma melhoria na resistência ao desgaste, evitando a perda desta propriedade causado por aquecimento durante a fricção (FRIEDRICH *et al.*, 2005).

Uma maneira eficiente e prática de se determinar a resistência ao desgaste de um determinado material consiste em medir o volume de material perdido durante o processo. Alguns pesquisadores fazem uso do esquema pino-disco, onde um pino composto de um material mais duro (geralmente nitrato de carbono) irá percorrer, sob carregamento, a superfície da amostra. Como a resistência ao desgaste não é uma propriedade inerente do material, as análises tribológicas são meramente comparativas, dando mais liberdade para a obtenção de dados. Independentemente do método escolhido para se medir a perda de volume de material, a equação 8 será utilizada para determinar a resistência ao desgaste do material.

$$W_s = {}^{\Delta m}/_{F_n . L . \rho} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Onde $W_s$ é a resistência ao desgaste, dada em $mm^3/N.m$, $\Delta m$ é a perda de massa acarretada pelo processo, $F_n$ é a carga aplicada sob a amostra, L, o comprimento total percorrido (pela amostra ou pelo pino abrasivo, dependendo do método empregado para análise) e $\rho$, a densidade da amostra.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de materiais compósitos à base de polietileno que sejam de baixo custo, fáceis de se processar e possam ser utilizados como materiais de engenharia, apresentando propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à abrasão superiores às apresentadas por esse tipo de polímero. Espera-se alcançar esse objetivo através da adição conjunta de alumina calcinada particulada e de fibras de vidro curtas, à matriz de polietileno, aliando dessa forma, as boas propriedades inerentes de cada um desses constituintes, na produção de compósitos híbridos com as propriedades desejadas. Nestes materiais, a alumina empenhará a função de elevar o módulo e a rigidez do material, melhorar sua estabilidade térmica e a resistência à abrasão, além de reduzir os custos. As fibras de vidro curtas, por sua vez, contribuirão com o aumento da tensão máxima no escoamento e serão o agente de maior contribuição no aumento do módulo de elasticidade.

Os objetivos mais específicos se voltam para uma análise mais detalhada sobre a influência da adição da carga particulada e das fibras de vidro nas propriedades do material e assim como na interação destes elementos com a matriz polimérica, a fim de avaliar a eficiência da metodologia aplicada na obtenção de materiais à base de polietileno de alta densidade de baixo custo com propriedades de desempenho superiores.

# 3 METODOLOGIA

## 3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse trabalho se encontram enumerados e descritos a seguir:

### 3.1.1 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno utilizado para produção dos materiais compósitos em questão foi fornecido pela BRASKEM™ sob o nome de: Polietileno de Alta Densidade IE59U3.

As propriedades desse material se encontram na tabela 3, abaixo:

Tabela 3 – Propriedades do polímero de alta densidade (especificação IE59U3) fornecidas pelo fabricante

| Propriedades de Controle | | | |
|---|---|---|---|
| | Método ASTM | Unidades | Valores |
| Índice de fluidez (190/2,16) | D 1238 | g/10 min | 5,000 |
| Densidade | D 792 | g /cm$^3$ | 0,959 |
| Resistência à Tração no Escoamento | D 638 | MPa | 27 |
| Resistência à Tração na Ruptura | D 638 | MPa | 16 |
| Alongamento na Ruptura | D 638 | % | >1000 |
| Resistência ao impacto Izod | D 256 | J/m | 90 |

Fonte: BRASKEM, [s.d.]

### 3.1.2 Alumina Calcinada

A alumina calcinada particulada foi fornecida pela ALCOA™, com distribuição de tamanho de partículas $D_{90,}$ de 6 a 26 μm e $D_{50,}$ de 2 a 7 μm. Sua pureza é de 99,7% e a sua 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. A densidade da alumina está entre 3,60 $g/cm^3$ e 3,90 $g/cm^3$, conforme informado pelo fabricante.

A alumina em questão não sofreu nenhum tipo de tratamento superficial antes de ser efetivamente incorporada ao polímero.

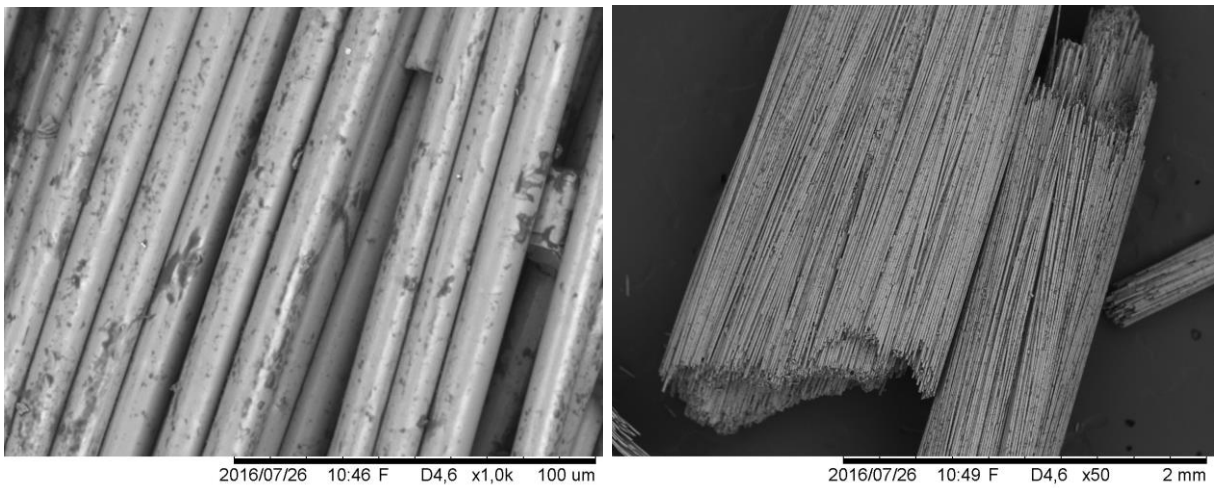
Uma micrografia das partículas de alumina foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 Plus produzido pela HITACHI a fim de avaliar a morfologia da carga antes de ser devidamente incorporada ao polímero. A micrografia aponta uma geometria de partícula irregular e tamanhos de partículas dentro do estipulado pelo fabricante.

### 3.1.3 Fibra de Vidro

As fibras de vidro (FV) utilizadas foram doadas pela Owens Corning® sob nome comercial 147A, picotadas com comprimento médio de 4 mm, diâmetro (D) de 14 μm, densidade de 2,5 $g/cm^3$ e pré-tratadas, segundo o fabricante, com agente de acoplamento do tipo silano.

Uma micrografia das fibras de vidro também foi realizada, através de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 produzido pela HITACHI, de modo a avaliar a sua morfologia, mostrando que as fibras de vidro picotadas se encontram dentro das dimensões estipuladas pelo fabricante (figura 4).

Figura 4 – Micrografia da superfície das fibras de vidro cortadas empregadas como reforço




Fonte: O Autor, 2017.

## 3.2 Processamento dos compósitos binários - PEAD/$Al_2O_3$

Para a preparação dos compósitos binários, PEAD/$Al_2O_3$, de concentrações de carga iguais a 5%, 7,5% e 10% em massa, foram utilizadas duas extrusoras distintas: uma extrusora monorosca AX Plásticos e uma extrusora de rosca dupla Lestritz.

O polietileno foi previamente seco em estufa a 60°C durante 8 horas. A alumina, em concentração de 20% em massa, foi misturada manualmente com o polietileno peletizado e seco, através de mistura manual, e então efetivamente incorporada ao polímero através de processo de extrusão, efetuado em extrusora monorosca, com razão comprimento/diâmetro (L/D) = 32, diâmetro (D) = 30 mm, sendo um parafuso de extrusão de uso geral, a 70 rpm. O perfil de temperatura empregado foi escolhido de acordo com os valores de temperatura sugeridos para o processamento deste tipo de polietileno, pelo fabricante, entre 160 °C e 230 °C. Dessa forma, o perfil adotado foi, da zona de dosagem à zona de alimentação, igual a: 160°/175°/190°/210°/230°C. Imediatamente após a extrusão, o concentrado gerado (PEAD/20% $Al_2O_3$) foi peletizado e posto em estufa a 60 °C, durante um período de 24 horas.

Para a obtenção das concentrações de alumina desejadas, o concentrado gerado foi diluído em extrusora de rosca dupla com razão comprimento/diâmetro = 40 e diâmetro (D) =

18,5 mm a 600 rpm e velocidade de alimentação de 1,5 Kg/h. Os parafusos utilizados, de uso geral, foram pré-montados pelo fabricante do equipamento (um esquema dos parafusos utilizados se encontra na figura 29, em anexo). O perfil de temperatura empregado foi definido, da zona de alimentação à zona de dosagem, também de acordo com as sugestões do fabricante do polietileno, entre 160°C e 230°C, sendo definido como: 160°/170°/180°/190°/200°/210°/215°/220°/225°/230°C. O polietileno foi processado sob as mesmas condições mencionadas acima. A quantidade de alumina devidamente incorporada à matriz, em massa, foi avaliada posteriormente através de análise termogravimétrica.

### 3.3 Processamento dos compósitos híbridos - PEAD/$Al_2O_3$/FV

Os compósitos de PEAD reforçados com alumina e fibra de vidro curta (FV) foram preparados com as seguintes concentrações de elementos constituintes: 80% PEAD/10% $Al_2O_3$/10% FV, 70% PEAD/10% $Al_2O_3$/20% FV e 60% PEAD/10% $Al_2O_3$/30% FV (em massa). A concentração de alumina foi fixada em 10% em massa, incrementando-se somente as concentrações de fibra de vidro. Esse teor foi escolhido, por ser a princípio, a concentração que provavelmente propiciaria a obtenção de melhor rigidez, propriedades térmicas e de resistência ao desgaste, conforme observado em literatura (Luyt *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2011, Tavman, 1996 e Olea-Mejia *et al.*, 2010). Além disso, com o teor fixo de alumina, torna-se mais fácil observar os efeitos provocados somente pelo incremento do teor de fibras de vidro nas propriedades dos compósitos híbridos.

Na preparação dos compósitos híbridos, devido a quantidade limitada de polímero, não se preparou um concentrado para diluição, diferentemente do que foi realizado na obtenção dos compósitos binários. O polietileno foi previamente seco em estufa a 60°C durante 8 horas e então misturado manualmente à alumina e fibra de vidro de acordo com as concentrações em massa desejadas. Os elementos de reforço foram incorporados ao PEAD através de processo de extrusão em extrusora de rosca dupla Leistritz com razão L/D = 40 e D = 18,5 mm, a 600 rpm. O perfil dos parafusos utilizados no processamento assim como o perfil de temperatura e velocidade de alimentação adotados foram similares aos utilizados na preparação dos compósitos binários. Todos os compósitos produzidos foram peletizados imediatamente após o processo de extrusão e posteriormente secos em estufa a 60°C.

## 3.4 Preparo dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, tribológicos e de microssuperfície

### 3.4.1 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto

Os corpos de prova foram confeccionados de modo a atender as especificações da norma ASTM - D 638, sendo eles do tipo I, para os corpos de prova para ensaios de tração; e de modo a atender as especificações da norma ASTM – D256 (Izod) para os ensaios de impacto. Todos os corpos de prova foram moldados por injeção em um injetora ARBURG® com perfil de temperatura da zona de alimentação à zona de dosagem de 160°/175°/185°/195°/205°C e pressões de injeção e recalque de 1400 bar e 450 bar, respectivamente. Para os ensaios de tração, foram injetados 10 corpos de prova para cada compósito produzido e para o polímero. Para os ensaios de impacto, foram também injetados 10 corpos de prova para cada compósito (excluindo o compósito híbrido com 20% m/m de fibras) e para o polímero. Como mencionado na seção anterior, a quantidade de polímero disponível era limitada, e, por esta razão, a quantidade produzida de compósito com 20% m/m de fibras, foi inferior à dos demais.

### 3.4.2 Corpos de prova para análise tribológicas

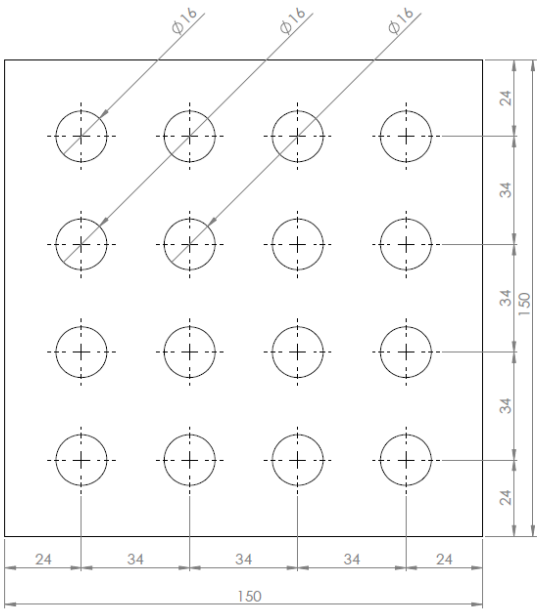
Para a análise de resistência ao desgaste, os corpos de prova foram moldados por compressão através de uma prensa hidráulica CARVER modelo 3851-0C (figura 5) sob temperatura constante de 210°C. As dimensões dos corpos de prova não são normatizadas, sendo definidas de modo a atender as necessidades de cada equipamento. Para o equipamento utilizado neste trabalho, os corpos de prova devem ser de formato cilíndrico, medindo 16 mm de diâmetro e 12 mm de altura.

Figura 5 – Prensa hidráulica CARVER utilizada para moldagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tribológicos

Fonte: O Autor, 2017.

Para a moldagem dos corpos de prova, um molde específico foi usinado, em ferro fundido, conforme as dimensões apresentadas na figura 6, abaixo.

Figura 6 – Molde usado para produção dos corpos de prova através da prensa hidráulica




Fonte: O Autor, 2016.

A prensa foi pré-aquecida com o material em molde, até estabilização da temperatura. Com a temperatura estabilizada, o material foi submetido a uma força de dez toneladas durante dez minutos. Os corpos de prova foram então resfriados em duas etapas: de maneira lenta durante cinco minutos, e, em seguida, com a ativação de um sistema de refrigeração hidráulico acoplado à prensa, até que atingisse a temperatura ambiente.

### 3.4.3 Corpos de prova para análise morfológica e de microssuperfície

De forma a analisar a dispersão dos elementos de reforço e a interação dos mesmos com a matriz polimérica, se empregou o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, os corpos de prova devem ser submetidos a fratura frágil, de modo que a microestrutura mantenha sua integridade. Sendo assim, dois corpos de prova do tipo I (de acordo com a norma ASTM – D 638) foram produzidos através de moldagem por injeção, utilizando-se as mesmas condições de processamento descritas anteriormente para a produção dos corpos de prova para os ensaios de tração e impacto. Os corpos de prova foram submersos em nitrogênio líquido por 3 minutos, e então fraturados manualmente. Cada fragmento a ser analisado sob microscopia eletrônica de varredura foi recoberto por uma fina camada de material condutor (Au) com uso de um SCD-005 *Supper Coater* da BAL-TEC.

## 3.5 Caracterização dos compósitos

### 3.5.1 Determinação das propriedades térmicas através de calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises foram conduzidas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) e foram efetuadas através do equipamento DSC-Q-100 fabricado pela TA Instruments. A quantidade de amostra utilizada em cada análise foi em torno de 20 mg. As

análises foram feitas sob atmosfera inerte de nitrogênio e com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente até 200°C.

O grau de cristalinidade tanto do polímero virgem quanto dos compósitos foi determinado através da equação 9 (KHANAM *et al.*, 2015). O valor adotado como calor de fusão para um PEAD 100% cristalino ($\Delta H^0_f$) foi de 293 J/g. (CANEVAROLO, S. V., 2004).

$$X_c = \frac{(\Delta H_f / W\%)}{\Delta H_f^0} x\ 100 \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Onde $X_c$ é a cristalinidade do polímero, $\Delta H_f$, o calor de fusão do material, W%, a percentagem em massa de polímero no material e $\Delta H^0_f$, o calor de fusão do polímero 100% cristalino.

As entalpias de fusão e cristalização foram calculadas através do software TA Universal Analysis.

### 3.5.2 Determinação da estabilidade térmica e do teor de carga e reforço incorporados ao PEAD através de análise termogravimétrica (TGA)

Assim como as análises de calorimetria diferencial exploratória, as análises termogravimétricas também foram conduzidas no Instituto de Macromolécula Professora Eloísa Mano (IMA). As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio partindo da temperatura ambiente até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa de amostra utilizada em cada análise foi inferior a 20 mg.

Os resultados obtidos são apresentados na forma de gráficos: variação de massa em percentagem *versus* temperatura e derivada da percentagem de massa *versus* temperatura. Sendo assim, o gráfico final gerado é composto por duas curvas, uma curva termogravimétrica (TG) e uma curva termogravimétrica derivada (DTG).

Através destas análises é possível obter informações como temperatura de degradação do compósito, as etapas envolvidas nesse processo e a taxa com que esta degradação ocorre, além da concentração de carga efetivamente incorporada ao polímero.

### 3.5.3 Determinação das propriedades mecânicas em tração

Estas análises foram conduzidas conforme exigências da norma ASTM – D638, através da máquina de ensaios SHIMADZU (Figura 7), modelo AG-I equipada com célula de carga de 5 kN, utilizando corpos de prova do tipo I. A velocidade de alongamento utilizada foi de 100 mm/min. Os dados obtidos foram processados através de dois softwares distintos, e as curvas tensão *versus* deformação foram geradas conforme uma média das cinco curvas com melhor aproximação. As propriedades de interesse: módulo de elasticidade, máxima tensão no escoamento e tenacidade foram obtidas a partir das curvas geradas (tensão *versus* deformação).

Figura 7 – Máquina de ensaios SHIMADZU AG-I utilizada na realização dos ensaios de tração

Fonte: O Autor, 2017

### 3.5.4 Determinação da resistência ao impacto

Os ensaios de impacto foram conduzidos conforme especificações da norma ASTM – D256 utilizando-se um martelo de 0,5 J e o método IZOD. O equipamento utilizado foi uma máquina de impacto CEAST 9050 automatizada e produzida pela INSTRON®. Os dados gerados foram processados digitalmente pelo próprio equipamento e fornecidos como o valor de energia absorvida, em J/m.

### 3.5.5 Análise tribológica

As análises foram conduzidas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro seguindo as recomendações da norma ASTM – D5963 – 04, utilizando-se um equipamento que consiste de um rolo giratório revestido com lixa #60 e um porta amostras capaz de rotacionar a amostra e de aplicar uma carga axial sobre a mesma. O porta amostra conduz a amostra sobre a superfície do rolo giratório rotacionando a mesma em torno de seu próprio eixo durante o processo. Deste modo o caminho percorrido pela amostra ao final de cada análise é equivalente a 40 m. A força axial aplicada sobre a amostra foi de 9,81 N.

A resistência ao desgaste é medida de acordo com a equação 8 (Seção 1.6), onde $\Delta m$ é a massa perdida pela amostra durante o ensaio, $F_n$ é a força vertical aplicada sob a amostra, L é a distância percorrida e $\rho$ a densidade da amostra. Todas as amostras analisadas foram pesadas antes e após o processo. A densidade das amostras foi calculada através da equação empírica da regra das misturas, (Eq. 4) apresentada na seção 1.4. Um total de 3 amostras foram utilizadas para cada composição reforço/matriz dos compósitos PEAD/$Al_2O_3$ e do polímero, com o intuito de avaliar possíveis melhorias na resistência ao desgaste provocadas pela incorporação de alumina calcinada à matriz polimérica.

### 3.5.6 Análise morfológica de microssuperfície através de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os compósitos produzidos neste trabalho foram submetidos a análises de microscopia eletrônica de varredura para avaliação da dispersão dos reforços incorporados à matriz. As análises foram conduzidas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 Plus fabricado pela HITACHI e equipado com um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) Quantax produzido pela Bruker. A voltagem aplicada ao filamento foi de 15 kV. Antes da análise os corpos de prova foram recobertos com uma fina camada de material condutor (Au) através de um *Sputter Coater* SCD 005 da BAL-TEC.

# 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Com a adição de reforços particulados e fibrosos à uma matriz polimérica contínua, se espera que as propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade e tensão máxima no escoamento apresentem um aumento dos seus valores, ao custo da redução de algumas propriedades como tenacidade e resistência ao impacto, por exemplo. (MARERI *et al.*, 1998) (ALBEROLA *et al*., 1997) (TAVMAN, 1996) (FU *et al.*, 2002).

É esperado também que o desenvolvimento de compósitos promova melhorias de algumas das propriedades térmicas do material, como: aumento da estabilidade térmica e redução das entalpias de fusão e cristalização, com a adição dos elementos de reforço (TAVMAN, 1996). Outra propriedade de interesse, que em geral sofre influência positiva com a incorporação de reforços particulados inorgânicos, é a resistência ao desgaste, que neste trabalho foi avaliada somente para os compósitos PEAD/$Al_2O_3$ (OLEA-MEJIA *et al.*, 2010; FRIEDRICH *et al.*, 2005; RIBAS, 2002).

Nesse trabalho, a influência da adição de alumina ao polietileno de alta densidade (PEAD) e de ambos elementos de reforço: alumina e fibras de vidro curtas à essa matriz polimérica foi analisada, através da determinação das propriedades físico-mecânicas dos compósitos produzidos. Os resultados obtidos são descritos a seguir.

## 4.1 Análise das propriedades térmicas

A análise termogravimétrica do PEAD e dos compósitos produzidos foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, assim como para determinar a fração mássica ($F_m$) do teor de cargas efetivamente incorporadas ao polímero. As frações volumétricas ($F_v$) da alumina e da fibra de vidro incorporadas à matriz polimérica foram obtidas através da seguinte equação (MALLICK, 1997):

$$F_v = \frac{w_m}{w_m + \frac{(1 - w_m)\rho_{reforço}}{\rho_{matriz}}} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Onde $F_v$ é a fração volumétrica de reforço, $w_m$, a fração mássica de reforço e $\rho_{reforço}$ e $\rho_{matriz}$ as densidades do reforço e da matriz, respectivamente.

Sendo a análise termogravimétrica (TGA) uma técnica termo analítica que possibilita o monitoramento da perda de massa de uma dada amostra em função da temperatura, se torna possível através de sua utilização, determinar através do cálculo dos resíduos obtidos, a porcentagem de alumina e/ou fibra de vidro efetivamente incorporadas ao polímero, uma vez que o polietileno submetido à uma faixa de temperatura adequada é totalmente termodegradado.

O teor dos elementos de reforço efetivamente incorporados à matriz polimérica obtidos nesse trabalho, (tabela 4) entretanto, diferem dos valores em massa dessas cargas, que foram pesadas e misturadas manualmente ao polímero, antes do processamento. Esse resultado pode ser atribuído ao fato das partículas de alumina serem demasiadamente pequenas e se aglutinarem nas paredes do misturador e do alimentador da extrusora, além do que a pesagem da alumina, das fibras de vidro e do polímero, mesmo efetuado em balança analítica, abre margem para erros experimentais.

Tabela 4 – Termogravimetrias do polietileno e dos compósitos produzidos

| Material[1] | $T_{início}$ (°C) | $T_{max}$ (°C) | $T_{90}$[2] (°C) | $T_{50}$ (°C) | Resíduos (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| PEAD | 450,1 | 468,0 | 442,3 | 463,0 | 0 |
| PEAD/1,2% $Al_2O_3$ | 445,8 | 462,8 | 438,3 | 460,1 | 4,62 |
| PEAD/1,7% $Al_2O_3$ | 421,4 | 453,1 | 410,6 | 446,4 | 6,40 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$ | 420,8 | 447,6 | 417,3 | 443,5 | 9,05 |
| PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV | 445,6 | 461,5 | 440,6 | 462,3 | 18,74 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV | 445,4 | 462,2 | 442,1 | 464,9 | 29,12 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV | 441,1 | 465,5 | 443,6 | 467,9 | 39,32 |

Legenda: (1) - As porcentagens são dadas em frações volumétricas; (2) - Temperatura onde a perda de massa do material é igual a 10%.
Fonte: O Autor, 2017.

Não se é possível determinar os teores individuais de alumina e de fibra de vidro efetivamente incorporadas ao polímero na produção dos compósitos híbridos, visto que o teor de resíduos obtido através da termogravimetria é referente à parcela inorgânica do material, não possibilitando a distinção sobre a origem deles, ou seja, se são provenientes das fibras de vidro ou da alumina. Além disso, observa-se que a diferença entre os valores teóricos e os valores obtidos como resíduos (tabela 4) são maiores e mais significativos para

as amostras dos compósitos binários, de tal modo que nesse estudo foi feita uma hipótese que o teor de fibras de vidro incorporadas ao polímero é próximo ao valor "teórico", possibilitando então, estimar os teores em massa para a alumina e para as fibras de vidro nos compósitos híbridos de forma separada e convertê-los em frações volumétricas através da equação 10.

Com a adição de alumina ao polímero, se era esperado um efeito positivo na estabilidade térmica do mesmo, uma vez que o calor específico da alumina é bem inferior ao do polímero, 775 J/kg.K e 1850 J/kg.K respectivamente (CALLISTER, 2000), e os valores para a condutividade térmica da alumina maiores do que os valores para o PEAD, respectivamente iguais a 39 $W.m^{-1}K^{-1}$ e 0,46 $W.m^{-1}K^{-1}$ (CALLISTER, 2000). Sendo assim era esperado que os compósitos PEAD/$Al_2O_3$ absorvessem preferencialmente a energia, fazendo com que as cadeias de polietileno degradassem em temperaturas mais elevadas. O que não foi observado nos resultados experimentais (tabela 4).

A redução da temperatura de degradação térmica do polímero pode estar associada a redução do grau de cristalinidade do polímero, que poderia dessa forma minimizar o efeito de blindagem dos cristais, contribuindo para um decréscimo da estabilidade térmica com a adição da carga particulada, associado ao fato das partículas de alumina poderem ter se posicionado nos espaços interlamelares do polímero, ficando em contato com a superfície das lamelas. Sendo assim, devido às propriedades térmicas intrínsecas da alumina, essas partículas atingiriam temperaturas mais elevadas mais rapidamente do que a matriz causando uma degradação precipitada do polímero em temperaturas mais baixas. Resultados similares foram reportados por Luty *et al.*, 2006, em estudo da estabilidade térmica de compósitos de polietileno com cargas metálicas. Malucelli *et al.* (2010) atribuem a redução de 10% observada na temperatura de degradação do polietileno (LDPE), quando carregado com 5% em massa de α-alumina, à cristalização heterogênea do polietileno na superfície das partículas de alumina, que, neste caso, atuam como agentes nucleantes. Não se pode afirmar, entretanto, que nesse trabalho, as partículas de alumina atuam como sítios de nucleação nos compósitos produzidos, sendo necessário que estudos futuros acerca do comportamento de cristalização desses compósitos em DSC acoplado com microscópio ótico (“hot stage”) sejam conduzidos, de forma a elucidar se há um efeito de nucleação da alumina ou não.

A degradação precoce do polímero pode também estar associada à presença de impurezas contidas na alumina, dentre elas o óxido de ferro $Fe_2O_3$, que poderiam afetar negativamente as propriedades térmicas do material.

A comparação entre as propriedades térmicas dos compósitos binários e híbridos foi feita nesse trabalho. Deve ser ressaltado, entretanto, que a metodologia envolvida no processamento dos compósitos híbridos não foi igual à utilizada na produção dos compósitos binários. Como não se tornou possível a obtenção de um tipo de PEAD, similar ao utilizado na produção dos compósitos binários, a produção dos compósitos híbridos não envolveu o uso de um concentrado de alumina e sua sucessiva diluição. Os resultados obtidos mostraram que a adição de fibra de vidro ao PEAD, em conjunto com a alumina, resultou em uma temperatura de degradação superior àquela obtida para os compósitos binários. A razão para este aumento da temperatura de degradação pode estar associada ao alto teor de cargas inorgânicas (alumina e fibras de vidros) incorporadas como reforço.

Os resultados obtidos com a incorporação apenas da alumina como reforço, na faixa de concentração analisada, não apontam variações significativas nas temperaturas de fusão e cristalização do compósito. De qualquer modo, um decréscimo das entalpias de fusão e de cristalização é observado com a subsequente adição da alumina, não se observando, entretanto, um decréscimo consistente e progressivo das entalpias de fusão e cristalização com o sucessivo aumento do teor de carga (tabela 5). De acordo com Hamed Mosavian *et al.*, 2012, o decréscimo da fração volumétrica da matriz polimérica aliada ao calor específico mais baixo das partículas de alumina, são os fatores responsáveis para o decréscimo dos calores de fusão e cristalização.

Tabela 5 – Propriedades térmicas do polietileno e dos compósitos produzidos

| Material | $T_m$(°C) | $T_c$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | $\Delta H_c$ (J/g) | $X_c$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| PEAD | 132,8 | 119,3 | 245,8 | 248,6 | 83,89 |
| PEAD/1,2% $Al_2O_3$ | 133,5 | 119,5 | 205,4 | 210,6 | 73,49 |
| PEAD/1,7% $Al_2O_3$ | 132,7 | 120,2 | 218,4 | 216,8 | 79,63 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$ | 133,2 | 119,6 | 215,6 | 216,4 | 80,90 |
| PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV | 133,2 | 120,4 | 175,3 | 176,3 | 73,63 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV | 132,8 | 120,5 | 176,6 | 176,1 | 85,03 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV | 133,4 | 119,9 | 138,9 | 140,2 | 78,12 |

Fonte: O Autor, 2017.

A variação do valor do grau de cristalinidade observado entre os compósitos binários com maior teor de alumina e menor teor implicam em diferentes valores de entalpias de fusão e cristalização, ligados diretamente à cristalinidade do material; sendo que para uma maior cristalinidade, maiores entalpias estão associadas. Não há uma variação muito grande no que se diz respeito à fração volumétrica de carga incorporada, reforçando que a variação das entalpias de fusão e cristalização dos compósitos binários estão mais fortemente associadas à fase cristalina presente no material.

A temperatura de cristalização não apresentou variação significativa com a adição de carga particulada à matriz polimérica, o que pode ser interpretado como uma indicação de que a alumina nas condições utilizadas nesse estudo não atua como agente nucleante do PEAD. Resultado similar também é descrito na literatura (MARERI *et al.*, 1998).

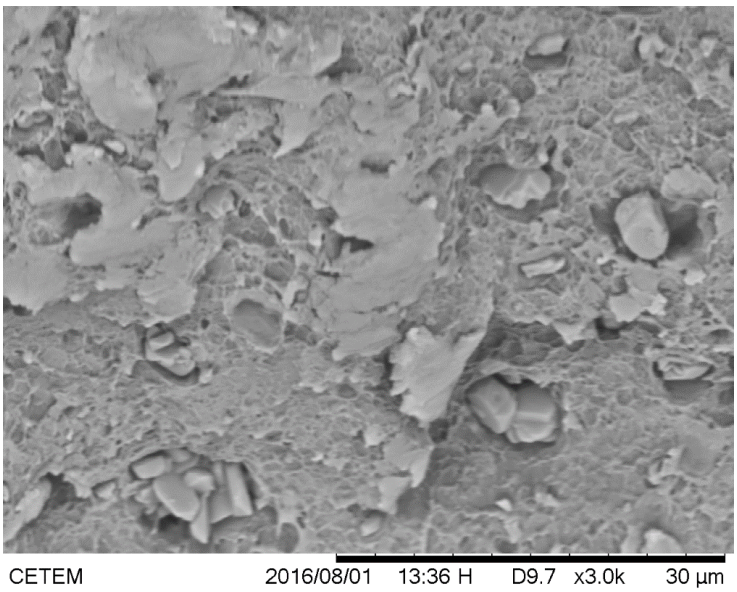
Apesar do grau de cristalinidade apresentar uma redução com o aumento do volume de alumina incorporada, Hamed Mosavian *et al.*, 2012 interpretam o aumento da temperatura de cristalização observado em seu trabalho (que apresentou uma variação máxima de 0,930 °C com a adição de 15% em massa de carga inorgânica) ao efeito nucleante das partículas de alumina.

Luyt *et al*., 2006 observaram que uma pequena quantidade de carga particulada incorporada à matriz pode resultar em uma morfologia na qual as partículas se alojam nos espaços interlamelares, deixando pouco ou nenhum espaço para que qualquer cristalização adicional possa ocorrer, inibindo a cristalização e assim resultando em valores de cristalinidade menores para menores concentrações de carga. Esse fator também foi utilizado para justificar valores de cristalinidade, calor de fusão e calor de cristalização mais baixos. De fato, nesse trabalho, o compósito PEAD/1,2% $Al_2O_3$ apresenta um menor grau de cristalinidade em comparação aos demais compósitos binários carregados com maiores teores de carga mineral. A hipótese apresentada por Luyt *et al.*, 2012 é baseada em uma análise de polietilenos de baixa densidade, que apresentam uma quantidade de ramificações bem superior àquela apresentada pelos polietilenos de alta densidade, carregados com partículas inorgânicas de diâmetro inferior a 36 μm. A probabilidade e possibilidade das partículas de alumina se alojarem nos espaços interlamelares é muito pequena em se tratando de polietilenos de alta densidade, visto a linearidade das cadeias e compactação das mesmas. Deste modo, podemos atribuir a queda da temperatura de degradação e redução da cristalinidade a uma possível influência das impurezas contidas na alumina utilizada.

O comportamento apresentado pelos compósitos carregados com 1,7% e 2,5%, em volume de alumina, foi similar. Ambos apresentaram entalpias de fusão e cristalização, temperatura de degradação ($T_{50}$) e cristalinidade semelhantes.

Mareri *et al.*, 1998 apontam que uma melhor dispersão das partículas produz mais sítios de nucleação e consequentemente uma morfologia mais fina, com grãos menores, favorecendo, também, *a priori* a resistência ao impacto do material. A formação de pequenos aglomerados de partículas de alumina, homogeneamente distribuídos no compósito binário processado com concentração de alumina de 2,5% em volume foi comprovada através de micrografias (figura 8) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A formação de aglomerados leva a uma área superficial de contato das partículas com a matriz polimérica menor, tornando plausível a hipótese de que os aglomerados se comportem como partículas de alumina com dimensões maiores. A similitude das propriedades térmicas obtidas para os compósitos produzidos com concentrações de 1,7% e 2,5% de alumina, em volume, pode estar atribuída à formação destes pequenos aglomerados, podendo justificar também, a redução mais significativa da resistência ao impacto apresentada pelo compósito com concentração de 2,5% de alumina, visto que aglomerados de partículas também atuam como concentradores de tensão e sítios de propagação de trincas.

Figura 8 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$

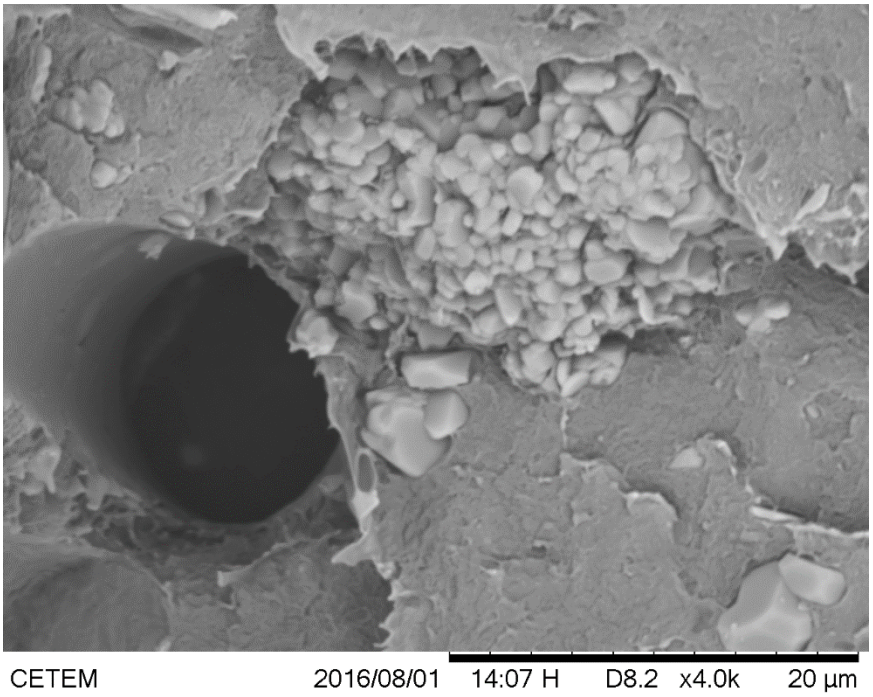



Fonte: O Autor, 2016.

Em relação aos compósitos híbridos, observou-se uma pequena variação da temperatura de degradação com o sucessivo incremento do teor de fibras incorporado ao material. O mesmo foi observado para as temperaturas de cristalização e fusão; comportamento também apresentado pelos compósitos binários de polietileno e alumina. Tal fenômeno sugere que a adição das fibras de vidro, que possuem uma condutividade térmica bem inferior à da alumina e calor específico também inferior ao do polietileno, agiu de modo a reduzir os efeitos negativos provocados pela adição da alumina sob essas propriedades.

Não é observada nenhuma tendência quanto ao grau de cristalinidade dos compósitos híbridos, embora a formação de grandes aglomerados de partículas de alumina nas interfaces das fibras de vidro (no compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/4,1% FV) (figura 9) sugere que com uma melhor dispersão destas partículas, um maior valor de cristalinidade poderia ser obtido e consequentemente calores de fusão e cristalização mais elevados; implicando em uma tendência de redução da cristalinidade com o sucessivo incremento de teor de fibras. Tal sugestão é também suportada pelo fato de que há uma redução significativa do volume de matriz com o incremento de reforços inorgânicos.

Figura 9 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV




Fonte: O Autor, 2016.

A incorporação de alumina à matriz polimérica, na produção dos compósitos binários, sugere uma redução inicial da cristalinidade do material, possivelmente causada pela presença de impurezas e pela ausência de um tratamento superficial. Posteriormente se observa um sucessivo aumento da cristalinidade com o incremento do teor de carga; oposto ao observado nos compósitos híbridos, onde a sucessiva adição de fibras de vidro acarreta em uma redução da cristalinidade (tabela 5).

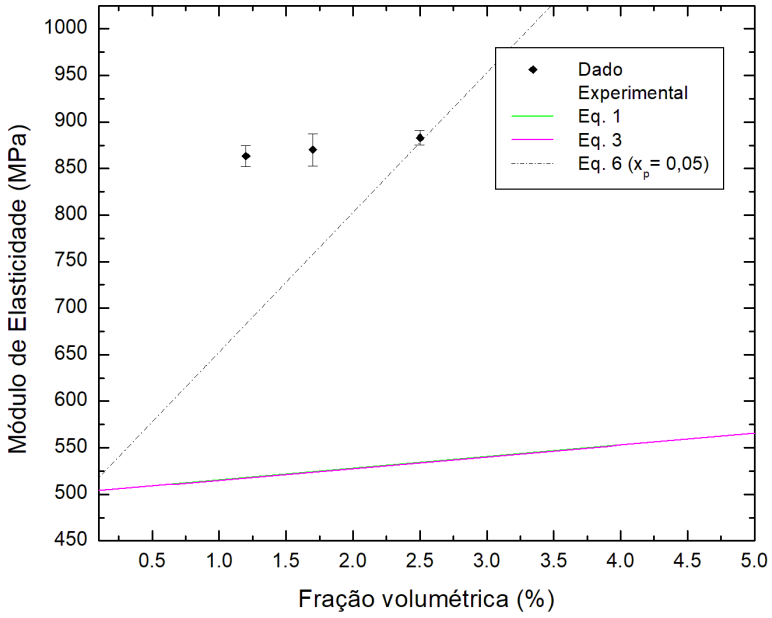
A presença de aglomerados de partículas de alumina, evidenciada através de micrografias, aponta que a utilização de um tratamento superficial pode ser necessária para que haja uma melhor dispersão e adesão da carga na matriz. Um melhor tratamento superficial sob as fibras de vidro, também sugere que possa ser alcançada uma melhor interação das fibras com a matriz. Os aglomerados foram observados apenas nos materiais com alta concentração de alumina, e nos materiais com baixa concentração de fibras e alto teor de alumina. É possível que compósitos híbridos de alumina e fibra de vidro, contendo teores de alumina mais baixos e/ou fazendo uso de um tratamento superficial sob essas partículas, forneçam melhores propriedades térmicas.

## 4.2 Analise das propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas como resistência ao impacto, módulo de elasticidade, tenacidade e máxima tensão no escoamento foram avaliadas através de ensaios de tração (conforme especificações descritas na norma ASTM – D638) e ensaios de impacto (conforme especificações descritas na norma ASTM – D256).

Diversos modelos elaborados para se estimar o valor do módulo de elasticidade de materiais compósitos, foram aplicados aos compósitos binários desenvolvidos nesse trabalho. Modelos como: estimativa de Kerner, equação de Einstein, regra das misturas (limites superior e inferior), e regra das misturas considerando o termo de reforçabilidade (estimado e não calculado para este trabalho) (Fu *et al*., 2002) foram utilizados. Embora alguns destes modelos tenham se mostrado eficazes na determinação de valores para o módulo de elasticidade de outros materiais compósitos de matriz termoplástica e carga particulada (como apontados nos trabalhos de Fu *et al*., 2008), nenhum dos modelos apresentados na seção 2 apresentou valores próximos aos obtidos experimentalmente, com exceção da regra das misturas com o termo de reforçabilidade (figura 10).

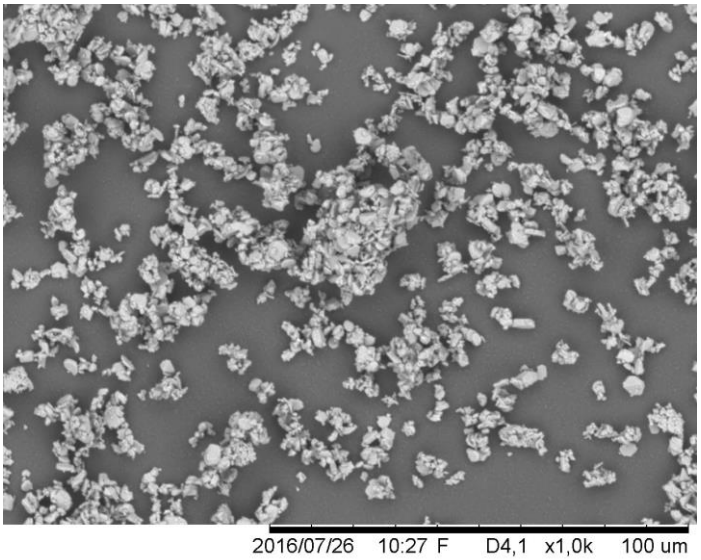
Figura 10 – Módulos de elasticidade teóricos dos compósitos PEAD/1,2% $Al_2O_3$, PEAD/1,7% $Al_2O_3$ e PEAD/2,5% $Al_2O_3$




Fonte: O autor, 2017.

O modelo mais simples, proposto por Einstein, desconsidera a influência dos valores do módulo de elasticidade do reforço particulado, considera a adesão entre reforço e matriz como perfeita e é aplicável apenas para baixas concentrações de reforço, e, portanto, é esperado que não seja uma boa aproximação, assim como observado por Alberola *et al.*, (1997). O modelo de Kerner assume que as partículas de reforço sejam perfeitamente esféricas, o que pode ser o motivo para a falha deste modelo nesse trabalho, visto que as partículas de alumina utilizadas no processamento dos compósitos não são perfeitamente esféricas (figura 11). Partículas de α-alumina com formas irregulares e com a presença de espaços vazios são reportadas no trabalho de Malucelli *et al.* (2010).

Figura 11 – Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço




Fonte: O Autor, 2016.

A regra da mistura é mais utilizada para se estimar o valor do módulo de elasticidade de compósitos reforçados fibras, mais especificamente os compósitos de fibras longas. FU *et al.* (2002) consideram um compósito de reforço particulado como um caso extremo de fibras curtas, e, portanto, sugeriram o uso desta equação para estes tipos de compósitos, afim de desenvolver um modelo para compósitos híbridos. Neste trabalho a regra das misturas, aplicada aos compósitos binários de PEAD e alumina, falhou também em estimar um valor para o módulo de elasticidade dos compósitos. A regra das misturas, apesar de ter fornecido valores satisfatórios em outros trabalhos (FREIRE *et al.*, 1994), considera também uma boa adesão do reforço com a matriz; e, como neste trabalho não se utilizou nenhum tipo de tratamento superficial nos reforços particulados, é possível que este fator tenha também contribuído para a ineficácia deste método no trabalho desenvolvido. A regra das misturas, considerando o termo de reforçabilidade, apresentou um valor de módulo de elasticidade similar ao obtido experimentalmente para o compósito binário carregado com 2,5%, em volume, de alumina, quando se utilizando um valor de reforçabilidade de 0,05. Este valor varia entre 0 e 1, sendo 0 uma adesão ineficiente e 1 uma adesão perfeita com a matriz, sugerindo que de fato a adesão das partículas de alumina com a matriz polimérica não foi eficiente.

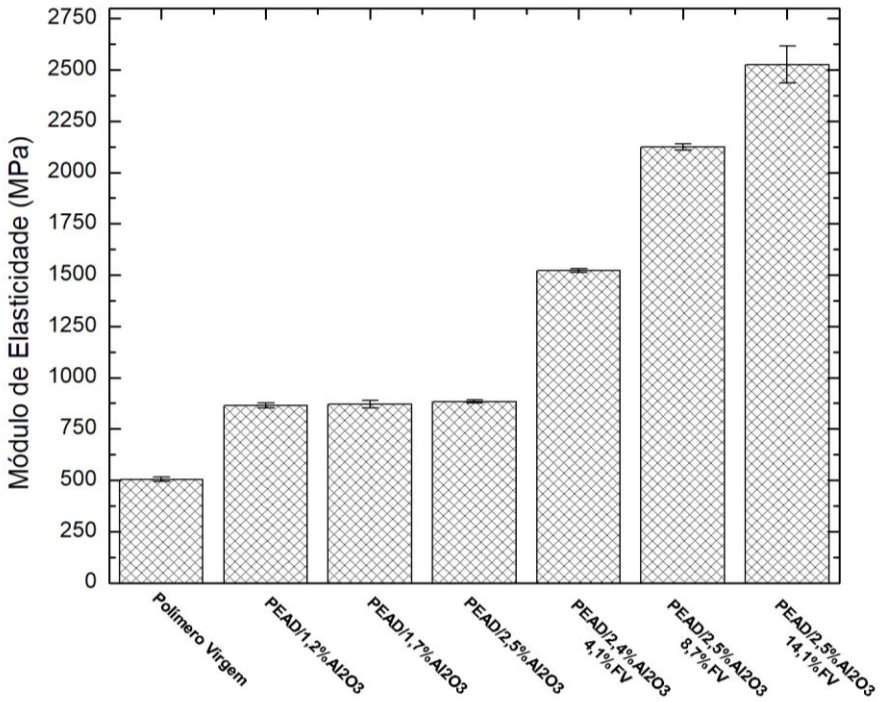
Para os compósitos híbridos, o modelo teórico proposto (regra das misturas híbridas) também falhou. Isso pode estar atribuído, como descrito na seção 2, ao fato de que a regra das misturas híbridas trata o material como duas partes distintas: uma composta de matriz e carga particulada, e outra composta de matriz e fibras. Deste modo, se a regra das misturas já se mostrou ineficiente para a obtenção de valores do módulo de elasticidade dos compósitos binários desenvolvidos neste trabalho, é esperado que também se prove ineficiente neste modelo. Para se determinar a influência da parte matriz/reforço particulado sobre o compósito híbrido, as equações envolvidas também consideram o termo de reforçabilidade do reforço particulado. Em literatura, FU *et al.* (2002) assumem que, para um compósito híbrido onde o módulo do reforço particulado é muito maior que o módulo do reforço fibroso, desvios do valor real, quando se utilizando a regra das misturas híbridas, são prováveis de se ocorrer.

Outro fator importante, em se tratando dos modelos teóricos discutidos, é que estes modelos desconsideram a existência de aglomerados de partículas, apontando que os métodos propostos de fato não são aplicáveis para este trabalho em específico; visto a presença de aglomerados observada em alguns dos materiais produzidos.

Alguns modelos mais complexos são apresentados em literatura mas fogem ao escopo deste trabalho (HUANG *et al.*, 2013; FU *et al.*, 2008; FU *et al.*, 2002).

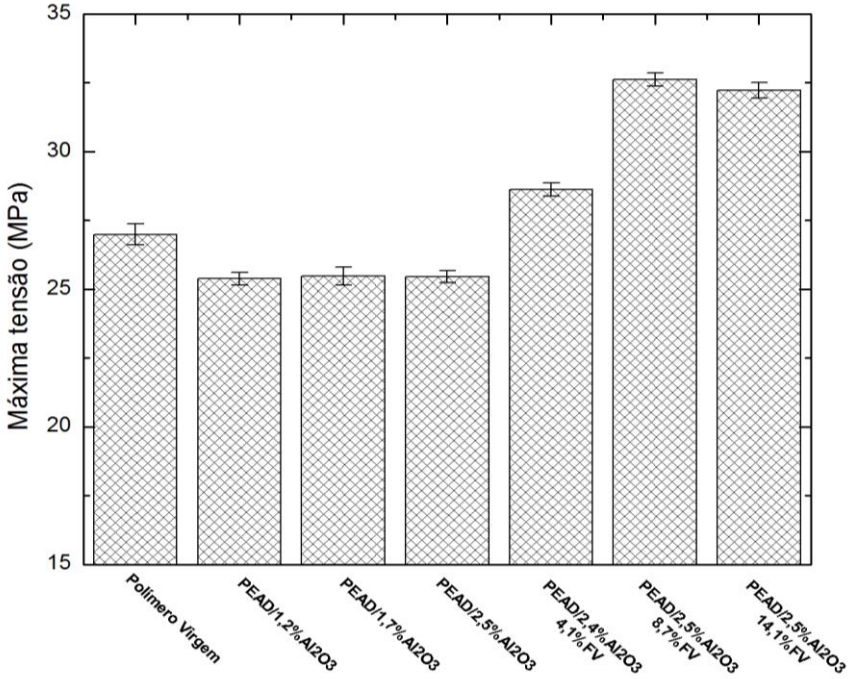
A adição da alumina calcinada à matriz polimérica de polietileno, provocou um aumento do módulo de elasticidade, implicando também numa redução da máxima tensão no escoamento (figuras 12 e 13). O aumento da rigidez do material e perda de resistência podem estar atribuídos à elevada rigidez das partículas de alumina, que, se alojando na região amorfa do polímero, restringem o movimento das cadeias poliméricas. Os compósitos híbridos apresentaram uma melhoria de até 500% no módulo de elasticidade e de até 20% no valor da tensão máxima no escoamento, evidenciando uma melhoria da resistência do material. O aumento pronunciado da rigidez, e também da resistência, podem estar relacionados a uma transferência de tensão, entre reforço e matriz, mais eficiente, causada pela adição das fibras de vidro.

Figura 12 – Módulos de elasticidade obtidos através de ensaio de tração com corpos de prova do Tipo I para o polímero virgem e os compósitos produzidos




Fonte: O Autor, 2017.

Figura 13 – Valores para a tensão máxima de tração obtidos para o polímero e compósitos produzidos




Fonte: O Autor, 2017.

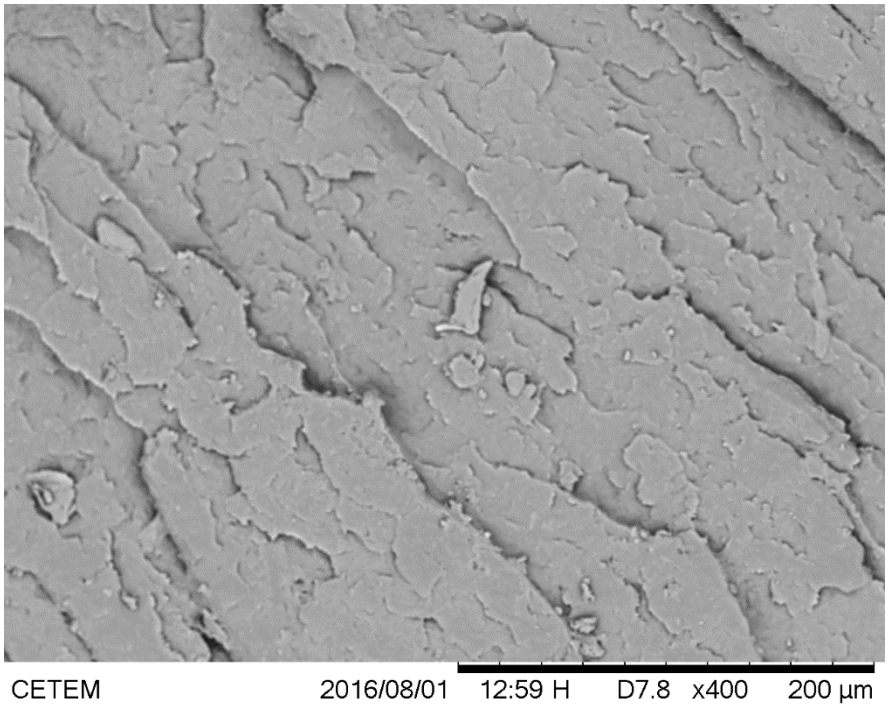
Nos compósitos binários, o módulo de elasticidade parece atingir um limite, e não aumenta de maneira significativa com o sucessivo aumento do teor de carga incorporada. O módulo de elasticidade do compósito é influenciado pela dispersão das partículas, sendo que uma melhor dispersão, implicando em uma maior área de contato entre a superfície das partículas e matriz, produz um valor de módulo mais elevado, devido a uma mais efetiva transferência de carga. A ausência de um tratamento superficial das partículas de alumina é um fator que pode ter fortemente influenciado esta propriedade, visto que uma má adesão resulta em uma transferência de carga menos eficiente entre a matriz e o elemento de reforço. Além disso, a formação de aglomerados, observadas no compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$, aponta que, de fato, a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos binários é praticamente independente do teor de carga adicionada, para as concentrações analisadas.

A aglomeração de partículas, da mesma maneira que pode produzir um compósito com módulo menor do que o esperado, também pode levar à formação de redes de percolação, se as distâncias entre as partículas forem pequenas o suficiente, aumentando o módulo de elasticidade do material, compensando de certo modo pela perda proporcionada pela redução da área superficial.

Mareri *et al.* (1998) e Luty *et al.* (2006) atribuem o aumento significativo do módulo de elasticidade à formação de redes de percolação. Esse fenômeno foi observado com a adição de altas concentrações de reforço particulado de caulinita e cobre. De qualquer modo, a formação de redes de percolação deveria implicar em uma melhor absorção de energia durante o impacto, elevando a resistência ao impacto do material; o que não foi observado neste trabalho.

As análises de microssuperfície sugerem uma boa dispersão das partículas de alumina, no compósito com concentração de 1,2% em volume (figura 14). À medida que a quantidade de carga aumenta, observa-se a formação de pequenos aglomerados (figura 8), que podem ser descritos, no caso do compósito binário carregado com 2,5% v/v de alumina, como partículas de maiores dimensões e com uma área superficial de contato com a matriz menor, e, portanto, com menores efeitos sobre as propriedades mecânicas. A adesão das partículas de alumina com a matriz polimérica não se mostra muito eficiente (figura 8), e a formação de pequenos aglomerados de alumina é bem visível nos compósitos híbridos, independente da concentração de reforço empregada, se mostrando mais pronunciada no compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV (figura 9). Tal fato parece não causar forte influência ou mesmo uma redução; contrariando o esperado, dos valores de módulo de elasticidade ou tenacidade dos compósitos híbridos reforçados com alumina e fibra de vidro.

Figura 14 – Micrografia da superfície do compósito PEAD/1,2% $Al_2O_3$

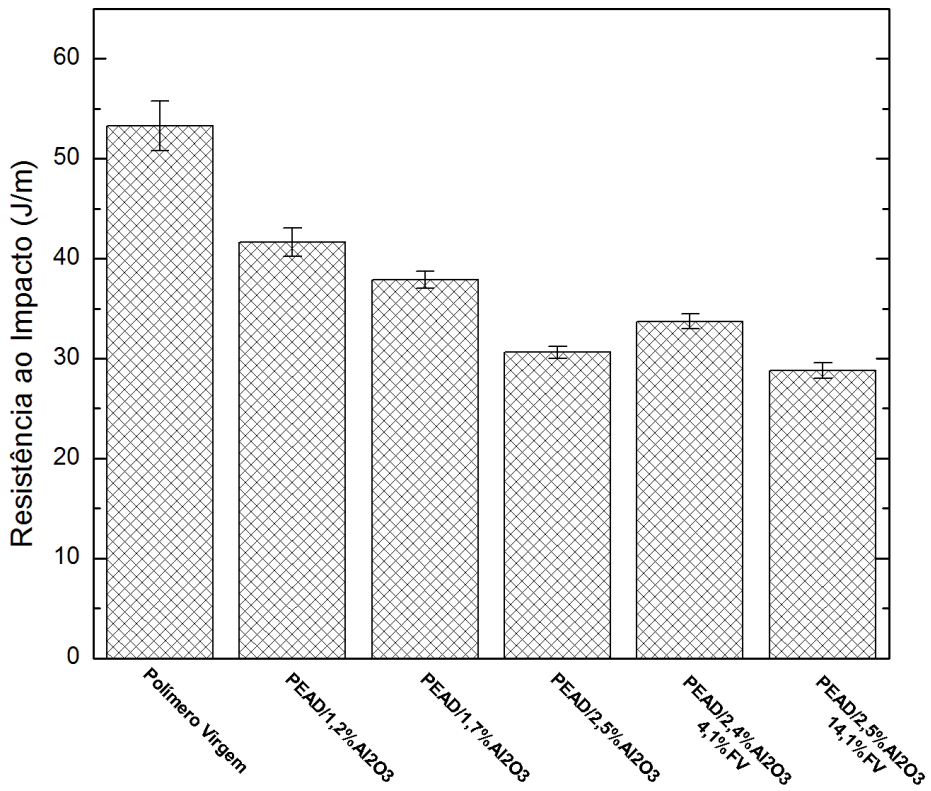



Fonte: O Autor, 2016.

As micrografias também apontam que as fibras estão embebidas na matriz, apesar de serem observados alguns descolamentos das mesmas. Um melhor tratamento superficial se mostra necessário para uma melhor adesão das fibras com a matriz, de modo que estas fiquem completamente embebidas e proporcionem melhorias mais pronunciáveis das propriedades mecânicas.

A influência da adição de reforço à matriz de PEAD na resistência ao impacto também foi analisada (figura 15). A redução de até 40% na resistência ao impacto, causada pela adição da alumina ao polímero, era de certa forma esperada, já que as partículas localizadas na região amorfa do polímero tendem a tornar o material mais frágil. Além disso, existe a possibilidade de que partículas ou pequenos aglomerados venham a agir como sítios de concentração de tensão e, consequentemente, como pontos propícios para a propagação de micro trincas. Para o compósito binário com 2,5% v/v de alumina, a abrupta redução da resistência ao impacto pode estar diretamente associada à formação de aglomerados de partículas de alumina. Esse efeito é mais pronunciado quando há uma adesão entre reforço e matriz mais fraca.

Figura 15 – Resistência ao impacto, Izod, do polímero virgem e dos compósitos produzidos com exceção do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV




Fonte: O Autor, 2017

É possível observar também que a adição de fibras de vidro, em conjunto com a alumina, à matriz de polietileno, proporciona uma resistência ao impacto inferior do que quando se utilizando apenas alumina. Este fato pode estar associado à concentração de alumina empregada nos compósitos híbridos, em torno de 2,5% em volume, que se mostrou inferior em respeito à resistência ao impacto, e também mais propícia à formação de grandes aglomerados de partículas.

A adição, tanto de alumina, quanto de alumina e fibras de vidro, provocou uma redução da tenacidade do material, sendo mais pronunciável nos compósitos híbridos (tabela 6).

Tabela 6 – Resumo das propriedades mecânicas das compósitos

| Material | Módulo de Elasticidade (GPa) | Máxima Tensão[1] (MPa) | Tenacidade ($MJ/m^3$) | Resistência ao Impacto (J/m) |
|---|---|---|---|---|
| PEAD | 0,50 | 27 | 25 | 53 |
| PEAD/1,2% $Al_2O_3$ | 0,86 | 25 | 34 ± 14 | 42 |
| PEAD/1,7% $Al_2O_3$ | 0,87 | 25 | 28 ± 8 | 38 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$ | 0,88 | 25 | 23 | 31 |
| PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV | 1,52 | 29 | 11 | - |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV | 2,12 | 33 | 3 | 34 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV | 2,52 | 32 | 2 | 29 |

Legenda: (1) - Tensão máxima em tração.
Nota: Os desvios padrão são apresentados apenas para os valores onde estes são significativos, havendo uma variação de pelo menos 10% do valor.
Fonte: O Autor, 2017.

Não é observada nenhuma tendência para a máxima tensão no escoamento e para a tenacidade nos compósitos binários. Nos compósitos híbridos é verificada uma tendência para o módulo de elasticidade, mostrando que as fibras de vidro promovem de fato uma melhoria da rigidez do material proporcional ao teor de fibras incorporadas. A tenacidade, propriedade concorrente da elasticidade, apresenta uma tendência nos compósitos híbridos, diminuindo significativamente com o incremento do teor de fibras. É possível que a perda de tenacidade esteja associada também ao não tratamento das partículas de alumina e com a formação de aglomerados, visto que partículas maiores geralmente provocam uma redução da tenacidade, quando comparados aos materiais que sofreram algum tipo de tratamento (Sahebian *et al.*, 2007). O descolamento das fibras observado, pode também explicar a significativa redução da tenacidade, já que com o descolamento de uma partícula ou fibra, microtrincas tendem a se propagar com muito mais facilidade.

As fibras de vidro promoveram também uma melhoria da resistência do material, elevando a tensão máxima no escoamento. Não é possível traçar uma tendência para esta propriedade, uma vez que é observada a formação de grandes aglomerados de partículas no material com menor teor de fibras, e não se é observada nenhuma variação significativa, tanto positiva quanto negativa, quando se aumenta o teor de fibras de 8,7% para 14,1% em volume.

## 4.3 Efeitos na resistência ao desgaste

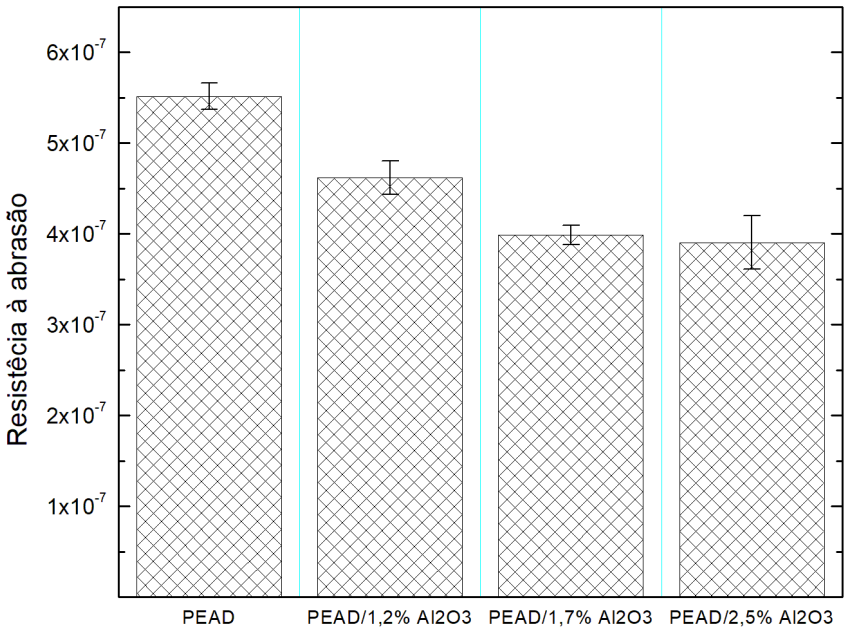
Para a avaliação da resistência ao desgaste, foi necessário primeiro converter os valores de reforço incorporado de massa para volume, através da equação 10, com os dados obtidos através nas análises de termogravimetria. Somente então as densidades teóricas dos compósitos PEAD/1,2% $Al_2O_3$, PEAD/1,7% $Al_2O_3$ e PEAD/2,5% $Al_2O_3$ foram calculadas (tabela 7).

Tabela 7 – Valores das frações volumétricas e densidades para os compósitos PEAD/$Al_2O_3$.

| Material | Resíduos TGA (%) | Fração volumétrica de reforço (%) | Densidade calculada ($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|
| PEAD | 0 | - | 0,959 |
| PEAD/1,2% $Al_2O_3$ | 4,6 | 1,2 | 0,993 |
| PEAD/1,7% $Al_2O_3$ | 6,4 | 1,7 | 1,007 |
| PEAD/2,5% $Al_2O_3$ | 9,0 | 2,5 | 1,028 |

Fonte: O Autor, 2017.

Figura 16 – Resistência ao desgaste dos compósitos PEAD/$Al_2O_3$




Fonte: O Autor, 2017.

Uma eventual melhoria nas propriedades de resistência ao desgaste já era esperada, conforme demonstrado em estudos anteriores realizados por Friedrich *et al.* (2005), Olea-Mejia *et al.* (2010) e Zhang *et al.* (2004), onde a adição de partículas de elevada rigidez como reforço tanto micro quanto nano em dimensões acarreta em uma taxa de desgaste e perda de material menor. As melhorias obtidas não foram muito significativas se comparadas com as obtidas (em proporção) em outros estudos publicados.

O fato de não ter sido aplicado qualquer tipo de tratamento superficial com agente de acoplamento sob as partículas de alumina deve ser levado em consideração, já que a melhoria da resistência ao desgaste não foi tão efetiva. Uma fraca adesão das partículas com a matriz confere maior facilidade para que as partículas se descolem da matriz durante o carregamento e atrito. Alguns autores (OLEA-MEJIA *et al.*, 2010) atribuem uma menor perda de material sob atrito devido justamente ao fato de algumas partículas se soltarem da matriz e atuarem como rolamentos entre o material e a contra-parte abrasiva, reduzindo o atrito entre as partes em contato. De qualquer modo, mesmo que pequena, uma menor perda de material sob atrito foi obtida com a adição de alumina não-tratada ao polietileno. O subsequente aumento da densidade causado pela adição de alumina também exerce influência na resistência ao desgaste, onde maiores densidades geralmente estão associadas a materiais mais resistentes ao desgaste.

Um estudo mais aprofundado sob as propriedades tribológicas se mostra necessário. Micrografias das superfícies das amostras polidas à máquina antes e depois das anlálises tribológicas poderão elucidar os mecanismos de desgaste decorrentes assim como eventuais mudanças dos mesmos.

## CONCLUSÕES

A adição de alumina ao polietileno de alta densidade promoveu a redução da cristalinidade e da estabilidade térmica do polímero. A adição dessa carga, entretanto, causou um aumento do módulo de elasticidade, independentemente do teor de carga adicionado, assim como a redução da resistência à tração e um aumento da resistência ao desgaste desse material. Estes resultados estão possivelmente associados à ausência de tratamentos superficiais da carga incorporada, que não foi bem embebida pela matriz (evidenciado através das micrografias), e à presença de impurezas na alumina, como o óxido de ferro, que pode ter influenciado de forma adversa o comportamento do polímero.

Os compósitos híbridos apresentaram um aumento da resistência mecânica e um significativo aumento do valor do módulo de elasticidade do polímero, ao custo, entretanto, da redução da tenacidade e da resistência ao impacto. A redução da resistência ao impacto pode estar associada à má adesão das partículas de alumina à matriz polimérica e ao fenômeno de descolamento das fibras. Com relação às propriedades térmicas, não se observou variações significativas da temperatura de degradação da matriz polimérica. As entalpias de fusão e cristalização do polímero puro, entretanto, foram reduzidas no compósito híbrido.

Os modelos matemáticos simples, propostos para uma estimativa do módulo de elasticidade do material, se mostraram inadequados para modelagem dos dados obtidos nesse trabalho. Tal fato se deve às suposições simplistas dos modelos, tais como: considerar adesão perfeita entre reforço e matriz; geometria perfeitamente esférica da carga; completa dispersão da carga no polímero e desprezar a influência do valor do módulo de elasticidade do reforço incorporado sobre as propriedades finais.

A fraca adesão das partículas à matriz polimérica e o pequeno grau de descolamento de fibras observados, sugerem a necessidade do uso de agentes de acoplamento para obtenção de propriedades melhores.

Em suma, a adição conjunta de alumina e fibras de vidro picotadas a uma matriz de polietileno promoveu melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material. As fibras de vidro conferiram um aumento maior da rigidez e um aumento da resistência à tração, enquanto mantiveram a temperatura de degradação do material e reduziram as entalpias de fusão e cristalização. A alumina promoveu um pequeno aumento da rigidez e influenciou negativamente as propriedades térmicas, não conferindo as melhorias esperadas.

O uso de agentes de acoplamento para uma melhor adesão da alumina à matriz se mostrou necessário.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ALAM, A. K. M. M. et al. Preparation and characterization of natural silk fiber-reinforced polypropylene and synthetic E-glass fiber-reinforced polypropylene composites: a comparative study. Journal of Composite Materials, v. 45, n. 22, p. 2301-2308, 2011.

ALBEROLA, N. D.; MELE, P. Interface and mechanical coupling effects in model particulate composites. Polymer Engineering & Science, v. 37, n. 10, p. 1712-1721, 1997.

ALMA'ADEED, Mariam Al-Ali; OUEDERNI, Mabrouk; NOORUNNISA KHANAM, Patan. Mechanical, morphological and thermal properties of LDPE/glass, MDPE/glass and HDPE/glass fibre reinforced composites. In: QATAR FOUNDATION ANNUAL RESEARCH FORUM. 2012.

ALWARDT, Tony Lynn. An investigation of recycled high density polyethylene reinforced by short glass fibers. 1994. Dissertação (Mestrado) - Eastern Illinois University, 1994.

AMICO, S.; D'ALMEIDA, J.; CARVALHO L.; CIOFFI, O. Hybrid Vegetable/Glass Fiber Composites. In: THAKUR, V. K. (Ed.) Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization, and Properties. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2014. p. 63-82.

ASHBY, M. F. Encyclopedia of materials science and technology. Oxford, UK: Elsevier, 2001. p. 1357-1361.

BAE, Ji-Myung et al. Fatigue strengths of particulate filler composites reinforced with fibers. Dental materials journal, v. 23, n. 2, p. 166-174, 2004.

BAHADUR, S.; SUNKARA, C. Effect of transfer film structure, composition and bonding on the tribological behavior of polyphenylene sulfide filled with nano particles of TiO 2, ZnO, CuO and SiC. Wear, v. 258, n. 9, p. 1411-1421, 2005.

BARBI, V. V. Estudo comparativo da morfologia cristalina de polietilenos obtidos por meio de diversos catalisadores. 1999. Tese (Doutorado) - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

BRETAS, R.; D'ÁVILA, M. Reologia de Polímeros Fundidos. São Carlos, SP: EDUFSCar, 2005.

BUNSEL, A. R. Encyclopedia of materials science and technology. Oxford UK : Elsevier, 2001. p. 3151-3157.

CALLISTER, William. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. São Paulo: LTC, 2000.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2006.

CERTEC ADVANCED CERAMICS. Disponível em < http://www.ceramicacertec.com.br/>. Acessado em: dezembro de 2015.

CHEE, Ching Yern et al. Characterization of mechanical properties: Low-density polyethylene nanocomposite using nanoalumina particle as filler. Journal of Nanomaterials, v. 2012, p. 118, 2012.

COUGHLAN, J. J.; HUG, D. P. Ultra High Molecular Weight Polyethylene. In: MARK, Herman F. et al. (Ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley, 1986. p. 490-494.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia. v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

COX, H. L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British journal of applied physics, v. 3, n. 3, p. 72, 1952.

DARLINGTON, M. W.; MCGINLEY, P. L.; SMITH, G. R. Structure and anisotropy of stiffness in glass fibre-reinforced thermoplastics. Journal of Materials Science, v. 11, n. 5, p. 877-886, 1976.

DA SILVA, H. S. P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. 2010. Dissertação (Mestrado) - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

DURAND, J. M.; VARDAVOULIAS, M.; JEANDIN, M. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. Wear, v. 181, p. 833-839, 1995.

FELDMAN, Dorel. Some considerations on thermosetting polymers as matrices for composites. Progress in Polymer Science, v. 15, n. 4, p. 603-628, 1990.

FREIRE, Estevão; MONTEIRO, Elisabeth EC; CYRINO, Julio CR. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. Polímeros, p. 25-32, 1994.

FRIEDRICH, K., Friction and Wear of Polymers Composites. Composites Materials Series, Vol. 1. R.B PIPES, Amsterdam. 1986.

FRIEDRICH, Klaus; ZHANG, Zhong; SCHLARB, Alois K. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. Composites Science and Technology, v. 65, n. 15, p. 2329-2343, 2005.

FRIEDRICH, K.; LU, Z.; HÄGER, A. M., Overwiew on polymer composites for friction and wear application. Theoretical and Applied Fracture Mechanics. v. 19, p. 1-11. 1993.

FU, S. Y. et al. Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under Charpy impact load and its dependence on processing. Journal of Materials Processing Technology, v. 89, p. 501-507, 1999.

FU, S. Y.; XU, Guanshui; MAI, Yiu-Wing. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. Composites Part B: Engineering, v. 33, n. 4, p. 291-299, 2002.

FU, S. Y.; FENG, X.; LAUKE, B.; MAI, Y., “Effects on particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites”. Composites: Part B, v. 39, p. 933-961. 2008.

GABRIEL, C.; LILGE, D. Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE. Polymer, v. 42, p.297- 303, 2001.

GHASEMZADEH-BARVARZ, Massoud; DUCHESNE, Carl; RODRIGUE, Denis. Mechanical, water absorption, and aging properties of polypropylene/flax/glass fiber hybrid composites. Journal of Composite Materials, v. 49, n. 30, p. 3781-3798, 2015.

GOMES, T. S.; DA SILVA; L. P.; VISCONTE, L. L. Yand; PACHECO E. B. A. V. Estudo das propriedades térmicas e mecânicas do compósito de fibra de vidro e PEAD pós consumo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48., 2008, Rio de Janeiro. 48º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro, 2008.

GOMMERS, Bart; VERPOEST, Ignace; VAN HOUTTE, Paul. Modelling the elastic properties of knitted-fabric-reinforced composites. Composites Science and Technology, v. 56, n. 6, p. 685-694, 1996.

GRISON, Karine et al. Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de PEAD com pó de Pinus taeda e alumina calcinada. Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia. São Carlos, SP. v. 25, n. 4, p. 408-413, 2015.

GURURAJA, M. N.; RAO, AN Hari. A review on recent applications and future prospectus of hybrid composites. Int J Soft Comput Eng, v. 1, n. 6, p. 352-5, 2012.

HAMED MOSAVIAN, Mohammad Taghi; BAKHTIARI, Alireza; SAHEBIAN, Samaneh. Influence of Alumina Particles on Thermal Behavior of High Density Polyethylene (HDPE). Polymer-plastics technology and engineering, v. 51, n. 1-3, p. 214-219, 2012.

HAWLA, K. K. Encyclopedia of materials science and technology. In: ENCYCLOPEDIA of Materials Science and Technology. Oxford, UK: Elsevier, 2001. p. 3160-3167.

HUANG, Runzhou et al. High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: morphology, mechanical and thermal expansion performance. Materials, v. 6, n. 9, p. 4122-4138, 2013.

HULL, D.; CLYNE, T. An Introduction to Composite Materials. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

KHANAM, P. Noorunnisa; ALMAADEED, Mariam Al Ali. Processing and characterization of polyethylene-based composites. Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, v. 1, n. 2, p. 63-79, 2015.

KELLY, A.; MORTENSEN, A. Encyclopedia of materials science and technology. In: ENCYCLOPEDIA of Materials Science and Technology. Oxford, UK: Elsevier, 2001. p. 1361-1371.

LUYT, A. S.; MOLEFI, J. A.; KRUMP, H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 7, p. 1629-1636, 2006.

MACEDO, K. R. M. Compósitos híbridos de polipropileno reciclado e entulho de obra micronizado. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MALLICK, Pankaj K. (Ed.). Composites engineering handbook. New York: CRC Press, 1997.

MALUCELLI, Giulio et al. Effect of various alumina nano fillers on the thermal and mechanical behaviour of low density polyethylene–Al2O3 composites. Polymer International, v. 59, n. 8, p. 1084-1089, 2010.

MARINUCCI, G. Materiais Compósitos Poliméricos. São Paulo: Artliber, 2011.

MARERI, P. et al. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. Composites Science and Technology, v. 58, n. 5, p. 747-752, 1998.

MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley, 1986.

MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. Polymer Technology. London: Temple Press Book, 1965.

MORAES, L. Processo de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, UERJ, Rio de Janeiro. 2015.

MUTHUKUMAR, M. Commentary on theories of polymer crystallization. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, v. 3, n. 2, p. 199-202, 2000.

MURTY, M. V. S.; GRULKE, E. A.; BHATTACHARYYA, D. Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE). Polymer degradation and stability, v. 61, n. 3, p. 421-430, 1998.

NEWELL J. Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro: Livro Técnicos e Científicos, 2010.

OLEA-MEJIA, O.; BROSTOW, W.; BUCHMAN, E. Wear resistance and Wear mechanisms in Polymer + Metal composites. J. Nanosci. Nanotechnol., v. 10, n. 20, p. 1-6. 2010.

PANDE, S. J.; SHARMA, D. K. Strength and stiffness of short glass fibre/glass particulate hybrid composites. Fibre Science and Technology, v. 20, n. 3, p. 235-243, 1984.

PECHMANN, H. V. 1898 apud PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications. New York: Marcel Dekker, 2000.

PINHEIRO, A. P. P.; MAURÍCIO, M. H. P.; D'ALMEIDA, J. R. M. Comparison of the surface properties of reused brazilwood (Caesalpinia echinata) and imbuia (Ocotea porosa) to peach palm (Bactris gasipaes) plantation-wood. Wood Material Science & Engineering, p. 1-6, 2016.

PRADO, Luis ASA et al. Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 21, n. 12, p. 2238-2245, 2010.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2007.

ROY, S.; PAL, S. Characterization of silane coated hollow sphere alumina-reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite as a possible bone substitute material. Bulletin of Materials Science, v. 25, n. 7, p. 609-612, 2002.

SAHEBIAN, Samaneh et al. Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO3 nanocomposites. Journal of applied polymer science, v. 104, n. 6, p. 3688-3694, 2007.

SILVA, C. D.; FREIRE JÚNIOR, R. C. S.; AQUINO, E. M. F. Análise de mecanismo de danos em compósitos híbridos, tipo sanduíche utilizando fibras naturais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre. Anais: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Porto Alegre, 2004.

SILVA, F. A. Tenacidade de materiais compósitos não convencionais. 2004. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SATISHKUMAR, T. P.; NAVEEN, J.; SATEESHKUMAR, S. Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review. Journal of Reinforced Plastics and Composites, n. 0, p. 1-18, 2013.

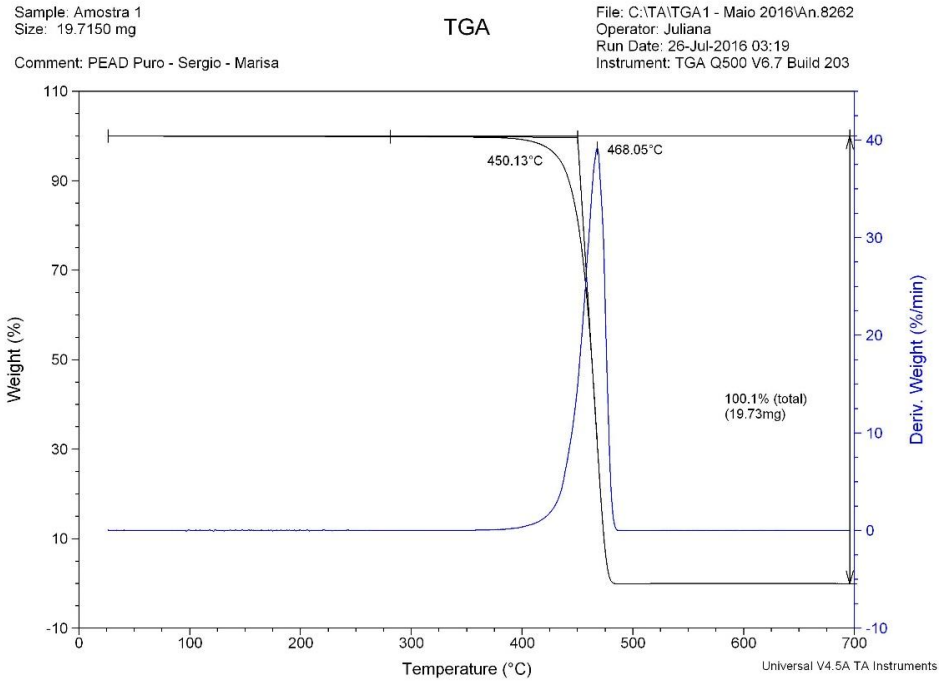
TAVMAN, I. H. Thermal and mechanical properties of aluminum powder filled high density polyethylene composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 62, n. 12, p. 2161-2167, 1996.

ZHANG, S. et al. The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al2O3/high density polyethylene (HDPE) composites. Express Polymer Letters, v. 5, n. 7, p. 581-590, 2011.

ZHANG, Z. et al. Enhancement of the wear resistance of epoxy: short carbon fibre, graphite, PTFE and nano-TiO 2. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 35, n. 12, p. 1385-1392, 2004.

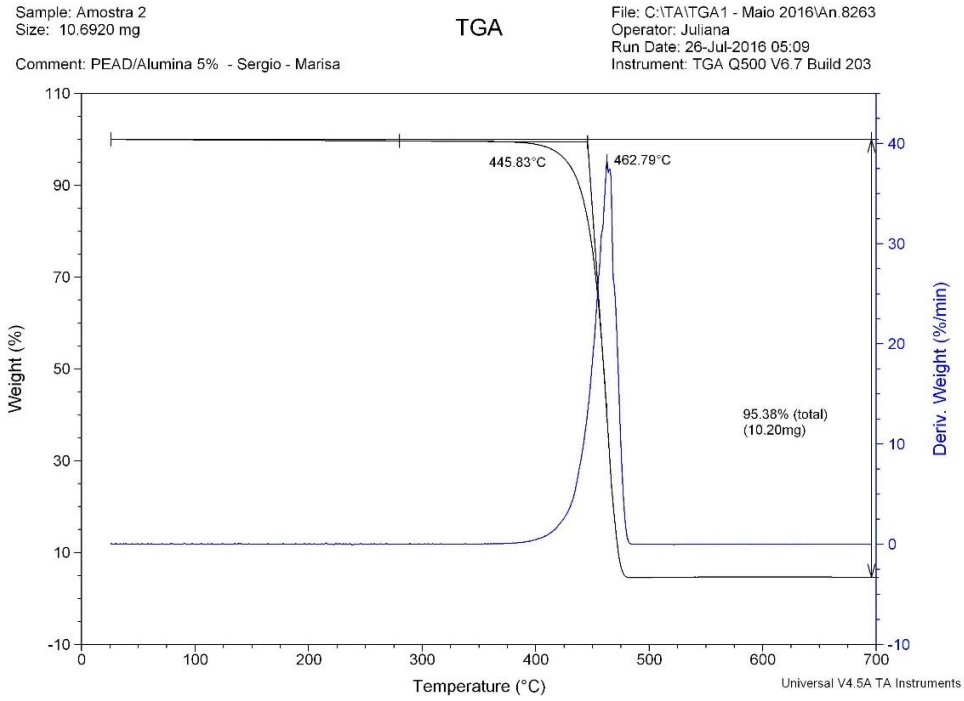
# APÊNDICE A - Curvas DSC e TGA

Figura 17 – Curva TGA para o polietileno



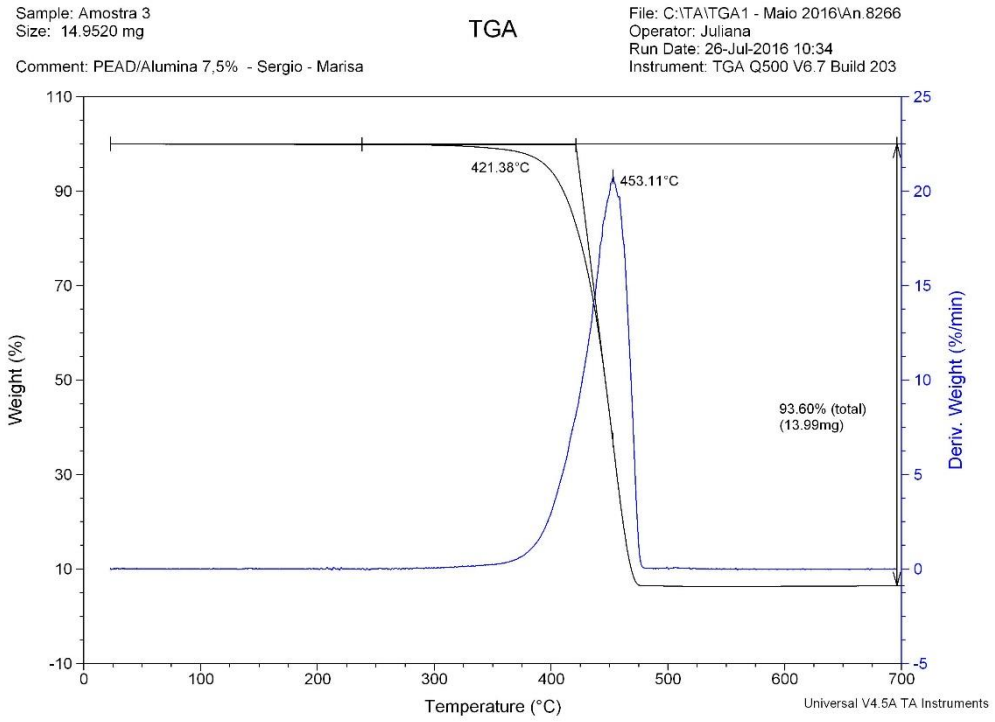

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 18 – Curva TGA para o compósito PEAD/1,2% $Al_2O_3$.



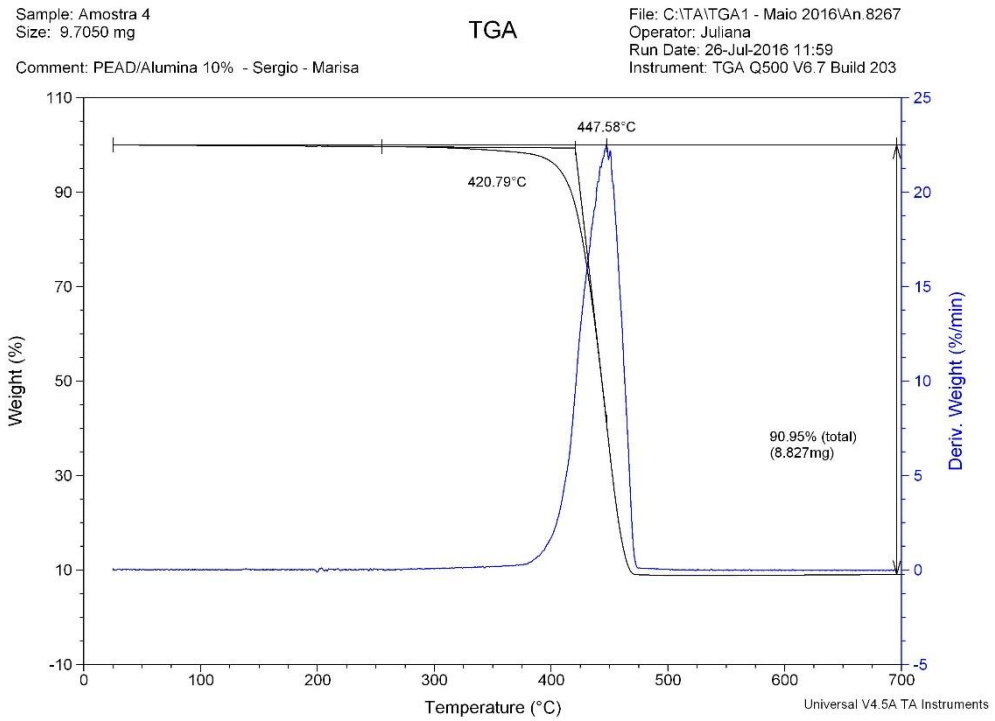

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 19 – Curva TGA para o compósito PEAD/1,7% $Al_2O_3$.



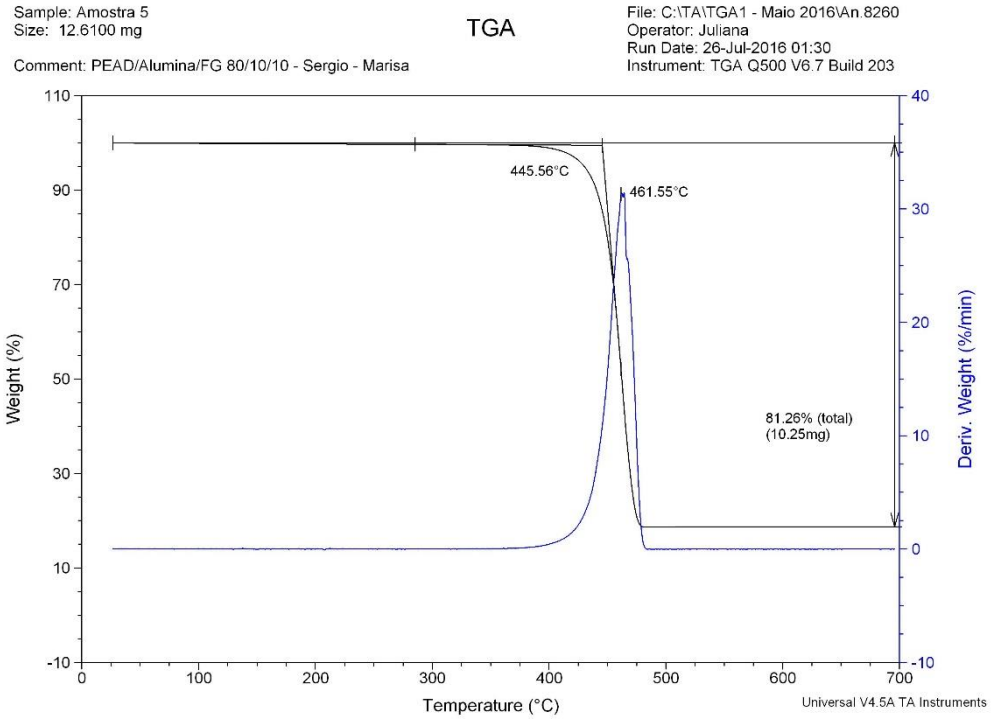

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 20 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$.



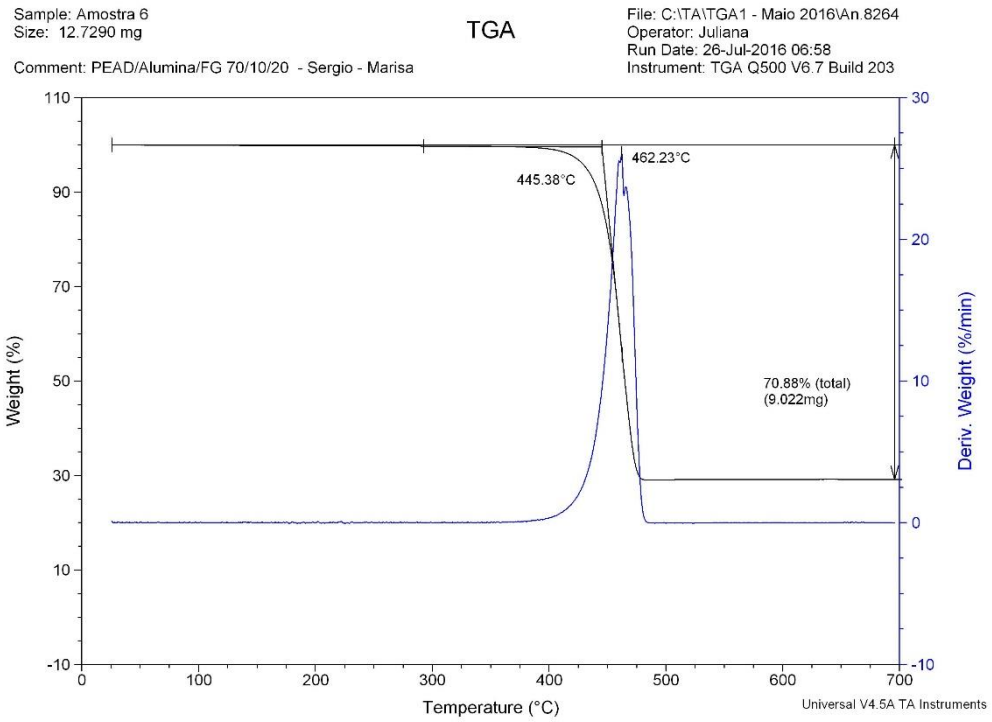

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 21 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV



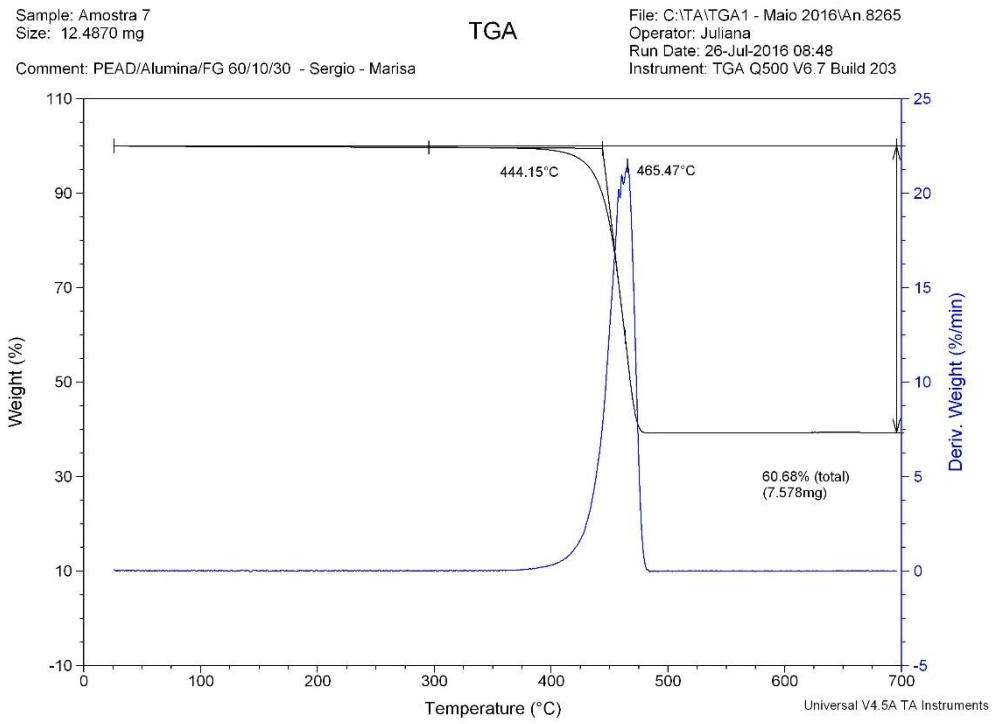

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 22 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV



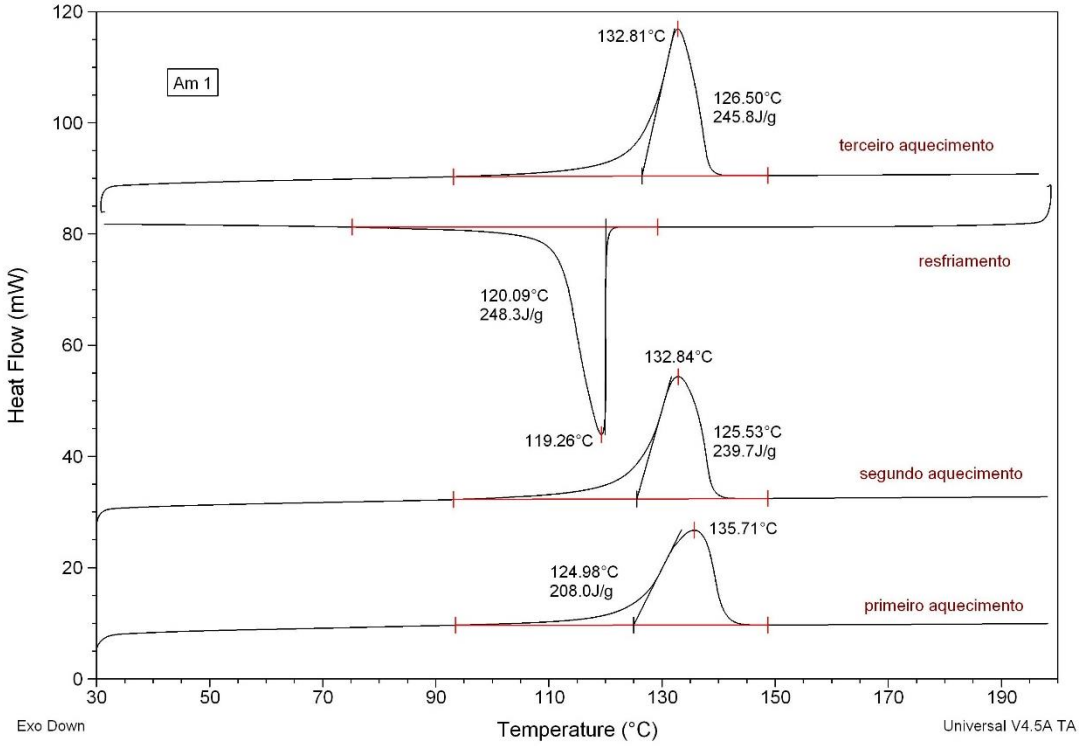

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 23 – Curva TGA para o compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV



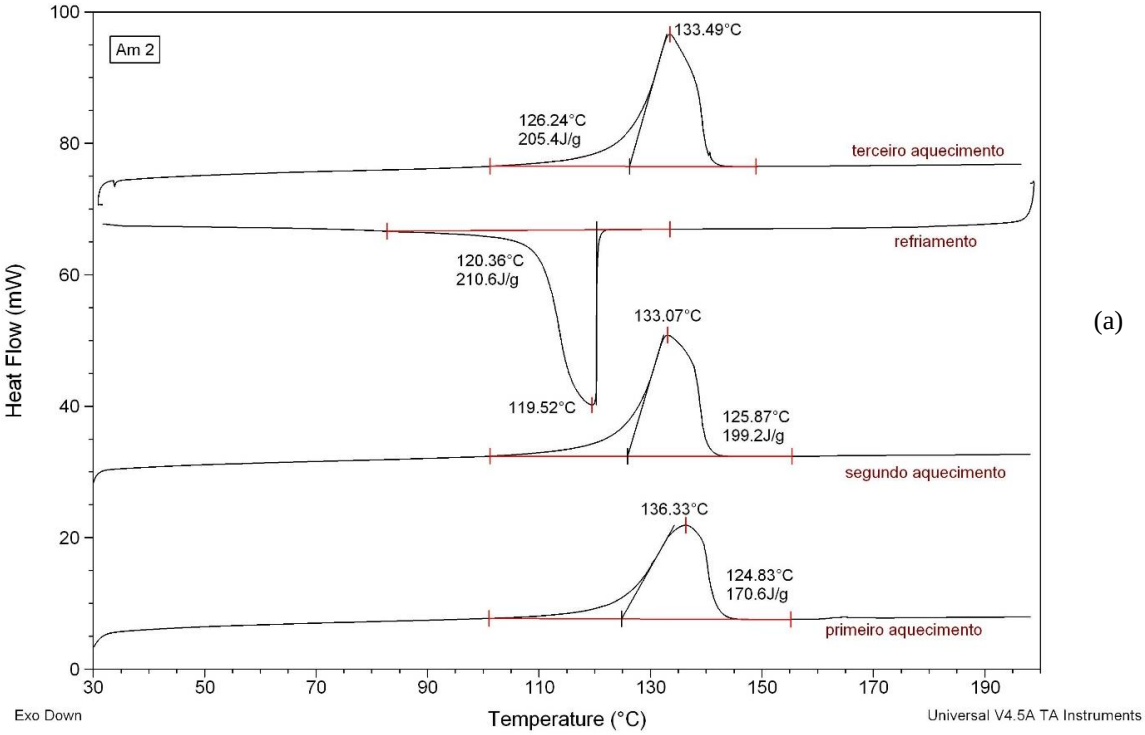

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 24 – Curva DSC do polímero

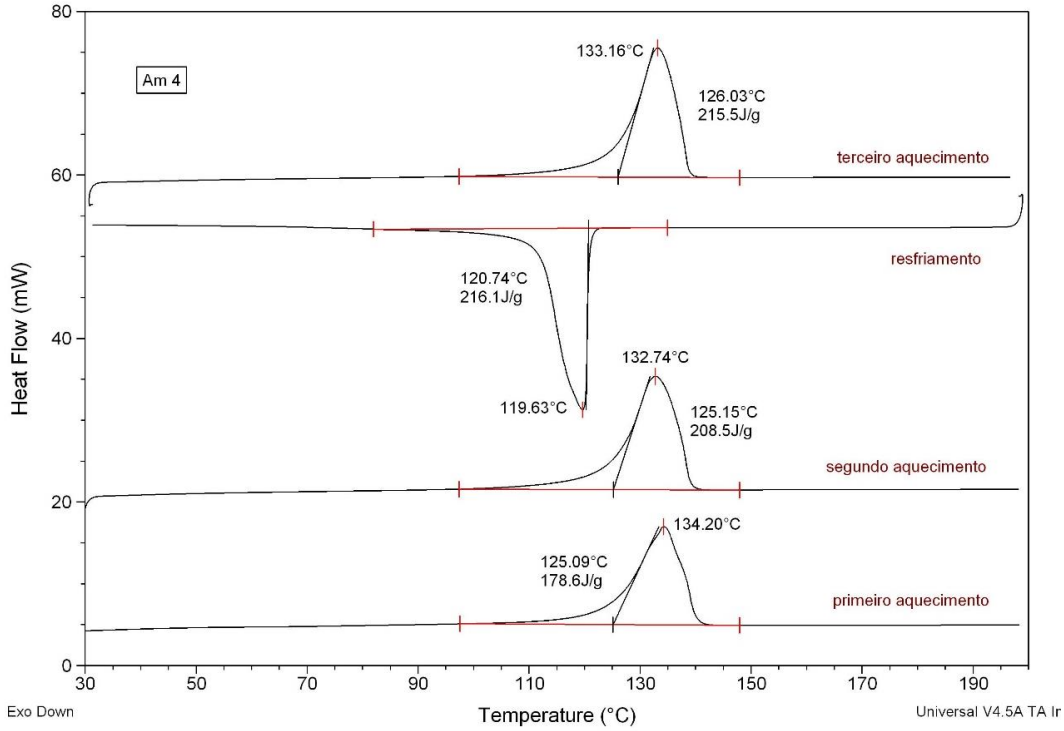



Fonte: O Autor, 2016.

Figura 25 – Curvas de DSC dos compósitos PEAD/1,2% $Al_2O_3$ (a) e PEAD/2,5% $Al_2O_3$ (b)



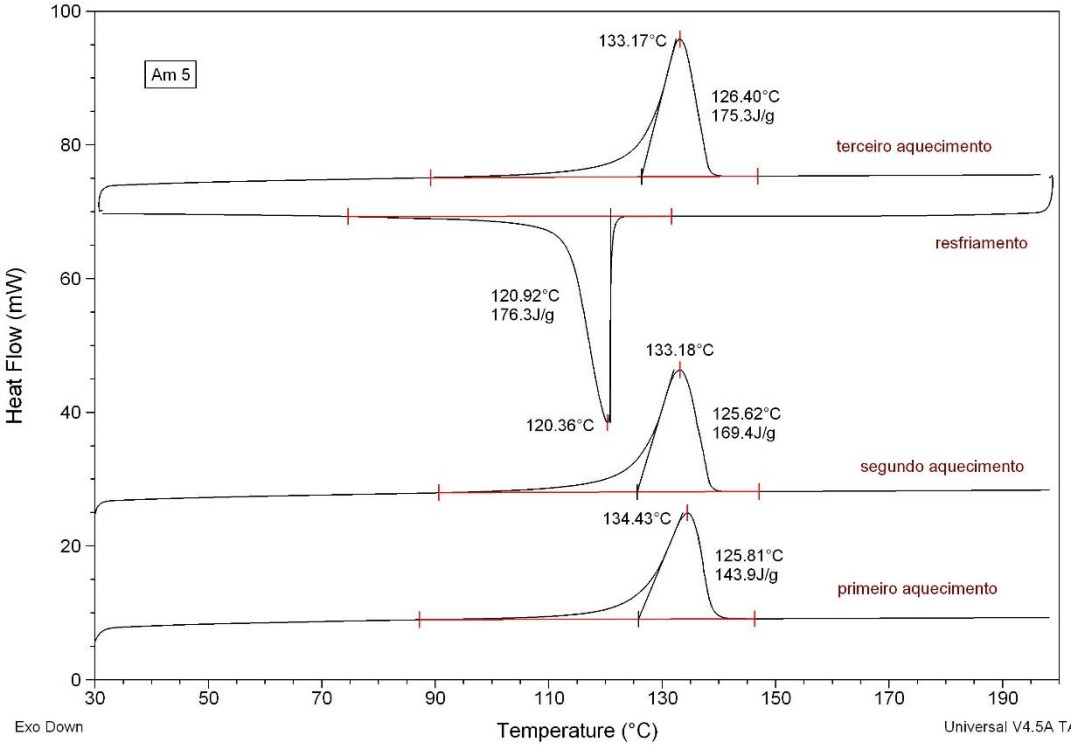

(a)




(b)

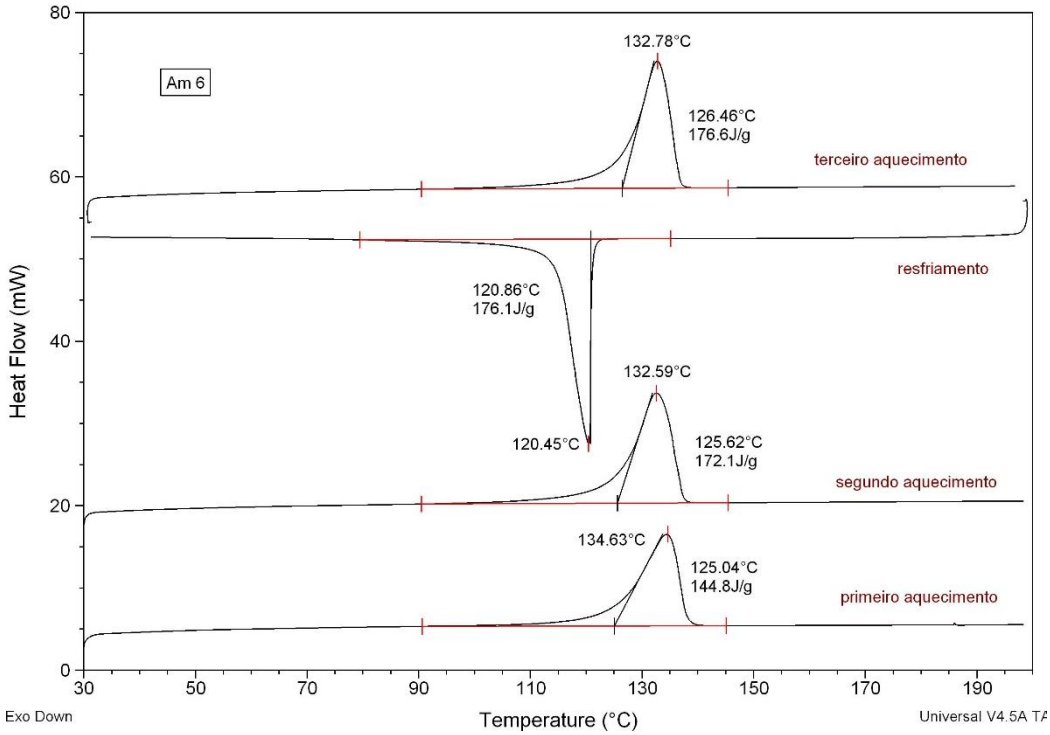
Fonte: O Autor, 2016.

Figura 26 – Curva DSC do compósito PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV



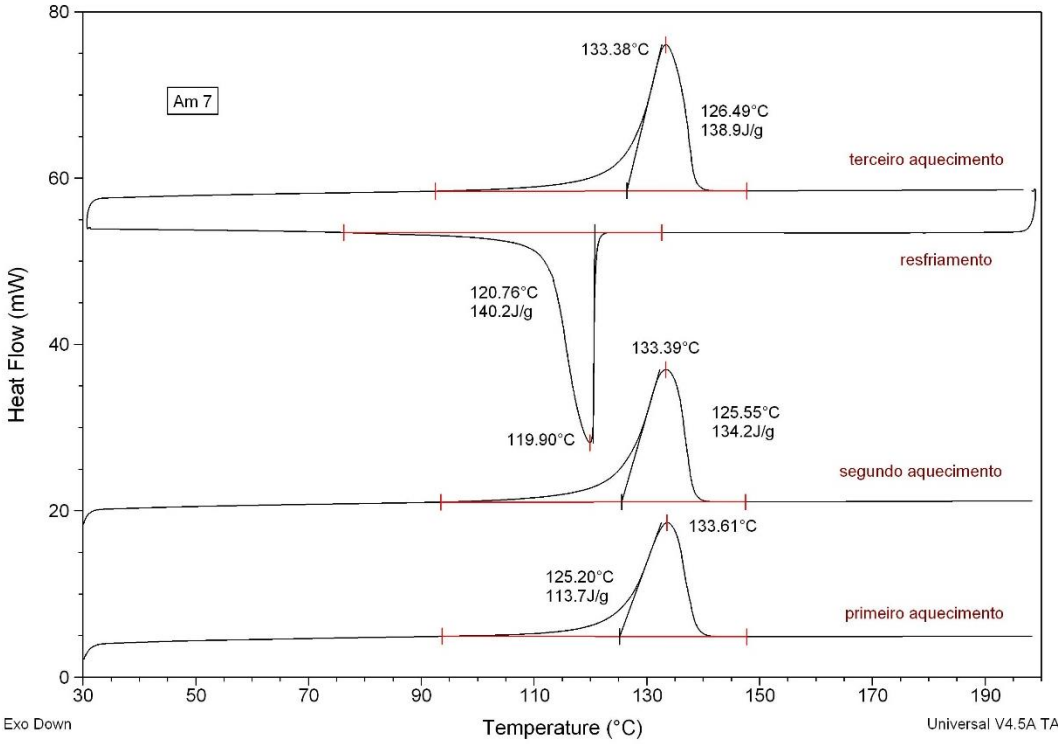

Fonte: O Autor, 2016.

Figura 27 – Curva DSC do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV




Fonte: O Autor, 2016.

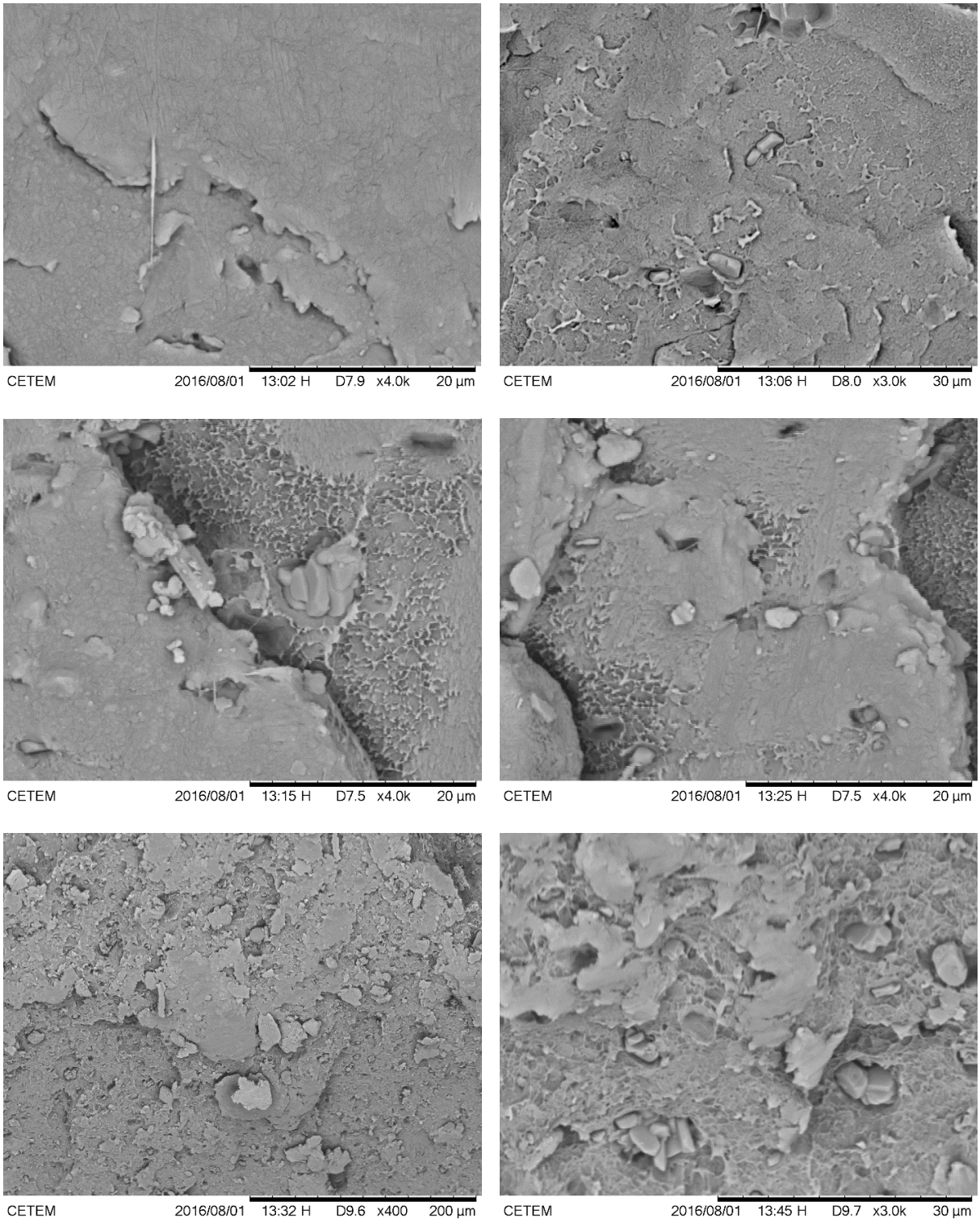
Figura 28 – Curva DSC do compósito PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV




Fonte: O Autor, 2016.

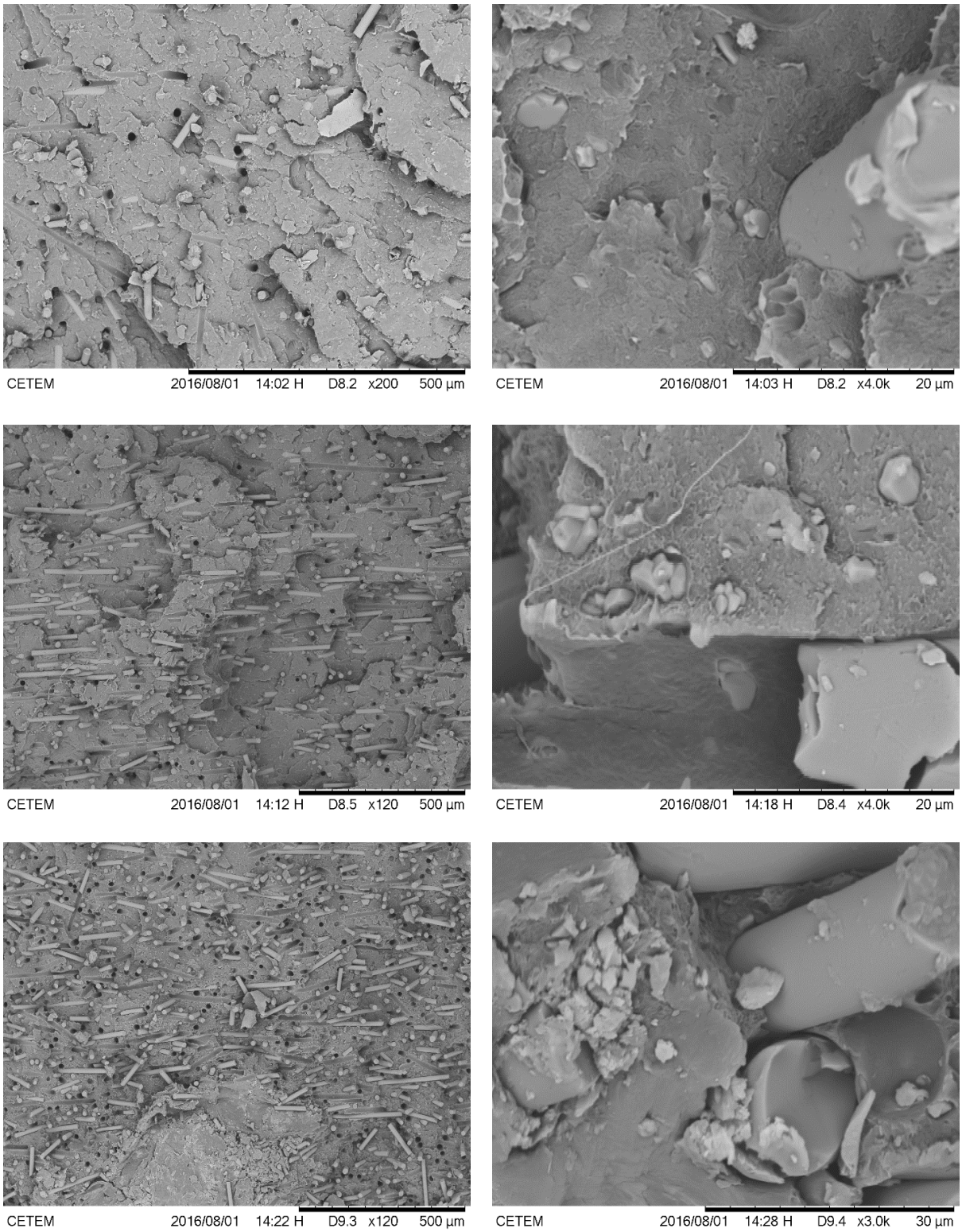
**APÊNDICE B –** Micrografias das superfícies dos compósitos

Figura 30 – Micrografias das superfícies dos compósitos




Legenda: (a) - PEAD/1,2% $Al_2O_3$; (b) - PEAD/1,7% $Al_2O_3$; (c) - PEAD/2,5% (c) $Al_2O_3$.
Fonte: O Autor, 2016.

Figura 31 – Micrografias das superfícies dos compósitos

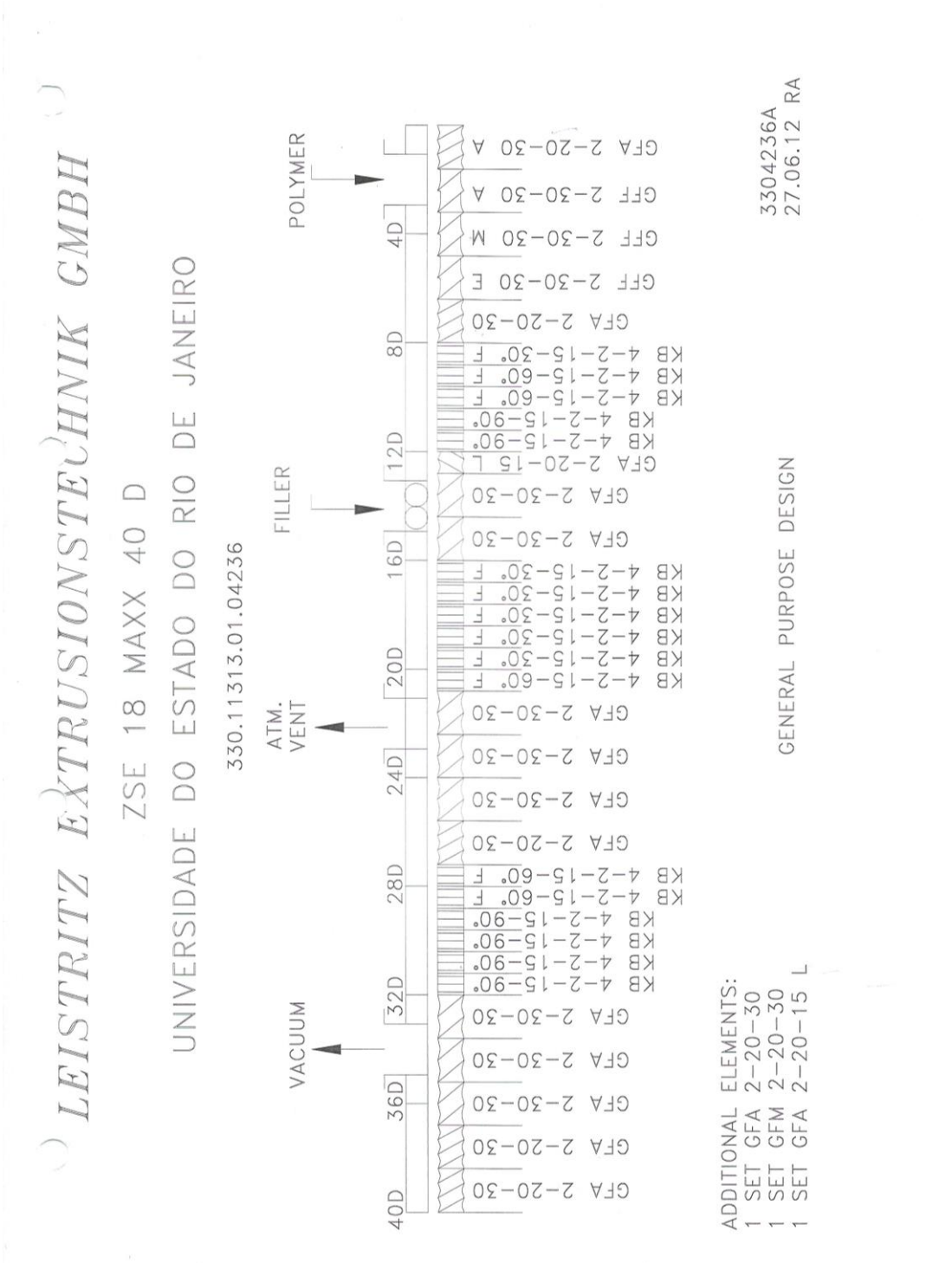



Legenda: (a) - PEAD/2,4% $Al_2O_3$/4,1% FV; (b) - PEAD/2,5% $Al_2O_3$/8,7% FV; (c) - PEAD/2,5% $Al_2O_3$/14,1% FV.

Fonte: O Autor, 2016.

**ANEXO –** Esquema do parafuso de extrusão

Figura 29 – Esquema do parafuso de extrusão utilizado na extrusora de dupla-rosca




LEISTRITZ

Fonte: LEISTRITZ EXTRUSIONTECHNIK, 2012.