

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE  
POLIPROPILENO RECICLADO/VIRGEM REFORÇADA POR FIBRAS E PÓ DE  
COCO

Ana Paula Andrade

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa  
Rossana Mara da Silva Moreira  
Thiré

Rio de Janeiro  
Junho de 2013

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE  
POLIPROPILENO RECICLADO/VIRGEM REFORÇADA POR FIBRAS E PÓ DE  
COCO

Ana Paula Andrade

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



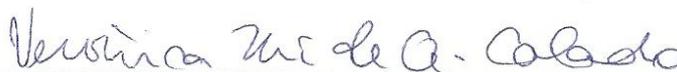
---

Prof<sup>ª</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



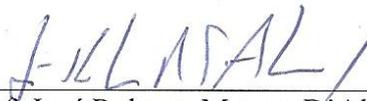
---

Prof<sup>ª</sup>. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



---

Prof<sup>ª</sup>. Veronica Maria de Araujo Calado, D.Sc.



---

Prof. José Roberto Moraes D'Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2013

Andrade, Ana Paula

Produção e caracterização de compósitos de matriz de polipropileno reciclado/virgem reforçada por fibras e pó de coco / Ana Paula Andrade – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XVIII, 119 p.: il; 29,7cm.

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 103 – 110.

1. Reciclagem. 2. Compósito. 3. Fibra/pó de coco. I. Costa, Marysilvia Ferreira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## DEDICATÓRIA

*“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”*

*Galileu Galilei*

*Dedico esta dissertação aos  
meus pais, Marlene e Morais.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida e pelas pessoas maravilhosas que Ele colocou no meu caminho. Essa vitória foi possível graças a Ele.

As Professoras Marysilvia Ferreira da Costa e Rossana Mara da Silva Thiré, pela confiança depositada, pelo apoio, orientação e dedicação prestados durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Luiz Roberto Eiger, juntamente com os antigos sócios da empresa Rheoset, pelo apoio, pelas orientações prestadas e pela dispensa parcial do serviço para que eu realizasse os experimentos nos laboratórios do PEMM/COPPE no período em que trabalhei na empresa.

Ao Marcus Vinícius Gonçalves da Silva pelo apoio e incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe Marlene por me ensinar a importância que os estudos teriam na minha vida, por me ensinar a ser uma pessoa digna e respeitável. Além disso, pelo grande incentivo e encorajamento à conclusão deste trabalho.

Ao meu noivo Evandro por estar sempre ao meu lado me incentivando, encorajando, apoiando e colaborando com o desenvolvimento deste trabalho.

Mais uma vez a minha mãe Marlene juntamente com a minha irmã Aline e meu cunhado Edmilson pelo apoio e colaboração ao desenvolvimento deste trabalho.

A minha sogra Rita e a minha cunhada Michele por todo o apoio e colaboração ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, Fabrício Gardingo, Geovanio L. Oliveira e Agmar J. J. Silva, pelos treinamentos e ensinamentos solidariamente prestados.

Ao Sr. Roberto M. da Silva pela colaboração nos trabalhos realizados em equipamentos.

A equipe de Heraldo de Marins pelo suporte técnico em equipamentos.

Ao técnico Rodrigo X. Moraes do Laboratório Multiusuários do PEMM/COPPE pela realização dos ensaios de DRX e DSC.

Aos amigos da empresa Rheoset pelo apoio e incentivo ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ DE  
POLIPROPILENO RECICLADO/VIRGEM REFORÇADA POR FIBRAS E PÓ DE  
COCO

Ana Paula Andrade

Junho/2013

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O plástico é um dos materiais mais utilizados no mundo para a fabricação de embalagens e o seu descarte no ambiente é preocupante devido ao longo período de degradação. A reciclagem é uma forma de preservação ambiental e a perda das propriedades originais pode ser compensada pela formação de compósitos. Nesta dissertação, copos de polipropileno foram reprocessados com o objetivo de avaliar seu retorno à cadeia produtiva. Foi avaliada a concentração adequada de utilização do antioxidante Recyclostab 451 AR para o processamento do PP virgem e pós-consumo. A formação de compósitos foi avaliada pela incorporação de fibras e pó de coco à matriz polimérica (polipropileno virgem, pós-consumo e a blenda entre eles). Dois tratamentos de modificação química da superfície de fibras e pó de coco foram avaliados para aumentar a compatibilidade com a matriz de polipropileno. A adição de 0,4% de antioxidante mostrou-se muito eficaz na restauração das propriedades mecânicas do polipropileno reciclado. O procedimento de fabricação dos compósitos favoreceu a boa dispersão do reforço na matriz. A matriz virgem apresentou a maior compatibilidade com os reforços utilizados. A inserção de reforço na blenda não conferiu efeito positivo em nenhuma das amostras. O compósito de PP reciclado com 2% de fibras apresentou boas propriedades mecânicas que viabilizam a sua reutilização. De um modo geral, a ação das fibras foi mais eficiente do que o pó de coco no reforço dos compósitos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COCONUT FIBER/POWDER  
REINFORCED RECYCLED/VIRGIN POLYPROPYLENE COMPOSITES

Ana Paula Andrade

June/2013

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgic and Materials Engineering

Plastic is one of the most widely used materials in the world in the production of packaging and its disposal into the environment is a concern because of the long degradation time. Recycling is a form of environmental protection and loss of the original properties can be compensated by forming composites. In this dissertation, polypropylene cups were recycled in order to evaluate their return to the productive chain. The suitable concentration of the antioxidant Recyclostab 451 AR was evaluated for processing the virgin and post-consumer PP. The formation of composites was evaluated by the incorporation of coconut fibers/powder to the polymer matrix (virgin, post-consumer PP and the blend between them). Two chemical modification treatments of coconut fiber/powder surface were evaluated to increase the compatibility with the polypropylene matrix. The addition of 0,4% of antioxidant was very effective in restoring the mechanical properties of recycled polypropylene. The composite manufacturing process favored the good dispersion of the reinforcement in the matrix. The virgin matrix showed the highest compatibility with the reinforcements. The insertion of reinforcement in the blend did not confer a positive effect in any of the samples. The composite of recycled PP with 2% of fibers showed good mechanical properties that enable its reuse. In general, the action of the fibers was more efficient than the coconut powder in reinforcing the composites.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xvii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Polipropileno .....	4
2.1.1. Reciclagem .....	5
2.1.2. Propriedades mecânicas do polipropileno e os efeitos da reciclagem .....	7
2.2. Compósitos .....	11
2.3. Fibras Naturais .....	12
2.4. Adesão entre as fibras/pó de coco e a matriz de polipropileno .....	17
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1. Materiais .....	24
3.2. Reciclagem do polipropileno pós-consumo .....	24
3.3. Moldagem dos corpos de prova .....	26
3.4. Preparação da fase de reforço dos compósitos .....	28
3.4.1. Obtenção das fibras de coco .....	28
3.4.2. Obtenção do pó de coco .....	30
3.4.3. Silanização das fibras/pó de coco .....	31
3.4.3.1. Tratamento de silanização nº 1 .....	32
3.4.3.2. Tratamento de silanização nº 2 .....	33
3.4.4. Caracterização das fibras/pó de coco .....	34
3.4.4.1. Caracterização das fibras/pó de coco por FTIR .....	34
3.4.4.2. Caracterização das fibras de coco por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	35
3.5. Formação dos compósitos .....	35

3.5.1. Processamento dos compósitos .....	37
3.6. Caracterização dos compósitos .....	40
3.6.1. Determinação do Índice de Fluidéz.....	40
3.6.2. Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho.....	41
3.6.3. Caracterização por difração de raios-X .....	41
3.6.4. Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	42
3.6.5. Ensaio de tração .....	43
3.6.5.1. Tratamento estatístico dos dados de tração .....	45
3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
4.1. Estudo da adição de antioxidante .....	49
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho por FTIR .....	52
4.1.2. Difração de raios-X .....	54
4.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	57
4.2. Caracterização das Matrizes.....	60
4.2.1. Determinação do Índice de Fluidéz (IF).....	60
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho por FTIR .....	62
4.2.3. Difração de raios-X .....	63
4.2.4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	65
4.2.5. Ensaio Mecânicos de Tração .....	67
4.2.6. Imagens ampliadas das regiões de fratura.....	70
4.3. Caracterização das fibras/pó de coco .....	71
4.3.1. Análise granulométrica do pó de coco .....	71
4.3.2. Análise da distribuição de tamanho das fibras de coco.....	72
4.3.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	72
4.3.4. MEV das fibras de coco .....	76
4.4. Incorporação de fibras na matriz.....	78

4.4.1. Ensaios de DRX .....	79
4.4.2. Ensaio mecânico de tração .....	81
4.4.3. Avaliação Morfológica.....	82
4.5. Compósitos de fibras e pó de coco.....	83
4.5.1. Ensaios de DRX .....	84
4.5.2. Ensaios Mecânicos de tração.....	86
4.5.3. Análise Morfológica.....	95
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	100
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES.....	102
CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA .....	103
ANEXO I – TESTES DE SIGNIFICÂNCIA.....	111
ANEXO II – CURVAS DE DSC.....	118

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Composição gravimétrica de resíduos da coleta seletiva no Brasil em 2012. Adaptado de [4]. .....	2
Figura 2 – Estrutura química do polipropileno .....	4
Figura 3 - Microestruturas do polipropileno e alguns catalisadores metalocênicos utilizados na síntese [12]. .....	5
Figura 4 – Curva de tensão <i>versus</i> deformação típica dos termoplásticos. ....	8
Figura 5 – Curva de tensão <i>versus</i> deformação de um material termoplástico fragilizado. Deformação elástica (I), embranquecimento após o limite de escoamento (II), estreitamento (III), deformação no ponto de concentração (IV) e fratura (V). Adaptado de [19]. ....	9
Figura 6 – Estrutura da celulose. ....	13
Figura 7 – Exemplo de estrutura da hemicelulose [34]. ....	13
Figura 8 – Exemplo de estrutura da lignina [34]. ....	14
Figura 9 - Modelo para a estrutura da parede da fibra vegetal. Adaptado de [34]. ....	14
Figura 10 – Aspecto da fibra de coco. ....	16
Figura 11 – Mecanismo de aumento de adesão interfacial por ancoramento. Adaptado de [48].	18
Figura 12 – Hidrólise do silano [31]. ....	20
Figura 13 – Processo de autocondensação entre os silanos [31]. ....	21
Figura 14 – Adsorção do silano hidrolisado pela superfície da fibra [31]. ....	21
Figura 15 – Grafitização química do silano [31]. ....	21
Figura 16 – mecanismo da formação da ligação covalente entre matriz e a fibra silanizada por indução do peróxido [52]. ....	22
Figura 17 – Radical livre induzindo a ligação cruzada entre as cadeias do polímero [52]. ....	22
Figura 18 – Formação da ligação química entre o aminosilano e a matriz [57]. ....	22
Figura 19 - Formação da rede polimérica interpenetrante. Adaptado de [60]. ....	23
Figura 20 – Copos utilizados para envasar guaraná natural (a), pedaços picotados (b) e o lote gerado (c). ....	24
Figura 21 – Extrusora (a) e sistema completo de extrusão com resfriamento e puxamento do fio extrusado (b). ....	25

Figura 22 – Fluxograma do processamento de material reciclado. ....	26
Figura 23 – Equipamentos para a moldagem por compressão: Estufa a vácuo (a), prensa de aquecimento (b) e prensa de resfriamento (c). ....	26
Figura 24 – Conjunto de moldagem de corpos de prova tipo I (a) preenchido pelos pellets da amostra (b) e sua inserção na estufa a vácuo (c). ....	27
Figura 25 – Placa com cinco corpos de prova resultante do processo de moldagem aplicado às amostras sem reforço (a) e com reforço (b). ....	28
Figura 26 – Pellets de PP com 5% de fibras de 5 mm de comprimento (a), posição do regulador de fluxo na extrusora (b), canais do regulador de fluxo (c) e obstrução dos canais pelas fibras longas (d). ....	28
Figura 27 – Alterações realizadas: redução do tamanho das fibras (a), peça substituta do regulador de fluxo (b) e seu posicionamento na extrusora (c). ....	29
Figura 28 – Análise do tamanho das fibras pelo software Image Pro Plus 6.0: Foto das fibras espalhadas em superfície branca (a), binarização da imagem (b) e contagem e análise de tamanhos (c). ....	30
Figura 29 – Aparelho de análise granulométrica. ....	31
Figura 30 – Silanização em banho ultrassônico (a), drenagem da solução reagente (b) e torta úmida de fibras (c) e pó (c). ....	33
Figura 31 – Sistema reacional (a), torta úmida de fibras (b) e torta úmida de pó de coco (c). ...	34
Figura 32 - Fluxograma de montagem dos compósitos. ....	36
Figura 33 – Fluxograma de processamento das matrizes sem reforço. ....	37
Figura 34 – Componentes dos compósitos divididos em porções: polímero da matriz (a), fibra de coco (b) e pó de coco (c). ....	38
Figura 35 – Obtenção do fio de compósito (a) e fita de compósito (b) sem o resfriamento em água. ....	38
Figura 36 – Fluxograma do processamento dos compósitos. ....	39
Figura 37 – Aspecto dos pedaços de fita triturados. ....	39
Figura 38 – Imagem das fitas dos compósitos com 10% de fibras (a) e com 15% de fibras (b). 40	
Figura 39 – Rampas de resfriamento e aquecimento da análise de DSC aplicada às amostras de polipropileno. ....	42
Figura 40 – Dimensões do corpo de prova do tipo I, de acordo com a ASTM D638 [61]. ....	44
Figura 41 – Preparação do corpo de prova pela marcação da parte útil. ....	45

Figura 42 – Ensaio de tração: Máquina Instron dotada de vídeo extensômetro (a), corpo de prova posicionado nas garras da Instron (b) e fratura do corpo de prova (c).....	45
Figura 43 – Propriedades mecânicas das amostras de PP virgem e pós-consumo em virtude da adição de antioxidante: limite de resistência (a) e módulo de elasticidade (b). .....	50
Figura 44 - Deformação na ruptura das amostras de PPe.....	50
Figura 45 – Propriedades mecânicas do PPe e PPpc em três ciclos de extrusão: limites de resistência do PPe (a), módulos de elasticidade do PPe (b), limites de resistência do PPpc (c) e módulos de elasticidade do PPpc (d).....	51
Figura 46 – Espectros de FTIR do antioxidante Recyclostab 451 AR.....	52
Figura 47 – Espectros de FTIR da adição de antioxidante no polipropileno virgem (a) e polipropileno pós-consumo (b). .....	53
Figura 48 – Difratomogramas de raios-X das amostras de PP virgem contendo percentuais variados de antioxidante (a) e ampliação na região de 15-18° (b).....	54
Figura 49 – Difratomogramas de raios-X das amostras de PP pós-consumo contendo percentuais variados de antioxidante.....	56
Figura 50 – Efeito do aumento do antioxidante sobre a cristalinidade do material. ....	56
Figura 51 – Curvas de DSC do PPe e PPpc contendo 0 e 1% de antioxidante no 1º aquecimento (a) e no segundo aquecimento após a têmpera (b). .....	58
Figura 52 – Curva de DSC referente à etapa de resfriamento lento para a captação do processo de cristalização. ....	58
Figura 53 – Índices de fluidez das matrizes dos compósitos.....	61
Figura 54 – Espectros de FTIR das matrizes de polipropileno. ....	63
Figura 55 – Difratomogramas de raios-X das diferentes matrizes sem a incorporação de reforço..	64
Figura 56 – Cristalinidade das matrizes. ....	65
Figura 57 – Curvas de DSC das amostras das diferentes matrizes durante o 1º aquecimento (a) e 2º aquecimento (b). .....	66
Figura 58 – Curva de resfriamento do DSC das amostras das matrizes.....	66
Figura 59 – Curvas médias de tração versus deformação das amostras dos polímeros que constituem as matrizes dos compósitos.....	68
Figura 60 – Limite de resistência das matrizes (a) e seus respectivos módulos de elasticidade (b).....	69
Figura 61 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra PPe de perfil (a) e frontal (b).....	70

Figura 62 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra PPe <sub>pc</sub> de perfil (a) e frontal (b). .....	70
Figura 63 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra de PP <sub>pc</sub> de perfil (a) e frontal (b). .....	71
Figura 64 – Análise granulométrica do pó de coco. ....	71
Figura 65 – Histograma de distribuição de tamanho das fibras. ....	72
Figura 66 – Espectros de FTIR da fibra e do pó de coco. ....	72
Figura 67 – Espectro de FTIR do silano 3-APTES homopolimerizado. ....	73
Figura 68 – Espectros de FTIR do pó de coco sem tratamento e silanizado pelos tratamentos 1 e 2. ....	75
Figura 69 – Ampliação das bandas de absorção em 2990-2800 cm <sup>-1</sup> (a), 1775-1725 cm <sup>-1</sup> (b), 1125-1075 cm <sup>-1</sup> (c) e 750-700 cm <sup>-1</sup> (d). ....	75
Figura 70 – Espectros de FTIR das fibras de coco sem tratamento e silanizadas pelos tratamentos 1 e 2 tratada e não tratada (a) e ampliação da região em 1150-1000 cm <sup>-1</sup> . ....	76
Figura 71 – MEV das fibras de coco sem tratamento (a) e ampliação mostrando camada natural de cera e as tiloses obstruindo as cavidades da fibra de coco (b). ....	77
Figura 72– MEV das fibras de coco silanizadas pelo tratamento 1 revelando mais da textura da superfície da fibra (a) e ampliação mostrando uma desobstrução parcial das cavidades (b). ....	77
Figura 73 – MEV das fibras de coco silanizadas pelo tratamento 2 mostrando a superfície da fibra (a) e detalhe de ponta de fibra revelando o recobrimento da superfície por camada de algum material (b). ....	78
Figura 74 – Corpos de prova com matriz de PPe sem reforço (a), com 2% de fibras (b), com 5% de fibras (c), com 10% de fibras (d) e com 15% de fibras (e). ....	79
Figura 75 – Difratoogramas de raios-X dos compósitos de PPe com fibras. ....	80
Figura 76 - Efeito da adição de fibras sobre a cristalinidade do compósito. ....	80
Figura 77 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPe/fibras: limite de escoamento (a), limite de resistência (b), módulo de elasticidade (c) e deformação na ruptura (d). ....	82
Figura 78 – Micrografias da interface entre fibra e matriz na amostra PPe 5%F. ....	83
Figura 79 – Micrografias da interface entre fibra e matriz na amostra PPe 15%F. ....	83
Figura 80 – Corpos de prova com matriz de PP <sub>v</sub> sem reforço (a), com 2% de fibras (b) e com 2% de pó (c). ....	84

Figura 81 – Difratoformas de raios-X dos compósitos de PP virgem com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b). .....	85
Figura 82 – Difratoformas de raios-X dos compósitos de matriz blendada de PP virgem e PP pós-consumo com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b). ....	86
Figura 83 – Difratoformas de raios-X dos compósitos de PP pós-consumo com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b). ....	86
Figura 84 – Efeito da adição das fibras/pó nas matrizes poliméricas sobre as curvas de tração versus deformação: PPe (a), PPepc (b) e PPpc (c). ....	87
Figura 85 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP virgem sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c). ....	89
Figura 86 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP virgem/pós-consumo sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c). ....	90
Figura 87 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP pós-consumo sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c). ....	92
Figura 88 – Limites de resistência para os compósitos reforçados com 2% de fibras (a), limites de escoamento (b) e módulos de elasticidade (c). ....	93
Figura 89 – Limites de resistência para os compósitos reforçados com 2% de pó (a), limites de escoamento (b) e seus módulos de elasticidade (c). ....	94
Figura 90 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com fibras de coco sem tratamento em matriz de PPe (a) e (b), PPepc (c) e (d) e PPpc (e) e (f). ....	96
Figura 91 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com fibras de coco silanizadas pelo método 2 em matriz de PPe (a) e (b), PPepc (c) e (d) e PPpc (e) e (f). ....	97
Figura 92 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com pó de coco sem tratamento em matriz de PPe (a), PPepc (b) e PPpc (c). ....	98
Figura 93 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com pó de coco silanizado pelo método 2 em matriz de PPe (a), PPepc (b) e PPpc (c). ....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PP comercial [21]. .....	9
Tabela 2 – Propriedades das fibras naturais mais comumente utilizadas como reforço em comparação com fibras sintéticas [8,34]. .....	15
Tabela 3 - Composição das fibras vegetais [34,40,42,43]. .....	16
Tabela 4 – Silanos utilizados em matrizes de polipropileno [31]. .....	19
Tabela 5 – Temperaturas de extrusão estabelecidas experimentalmente para o polipropileno... ..	25
Tabela 6 – Condições de degasagem.....	27
Tabela 7 – Siglas de identificação da fase de reforço. ....	34
Tabela 8 – Siglas de identificação das matrizes. ....	36
Tabela 9 – Descrição dos compósitos de acordo com suas siglas de identificação.....	37
Tabela 10 – Principais bandas de absorção do Recyclostab 451 AR e suas atribuições [72]. ....	53
Tabela 11 – Propriedades térmicas das amostras de PP virgem e pós-consumo com 1% de antioxidante e sem antioxidante. ....	60
Tabela 12 – Graus de cristalinidade obtidos dos ensaios de DRX e DSC. ....	60
Tabela 13 – Índices de fluidez associados aos processos de moldagem [21]. .....	62
Tabela 14 – Bandas de absorção características do polipropileno [72]. .....	63
Tabela 15 – Propriedades térmicas das matrizes de polipropileno virgem, virgem/pós-consumo e pós-consumo. ....	67
Tabela 16 – Graus de cristalinidade obtidos dos ensaios de DRX e DSC. ....	67
Tabela 17 – Resultados do ensaio de tração das matrizes. ....	69
Tabela 18 – Bandas de absorção de FTIR da fibra e do pó de coco e suas atribuições [43,91,92,93,94]. .....	73
Tabela 19 – Bandas de absorção do 3-APTÉS homopolimerizado e suas atribuições [72]. .....	74
Tabela 20 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPe. ....	89
Tabela 21 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPe <sub>pc</sub> . ....	91
Tabela 22 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PP <sub>pc</sub> . ....	92

## LISTA DE SÍMBOLOS

3-APTES	3-aminopropil-trietoxisilano
ASTM	American Society for Testing Materials
ATR	Reflectância total atenuada
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo elástico de tração
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
ISO	International Organization for Standardization
IF	Índice de fluidez
L/D	Razão de aspecto de uma fibra (comprimento/diâmetro)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minuto
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de Vinila
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
ton	Tonelada
X <sub>c</sub>	Grau de Cristalinidade
ΔH <sub>f</sub>	Entalpia de fusão
σ	Tensão
ε	Deformação
S <sub>1</sub> <sup>2</sup> e S <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Variância de dados dos grupos 1 e 2
Teste F	Teste estatístico (Fischer) para análise de variâncias
Teste t <i>Student</i>	Teste estatístico de hipóteses para comparação de médias
F <sub>c</sub> e F <sub>t</sub>	Parâmetros F do teste F calculado matematicamente e tabelado

$H_0$	Hipótese de igualdade para as variâncias e médias
$t_c$ e $t_t$	Parâmetros t do teste t <i>Student</i> calculado matematicamente e tabelado
$\mu_1$ e $\mu_2$	Média dos resultados dos grupos 1 e 2

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O plástico é um dos materiais mais utilizados no mundo. Sua aplicação é feita em diversos objetos de uso essencial no cotidiano da população, principalmente em embalagens. Somente o setor de embalagens para alimentos e bebidas consome 16% dos transformados plásticos disponíveis, liderando o ranking de consumo juntamente com o setor da construção civil [1]. Além disso, possui diversas aplicações industriais, pois seu uso é favorecido pelo baixo custo e pelas suas propriedades mecânicas, como a baixa densidade, sendo mais leve que os metais e menos frágil que o vidro.

O plástico é um material composto por moléculas poliméricas, que possuem cadeias muito longas. Essas macromoléculas se caracterizam por conter em sua estrutura uma ou mais unidades repetitivas. Sob o ponto de vista das características mecânicas, os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. A esta classificação estão associadas propriedades mecânicas particulares, como a possibilidade de o polímero ser fundido inúmeras vezes, uma característica dos termoplásticos muito apreciável do ponto de vista da reciclagem. Os polímeros termorrígidos não podem ser fundidos novamente depois de moldados devido à alta densidade de ligações cruzadas, o que torna sua reciclagem mais complicada. Os elastômeros possuem alta elasticidade, mas assim como os termorrígidos, não podem ser fundidos novamente depois de prontos [2].

A Figura 1 mostra o alto consumo de materiais plásticos constatado pelo seu alto percentual de participação na composição mássica de resíduos sólidos urbanos do Brasil. Dentre os plásticos, o PET lidera a lista com 32,3%, seguido pelo PEAD e PP, este último com 15,5% de participação [3,4]. Dessa forma, a reciclagem de plásticos é beneficiada pelos clamores globais de conservação ambiental, já que alguns resíduos plásticos despejados na natureza e em aterros sanitários ocupam grandes volumes e chegam a levar centenas de anos para se decompor. No caso das borrachas este tempo é indeterminado [3,5,6]. Além disso, a reciclagem auxilia a economia, inserindo no mercado matéria-prima de preço mais baixo, e ajuda em questões sociais, pois a coleta e separação dos plásticos aumentam a quantidade empregos gerados pelas usinas de reciclagem [7].

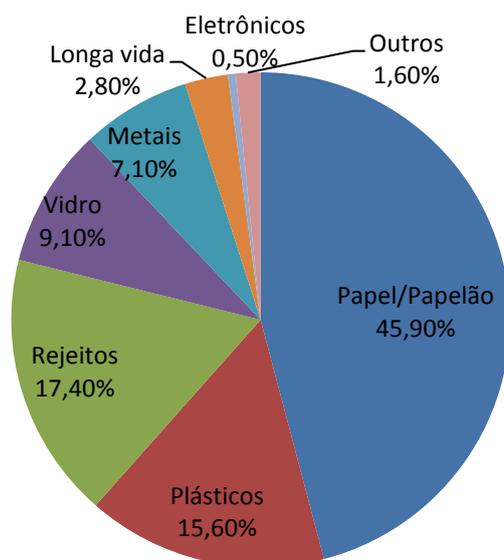


Figura 1 - Composição gravimétrica de resíduos da coleta seletiva no Brasil em 2012. Adaptado de [4].

No entanto, apesar de ser uma solução, a reciclagem é prejudicada pela perda das propriedades mecânicas do polímero quando este é reprocessado, devido a fatores como o desgaste do uso, contaminação, degradação térmica, fotodegradação, etc. Esses fatores, aliados a todas as questões ambientais, sociais e econômicas, impulsionam fortemente as várias linhas de estudos que têm sido realizadas, como aprimoramento de processos, aplicação de aditivos antioxidantes, etc [3,7].

Uma das alternativas para compensar a perda das propriedades originais dos polímeros é a formação do compósito. Um compósito consiste da adição de uma fase de reforço ao polímero, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas. A fase de reforço pode estar na forma de fibras contínuas, picadas ou na forma de partículas, e é capaz de produzir materiais com altas propriedades mecânicas e baixas densidades [8].

As fontes naturais de reforço, como as fibras vegetais, vêm sendo estudadas com o propósito de reforçar compósitos de matriz polimérica devido ao forte aspecto ambiental além do econômico. O uso destas fibras vem ganhando aplicações bem amplas, principalmente no cenário ambiental atual, que vão de peças de artesanato até a fabricação de compósitos envolvendo alta tecnologia com alto valor agregado [9].

O presente trabalho visa desenvolver um compósito com pó e fibras de coco em matriz de polipropileno virgem e reciclado. A intenção é obter um material com propriedades mecânicas apreciáveis como a do polipropileno virgem. Para isso, o pó e a

fibra de coco foram submetidos a tratamentos químicos de modificação superficial para aumentar a adesão entre a superfície hidrofílica da fibra e a matriz polimérica hidrofóbica, visto que suas propriedades naturais às tornam incompatíveis.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos principais polímeros da classe dos termoplásticos. É a resina termoplástica mais consumida no Brasil com uma fatia de 27% do mercado, seguido pelo PVC e PEAD [1]. O PP é a segunda poliolefina comercial mais importante devido ao seu baixo custo, inércia química, facilidade de processamento e versatilidade em relação à incorporação de cargas e reforços diversos [10]. É aplicado na produção de películas, caixas de baterias, recipientes a prova de micro-ondas, engradados, partes automotivas, componentes elétricos, entre outros. É uma das principais resinas termoplásticas usadas na fabricação de embalagens plásticas [1,11]. A Figura 2 mostra a estrutura química da unidade repetitiva do polipropileno.

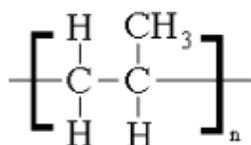


Figura 2 – Estrutura química do polipropileno

Na síntese do polímero pode-se definir a regularidade espacial, ou taticidade, do grupo lateral do polipropileno na cadeia polimérica. Dessa forma, o polipropileno pode ser isotático, sindiotático ou atático. O monômero pode ser polimerizado via radical livre produzindo polipropileno atático, enquanto a reação de poliadição usando catalisadores do tipo Ziegler-Natta gera cadeias de polipropileno altamente isotáticas (i-PP). Outras estereosequências de polipropileno podem ser obtidas com catalisador metallocênico [12]. A Figura 3 mostra alguns catalisadores metallocênicos e a estereoregularidade proporcionada.

atático		$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$
isotático		$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$
sindiotático		$\text{iPr}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfCl}_2$

Figura 3 - Microestruturas do polipropileno e alguns catalisadores metalocênicos utilizados na síntese [12].

O comportamento mecânico do polipropileno depende das suas características estruturais e das condições de processamento. A regularidade do i-PP o torna um polímero com elevada temperatura de fusão e elevada cristalinidade em relação as outras estereoregularidades. Estas propriedades são ideais para os processos de extrusão e moldagem por injeção e, por isso, o polipropileno é o líder comercial dentre os estereoisômeros [12]. O PP é quimicamente estável e possui uma elevada razão de volume/peso e por isso é um dos resíduos mais visíveis e duradouros em aterros sanitários [3].

### 2.1.1. Reciclagem

O polipropileno (PP) é um material que pode ser reciclado. No entanto, o processo de reciclagem pode afetar as suas propriedades mecânicas, quando comparadas à matéria prima virgem, o que requer que as suas limitações sejam respeitadas. Atualmente, 47% do PP descartado é reciclado e é destinado, principalmente, para a fabricação de utilidades domésticas como baldes e bacias, mas tem potencial para a fabricação de produtos de maior tecnologia [13].

O aumento do custo das resinas plásticas provoca a prática comum de inserir até 10% de material reciclado ao virgem nas indústrias de fabricação de para-choques de PP, visto que o gasto com a compra da matéria-prima reciclada é cerca de 40% menor em relação à compra do polímero virgem [7].

O desenvolvimento de processos viáveis de reaproveitamento colabora com a redução do consumo de matéria prima não renovável e energia elétrica em comparação à produção de polímeros virgens. Nos Estados Unidos a legislação já estabelece para o setor de embalagens cotas de reciclagem para o poli(tereftalato de etileno) (PET). Além disso, essa política de sustentabilidade é estimulada por estratégias de valorização de

imagem empresarial e no Brasil já é adotada por algumas grandes empresas multinacionais [3]. Em 2011 a Coca-Cola lançou a primeira garrafa feita de PET reciclado em grau alimentício, chamada de *Bottle-to-Bottle*, e registrou em suas embalagens a presença de 20% de PET reciclada [14,15]. Além disso, adotou o uso de garrafa PET retornável nos postos de venda desde o início de 2013.

Dentre os termoplásticos, o PET oriundo das garrafas de refrigerante e água mineral, virou um problema ambiental principalmente nos rios. No entanto, é o polímero cuja reciclagem é a mais disseminada, onde cerca de 93% das embalagens descartadas são recicladas [13]. Possui um processo de reaproveitamento muito simples composto basicamente de separação, trituração e lavagem, o que torna a produção mais barata que a da resina virgem. O PET reciclado é destinado principalmente à aplicação têxtil, à formação de fibras para fabricação de cordas e escovas de limpeza, atendendo não só o mercado interno como também o externo [13,16].

É mais complicado reciclar o plástico oriundo do lixo doméstico devido à mistura entre os diferentes tipos de polímeros, resíduos orgânicos e outros materiais que são descartados sem a devida separação, que torna difícil manter a qualidade do material reciclado. No entanto, se for mantido um ciclo fechado de reciclagem para materiais como para-choques de carro, garrafas e tampas de bebida, por exemplo, a qualidade pode ser assegurada [17].

Em muitos condomínios residenciais a coleta seletiva de lixo já é praticada. Também já é muito comum encontrar lixeiras específicas para o descarte correto do lixo em ambientes empresariais, universidades e locais privados. No entanto, essas lixeiras dificilmente são encontradas nas ruas onde a maior parte de resíduos como copos, garrafas e outros materiais plásticos são descartados. Bairros residenciais, com algumas exceções, também não tem o serviço de coleta seletiva prestado pela prefeitura o que provoca o descarte em aterros sanitários de muitos materiais que poderiam ser reciclados. Uma pesquisa recente indica que apenas 766 cidades brasileiras, cerca de 14% do total, possuem coleta seletiva e, 86% dos municípios beneficiados se concentram nas regiões sul e sudeste. Infelizmente, a pesquisa também informa que o custo da coleta seletiva é 4,5 vezes maior do que o custo da coleta convencional [4].

Há quatro formas diferentes de se reciclar plásticos. São elas reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária consiste no recolhimento de sobras, aparas e peças defeituosas e reutilização deste material no início do processo de produção das peças ou venda para outras empresas [3].

A reciclagem secundária é o reprocessamento de materiais plásticos pós-consumo recolhidos por catadores ou oriundos da coleta seletiva de lixo. Esse rejeito precisa de lavagem nas usinas de reciclagem, pois vem contaminado pelas impurezas do lixo, o que encarece o processo devido ao tratamento posterior da água de lavagem. As diversas formas de plásticos coletados devem ser separadas, mas, ainda assim, o produto reciclado terá sempre uma qualidade técnica inferior ao material virgem. O PP pós-consumo apresenta contaminações, pigmentações e variação de distribuição de massa molar devido às diferentes aplicações [18], e quanto mais o material é reprocessado (granulação, extrusão, entre outros) ele sofre mais degradação [19]. Além disso, o material polimérico é um composto orgânico que se degrada devido à oxidação durante o uso [20], contribuindo para a perda de resistência à fratura.

A reciclagem terciária submete o material à decomposição química ou térmica com o objetivo de obter a clivagem das cadeias de polímero para a obtenção de produtos químicos de baixo peso molecular ou recuperação do monômero original. Dessa forma, o produto poderá ser novamente polimerizado [3].

A reciclagem quaternária é a mais simples e também a mais inconveniente medida de reaproveitamento. Ela consiste na queima do plástico para recuperação energética, já que os plásticos possuem um alto poder calorífico. No entanto, a queima do plástico gera gases altamente tóxicos, exigindo o uso de incineradores dotados de filtros especiais, de altíssimo custo [3].

### **2.1.2. Propriedades mecânicas do polipropileno e os efeitos da reciclagem**

Ensaio mecânicos simples, como o de tração, são normalmente utilizados para avaliar e acompanhar a evolução dos efeitos de um esforço crescente de tensão aplicada em um corpo de prova, na direção axial. Durante o ensaio, o corpo de prova de dimensões padronizadas é alongado até a ruptura. Normalmente, o ensaio ocorre até a ruptura do material. A carga aplicada e a deformação correspondente são mensuradas no próprio equipamento.

As curvas de tensão *versus* deformação permitem a avaliação das propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, tensão de fratura, tensão no limite de escoamento e classificação do tipo de fratura em ensaios de tração. Um mesmo polímero pode apresentar vários tipos de curvas de tensão *versus*

deformação em função das condições experimentais [10]. A variação da temperatura, da velocidade de ensaio, tipo de carregamento, dimensões do corpo de prova e fatores ambientais, também podem influenciar o comportamento frágil ou dúctil de um material.

A Figura 4 mostra uma curva típica dos materiais termoplásticos resultante de ensaio de tração. Neste ensaio, a tensão aplicada aumenta e o material se deforma elasticamente, até atingir o limite de escoamento, que é o ponto a partir do qual as deformações passam a ser irreversíveis e são denominadas plásticas. Após alcançar o limite de escoamento, as moléculas sofrem estiramento na direção tracionada e atingem um elevado grau de orientação, induzindo ao aumento da cristalinidade. Daí, a perda da transparência na parte útil do corpo de prova. O limite de resistência é o ponto limite onde toda a deformação plástica é uniforme na secção transversal. Nesse limite a tensão passa a cair e, a partir daí, a deformação fica concentrada na secção mais estreita do corpo de prova, chamada de pescoço, até as moléculas atingirem seu estiramento máximo e ocorrer a fratura [2].

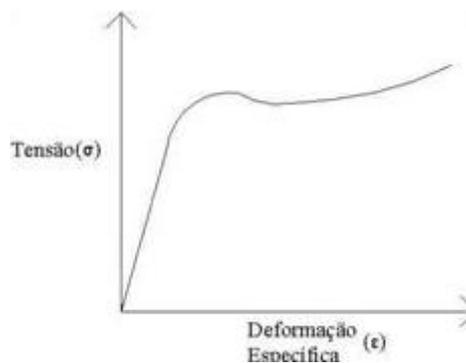


Figura 4 – Curva de tensão *versus* deformação típica dos termoplásticos.

A Figura 5 relaciona os resultados da curva com a aparência e formato adquirido pelo corpo de prova durante o ensaio.

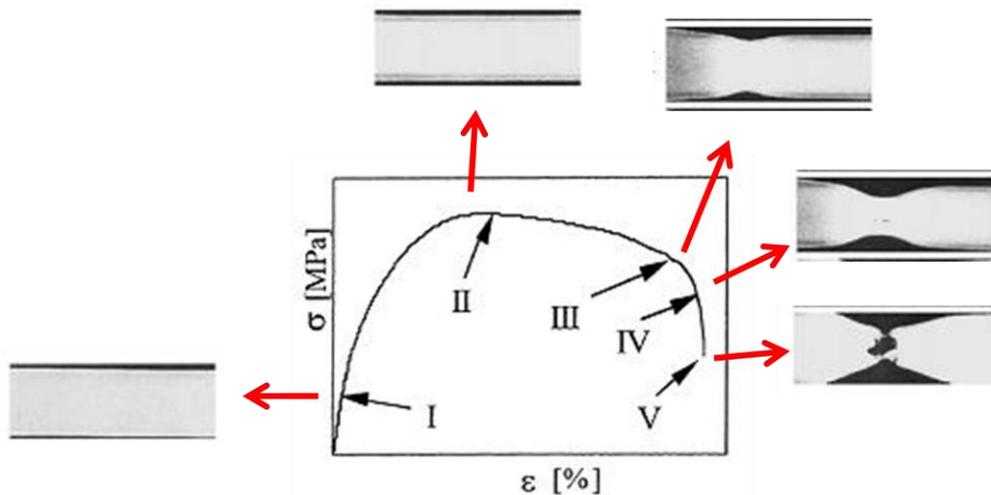


Figura 5 – Curva de tensão *versus* deformação de um material termoplástico fragilizado. Deformação elástica (I), embranquecimento após o limite de escoamento (II), estreitamento (III), deformação no ponto de concentração (IV) e fratura (V). Adaptado de [19].

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas de dois diferentes tipos de polipropileno fabricados pela Braskem, que se aproximam dos utilizados nesta tese. O PP H201 e o PP HP 549H são homopolímeros de polipropileno, sendo o primeiro utilizado em moldagens por injeção ou extrusão de fibras, e o segundo indicado para a moldagem por termoformagem de potes e tampas de margarina, aplicação próxima aos copos de guaraná natural reciclados nesta tese [21,22,23].

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do PP comercial [21].

Propriedade*	PP H 201	PP HP 549H
Índice de Fluidez (ASTM D1238)	20 g/10min	2,1 g/10min
Módulo de Flexão (ASTM D790A)	1,5 GPa	1,4 GPa
Resistência a Tração no Escoamento (ASTM D638)	35 MPa	36 MPa
Alongamento no escoamento (ASTM D638)	10%	9%

\* corpos de prova moldados por injeção de acordo com a norma ASTM D 4101

Os micromecanismos de fratura são influenciados, em primeiro lugar, por condições externas, presença de defeitos, tipo de carregamento e meio ambiente, condições as quais todos os materiais podem estar submetidos. No entanto, o micromecanismo de fratura também é influenciado por parâmetros microestruturais,

como estrutura cristalina, grau de cristalinidade e estrutura das macromoléculas, que são modificadas em materiais reprocessados. Dessa forma, a mistura de um polímero reciclado com o mesmo polímero virgem é uma forma de obter materiais com propriedades intermediárias. O reprocessamento do polímero acarreta na quebra das suas cadeias reduzindo a massa molar. Isso causa o aumento da mobilidade que, conseqüentemente aumenta o grau de cristalinidade e diminui a temperatura de cristalização [19,24]. Esse fator também afeta a tenacidade do material, pois a capacidade de deformação até a ruptura, diante de esforços de tração, é maior em amostras com alta massa molar e menor em amostras com baixa massa molar.

Existem aditivos especiais para processamento de polímeros reciclados chamados de antioxidantes. Esses aditivos atuam reestabelecendo a estabilidade térmica do polímero reciclado em condições de processamento, resgatando, em alguns casos, as propriedades equivalentes ao polímero virgem. Atuam principalmente contra a degradação termo-oxidativa, evitando a cisão das cadeias de polímero durante a extrusão. Além disso, possuem ação que auxilia a neutralização dos ácidos e impurezas de seu primeiro ciclo de uso. Quando submetidos à reciclagem primária, sua presença no material pode manter seu efeito em ciclagens posteriores, de acordo com a sua concentração [19,25,26].

Strapasson [10] estudou a reciclagem do polipropileno e o efeito da quantidade de ciclos de reprocessamento nas propriedades mecânicas em comparação ao PP virgem. Seus resultados indicaram a queda drástica na deformação sem variação significativa no módulo de elasticidade. Neste caso, o mecanismo de degradação dominante foi a cisão das cadeias provocada pelo aumento de temperatura e a tensão de cisalhamento que gerou o atrito das moléculas com a parede da extrusora durante o reprocessamento do PP [19]. O aumento da cristalinidade é favorecido pela quebra das cadeias e tem como consequência o aumento da resistência à tração, rigidez e densidade. Além disso, o material fica mais quebradiço perdendo a tenacidade [2].

Martins e De Paoli [25] estudaram a adição de 0,2 e 0,4% p/p do antioxidante Recyclostab 411, da Ciba, em blenda 1:1 entre o polipropileno comercial PP-H201, da Braskem, e polipropileno reciclado. Eles constataram por ensaios de tempo de indução oxidativa (OIT), índice de fluidez (IF) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), esta última para a avaliação do grau de cristalinidade, que o aditivo manteve a estabilidade termo-oxidativa das amostras, mesmo após estas passarem por 13 ciclos de

extrusão, enquanto as amostras sem antioxidante sucumbiram à diminuição do OIT, aumento no IF e no grau de cristalinidade.

## 2.2. Compósitos

O compósito é um material cuja composição possui duas ou mais fases com propriedades físicas e químicas diferentes. Essas fases podem se combinar de forma tão efetiva que as propriedades mecânicas obtidas não seriam comparáveis aos de seus componentes isoladamente. O campo de aplicação de materiais compósitos vai desde utensílios do dia a dia até aplicações de alta tecnologia como componentes de satélites, aeronaves, implantes ortopédicos e odontológicos, veículos de Fórmula 1, plataformas de petróleo, etc [8].

Os compósitos podem ser naturais ou sintéticos. O compósito natural tem como exemplo o trabalho combinado entre os músculos e ossos. Os compósitos sintéticos podem combinar as propriedades de materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos, carbonosos e até mesmo vegetais, com objetivos mecânicos, econômicos e sociais. Suas fases são chamadas de matriz e fase dispersa, ou reforço [8].

A matriz é responsável por estruturar o material compósito, envolve o reforço preenchendo os espaços vazios e fixando a posição da fase dispersa. Também pode proteger o reforço da abrasão, calor, químicos e umidade. No entanto, a função principal da matriz é a transferência da carga recebida para o material reforçante. No caso das matrizes poliméricas, um dos objetos de estudo desta tese, podem ser de polímeros termorrígidos (resina poliéster, epóxi, fenólica, poliimidas e bismaleimidas) ou termoplásticos [8,27]. Algumas vantagens dos termoplásticos que favorecem o seu uso como matrizes em compósitos são: capacidade de processamento e reprocessamento em grandes volumes, melhor resistência ao impacto, processamento mais rápido e reprodutibilidade na moldagem das peças. Um exemplo é o grande uso de polipropileno como matriz, que se deve ao fato de ter alta resistência a produtos químicos e ter, dentre os plásticos, uma das menores densidades [28].

A fase dispersa é a que reforça o material, aumentando suas propriedades mecânicas, sendo este incremento nas propriedades uma função do formato da fase dispersa (fibras contínuas, picadas ou na forma de partículas) e da sua distribuição e orientação na matriz. As fibras tem uma capacidade de reforço muito efetiva, pois, por

serem muito finas, elas tendem a apresentar menor número de defeitos, diminuindo a possibilidade de falhas. Quanto menor é o diâmetro e maior o comprimento da fibra, maior é a superfície de contato entre as duas fases. O reforço proporcionado depende também do quão eficiente é a transferência de carregamento da matriz para as fibras. A interface entre a matriz e as fibras desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas de um compósito porque é através desta interface que ocorre a transferência do carregamento, e por isso essas fases devem estar bem aderidas uma a outra [8,27].

O reforço também pode estar na forma de pó, que é obtido da moagem de diversos materiais. A forma geométrica é grande influenciadora no processo de transferência de esforços. Por exemplo, as fibras possuem o comprimento maior que o diâmetro, enquanto no pó essas dimensões são iguais com geometria esferoidal. A área superficial equivalente disponível para a transferência de tensões, por unidade de volume, aumenta conforme o aumento da razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto). Logo, o pó, em comparação as fibras, apresenta uma certa desvantagem [8].

A indústria automobilística é um setor que utiliza materiais compósitos e também impulsiona as pesquisas na área. Uma das suas aplicações é a utilização de polipropileno como matriz, reforçado por fibras de vidro. O uso de fibras torna esse compósito mais resistente e também mais caro. No entanto, um outro ponto negativo é a abrasividade das fibras de vidro que danificam os equipamentos e a susceptibilidade de quebra durante o processamento causando a perda de propriedades [8,29].

Exemplos de outras inúmeras aplicações são as pesquisas de Camerini *et al* [9], que estudaram o reaproveitamento de tecidos de juta na formação de compósito de matriz de polietileno reciclado para serem utilizados como painéis de construção e mobiliário, e Nachtigall *et al* [30], que testaram a ação do pó de madeira na matriz de polipropileno obtendo um compósito resistente e com baixa absorção de água.

### **2.3. Fibras Naturais**

As fibras naturais vêm sendo estudadas com o propósito de reforçar compósitos de matriz polimérica devido ao forte aspecto ambiental além do econômico. Elas são oriundas de diversas fontes como polpa de madeira, algodão, cascas, cascas de frutos secos, bagaço, bambu, palha de cereal, etc.

A composição das fibras vegetais depende da sua origem e são constituídas principalmente por celulose, hemiceluloses, lignina e pectina. As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as estruturas moleculares destes componentes da fibra vegetal. A celulose é o principal componente da fibra vegetal e sua composição varia de 40 a 60% em massa. Possui diversas hidroxilas ligadas à molécula, que são as responsáveis pelo caráter hidrofílico das fibras lignocelulósicas. É um polímero estritamente linear com um grau de polimerização de dez a cem vezes maior do que a hemicelulose. Esta, por sua vez, constitui a fibra vegetal em 20 a 40% em massa. É uma molécula que compreende um grupo de polissacárideos mais resistente que a lignina diante de procedimento de isolamento da celulose. Contém várias unidades de açúcares diferentes, enquanto a celulose tem apenas um. Além disso, é uma molécula que apresenta um elevado grau de ramificações em sua cadeia. Outra característica da hemicelulose, é que, diferentemente da celulose, seus constituintes se diferem de planta para planta. A lignina é um polímero complexo com constituintes alifáticos e aromáticos. Sua composição varia de 10 a 25% em massa e é responsável pela rigidez das fibras. A Figura 9 apresenta um modelo para a estrutura das paredes da fibra natural, onde cada camada é composta pelas fibras de celulose envoltas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose [31,32,33,34].

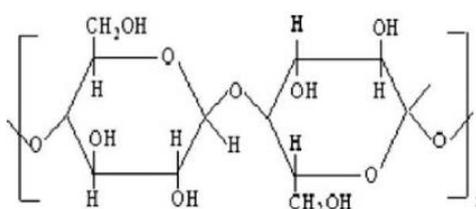


Figura 6 – Estrutura da celulose.

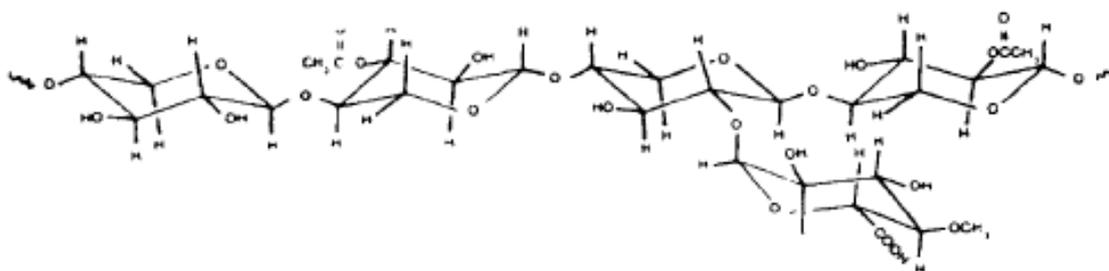


Figura 7 – Exemplo de estrutura da hemicelulose [34].

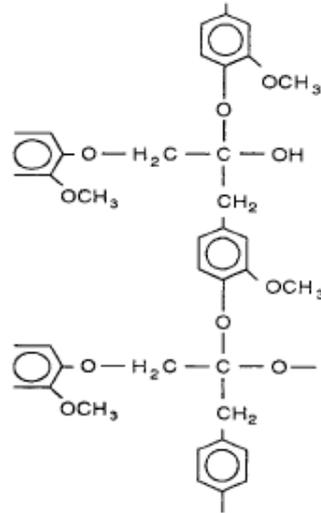


Figura 8 – Exemplo de estrutura da lignina [34].

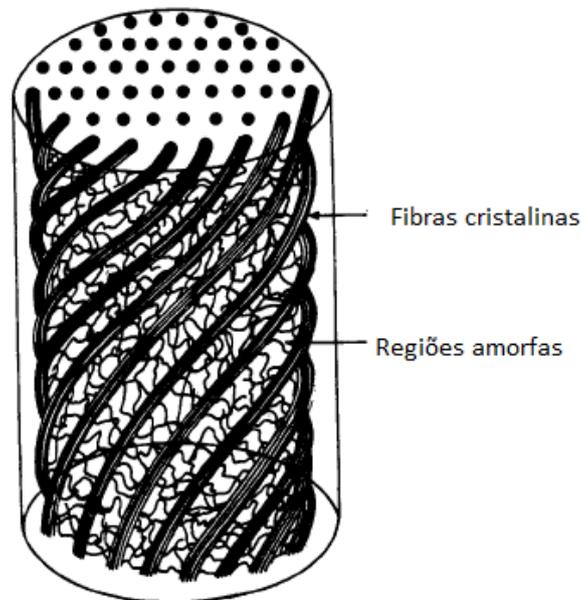


Figura 9 - Modelo para a estrutura da parede da fibra vegetal. Adaptado de [34].

As principais características das fibras naturais são: baixa massa específica, fonte renovável, biodegradabilidade, baixo custo, são não tóxicas, abrasividade reduzida, baixo consumo de energia na produção, além da geração de empregos na zona rural. O uso destas fibras vem ganhando aplicações bem amplas, principalmente no cenário ambiental atual, que vão de peças de artesanato até a fabricação de compósitos envolvendo alta tecnologia com alto valor agregado. No entanto, são adequadas para compósitos cujas performances necessitam de modestas propriedades mecânicas, pois não são capazes de proporcionar um reforço de magnitude excepcional [8].

O processamento de compósitos, como extrusão e compressão, expõe material a elevadas temperaturas, mas as fibras vegetais tem estabilidade térmica limitada [31]. No entanto, as fibras podem resistir a temperaturas de até 200°C sem perda significativa de suas principais propriedades [35]. Análises termogravimétricas mostraram que a lignina é a mais estável termicamente, seguida da celulose e da hemicelulose, a menos estável [36].

Os compósitos de fibras convencionais, como a fibra de vidro, são mais caros, além de serem abrasivos aos equipamentos e susceptíveis à quebra das fibras durante o processamento causando a perda de propriedades. A fibra de coco, por exemplo, custa o equivalente a 17% do preço da fibra de vidro [34].

Os dados da Tabela 2 permitem a comparação entre as propriedades das fibras naturais mais comuns e fibra sintéticas como o vidro E e carbono, sendo este último o reforço mais forte.

Tabela 2 – Propriedades das fibras naturais mais comumente utilizadas como reforço em comparação com fibras sintéticas [8,34].

<b>Fibra</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Algodão	287 - 597	5,5 – 12,6	7,0 – 8,0	1,5 -1,6
Sisal	511 - 635	9,4 – 22,0	2,0 – 2,5	1,5
Coco	175	4,0 – 6,0	30	1,2
Juta	393 -773	26,5	1,5 – 1,8	1,3
Cânhamo	690	-	1,6	-
Linho	345 - 1035	27,6	2,7 – 3,2	1,5
Rami	400 – 938	61,4 - 128	3,6 – 3,8	1,51
Piaçava	143	5,60	5,9	1,05
Vidro E	2000 - 3500	70	2,5	2,5
Carbono (padrão)	4000	230 - 240	1,4 – 1,8	1,4

A fibra de coco é um material lignocelulósico, rico em lignina, derivado da casca do coco [37]. A fibra marrom é obtida da casca totalmente madura e é muito resistente à abrasão. A fibra branca é fabricada a partir do coco verde. Os maiores produtores de

fibra de coco do mundo são o Sri Lanka e a Índia e, de todos os 55 bilhões de cocos colhidos anualmente no planeta apenas 15% são reaproveitados [38]. A Figura 10 mostra o aspecto das fibras de coco marrom.



Figura 10 – Aspecto da fibra de coco.

O pó de coco é a fração de fibras curtas que sobra do processamento da casca de coco. Neste processo as fibras longas com valor industrial são removidas, liberando uma quantidade considerável de fibras médias e curtas. É um resíduo de ampla disponibilidade no litoral do país, mas o seu uso ainda é limitado ao setor agrícola como substrato para plantas [39,40].

A fibra de coco é rica em lignina, possui de 35 a 45% em sua composição, e quando comparada às fibras ricas em celulose, como o sisal e a juta, é considerada fraca [32]. A Tabela 3 apresenta os percentuais dos principais constituintes de algumas fibras vegetais. Correlacionando esses dados com as informações da Tabela 2, é possível observar que as fibras ricas em celulose de fato apresentam resistência à tração mais elevada. No entanto, o alto teor de lignina confere a fibra de coco maior durabilidade diante das demais fibras [41], além de uma alta capacidade de deformação na ruptura, que também pode ser observada na Tabela 2 [32].

Tabela 3 - Composição das fibras vegetais [34,40,42,43].

	Coco	Sisal	Juta	Rami
Celulose	23-43,4 %	65,8 %	64,4 %	68,6 %
Hemicelulose	12 – 14,7 %	12,0 %	12,0 %	13,1 %
Lignina	35 – 45%	9,9 %	11,8 %	0,6 %
Umidade	10,5 %	10,0 %	10,0	10,0 %

A fibra de coco contém vários grupos hidroxílicos disponíveis para fazer ligações hidrogênio com a água, o que reduz a molhabilidade da matriz de polipropileno, que é apolar, anulando a transferência de carregamento da matriz para o compósito e gera redução nas propriedades mecânicas [30]. A diferença de polaridade gera problemas no processamento porque as fibras hidrofílicas tendem a formar ligações hidrogênio entre si e se aglomeram em feixes se distribuindo de forma irregular na matriz polimérica [31,44]. Além disso, devido a essa natureza hidrofílica das fibras os compósitos estão sujeitos à absorção de umidade e formação de fungos em exposição ao ar livre prejudicando a adesão entre fibra e matriz e a estabilidade dimensional do compósito devido a essa deterioração [45]. O tratamento das fibras é uma solução para reduzir a absorção de umidade das fibras, o molhamento da superfície da fibra vegetal pela matriz polimérica apolar e aumentar a adesão interfacial [31].

#### **2.4. Adesão entre as fibras/pó de coco e a matriz de polipropileno**

A adesão na interface das fases de um compósito é a responsável pela transferência de tensões da matriz para os agentes de reforço, o que é decisivo na determinação das propriedades e desempenho desses materiais. A adesão depende muito da compatibilidade entre estas superfícies. No entanto, matrizes hidrofóbicas de hidrocarbonetos desenvolvem baixa compatibilidade com as fibras vegetais devido a sua característica hidrofílica [31,46]. Imagens de MEV podem mostrar a incompatibilidade entre uma fibra vegetal e a matriz hidrofóbica pela observação de um espaço vazio entre elas [35].

Diversos tratamentos para promover a adesão na interface dos compósitos de fibras naturais e matrizes poliolefínicas têm sido estudados. A modificação química da superfície das fibras naturais é necessária para diminuir o caráter hidrofílico que é incompatível com materiais poliméricos apolares, de modo que as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras tratadas quimicamente são superiores. Além de melhorar a interação entre a fibra e a matriz, o tratamento químico apropriado aumenta a resistência da fibra e reduz a tendência à absorção de umidade [47]. A rugosidade das fibras é outro fator que colabora com o aumento da adesão (via ancoramento) desde que a resina tenha afinidade com a superfície da fibra [48]. Muitos

tratamentos químicos têm sido estudados, alguns deles são a acetilação, merceirização, tratamentos com isocianato, permanganato e peróxido, acrilção e silanização [49].

A acetilação com anidrido acético é um tratamento químico superficial, que consiste na substituição de hidroxilas das fibras de coco por grupos ésteres, com a finalidade de diminuição da hidrofiliçidade destas [49,50,51]. Fávoro *et al* [51], além de testar a acetilação na casca de arroz e fibras de sisal também tratou a matriz com um agente oxidante obtendo bons resultados de molhabilidade entre o reforço e a matriz.

Islam *et al* [47] submeteram as fibras de coco a um tratamento com sal de diazônio para inativar os grupos hidrofílicos que formam ligações intramoleculares e intermoleculares por ligações hidrogênio. Seus resultados indicaram que o tratamento melhorou significativamente a eficiência da transferência de carga da matriz de polipropileno para a fibra, nenhum sinal de aglomeração de fibras e resistência à flexão, módulo de elasticidade e dureza dos compósitos muito superiores aos dos não tratados e redução na absorção de água.

A fibrilação da superfície é um método de tratamento mecânico que muda a topografia da superfície gerando inúmeras fibrilas longas e torcidas. Ao penetrarem na matriz que recobre a fibra essas fibrilas agem como âncoras promovendo a adesão interfacial conforme pode ser observado no mecanismo ilustrado na Figura 11. Esse mecanismo de reforço é capaz de aumentar significativamente a resistência ao cisalhamento interfacial [48].

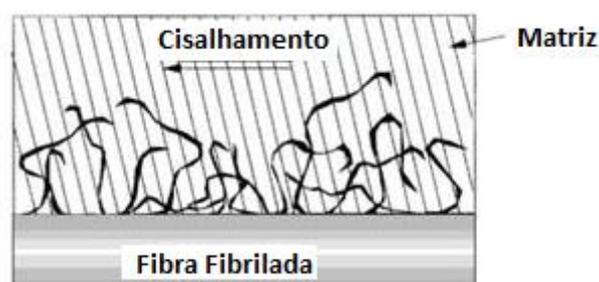


Figura 11 – Mecanismo de aumento de adesão interfacial por ancoramento. Adaptado de [48].

Santos e Brígida *et al* [29,37] realizaram tratamentos químicos nas fibras de coco para remover a camada de cera da superfície e as tiloses, grânulos brancos de cera que ocupam as pequenas cavidades da fibra, expondo a superfície rugosa.

A silanização é uma alternativa de tratamento químico superficial para as fibras. Este procedimento já tem o uso difundido no tratamento de fibras de vidro. Neste processo, uma ligação química é formada entre grupamentos químicos na superfície da fibra e na matriz, sendo o silano o agente de ligação acoplado a fibra [8]. Os alcoxisilanos têm sido utilizados com sucesso para promover a adesão em compósitos de fibra de vidro e matriz polimérica. Os silanos são estruturas bifuncionais alvo de interesse na aplicação em fibras naturais por estas carregarem, assim como as fibras de vidro, grupos hidroxílicos reativos em sua superfície. A estrutura química genérica deste tipo de agente de acoplamento é  $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$  ( $n = 1,2$ ) onde R é o grupo alcóxi, X representa a organofuncionalidade e R' é o grupo alquílico que conecta o átomo de silício à matriz polimérica [31]. A Tabela 4 mostra alguns tipos de silanos utilizados em compósitos de matriz polimérica.

Tabela 4 – Silanos utilizados em matrizes de polipropileno [31].

Estrutura	Funcionalidade	Abreviação
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Amino	APS ou 3-APTES
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinil	VTS
VTS grafted plastics	Vinil	VSPP
$(RO)_3-Si-R''-N_3^b$	Azida	ATS

<sup>a</sup> R = metil ou etil

<sup>b</sup> R =  $-C_6H_4-SO_2-$

Bengtsson *et al* [52] estudaram o silano  $(RO)_3-Si-CH=CH_2$  para promover a adesão em compósitos de polietileno e pó de madeira, criando ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e melhorando a adesão do pó de madeira à matriz. A apolaridade da funcionalidade vinílica aumenta a compatibilidade com a matriz apolar devido a similaridade entre elas. Silanos vinílicos e acrílicos formam ligações covalentes com as matrizes poliméricas na presença peróxidos que atuam como iniciadores [31,53].

Santos *et al* [54] estudaram a produção de compósito de polipropileno e fibras curtas de coco em extrusora com moldagem por injeção. No procedimento adotado, foram utilizados dois compatibilizantes. Um foi preparado em laboratório, um PP modificado com o agente de acoplamento viniltriétoxisilano, e o outro foi comercial, um PP modificado com anidrido maleico. O resultado em ambos os casos foi um

aumento de até 60% no módulo de elasticidade do compósito pela adição dos compatibilizantes em comparação ao polímero puro.

O agente de acoplamento viniltriétoxissilano também foi estudado por Nachtigall *et al* [30] em compósitos de PP/pó de madeira. Os resultados indicaram resistência à tração duas vezes mais alta do que o material sem agente de acoplamento, além de boa resistência a absorção de água.

Melo [42] avaliou dois tratamentos químicos de modificação superficial do pó de coco, a acetilação e a silanização utilizando o aminossilano 3-aminopropil trietóxisilano (3-APTÉS). Os compósitos foram produzidos com matriz de poli(3-hidroxi-butirato), utilizando triacetina como plastificante. Os resultados obtidos indicaram que as modificações químicas foram eficientes, apesar dos problemas de aglomeração do pó de coco causado pelo tratamento de silanização em meio aquoso. Os dois tratamentos promoveram o aumento no módulo de elasticidade dos compósitos. No caso do tratamento com silano, a amostra tratada por 3h em solução a 10% v/v de 3-APTÉS apresentou aumento de 21% com relação ao polímero puro. O tratamento de acetilação, onde foi utilizado a proporção de anidrido acético igual a 1,5, proporcionou ao compósito um aumento de 27% no módulo de elasticidade em comparação ao polímero puro.

George *et al* [55] utilizaram o vinil tri-(2-etóxi metóxi) silano como agente de acoplamento entre fibras de folha de abacaxi e polietileno. Eles utilizaram peróxido de dicumila para gerar radicais livres no polietileno promovendo, primeiramente, a ligação química entre a ligação dupla do grupo vinila com a matriz termoplástica, e depois inseriram as fibras no meio reacional.

O processo de silanização envolve algumas etapas fundamentais para a formação da ligação química entre as fases fibra/matriz. A Figura 12 ilustra o início do processo, a hidrólise do grupamento alcóxi.

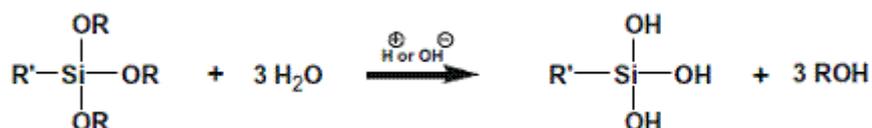


Figura 12 – Hidrólise do silano [31].

O grupo silanol forma ligação hidrogênio com os grupos hidroxila presentes na superfície da fibra vegetal. Além disso, os silanos podem reagir entre si, conforme os mecanismos reacionais nas Figuras 13, 14 e 15.

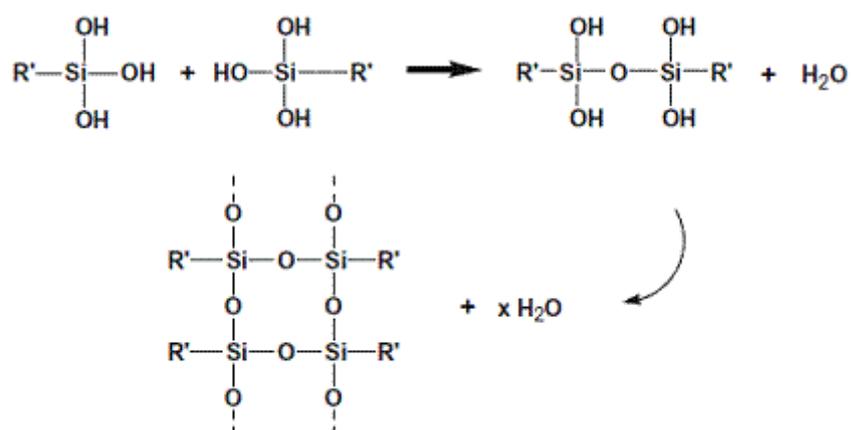


Figura 13 – Processo de autocondensação entre os silanos [31].

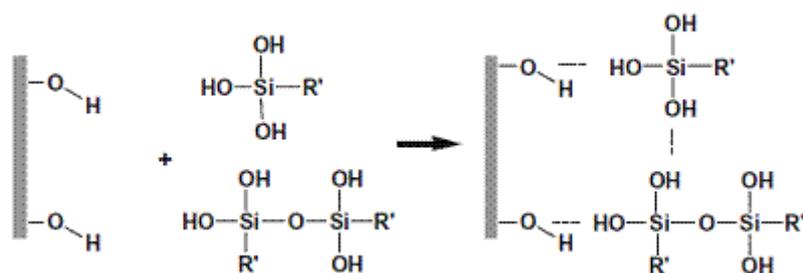


Figura 14 – Adsorção do silano hidrolisado pela superfície da fibra [31].

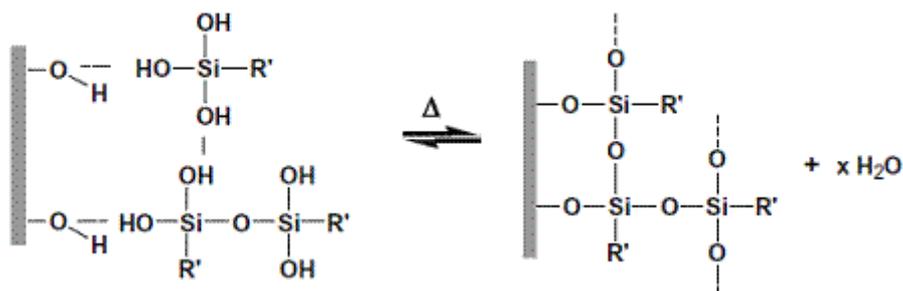


Figura 15 – Grafitação química do silano [31].

O silano pode ser grafitado na cadeia de polipropileno na presença de pequenas quantidades de peróxido [31,52]. É um método mais comumente aplicado para grafitar silanos com organofuncionalidades vinílicas ou acrílicas [31]. Em

temperaturas acima de 140°C o peróxido de dicumila sofre decomposição e cria radicais livres [55]. No entanto, o agente oxidante pode promover também ligações cruzadas entre as cadeias oxidadas, conforme esquematizado nas Figuras 16 e 17.

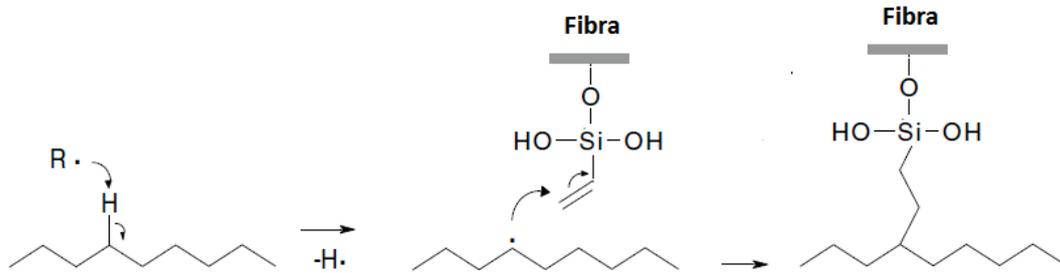


Figura 16 – mecanismo da formação da ligação covalente entre matriz e a fibra silanizada por indução do peróxido [52].

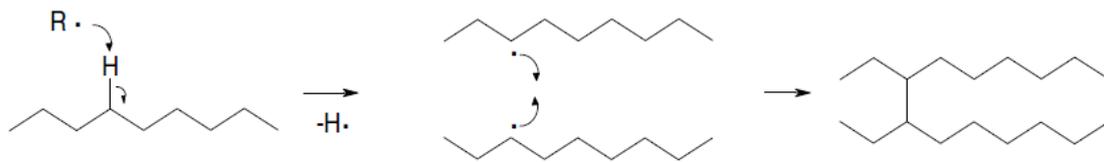


Figura 17 – Radical livre induzindo a ligação cruzada entre as cadeias do polímero [52].

No entanto, o uso de um peróxido nem sempre é necessário, pois os próprios fatores de processamento, como a extrusão, já causam a oxidação do polímero promovendo a formação de grupos carbonila [56,57]. A Figura 18 ilustra o mecanismo de formação da ligação covalente entre um aminossilano e uma matriz de poliolefina oxidada.



Figura 18 – Formação da ligação química entre o aminossilano e a matriz [57].

Apesar de o grupo funcional amino dos aminossilanos não reagir com as cadeias de hidrocarbonetos de PP ou PE, os compósitos de fibra naturais e matriz termoplástica

acoplada com 3-APTES já apresentaram bons resultados de aumento na resistência mecânica em comparação à aqueles sem agente de acoplamento [58,59]. Isso pode ser explicado pela capacidade das cadeias moleculares dos termoplásticos se difundirem em meio às cadeias do polissiloxano sobre a superfície da fibra formando o que eles chamam de *interpenetrating polymer network* (IPN), ou seja, uma rede polimérica interpenetrante, como mostra o mecanismo da Figura 19. Aliado ao fato de o grupamento amino do 3-APTES formar duas fortes ligações hidrogênio com as hidroxilas da celulose, além da ligação via grupamento silanol, a rede IPN promove o ancoramento da matriz sobre a fibra vegetal, obtendo incrementos nas propriedades mecânicas [31].

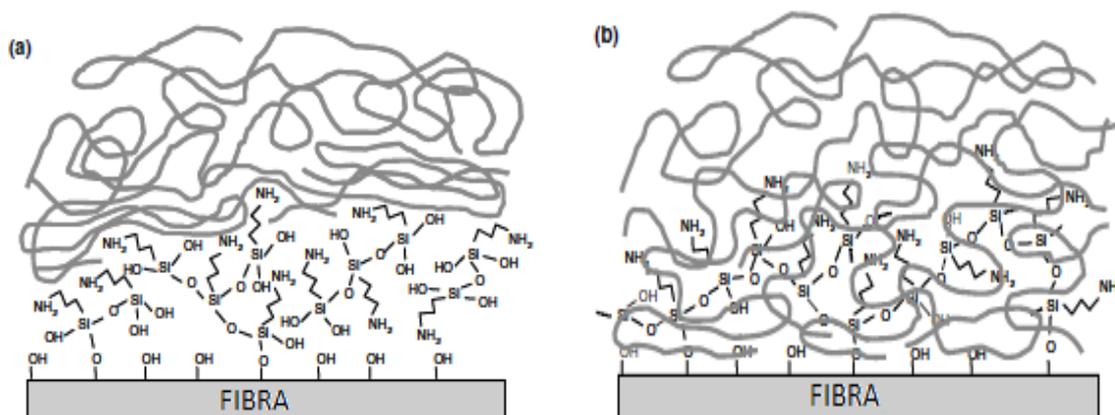


Figura 19 - Formação da rede polimérica interpenetrante. Adaptado de [60].

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Materiais

Os compósitos foram produzidos com polipropileno fornecido pela PROLEN da Polibrasil do tipo VS 6100. A fração reciclada de polipropileno na matriz foi obtida da reciclagem de copos de guaraná natural coletados nas ruas e lanchonetes.

Com o intuito de evitar a cisão das cadeias de polipropileno durante o reprocessamento, foi utilizado o antioxidante Recyclostab 451 AR, fornecido pela BASF, composto por fenólicos e co-estabilizantes.

Na fase de reforço do compósito, foram utilizadas fibras de coco e pó de coco, fornecidos pela DILIMP – Vassouras e Reciclagem de Plásticos, que é uma indústria de processamento de fibras de coco do estado de Sergipe. Para promover a adesão entre a matriz e as fibras foi utilizado o reagente 3-aminopropil-trietoxissilano (3-APTES), da SIGMA ALDRICH.

### 3.2. Reciclagem do polipropileno pós-consumo

As embalagens de polipropileno pós-consumo coletadas foram lavadas com água e sabão e secas a temperatura ambiente. Os copos foram picotados a mão com tesoura e, os pedaços das centenas de copos, foram reunidos e misturados em um grande lote, como mostra a Figura 20.



Figura 20 – Copos utilizados para envasar guaraná natural (a), pedaços picotados (b) e o lote gerado (c).

Os pedaços picotados foram divididos em porções, que iam sendo aditivadas com Recyclostab 451 AR no momento da adição à zona de alimentação da extrusora, mantendo a proporção p/p, para assegurar a dispersão deste componente na matriz polimérica. Os percentuais de antioxidante adicionados ao polímero reciclado variaram de 0 a 1% p/p. A extrusão ocorreu na velocidade de 22 rpm e o equipamento utilizado foi um modelo mono-rosca MR-25 da Extrusão Brasil (Figura 21), com L/D igual a 26 do Laboratório de Polímeros (LabPol/COPPE/UFRJ), associando a um tanque de água para resfriamento do macarrão e um puxador automático.

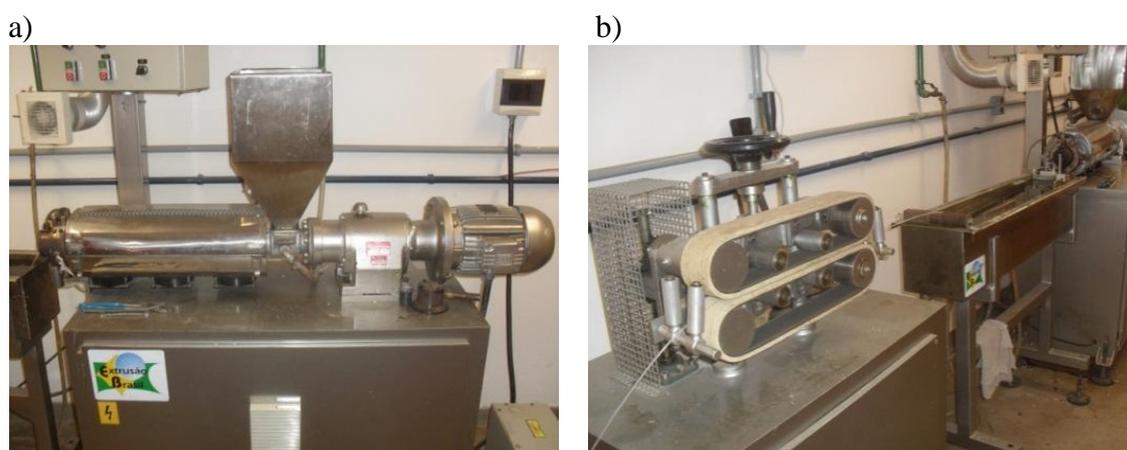


Figura 21 – Extrusora (a) e sistema completo de extrusão com resfriamento e puxamento do fio extrusado (b).

As temperaturas de processamento foram determinadas a partir de estudos de extrusão realizados no polipropileno virgem. Essas condições se estenderam às extrusões de polipropileno pós-consumo e nas blendas virgem e pós-consumo. Os parâmetros de temperatura estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Temperaturas de extrusão estabelecidas experimentalmente para o polipropileno.

Zona de Extrusão	1 Alimentação	2 Compressão	3 Dosagem	4 Matriz
Temperatura (°C)	190	190	180	170

O fluxograma da Figura 22 apresenta as etapas do processamento do material, que consistiu na extrusão dos copos picados, aditivados com antioxidante, para a homogeneização da massa polimérica reciclada. A matriz utilizada foi a de formato de macarrão. Este macarrão foi peletizado e armazenado até a produção dos corpos de prova. Esse material foi identificado como a pré-matriz do PP pós-consumo.

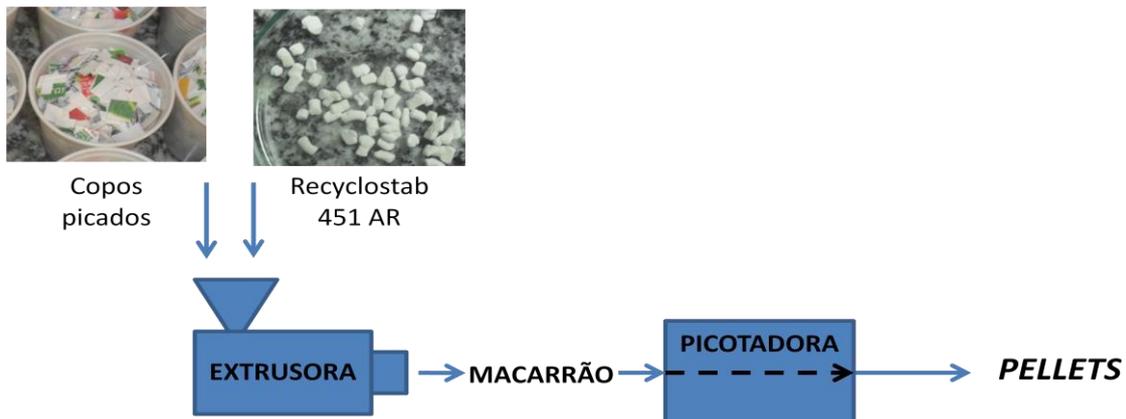


Figura 22 – Fluxograma do processamento de material reciclado.

### 3.3. Moldagem dos corpos de prova

A partir dos pellets foram moldados corpos de prova do tipo I conforme a norma ASTM D-638 [61], com a utilização dos equipamentos mostrados na Figura 23.

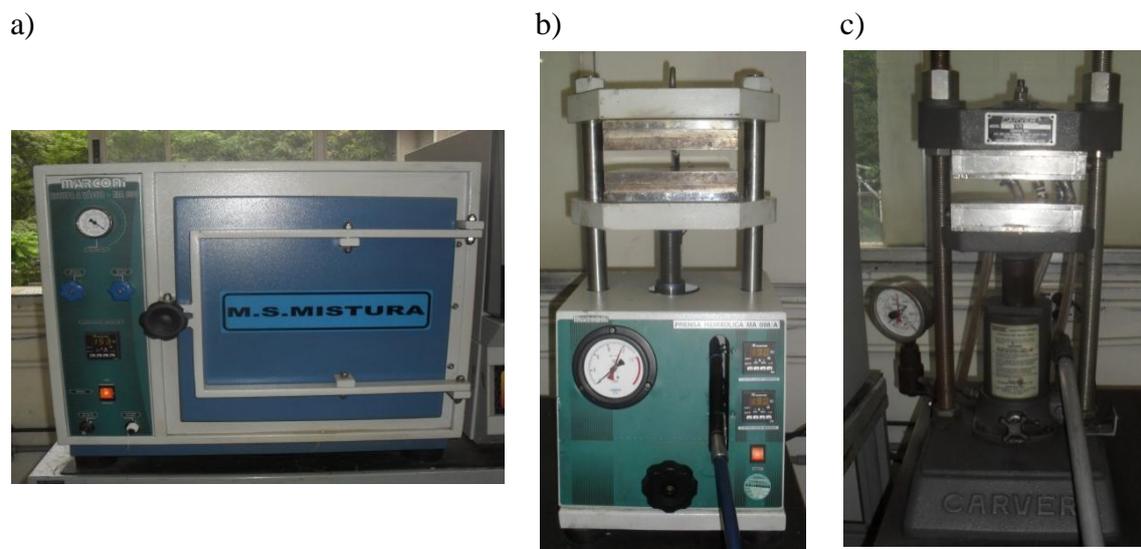


Figura 23 – Equipamentos para a moldagem por compressão: Estufa a vácuo (a), prensa de aquecimento (b) e prensa de resfriamento (c).

O material peletizado foi posto no conjunto de moldagem e este foi levado para a estufa a vácuo MARCONI / MA030, para secagem em um pré-aquecimento a 150 °C em vácuo de -200 mmHg durante 10 minutos, como mostra a Figura 24.



Figura 24 – Conjunto de moldagem de corpos de prova tipo I (a) preenchido pelos pellets da amostra (b) e sua inserção na estufa a vácuo (c).

Após o pré-aquecimento, foi retirada primeiramente a placa com os pellets e depois a placa superior, que foi posicionada com cuidado sobre os pellets. Esse conjunto foi levado para a prensa hidráulica MA 098/A MARCONI, aquecida a 190°C. As placas da prensa foram sendo aproximadas sem forçar o molde, conforme a fusão do material foi ocorrendo. Ao atingir a temperatura de 190°C, foi dado início o processo de degasagem, que consiste em aplicar e remover pressão rapidamente, seguindo as condições otimizadas em testes feitos previamente no PP virgem apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de degasagem.

Sequência de Repetições	Pressão Aplicada
3 vezes	2 toneladas
3 vezes	3 toneladas
4 vezes	4 toneladas
4 vezes	5 toneladas

Ao fim da degasagem, a pressão foi mantida em 5 toneladas por 5 min. Após esse período, o molde foi encaminhado para o resfriamento na prensa Carver modelo C, mantida a 50°C em um banho ultratermostatizado MARCONI / MA 184 dotado de bomba com circulação de água na vazão de 500 l/h, durante 5 minutos sob pressão

constante de ½ ton. Ao fim, o molde foi retirado da prensa e mantido durante 3 min em temperatura ambiente antes de ser aberto. A Figura 25 apresenta a placa com corpos de prova obtida ao fim deste procedimento, que foi aplicado tanto para as amostras sem reforço quanto para os compósitos.

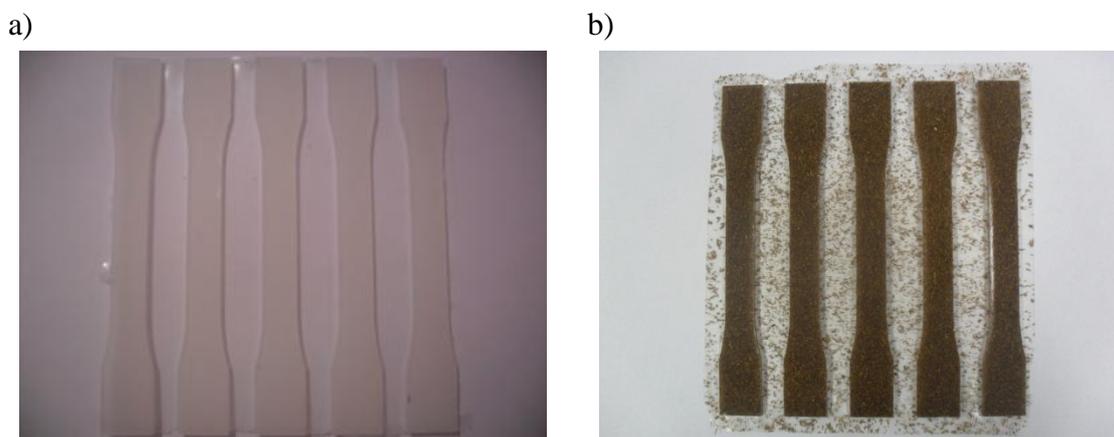


Figura 25 – Placa com cinco corpos de prova resultante do processo de moldagem aplicado às amostras sem reforço (a) e com reforço (b).

### 3.4. Preparação da fase de reforço dos compósitos

#### 3.4.1. Obtenção das fibras de coco

As fibras foram cortadas com tesoura inicialmente no tamanho de aproximadamente 5 mm. No entanto, fibras com este comprimento provocaram a obstrução da extrusora como mostra a Figura 26.

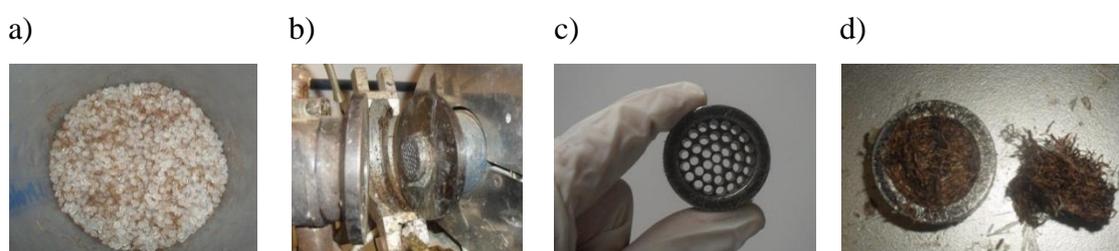


Figura 26 – Pellets de PP com 5% de fibras de 5 mm de comprimento (a), posição do regulador de fluxo na extrusora (b), canais do regulador de fluxo (c) e obstrução dos canais pelas fibras longas (d).

Logo, para possibilitar o processamento dos compósitos com fibras, algumas medidas tiveram de ser tomadas, como a redução de seu comprimento, a substituição do regulador de fluxo por um tubo sem canais e a adição controlada das fibras na extrusora, além do uso de matriz de fita, ao invés da forma de macarrão, em compósitos com mais de 2,5% de fibras.

As fibras foram cortadas novamente com tesoura em tamanhos menores. A Figura 27-a mostra duas provetas com a mesma massa de fibras, porém a da esquerda está preenchida com as fibras mais longas, e a da direita com as fibras de tamanho final reduzido, evidenciando a redução do volume aparente ocupado pelas fibras menores. A Figura 27-b mostra o formato da peça substituta do regulador de fluxo da extrusora.



Figura 27 – Alterações realizadas: redução do tamanho das fibras (a), peça substituta do regulador de fluxo (b) e seu posicionamento na extrusora (c).

As fibras tiveram a distribuição de tamanho realizada pela análise de imagens no software Image Pro Plus 6.0. Este método também foi utilizado por Spinacé *et al* [56] para a análise de tamanho de fibras menores que 1 mm. O procedimento, neste estudo com fibras de coco, consistiu na tomada de fotos das fibras espalhadas em um papel branco com uma marcação prévia de tamanho para a calibração da imagem, seguido pela binarização da imagem, aplicação da ferramenta de contagem, com separação e remoção de objetos, seguido pela análise de tamanho pelo software, exemplificado na Figura 28.



Figura 28 – Análise do tamanho das fibras pelo software Image Pro Plus 6.0: Foto das fibras espalhadas em superfície branca (a), binarização da imagem (b) e contagem e análise de tamanhos (c).

A análise de cada imagem gerou uma planilha com a caracterização das fibras presentes. Os dados das diferentes imagens foram unidos para o cálculo de comprimento médio e diâmetro médio com os seus desvios padrão.

### 3.4.2. Obtenção do pó de coco

O pó de coco foi obtido a partir da casca de coco triturada, que foi submetida a um peneiramento em tela de Tyler 32 para a remoção das frações mais grossas. O pó resultante foi seco em estufa a 105°C por 24h e, em seguida, executou-se o ensaio de granulometria, através de peneiramento em base vibracional, para a obtenção da curva granulométrica do pó de coco. A análise foi feita com o conjunto de peneiras de Tyler 35, 48, 65, 100, 150 e 200, montado em ordem crescente de mesh do topo para o fundo, e mantido em vibração nível 2 (em um sistema com 10 níveis) por 5 minutos. A Figura 29 ilustra a montagem do sistema de peneiramento vibracional.



Figura 29 – Aparelho de análise granulométrica.

### 3.4.3. Silanização das fibras/pó de coco

A modificação química da superfície das fibras/pó de coco foi obtida pelo uso do reagente 3-Aminopropil-Trietoxissilano. Inicialmente foi escolhido um tratamento de silanização de acordo com o procedimento adotado por Mello [42], onde o aminossilano era diluído em água. No entanto, com a redução do tamanho das fibras, em um processo que gerou uma certa quantidade de pó, optou-se por não utilizar este método, pois Mello [42] também observou que o pó quando silanizado com 3-APTES em meio aquoso forma um rígido torrão difícil de se desmanchar. A ficha técnica do reagente 3-APTES informa sobre sua fraca estabilidade em solventes com grupos hidroxílicos como a água, e sobre sua estabilidade em solventes como a acetona. O problema da aglomeração também foi relatado por Matuana *et al* [62], que explica que apesar da silanização ocorrer geralmente em soluções aquosas ela é recomendada para sistemas de fibras longas, enquanto sistemas particulados devem ser tratados pelo método de mistura seca com soluções de solventes orgânicos, pois é muito difícil secar a lama aquosa sem a formação do agregado rígido.

Com o objetivo de obter fibras e pó silanizados foi elaborado um procedimento onde a acetona era um dos solventes do meio reacional [62,63,64]. Baseado nesse conceito, um segundo procedimento também foi elaborado onde a reação ocorria em meio aquoso e a acetona era utilizada na etapa final como um auxiliar na secagem do material, evitando o seu enrijecimento.

### 3.4.3.1. Tratamento de silanização nº 1

Neste tratamento foi utilizada acetona como solvente para o aminossilano. Neste tratamento de silanização, a primeira etapa, hidrólise do silano, ocorre preferencialmente na superfície da fibra/pó com a água oriunda de sua umidade natural. Deste modo, o organossilanol forma uma camada monomérica na superfície da fibra.

Descrição do tratamento:

Primeiramente, o agente de acoplamento passou pelo processo de hidrólise e formação do silanol. Para isso, preparou-se uma solução contendo 0,5% p/p de 3-APTES em acetona, que é um solvente que também auxilia o tratamento pela sua capacidade de inchar as fibras/pó de coco, aumentando a área superficial exposta ao tratamento. O pH foi ajustado a 3,5 com ácido acético P.A, para garantir a hidrólise do 3-APTES. Essa solução foi mantida durante 5 min em banho ultrassônico da Unique, modelo USC-1400A, com frequência ultrassônica de 40 kHz. Em seguida foram imersos 5 g de fibras em 100 ml de solução. Este sistema foi mantido durante 45 minutos em banho ultrassônico a temperatura ambiente, como mostra a Figura 30-a. Após esse período, a mistura foi despejada sobre uma tela de aço inox mesh 100 em um funil de porcelana dentro de um bquer de 500 ml. Depois de escorrido o excesso de solução, a tela com as fibras/pó foi encaminhada para uma estufa a 65°C por 24h, para o aquecimento consolidar a ligação química entre o silano e as fibras/pó. Depois as fibras/pó foram lavados com acetona pura (para a remoção do silano não reagido) até o pH se igualar ao da acetona pura, e levadas novamente para a secagem em estufa a 80°C por 48h. A Figura 30 apresenta as primeiras etapas do processo de silanização das fibras e pó de coco.

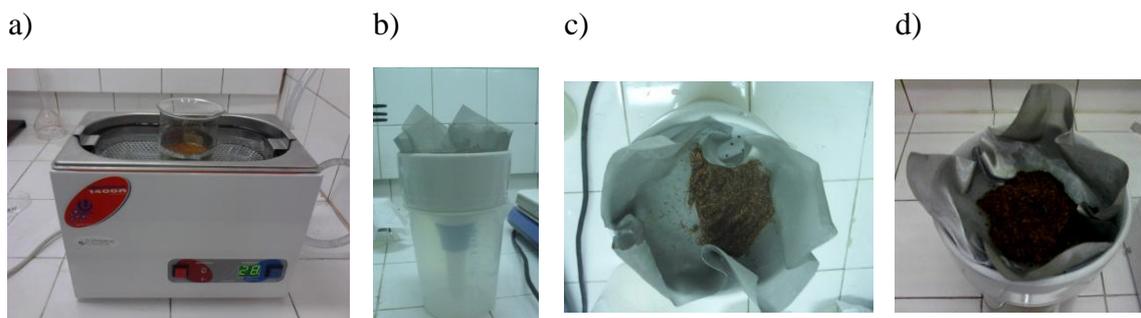


Figura 30 – Silanização em banho ultrassônico (a), drenagem da solução reagente (b) e torta úmida de fibras (c) e pó (d).

### 3.4.3.2. Tratamento de silanização n° 2

Este procedimento resgatou o tratamento aplicado por Mello [42] em pó coco, fazendo uma adaptação com base na experiência obtida com a aplicação do tratamento 1, como uma alternativa para reverter o problema de aglomeração do pó durante a secagem. A adaptação consistiu na modificação de alguns passos no tratamento de Mello [42], sendo o principal a adoção de uma lavagem com acetona no último passo, para que no final do processo de secagem fosse obtido um pó com partículas soltas, sem sinal de aglomeração.

Descrição do tratamento:

Para a silanização as fibras/pó de coco foram tratadas com uma solução aquosa a 10 % v/v de 3-APTES. O pH foi ajustado em 6 utilizando ácido clorídrico diluído a 25%. A solução foi agitada vigorosamente, em chapa de agitação magnética, por 1h em temperatura ambiente para que ocorresse a hidrólise do silano.

Para cada 100 mL de solução foram imersos 5g de fibras/pó. Essa mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 3 h para que os grupos silanóis formassem ligações hidrogênio com os grupos –OH na superfície da fibra/pó. A temperatura foi mantida em 50°C para catalisar a grafitação química do silano sobre as fibras/pó.

Ao fim das 3h, a solução foi despejada sobre uma tela de aço inox mesh 100 em um funil dentro de um béquer de 500 ml. As fibras/pó foram inicialmente lavadas com água destilada para a remoção do excesso de silano e possíveis subprodutos da reação. Em seguida as fibras/pó foram rapidamente lavadas com acetona para auxiliar no

processo de secagem. As fibras foram secas em estufa a 80°C por 48h e armazenadas em dessecador aguardando a produção dos compósitos. A Figura 31 apresenta algumas etapas do tratamento 2.

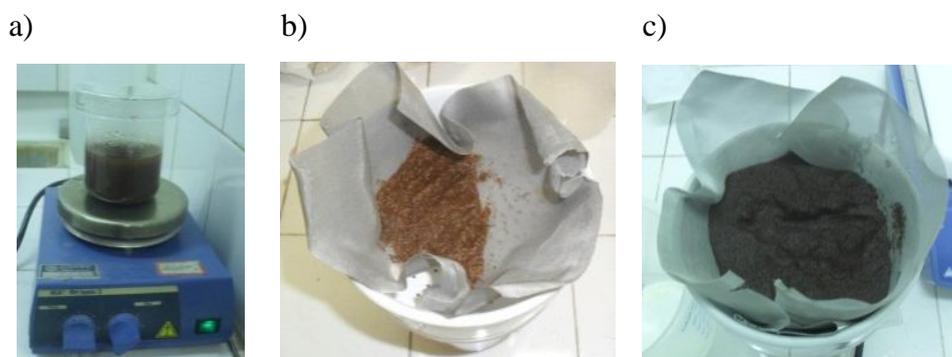


Figura 31 – Sistema reacional (a), torta úmida de fibras (b) e torta úmida de pó de coco (c).

Os reforços adicionados aos compósitos foram identificados de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 – Siglas de identificação da fase de reforço.

Identificação do reforço	Descrição
Pó / F	Pó / Fibra de coco sem tratamento
PóS1 / FS1	Pó / Fibra silanizada pelo tratamento 1
PóS2 / FS2	Pó / Fibra silanizada pelo tratatamento 2

### 3.4.4. Caracterização das fibras/pó de coco

#### 3.4.4.1. Caracterização das fibras/pó de coco por FTIR

Para identificar os componentes da fibra/pó de coco e as mudanças ocorridas na superfície, provocadas pelos tratamentos químicos, as amostras de fibras/pó de coco silanizadas e não silanizadas foram submetidas à espectroscopia de Infravermelho, na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  com 16 varreduras. O equipamento utilizado foi o espectrômetro FTIR, da PERKING ELMER, modelo Spectrum 100, com acessório de reflectância atenuada (ATR).

#### **3.4.4.2. Caracterização das fibras de coco por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens de microscopia eletrônica foram utilizadas para o estudo da textura da superfície das fibras tratadas e não tratadas. O microscópio utilizado foi um JEOL, modelo JSM 6460LV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (PEMM/COPPE/UFRJ). As imagens foram obtidas com ampliações variadas e 20kV de voltagem.

O preparo das amostras consistiu em sua fixação com fita de carbono sobre um suporte metálico. Por ser um material não condutor de elétrons, as amostras precisaram ser recobertas por um material condutivo, neste caso, foram metalizadas com ouro por *sputtering* antes da execução das análises.

### **3.5. Formação dos compósitos**

Os compósitos foram preparados com matriz de polipropileno virgem (PPE), polipropileno pós-consumo (PPpc) e a blenda entre eles (PPEpc). O percentual de antioxidante adicionado às matrizes PPE e PPpc foi definido no item 4.1. As matrizes PPpc e PPEpc necessitaram de processamento prévio, antes do preparo dos compósitos, sendo o polímero resultante dessa primeira etapa chamado de pré-matriz. A pré-matriz PPpc é o material resultante da etapa de homogeneização dos pedaços triturados dos copos com o antioxidante (descrito no item 3.2). A pré-matriz da blenda PPEpc é o resultado da homogeneização em extrusora, nas condições citadas no item 3.2, da pré-matriz do PP pós-consumo com os pellets de PP virgem, na proporção 50:50 (p/p). A matriz PPE tem como pré-matriz os próprios pellets de PP comercial.

Para mensurar o efeito da adição de reforço ao compósito foram preparadas amostras sem reforço. Essas amostras foram fiéis ao histórico do polímero no compósito, ou seja, como no compósito o histórico do PP pós-consumo seria de duas passagens pela extrusora (uma para a fabricação da pré-matriz e outra para a incorporação do reforço à massa polimérica) a sua referência foi moldada a partir de pellets com dois ciclos de extrusão. A Tabela 8 apresenta as siglas de identificação utilizadas para as matrizes e suas descrições.

Tabela 8 – Siglas de identificação das matrizes.

Identificação da amostra	Descrição
PPe	PP virgem após um ciclo de extrusão
PPepc	Blenda 50:50 (p/p) entre PP virgem e pós-consumo após dois ciclos de extrusão
PPpc	PP pós-consumo após dois ciclos de extrusão

Os compósitos foram separados em grupos de acordo com a origem da matriz. Cada grupo foi preparado em uma única partida, começando pelo preparo da pré-matriz que foi dividida em 5 porções, uma para cada amostra. A sequência de preparo das amostras é exemplificada pelo fluxograma da Figura 32.

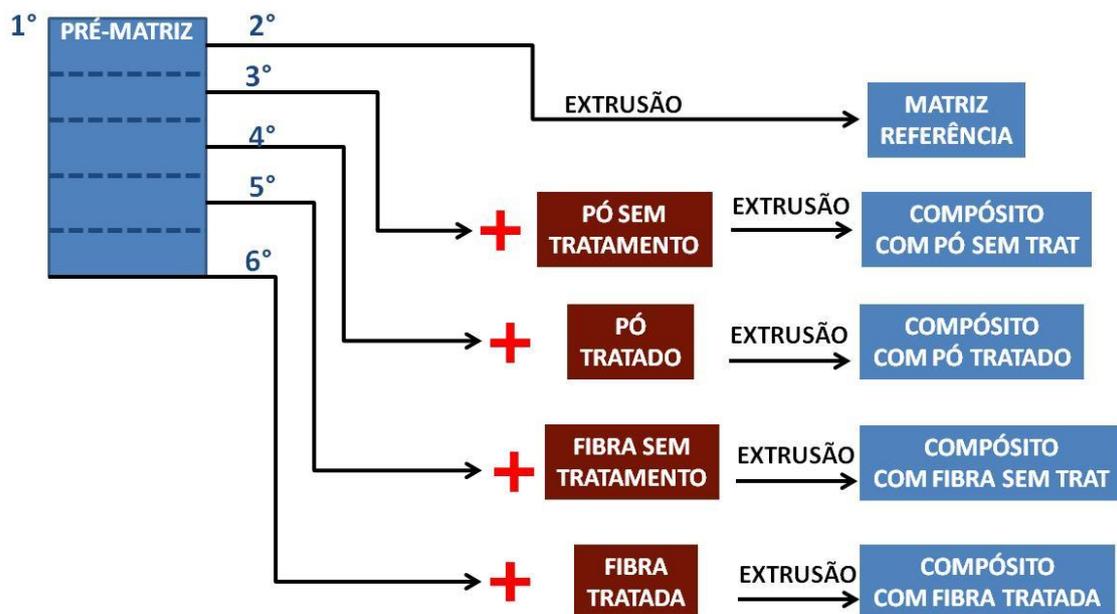


Figura 32 - Fluxograma de montagem dos compósitos.

As amostras de referência das matrizes foram processadas por extrusão nas condições citadas no item 3.2. Os materiais foram extrusados na forma de macarrão, peletizados e moldados por compressão (Figura 33).

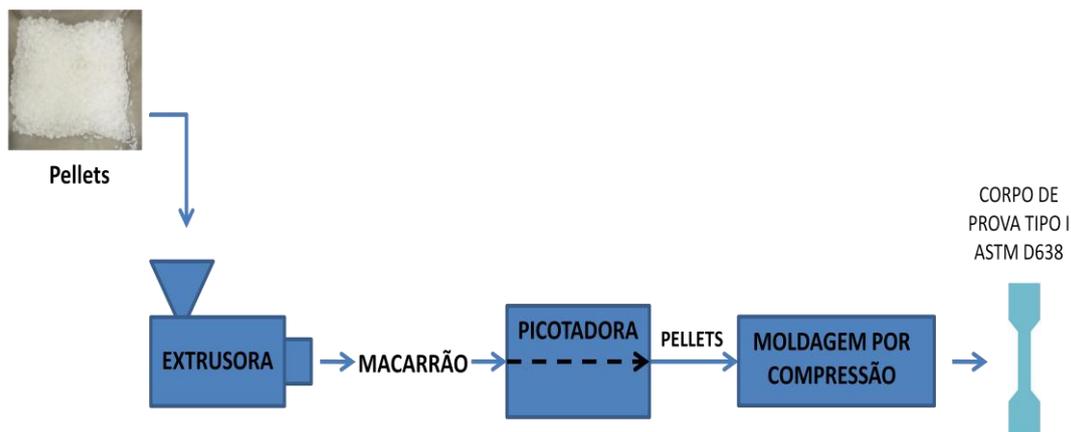


Figura 33 – Fluxograma de processamento das matrizes sem reforço.

### 3.5.1. Processamento dos compósitos

As composições dos compósitos preparados estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Descrição dos compósitos de acordo com suas siglas de identificação.

Identificação do compósito	Reforço	Tratamento	Polímero da Matriz
PPe	-	-	100% virgem
PPe 5%F	Fibras	-	
PPe 10%F		-	
PPe 15%F		-	
PPe 2%F		-	
PPe 2%FS2		TRAT 2	
PPe 2%Pó	Pó	-	
PPe 2%PóS2		TRAT 2	
PPepc	-	-	50% virgem/50% pós-consumo
PPepc 2%F	Fibras	-	
PPepc 2%FS2		TRAT 2	
PPepc 2%Pó	Pó	-	
PPepc 2%PóS2		TRAT 2	
PPpc	-	-	100% pós-consumo
PPpc 2%F	Fibras	-	
PPpc 2%FS2		TRAT 2	
PPpc 2%Pó	Pó	-	
PPpc 2%PóS2		TRAT 2	

O processo de obtenção dos compósitos levou em consideração o caráter higroscópico das fibras/pó de coco e a importância da dispersão do reforço na matriz. Estes fatos foram contornados mantendo-se as fibras/pó em aquecimento a 105°C por 24h antes do seu processamento e, dividindo-se o reforço e a matriz em porções (Figura 34) que eram misturadas no momento da adição à extrusora, para que as fibras/pó fossem homogeneamente dispersos na massa polimérica extrusada.



Figura 34 – Componentes dos compósitos divididos em porções: polímero da matriz (a), fibra de coco (b) e pó de coco (c).

Devido ao caráter higroscópico do reforço, o macarrão/fita de compósito obtido na saída da extrusora foi puxado sem a passagem pelo banho de água, como mostra a Figura 35.

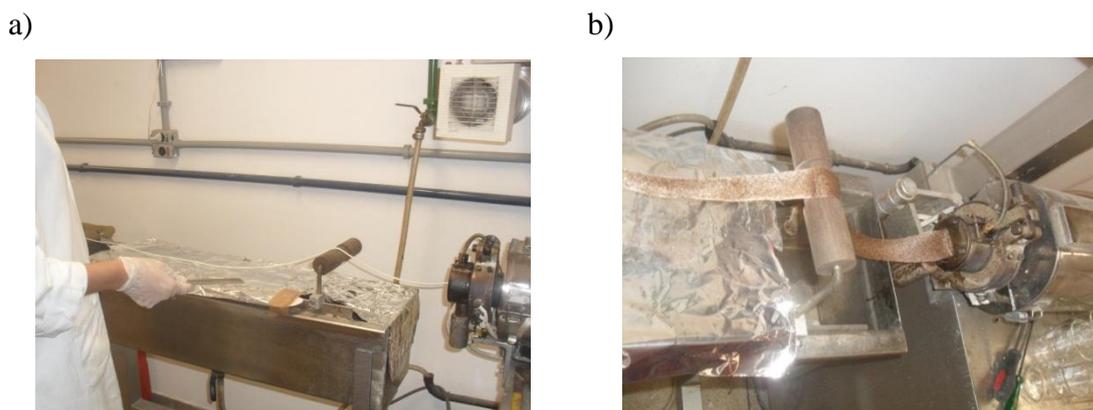


Figura 35 – Obtenção do fio de compósito (a) e fita de compósito (b) sem o resfriamento em água.

A Figura 36 apresenta o fluxograma generalizado de processamento dos compósitos.

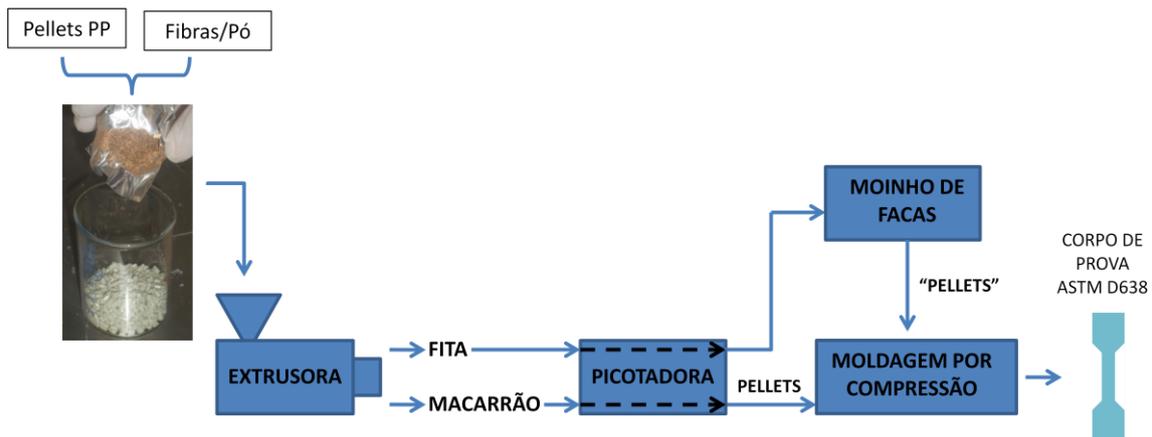


Figura 36 – Fluxograma do processamento dos compósitos.

Primeiramente as massas de fibras/pó foram divididas em porções e colocadas em trouxinhas de papel latão e levadas para uma estufa a 105°C por 24h antes da extrusão. A massa de polímero da matriz também foi dividida em porções e foi misturada ao reforço no momento da extrusão. O macarrão/fita obtido na saída da extrusora, sem passar pelo resfriamento em água, foi encaminhado à picotadora. O macarrão picotado já estava pronto (na forma de pellets) para a moldagem por compressão. Já a fita picotada precisou passar pelo moinho de facas, tipo WYLLIE de 2 CV de potência, para a redução do seu tamanho e aproximação à geometria de pellets, mostrados na Figura 37. Os pellets dos compósitos foram mantidos em dessecador aguardando a moldagem dos corpos de prova.



Figura 37 – Aspecto dos pedaços de fita triturados.

A extrusão de fitas foi um recurso utilizado para a extrusão de compósitos com 5, 10 e 15% de fibras de coco, para evitar o entupimento da saída da extrusora e para

garantir a dispersão dessas quantidades de carga na matriz polimérica. Observa-se na Figura 38 as fitas obtidas com 10 e 15% de fibras de coco, nota-se inclusive a tendência de orientação alinhada das fibras adotada devido ao escoamento da massa fundida na extrusora.

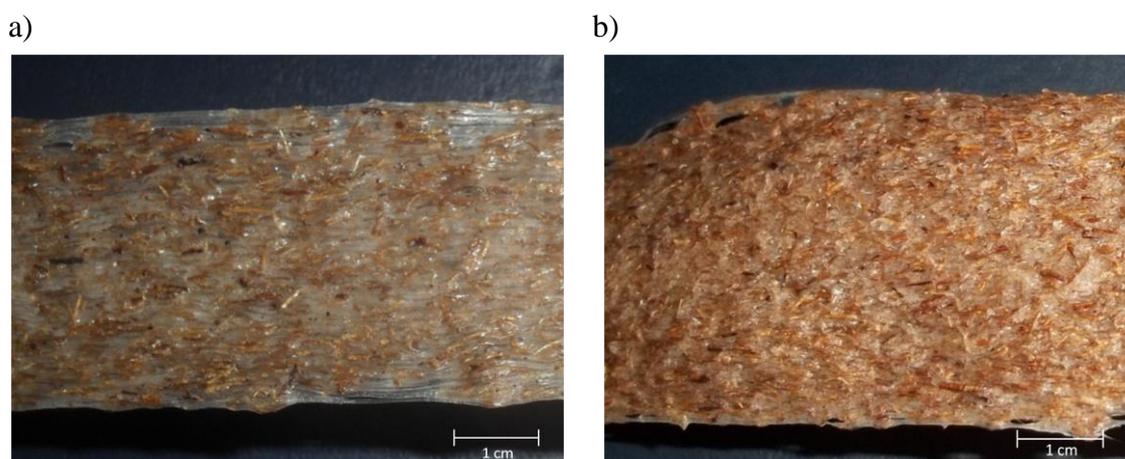


Figura 38 – Imagem das fitas dos compósitos com 10% de fibras (a) e com 15% de fibras (b).

### 3.6. Caracterização dos compósitos

#### 3.6.1. Determinação do Índice de Fluidiez

O índice de fluidez das amostras de polipropileno foi determinado com o plastômero da Zwick Roell, pertencente ao Laboratório de Polímeros (LabPol/COPPE/UFRJ). O ensaio procedeu de acordo com a norma ISO 1133 [65]. É um método aplicado para se determinar a processabilidade do material e também para fins de controle de qualidade [2]. Em reciclagem, é essencial para a verificação da uniformidade dos diferentes lotes [66]. Esta medida traduz a capacidade que a massa polimérica fundida tem de escoar por um cilindro de extrusão do plastômero, sob a pressão de um pistão com uma carga incidente. É uma propriedade inversamente proporcional à viscosidade do material, medida nos mesmos parâmetros do teste. No caso do polipropileno estes parâmetros são temperatura igual a 230°C e carregamento do pistão igual a 2,16 kg [65]. O resultado é reportado como a massa de polímero extrusado em dez minutos de experimento [2].

### 3.6.2. Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das fibras de coco tratadas quimicamente e não tratadas foram realizadas para identificar os componentes da fibra/pó de coco e as mudanças na superfície provocadas pelos tratamentos químicos. As amostras de PP das diferentes fontes também foram submetidas ao ensaio para constatar a sua igualdade de grupamentos químicos, assim como averiguar se a adição de antioxidante pode promover alguma alteração nos grupamentos químicos do material. Foi utilizado o espectrômetro da Perking Elmer, modelo Spectrum 100, com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As aquisições foram realizadas no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras.

### 3.6.3. Caracterização por difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a análise do grau de cristalinidade atingida pela matriz no compósito após a moldagem dos corpos de prova. A análise foi feita em um Difratorômetro de raios-X modelo XRD 6000 da Shimadzu que opera com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,542\text{nm}$ ). Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 5 a 60° em  $2\theta$ , passo de 0,05° por 2s.

As amostras tiveram o seu grau de cristalinidade calculados pela Equação 1, seguindo a metodologia descrita no artigo de Oliveira *et al* [67], onde a partir de um software a área integrada abaixo da curva é calculada, assim como a área abaixo da base dos picos (halo da região amorfa). A diferença entre estes dois valores resulta na área dos picos que representa a porção cristalina do material. Aplicando-se os resultados na Equação 1 abaixo, foram obtidos os graus de cristalinidade.

$$\%Xc = \left( \frac{I_c}{I_c + k.I_a} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 1 [67]}$$

Em que  $I_c$  é a área da região cristalina,  $I_a$  é a área da região amorfa e  $K$  é a constante de proporcionalidade característica do polímero, considerado como 0,98 para polipropileno [68].

### 3.6.4. Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de caracterização térmica de materiais capaz de medir o fluxo de calor entre uma amostra de referência e a amostra em estudo, submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. É um ensaio capaz de detectar as transições de fase de primeira e segunda ordem em polímeros. Dessa forma, são obtidas a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ), o grau de cristalinidade ( $X_c$ ), entre outras propriedades [2].

Esta técnica foi aplicada às amostras de polipropileno virgem e pós-consumo, sob atmosfera de  $N_2$ . O equipamento utilizado foi o DSC modelo Q 8000, da Perkin Elmer pertencente ao laboratório multiusuário (LMCM/COPPE/UFRJ). Neste ensaio a amostra, cerca de 7 mg, foi submetida a aquecimentos e resfriamentos controlados, seguindo as condições do fluxograma da Figura 39, enquanto sensores térmicos registravam as transições de calor.

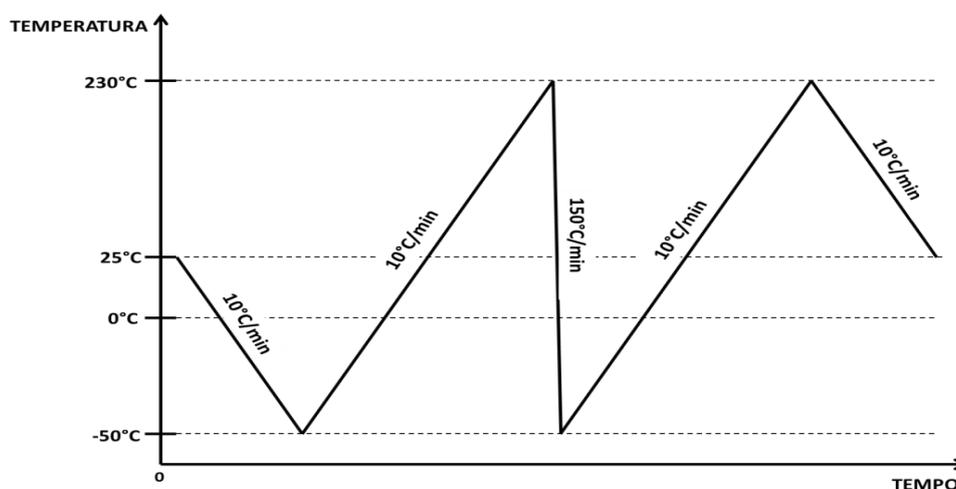


Figura 39 – Rampas de resfriamento e aquecimento da análise de DSC aplicada às amostras de polipropileno.

Os resfriamentos e aquecimentos são divididos em ciclos e, no primeiro, o material é resfriado para que no aquecimento subsequente de -50°C até 230°C fosse possível extrair a  $T_g$  e a  $T_f$ . Nessa fase, os valores encontrados foram resultantes das condições de moldagem dos corpos de prova. Em seguida, deu-se início ao segundo ciclo, onde o material foi submetido a um resfriamento rápido para eliminação do

histórico térmico. Um novo aquecimento foi conduzido na mesma taxa de aquecimento do primeiro ciclo, onde novamente se obteve a  $T_g$  e a  $T_f$  como propriedades da natureza química do polímero. Por fim, durante a última etapa de resfriamento foi coletada a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das amostras.

O grau de cristalinidade das matrizes poliméricas foi calculado de acordo com a Equação 2, abaixo:

$$Xc (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{Equação 2 [25]}$$

Onde  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino e foi estimada em 209 J/g [25].

### 3.6.5. Ensaio de tração

O ensaio de tração é um dos ensaios mecânicos mais importantes para o estudo de resistência dos materiais. É fundamentado na submissão de um material a uma força axial de tração causando o alongamento no eixo longitudinal, onde ele se deforma até a sua ruptura. O objetivo é determinar o seu comportamento diante da força de tração e a sua resistência até o momento de ruptura. O ensaio de tração fornece a curva de tensão *versus* deformação, a partir da qual se extrai as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência, tensão de fratura, alongamento na ruptura, etc [2].

O módulo de elasticidade é a medida da rigidez de um material expressa pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante na região de deformação elástica [69]. O limite de escoamento é a tensão máxima que o material suporta no regime elástico de deformação, onde o acréscimo de tensão faz com que o material não siga mais a lei de Hooke (Equação 3) e comece a sofrer deformação plástica irreversível. Já o limite de resistência é o ponto limite onde toda a deformação plástica deixa de ser uniforme na secção transversal [2].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3 [2]}$$

Onde:

$E$  é o módulo de elasticidade ou Módulo de Young.

$\sigma$  é a tensão.

$\varepsilon$  é a deformação.

As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas pelo ensaio de tração, seguindo a norma ASTM D-638, realizado em uma máquina universal de ensaios INSTRON 5582, pertencente ao Laboratório de Polímeros (LabPol/COPPE/UFRJ). O ensaio foi conduzido com célula de carga de 10 kN e velocidade de carregamento de 50mm/min. Foram realizados no mínimo 5 ensaios de cada amostra. As medidas das deformações axiais do corpo de prova foram tomadas por um vídeo extensômetro avançado (AVE) acoplado à Instron. Os corpos de prova utilizados foram moldados conforme as dimensões indicadas na ASTM D-638 para o tipo I, ilustrado nas Figuras 40 e 41.

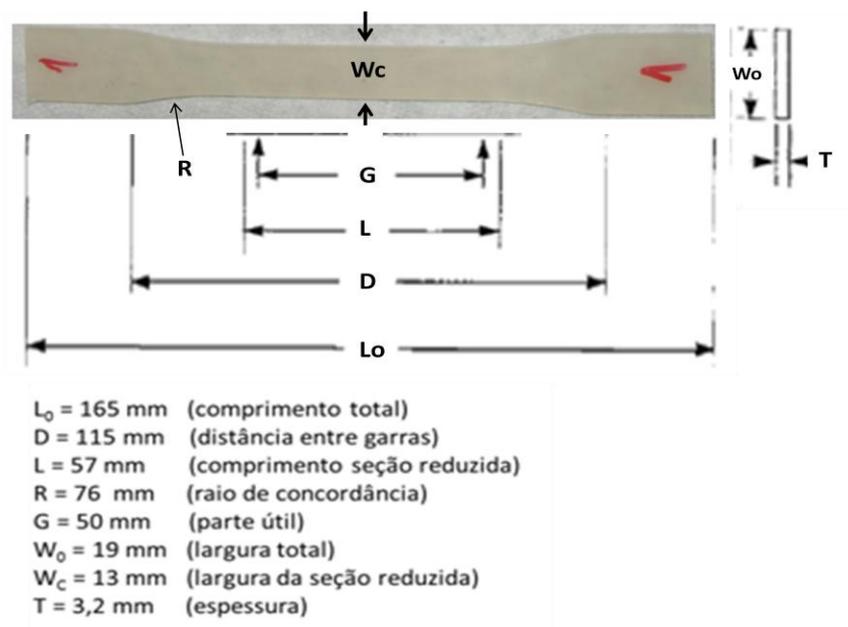


Figura 40 – Dimensões do corpo de prova do tipo I, de acordo com a ASTM D638 [61].

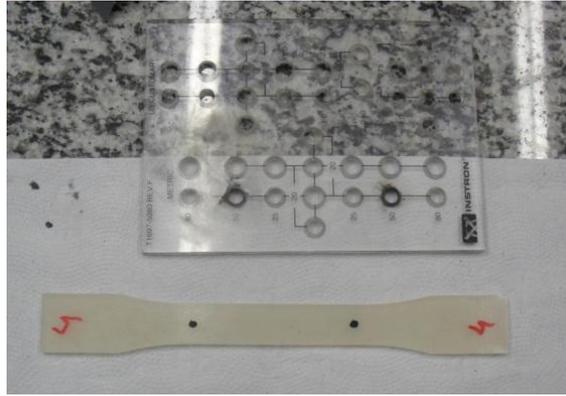


Figura 41 – Preparação do corpo de prova pela marcação da parte útil.

A Figura 42 apresenta as imagens do equipamento INSTRON e o posicionamento do corpo de prova no equipamento antes e após o ensaio, com o corpo de prova já fraturado.

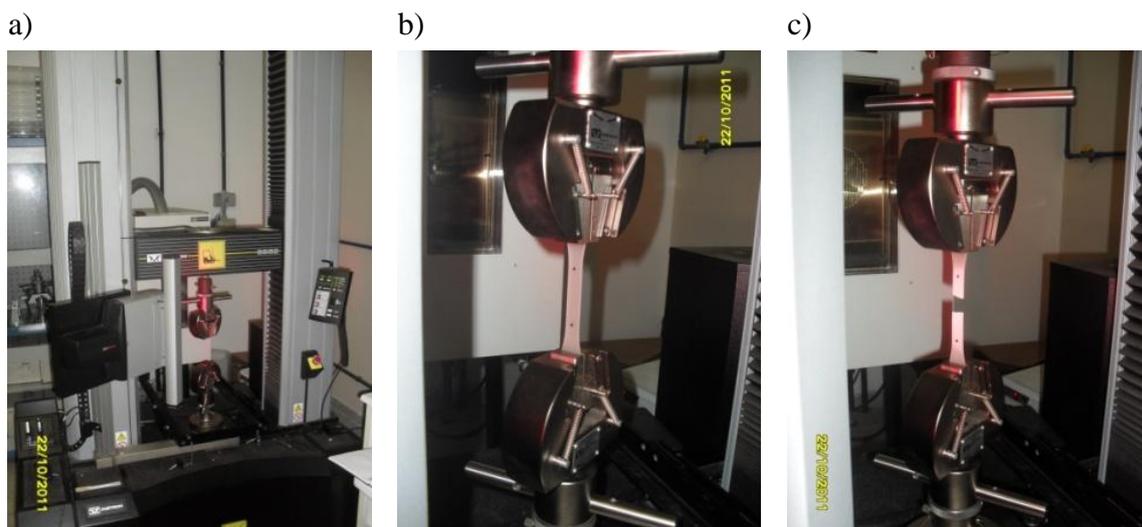


Figura 42 – Ensaio de tração: Máquina Instron dotada de vídeo extensômetro (a), corpo de prova posicionado nas garras da Instron (b) e fratura do corpo de prova (c).

### 3.6.5.1. Tratamento estatístico dos dados de tração

Os resultados de limite de escoamento, limite de resistência e módulo de elasticidade obtidos a partir dos ensaios de tração foram submetidos aos testes estatísticos para a validação de sua significância. Foram calculados primeiramente os valores de média e desvio padrão das amostras analisadas com o uso das Equações 4 e 5 respectivamente.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{Equação 4 [70]}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Equação 5 [70]}$$

Onde:

$\bar{X}$  é a média do grupo de dados.

$n$  é o número de corpos de prova ensaiados.

$X_i$  é o resultado da amostra.

$s$  é o desvio padrão.

A significância entre os resultados médios das amostras foi avaliada pelo teste de hipóteses para duas médias populacionais a um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Para isso, foi aplicado o Teste *t Student* (teste *t*) para observações independentes aos pares de conjunto de dados de grupos que, nesta dissertação, se diferem pela fonte da matriz e pela ausência ou presença de reforço tratado ou não tratado. Antes da aplicação do teste *t* foi necessário executar o teste *F* para a verificação da significância entre as variâncias de cada grupo a partir do cálculo de  $F_c$  pelas Equações 6 e 7, e sua comparação com o valor tabelado ( $F_t$ ), encontrado na Tabela de distribuição *F* do Anexo I [71] a partir do cálculo dos graus de liberdade pelas Equações 8 e 9.

$$S^2 = \frac{\sum(x_i)^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1} \quad \text{Equação 6 [70]}$$

$$F_c = \frac{S_{maior}^2}{S_{menor}^2} \quad \text{Equação 7 [70]}$$

$$\text{graus de liberdade do numerador} = n_i - 1 \quad \text{Equação 8 [70]}$$

$$\text{graus de liberdade do denominador} = n_i - 1 \quad \text{Equação 9 [70]}$$

Se o resultado da comparação for  $F_c < F_t$  considera-se a hipótese nula ( $H_0$ ) de que as variâncias sejam iguais ( $S_1^2 = S_2^2$ ), calcula-se a variância ponderada pela Equação 10 e o valor de  $t_c$  com a Equação 11. O valor tabelado ( $t_t$ ) é encontrado na Tabela de Distribuição t Student do Anexo I [71], a partir do cálculo do grau de liberdade com a Equação 12.

$$S_p^2 = \frac{(n_1-1) \cdot S_1^2 + (n_2-1) \cdot S_2^2}{n_1+n_2-2} \quad \text{Equação 10 [70]}$$

$$t_c = \frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{\sqrt{S_p^2 \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad \text{Equação 11 [70]}$$

$$\text{graus de liberdade} = n_1 + n_2 - 2 \quad \text{Equação 12 [70]}$$

No caso de se obter  $F_c > F_t$ , rejeita-se a hipótese nula ( $H_0$ ) de que as variâncias sejam iguais ( $S_1^2 \neq S_2^2$ ). Neste caso, o valor de t foi calculado utilizando-se a Equação 13 e o valor tabelado ( $t_t$ ) foi encontrado a partir do cálculo dos graus de liberdade com a Equação 14.

$$t_c = \frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{\sqrt{\left( \frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)}} \quad \text{Equação 13 [70]}$$

$$g = \frac{\left( \frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{\left( \frac{S_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1-1} + \frac{\left( \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2-1}} \quad \text{Equação 14 [70]}$$

Obtendo-se  $t_c < t_t$  considera-se a hipótese nula ( $H_0$ ) de que as médias sejam iguais ( $\mu_1 = \mu_2$ ). No caso em que  $t_c > t_t$ , rejeita-se essa hipótese e considera-se que as diferenças entre as médias populacionais sejam significativamente diferentes ( $\mu_1 \neq \mu_2$ ).

Os resultados da análise estatística se encontram tabelados no Anexo I.

### **3.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a tomada de imagens ampliadas da superfície de fratura dos corpos de prova dos compósitos, permitindo a avaliação da interação interfacial entre a fibra de coco e a matriz, sendo o molhamento da matriz sobre o reforço uma função da eficiência do tratamento químico superficial das fibras/pó de coco. As imagens foram ampliadas com aumentos variando entre 150 e 1900 vezes, com voltagem de 20kv. Foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JSM 6460LV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (PEMM/COPPE/UFRJ).

O preparo da amostra foi explicado no item 3.4.4.2.

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estudo da adição de antioxidante

Nesta dissertação, foi estudada a reciclagem de embalagens plásticas, particularmente os copos de guaraná natural feitos de polipropileno. Na reciclagem é recomendado o uso de aditivos antioxidantes na etapa de reprocessamento térmico. Foi utilizado o antioxidante Recyclostab 451 AR. Apesar da dosagem de aditivo recomendada pelo fabricante ser de 1% p/p nas extrusões de material reciclado, foi realizado um estudo com quantidades intermediárias, entre 0 e 1%, para verificar se a dosagem máxima seria a mais adequada. Em comparação com outras pesquisas, esse teor foi considerado elevado. Martins *et al* [25] dosaram 0,2 e 0,4% de Recyclostab 411, considerado da mesma família que o antioxidante utilizado nesta dissertação, em seu estudo de reciclagem de polipropileno pós-consumo.

O estudo consistiu em extrusar amostras variando-se o percentual de aditivo em 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%. Apesar de o uso ser recomendado para reciclagem, esse estudo foi aplicado também ao PP virgem, pois como este passaria pelo processo de extrusão na formação do compósito, seria interessante medir o efeito deste processamento sobre sua resistência mecânica e a preservação conferida pela adição de antioxidante. As amostras foram avaliadas pelo ensaio mecânico de tração, e os resultados estão apresentados na Figura 43, que foi o critério utilizado para a definição da quantidade de antioxidante presente nas matrizes dos compósitos a serem produzidos. O limite de resistência de referência foi o obtido com o PP comercial sem extrusão, moldado e ensaiado por tração em laboratório (38,20 MPa), já que a proposta do uso do Recyclostab 451 AR é resgatar as propriedades originais do polímero.

Os resultados dos ensaios de tração mostraram que tanto o PP pós-consumo (PPpc) como o PP virgem extrusado (PPe) sem a adição do antioxidante apresentaram, respectivamente, resistência à tração 13% e 7% inferior ao PP virgem. Verificou-se que a adição de antioxidante em percentuais menores do que o recomendado pelo fabricante permitiu ao PP pós-consumo se aproximar do limite de resistência do PP comercial, além de alcançar uma maior rigidez evidenciada pelo aumento do módulo de elasticidade, viabilizando a sua reciclagem. No entanto, a adição de antioxidante ao PP virgem não preservou o material tendo sido prejudicial a sua resistência mecânica.

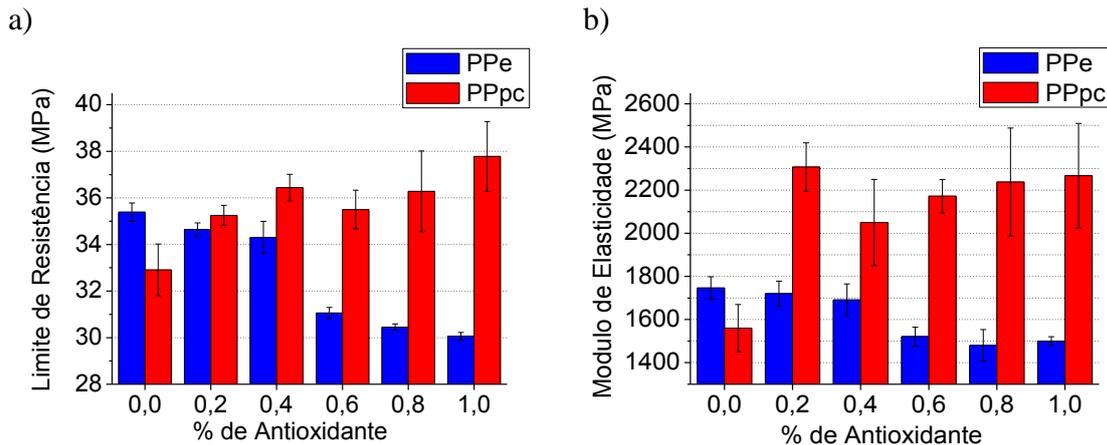


Figura 43 – Propriedades mecânicas das amostras de PP virgem e pós-consumo em virtude da adição de antioxidante: limite de resistência (a) e módulo de elasticidade (b).

A Figura 44 apresenta os resultados de deformação na ruptura das amostras PPe. Observa-se que o aumento do percentual de antioxidante promoveu um aumento da ductilidade desse material, constatado pelo aumento de 352% da capacidade de deformação até a ruptura com a adição de 1% de Recyclostab 451 AR.

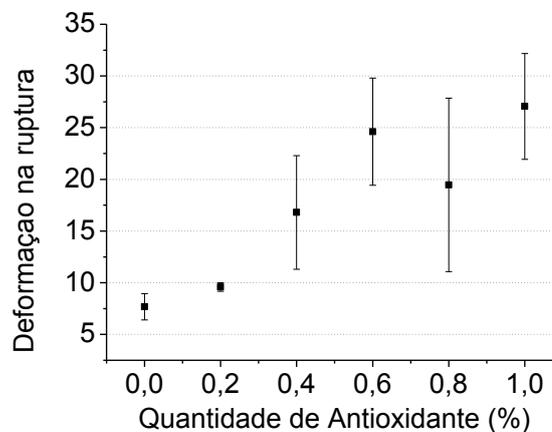


Figura 44 - Deformação na ruptura das amostras de PPe.

Para averiguar se a ação do antioxidante na amostra PPe seria ativada ao longo de sucessivos ciclos térmicos do material, as amostras com 0%, 0,2% e 0,4% de aditivo foram submetidas a 2º e 3º passagem pela extrusora, sem a adição de mais antioxidante. Para efeito comparativo, o mesmo teste foi feito com a amostra PPpc. Os resultados se encontram nos gráficos da Figura 45.

Observou-se na Figura 45-a que a presença do antioxidante na amostra PPe não alterou a resistência do material ao longo do desgaste térmico, já que as amostras aditivadas com 0,2% e 0,4% apresentam o mesmo perfil de perda de resistência ao longo dos ciclos. O mesmo procedimento foi aplicado ao PP pós-consumo (Figura 45-c e Figura 45-d) e as propriedades não sofreram alterações consideráveis no 2º e 3º ciclo de extrusão.

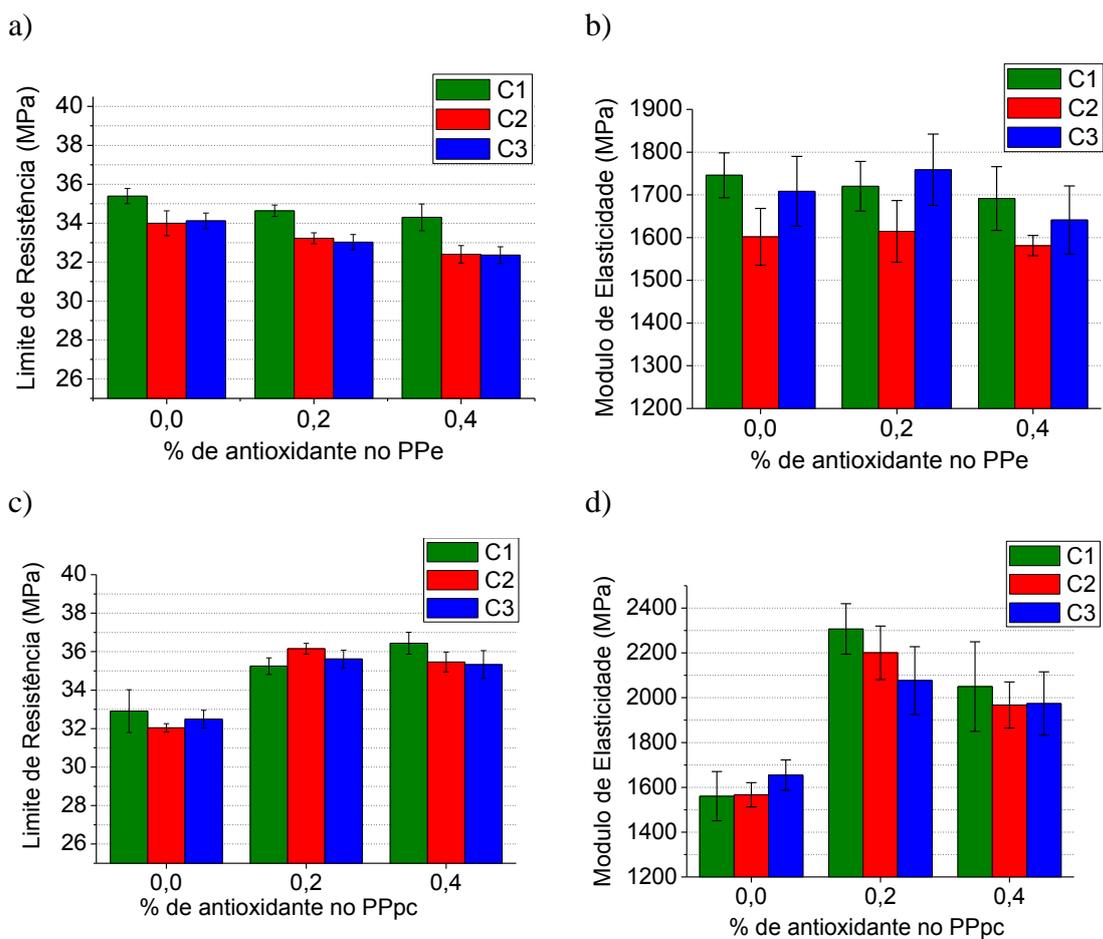


Figura 45 – Propriedades mecânicas do PPe e PPpc em três ciclos de extrusão: limites de resistência do PPe (a), módulos de elasticidade do PPe (b), limites de resistência do PPpc (c) e módulos de elasticidade do PPpc (d).

Como citado anteriormente, os ensaios de tração foram o critério de aprovação do teor de antioxidante a ser utilizado nas matrizes. Diante dos resultados, concluiu-se que a matriz de polipropileno virgem não deveria conter Recyclostab 451 AR devido ao efeito negativo sobre o limite de resistência do material. No caso do polipropileno pós-consumo, a adição do aditivo teve efeito positivo sobre as propriedades mecânicas do material, tendo sido escolhida a concentração de 0,4% p/p. Esta composição rendeu um

aumento de cerca de 11% no limite de resistência do PPpc. Este rendimento ficou muito próximo aos outros percentuais maiores de antioxidante, e apesar da amostra com 1% ter obtido 1,34 MPa a mais do que a amostra com 0,4% este crescimento não foi proporcional, levando-se em consideração que o teor de aditivo mais que dobrou na amostra. Além disso, a concentração de 0,4% está em torno da dosagem mais comumente utilizada. O teste de hipóteses aplicado às amostras com 0,4 e 1% verificou que não houve diferença significativa entre as médias de seus limites de resistência ao nível de 5% de significância.

Os ensaios de caracterização a seguir foram aplicados nas amostras deste estudo de dosagem de antioxidante com o objetivo de elucidar os efeitos do aditivo Recyclostab 451 AR nos polímeros virgem e pós-consumo.

#### 4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho por FTIR

O espectrograma de FTIR da Figura 46 apresenta as bandas de absorção na região do infravermelho do aditivo Recyclostab 451 AR e a Tabela 10 identifica as atribuições de algumas das bandas de absorção referentes aos grupamentos fenólicos existentes neste aditivo.

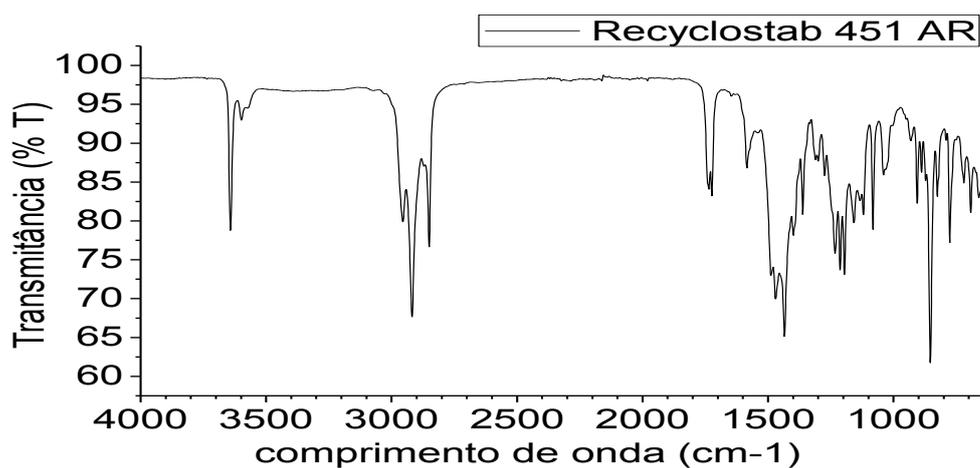


Figura 46 – Espectros de FTIR do antioxidante Recyclostab 451 AR.

Tabela 10 – Principais bandas de absorção do Recyclostab 451 AR e suas atribuições [72].

Banda de Absorção	Atribuição
3050 – 2800	Estiramento axial de C-H do anel aromático
1600 – 1400	Estiramento axial de C=C-C do anel aromático
1225 – 950	Deformação angular de C-H do anel aromático no plano
900 – 670	Deformação angular de C-H do anel aromático fora do plano
770 – 730 / 710 – 690	Monossustituição no anel aromático (fenol)

As amostras de PP com e sem antioxidante foram submetidas à análise de infravermelho para averiguar a ocorrência de alguma alteração nos grupamentos químicos do polímero devido à adição deste aditivo. A Figura 47 apresenta os espectros de FTIR das amostras de polipropileno extrusado e pós-consumo, que permite identificar a estrutura química do polipropileno. Foram encontradas as duas bandas características deste polímero: a primeira na região entre 3000-2750  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento axial da ligação C-H em alcanos e a segunda banda na região entre 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação angular da ligação C-H [72,73]. Além disso, não foi observada alteração nas bandas de absorção com o aumento do percentual de antioxidante na composição das amostras. Também não foi possível observar as bandas referentes ao antioxidante em nenhuma composição testada.

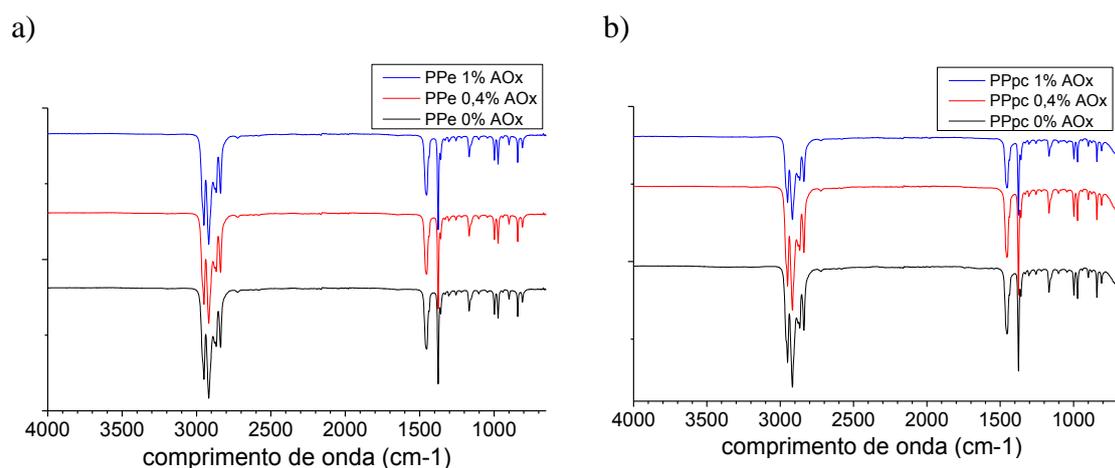


Figura 47 – Espectros de FTIR da adição de antioxidante no polipropileno virgem (a) e polipropileno pós-consumo (b).

#### 4.1.2. Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para permitir a análise do grau de cristalinidade das amostras de polímeros e compósitos após o processo de moldagem dos corpos de prova. Primeiramente, foi feita uma avaliação do efeito da adição do antioxidante durante a extrusão das amostras.

A Figura 48 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de PPe contendo de 0 a 1% de antioxidante. A amostra sem antioxidante apresentou picos de difração em  $2\theta = 14,5^\circ, 16,5^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 21,5^\circ, 25,5^\circ$  e  $29^\circ$  correspondentes aos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (060) e (220) na fase cristalina  $\alpha$ , e o pico em  $2\theta = 21^\circ$  no plano (301) referente à fase cristalina  $\beta$ . No entanto, a partir da adição de 0,4% de antioxidante no PPe, foi observada a presença de um novo pico de difração em  $2\theta = 16^\circ$  e um aumento da intensidade do sinal em  $2\theta = 21^\circ$ . Estes sinais são associados aos planos (300) e (301) referentes à presença de fase cristalina  $\beta$ . Além disso, notou-se uma redistribuição das intensidades dos picos, possivelmente devido ao efeito de nucleação de cristais  $\beta$ , indicado pelo aumento gradual da área dos picos cristalinos fase  $\beta$  e redução dos picos referentes a cristais de fase  $\alpha$  [74]. A Figura 48-b mostra a evolução no plano (300) na formação de fase  $\beta$ .

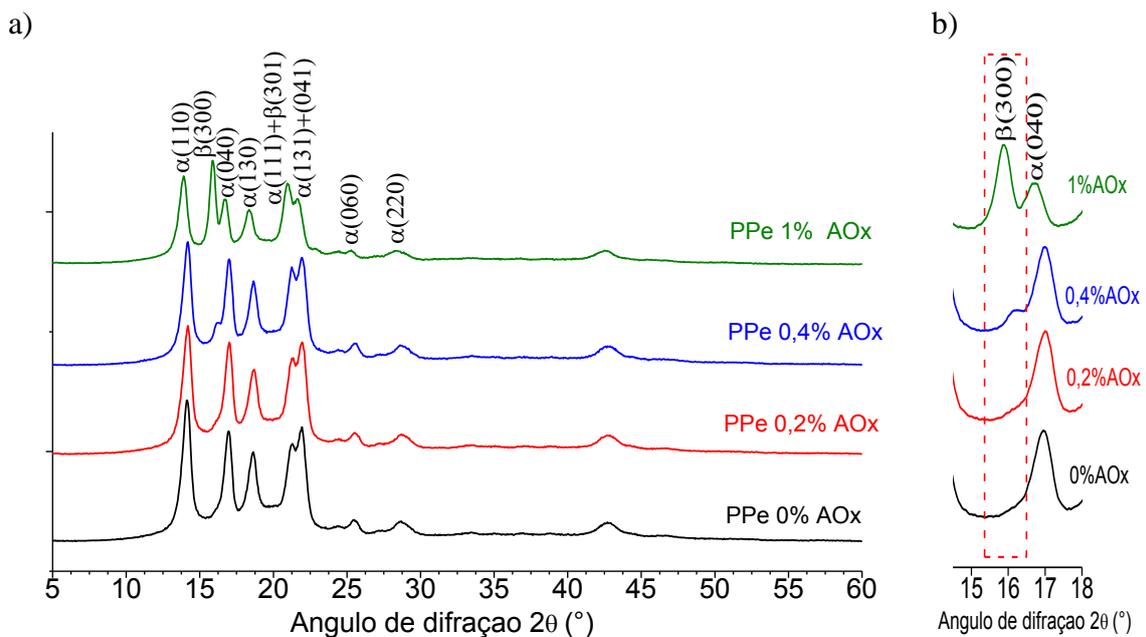


Figura 48 – Difratogramas de raios-X das amostras de PP virgem contendo percentuais variados de antioxidante (a) e ampliação na região de  $15-18^\circ$  (b).

No polipropileno isotático a fase cristalina  $\alpha$  é predominante quando o sistema é submetido a condições comuns de resfriamento da massa fundida e possui geometria de célula unitária monoclinica, enquanto na fase  $\beta$  este sistema possui geometria romboédrica (ou trigonal) [75]. A fase  $\beta$  é obtida sob condições específicas e pode se formar pela adição de agentes nucleantes, pela taxa de resfriamento na região de cristalização ou pela orientação por cisalhamento [76], sendo assim, materiais submetidos à extrusão ou moldagem por injeção também podem ter a nucleação de cristais  $\beta$  favorecida [74].

O aumento na fase  $\beta$  justifica o decréscimo no limite de resistência e módulo de elasticidade do PPe com o aumento do percentual de antioxidante [75,77,78]. Raab *et al* [75] estudaram a adição de agentes nucleantes de fase  $\beta$  em polipropileno e verificaram que o aumento desta fase acarreta na queda do módulo de Young e do limite de resistência do polipropileno isotático, tomando como referência o polímero sem adição de nucleante.

A fase cristalina  $\beta$  também é a responsável pelo aumento da deformação na ruptura das amostras de PPe contendo antioxidante, conforme observado na Figura 44. A ductilidade da fase  $\beta$  é muito maior do que a da fase  $\alpha$  e a sua presença pode levar a deformações muito altas na ruptura e ao aumento na resistência ao impacto [79].

Alguns aditivos, como pigmentos, podem agir como agentes nucleantes favoravelmente à fase  $\beta$ , mesmo sem ter essa finalidade. Radhakrishnan *et al* [80] estudaram a adição de dois pigmentos para verificar se agiriam como agentes nucleantes de fase  $\beta$  e verificaram que um deles proporcionou uma amostra constituída quase que totalmente pela fase  $\beta$ . Os polímeros comerciais já vêm aditivados com antioxidante de fábrica com a quantidade necessária para o processo de manufatura e prazo de validade [25]. Logo, provavelmente o excesso de Recyclostab 451 AR agiu como um agente nucleante de cristais  $\beta$ .

A Figura 49 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de PPpc com as adições de Recyclostab 451 AR. Ao contrário do PPe, o PPpc não sofreu alterações na sua organização cristalina com o aumento da adição deste aditivo. Todas as amostras apresentaram picos de difração característicos do i-PP em  $2\theta = 14,5^\circ, 16,5^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 21,5^\circ, 25,5^\circ, 27^\circ$  e  $29^\circ$  correspondentes aos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (060), (200) e (220) na fase cristalina  $\alpha$ , e pico de difração em  $2\theta = 21^\circ$  referente ao plano (301) na fase cristalina  $\beta$  [74,81].

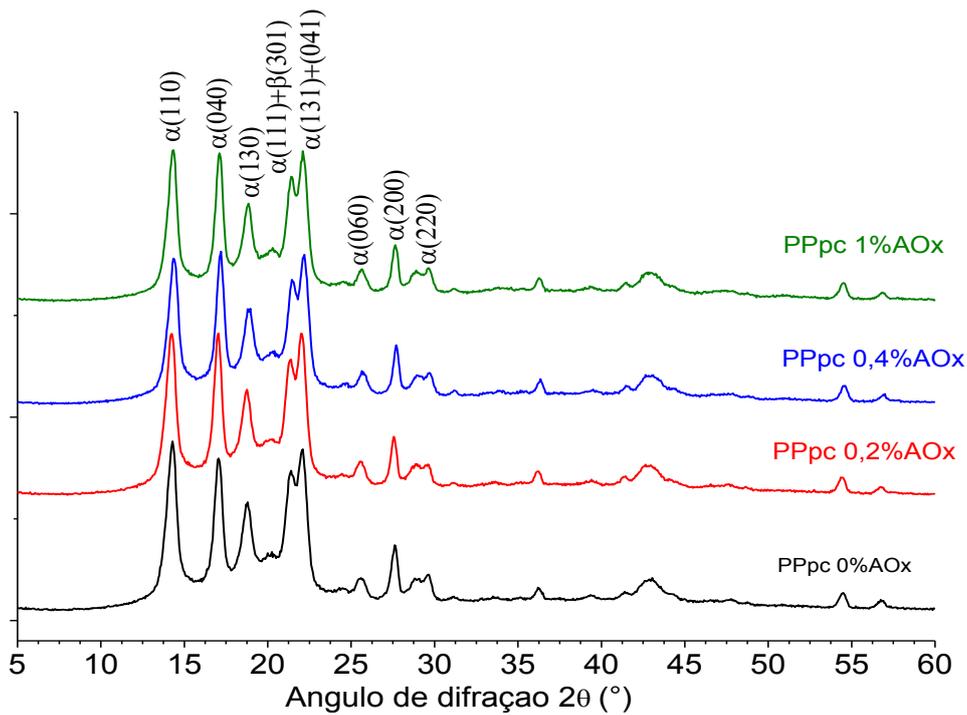


Figura 49 – Difratoigramas de raios-X das amostras de PP pós-consumo contendo percentuais variados de antioxidante.

A Figura 50 permite a análise do efeito do antioxidante sobre a cristalinidade. Pode-se observar que a cristalinidade do PP pós-consumo não sofreu variações bruscas em sua cristalinidade com o aumento do Recyclostab 451 AR, assim como a amostra de PP extrusado. Apesar de se observar uma tendência de aumento na cristalinidade das amostras PPpc, não foi possível confirmar a significância entre os resultados por testes estatísticos devido a varredura ter sido feita em apenas uma amostra.

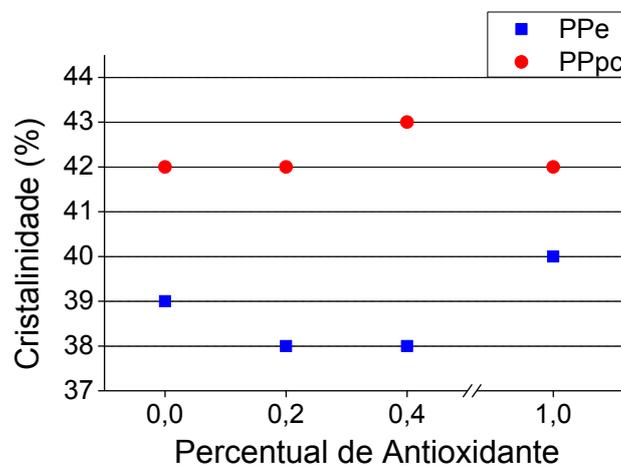


Figura 50 – Efeito do aumento do antioxidante sobre a cristalinidade do material.

### 4.1.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC da Figura 51 foram obtidas por meio de ensaios nas amostras de PPe e PPpc com e sem a adição de Recyclostab 451 AR. O objetivo foi verificar se a presença do antioxidante afetaria as propriedades térmicas das amostras. Observou-se que as curvas de aquecimento das amostras PPpc apresentam um único pico endotérmico associado à fusão da fase cristalina  $\alpha$  [82]. A curva de DSC da amostra de PPe sem antioxidante apresentou um único pico de fusão. No entanto, a adição de antioxidante acarretou na formação de múltiplos picos na sua região de fusão (142, 150, 155 e 165°C).

Esse efeito pode ser observado em curvas de DSC do polipropileno isotático semicristalino. Passingham *et al* [83] estudaram as razões para o surgimento de múltiplos picos endotérmicos no DSC do i-PP, um pequeno sinal em 143°C e o pico principal dividido em dois sinais em 152 e 158°C. Eles verificaram que o resfriamento rápido da massa fundida gera cristais com baixo grau de perfeição devido à pequena quantidade de meros em sequencia helicoidal nos cristais, introduzindo defeitos na região cristalina. Eles ainda verificaram que o resfriamento lento da massa fundida levou à formação de um pico único de fusão e que o recozimento em temperatura um pouco abaixo da  $T_f$  (a partir da massa fundida) seguido de resfriamento rápido reduz a um pico principal levemente dividido em dois (em 155°C e 160°C) ou a um único pico, se o recozimento ocorrer mais próximo da  $T_f$ .

Isso justifica a ligeira divisão no pico principal da amostra PPe 1% AOx na curva do primeiro aquecimento, que se evidencia no segundo aquecimento de ambas as amostras de PPe. A curva do primeiro aquecimento do DSC leva em consideração a história térmica da amostra, o processo de moldagem, que em sua etapa de resfriamento tem o molde transferido de uma prensa a 190°C (onde permaneceu por 5min) para outra prensa a 50°C por mais 5 minutos. Isso deu às cadeias poliméricas tempo para a formação dos cristais. Já o segundo aquecimento no DSC é precedido de um resfriamento rápido de 230°C até -50°C a uma taxa de 150°C/min, o que impediu a boa formação dos cristais, evidenciado pela maior separação dos picos.

É possível observar na Figura 51-a que a curva de DSC da amostra de PPe que contém 1% de antioxidante apresenta um quarto sinal em 150°C. Esse sinal é referente à fusão dos  $\beta$ -cristalitos, que apresentam ponto de fusão cerca de 12-15°C mais baixo que a fusão dos cristais da fase  $\alpha$  no pico principal [76,79].

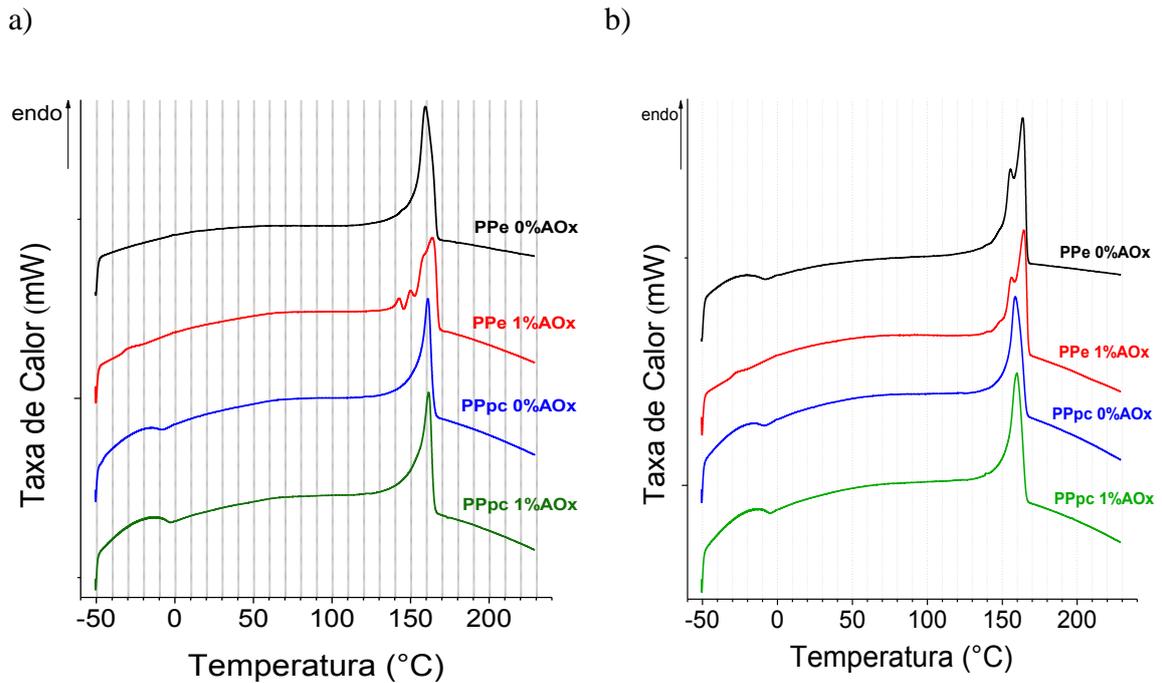


Figura 51 – Curvas de DSC do PPe e PPpc contendo 0 e 1% de antioxidante no 1º aquecimento (a) e no segundo aquecimento após a têmpera (b).

A Figura 52 apresenta as curvas DSC referentes ao resfriamento. É possível observar que as amostras PPe e PPpc possuem temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) diferentes. A amostra PPpc possui  $T_c$  cerca de 10°C mais elevado e inicia o seu processo de cristalização mais rapidamente, isso pode estar relacionado à presença aditivos (por exemplo os pigmentos do rótulo) que poderiam agir como agentes nucleantes adiantando este processo. No entanto, a entalpia envolvida no processo indica que ele não tem a capacidade de se cristalizar tanto quanto a amostra PPe, como mostra a Tabela 11.

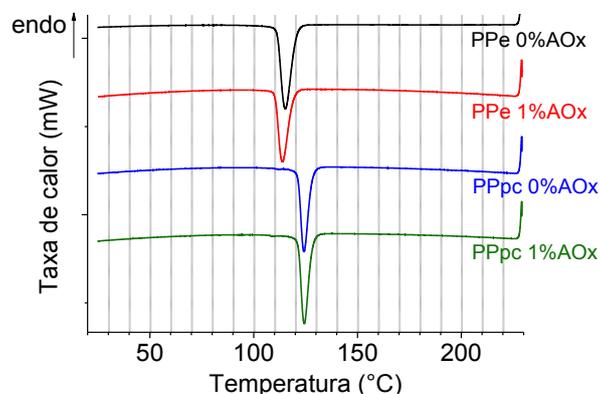


Figura 52 – Curva de DSC referente à etapa de resfriamento lento para a captação do processo de cristalização.

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos pelo software do equipamento: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ), temperatura e entalpia de cristalização ( $T_c$  e  $\Delta H_c$ ). Observou-se que a  $T_g$  das amostras ficou dentro da faixa conhecida do PP isotático que vai de -13 a 0 °C [84], no entanto não foi possível identificar a transição vítrea na amostra de PPe com 1% de antioxidante.

As amostras com um único pico de fusão, ou seja, uma única fase cristalina, apresentaram aproximadamente a mesma faixa de temperatura de fusão. No caso da amostra PPe 1% AOx, a  $T_f$  no primeiro aquecimento apresentou uma diferença considerável com relação à amostra PPe sem antioxidante. A amostra com 1% de Recyclostab 451 AR apresentou a temperatura de fusão 4,5°C acima da amostra sem aditivo. Possivelmente, isso ocorre devido à fusão de outras fases cristalinas que acontecem a partir dos 140°C na amostra, adiando a fusão da fase cristalina principal.

Possivelmente, a cristalinidade do polímero PPe foi reduzida com a adição de antioxidante pois a entalpia calculada no pico principal não contabilizou as fases cristalinas fundidas nos pequenos picos em sua base, como pode ser observado na curvas de DSC no Anexo II obtidas pelo software do equipamento. No entanto, a comparação entre as cristalinidades das amostras PPe e PPpc mostra que o PP pós-consumo possui cristalinidade menor do que o PP virgem, que é justificado pela hipótese, que será apresentada no item 4.2.1, deste possuir cadeias mais longas.

No segundo aquecimento, a  $T_f$  da amostra PPe sem antioxidante sofreu um aumento de 4,21°C acompanhado do surgimento de multiplicidade de picos de fusão. O que leva a crer que a presença de mais fases cristalinas prolonga a faixa de temperatura de fusão, assim como ocorreu na amostra PPe 1%AOx. Lembrando que a multiplicidade de picos de fusão pode ocorrer em casos em que a massa polimérica fundida é resfriada rapidamente, neste caso a aplicação de têmpera antes do 2º aquecimento. Essa é a mesma razão para a pequena redução na  $T_{f2}$  das amostras PPpc com e sem antioxidante, pois após a têmpera, o polímero tem uma tendência a formar cristais menos perfeitos do que os cristais fundidos no primeiro aquecimento e, os cristais imperfeitos tendem a fundir-se mais rapidamente.

Tabela 11 – Propriedades térmicas das amostras de PP virgem e pós-consumo com 1% de antioxidante e sem antioxidante.

Material	T <sub>g</sub> (°C)	Primeiro aquecimento			Segundo aquecimento			Resfriamento	
		T <sub>fi</sub> (°C)	ΔH <sub>fi</sub> (J/g)	X <sub>c1</sub> (%)	T <sub>f2</sub> (°C)	ΔH <sub>f2</sub> (J/g)	X <sub>c2</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PPe 0%AOx	–	159,47	82,26	39,4	163,68	80,70	38,6	115,22	-92,08
PPe 1%AOx	–	164,05	72,36	35,0	164,46	75,46	36,5	113,84	-87,75
PPpc 0%AOx	- 13,0	161,12	70,99	34,0	158,72	69,05	33,0	124,21	-81,03
PPpc 1%AOx	- 8,0	161,58	75,15	36,3	159,84	72,49	35,0	124,35	-81,24

A Tabela 12 apresenta os valores de cristalinidade obtidos pelos métodos de difração de raios-X e DSC. No caso do DSC, a cristalinidade selecionada foi a obtida na primeira rampa de aquecimento, pois esta relata o histórico de processamento térmico do material. A comparação entre os dados levou à conclusão de que a diferença entre os métodos não foi expressiva, pois se tratam de técnicas com princípios diferentes, que convergiram a valores na mesma ordem de grandeza.

Tabela 12 – Graus de cristalinidade obtidos dos ensaios de DRX e DSC.

Amostra	X <sub>c</sub> (%) - DRX	X <sub>c1</sub> (%) - DSC
PPe 0%AOx	39	39,4
PPe 1%AOx	39	35,0
PPpc 0%AOx	42	34,0
PPpc 1%AOx	42	36,3

## 4.2. Caracterização das Matrizes

### 4.2.1. Determinação do Índice de Fluidiez (IF)

Os valores de índice de fluidiez (IF) dos polímeros que compõem as matrizes foram obtidos da análise das amostras na forma de pellets. Observou-se uma queda acentuada no índice de fluidiez partindo da amostra PPe, passando pela blenda PPpc até o PPpc, o que é ilustrado pela Figura 53.

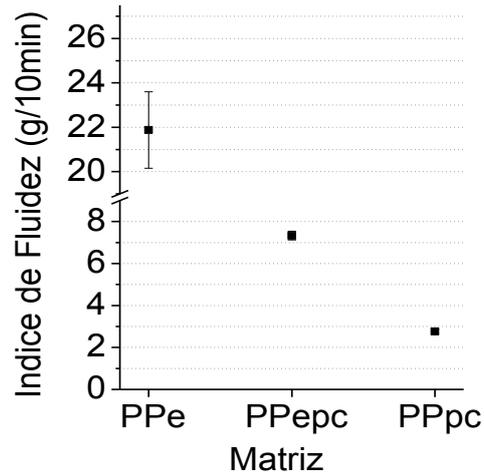


Figura 53 – Índices de fluidiez das matrizes dos compósitos.

Logo, pode-se concluir que provavelmente o PP comercial utilizado possui baixa massa molar e o PP pós-consumo possui alta massa molar, pois a análise do índice de fluidiez também é uma forma de se medir indiretamente a massa molar e, um alto IF está associado a uma massa molecular reduzida e vice-versa [85]. Rocha et al [85] demonstraram que o índice de fluidiez aumenta com a redução da massa molar média, a partir do cálculo da viscosidade intrínseca utilizando a equação de Mark-Houwink (Equação 15), mostrada abaixo.

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^a \quad \text{Equação 15 [2]}$$

Onde:

$[\eta]$  é a viscosidade intrínseca.

$a$  e  $K$  são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura.

Isso se explica química e fisicamente. As cadeias poliméricas em um polímero fundido interagem entre si formando um emaranhado repleto de nós físicos, que afetam a mobilidade das cadeias (escoamento). O aumento da massa molar aumenta esse emaranhado e conseqüentemente as interações físicas (nós) diminuindo a mobilidade (facilidade de escoamento/viscosidade) das cadeias poliméricas [2].

Os copos de PP para envase de guaraná natural são produzidos a partir da termoformagem, como informa o site da empresa Plaszoom [86], grande fabricante de

embalagens descartáveis. Materiais com baixo IF são adequados para processamento por termoformagem. O resultado encontrado para o PP reciclado se encontra na faixa dos polímeros termoformáveis disponíveis no mercado, como mostra a Tabela 13.

O polímero comercial extrusado possui uma alta fluidez, 21,88g/10min, e é indicado para outras formas de processamento como extrusão de fibras e moldagem por injeção. Este polímero da marca Prolen da Polibrasil tipo VS 6100, é contratipado pelo PP H 201 da Braskem [23], que possui alto índice de fluidez e uma distribuição normal de massa molar. É indicado para a injeção de eletroportáteis e gaveteiros, fabricação de filamentos contínuos para cordas e tapetes, fios de costura e fibras para carpetes e cobertores [22]. De acordo com informações do fabricante o PP H 201 é estabilizado com 0,10% do antioxidante, uma quantidade determinada como a necessária para estabilização durante a manufatura e prazo de validade [25].

A Tabela 13 foi elaborada a partir de informações obtidas do catálogo de propriedades de poliolefinas da Braskem e apresenta os índices de fluidez de diferentes tipos de polipropileno indicados para extrusão em geral, de filmes e fibras, termoformagem, moldagem por compressão, sopro e injeção. A construção da Tabela 13 foi baseada no estudo feito para polietileno por Roda D. T. [66].

Tabela 13 – Índices de fluidez associados aos processos de moldagem [21].

	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10min)																									
	0,8	1,2	1,5	2,1	2,2	3,3	3,5	4	7	7,5	8	10	15	16	18	20	22	23	24	26	38	40	45	80	1300	
Extrusão de filme matriz plana																										
Extrusão de filmes tubulares																										
Extrusão de fibras																										
Extrusão Geral																										
Termoformagem																										
Moldagem por compressão																										
Moldagem por sopro																										
Moldagem por injeção																										

#### 4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho por FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar os grupamentos químicos existentes nas diferentes fontes de polipropileno que compuseram as matrizes dos compósitos. A Figura 54 apresenta os espectros de FTIR das amostras. As amostras PPe, PPe<sub>pc</sub> e PPp<sub>c</sub> não apresentaram diferenças entre seus

espectros, o que indica que nenhuma das amostras apresenta grupamento químico diferente do polímero de sua natureza, o polipropileno.

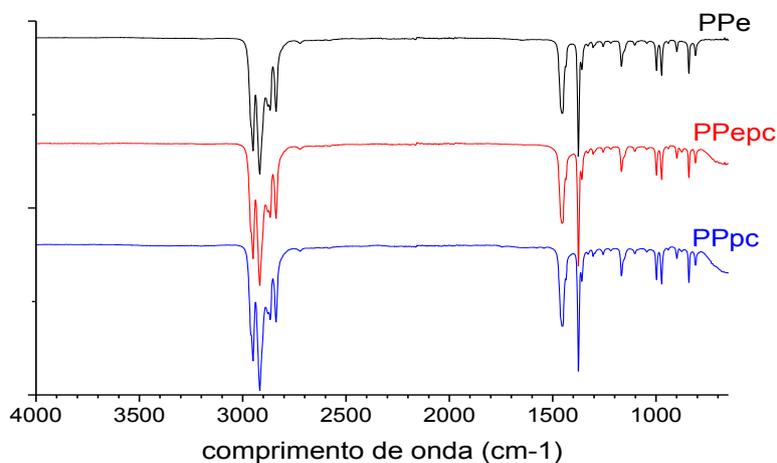


Figura 54 – Espectros de FTIR das matrizes de polipropileno.

A Tabela 14 apresenta a caracterização das bandas de absorção dos espectros da Figura 54.

Tabela 14 – Bandas de absorção características do polipropileno [72].

Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2750 – 3000	Estiramento axial simétrico e assimétrico de ligações C–H de grupamentos –CH <sub>3</sub> , >CH <sub>2</sub> e >CH– nos alcanos.
1460 / 1380	Deformação angular simétrica e assimétrica de ligação C–H de grupamento –CH <sub>3</sub> .
1460	Deformação angular de C–H de grupamento >CH <sub>2</sub>
1350	Deformação angular de C–H de grupamento >CH–
1300 – 700	Vibrações do esqueleto carbônico. Ligações –C–C–

#### 4.2.3. Difração de raios-X

A Figura 55 apresenta os difratogramas das amostras de cada matriz. As matrizes apresentaram picos de difração em  $2\theta = 14,5^\circ, 16,5^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 21,5^\circ, 25,5^\circ,$

27° e 29° correspondentes aos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (060), (200) e (220), referentes à fase cristalina  $\alpha$ , e pico de difração em  $2\theta = 21^\circ$  referente ao plano (301) na fase cristalina  $\beta$  [74,81]. No entanto, o pico em  $2\theta = 27^\circ$  não aparece na amostra PPe, e é possível observar que a amostra da blenda de PP extrusado e pós-consumo incorpora esse pico em seu difratograma. Além disso, há outro sinal atípico na amostra PPe. Uma revisão do diário da pesquisa permitiu descobrir que o motivo do aparecimento do pico em  $2\theta = 16^\circ$  no plano de cristalização (300) referente aos cristais de fase  $\beta$  se deve provavelmente a uma pequena contaminação com polietileno. Quando essa amostra foi extrusada, juntamente com os compósitos de mesma matriz, a quantidade de PP já estava limitada, então foi utilizado polietileno para limpar a extrusora e remover resíduos das fibras da extrusão dos compósitos na extrusora. Wang e Zhou [87] estudaram blendas de polipropileno com pequenos percentuais de polietileno e constataram a presença de cristais de fase  $\beta$  nos ensaios de DSC e DRX.

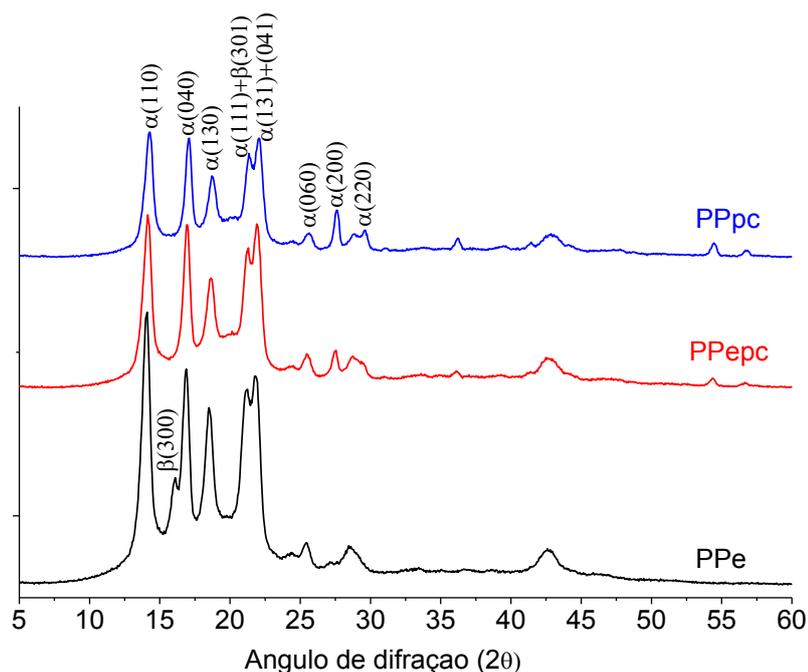


Figura 55 – Difratogramas de raios-X das diferentes matrizes sem a incorporação de reforço.

Além disso, ao observar o gráfico que relaciona a cristalinidade a matriz (Figura 56), concluiu-se que ao aumentar o percentual de PP pós-consumo na blenda a cristalinidade também apresenta tendência de aumento. No entanto, como mencionado

anteriormente, não foi possível confirmar a significância entre os resultados por testes estatísticos, pois a varredura foi feita em apenas uma amostra de cada material.

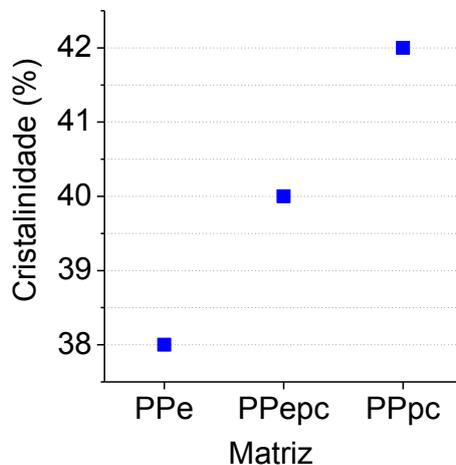


Figura 56 – Cristalinidade das matrizes.

#### 4.2.4. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC das matrizes estão apresentadas na Figura 57. É possível observar que a amostra PPpc manteve as suas curvas características, sendo copiado pela blenda PPepc que assumiu o perfil de sua fase pós-consumo. No entanto, a amostra PPe apresentou múltiplos picos na região de fusão, com sinais em 143°C, 150°C, 158°C e 163°C. A multiplicidade do pico de fusão já foi esclarecida no item 4.1.3, entretanto, a presença do sinal em 150°C não era esperada visto que, essa matriz não contém antioxidante. No entanto, como explicado no item 4.2.3, uma contaminação com PE utilizado na limpeza da extrusora pode ser a responsável pelo surgimento de fase  $\beta$  na amostra PPe.

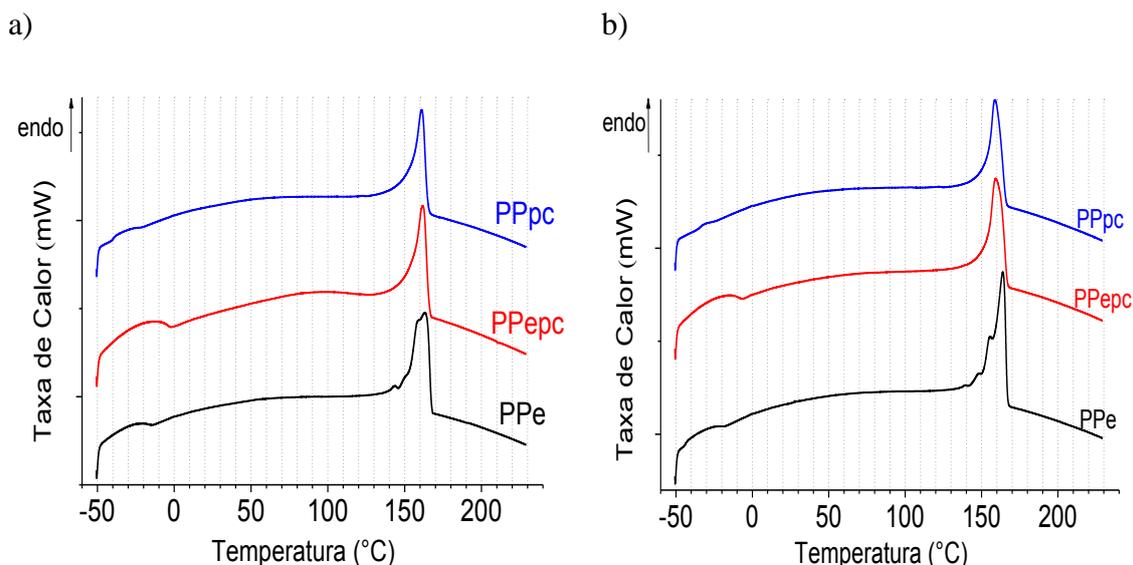


Figura 57 – Curvas de DSC das amostras das diferentes matrizes durante o 1º aquecimento (a) e 2º aquecimento (b).

A Figura 58 apresenta as curvas de resfriamento e cristalização das matrizes. Pode-se observar que a amostra PPe pc assumiu a  $T_c$  das cadeias da matriz PPpc em 124°C, enquanto a matriz PPe cristaliza em uma temperatura 11°C mais baixa.

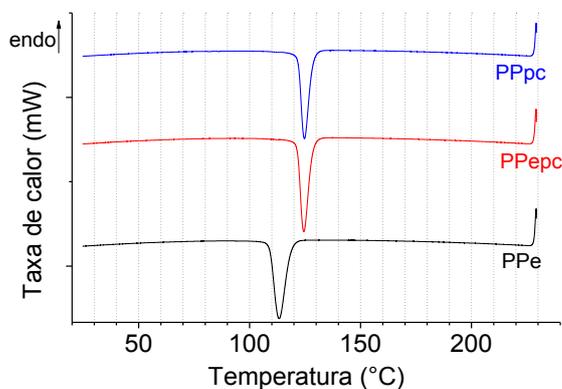


Figura 58 – Curva de resfriamento do DSC das amostras das matrizes.

A Tabela 15 apresenta as informações térmicas das matrizes. Observa-se que a cristalinidade calculada da amostra PPe caiu muito em consequência da presença de fase cristalina  $\beta$ , pois resgatando o resultado da amostra PPe 0%AOx do item 4.1.3, chega-se à conclusão de que a cristalinidade dessa amostra deveria ser maior do que a da amostra PPe pc, que por sua vez seria mais cristalino do que o PPpc, pois quanto menor o tamanho da cadeia molecular mais cristalino se torna o polímero. Apesar de também ter

vido utilizado PE na limpeza da extrusora durante o processamento dos grupos de compósitos das matrizes PPepc e PPpc, esses materiais não propagaram a nucleação de cristais  $\beta$ , que provavelmente deve ser favorecido em polipropileno com cadeias de baixa massa molar, ou talvez a dinâmica acelerada de cristalização da amostra PPpc não favoreça essa formação.

Tabela 15 – Propriedades térmicas das matrizes de polipropileno virgem, virgem/pós-consumo e pós-consumo.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	Primeiro aquecimento			Segundo aquecimento			Resfriamento	
		T <sub>f1</sub> (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)	X <sub>c1</sub> (%)	T <sub>f2</sub> (°C)	$\Delta H_{f2}$ (J/g)	X <sub>c2</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
PPe	- 20,0	163,34	74,36	35,6	163,92	75,47	36,1	113,27	-88,52
PPepc	- 10,0	161,92	79,12	37,9	159,43	77,75	37,3	124,43	-88,98
PPpc	–	161,09	73,48	35,3	158,81	72,36	34,7	124,71	-86,73

A Tabela 16 apresenta os valores de cristalinidade obtidos pelos métodos de difração de raios-X e DSC. A comparação entre os dados levou à conclusão de que a diferença entre os métodos não foi expressiva, pois se tratam de técnicas com princípios diferentes, que convergiram a valores na mesma ordem de grandeza.

Tabela 16 – Graus de cristalinidade obtidos dos ensaios de DRX e DSC.

Amostra	X <sub>c</sub> (%) - DRX	X <sub>c1</sub> (%) - DSC
PPe	38	35,6
PPepc	40	37,9
PPpc	42	35,3

#### 4.2.5. Ensaios Mecânicos de Tração

A Figura 59 apresenta as curvas médias de tração versus deformação das matrizes e mostra que a matriz PPpc é a mais tenaz, pois possui cadeias moleculares longas que aumentam a capacidade de deformação até a ruptura do material sob tração

[2]. Além disso, a sua mistura com a matriz PPe, com moléculas menores, reduziu em cerca de 31% a capacidade de deformação até a ruptura da blenda.

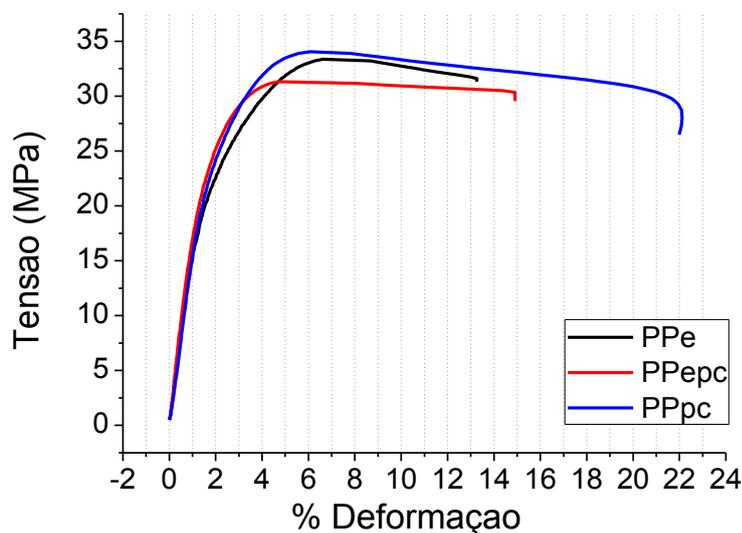


Figura 59 – Curvas médias de tração versus deformação das amostras dos polímeros que constituem as matrizes dos compósitos.

A Figura 60 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de tração das matrizes. Todas as amostras apresentaram limites de escoamento sem diferenças significativas. As matrizes PPe e PPpc atingiram o mesmo nível no limite de resistência à tração, exceto a amostra PPe pc. A blenda apresentou queda de cerca de 7% nesta propriedade. No entanto, teve aumento na rigidez acompanhando a amostra PPpc ficando 14% acima da amostra PPe.

A amostra PPe pc é uma blenda que possui moléculas com baixa e alta massa molar, por conta das frações de PPe e PPpc em sua composição. O módulo de elasticidade e o limite de escoamento aumentam com a presença de moléculas longas, pois estas aumentam os emaranhados e o nós físicos que restringem a movimentação molecular. Durante a tração, após alcançar o limite de escoamento, as moléculas sofrem estiramento na direção tracionada e atingem um elevado grau de orientação, mas a grande diferença de tamanho entre as moléculas menores e as moléculas maiores, afeta esse estiramento e pode ser a causa para a queda do limite de resistência, que é o ponto limite onde toda a deformação plástica é uniforme na secção transversal. Isso acontece, pois uma distribuição mais larga de massa molar diminui a resistência do material ao

escoamento, onde as moléculas menores atuam como lubrificantes diminuindo a força intermolecular entre as moléculas [2,88,89,90].

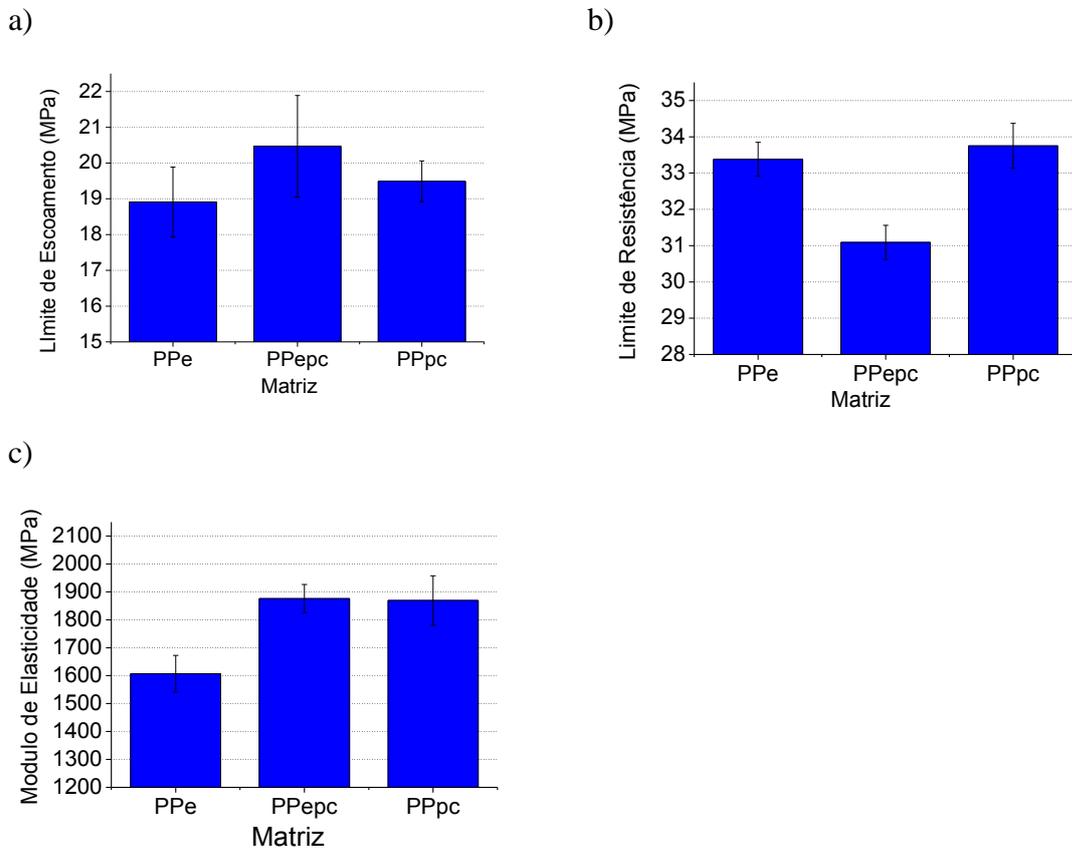


Figura 60 – Limite de resistência das matrizes (a) e seus respectivos módulos de elasticidade (b).

A Tabela 17 apresenta os resultados em números das propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração das matrizes.

Tabela 17 – Resultados do ensaio de tração das matrizes.

Amostra	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PPe	33,38 ±0,47	18,72 ±1,22	1607,03 ±65,46
PPepec	31,09 ±0,47	20,47 ±1,42	1876,19 ±50,51
PPpc	33,75 ±0,62	19,49 ±0,57	1869,08 ±88,7

#### 4.2.6. Imagens ampliadas das regiões de fratura

As imagens abaixo foram obtidas com uma câmera Canon, modelo EOS Rebel T3i, e lente com zoom óptico de 100X. O objetivo foi correlacionar os resultados da tração com a deformação visual adquirida pelo corpo de prova ao fim do teste.

A Figura 61 mostra que o corpo de prova da amostra PPe não apresentou deformação visível ao fim do teste de tração, e sua superfície indica um processo de fratura praticamente frágil. O que era esperado, já que por possuir cadeias moleculares de baixo peso molar, indicado pelo índice de fluidez, o material tem baixa capacidade de deformação, pois não tem cadeias suficientemente longas para se estirarem e formarem a estrição na seção transversal, também chamada de “pescoço”, nos momentos finais do ensaio de tração.

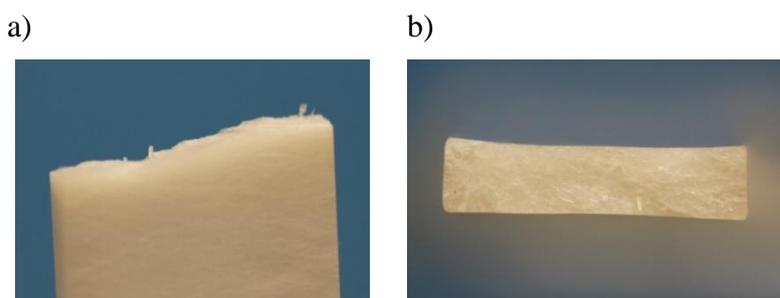


Figura 61 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra PPe de perfil (a) e frontal (b).

A amostra de matriz PPepc demonstrou ter adquirido a capacidade de deformação do PPe, indicado pelos resultados do ensaio de tração, pois não apresentou estreitamento na ponta do corpo de prova. No entanto, a Figura 62 mostra que sua superfície apresenta irregularidades mais profundas do que a amostra de PPe.

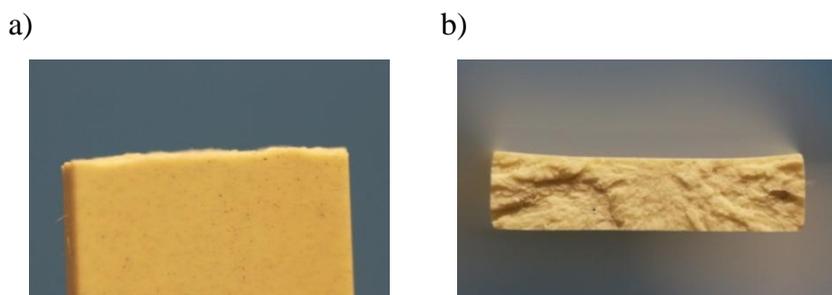


Figura 62 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra PPepc de perfil (a) e frontal (b).

A Figura 63 mostra a deformação sofrida pela amostra de PP pós-consumo, um estreitamento na ponta fraturada do corpo de prova. Isso acontece por que esse material possui cadeias poliméricas longas, que se estiram localmente durante a tração prolongando o tempo que o corpo de prova resiste à fratura.

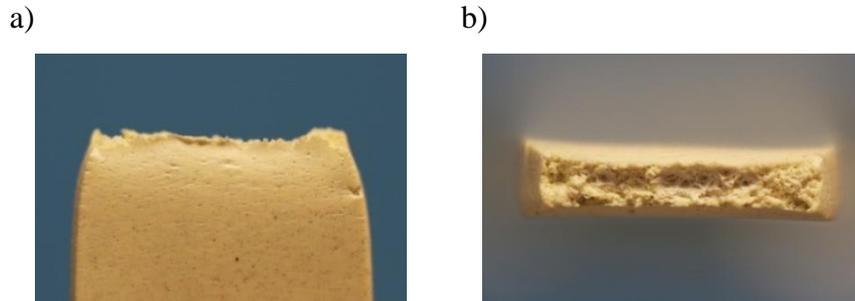


Figura 63 – Imagens aproximadas da superfície de fratura da amostra de PPpc de perfil (a) e frontal (b).

### 4.3. Caracterização das fibras/pó de coco

#### 4.3.1. Análise granulométrica do pó de coco

A Figura 64 apresenta a distribuição de diâmetros do pó de coco fornecido pelo ensaio de granulometria. É possível constatar que cerca de 80% das partículas de pó tem diâmetro menor que 0,22 mm.

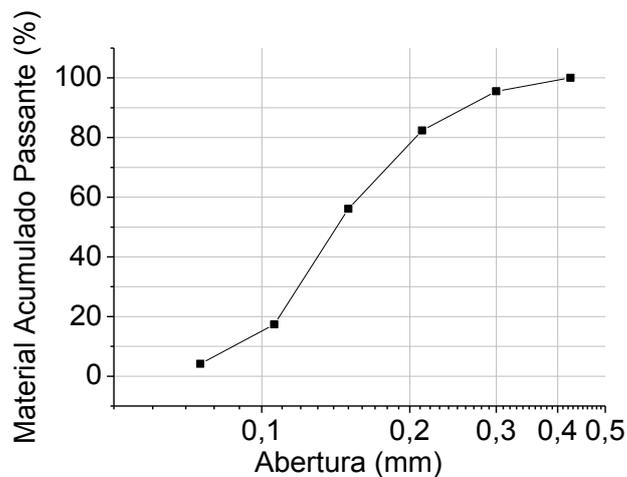


Figura 64 – Análise granulométrica do pó de coco.

### 4.3.2. Análise da distribuição de tamanho das fibras de coco

A distribuição do tamanho das fibras foi organizada no diagrama de frequências apresentado na Figura 65.

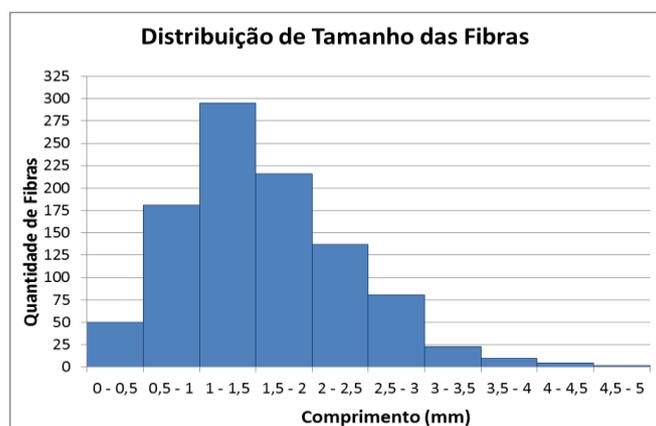


Figura 65 – Histograma de distribuição de tamanho das fibras.

O comprimento médio calculado em um total de 1000 fibras foi de  $1,56 \text{ mm} \pm 0,77 \text{ mm}$ , sendo o diâmetro médio igual a  $0,34 \text{ mm} \pm 0,16 \text{ mm}$  e a razão de aspecto média L/D calculada igual a  $4,79 \pm 2,15$ .

### 4.3.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 66 apresenta a caracterização por espectroscopia de infravermelho na faixa de  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  da fibra e do pó de coco sem tratamento. As bandas de absorção e suas atribuições estão organizadas na Tabela 18.

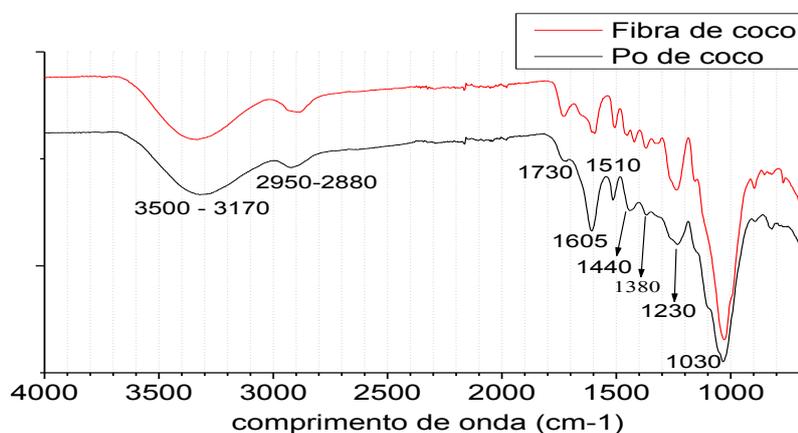


Figura 66 – Espectros de FTIR da fibra e do pó de coco.

Tabela 18 – Bandas de absorção de FTIR da fibra e do pó de coco e suas atribuições [43,91,92,93,94].

Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração Característica
3500- 3170	Estiramento O-H
2950 - 2880	Estiramento C-H de grupamentos >CH <sub>2</sub> e -CH <sub>3</sub>
1730	Estiramento C=O de ácidos (constituente das hemiceluloses)
1605	Estiramento C-C dos anéis aromáticos
1510	Estiramento C-C associado aos anéis aromáticos da lignina
1440	Deformação angular C-O-H
1380	Deformação angular de C-H de CH <sub>3</sub>
1230	Estiramento C-OH
1030	Estiramento C-O-C

As fibras e o pó foram silanizados com o reagente 3-APTÉS, que é altamente sensível à umidade. Foi feito um teste de exposição do 3-APTÉS ao ar e constatou-se que a umidade do ambiente provocou a homopolimerização do reagente. A Figura 67 apresenta o espectro de FTIR do 3-APTÉS homopolimerizado. As atribuições das bandas estão organizadas na Tabela 19. O reagente 3-APTÉS é muito corrosivo na sua forma original e possivelmente prejudicial ao equipamento de FTIR e, por este motivo não foi submetido ao ensaio de FTIR.

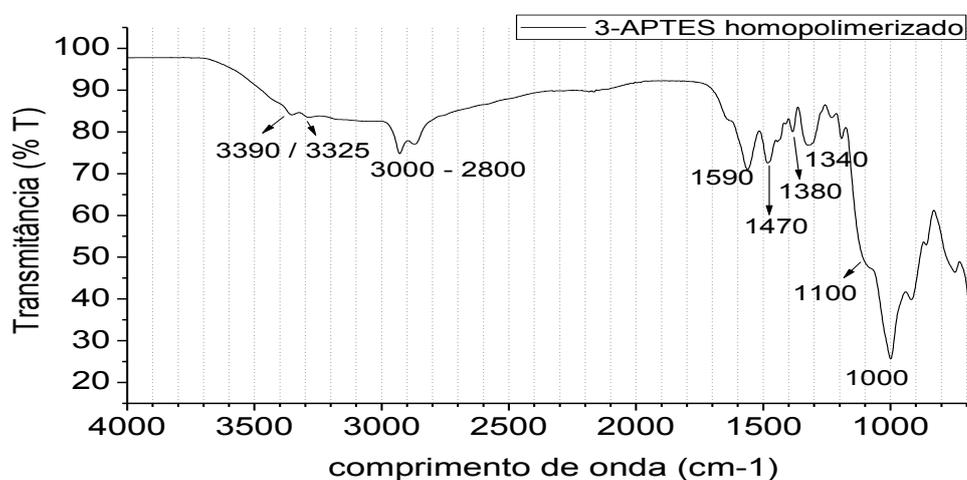


Figura 67 – Espectro de FTIR do silano 3-APTÉS homopolimerizado.

Tabela 19 – Bandas de absorção do 3-APTES homopolimerizado e suas atribuições [72].

Comprimento de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração Característica
3500 - 3200	Estiramento O-H de álcool primário
3390 / 3325	Estiramento N-H de amina primária
3000 - 2800	Estiramento C-H de grupamentos >CH <sub>2</sub> e -CH <sub>3</sub>
1590	Deformação angular N-H de amina primária
1470/1380	Deformação angular simétrica e assimétrica de ligação -C-H
1470	Deformação angular de -C-H de grupamento >CH <sub>2</sub>
1340	Deformação angular de O-H no plano
1100 / 1000	Vibrações em ligação Si-O-Si
1100	Estiramento C-N de amina primária
1000	Estiramento C-O de álcool primário

O pó de coco e as fibras foram novamente submetidos à análise de espectroscopia de FTIR após passarem pelo processo de silanização. Nas Figuras 68 e 69 observam-se os espectros do pó de coco sem tratamento com as suas versões silanizadas pelos tratamentos 1 e 2, assim como as ampliações das regiões onde houve alterações químicas. O pó de coco silanizado pelo tratamento 1 não apresentou sinais de que o tratamento tenha sido eficiente, como pode ser observado na Figura 69 (ampliações).

Na Figura 69-a observa-se o aumento da concentração de ligações C-H, provavelmente pela adsorção do aminossilano na superfície do pó. O aumento da intensidade da banda de absorção em 1730 cm<sup>-1</sup> indica que o tratamento 2 provocou uma maior exposição dos ácidos constituintes das hemiceluloses. As vibrações combinadas em 1100/1050 e 1100 correspondem a ligações Si-O-Si e a Si-O-C, respectivamente [72]. A pequena banda de absorção em 720 cm<sup>-1</sup> é atribuída a estiramentos simétricos na ligação Si-O-Si [63].

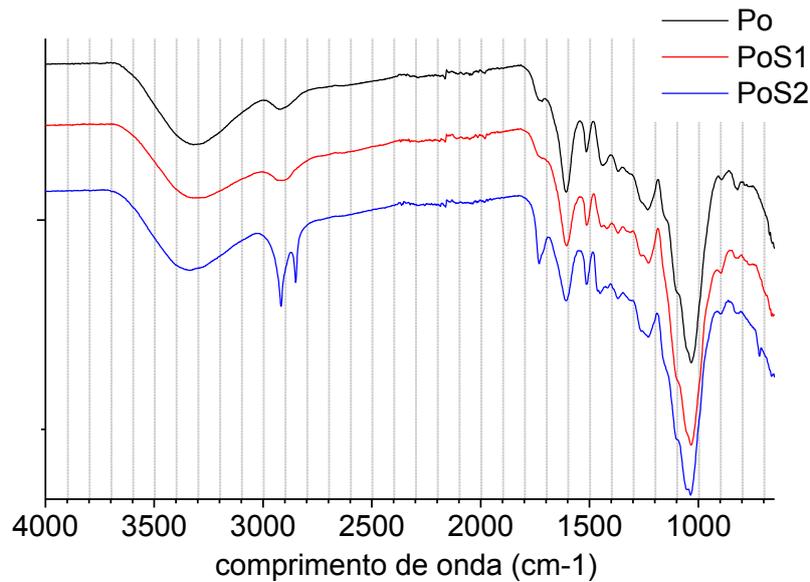


Figura 68 – Espectros de FTIR do pó de coco sem tratamento e silanizado pelos tratamentos 1 e 2.

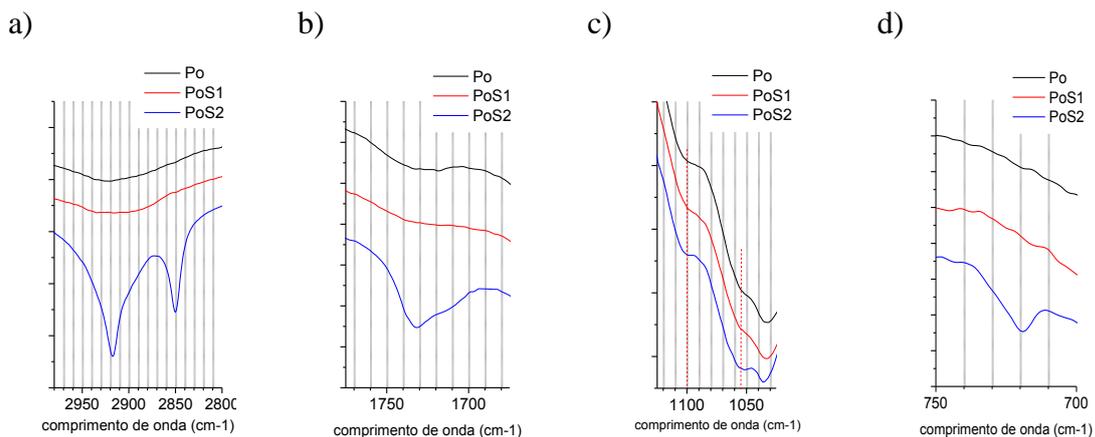


Figura 69 – Ampliação das bandas de absorção em 2990-2800  $\text{cm}^{-1}$  (a), 1775-1725  $\text{cm}^{-1}$  (b), 1125-1075  $\text{cm}^{-1}$  (c) e 750-700  $\text{cm}^{-1}$  (d).

A Figura 70 apresenta o resultado da silanização nas fibras. Os espectros de FTIR somente indicaram discrepâncias na região de 1150 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  com vibrações combinadas em 1100/1050 e 1100 que correspondem a ligações Si-O-Si e Si-O-C, respectivamente [72]. Novamente não foi identificada banda de absorção diferente nas fibras silanizadas pelo tratamento 1.

A presença de ligações Si-O-Si nos espectros das amostras PóS2 e FS2 é uma constatação da eficiência do tratamento 2 na modificação química da superfície do pó e

da fibra de coco. No entanto, não é descartada a hipótese do recobrimento da superfície dos reforços por 3-APTES homopolimerizado.

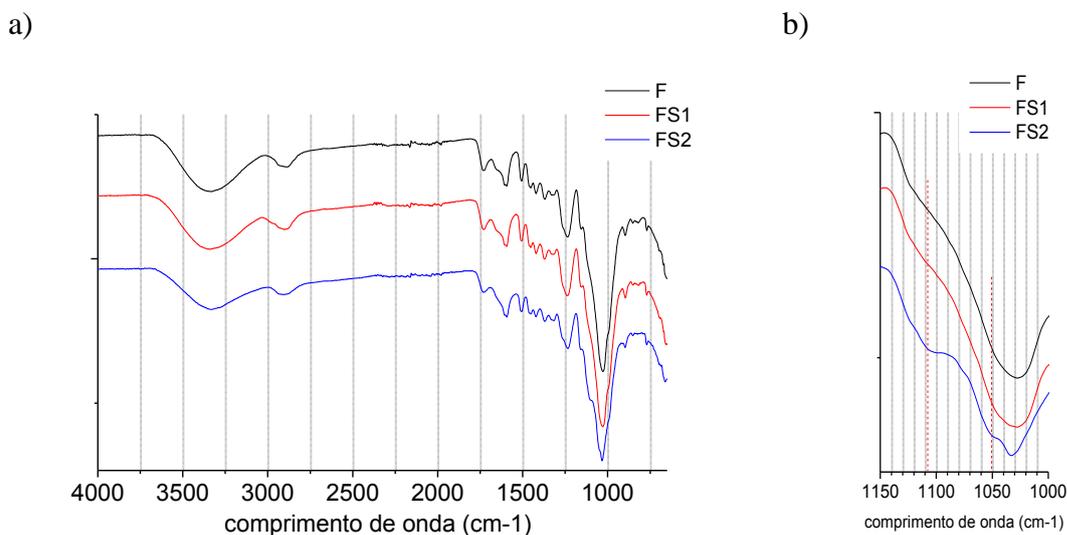


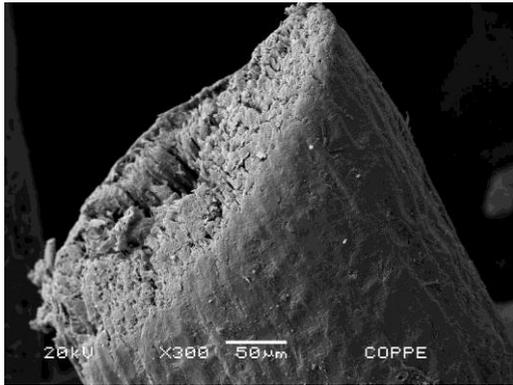
Figura 70 – Espectros de FTIR das fibras de coco sem tratamento e silanizadas pelos tratamentos 1 e 2 tratada e não tratada (a) e ampliação da região em 1150-1000 cm-1.

Diante das ocorrências de modificação química na superfície do material silanizado somente pelo tratamento 2, os compósitos foram produzidos com fibras e pó silanizados pelo segundo tratamento.

#### 4.3.4. MEV das fibras de coco

As imagens de MEV foram utilizadas para a avaliação da superfície das fibras de coco e o efeito dos tratamentos sobre a textura do material. A Figura 71 mostra a superfície ampliada das fibras sem tratamento. É possível constatar a presença de uma espessa camada de cera recobrindo a fibra.

a)



b)

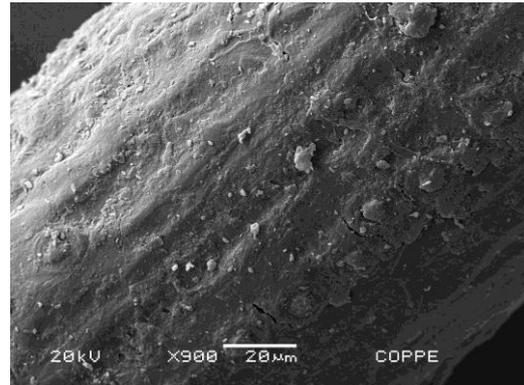
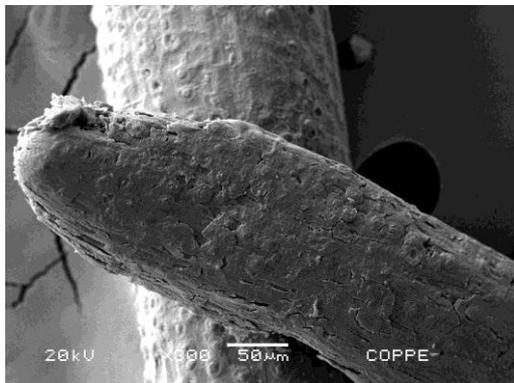


Figura 71 – MEV das fibras de coco sem tratamento (a) e ampliação mostrando camada natural de cera e as tiloses obstruindo as cavidades da fibra de coco (b).

A Figura 72 mostra a superfície da fibra silanizada pelo tratamento 1, que ocorreu em acetona. Observa-se que o tratamento evidenciou os relevos da textura da fibra e desobstruiu uma parcela das cavidades pela remoção das tiloses.

a)



b)

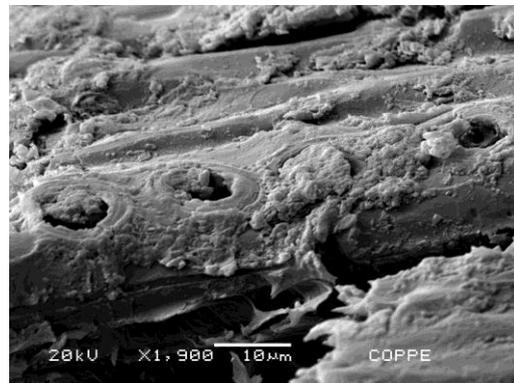
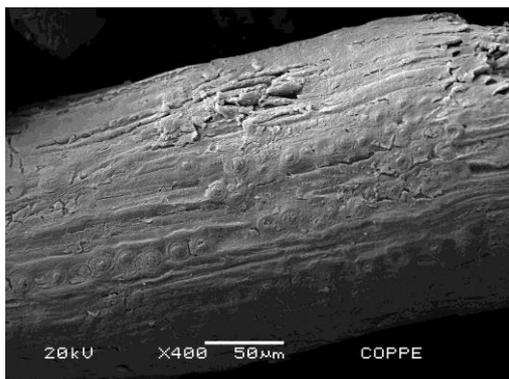


Figura 72– MEV das fibras de coco silanizadas pelo tratamento 1 revelando mais da textura da superfície da fibra (a) e ampliação mostrando uma desobstrução parcial das cavidades (b).

O tratamento 2 não revelou muito da textura das fibras, como mostra a Figura 73. Além disso, as fibras parecem ter sido recobertas por uma camada de algum material. Esse material pode ser o polissiloxano do 3-APTES sobre a superfície da fibra.

a)



b)

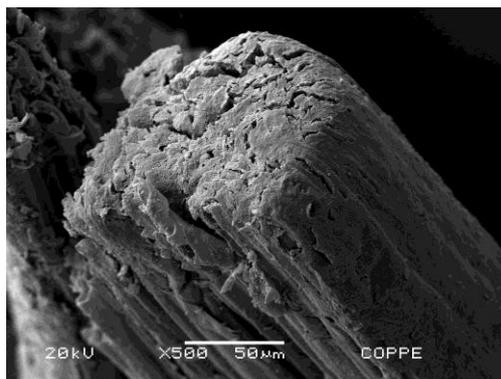


Figura 73 – MEV das fibras de coco silanizadas pelo tratamento 2 mostrando a superfície da fibra (a) e detalhe de ponta de fibra revelando o recobrimento da superfície por camada de algum material (b).

#### 4.4. Incorporação de fibras na matriz

Compósitos com 2, 5, 10 e 15% de fibras foram fabricados com o objetivo de avaliar a capacidade dos equipamentos e da matriz de PPe de incorporar grandes quantidades de fibras, nas condições de processamento estabelecidas. Foi processado primeiramente o compósito com maior percentual e, com base nos resultados obtidos, decidiu-se testar percentuais menores até atingir o nível de 2% de carga. Este estudo não foi aplicado ao pó, visto que sua adição não costuma gerar problemas de processamento.

A Figura 74 apresenta os corpos de prova desses compósitos e da sua referência sem reforço. As amostras foram colocadas contra a luz e a passagem de luz através do material mostrou que as fibras tiveram boa dispersão e permitiu concluir que o procedimento de fabricação adotado forneceu compósitos de fibras descontínuas com direcionamento aleatório.

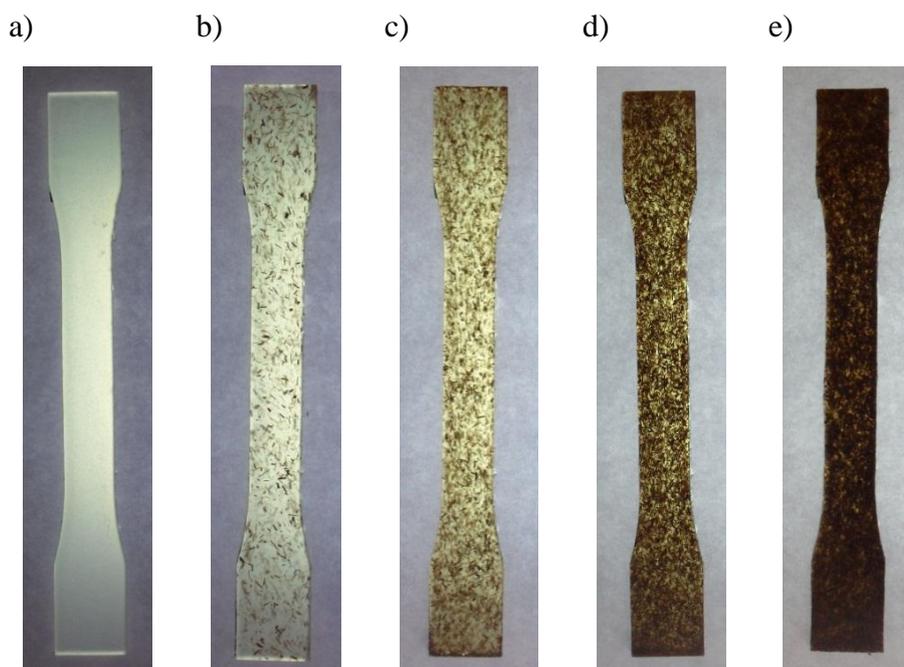


Figura 74 – Corpos de prova com matriz de PPe sem reforço (a), com 2% de fibras (b), com 5% de fibras (c), com 10% de fibras (d) e com 15% de fibras (e).

#### 4.4.1. Ensaios de DRX

O ensaio de DRX foi aplicado aos compósitos com o objetivo de avaliar o efeito da adição de carga na matriz sobre a estrutura cristalina do material. A Figura 75 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras com 0 a 15% de fibras. Os difratogramas apresentaram os sinais típicos do polipropileno isotático, com exceção das amostras PPe e PPe 2%F. O motivo de seu surgimento foi esclarecido anteriormente no item 4.2.3.

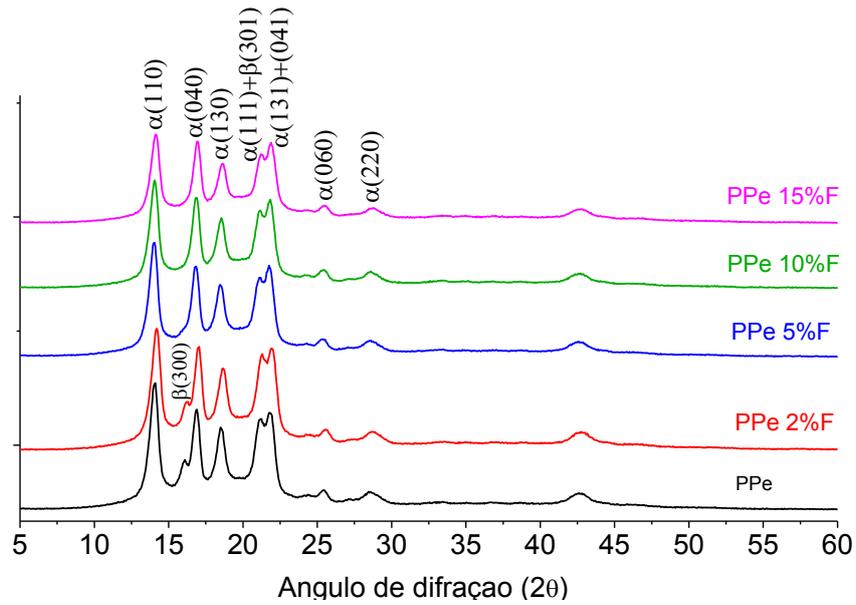


Figura 75 – Difrátogramas de raios-X dos compósitos de PPe com fibras.

A cristalinidade das amostras foi calculada e os resultados foram expressos na Figura 76. Observou-se que o grau de cristalinidade sofreu uma queda acentuada com a adição de 15% de fibras incorporadas à matriz. Isso acontece porque a formação da estrutura cristalina é prejudicada pela presença das fibras, pois dificulta o alinhamento das cadeias.

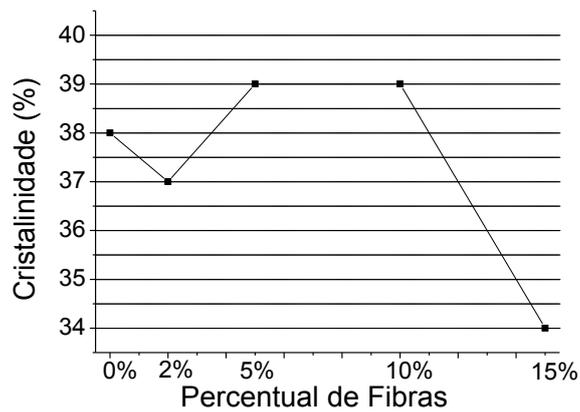


Figura 76 - Efeito da adição de fibras sobre a cristalinidade do compósito.

#### **4.4.2. Ensaio mecânico de tração**

As propriedades mecânicas dos compósitos de PPe com fibras sem tratamento foram avaliadas pelo ensaio mecânico de tração. A Figura 77 mostra o efeito do aumento do percentual de fibras adicionadas a matriz de polipropileno extrusado (PPe) sobre o limite de escoamento, limite de resistência, módulo de elasticidade e deformação na ruptura.

Observou-se que o aumento de fibras na matriz acarretou na queda de algumas propriedades mecânicas. O limite de escoamento se manteve no mesmo nível até a adição de 15% de fibras, que causou uma queda de cerca de 2,5 MPa. O limite de resistência sofreu efeitos negativos a cada adição de fibras. Isso pode ser explicado em função da falta de transferência de tensões para o reforço devido à incompatibilidade entre o caráter hidrofílico das fibras e a matriz apolar. Além disso, a presença das fibras acaba gerando defeitos nos corpos de prova dos compósitos, que poderiam ser minimizados ao se adotar um processo de moldagem por injeção. A capacidade de deformação na ruptura do PPe foi reduzida em 80% ao se adicionar 15% de fibras, pois a presença das fibras bloqueia o estiramento das moléculas durante a tração.

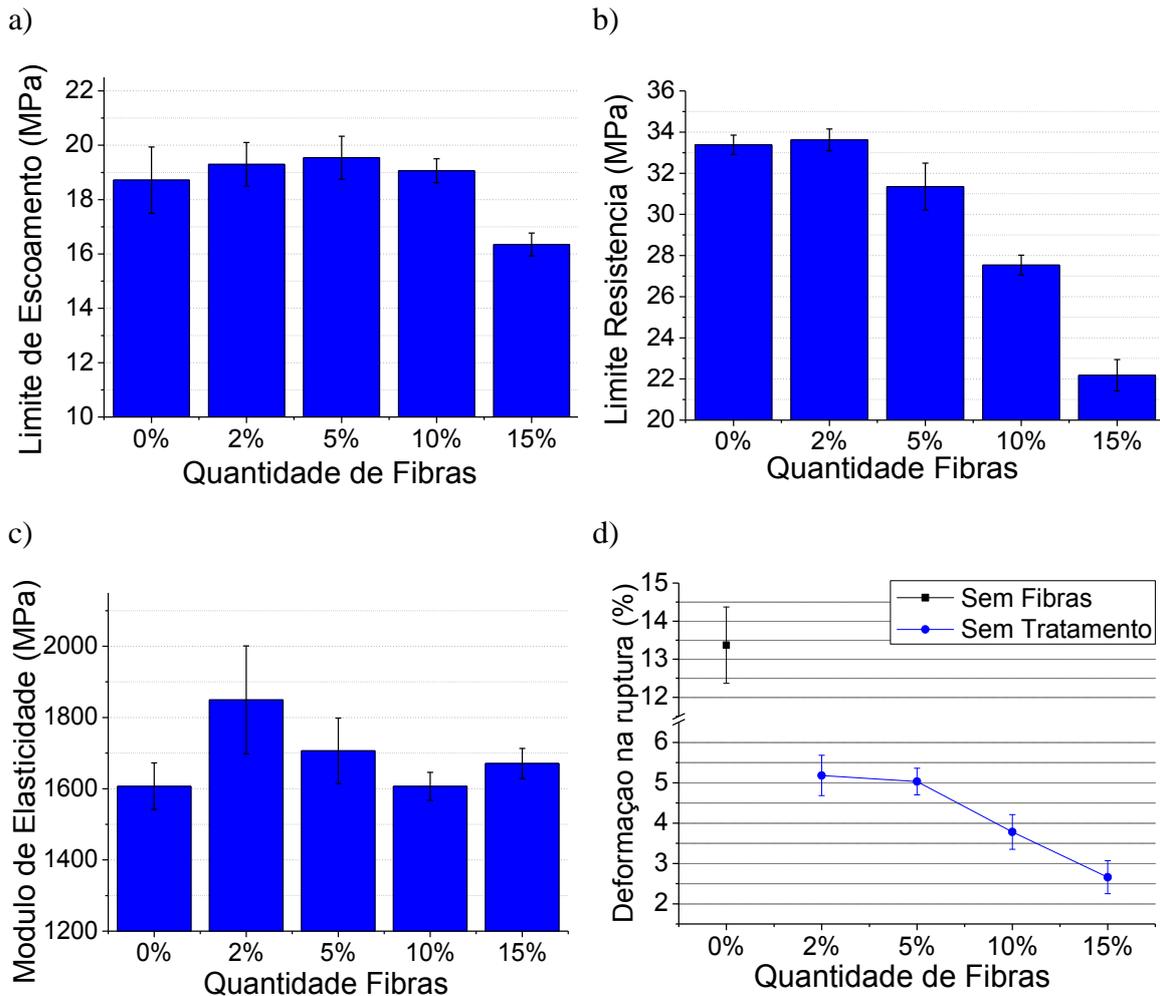


Figura 77 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPE/fibras: limite de escoamento (a), limite de resistência (b), módulo de elasticidade (c) e deformação na ruptura (d).

#### 4.4.3. Avaliação Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada aos compósitos com os percentuais intermediários de fibras de 5 e 15% de fibras. As Figuras 78 e 79 apresentam as imagens ampliadas das interfaces das fibras com a matriz das amostras PPe 5%F e PPe 15%F. Observou-se a falta de adesão entre a fibra e a matriz, devido ao espaço vazio existente na interface.

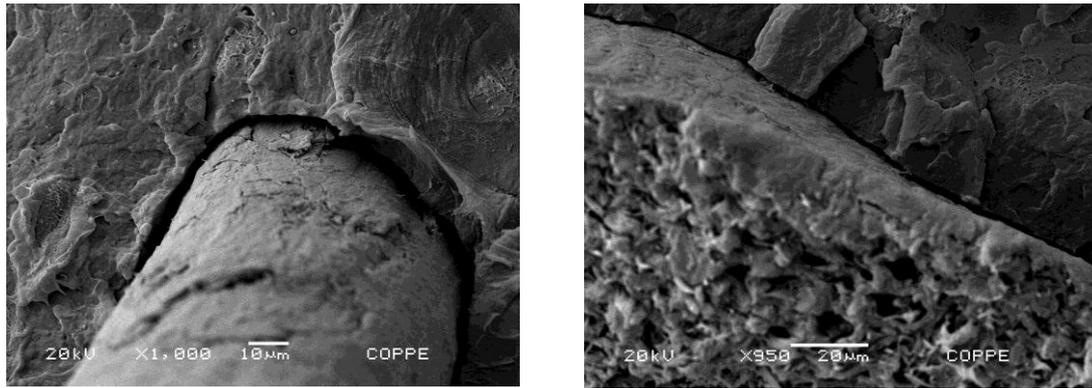


Figura 78 – Micrografias da interface entre fibra e matriz na amostra PPe 5%F.

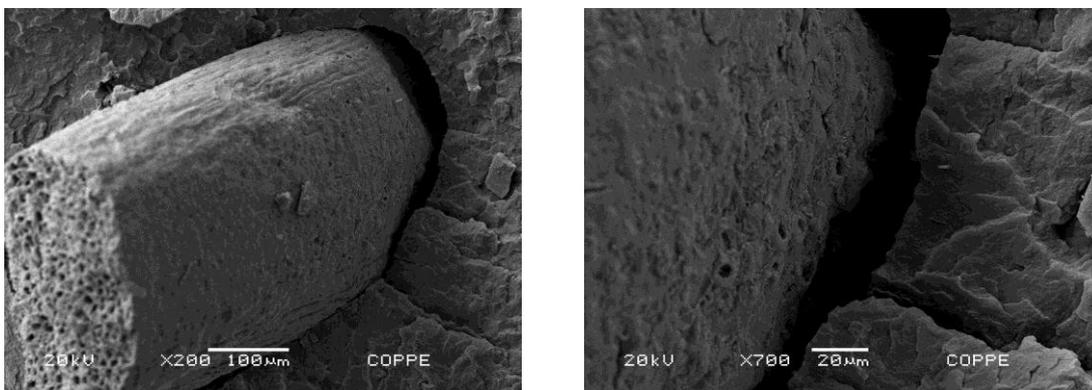


Figura 79 – Micrografias da interface entre fibra e matriz na amostra PPe 15%F.

A análise dos resultados levou à conclusão de que, devido ao melhor equilíbrio entre o aumento no limite de resistência e módulo de elasticidade e redução de ductilidade, o ideal seria continuar o estudo produzindo os compósitos com 2% de reforço nas matrizes PPe, PPepc e PPpc. As fibras e o pó de coco seriam tratados pelo método 2, com base nos resultados obtidos.

#### 4.5. Compósitos de fibras e pó de coco

A Figura 80 apresenta os compósitos de matriz de PPe sem reforço e com 2% de fibras e pó de coco. É possível observar nessas imagens a boa dispersão do reforço na matriz polimérica.

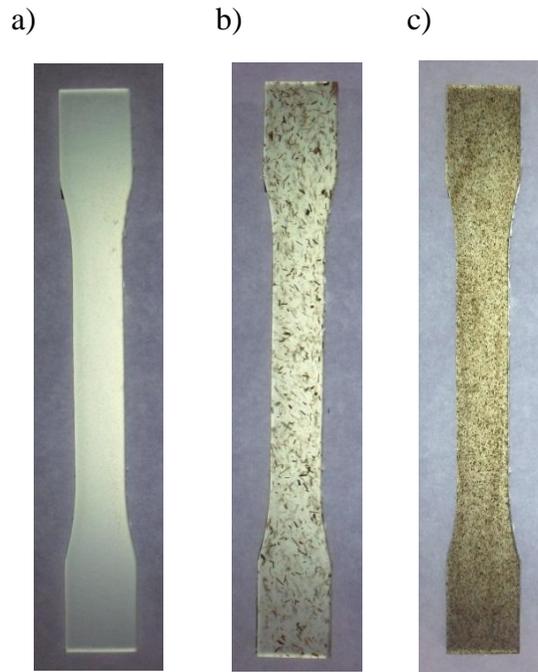
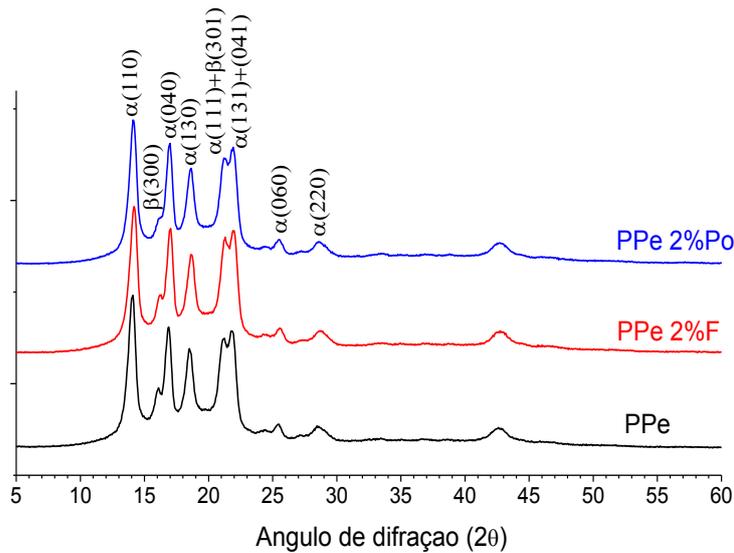


Figura 80 – Corpos de prova com matriz de PPv sem reforço (a), com 2% de fibras (b) e com 2% de pó (c).

#### 4.5.1. Ensaio de DRX

A Figura 81 apresenta os difratogramas de raios-X e a cristalinidade dos compósitos de matriz de PPe. Na Figura 81-a é possível observar que os compósitos apresentaram todos os sinais típicos do i-PP, com picos de difração em  $2\theta = 14,5^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $21,5^\circ$ ,  $25,5^\circ$  e  $29^\circ$  nos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (060) e (220), respectivamente, correspondentes a presença de fase cristalina  $\alpha$ , e pico de difração em  $2\theta = 21^\circ$  referente ao plano (301) na fase cristalina  $\beta$  [74,81]. No entanto, como citado anteriormente, o surgimento do pequeno pico em  $2\theta = 16^\circ$  referente ao plano (300) é uma exceção e a razão do aparecimento deste sinal foi esclarecida no item 4.2.3. A cristalinidade não sofreu variações consideráveis com a incorporação de 2% de fibras e pó de coco na matriz PPe (Figura 81-b).

a)



b)

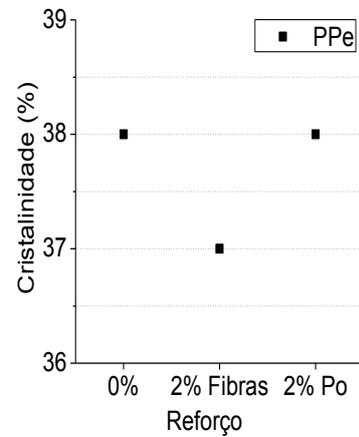


Figura 81 – Difratoformas de raios-X dos compósitos de PP virgem com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b).

As Figuras 82 e 83 apresentam os difratogramas de raios-X e o grau de cristalinidade alcançado pelas matrizes PPe<sub>pc</sub> e PP<sub>pc</sub>. Os picos consistem em típicas reflexões de Bragg nos ângulos  $2\theta = 14,5^\circ, 16,5^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 21,5^\circ, 25,5^\circ, 27^\circ$  e  $29^\circ$  nos planos (110), (040), (130), (111), (131)+(041), (060), (200) e (220), respectivamente, correspondentes a presença de fase cristalina  $\alpha$ , e pico de difração em  $2\theta = 21^\circ$  referente ao plano (301) na fase cristalina  $\beta$  [74,81]. O grau de cristalinidade de ambas as amostras não sofreu variações consideráveis com a incorporação de 2% de fibras e pó de coco.

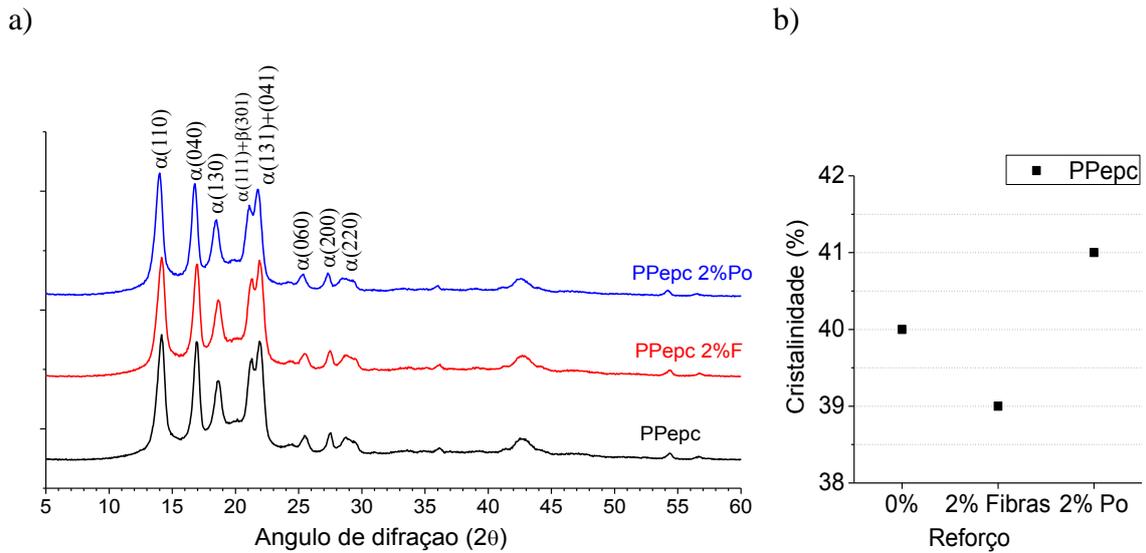


Figura 82 – Difratomogramas de raios-X dos compósitos de matriz blendada de PP virgem e PP pós-consumo com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b).

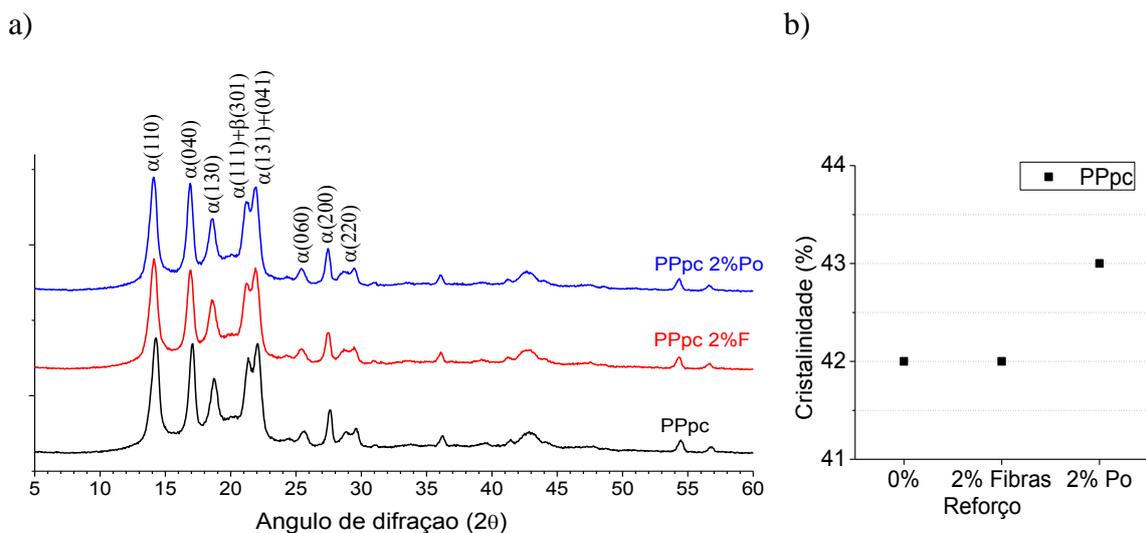


Figura 83 – Difratomogramas de raios-X dos compósitos de PP pós-consumo com a adição de 2% de fibras e 2% de Pó (a) e o efeito desta adição sobre a cristalinidade das matrizes poliméricas (b).

#### 4.5.2. Ensaio Mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados com o objetivo de se avaliar o comportamento das diferentes matrizes de polipropileno diante da incorporação de fibras e pó de coco, sem tratamento e silanizados pelo tratamento n° 2. Foram obtidas as

curvas médias de tensão *versus* deformação, tensão no limite de escoamento, tensão no limite de resistência e o módulo de elasticidade.

A Figura 84 apresenta as curvas médias de tensão versus deformação dos compósitos com fibras e pó de coco. Em geral, é possível observar que a inserção de fibras é ligeiramente mais prejudicial à tenacidade do material em relação ao pó, mas ambos reduzem o percentual de deformação dos compósitos em aproximadamente 50%. Na tração, após alcançar a tensão no limite de escoamento, dão-se início as deformações plásticas, que são irreversíveis, e as moléculas passam a ser estiradas na direção solicitada de ensaio. Esse estiramento continua depois de alcançado o limite de resistência, onde as deformações deixam de ser uniformes na secção. Por isso, a incorporação de reforço prejudica a capacidade de deformação do corpo de prova, pois estes bloqueiam o estiramento das cadeias. Contudo, é possível afirmar que o tamanho e geometria da carga presente na matriz influenciam essa redução. Neste caso, o pó com partículas pequenas e esféricas apresentou deformação na ruptura cerca de 1,15% acima do obtido com as fibras.

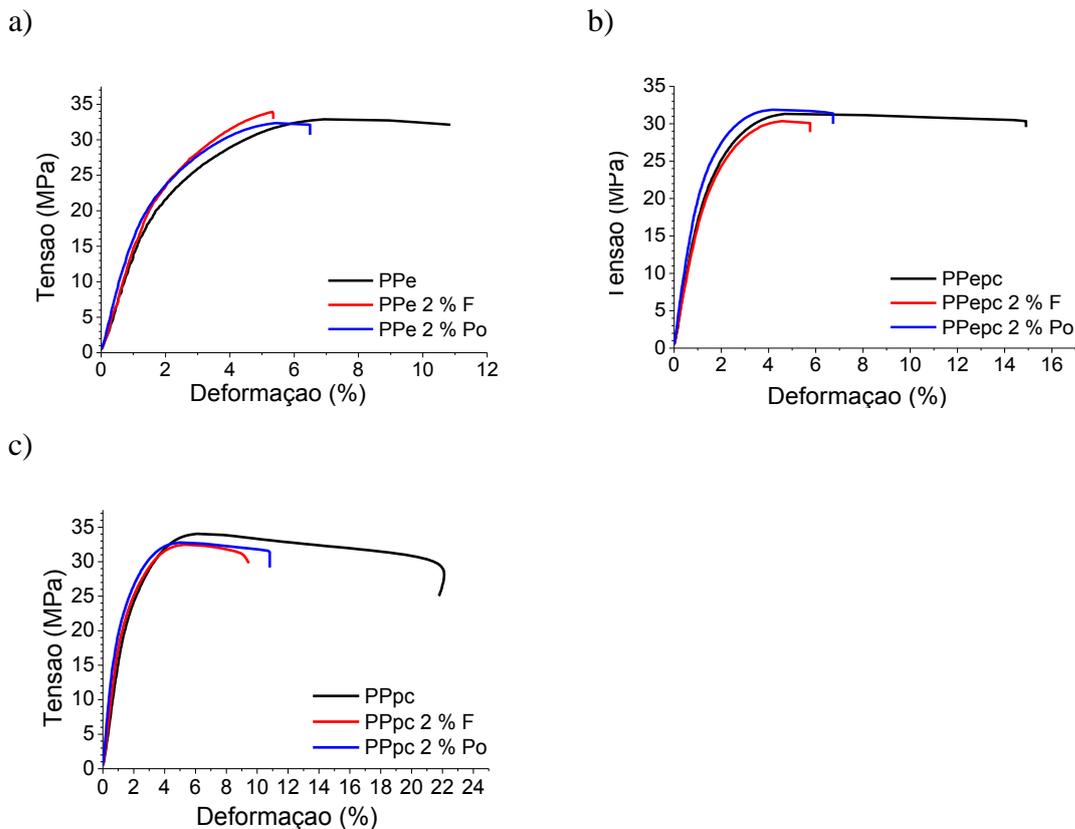


Figura 84 – Efeito da adição das fibras/pó nas matrizes poliméricas sobre as curvas de tração versus deformação: PPe (a), PPEpc (b) e PPpc (c).

É importante ressaltar que não foram observados defeitos nos compósitos, do tipo espaços vazios provocados por ar incorporado no momento da moldagem por compressão. Isso indica a eficiência do processo de degasagem, que no início dos estudos foi otimizado justamente para evitar o aprisionamento de bolhas de ar, tendo em vista que o material reciclado era aparentemente mais viscoso e, logo propenso a esse tipo de problema.

As propriedades mecânicas dos compósitos foram agrupadas de acordo com a matriz. Os resultados do primeiro grupo, compósitos com matriz de PPe, foram organizados na Tabela 20 e apresentados nos gráficos da Figura 85. A análise estatística de significância dos resultados permite afirmar que, em comparação com a amostra sem reforço, somente a incorporação de fibras silanizadas aumentou a resistência às deformações plásticas em 1,2 MPa. O uso de fibras sem tratamento não alterou essa propriedade do PPe, mas a inserção do pó, sem tratamento e silanizado, causou a queda do limite de resistência do polipropileno extrusado, levando à conclusão de que o tratamento não promoveu a melhora na interação da interface do pó de coco com a matriz, como a que aconteceu com as fibras.

Quanto ao limite de escoamento, o compósito PPe 2%FS2 foi o único a apresentar aumento na capacidade de se deformar elasticamente. O desempenho dos compósitos de pó de coco em relação à amostra sem reforço não foi alterado, mas comparando-se ao desempenho do compósito com fibras silanizadas pode-se afirmar que as fibras desempenharam efeito superior ao pó nesta propriedade.

Todos os compósitos, com exceção do PPe 2%FS2, apresentaram módulo de elasticidade superior ao da amostra sem reforço. O aumento mais significativo foi do compósito com fibras sem tratamento (PPe 2%F), com uma diferença de 240 MPa. Apesar de o compósito PPe 2%FS2 ter apresentado 81 MPa a mais em relação à amostra sem reforço, o teste estatístico de significância não considerou essa diferença significativa. No entanto, o mesmo teste com este compósito e a amostra PPe 2%F não considerou significativa a diferença entre os seus módulos. O aumento no módulo reflete a interação entre o reforço e a matriz.

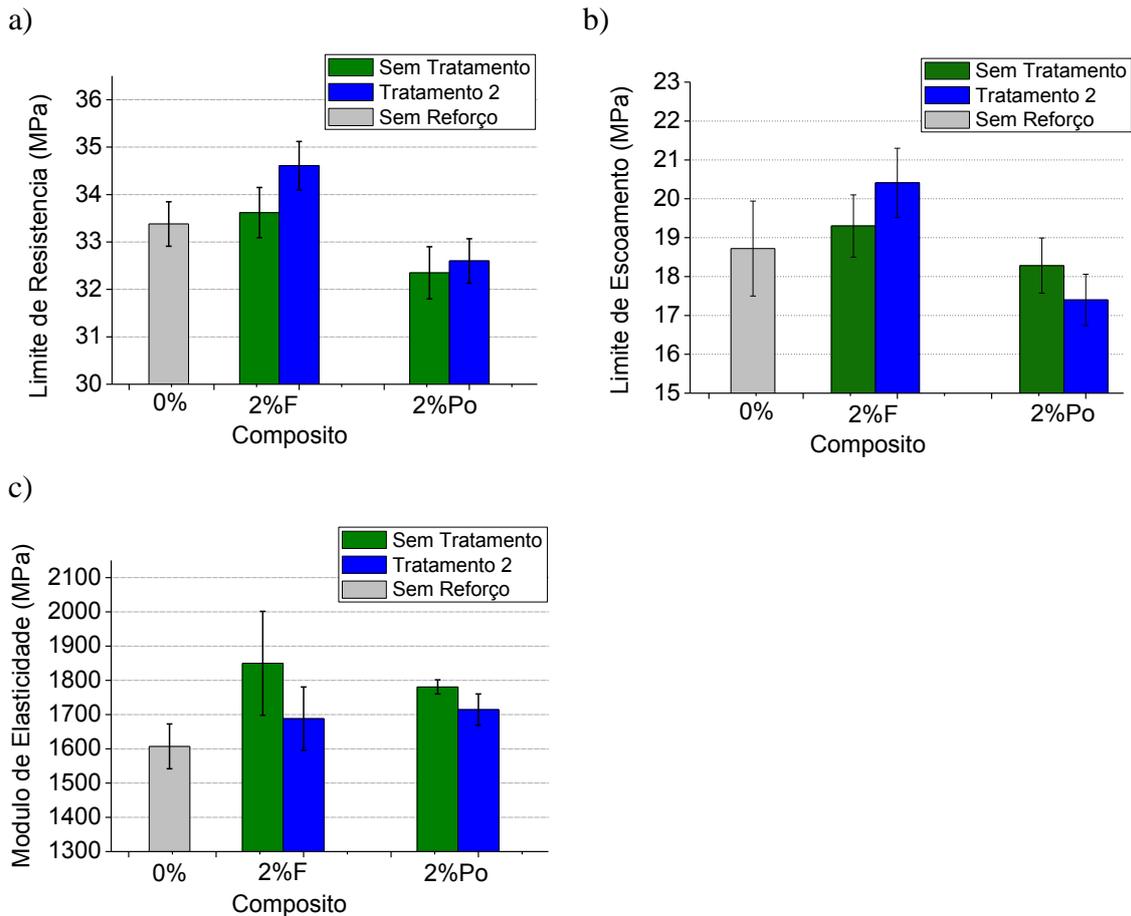


Figura 85 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP virgem sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c).

Tabela 20 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPe.

Amostra	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PPe	33,38 ± 0,47	18,72 ± 1,22	1607,03 ± 65,46
PPe 2%F	33,62 ± 0,53	19,3 ± 0,8	1849,5 ± 151,6
PPe 2%FS2	34,61 ± 0,51	20,41 ± 0,89	1688,13 ± 92,43
PPe 2%Pó	32,35 ± 0,55	18,28 ± 0,71	1780,68 ± 20,81
PPe 2% PóS2	32,6 ± 0,47	17,4 ± 0,66	1714,29 ± 45,67

As propriedades dos compósitos cuja matriz é uma blenda entre o PP virgem extrusado e o PP pós-consumo são apresentados na Figura 86 e na Tabela 21. Neste grupo de compósitos, em nenhuma das amostras a inserção de reforço conferiu efeito positivo no limite de resistência, tomando como referência os resultados da blenda de

PPe e PPpc sem reforço. Pelo contrário, as amostras PPe<sub>pc</sub> 2%F e PPe<sub>pc</sub> 2%PóS2 apresentaram reduções de até 1,5 MPa, enquanto as outras amostras não se diferenciaram de sua referência sem reforço. Os compósitos também não apresentaram desempenho superior no limite de escoamento, e a amostra PPe 2%FS2 chegou a apresentar uma redução de 3 MPa. O módulo de elasticidade deste grupo de compósitos não sofreu reduções, no entanto, obteve apenas um único aumento significativo de 4% com o compósito de fibras silanizadas.

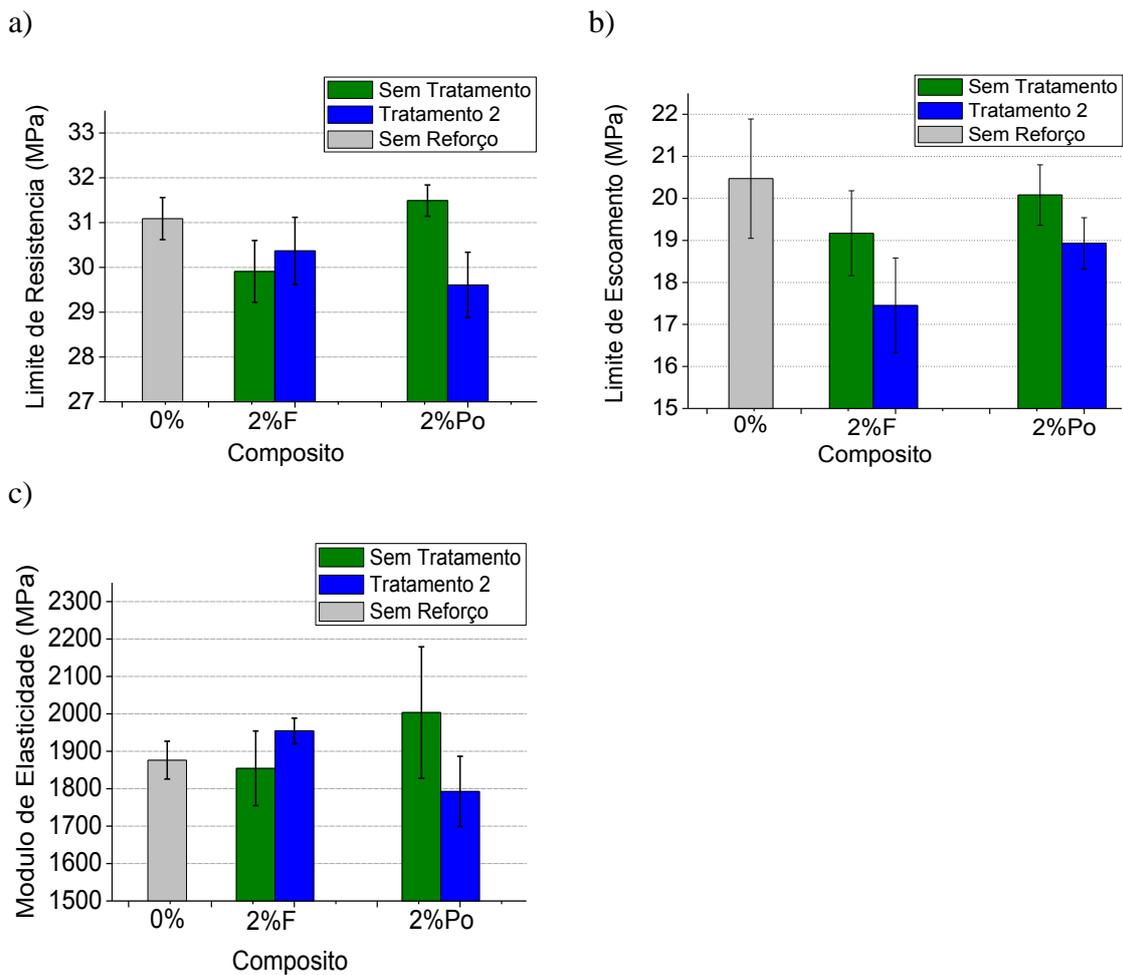


Figura 86 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP virgem/pós-consumo sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c).

Tabela 21 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPepc.

Amostra	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PPepc	31,09 ±0,47	20,47 ±1,42	1876,19 ±50,51
PPepc 2%F	29,91 ±0,69	19,17 ±1,01	1854,27 ±99,67
PPepc 2%FS2	30,37 ±0,75	17,45 ±1,13	1954,39 ±33,93
PPepc 2%Pó	31,49 ±0,35	20,08 ±0,72	2003,39 ±175,49
PPepc 2% PóS2	29,61 ±0,73	18,93 ±0,61	1792,70 ±94,00

As propriedades mecânicas dos compósitos de PP pós-consumo podem ser observadas na Figura 87 e na Tabela 22. A inserção de reforço na matriz pós-consumo causou pequena queda no limite de resistência de todos os compósitos. Os compósitos com pó de coco apresentaram as maiores baixas, sendo que a amostra com pó silanizado apresentou queda de 9% com relação a sua referência. O limite de escoamento sofreu poucas alterações. Quanto ao limite de escoamento, a amostra PPpc 2%PóS2, única alteração significativa, apresentou queda de 5% na capacidade de deformação elástica. Os compósitos de PP pós-consumo não apresentaram desempenho superior a referência sem reforço, inclusive a amostra PPpc 2%Pó teve módulo de elasticidade significativamente baixo, cerca de 8,5%. Além disso, o desempenho dos compósitos reforçados por pó de coco foi inferior com relação aos compósitos com fibras.

Em geral, o pó em comparação as fibras apresenta desvantagem, pois a área superficial equivalente disponível para a transferência de tensões, por unidade de volume, aumenta conforme o aumento da razão comprimento/diâmetro [8].

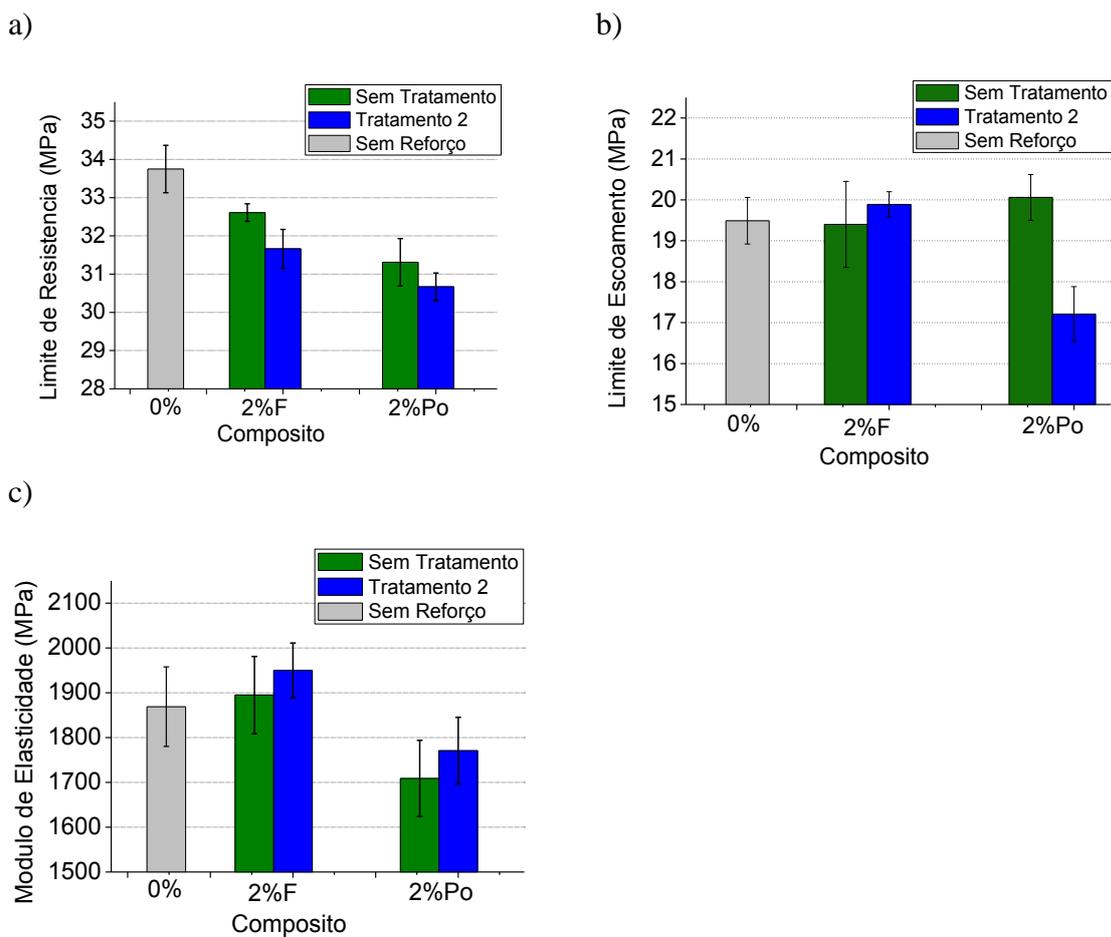


Figura 87 – Efeito da adição de fibras e pó na matriz de PP pós-consumo sobre o limite de resistência (a) limite de escoamento (b) e o módulo de elasticidade (c).

Tabela 22 – Propriedades mecânicas dos compósitos de PPpc.

Amostra	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PPpc	33,75 ±0,62	19,49 ±0,57	1869,08 ±88,7
PPpc 2%F	32,61 ±0,23	19,40 ±1,05	1895,07 ±86,17
PPpc 2%FS2	31,66 ±0,51	19,89 ±0,31	1950,07 ±61,05
PPpc 2%Pó	31,31 ±0,62	20,06 ±0,56	1708,93 ±85,1
PPpc 2% PóS2	30,67 ±0,36	17,21 ±0,67	1770,93 ±74,54

As Figuras abaixo permitem a avaliação de qual matriz aceitou melhor o reforço. A Figura 88 apresenta os resultados do efeito da adição de fibra de coco às matrizes. Observou-se que a matriz cuja incorporação de fibras acarretou em melhora das propriedades mecânicas foi a PPe e também o único caso onde as fibras silanizadas se

destacaram por conferirem ao compósito o maior limite de resistência e o limite de escoamento do PP. As matrizes PPe<sub>pc</sub> e PP<sub>pc</sub> não se beneficiaram com a presença de fibras em sua composição, a não ser pelo aumento na rigidez na amostra PPe<sub>pc</sub> 2%FS2.

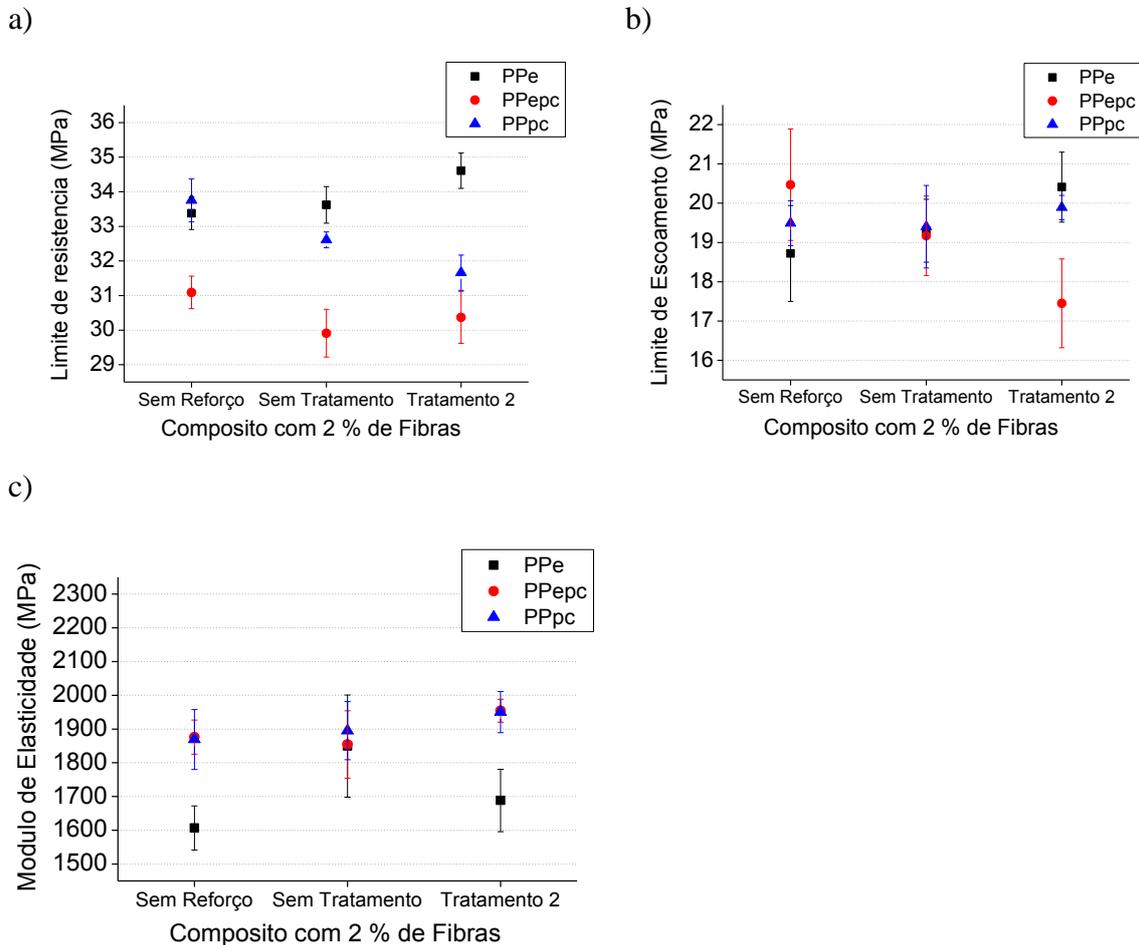


Figura 88 – Limites de resistência para os compósitos reforçados com 2% de fibras (a), limites de escoamento (b) e módulos de elasticidade (c).

O efeito da adição do pó de coco nas matrizes de PP está ilustrado nos gráficos da Figura 89. A presença do pó provocou apenas um pequeno aumento no limite de resistência da amostra PPe<sub>pc</sub> 2%Pó, enquanto as outras matrizes não obtiveram resultado positivo com a incorporação do pó. O tratamento do pó não incrementou o limite de resistência de nenhuma amostra. O limite de escoamento das amostras sofreu apenas uma alteração significativa, uma queda na matriz PP<sub>pc</sub>, justamente com o pó de coco silanizado. Enquanto a matriz PPe aumentou o seu módulo de elasticidade com a adição de pó (sem tratamento e silanizado), a matriz PP<sub>pc</sub> sofreu uma redução nesta mesma propriedade. Os compósitos de PPe<sub>pc</sub> não tiveram mudanças significativas no

módulo. Os benefícios foram muito pontuais, portanto é difícil destacar a matriz mais compatível com o pó de coco silanizado e sem tratamento.

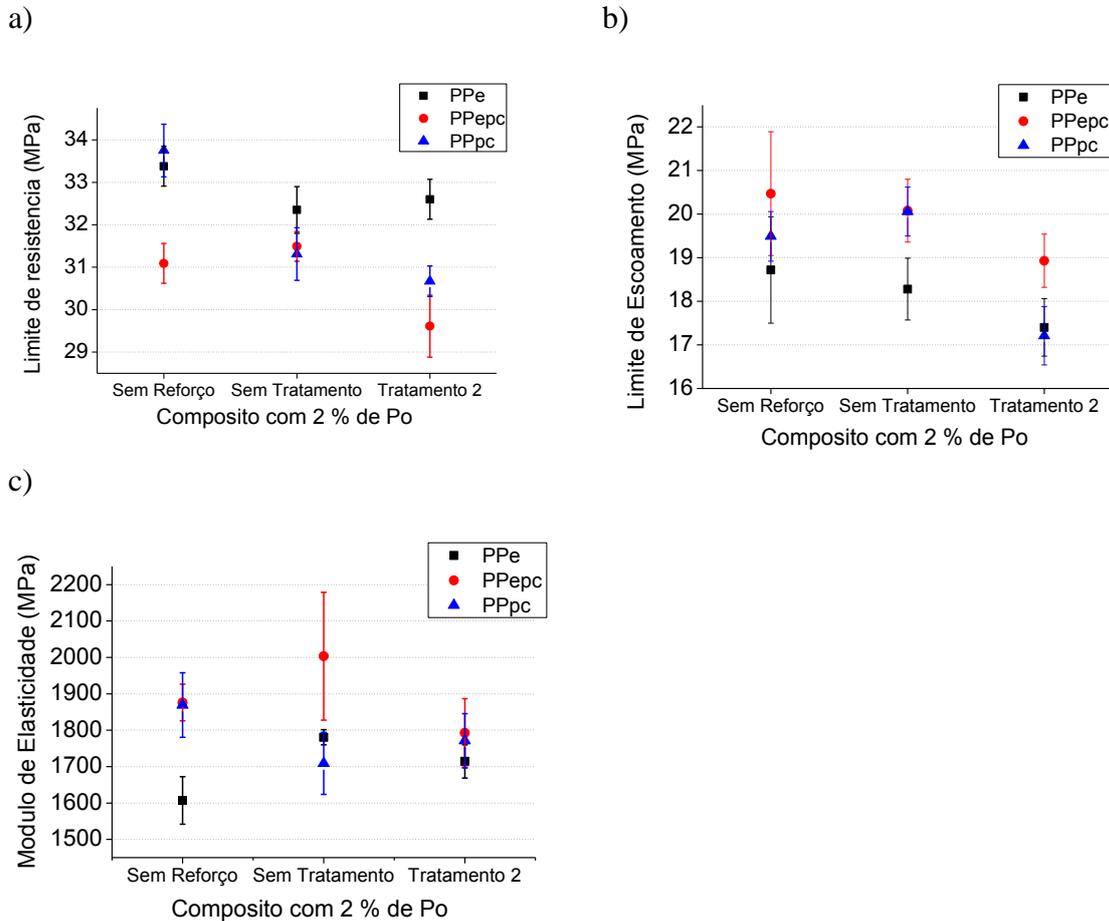


Figura 89 – Limites de resistência para os compósitos reforçados com 2% de pó (a), limites de escoamento (b) e seus módulos de elasticidade (c).

Uma possível razão para a matriz PPe ter atingido os melhores resultados de compatibilidade com o reforço é a possibilidade da formação da rede polimérica interpenetrante (IPN), onde as cadeias moleculares têm a capacidade de se difundir em meio às cadeias do polissiloxano sobre a superfície da fibra, promovendo o ancoramento da matriz sobre a fibra e aumentando as propriedades mecânicas do sistema [31]. Provavelmente a difusão das moléculas em meio às moléculas do aminossilano aderidas à superfície da fibra é facilitada em sistemas com moléculas menores, que tem mais mobilidade, como é o caso da matriz PPe.

### 4.5.3. Análise Morfológica

As superfícies de fratura dos compósitos foram analisadas pelas micrografias de MEV com o objetivo de visualizar a interface entre o reforço e a matriz polimérica e avaliar a eficiência do tratamento de modificação química da superfície do reforço vegetal, por meio de silanização, na melhora da adesão do polipropileno à superfície da fibra e do pó de coco. As Figuras 90 e 91 apresentam as imagens de MEV dos compósitos com fibras de coco sem tratamento e silanizadas pelo método 2, respectivamente.

As superfícies de fratura dos compósitos com fibras sem tratamento são mostradas na Figura 90. Observa-se em todos os casos o simples encaixe das fibras nas matrizes, sem adesão química devido ao espaço vazio na interface. Entretanto, as imagens também mostram que apesar de não ocorrer adesão química há uma adesão física e algumas fibras acabaram ancoradas na matriz devido a sua rugosidade, pois em alguns casos a textura da fibra foi moldada na matriz. Além disso, o direcionamento diagonal em relação ao sentido solicitado no ensaio de tração, assumido por algumas fibras, também aumentou esse efeito de ancoramento, permitindo alguma transferência de tensão da matriz para o reforço, o que pode ter contribuído para a manutenção das propriedades mecânicas do compósito. No entanto, vale lembrar que o posicionamento em diagonal, em relação ao tracionamento, prejudica o estiramento das moléculas reduzindo a sua capacidade de deformação.

No caso dos compósitos com fibras silanizadas, apresentados na Figura 91, observou-se nas matrizes PPe e PPepc algumas fibras fraturadas junto a superfície e não arrancadas, além da ausência de espaço entre fibras e matriz, sugerindo que o tratamento de modificação química da superfície das fibras promoveu uma boa adesão com a matriz. As Figuras 91-e e 91-f mostram uma maior incompatibilidade por parte da matriz PPpc, onde apesar de apresentar uma fibra parcialmente fraturada, mostra um aparente espaço vazio em volta da fibras mesmo em imagens com ampliações moderadas.

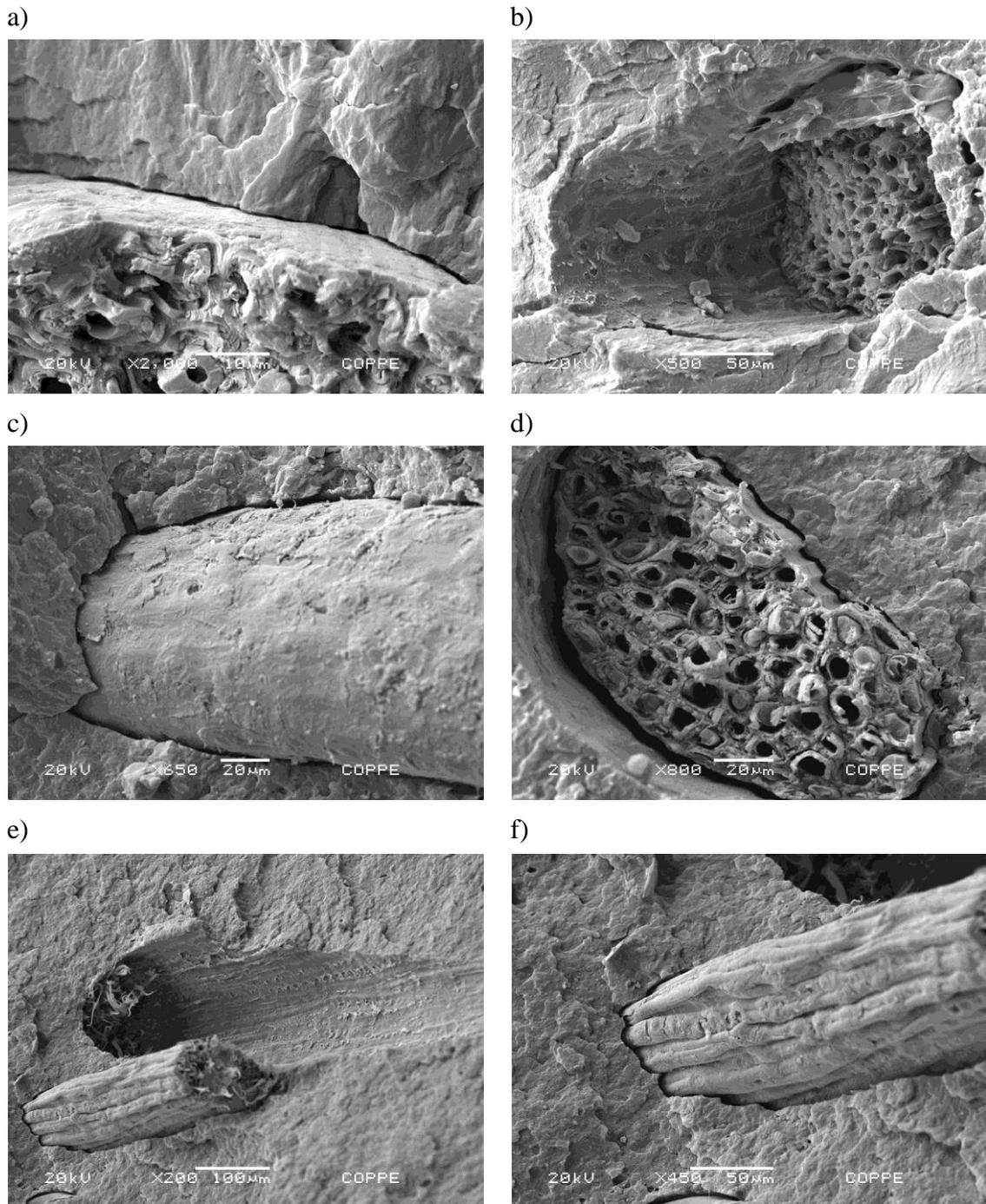


Figura 90 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com fibras de coco sem tratamento em matriz de PPe (a) e (b), PPePC (c) e (d) e PPpC (e) e (f).

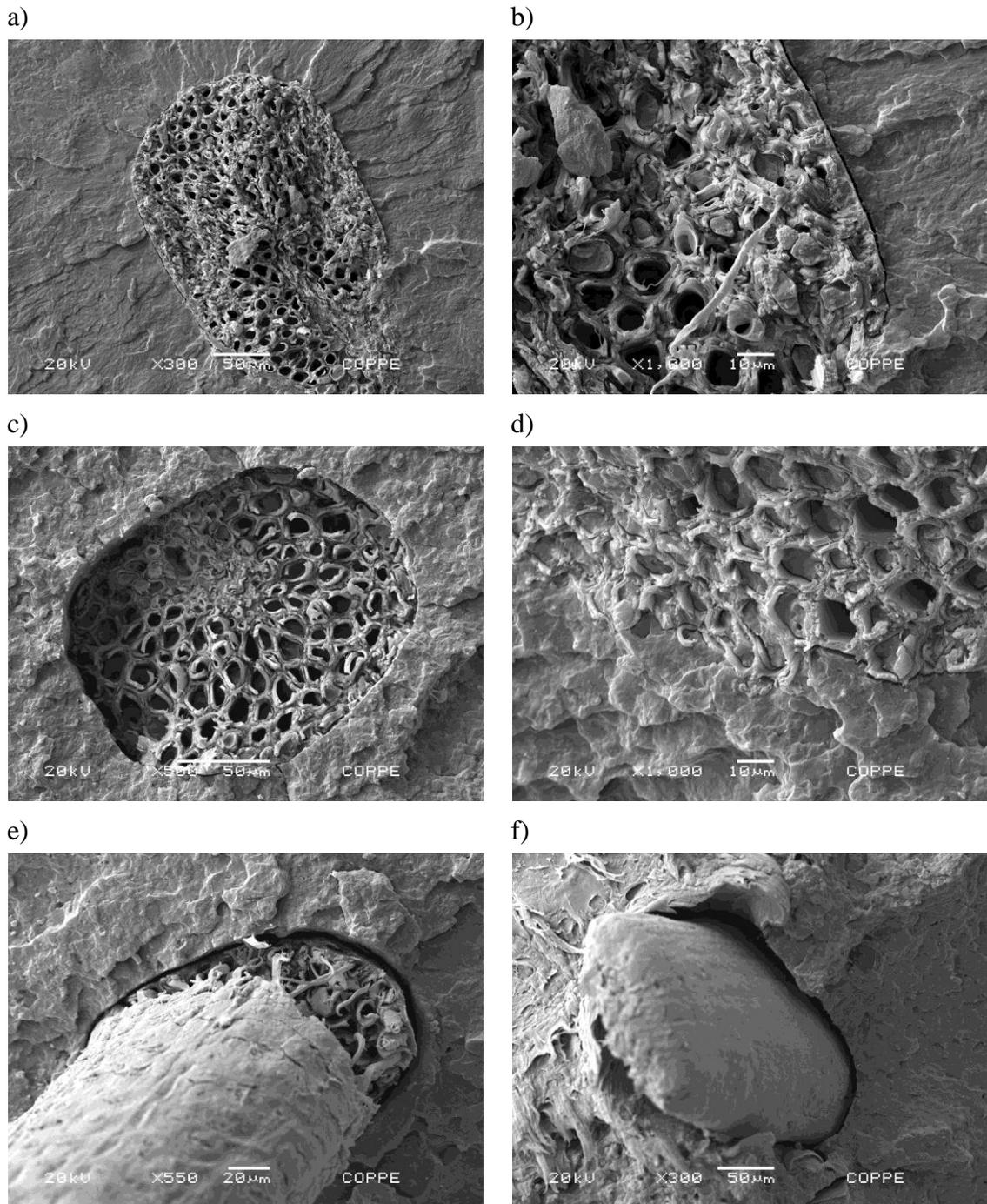


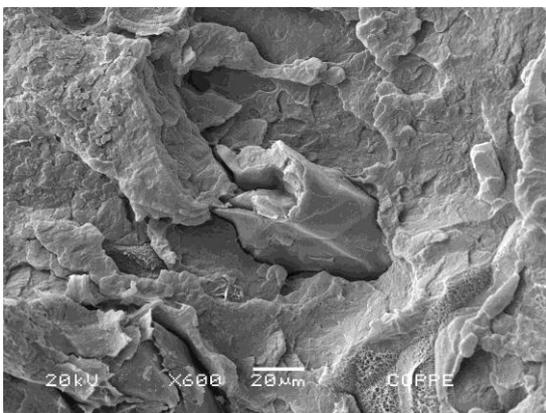
Figura 91 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com fibras de coco silanizadas pelo método 2 em matriz de PPe (a) e (b), PPepc (c) e (d) e PPpc (e) e (f).

Os compósitos fraturados de pó de coco sem tratamento e silanizados são apresentados nas Figuras 92 e 93, respectivamente. Observa-se as partículas de pó de coco sem tratamento encaixadas nas matrizes e parcialmente expostas sem sinais de rompimento, indicando que foram arrancadas da outra face da fratura, apontando a falta

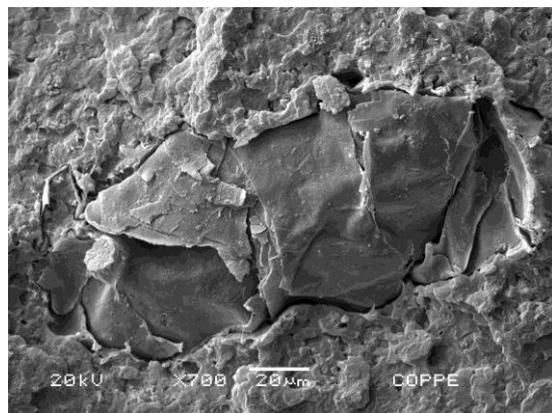
de adesão entre o reforço e matriz. Ressalta-se ainda, a maior repulsão entre a matriz de PPpc e a partícula de pó de coco.

É possível observar nos compósitos, com exceção da matriz de PPpc, com pó silanizado o rompimento de parte da partícula de pó, o que além de ser um indício de melhor adesão das partículas silanizadas nas matrizes de PPe e PPepc, mostra a grande rejeição da matriz de PPpc tanto ao reforço em seu estado natural quanto após o tratamento de silanização n° 2.

a)



b)



c)

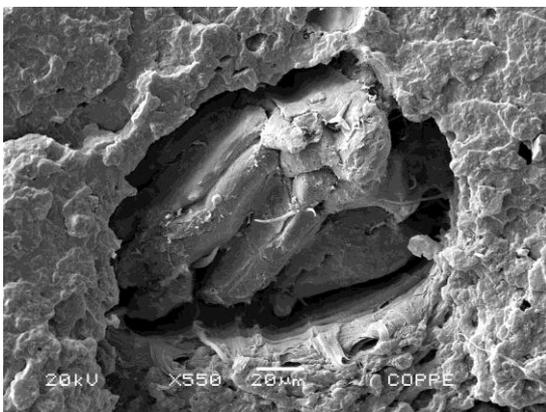
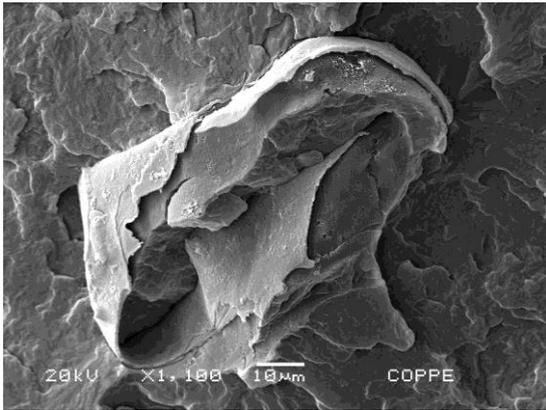


Figura 92 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com pó de coco sem tratamento em matriz de PPe (a), PPepc (b) e PPpc (c).

a)



b)



c)

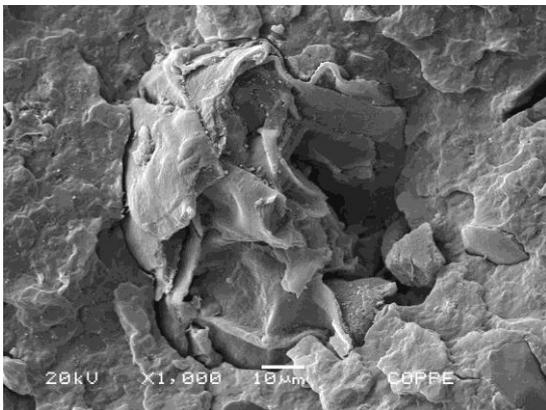


Figura 93 – Micrografias da superfície de fratura dos compósitos com pó de coco silanizado pelo método 2 em matriz de PPe (a), PPePC (b) e PPpc (c).

As imagens mostraram que a interação carga-matriz foi melhorada com o tratamento, com exceção da matriz PPpc, mas isto não foi tão refletido no incremento da resistência mecânica.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

A reciclagem dos copos de guaraná natural foi bem sucedida principalmente pelo uso do aditivo antioxidante Recyclostab 451 AR. A amostra reciclada, PPpc, alcançou o mesmo nível no limite de resistência que a amostra de PP comercial, além de possuir maior módulo de elasticidade e aproximadamente o dobro da capacidade de deformação na ruptura. Isso já demonstra o seu potencial de retorno ao mercado, independentemente da formação de compósitos. Além disso, o Recyclostab 451 AR demonstrou agir como agente nucleante de fase cristalina  $\beta$  no PP comercial, prejudicando a resistência a tração e, logo, impedindo o seu uso na amostra PPe.

A blenda entre o polipropileno comercial e o polipropileno pós-consumo apresentou propriedades térmicas similares as do polipropileno pós-consumo, assim como algumas das suas propriedades mecânicas. No entanto, as propriedades mais importantes ficaram a desejar, que foram o limite de resistência e a capacidade de deformação até a ruptura.

Os tratamentos químicos de silanização realizados na fibra e no pó de coco surtiram efeito nas mudanças superficiais. O tratamento 1 demonstrou ser muito útil na remoção da camada de cera na superfície da fibra de coco, possivelmente pela presença de acetona como solvente, mas não apresentou indícios de silanização na análise de FTIR. Ao contrário das fibras e pó tratados pelo método 2, que apresentaram os sinais típicos da presença do silano em sua superfície.

Os equipamentos utilizados para a fabricação dos compósitos mostraram ser capazes de produzir esses materiais com pelo menos 15% de fibras bem dispersas na matriz, com o comprimento médio das utilizadas nesta dissertação,  $1,56\text{mm} \pm 0,77\text{ mm}$ . Foi selecionado o teor de 2% de fibras e pó nos compósitos, pois com esta fração mássica foi obtida maior resistência mecânica.

A matriz PPe foi a que, de modo geral, apresentou melhor desempenho com a incorporação de reforço. As amostras com fibras apresentaram resultados superiores, enquanto os desempenhos dos compósitos com pó foram indiferentes à amostra sem reforço. No grupo de compósitos de matriz PPepc, em nenhuma das amostras a inserção de reforço conferiu efeito positivo no limite de resistência, tomando como referência os resultados da blenda sem reforço, pelo contrário muitas das propriedade sofreram reduções significativas.

A inserção de fibras na matriz pós-consumo não afetou o limite de escoamento e nem o módulo de elasticidade. No entanto, causou pequenas reduções no limite de resistência de todos os compósitos. Apesar disso, é um ponto positivo a possibilidade de se unir dois materiais reciclados e ainda poder substituir 2% de material polimérico por fibras de coco, que é um resíduo abundante no litoral brasileiro.

Os compósitos com pó de coco apresentaram as maiores baixas com relação a sua referência, principalmente no módulo de elasticidade, não sendo uma boa carga de reforço para o PP reciclado. Vale ressaltar que as duas fontes de PP utilizadas são de grades diferentes (recomendadas para aplicações diferentes) e a correlação de resultados entre os compósitos de PPe, PPepc e PPpc não é correta. O mais adequado é uma avaliação dentro do grupo da matriz e a verificação de qual matriz foi mais compatível com o reforço.

É importante ressaltar que fazendo um balanço entre os tratamentos químicos, geração de efluentes, consumo de energia, vantagens obtidas e aplicação final do compósito, pode ser mais viável utilizar o compósito com fibras sem tratamento.

## CAPÍTULO VI - SUGESTÕES

- Moldar os corpos de prova por injeção, pois na moldagem por compressão o corpo de prova fica com rebarbas contendo fibras e mesmo com o polimento da lateral do corpo de prova, sobram pedaços de fibras sem recobrimento por polímero o que acaba gerando defeitos no corpo de prova. Além disso, na moldagem por injeção pode ser testado o fato de as fibras terem tendência à orientação alinhada no sentido do tracionamento, devido ao fluxo da injeção.
- Incluir ensaios de flexão, uma vez que a espessura dos corpos de prova de tração, pode não ter sido adequada para a caracterização dos compósitos com fibras.
- Aplicar tratamentos com água quente, químicos e/ou mecânicos para a remoção da camada de cera da superfície da fibra, para aumentar a eficácia do procedimento de silanização.
- Testar outros métodos de silanização das fibras de coco aplicando ensaios capazes de detectar a ocorrência de homopolimerização do silano sobre a superfície do reforço.
- Estudar o uso de peróxido de dicumila na formação de radicais livres na matriz e aumentar os sítios de ligação entre o silano e a matriz.

## CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO - ABIPLAST. "Perfil 2012". Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: junho 2013.
2. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Carlos: Artliber, 2006.
3. CRUZ, S. A. et al. "Polímeros reciclados para contato com alimentos". **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 340-345, 2011.
4. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. "Pesquisa Ciclosoft 2012". Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: junho 2012.
5. MIRANDA, M. et al. "Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study". **Fuel**, v. 103, p. 542-552, 2013.
6. SADAKA, F. et al. "Controlled chemical degradation of natural rubber using periodic acid: Application for recycling waste tyre rubber". **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 816-828, 2012.
7. FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. "Polipropileno reciclado para a indústria automotiva". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007.
8. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1ª. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
9. CAMERINI, A. L.; TERRONES, L. A. H.; MONTEIRO, S. N. "Tenacidade ao impacto de compósitos de tecido de juta reforçando matriz de polietileno reciclado". **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 180-185, 2008.
10. STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através da sua mistura e reciclagem**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil, 2004.
11. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Embalagens - ABRE. Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acesso em: maio 2013.
12. MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. 1ª. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
13. PLASTIVIDA - INSTITUTO SÓCIO-AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. "Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP)

- 2011". Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br>>. Acesso em: junho 2013.
14. COCA-COLA: Fábrica e Distribuidora de Produtos - Renosa. Disponível em: <[www.renosa.com.br](http://www.renosa.com.br)>. Acesso em: maio 2013.
  15. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM - CEMPRE. "Informativo nº 119". Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: junho 2013.
  16. SANTOS, P.; PEZZIN, S. H. "Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-pet fibres". **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 517-520, 2003.
  17. BRACHET, P. et al. "Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers". **Waste Management**, v. 28, p. 2456-2464, 2008.
  18. MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. "Polypropylene compounding with recycled material I. Statistical response surface analysis". **Polymer Degradation and Stability**, v. 71 (2), p. 293-298, 2001.
  19. AURREKOETXEA, J. et al. "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene". **Journal of Material Science**, v. 36, p. 2607-2613, 2001.
  20. JANSSON, A.; MOLLER, K.; GEVERT, T. "Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling-mechanical properties". **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 37-46, 2003.
  21. BRASKEM. "Poliolefinas: Tabela de propriedades". Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>. Acesso em: março 2013.
  22. BRASKEM. "Folha de dados - Polipropileno H201". Disponível em: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: março 2013.
  23. FORTYMIL Indústria de Plásticos. "Tabela de Contratipos: PP Prime". Disponível em: <[www.fortymil.com.br](http://www.fortymil.com.br)>. Acesso em: março 2013.
  24. AURREKOETXEA, J. et al. "Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene". **Polymer**, v. 44, p. 6959-6964, 2003.
  25. MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. "Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing". **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 491-495, 2002.

26. LONTRA, B. G. F. **Reciclagem mecânica de polietileno de alta densidade obtido a partir de sacolas plásticas**. Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
27. CAMPBELL, F. C. **Manufacturing Processes for Advanced Composites**. 1<sup>a</sup>. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2004.
28. FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. "Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 25-32, Jul/Set 1994.
29. SANTOS, A. M.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. "Desenvolvimento de compósito híbrido polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações de engenharia". **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p. 3572-3581, Novembro 2006.
30. NACHTIGALL, S. M. B.; CERVEIRA, G. S.; ROSA, S. M. L. "New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites". **Polymer Testing**, v. 26, p. 619-628, 2007.
31. XIE, Y. et al. "Silane Coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review". **Composites: Part A**, v. 41, p. 806-819, 2010.
32. BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. "Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites". **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 563-569, 2005.
33. SPINACÉ, M. A. S. "Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: Sisal vs. Curauá". **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 168-174, 2011.
34. BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. "Composites reinforced with cellulose based fibres". **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.
35. FÁVARO, S. L. et al. "Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com fibras de sisal e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas". **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p. 4013-4022, Novembro 2006.
36. RAMIAH, M. V. "Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14, p. 1323-1337, 1970.
37. BRIGIDA, A. I. S. et al. "Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber". **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 832-838, 2010.

38. WEI, W.; GU, H. "Characterization and utilization of natural coconut fibres composites". **Materials and Design**, v. 30, p. 2741-2744, 2009.
39. ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R.; MARQUES, L. G. C. "Pirólise de resíduos do Coco-da-Baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal". **Revista Árvore**, v. 28, p. 707-714, 2004.
40. LACERDA, M. R. B.; PASSOS, M. A. A.; RODRIGUES, J. J. V. "Características físicas e químicas de substratos à base de pó de cococ e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth)". **Revista Árvore**, v. 30, p. 163-170, 2006.
41. AMIM, P. R. P.; PACHECO, E. B. A. V. "Mistura de Polipropileno e fibra de coco", junho 2004. Disponível em: <<http://www.jornaldeplasticos.com.br>>. Acesso em: junho 2013.
42. MELLO, C. C. **Modificação superficial de pó de coco visando a fabricação de compósitos biodegradáveis com matriz de poli(3-hidroxibutirato)**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
43. SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil, 2006.
44. RAJ, R. G.; KOKTA, B. V. "Compounding of cellulose fibers with polypropylene: effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 1987-1996, 1989.
45. SINGH, B.; GUPTA, M.; VERMA, A. "Influence of fiber surface treatment on the properties of sisal-polyester composites". **Polymer Composites**, v. 17, p. 910-918, 1996.
46. CANTERO, G. et al. "Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites". **Composites Science Technology**, v. 63, p. 1247-1254, 2003.
47. ISLAM, M. N. et al. "Physico-mechanical properties of chemically treated coir reinforced polypropylene composites". **Composites: Part A**, v. 41, p. 192-198, 2010.
48. KARLSSON, J. O. et al. "Improvement of adhesion between polyethylene and regenerated cellulose fibers by surface fibrillation". **Polymer Composites**, v. 17, n. 2, p. 300-304, 1996.
49. KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. "Pretreatments of natural fibers and their

- application as reinforcing material in polymer composites - A review". **Polymer Engineering and Science**, p. 1254-1272, 2009.
50. SILVA, M. C. G. et al. "Influência do tratamento da fibra de coco verde na adesão de compósitos com poli(e-caprolactona)". **48º Congresso Brasileiro de Química**, Rio de Janeiro, 2008.
51. FÁVARO, S. L. et al. "Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com cascas de arroz e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas". **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p. 4089-4097, Novembro 2006.
52. BENGTTSSON, M.; OKSMAN, K. "Silane crosslinked wood plastic composites: processing and properties". **Composites Science Technology**, v. 66, p. 2177-2186, 2006.
53. MALDAS, D.; KOKTA, B. V.; DANEULT, C. "Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 751-775, 1989.
54. SANTOS, E. F. et al. "Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: Efeito da temperatura e agentes de acoplamento". **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.
55. GEORGE, J.; BHAGAWAN, S. S.; THOMAS, S. "Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fibre reinforced polyethylene composites". **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, p. 1121-1140, 1996.
56. SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. "Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3686-3694, 2009.
57. DEMJÉN, Z.; PUKÁNSZKY, B.; NAGY JR, J. "Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene". **Polymer**, v. 40, p. 1763-1773, 1999.
58. MATUANA, L. M. et al. "Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites". **Polymer Composites**, v. 19, p. 446-455, 1998.
59. XIE, Y. "Silane treated wood flour as reinforcement for thermoplastic composites", Project progressive report of German academic exchange service, Gerog-August-University Goettingen, Germany, 2007.
60. CHOI, S. H.; NEWBY, B. Z. "Supress Polystyrene Thin Film Dewetting By Modifying Substrate Surface With Aminopropyltriethoxysilane". **Surface Science**, v. 600, p. 1391-1404, 2006.

61. ASTM D638-10: Standard test method for tensile properties of plastics. **American Society for Testing Materials**, 2010.
62. MATUANA, L. M. et al. "X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers". **Wood Science and Technology**, v. 33, p. 259-270, 1999.
63. ARRAKHIZ, F. Z. et al. "Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments". **Materials and Design**, v. 37, p. 379-383, 2012.
64. PICKERING, K. L. et al. "The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites". **Composites: Part A**, v. 34, p. 915-926, 2003.
65. ISO 1133-1: Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. **International Organization for Standardization**, 2011.
66. RODA, D. T. Tudo sobre plásticos. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/propriedades/fluidez.aspx>>. Acesso em: março 2013.
67. OLIVEIRA, L. M.; ARAÚJO, E. S.; GUEDES, S. M. L. "Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)". **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2157-2162, 2006.
68. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª. ed. São Paulo: Artliber, 2004.
69. ANDRADE, C. T. et al. **Dicionário de Polímeros**. 1ª. ed. São Paulo: Interciência, 2001.
70. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
71. LAPPONI, J. C. **Estatística Usando Excel**. 4ª. ed. Rio de Janeiro: Editora Esiever, 2005.
72. COATES, J. "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach". In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. 1ª. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 10815-10837.
73. THOMPSON, A. **Estudo morfológico de uma blenda de i-PP e EPDM com argila**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, Brasil, 2010.

74. MACHADO, G. et al. "Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy". **European Polymer Journal**, v. 41, p. 129-138, 2005.
75. RAAB, M.; SCUDLA, J.; KOLARIK, J. "The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene". **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1317-1323, 2004.
76. NUNEZ, A. J. et al. "Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites". **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 4, p. 733-742, 2002.
77. KOTEK, J. et al. "Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers". **European Polymer Journal**, v. 40, p. 679-684, 2004.
78. KOTEK, J. et al. "Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light". **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2731-2738, 2004.
79. JACOBY, P. "Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products". **Plastics Additives & Compounding**, p. 32-35, Maio/Junho 2007.
80. RADHAKRISHNAN, S. et al. "Effect of B-Phase nucleating additives on structure and properties of blow extruded polypropylene". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 1247-1253, 1997.
81. KALAY, G.; ALLAN, P.; BEVIS, M. J. " $\gamma$  Phase in injection moulded isotactic polypropylene". **Polymer**, v. 35, n. 12, p. 2480-2482, 1994.
82. MI, Y.; CHEN, X.; GUO, Q. "Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: Crystallization and interfacial morphology". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 1267-1273, 1997.
83. PASSINGHAM, C. et al. "The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene". **European Polymer Journal**, v. 26, p. 631-638, 1990.
84. ROSÁRIO, F. et al. "Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado". **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.
85. ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. "Índice de fluidez: Uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 33-37, Jul/Set 1994.

86. EMBALAGENS Plaszom. Disponível em: <www.plaszom.com.br>. Acesso em: março 2013.
87. WANG, K.; ZHOU, C. "The effects of melt vibration blending on the subsequent crystallization and melting behaviour of polypropylene/ultra high molecular weight polyethylene". **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 12, p. 2249-2258, 2001.
88. YOUNG, R. J. **Introduction to polymers**. 2<sup>a</sup>. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.
89. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 1<sup>a</sup>. ed. São Carlos: Editora da UFSCar, 2000.
90. NAVARRO, R. F. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. 1<sup>a</sup>. ed. Caxias do Sul: Educ, 1997.
91. MONTEIRO, D. S. **Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, Brasil, 2007.
92. PASQUALI, C. E. L.; HERRERA, H. "Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues". **Thermochemica Acta**, v. 293, p. 39-46, 1997.
93. GONZALES ET AL, M. H. "Coconut coir as biosorbent for Cr (VI) removal from laboratory wastewater". **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 252-256, 2008.
94. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3<sup>a</sup>. ed. USA: Brooks/Cole, 2001.

## ANEXO I – TESTES DE SIGNIFICÂNCIA

a) Tabela de distribuição F [71].

		Colunas: Graus de Liberdade Numerador.										Linhas: Graus de Liberdade Denominador.								
$\alpha$	0,05	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	25	30	60	120	1.000
1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	246	248	249	250	252	253	254	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,40	19,41	19,43	19,45	19,46	19,46	19,48	19,49	19,49	
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,70	8,66	8,63	8,62	8,57	8,55	8,53	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,94	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,69	5,66	5,63	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,70	4,68	4,62	4,56	4,52	4,50	4,43	4,40	4,37	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,94	3,87	3,83	3,81	3,74	3,70	3,67	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,60	3,57	3,51	3,44	3,40	3,38	3,30	3,27	3,23	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,22	3,15	3,11	3,08	3,01	2,97	2,93	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,10	3,07	3,01	2,94	2,89	2,86	2,79	2,75	2,71	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,85	2,77	2,73	2,70	2,62	2,58	2,54	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,82	2,79	2,72	2,65	2,60	2,57	2,49	2,45	2,41	
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,72	2,69	2,62	2,54	2,50	2,47	2,38	2,34	2,30	
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,60	2,53	2,46	2,41	2,38	2,30	2,25	2,21	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,57	2,53	2,46	2,39	2,34	2,31	2,22	2,18	2,14	
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,40	2,33	2,28	2,25	2,16	2,11	2,07	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,35	2,28	2,23	2,19	2,11	2,06	2,02	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,31	2,23	2,18	2,15	2,06	2,01	1,97	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,27	2,19	2,14	2,11	2,02	1,97	1,92	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	1,98	1,93	1,88	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,20	2,12	2,07	2,04	1,95	1,90	1,85	
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,92	1,87	1,82	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,26	2,23	2,15	2,07	2,02	1,98	1,89	1,84	1,79	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,24	2,20	2,13	2,05	2,00	1,96	1,86	1,81	1,76	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,22	2,18	2,11	2,03	1,97	1,94	1,84	1,79	1,74	
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,82	1,77	1,72	
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,07	1,99	1,94	1,90	1,80	1,75	1,70	
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,17	2,13	2,06	1,97	1,92	1,88	1,79	1,73	1,68	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,77	1,71	1,66	
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,14	2,10	2,03	1,94	1,89	1,85	1,75	1,70	1,65	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,01	1,93	1,88	1,84	1,74	1,68	1,63	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,04	2,00	1,92	1,84	1,78	1,74	1,64	1,58	1,52	
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,99	1,95	1,87	1,78	1,73	1,69	1,58	1,51	1,45	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,95	1,92	1,84	1,75	1,69	1,65	1,53	1,47	1,40	
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,93	1,89	1,81	1,72	1,66	1,62	1,50	1,44	1,36	
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,91	1,88	1,79	1,70	1,64	1,60	1,48	1,41	1,34	
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,90	1,86	1,78	1,69	1,63	1,59	1,46	1,39	1,31	
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,89	1,85	1,77	1,68	1,62	1,57	1,45	1,38	1,30	
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,81	1,77	1,69	1,59	1,53	1,48	1,35	1,26	1,14	
1.000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84	1,80	1,76	1,68	1,58	1,52	1,47	1,33	1,24	1,11	

b) Tabela de distribuição *t Student* [71].

g. l.	Intervalo de Confiança						
	80%	90%	95%	98%	99,00%	99,90%	Duas caudas
	90%	95%	98%	99%	99,50%	99,95%	Uma cauda
	Nível de Significância						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,010	0,0010	Duas caudas
	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0005	Uma cauda
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619	
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,599	
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924	
4	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	
8	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	
11	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	
12	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	
13	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	
14	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	
15	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	
16	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	
17	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	
18	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	
19	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	
20	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	
21	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	
22	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	
23	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768	
24	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	
25	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	
26	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	
27	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690	
28	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	
29	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659	
30	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	
31	1,309	1,696	2,040	2,453	2,744	3,633	
32	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,622	
33	1,308	1,692	2,035	2,445	2,733	3,611	
34	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,601	
35	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	3,591	
36	1,306	1,688	2,028	2,434	2,719	3,582	
37	1,305	1,687	2,026	2,431	2,715	3,574	
38	1,304	1,686	2,024	2,429	2,712	3,566	
39	1,304	1,685	2,023	2,426	2,708	3,558	
40	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	
41	1,303	1,683	2,020	2,421	2,701	3,544	
42	1,302	1,682	2,018	2,418	2,698	3,538	
43	1,302	1,681	2,017	2,416	2,695	3,532	
44	1,301	1,680	2,015	2,414	2,692	3,526	
45	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	3,520	
46	1,300	1,679	2,013	2,410	2,687	3,515	
47	1,300	1,678	2,012	2,408	2,685	3,510	
48	1,299	1,677	2,011	2,407	2,682	3,505	
49	1,299	1,677	2,010	2,405	2,680	3,500	
50	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	3,496	

c) Resultados dos testes F e t *Student* realizados nos limites de resistência das amostras PPpc 0,4%AOx e PPpc 1%AOx do estudo da adição de antioxidante.

Teste	Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
	$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
PPpc 0,4%AOx e PPpc 1%AOx	13,5	6,26	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	2,38	2,46	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

d) Resultados dos testes F e t *Student* realizados nas amostras das matrizes PPe, PPepc e PPpc:

Limite de Escoamento:

Teste	Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
	$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
PPe e PPepc	1,35	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,09	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PPe e PPpc	4,56	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,38	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PPepc e PPpc	6,14	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,57	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

Limite de Resistência:

Teste	Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
	$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
PPe e PPepc	1,00	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	7,98	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PPe e PPpc	1,72	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,05	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
PPepc e PPpc	1,71	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	8,06	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

Módulo de Elasticidade:

Teste	Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
	$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
PPe e PPepc	1,68	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	7,37	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PPe e PPpc	1,84	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,75	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
PPepc e PPpc	3,08	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,16	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

e) Resultados dos testes F e t *Student* realizados nos compósitos de PPe:

Organização da ordem e combinação das amostras comparadas:

	PPe	PPe 2%F	PPe 2%FS2	PPe 2%Pó	PPe 2%PóS2
PPe					
PPe 2%F	1				
PPe 2%FS2	2	5			
PPe 2%Pó	3	6	8		
PPe 2%PóS2	4	7	9	10	

Tensão no Limite de Escoamento:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPe e PPe 2%F	2,32	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,90	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPe e PPe 2%FS2	1,90	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,50	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
3	PPe e PPe 2%Pó	2,94	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,68	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
4	PPe e PPe 2%PóS2	3,37	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,12	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
5	PPe 2%F e PPe 2%FS2	1,22	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,07	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPe 2%F e PPe 2%Pó	1,27	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,13	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
7	PPe 2%F e PPe 2%PóS2	1,45	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,09	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
8	PPe 2%FS2 e PPe 2%Pó	1,55	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,18	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
9	PPe 2%FS2 e PPe 2%PóS2	1,77	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	6,07	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPe 2%Pó e PPe 2%PóS2	1,14	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,03	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

Tensão no Limite de Resistência:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPe e PPe 2%F	1,23	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,71	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPe e PPe 2%FS2	1,14	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,75	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
3	PPe e PPe 2%Pó	1,35	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,18	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
4	PPe e PPe 2%PóS2	1,00	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,60	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
5	PPe 2%F e PPe 2%FS2	1,08	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,71	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
6	PPe 2%F e PPe 2%Pó	1,09	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,51	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
7	PPe 2%F e PPe 2%PóS2	1,23	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,06	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
8	PPe 2%FS2 e PPe 2%Pó	1,18	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	6,34	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
9	PPe 2%FS2 e PPe 2%PóS2	1,14	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	6,13	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPe 2%Pó e PPe 2%PóS2	1,34	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,77	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

## Módulo de Elasticidade:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPe e PPe 2%F	5,36	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,93	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
2	PPe e PPe 2%FS2	1,99	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,43	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
3	PPe e PPe 2%Pó	9,90	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	5,06	2,94	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
4	PPe e PPe 2%PóS2	2,05	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,69	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
5	PPe 2%F e PPe 2%FS2	2,69	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,82	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPe 2%F e PPe 2%Pó	53,08	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	0,90	3,14	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
7	PPe 2%F e PPe 2%PóS2	11,02	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	1,71	2,96	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
8	PPe 2%FS2 e PPe 2%Pó	19,73	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	1,95	3,06	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
9	PPe 2%FS2 e PPe 2%PóS2	4,09	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,51	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
10	PPe 2%Pó e PPe 2%PóS2	4,82	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,64	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

f) Resultados dos testes F e t *Student* realizados nos compósitos de PPepc:

Organização da ordem e combinação das amostras comparadas:

	PPepc	PPepc 2%F	PPepc 2%FS2	PPepc 2%Pó	PPepc 2%PóS2
PPepc					
PPepc 2%F	1				
PPepc 2%FS2	2	5			
PPepc 2%Pó	3	6	8		
PPepc 2%PóS2	4	7	9	10	

Tensão no Limite de Escoamento:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPepc e PPepc 2%F	1,97	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,67	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPepc e PPepc 2%FS2	1,57	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,71	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
3	PPepc e PPepc 2%Pó	3,93	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,55	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
4	PPepc e PPepc 2%PóS2	5,47	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,23	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
5	PPepc 2%F e PPepc 2%FS2	1,25	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,52	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
6	PPepc 2%F e PPepc 2%Pó	1,99	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,65	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
7	PPepc 2%F e PPepc 2%PóS2	2,77	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,45	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
8	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%Pó	2,50	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,38	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
9	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%PóS2	3,48	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,57	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPepc 2%Pó e PPepc 2%PóS2	1,39	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,74	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Tensão no Limite de Resistência:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPepc e PPepc 2%F	2,12	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,43	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
2	PPepc e PPepc 2%FS2	2,52	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,97	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
3	PPepc e PPepc 2%Pó	1,88	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,67	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
4	PPepc e PPepc 2%PóS2	2,35	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,18	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
5	PPepc 2%F e PPepc 2%FS2	1,19	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,09	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPepc 2%F e PPepc 2%Pó	3,95	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	5,00	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
7	PPepc 2%F e PPepc 2%PóS2	1,11	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,75	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
8	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%Pó	4,73	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,30	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
9	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%PóS2	1,07	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,79	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
10	PPepc 2%Pó e PPepc 2%PóS2	4,41	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	5,72	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Módulo de Elasticidade:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPepc e PPepc 2%F	3,89	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,46	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPepc e PPepc 2%FS2	2,21	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,69	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
3	PPepc e PPepc 2%Pó	12,07	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	1,41	3,05	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
4	PPepc e PPepc 2%PóS2	3,46	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,84	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
5	PPepc 2%F e PPepc 2%FS2	8,63	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	1,90	2,90	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPepc 2%F e PPepc 2%Pó	3,10	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,48	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
7	PPepc 2%F e PPepc 2%PóS2	1,12	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,90	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
8	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%Pó	26,75	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	0,55	3,09	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
9	PPepc 2%FS2 e PPepc 2%PóS2	7,67	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	3,24	2,87	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPepc 2%Pó e PPepc 2%PóS2	3,48	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,12	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

g) Resultados dos testes F e t *Student* realizados nos compósitos de PPpc:

Organização da ordem e combinação das amostras comparadas:

	PPpc	PPpc 2%F	PPpc 2%FS2	PPpc 2%Pó	PPpc 2%PóS2
PPpc					
PPpc 2%F	1				
PPpc 2%FS2	2	5			
PPpc 2%Pó	3	6	8		
PPpc 2%PóS2	4	7	9	10	

### Tensão no Limite de Escoamento:

Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPpc e PPpc 2%F	3,38	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,17	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPpc e PPpc 2%FS2	3,36	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,28	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
3	PPpc e PPpc 2%P6	1,04	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,67	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
4	PPpc e PPpc 2%P6S2	1,36	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	6,09	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
5	PPpc 2%F e PPpc 2%FS2	11,36	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	0,99	2,60	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPpc 2%F e PPpc 2%P6	3,52	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,23	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
7	PPpc 2%F e PPpc 2%P6S2	2,49	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,93	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
8	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6	3,23	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,53	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
9	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6S2	4,56	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	7,35	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPpc 2%P6 e PPpc 2%P6S2	1,41	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	7,31	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$

### Tensão no Limite de Resistência:

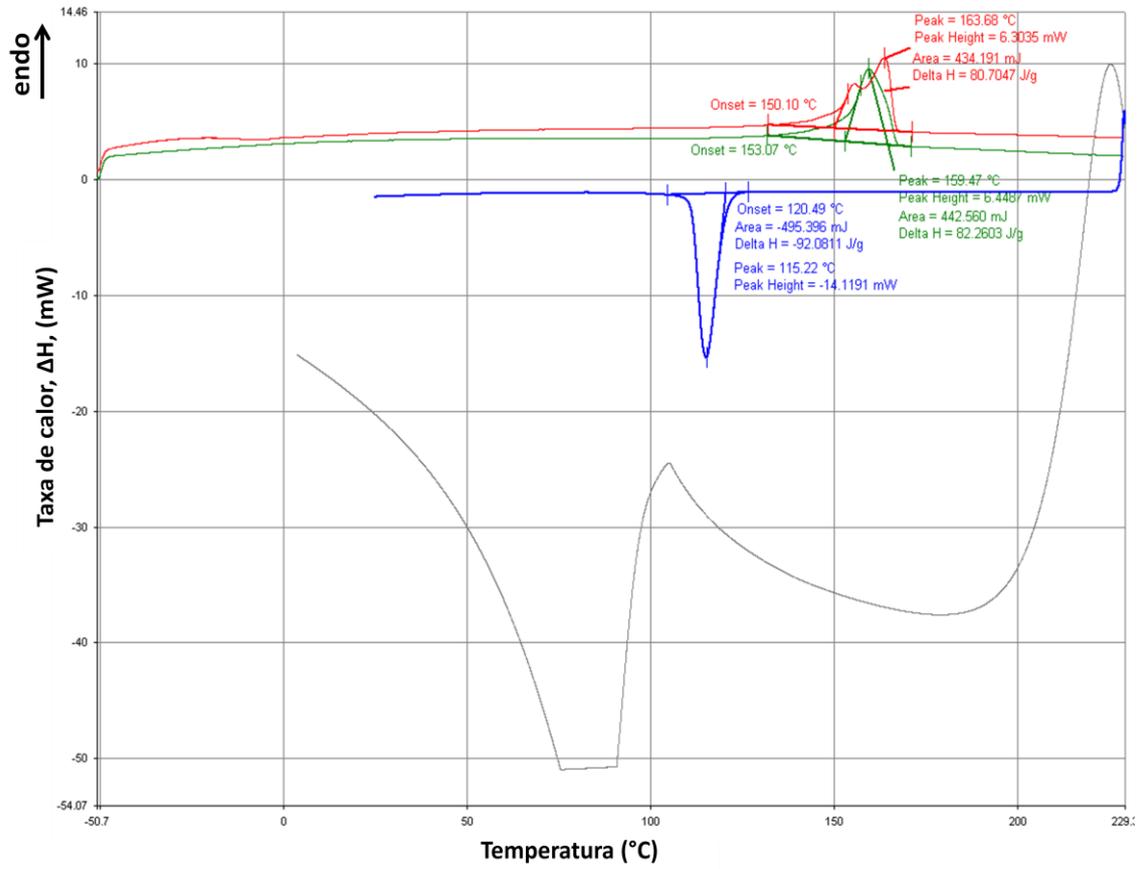
Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPpc e PPpc 2%F	7,13	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	3,84	2,56	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
2	PPpc e PPpc 2%FS2	1,46	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	5,81	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
3	PPpc e PPpc 2%P6	1,01	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	5,84	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
4	PPpc e PPpc 2%P6S2	3,00	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	9,61	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
5	PPpc 2%F e PPpc 2%FS2	4,88	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,78	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
6	PPpc 2%F e PPpc 2%P6	7,18	6,39	Rejeita $H_0$	$S^2_1 \neq S^2_2$	3,95	2,91	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
7	PPpc 2%F e PPpc 2%P6S2	2,37	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	10,16	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
8	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6	1,47	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,91	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
9	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6S2	2,06	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,52	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPpc 2%P6 e PPpc 2%P6S2	3,02	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,95	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

### Módulo de Elasticidade:

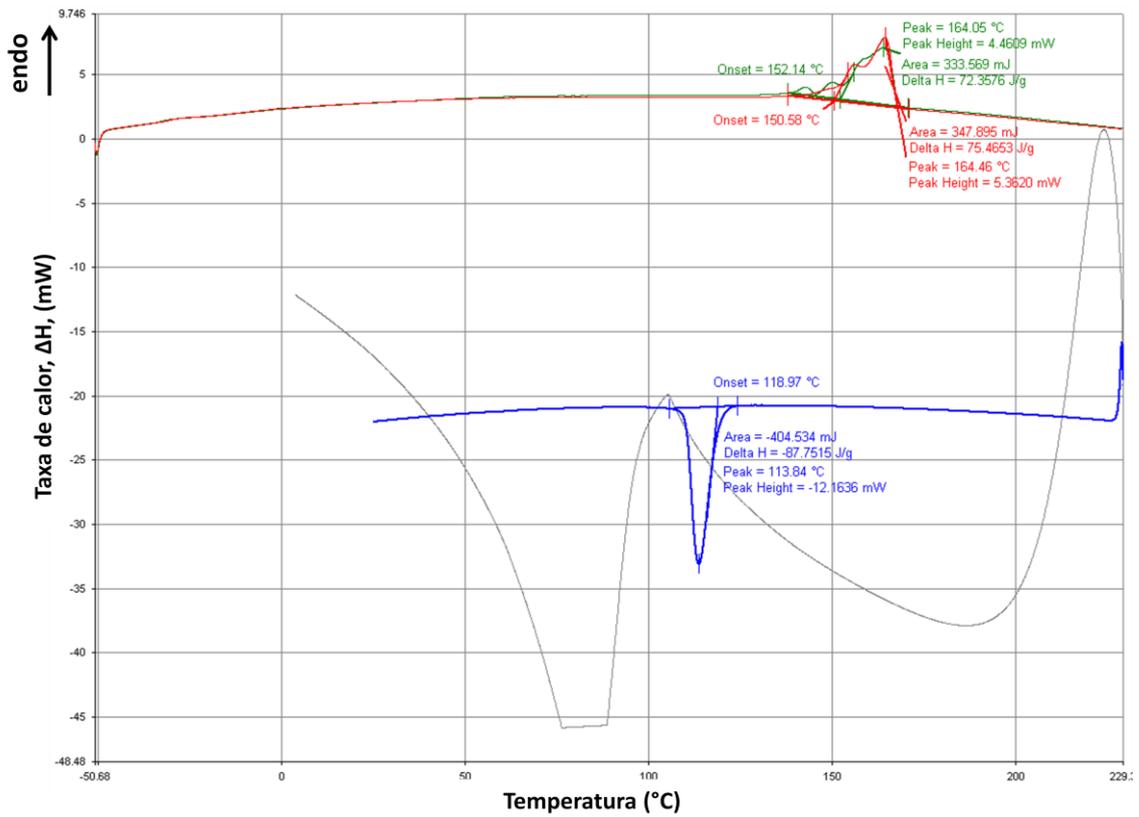
Teste		Teste F ( $\alpha=0,05$ )				Teste t ( $\alpha=0,05$ )			
Combinação de amostras		$F_c$	$F_t$	Decisão	Resultado	$t_c$	$t_t$	Decisão	Resultado
1	PPpc e PPpc 2%F	1,06	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	0,42	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
2	PPpc e PPpc 2%FS2	2,13	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,50	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
3	PPpc e PPpc 2%P6	1,09	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,60	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
4	PPpc e PPpc 2%P6S2	1,29	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,70	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
5	PPpc 2%F e PPpc 2%FS2	2,02	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,04	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
6	PPpc 2%F e PPpc 2%P6	1,02	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,07	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
7	PPpc 2%F e PPpc 2%P6S2	1,22	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	2,18	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$
8	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6	1,97	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	4,61	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
9	PPpc 2%FS2 e PPpc 2%P6S2	1,65	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	3,67	2,31	Rejeita $H_0$	$\mu_1 \neq \mu_2$
10	PPpc 2%P6 e PPpc 2%P6S2	1,19	6,39	Aceita $H_0$	$S^2_1 = S^2_2$	1,03	2,31	Aceita $H_0$	$\mu_1 = \mu_2$

## ANEXO II – CURVAS DE DSC

a) Amostra PPe 0% AOx.



b) Amostra PPe 1% AOx.



c) Amostra de referência PPe.

