



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Gabriel Muylaert Camargo da Silva

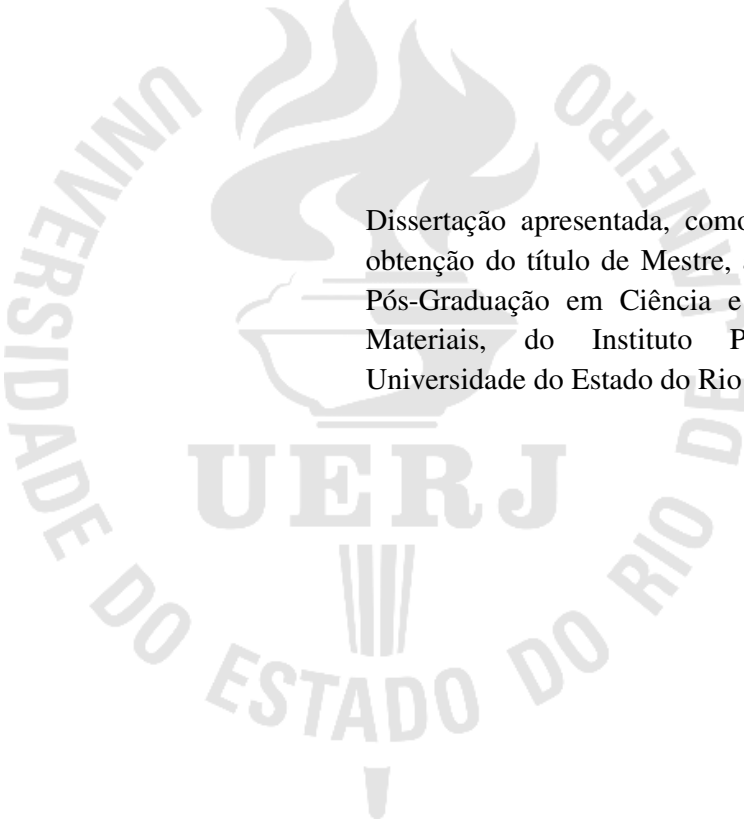
**Desenvolvimento de compósitos binários de polietileno de alta densidade carregados
com alumina e fibra de vidro**

Nova Friburgo

2019

Gabriel Muylaert Camargo da Silva

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



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

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2019

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

S586 Silva, Gabriel Muylaert Camargo da.
Desenvolvimento de compósitos binários de polietileno de alta densidade carregados com alumina e com fibra de vidro / Gabriel Muylaert Camargo da Silva. - 2019.
105 f. : il.

Orientador: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Compositos poliméricos - Teses. 2. Polietileno - Teses. 3. Plástico reforçado - Teses. 4. Alumina - Teses. 5. Fibras de vidro - Teses. 6. Termoplásticos - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.1:531.4-36

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

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

Assinatura

Data

Gabriel Muylaert Camargo da Silva

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

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

Aprovada em 19 de fevereiro de 2019.

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof.^a Dra. Maria de Fátima Vieira Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2019

AGRADECIMENTOS

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

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

Agradeço a minha esposa, Juliane Lima de Sousa, que sempre me apoiou e incentivou muito. Também a agradeço por me ajudar a me tornar a cada dia uma pessoa melhor.

Agradeço a minha orientadora, Marisa Cristina Guimarães Rocha, por sempre me auxiliar na realização desta dissertação, perdendo até dias de folga me auxiliando.

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

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

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

RESUMO

SILVA, Gabriel Muylaert Camargo da. Desenvolvimento de compósitos binários de polietileno de alta densidade carregados com alumina e com fibra de vidro. 2019. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

No presente trabalho, foi investigado o efeito da incorporação de alumina (Al_2O_3) e de fibra de vidro (FV), ao polietileno de alta densidade (PEAD). Foram investigados também os efeitos do uso do polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) como agente compatibilizante, do tratamento superficial da alumina com vinil-trietóxi-silano (VTES), bem como do tratamento superficial da fibra de vidro com γ -aminopropil-trietóxi-silano, sobre as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos produzidos, PEAD/Fibra de Vidro e PEAD/ Al_2O_3 , respectivamente. O comportamento mecânico dos materiais obtidos foi avaliado em tração, flexão e sob carga de impacto. As propriedades térmicas foram determinadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A morfologia foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O tratamento das fibras de vidro com o γ -aminopropil-trietóxi-silano não provocou a obtenção de compósitos com propriedades superiores as do PEAD sendo, portanto, preferível utilizar compósitos de PEAD com fibras de vidro não tratadas, se os parâmetros de desempenho requeridos do material forem a obtenção de melhores propriedades mecânicas em flexão e tração. O compósito que apresentou melhores propriedades, dentre os compósitos carregados com fibra de vidro, foi o PEAD/9,8%FVnt. O tratamento da alumina com o VTES não promoveu alterações significativas nas propriedades térmicas, com exceção de um aumento na estabilidade térmica do compósito onde 1,1% v/v de alumina tratada foi incorporada a matriz de PEAD. Com relação as propriedades mecânicas, o tratamento da alumina não provocou alterações no módulo de elasticidade, mas aumentou; em relação a alumina não tratada, a resistência à tração, o módulo de flexão e a resistência à flexão dos compósitos produzidos, entretanto, somente houve um aumento nas propriedades de flexão quando comparadas às do PEAD puro. Em relação à resistência ao impacto, o tratamento das cargas provocou uma redução dessa propriedade. O compósito que apresentou melhores propriedades, dentre os compósitos carregados com alumina, foi o PEAD/3,3% Al_2O_3 t. A utilização do agente compatibilizante não mostrou alterações significativas nas propriedades térmicas e mecânicas obtidas, embora, a análise morfológica dos compósitos com utilização do agente compatibilizante aparentemente mostrou que houve uma melhor interação entre a matriz e as cargas.

Palavras-chave: Polietileno de alta densidade. Compósitos binários. Fibra de vidro. Alumina. Agente de acoplamento. Tratamento superficial.

ABSTRACT

SILVA, Gabriel Muylaert Camargo da. Development of binary high-density polyethylene composites loaded with alumina and glass fiber. 2019. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

In this work, composite materials made from high density polyethylene (HDPE) and alumina (Al_2O_3), as well as from high density polyethylene and glass fiber (GF) were developed, aiming to improve the polymer thermal and mechanical properties. The effect of each reinforcement element on the polymer properties was evaluated. The influence of some process variables such as: the surface treatment of alumina with vinyltriethoxysilane (VTES), the addition of a coupling agent, polyethylene grafted with maleic anhydride (PE-g-MA), the surface treatment of glass fiber with γ -aminopropyltriethoxy-silane, on the properties of the composites, HDPE/ Glass Fiber and HDPE/ Al_2O_3 , respectively, were also investigated. The tensile, flexural and impact properties of the obtained materials were determined. The thermal properties were evaluated through differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The morphology of the samples was examined by using scanning electron microscopy (SEM). The composites with treatment glass fibers with γ -aminopropyltriethoxy-silane did not obtained better properties in compare with the unloaded HDPE and it is therefore preferable to use HDPE composites with untreated glass fibers if the required performance parameters of material is to obtain better mechanical properties in tensile and flexural. The composite that presented the best properties among the composites loaded with fiberglass was HDPE / 9.8% FVnt. The treatment of alumina with VTES did not promote significant changes in thermal properties, except for an increase in thermal stability of the composite where 1.1% v/v of treated alumina was incorporated into the HDPE matrix. Regarding the mechanical properties, the treatment of the alumina did not cause changes in the Young Modulus, but increased, in relation to the untreated alumina, the tensile resistance, the flexural modulus and the resistance of the composites produced, however, only in flexural properties was observed an increase when compared to pure HDPE. Regarding the impact resistance, the treatment of alumina caused a reduction on this property. The composite that presented the best properties among the composites loaded with alumina was HDPE/3.3% Al_2O_3 t. The use of compatibilizing agent did not show significant changes in the thermal and mechanical properties obtained, although, the morphological analysis of the composites with the use of the compatibilizing agent apparently showed that there was a better interaction between the matrix and the loads.

Keywords: High-density polyethylene. Binary composites. Fiberglass. Alumina. Coupling agente. Superficial treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ramificações nos polietilenos mais comuns	23
Figura 2 - Micrografia da superfície das fibras de vidro cortadas empregadas como reforço	35
Figura 3 - Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço	36
Figura 4 - Fibras de vidro in natura	45
Figura 5 - Fibras de vidro após tratamento com γ -aminopropil-trietóxi-silano	46
Figura 6 - Fibras de vidro após tratamento com NaOH	46
Figura 7 - Material restante no alimentador após o processamento	47
Figura 8 - Análise termogravimétrica dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	48
Figura 9 - Análise termogravimétrica dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	51
Figura 10 - Micrografias do PEAD puro	55
Figura 11 - Micrografias dos compósitos de PEAD e fibra de vidro in natura	56
Figura 12 - Micrografias dos compósitos de PEAD e fibra de vidro tratada com γ -aminopropil-trietóxi-silano	58
Figura 13 - Micrografia dos compósitos PEAD/3,9% FVnt e PEAD/3,8% FVSilano	60
Figura 14 - Micrografias do PEAD puro	61
Figura 15 - Micrografias dos compósitos de PEAD e alumina não tratada	62
Figura 16 - Micrografias do compósito PEAD/15% Al_2O_3 nt	63
Figura 17 - Micrografias dos compósitos de PEAD e alumina não tratada com uso de agente de acoplamento	64
Figura 18 - Micrografias dos compósitos de PEAD e alumina tratada	66
Figura 19 - Micrografias dos compósitos de PEAD e alumina tratada com uso de agente de acoplamento	68
Figura 20 - Módulo de elasticidade dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	70
Figura 21 - Resistência à tração no escoamento dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	72
Figura 22 - Tenacidade dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	73
Figura 23 - Módulo de elasticidade dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	75
Figura 24 - Resistência à tração dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	76
Figura 25 - Tenacidade dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	78
Figura 26 - Resistência ao impacto dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	79

Figura 27 - Resistência ao impacto dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	81
Figura 28 - Módulo de flexão dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	83
Figura 29 - Resistência à flexão dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	84
Figura 30 - Módulo de flexão dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	85
Figura 31 - Resistência à flexão dos compósitos PEAD/ Al_2O_3	87
Figura 32 - Designação dos elementos do parafuso da extrusora de rosca dupla	101
Figura 33 - Perfil do parafuso da extrusora de rosca dupla	102
Figura 34 - Curvas de DSC do PEAD puro com irganox	103
Figura 35 - Curvas de DSC do PEAD puro com óleo de uva	103
Figura 36 - Curvas de DSC do compósito PEAD/2,4%FVnt	104
Figura 37 - Curvas de DSC do compósito PEAD/9,8%FVnt	104
Figura 38 - Curvas de DSC do compósito PEAD/3,8%FVt	105
Figura 39 - Curvas de DSC do compósito PEAD/5,3%FVt	105
Figura 40 - Curvas de DSC do compósito PEAD/1,1% Al_2O_3 t	106
Figura 41 - Curvas de DSC do compósito PEAD/3,3% Al_2O_3 t	106
Figura 42 - Curvas de DSC do compósito PEAD/1,2% Al_2O_3 nt/2%MA	107
Figura 43 - Curvas de DSC do compósito PEAD/2,6% Al_2O_3 nt/2%MA	107
Figura 44 - Curvas de DSC do compósito PEAD/3,2% Al_2O_3 nt/2%MA	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Silanos utilizados para compósitos de fibras naturais / polímeros: estruturas químicas, organofuncionalidades e matrizes poliméricas alvo	28
Tabela 2 - Propriedades do polietileno de alta densidade HC7260LS□L fornecidas pelo fabricante	34
Tabela 3 – Índice de fluidez do PEAD para diferentes velocidades de rotação das roscas	39
Tabela 4 - Composições dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	39
Tabela 5 - Composições dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃	41
Tabela 6 - Resultados da análise termogravimétrica dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro com resíduos a 700°C	47
Tabela 7 - Resultados da análise termogravimétrica dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃ com resíduos a 700°C	50
Tabela 8 - Resultados da calorimetria exploratória diferencial dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	53
Tabela 9 - Resultados da calorimetria exploratória diferencial dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃	54
Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	70
Tabela 11 - Resultados do ensaio de tração do PEAD e dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃	74
Tabela 12 - Resistência ao impacto do PEAD e dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	79
Tabela 13 - Resistência ao impacto do PEAD e dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃	81
Tabela 14 - Resultados do ensaio de flexão dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	82
Tabela 15 - Resultados do ensaio de flexão dos compósitos PEAD/Al ₂ O ₃	85

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	9
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1	Compósitos	15
1.2	Elementos de reforço	18
1.3	Matrizes Termoplásticas e Polietilenos	21
1.3.1	<u>Compósitos de polietileno carregados com alumina</u>	23
1.3.2	<u>Compósitos de polietileno reforçados com fibras de vidro</u>	31
2	MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1	Materiais	34
2.1.1	<u>Polietileno de alta densidade (PEAD)</u>	34
2.1.2	<u>Fibra de vidro</u>	35
2.1.3	<u>Alumina calcinada</u>	35
2.1.4	<u>Silanos</u>	36
2.1.5	<u>Hidróxido de sódio</u>	37
2.1.6	<u>Antioxidantes</u>	37
2.2	Desenvolvimento dos compósitos PEAD/Fibra de vidro	37
2.2.1	<u>Tratamento das fibras de vidro com 1% de γ-aminopropil-trietóxi-silano (FVSilano)</u>	37
2.2.2	<u>Tratamento das fibras de vidro com NaOH (FVNaOH)</u>	38
2.2.3	<u>Processamento dos compósitos PEAD/Fibra de vidro</u>	38
2.3	Desenvolvimento dos compósitos PEAD/Al_2O_3	40
2.3.1	<u>Tratamento da alumina com vinil-trietóxi-silano (VTES)</u>	40
2.3.2	<u>Processamento dos compósitos PEAD/Al_2O_3</u>	40
2.4	Caracterização dos compósitos	42
2.4.1	<u>Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos</u>	42
2.4.1.1	Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos	42
2.4.1.2	Determinação das propriedades em tração dos compósitos	42
2.4.1.3	Determinação das propriedades em impacto dos compósitos	43
2.4.1.4	Determinação das propriedades em flexão dos compósitos	43
2.4.2	<u>Determinação das propriedades térmicas dos compósitos</u>	43
2.4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos	43

2.4.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos	44
2.4.3	<u>Análise morfológica dos compósitos</u>	44
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1	Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos	47
3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos	53
3.3	Análise morfológica dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro	55
3.4	Análise morfológica dos compósitos PEAD/Al₂O₃	61
3.5	Propriedades mecânicas dos compósitos	69
3.5.1	<u>Propriedades em tração dos compósitos</u>	69
3.5.2	<u>Propriedades em impacto dos compósitos</u>	78
3.5.3	<u>Propriedades em flexão dos compósitos</u>	82
	CONCLUSÕES	88
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO – Elementos e perfil do parafuso da extrusora	101
	APÊNDICE – Curvas de DSC das amostras de relevância	103

INTRODUÇÃO

Materiais compósitos podem ser definidos como aqueles que apresentam dois ou mais constituintes quimicamente diferentes e que em escala macroscópica apresentam uma interface bem definida. Os materiais obtidos pela associação desses diferentes materiais apresentam quase sempre melhores propriedades do que as apresentadas pelos seus elementos constituintes de forma isolada, além de possibilitar a redução de custos^{1,2}.

A incorporação de cargas inorgânicas em materiais poliméricos é amplamente usada para aprimorar suas propriedades, visando aplicações de alta tecnologia^{3,4}. Devido a possibilidade de atender aos diversos segmentos de mercado, que incluem desde a indústria automotiva à indústria de construção, o desenvolvimento de compósitos é considerado bastante atraente do ponto de vista tecnológico.

As propriedades mecânicas dos compósitos são influenciadas por vários fatores, tais como: tipo, propriedades dos constituintes, composição, estrutura, volume, orientação, dispersão da carga na matriz polimérica e interação interfacial entre carga e matriz. A adesão interfacial entre cargas inorgânicas e polímeros é frequentemente bastante fraca, o que é prejudicial para o desempenho do material obtido. A melhoria das propriedades do produto final pode ser conseguida, através da incorporação de cargas tratadas superficialmente com agentes de acoplamento^{5,6}. O tratamento superficial das cargas com diferentes silanos e a incorporação de agentes de acoplamento, como polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), durante o processo de fabricação dos compósitos, são duas das técnicas mais utilizadas por pesquisadores com o objetivo de obter melhores propriedades de adesão entre matriz e carga e, conseqüentemente otimizar as propriedades dos compósitos produzidos⁷.

Nos últimos anos, os materiais termoplásticos vem sendo cada vez mais utilizados para várias aplicações, inclusive as que envolvem a obtenção de materiais de engenharia. Devido ao seu uso crescente combinado com a alta demanda, o custo dos termoplásticos aumentou rapidamente na última década. Essa situação tornou necessário o uso de cargas de baixo custo, como forma de reduzir o custo do produto final e possibilitar a obtenção das propriedades desejadas⁸.

O polietileno é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados no mundo, devido ao conjunto de propriedades que apresenta como: alta ductilidade, absorção de umidade próxima a zero, excelente inércia química, baixo coeficiente de fricção, facilidade de processamento,

alta resistência dielétrica e baixa condutividade elétrica, aliadas ao baixo custo¹. Este polímero é usado em uma vasta gama de aplicações, que envolvem desde a sua utilização em embalagens, como em cabos elétricos, tubulações e coletes à prova de balas⁹.

Há vários tipos de polietileno no mercado e a sua classificação está relacionada à configuração das cadeias e a sua densidade. Dentre os polietilenos, o polietileno de alta densidade (PEAD) é o de maior produção mundial, alcançando em 2007 o volume de aproximadamente 30 milhões de toneladas. O PEAD, polímero utilizado nesse trabalho, é linear e possui baixo teor de ramificações, sendo altamente cristalino e atingindo até 90% de cristalinidade. O alinhamento e empacotamento de suas cadeias permite que as forças de ligação secundárias atuem com maior intensidade, possibilitando a obtenção de um polímero mais rígido e com melhores propriedades mecânicas. De forma a ampliar o campo de aplicações desse tipo de polietileno, se torna interessante a utilização desse polímero no desenvolvimento de compósitos, de forma a obter materiais com alta relação custo/benefício¹⁰.

Apesar das boas propriedades que apresenta, o polietileno apresenta um alto coeficiente de expansão térmica¹¹, baixa resistência ao craqueamento por tensões ambientais, faixa de temperatura de desempenho estreita, propriedades mecânicas em tração e flexão baixas para aplicações que requerem maior rigidez e resistência^{1,12}, baixa resistência ao fogo e índice de oxigênio¹³, condutividade elétrica e térmica baixas para determinadas aplicações¹⁴. Essas propriedades podem ser melhoradas, ampliando o campo de aplicações, através da utilização desse polímero como matriz em compósitos poliméricos.

Vários pesquisadores têm realizado estudos sobre compósitos de polietileno reforçados e carregados com diversos materiais¹⁵ visando obter propriedades superiores. Cargas inorgânicas, como vidro, mica, carbonato de cálcio, talco e wollastonita, estão entre as cargas particuladas mais amplamente utilizadas em várias matrizes poliméricas¹⁶.

A alumina (Al_2O_3) é considerada uma cerâmica estrutural amplamente utilizada na indústria de materiais. É utilizada em aplicações que abrangem implantes, peças com resistência à abrasão e vários tipos de revestimentos, devido às propriedades que apresenta, como: elevada dureza e inércia química, propriedades de isolamento elétrico e térmico e resistência à fratura. Recentemente, tem sido também usada como material de passivação alternativa, que assegura maior resistência à corrosão, aumentando a durabilidade do material⁹. É comercializada na forma hidratada ou calcinada¹⁷⁻¹⁹.

A alumina calcinada é obtida industrialmente pela calcinação até 1350°C do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. As partículas dessa carga mineral são

constituídas de aglomerados de cristais de α -alumina, com baixa área superficial, que propiciam elevada estabilidade química e térmica à essa carga mineral. Esses aglomerados conferem um aspecto de "grão" à alumina, devido ao tratamento térmico utilizado no seu processo de obtenção que provoca uma sinterização de partículas^{17,19}. É uma das cargas minerais mais usadas na indústria de compósitos¹², devido à alta resistência e dureza, alto módulo elástico e excelente resistência a ambientes térmicos e químicos severos^{13,20}. Apresenta também notáveis propriedades dielétricas e boa condutividade térmica^{14,21}.

Como as matrizes poliméricas termoplásticas são geralmente apolares e hidrofóbicas, há necessidade da utilização de compatibilizantes ou de tratamentos superficiais da carga de forma a promover a interação entre a resina polimérica e a carga particulada. Devido à imiscibilidade dos componentes, o compósito apresentará porosidade nas diferentes fases do material onde o compatibilizante não apresentar interação satisfatória, sendo esse um dos principais fatores que afetam o desempenho mecânico dos compósitos obtidos. Agentes de acoplamento como o vinil-trietóxi-silano, silanos de epóxi monomérico e polietileno graftizado com alumina têm sido utilizados com a finalidade de promover uma melhor adesão interfacial entre o polietileno e a carga^{14,17,22}.

Grison¹⁷ efetuou um estudo visando o desenvolvimento de compósitos de PEBD carregados com alumina e com madeira de *Pinus taeda*. O vinil-trietóxi-silano e o polietileno-graftizado com anidrido maleico foram utilizados como agentes compatibilizantes. Os resultados mostraram que quando o polietileno graftizado com anidrido maleico foi utilizado como compatibilizante, houve uma melhor adesão interfacial entre o polímero e a alumina, propiciando a obtenção de propriedades mecânicas superiores. Esse estudo mostrou também que a utilização do reforço híbrido, alumina e fibras de madeira promove um melhor desempenho do material à base de PEBD.

Ares et al.²³ avaliaram o processo e o efeito da funcionalização de uísqueres de alumina com silanos na adesão interfacial das partículas com o polietileno. Os autores verificaram que o pré-tratamento dos uísqueres com o vinil-trietóxi-silano melhorou a dispersão da carga na matriz e aumentou a área interfacial, resultando em propriedades reológicas superiores, ou seja, maiores valores do módulo de armazenamento. Nesse caso, o tratamento da carga com solução aquosa 1% de silano se mostrou mais eficaz. Os autores verificaram também que a inclusão de 5% de uísqueres graftizados com 100% m/m de silano aumentou a estabilidade térmica da matriz em cerca de 37%.

A fibra de vidro é o elemento de reforço mais habitualmente utilizado em compósitos de matriz polimérica. As principais vantagens da utilização da fibra de vidro são: baixo custo,

alta resistência à tração, alta resistência química e excelente propriedade isolante. Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de um modo geral, apresentaram um rápido e crescente uso nos últimos 30 anos, devido à sua alta resistência, rigidez e leveza, em comparação com materiais estruturais mais tradicionais, como aço e alumínio. Este desempenho superior é devido à combinação sinérgica de duas, ou mais, fases constituintes. Esta sinergia é produzida pela interação entre as fibras e a matriz polimérica²⁴.

Para uma boa incorporação da fibra de vidro na matriz polimérica durante o processamento do compósito em extrusoras, as condições de processamento devem promover mistura distributiva e dispersiva da carga com o polímero. A adesão interfacial entre a fibra e a matriz deve ser melhorada através do tratamento superficial das fibras, utilizando agentes de acoplamento como silanos ou compatibilizantes interfaciais, como o polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA)²⁵.

Compósitos de polietileno reforçados com fibra de vidro foram desenvolvidos visando obter compósitos de PEAD com alta condutividade elétrica e rigidez. Com esse propósito, compósitos de PEAD utilizando como reforço híbrido, negro de fumo e fibras de vidro foram desenvolvidos. Três agentes de acoplamento: polietileno graftizado com anidrido maleico, polipropileno graftizado com anidrido maleico e um copolímero de etileno graftizado com metacrilato de glicidila foram utilizados para promover melhores propriedades de adesão entre os polímeros e as cargas. Os resultados obtidos demonstraram que o limite de percolação elétrica dos compósitos diminuiu com o aumento do teor de fibra de vidro. A adição da fibra de vidro promoveu o aumento do módulo elástico, da resistência à tração e ao impacto do compósito de polietileno carregado com negro de fumo. A adição dos agentes de acoplamento, apesar de promoverem melhor adesão interfacial entre a fibra de vidro e o polímero, reduziram a condutividade elétrica dos compósitos obtidos²⁶.

Estudo publicado na literatura teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de PEAD reciclado com três tipos de fibras de vidro: fibras curtas com 6,35 mm de comprimento; fibras picotadas com 4,76 mm de comprimento e fibras moídas com 0,079 mm de comprimento. Os compósitos processados com as fibras picotadas (20% m/m) apresentaram maior módulo e resistência em tração. As fibras picotadas apresentaram melhor dispersão que as fibras curtas com 6,35 mm de comprimento e melhor desempenho como elemento de reforço do que as fibras de vidro moídas. Esse trabalho também teve como objetivo avaliar o desempenho de três agentes de acoplamento comerciais: Fusabond MB-110D (MAH 10% PE-LLD-g-MAH), Lica 38 (descrição química de neoalcoxi, tri (dioctilpiperofosfato) titanato (neoalcanolato de titânio IV, tris (dioctil) pirofosfato-0)) e Nz44

(descrição química de neoalcanolato de zircônio IV, tris (2-etileno-diamino-0) etanolato-0). O Fusabond promoveu obtenção de propriedades superiores apenas dos compósitos processados com fibras de vidro moídas. O NZ 44 afetou de forma adversa a resistência à tração dos compósitos e o Lica 38 aumentou a ductilidade dos compósitos²⁷.

Recentemente, o desenvolvimento de compósitos híbridos tem sido considerado um campo emergente da ciência e engenharia de polímeros. Compósitos híbridos em geral, envolvem tipos diferentes de elementos de reforço, como por exemplo, fibras naturais e fibras sintéticas de alto desempenho combinadas parcialmente, visando à obtenção de material com aplicação estrutural^{21,28}. De acordo com Bae et al.²⁹, o compósito híbrido é um novo material compósito reforçado com fibra. Recebe a denominação híbrido, pois dois ou mais tipos de fibras são incorporados em uma única matriz, visando uma melhoria de suas propriedades.

Não há praticamente na literatura, estudos abordando o desenvolvimento de compósitos híbridos de polietileno de alta densidade, carregados com alumina e reforçados com fibra de vidro. Há um trabalho publicado em 2018, cujo objetivo foi o desenvolvimento de compósitos híbridos de PEAD carregados com alumina e reforçados com fibras de vidro, visando a obtenção de materiais com maior estabilidade térmica, rigidez e resistência mecânica. Os resultados mostraram que os compósitos híbridos apresentaram um aumento significativo do módulo elástico, grande decréscimo da tenacidade e da resistência ao impacto, e maior estabilidade térmica do que os compósitos de PEAD carregados com alumina. A análise morfológica dos compósitos obtidos indicou que a adesão interfacial entre as partículas de alumina e a matriz polimérica era fraca e que havia também um leve descolamento das fibras¹⁰.

De forma a desenvolver no futuro compósitos híbridos de PEAD carregados com alumina e reforçados com fibras de vidro com propriedades superiores, há necessidade de melhorar a adesão interfacial entre o polímero e as cargas inorgânicas. Sendo assim, nesse estudo se optou por submeter a alumina e a fibra de vidro a tratamentos superficiais e avaliar o efeito da adição de agente de acoplamento aos compósitos binários de PEAD/Alumina e de PEAD/Alumina não tratada.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral desse estudo é desenvolver compósitos de PEAD carregados com alumina e compósitos de PEAD reforçados com fibras de vidro curtas, com intuito de avaliar o efeito da natureza e do teor das cargas, do tratamento superficial da alumina com vinil-trietóxi silano (VTES), do tratamento das fibras de vidro com γ -aminopropil-trietóxi-silano e com hidróxido de sódio, assim como da adição de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA), nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos. A alumina foi adicionada visando à obtenção de melhor estabilidade térmica. As fibras de vidro curtas foram utilizadas visando à obtenção de propriedades mecânicas superiores, aliadas ao baixo custo.

Objetivos específicos

- Analisar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de PEAD/ Al_2O_3 e PEAD/Fibra de vidro em concentrações variáveis de carga.
- Analisar a influência do tratamento da alumina com silano e da incorporação do polietileno graftizado com anidrido maleico nas propriedades obtidas.
- Analisar a influência do tratamento superficial das fibras de vidro com o silano: γ -aminopropil-trietóxi-silano nas propriedades obtidas.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Compósitos

Os materiais compósitos poliméricos ocupam uma posição de destaque cada vez maior em quase todos os segmentos da indústria moderna, em especial para aplicações aeroespaciais, sub-aquáticas e de transporte. A evolução desses materiais tem permitido a fabricação de peças e estruturas antes reservadas aos metais, devido a possibilidade que apresentam de reduzirem componentes e densidade sem que haja comprometimento do comportamento mecânico³⁰.

Materiais compósitos podem ser definidos como aqueles que apresentam dois ou mais constituintes quimicamente diferentes e que em escala macroscópica apresentam uma interface bem definida. Os materiais obtidos pela associação desses diferentes materiais apresentam quase sempre melhores propriedades do que as apresentadas pelos seus elementos constituintes de forma isolada³⁰. Um material compósito é geralmente composto de elementos de reforço (fibras, partículas etc.) incorporado em uma matriz (polímeros, metais, cerâmica etc.)^{31,32}.

De acordo com Callister²⁰, um material compósito pode ser considerado qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira tal que possibilite a obtenção de uma melhor combinação de propriedades. Uma grande variedade de materiais compósitos é constituída por apenas duas fases: a matriz, que é uma fase contínua que envolve a outra fase e a fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa¹⁷ e da distribuição, dentre outros.

A matriz desempenha várias funções em um compósito, como unir as fibras umas às outras e atuar como o meio através do qual a tensão aplicada externamente é transmitida para as fibras, uma vez que apenas uma porção muito pequena da carga aplicada é suportada pela fase matriz e proteger as fibras individuais contra danos superficiais em decorrência da abrasão mecânica. Frequentemente em compósitos com matrizes poliméricas, a matriz determina a máxima temperatura de trabalho, uma vez que ela normalmente amolece, funde ou degrada numa temperatura muito mais baixa do que a da fibra de reforço²⁰.

As propriedades finais de um material compósito estão relacionadas diretamente às propriedades específicas dos seus constituintes, concentração ou frações volumétricas de reforço/matriz, adesão e interface reforço/matriz, orientação e disposição de camadas, entre outros. Os elementos de reforço usados em compósitos podem ter diferentes formas geométricas, podendo ser fibrosos, particulados ou laminares e ainda apresentar uma distribuição controlada. Portanto, se torna conveniente agrupar os materiais compósitos de acordo com o tipo de reforço empregado, dividindo-se em: unidirecionais, laminados, fibras-picotadas, particulados e híbridos¹⁰.

Os materiais compósitos são classificados em uma das três categorias: reforçados por fibras, particulados e laminados^{30,33}. Callister²⁰, entretanto, classifica os compósitos em uma das três divisões: reforçados por fibras, particulados e estruturais. Os estruturais se subdividem em laminados e em compósitos sanduíche.

Os compósitos reforçados com fibras são constituídos por duas fases: a matriz e a fibra, que apresenta como característica um comprimento muito maior do que as dimensões da seção transversal. Do ponto de vista tecnológico, esse tipo de compósito é o mais importante³⁰. Em geral fibras rígidas, mas frágeis, são embebidas em uma matriz tenaz e mais dúctil, gerando um material com elevadas resistências e, ou rigidez específica e resistência à fadiga. Além disso, os reforços fibrosos são utilizados também com o objetivo de conferir estabilidade dimensional e bom desempenho a temperaturas elevadas³⁴.

O papel da fibra é o de suportar cargas de tração elevadas na direção longitudinal. A matriz envolve as fibras e promove a sua orientação de forma a otimizar o desempenho coletivo. Além disso, a matriz atua como elemento de proteção das fibras e transfere a carga imposta ao compósito para elas. O comprimento, o teor e o grau de maceração e o processo de obtenção das fibras são fatores que também afetam as propriedades dos compósitos³⁵.

Compósitos particulados, embora geralmente não apresentem a mesma resistência que os compósitos reforçados por fibras, são mais fáceis de preparar e mais baratos. Contém um grande número de partículas aleatoriamente orientadas que ajudam o compósito a suportar cargas compressivas. Os compósitos particulados tendem a ser isotrópicos, possuindo as mesmas propriedades em todas as direções. Podem ser metálicos ou não metálicos. As partículas aumentam a rigidez da matriz, embora não contribuam para o correspondente aumento da resistência. Geralmente modificam as propriedades da matriz de forma a atender requisitos como melhoria das propriedades térmicas e elétricas, aumento da resistência à abrasão e da estabilidade térmica^{30,33}.

Compósitos laminados são constituídos por camadas alternadas de materiais bidimensionais que tem orientação anisotrópica, e que são unidos por camadas de matriz. Nas aplicações aeroespaciais, onde a resistência é necessária, mas a densidade é um fator significativo, uma sequência de empilhamento das camadas mais complexa é adotada, gerando um compósito denominado compósito sanduíche. Placas, normalmente fabricadas, com materiais muito resistentes como: ligas de titânio, de alumínio ou reforçadas por tecidos de fibras, são usadas de forma geral nas faces externas do compósito e sustentam a maior parte das cargas e tensões aplicadas. Entre essas placas de acabamento, um material de baixa densidade, normalmente conformado em uma estrutura colmeia é usada para prover rigidez e resistência às tensões perpendiculares. As propriedades das colmeias dependem do tamanho das células e da espessura e resistência dos materiais que as formam³⁶.

As cargas utilizadas em compósitos podem ser consideradas de enchimento ou de reforço. De uma forma geral, são materiais inorgânicos em forma de partículas esféricas, fibras ou placas. Essas cargas são materiais sólidos não solúveis que adicionados em quantidades suficientes poderão diminuir custos ou alterar propriedades físicas e mecânicas dos polímeros. Apresentam baixa densidade e alta resistência à ruptura¹⁷.

Cargas minerais têm sido adicionadas aos polímeros termoplásticos visando a obtenção de propriedades de desempenho superiores como: aumento da condutividade térmica, da estabilidade dimensional, estabilidade térmica, aumento da resistência à tração e à flexão^{17,14}. Em geral, entretanto, a adição dessas cargas promove a redução da resistência ao impacto. Na formulação de compósitos poliméricos utilizando cargas minerais se pode destacar o uso de carbonatos, silicatos, argilas e outras, conferindo aos compósitos melhores propriedades de desempenho¹⁷.

Compósitos híbridos são considerados um dos campos emergentes na ciência de polímeros, podendo ser aplicados em vários setores que vão desde a indústria automotiva à indústria de construção⁹.

Segundo Kretsis³⁷, os compósitos que contêm mais de um tipo de fibra são vulgarmente conhecidos como "compósitos híbridos". O termo "híbrido" é geralmente utilizado para designar a incorporação de dois tipos diferentes de material em um único material, sendo que o nível de mistura pode se dar tanto em pequena escala (fibras, reboques) como em grande escala (camadas, pultrusões, nervuras). O objetivo da hibridização é construir um novo material que retenha as vantagens dos seus constituintes, mas não as suas desvantagens.

De forma a desenvolver no futuro, compósitos híbridos de PEAD carregados com alumina e reforçado com fibras de vidro com propriedades superiores, há necessidade de melhorar a adesão interfacial entre o polímero e as cargas inorgânicas. Sendo assim, nesse estudo se optou por submeter a alumina e a fibra de vidro a tratamentos superficiais e avaliar o efeito da adição de agente de acoplamento aos compósitos binários de PEAD/Alumina e de PEAD/Alumina não tratada.

1.2 Elementos de reforço

Uma das partículas minerais comumente usadas na indústria de compósitos é a alumina³⁸. Por possuir várias vantagens, tais como: alta resistência e dureza, alto módulo elástico, inércia química, excelente resistência a ambientes térmicos e químicos severos e propriedades de isolamento elétrico e térmico, a alumina é utilizada em aplicações que englobam implantes, peças com resistência à abrasão e vários tipos de revestimentos^{39,24}. Sua combinação com metais leves, como o alumínio, melhora a resistência à tração à temperatura ambiente, deformação e resistência à fadiga em temperaturas mais elevadas, dureza, resistência à compressão e ao choque térmico dos materiais obtidos. Recentemente, tem sido também usada como material de passivação alternativa, que assegura maior resistência à corrosão, aumentando a durabilidade do material⁹.

A alumina é um mineral obtido a partir da moagem, digestão, filtração/espessamento, precipitação e calcinação da bauxita (processo Bayer), sendo comercializada na forma hidratada ou calcinada²⁰. Usualmente é produzida por prensagem e sinterização do pó, resultando em graus de pureza de 80 a 99,9%³⁹.

A alumina calcinada é obtida industrialmente pela calcinação até 1350°C do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. As partículas dessa carga mineral são constituídas de aglomerados de cristais de α -alumina, com baixa área superficial e que confere à essa carga mineral elevada estabilidade química e térmica. Esses aglomerados conferem um aspecto de "grão" à alumina devido ao tratamento térmico utilizado no processo de sua obtenção que provoca uma sinterização de partículas^{13,28}. Seu uso em formulações cerâmicas propicia aumento da resistência mecânica, resistência ao ataque químico e ao choque térmico¹⁷.

As partículas de alumina quando usadas como carga mineral em compósitos poliméricos causam variações nas propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros, assim como no comportamento de cristalização desses materiais⁴².

Poucos estudos abordam o uso de alumina calcinada em compósitos. A maior aplicabilidade de alumina em compósitos se refere aos desenvolvidos para a área de biomedicina e aeroespacial⁴³.

Nanopartículas de alumina também têm sido utilizadas em compósitos. Nesse caso, a superfície das partículas é modificada com agentes de acoplamento⁴³.

De uma forma geral, as propriedades de superfície dos óxidos, incluindo a da alumina devem ser modificadas de modo a facilitar a adesão interfacial entre a matriz e a carga. A alumina pode ser modificada de forma a se tornar mais hidrofóbica e incorporar grupos funcionais, como as aminas. Silanos, como agentes de acoplamento, são os agentes que tem sido mais utilizados como agentes de modificação da superfície de silanos com propósitos variados⁴³.

Prado et al.⁴³, descrevem um procedimento de revestimento de nanopartículas de alumina com silanos. O tratamento conduziu à abertura do anel epóxido do silano utilizado, promovendo a sua polimerização e facilitando o processo de modificação de superfície da alumina. Os autores verificaram que esse processo não causou mudanças estruturais nem transições de fase da alumina, e que a modificação da superfície causou diminuição da estabilidade térmica da alumina.

As fibras são, em sua maioria, divididas em duas categorias: natural e sintética. Têm sido desenvolvidos vários estudos por diversos pesquisadores em compósitos contendo fibras sintéticas e naturais. Os dois tipos de fibras apresentam vantagens e desvantagens. Os compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais são melhores para o meio ambiente, entretanto, os reforçados com fibras sintéticas inorgânicas apresentam melhores propriedades mecânicas. Várias fibras naturais tais como a algodão⁴⁴, cânhamo^{45,46}, fibra de celulose⁴⁷⁻⁴⁹, fibra de madeira⁵⁰⁻⁵², juta^{53,54}, linho⁵⁵⁻⁵⁷, seda⁵⁸ e sisal^{59,60} estão sendo usadas para reforçar termoplásticos e termorrígidos por muitos pesquisadores³¹.

Dentre as fibras sintéticas empregadas como elemento de reforço em compósitos, as fibras de vidro são as mais amplamente empregadas. Essas fibras são materiais amorfos, que apresentam as seguintes características principais: baixo custo, alta resistência à tração, alta resistência química e excelente propriedade isolante, baixo coeficiente de expansão térmica e facilidade de processamento. Entretanto, podem causar um efeito abrasivo no equipamento de processamento³⁵. Os diâmetros das fibras variam entre 3 e 20 μm .

O consumo de compósitos poliméricos reforçados com fibras apresentou um aumento acelerado nos últimos 30 anos devido às propriedades que apresenta, como alta resistência, alta rigidez e leveza, em comparação com materiais estruturais mais tradicionais, como aço e alumínio. Este desempenho superior se deve a combinação sinérgica de duas ou mais fases constituintes. Esta sinergia é provocada pela interação entre as fibras e a matriz polimérica⁶¹.

As fibras utilizadas como elemento de reforço de compósitos são classificadas, em relação ao diâmetro e natureza como: uísqueres, fibras propriamente ditas e arames. Os uísqueres consistem de monocristais muito finos que apresentam razão comprimento/diâmetro bastante elevada. Devido ao seu tamanho extremamente diminuto, os uísqueres apresentam um elevado grau de perfeição cristalina e são praticamente sem defeitos, o que justifica a resistência extremamente alta que apresentam. Não são, entretanto, muito utilizados devido ao seu alto custo e pela dificuldade de incorporá-los em uma matriz. Os materiais classificados como fibras apresentam diâmetros pequenos e são geralmente policristalinos ou amorfos. As fibras são constituídas a partir de materiais poliméricos ou cerâmicos. Os arames finos têm diâmetros relativamente grandes e são constituídos tipicamente a partir de aços, molibdênio e tungstênio³⁰.

O tipo de vidro mais utilizado como reforço em compósitos é a fibra de vidro tipo E ("E-glass") que apresenta a seguinte composição: 54,3% de SiO₂, 15,2 % de Al₂O₃, 17,2% de CaO, 4,7% de MgO, 8,0% de BO e 0,6 % de Na₂O). Essa fibra pode manter suas propriedades até 815°C e é preferencialmente utilizada como elemento de reforço de matrizes poliméricas, devido à sua maior deformação na fratura, maior resistência ao impacto, vida em fadiga adequada, boa resistência à corrosão, entre outras na maioria das condições ambientais³⁵.

As fibras de vidro têm sido utilizadas como tecidos resistentes à corrosão, de alta resistência mecânica, de alta resistência ao calor, para absorção de som, como elemento de reforço, isolantes, entre outras. Compósitos sanduíche conjugados de fibra de vidro também têm sido utilizados na construção de estufas e em dosséis utilizados ao ar livre³⁸. A inércia química, torna os compósitos produzidos com essas fibras passíveis de utilização em uma grande variedade de ambientes corrosivos^{30,35}.

As características da superfície das fibras de vidro são extremamente importantes, uma vez que defeitos mínimos de superfície podem causar efeitos deletérios nas propriedades de tensão. Esses defeitos podem ser introduzidos através de fricção ou abrasão da superfície das fibras com outros materiais mais duros. Além disso, as superfícies de vidro que foram

expostas à atmosfera normal, mesmo por períodos de tempo curtos têm geralmente uma camada na superfície enfraquecida que interfere na ligação da fibra com a matriz. Por isso, as fibras são geralmente revestidas, durante o estiramento, com uma camada fina de uma substância que protege a superfície das fibras de danos e de interações com o ambiente não desejáveis. Essa substância é normalmente removida antes da preparação do compósito e substituída por um agente de acoplamento ou de acabamento, que produz uma ligação química entre a fibra e a matriz³⁰.

A maioria das aplicações de compósitos reforçados com fibras de vidro são na indústria automotiva, náutica, tubulações, em setores de transportes, tanques de armazenamento e em pavimentos industriais³⁰.

As fibras de vidro, entretanto, apresentam algumas limitações. Apesar de apresentarem resistência elevada, esses materiais não são muito rígidos, o que inviabiliza a sua aplicação em algumas aplicações, como por exemplo, como membros estruturais de aviões e pontes. A maioria dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro também são limitados a temperaturas de serviço abaixo de 200°C, uma vez que em temperaturas mais elevadas os polímeros começam a fluir ou a degradar. A faixa de temperatura de serviço pode ser estendida usando sílica fundida de alta pureza para as fibras, e de polímeros com maior resistência à temperaturas elevadas, como as resinas a base de poliimidas³⁰.

1.3 Matrizes Termoplásticas e Polietilenos

As matrizes de compósitos poliméricos podem ser termoplásticas ou termorrígidas, incluindo nesta classe os elastômeros⁶. Dentre as resinas poliméricas, as termorrígidas são as mais utilizadas no processamento de compósitos, devido às vantagens que apresentam como: facilidade de processamento, excelente molhabilidade dos reforços, disponibilidade em uma ampla variedade de tipos (*grades*) a um custo relativamente baixo e um balanço adequado de propriedades⁶².

A utilização de matrizes termoplásticas no desenvolvimento de compósitos oferece algumas vantagens como: possibilidade de reprocessamento, ciclo de processamento mais curto, maior confiabilidade na reprodução de peças, melhor resistência ao impacto; capacidade do compósito ser processado em grandes volumes. Essas vantagens têm impulsionado o uso desse tipo de matriz em compósitos³⁴.

Nos últimos anos, o uso de compósitos com matrizes termoplásticas vem aumentando em aplicações semiestruturais e estruturais relacionadas à indústria automotiva, assim como na indústria de materiais, de uma forma geral. A expansão do campo de aplicação desses compósitos, entretanto, é limitada, devido principalmente às propriedades mecânicas e térmicas que não são significativamente aumentadas, com a adição de reforço para algumas aplicações, como as estruturais. Sendo assim, se torna interessante a adição de cargas minerais¹.

Entre os polímeros mais utilizados como matrizes em compósitos termoplásticos se destacam: o polietileno de alta densidade, o polipropileno e o poli(cloreto de vinila)¹⁷.

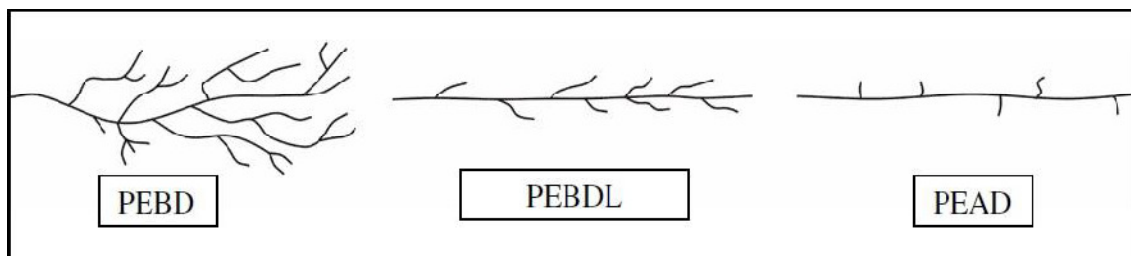
As poliolefinas são fortemente impulsionadas pela tecnologia e indispensáveis à vida moderna. Essa classe de materiais compreende os termoplásticos mais consumidos no mundo, cerca de 62%, pela produção em larga escala e baixo custo. Apresentam como vantagens: a inércia química devido à sua natureza parafínica. Devido a esses fatores, esses materiais são frequentemente utilizados em matrizes de compósitos, por possuírem propriedades mecânicas necessárias à produção de diversos produtos para aplicação, como, por exemplo, os utilizados na indústria automotiva, em alvenaria, tubulação e revestimentos⁹.

O polietileno (PE) é o polímero mais simples entre todos os polímeros comerciais, consistindo da polimerização do gás eteno e do encadeamento de meros etilênicos que dão origem à um polímero de alta massa molar. É um dos termoplásticos mais utilizados no mundo, devido as boas propriedades que apresenta como: tenacidade, absorção de umidade próxima a zero, excelente inércia química, baixo coeficiente de fricção, facilidade de processamento e baixa condutividade elétrica¹. Embora tenha uma estrutura muito simples, possui um amplo campo de aplicações, por ser muito versátil. Pode ser utilizado na fabricação de artefatos que vão desde sacola de supermercado até colete à prova de balas⁹.

Este polímero é classificado de acordo com a densidade e ao tipo e grau de ramificações, uma vez que as propriedades físicas e mecânicas desse material dependem significativamente de variáveis, como: tamanho e tipo de ramificação, estrutura cristalina e massa molecular¹.

Os principais tipos de polietileno são: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (Figura 1), polietileno de ultra alto peso molecular (PEAUPM) e polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD). Coutinho et al.³⁶ descrevem com muita propriedade, a correlação entre síntese, estrutura e propriedades dos tipos de polietilenos, assim como o processamento e as aplicações desses tipos de materiais.

Figura 1 - Ramificações nos polietilenos mais comuns



Fonte: MESQUITA⁶³.

De acordo com Khanam et al.¹, os tipos de polietileno mais usados são: PEBD, PEAD e PEMD ("medium-density polyethylene"). O PEMD apresenta propriedades que se situam entre as apresentadas pelo PEBD e PEAD. Apresenta boa resistência ao impacto, menos sensibilidade à pontos concentradores de tensão, melhor resistência ao fissuramento do que o PEAD, mas apresenta dureza e rigidez mais baixas do que o PEAD. É mais macio que o PEAD, menos ramificado que o PEBD, mas mais ramificado que o PEAD. É tipicamente usado em tubulações de gás e acessórios, sacos, filmes que encolhem sob a ação de calor, filmes usados em embalagens, sacolas, fechos de parafusos.

1.3.1 Compósitos de polietileno carregados com alumina

As propriedades dos compósitos de polietileno dependem da massa molecular do polímero, das condições experimentais e do tipo e do teor dos elementos de reforço. É importante conhecer a estrutura e as propriedades dos compósitos de polietileno, de forma a controlá-las e modificá-las, de modo a se obter as propriedades de desempenho necessárias para cada aplicação. Compósitos desenvolvidos recentemente, nos quais o polietileno é usado como matriz, podem ser usados em aplicações das indústrias: automotiva, biomédica e aeroespacial; em aplicações que requerem armazenamento de energia térmica, no desenvolvimento de cabos e como isolante. Podem ser dúcteis, quebradiços ou vítreos, dependendo da temperatura e da escala de tempo das medidas¹.

O mecanismo e as propriedades físicas de compósitos carregados com cargas particuladas são fortemente influenciados por vários parâmetros como: forma e tamanho das partículas, concentração de cargas adicionada, tipo da matriz, microestrutura e interação interfacial entre as partículas e matriz⁴². As cargas particuladas são geralmente utilizadas para

aumentar o módulo do polímero e reduzir o custo do material final. As mais utilizadas como elemento de reforço em compósitos poliméricos são: cerâmicas, pequenas partículas minerais, pós metálicos, como alumínio e materiais amorfos como o negro de fumo¹.

A adição de alumina como cargas minerais em polímeros promove modificações das propriedades térmicas, físicas e mecânicas, assim como do comportamento de cristalização de polímeros¹. Há poucos trabalhos na literatura que discutem o efeito da adição de alumina calcinada nas propriedades de tipos de polietileno.

Compósitos poliméricos carregados com partículas cerâmicas têm sido desenvolvidos para a área odontológica. Alumina é um material bioinerte, amplamente utilizado no desenho de componentes de articulações com suporte de cargas, devido à sua excelente resistência ao desgaste e à corrosão, excelente biocompatibilidade e alta resistência à compressão. O PEUAPM é auto lubrificante, leve, usinável e moldável por compressão, além de apresentar boa resistência ao impacto. A cerâmica fornece a resistência (parte mineral do osso) e o polímero, resiliência e flexibilidade similar ao colágeno do osso. Esse tipo de compósito é adequado para reconstrução de ossos, corpos vertebrais, cirurgias plásticas, em articulações temporomandibulares e articulações que não necessitem suporte de peso. Dentro desse contexto, Roy et al.⁶⁴ desenvolveram compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) reforçado com pó de alumina. Os resultados obtidos evidenciaram que a adição de esferas de alumina revestidas com silano tornou o polímero mais resistente e que as propriedades desses compósitos são muito similares às apresentadas pelos ossos humanos. Os autores ressaltaram que embora as propriedades físicas dos ossos sejam similares as apresentadas pelo osso natural, se torna necessário estudar a biocompatibilidade desses materiais, assim como avaliar as propriedades dinâmicas.

Polietileno é um dos polímeros semicristalinos mais amplamente utilizado na indústria. Visando a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas do PEAD, é muito comum se adicionar ao polímero partículas rígidas de sílica¹⁴. Murty et al.⁶⁵ estudaram a influência de vários óxidos metálicos no comportamento de fusão e de degradação do polietileno. Os resultados mostraram que a adição de partículas de alumina ao PEAD causa um aumento da temperatura de degradação do polímero, e promove o aumento da estabilidade térmica do polímero de forma mais eficiente do que o CaCO_3 , CuO e ZrO_2 .

Sahebian et al.⁴² desenvolveram um estudo cujo objetivo era elucidar o efeito da adição de alumina nas propriedades térmicas de compósitos de PEAD. Os compósitos foram preparados através de moldagem por compressão. A alumina foi adicionada em concentrações de 5, 10 e 15% em massa. As amostras dos compósitos obtidos foram analisadas através de

calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os autores verificaram que a potência (mW/mg) utilizada para aumentar a temperatura dos compósitos diminuiu com a incorporação de partículas de alumina à matriz. Esse resultado foi explicado considerando que a capacidade específica de calor das partículas é menor do que a do polímero.

Sahebian et al.⁴² verificaram também que a temperatura de fusão do PEAD, assim como a duração dessa transição praticamente não foi alterada com a adição de alumina, mas a temperatura inicial de cristalização aumentou com a adição de alumina, assim como a duração desse processo. Segundo os autores, o aumento da temperatura de cristalização do PEAD pode ser explicado pela presença de partículas de alumina que atuam como sítios de nucleação. Os resultados obtidos mostraram também que a entalpia de fusão, assim como de cristalização, diminui com o aumento da concentração da carga no polímero. A principal razão para a redução de ambos os calores foi relacionada ao decréscimo da fração volumétrica do polímero no compósito e a capacidade calorífica específica mais baixa das partículas de alumina. Os autores verificaram que o grau de cristalinidade do polímero diminui com o aumento da porcentagem de alumina, que se situa na parte amorfa do polímero. Em consequência, o domínio cristalino do polímero foi reduzido. Por outro lado, as partículas de alumina causaram o aumento do tempo necessário para ordenar as cadeias poliméricas. Os resultados mostraram também que a presença das partículas de alumina causou um decréscimo da equação de Avrami e uma mudança na nucleação e na velocidade de crescimento do esferulito. O calor específico e a entropia da matriz decresceram com o aumento da concentração de alumina.

Nos compósitos poliméricos carregados com cargas inorgânicas, a condutividade térmica aumenta com o teor da carga. Um carregamento com alto teor de carga geralmente é usado para se obter alta condutividade térmica. Entretanto, isso altera o comportamento do polímero e pode levar à formação dos aglomerados, os quais induzem a concentração de tensão, módulo e ductilidade do material. Sendo assim, a aplicação prática de compósitos poliméricos com condutividade térmica é muito limitada¹⁴.

Zhang et al.¹⁴ prepararam compósitos de PEAD/ Al_2O_3 com diferentes tamanhos de partículas. A influência do teor e do tamanho da partícula de alumina na condutividade térmica, resistência ao impacto e à tração foi investigada. Os autores verificaram que a condutividade térmica e a resistência à tração dos compósitos aumentam com a redução do tamanho de partícula. Partículas isoladas têm pouco efeito na condutividade térmica. Há necessidade de que haja a formação de uma via termo condutora que ocorre até um certo teor de alumina. Em um estágio posterior, o aumento do teor de alumina já não afeta a

condutividade térmica e daí a velocidade de aumento da condutividade com o teor de carga diminui.

A resistência à tração aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Essa propriedade é mais dependente da interação da carga com a matriz. Interações fortes favorecem a transferência da tensão da matriz para carga, reforçando o compósito. Os aglomerados podem favorecer a interação entre a matriz e a carga porque uma parte da matriz engloba os aglomerados, não favorecendo o descolamento da alumina. Posteriormente, os aglomerados podem gerar defeitos que se desenvolvem muito rapidamente causando fratura frágil. As partículas de alumina menores são geralmente mais eficientes para promover o aumento da resistência ao impacto, entretanto as nanopartículas podem formar agregados e reduzir a resistência ao impacto. Partículas maiores tendem a formar aglomerados que conduzem a fratura frágil¹⁴.

Grison¹⁷ efetuou um estudo visando o desenvolvimento de compósitos de PEBD carregados com alumina calcinada e com madeira de Pinus taeda. O vinil-trietóxi-silano e o polietileno-graftizado com anidrido maleico foram utilizados como agentes compatibilizantes. As micrografias do compósito de PEBD/alumina, utilizando silano como agente compatibilizante mostraram que houve uma boa interação entre a matriz polimérica e a face externa da alumina. Quando o polietileno graftizado com anidrido maleico foi utilizado como compatibilizante, houve, entretanto, uma maior interação entre o polímero e a alumina, o que pode ter contribuído em resultados superiores para propriedades mecânicas. Esse estudo mostrou que a adição de alumina ao PEBD gera propriedades superiores, em comparação com aquelas apresentadas pelo polímero virgem. Quando a alumina é associada as fibras de madeira, o desempenho do compósito é ainda mais eficaz.

Como as matrizes poliméricas termoplásticas são geralmente apolares ou hidrofóbicas, há necessidade da utilização de compatibilizantes de forma a promover a interação entre a resina polimérica e a carga. Devido à imiscibilidade dos componentes, o compósito apresentará porosidade nas diferentes fases do material onde o compatibilizante não apresentar interação satisfatória, sendo isso um dos principais fatores que afetará o desempenho mecânico dos compósitos¹⁷.

Estudos versando sobre a utilização de alumina em escala nanométrica, assim como de uísqueres têm sido recentemente publicados^{18,23,66}.

Nanocompósitos à base de PEBD com diferentes tipos de alumina foram investigados por Malucelli et al.¹⁸. Os autores observaram que a presença de nanopartículas de alumina aumentou a resistência à abrasão do PEBD, promoveu um aumento significativo do módulo

de elasticidade e uma diminuição do alongamento na ruptura. Os resultados foram relacionados à dispersão homogênea da carga na matriz polimérica, independentemente do tipo de alumina.

Malucelli et al.¹⁸ avaliaram também a estabilidade termo-oxidativa do PEBD e dos nanocompósitos produzidos. A presença da carga deslocou a temperatura de degradação para valores mais elevados, indicando maior estabilidade termo-oxidativa dos nanocompósitos em relação aos polímeros puros.

A temperatura de fusão cristalina (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) de nanocompósitos à base de PELBD foram investigadas em estudo publicado na literatura⁶⁶. Os autores observaram que a T_m , T_c e X_c aumentaram substancialmente com o teor de carga. Os autores atribuíram o aumento do grau de cristalinidade e da temperatura de cristalização à ação da alumina, como agente nucleante. Verificaram também que em maiores teores de alumina, o polímero apresenta tendência a se alojar na região interlamelar da carga, dificultando a cristalização.

Em sistemas multicomponentes, a interface exerce um papel decisivo na dispersão e adesão entre a fase contínua (matriz) e as cargas. Sendo assim, a superfície dos óxidos, como a alumina, tem que ser tratada de forma adequada de forma a promover melhor interação entre a carga e a matriz. A alumina pode ser modificada através de tratamentos superficiais promovidos por diversos agentes, mas os silanos e outros precursores siloxanos são os agentes de acoplamento mais amplamente utilizados para modificar a superfície da alumina para diferentes finalidades⁴³.

Silanos são reconhecidos como agentes de acoplamento amplamente utilizados em compósitos e em formulações de adesivos. Tem sido utilizado com sucesso em compósitos poliméricos reforçados com cargas inorgânicas, tais como: fibras de vidro e cargas minerais. A estrutura bifuncional dos silanos tem se mostrado bastante interessante para aplicações em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, uma vez que tanto a fibra de vidro como as fibras naturais possuem grupos reativos hidroxila⁶⁷.

De forma a atuar como agente de acoplamento, a molécula do silano deve ter grupos bifuncionais, que possam reagir com as duas fases formado uma ponte entre elas. Os agentes de acoplamento do tipo silano apresentam uma estrutura química genérica $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$ ($n=1,2$) onde R é um grupo alcóxi, X representa uma funcionalidade orgânica e R' é uma ponte constituída de grupos alquila, que conecta o átomo de silício a funcionalidade orgânica. Diversas estruturas de silanos foram testadas nas décadas passadas para melhorar a interação de elementos de reforço inorgânicos, como a fibra de vidro, e matrizes orgânicas poliméricas.

Os trialcóxissilanos são os silanos que tem sido mais utilizado em compósitos de matrizes poliméricas com cargas inorgânicas ou fibras naturais. A organofuncionalidade do silano interage com as matrizes poliméricas e os modos de interação dependem da reatividade do grupo funcional orgânico ou da compatibilidade com o polímero. Um grupo funcional alquila não reativo do silano pode aumentar a compatibilidade com a matriz apolar devido a semelhança das polaridades, entretanto, a organofuncionalidade reativa pode formar ligações covalentes ou ser fisicamente com as matrizes poliméricas⁶⁷. Os silanos que tem sido mais utilizados como agentes de acoplamento são apresentados a seguir (Tabela 1):

Tabela 1 - Silanos utilizados para compósitos de fibras naturais / polímeros: estruturas químicas, organofuncionalidades e matrizes poliméricas alvo

Estrutura	Funcionalidade	Abreviação	Matrizes poliméricas alvo
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2^{\text{a}}$	Amino	APS	Epóxi Poliétileno Borracha butílica Poliacrilato PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Vinil	VTS	Poliétileno Polipropileno Poliacrilato
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	Metacrilato	MPS	Poliétileno Poliéster
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	Mercapto	MRPS	Borracha natural PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$	Glicidoxo	GPS	Epóxi Borracha butílica Polissulfetado
$\text{R}_2-\text{Si}-\text{Cl}_2$	Cloro	DCS	Poliétileno PVC
Plásticos enxertados VTS	Vinil	VSPP VSPE	Polipropileno Poliétileno
$(\text{RO})_3-\text{Si}-\text{R}''-\text{N}_3^{\text{b}}$	Azida	ATS	Polipropileno Poliétileno Poliestireno
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	Alquila	HDS	Poliétileno Borracha natural

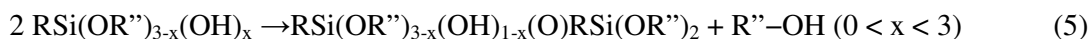
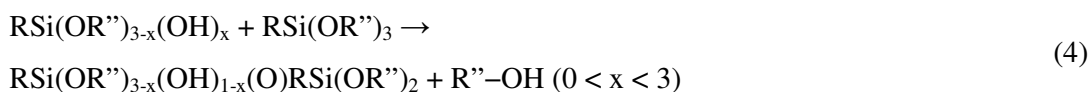
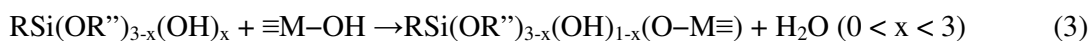
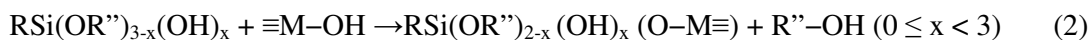
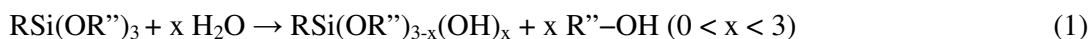
^a R = – metila ou etila.

^b R'' = –C₆H₄–SO₂–.

Fonte: Adaptado de XIE⁶⁷.

O acoplamento de grupos orgânicos na superfície de óxidos (MO_x; onde M pode ser qualquer metal de transição, alumínio ou silício) usando alcóxissilanos (por exemplo, RSi(OR'')₃, onde R pode ser qualquer grupo orgânico ou um hidreto e R'' é geralmente um grupo

alquila) ocorre através da formação de ligações silício-oxigênio-heteroátomo (Si-O-M ou metalasiloxano) (equações 2 e 3). Além de participar das reações de acoplamento, o alcoxisilano também pode hidrolisar (equação 1) e condensar em siloxano oligomérico (formação de Si-O-Si) como ilustrado pelas equações 4 e 5 ⁴³.



Trabalhos publicados na literatura descrevem o tratamento de alumina calcinada com viniltrietóxisilanosilano (VTES) visando aumentar a área interfacial entre matriz/carga objetivando melhorias significativas das propriedades dos compósitos desenvolvidos¹⁷.

Prado et al.⁴³ revestiram nanopartículas de alumina com silanos de forma a possibilitar uma maior interação com a matriz hidrofóbica. O tratamento utilizado promoveu a abertura do anel epóxido do silano utilizado, promovendo a sua polimerização e facilitando o processo de modificação de superfície da alumina. Os autores verificaram que o processo utilizado não causou mudanças estruturais nem transições de fase da alumina. A modificação da superfície, entretanto, causou diminuição da estabilidade térmica da alumina.

Chee et al.⁶⁶ avaliaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PEBD carregados com alumina, em escala nano. As nanopartículas foram sintetizadas via processo sol-gel e silano foi utilizado como agente de acoplamento. Os resultados dos ensaios de tração indicaram que houve um aumento significativo do alongamento da ruptura do PEBD com a adição das nanopartículas. Esse resultado foi atribuído à melhor interação entre as moléculas. Os valores mais altos de alongamento e tensão na ruptura foram obtidos com a adição de 1% de carga. Em teores mais elevados, houve aglomeração da carga. A adição das nanopartículas de alumina não causou aumento significativo no módulo de flexão do polímero, e reduziram a resistência à flexão quando adicionadas em maior concentração devido, segundo os autores, à

regiões de fraca adesão interfacial entre a carga e o PEBD que também foram responsáveis pela redução da resistência ao impacto em concentrações baixas de alumina.

A geometria da carga pode exercer influência decisiva nas propriedades macroscópicas dos compósitos. A atuação das cargas como elemento de reforço é inversamente proporcional ao tamanho das cargas. Em geral, a ação reforçante se torna mais eficaz conforme a razão entre a superfície e o volume das cargas aumenta⁶⁶. Sendo assim, estudos sobre a utilização de úsques de alumina, como cargas em polímeros, se tornam interessantes.

Ares et al.²³ avaliaram o efeito da funcionalização de úsques de alumina, utilizados como cargas em compósitos de PEAD, como vinil-trimetóxi-silano (VTMOS). Os grupos alcóxi dos silanos reagem com os grupos hidroxilas das cargas, gerando uma superfície funcionalizada com silanos. Esse grupo organo funcionalizado com silano também pode reagir com a matriz polimérica. Dessa forma, os silanos atuam como pontes, que conectam os polímeros e os úsques inorgânicos, evitando a aglomeração dessas partículas. Os autores verificaram que o pré-tratamento dos úsques com o VTMOS melhorou a dispersão da carga na matriz e aumentou a área interfacial, resultando em propriedades reológicas superiores, ou seja, maiores valores do módulo de armazenamento. Nesse caso, o tratamento da carga com solução aquosa 1% de silano se mostrou mais eficaz. Verificaram também que a inclusão de 5% de úsques graftizados com 100% m/m de silano aumentou a estabilidade térmica da matriz em cerca de 37%.

Compósitos híbridos de polietileno com hidroxiapatita e alumina têm sido desenvolvidos para aplicações em biomateriais^{68,69}. A alumina com alta pureza é um material bioinerte que apresenta alta resistência ao desgaste e à corrosão e biocompatibilidade, e a hidroxiapatita é um material biocerâmico importante e amplamente utilizado como elemento de reforço no desenvolvimento de biomateriais poliméricos. Há relatos na literatura que demonstram que compósitos de PEBD/alumina/hidroxiapatita apresentam um baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste em ambiente que simula os fluidos corpóreos, portanto sendo passíveis de aplicações em implantes ósseos⁶⁸.

Balani et al.⁶⁹ avaliaram a utilização de compósitos de PEUAPM com reforço híbrido de hidroxiapatita, alumina e nanotubos de carbono para substituição de tecidos. Os autores verificaram que os compósitos híbridos apresentaram dureza, módulo elástico e tenacidade comparável à apresentada pelo PEUAPM. A ligação interfacial entre a matriz polimérica e a hidroxiapatita e os nanotubos de carbono é muito fraca. Segundo os autores há então

necessidade da utilização de agentes de acoplamento de forma a melhorar as propriedades mecânicas sem deterioração das propriedades citocompatíveis.

1.3.2 Compósitos de polietileno reforçados com fibras de vidro

Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro são caracterizados de acordo com suas propriedades mecânicas, tais como: módulo, tensão máxima e elongação sob tensão. A aplicação de fibra curtas em compósitos poliméricos, implica em um aumento em suas propriedades, como resistência à tensão, módulo e resistência ao impacto, entretanto, diminui a capacidade de alongamento⁷⁰.

Um fator importante para as propriedades mecânicas é o teor de fibras no material, isto é, com o aumento do teor de fibras observa-se geralmente um aumento no módulo e na tensão máxima, gerado pelo aumento na contribuição da resistência mecânica das fibras nas propriedades resultantes do material⁷⁰.

Estudo publicado na literatura teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibras de vidro curtas. Os compósitos foram processados através de moldagem por injeção. Três tipos de fibras foram utilizados: fibras curtas com 6,35 mm de comprimento; fibras picotadas com 4,76 mm de comprimento e fibras moídas com 0,079 mm de comprimento. Três agentes de acoplamento foram testados: Fusabond, Lica 38 e NZ44. O efeito dos tipos, teor, comprimento e tratamento das fibras nas propriedades dos compósitos com PEAD reciclado foi comparado com o efeito dessas variáveis nas propriedades de compósitos com PEAD virgem. Os compósitos com matriz de PEAD virgem apresentaram maior resistência à tração e dureza, mas foram menos dúcteis. As fibras picotadas (20% m/m) geraram os melhores resultados, aumentando a resistência à tração do compósito em torno de 30%. As fibras picotadas produziram os compósitos mais resistentes e menos dúcteis. Essas fibras apresentaram melhor dispersão que as fibras curtas com 6,35 mm de comprimento. O tamanho das fibras influenciou nas propriedades obtidas. As fibras picotadas apresentaram melhor desempenho como elemento de reforço do que as fibras de vidro moídas. O Fusabond, como agente de acoplamento, promoveu apenas a obtenção de propriedades superiores dos compósitos processados com fibras de vidro moídas. O NZ 44 afetou de forma adversa a resistência à tração dos compósitos e o Lica 38 aumentou a ductilidade dos compósitos⁷¹.

O efeito da incorporação de resíduos de fibras de vidro ao PEAD reciclado foi avaliado em outro estudo. Os compósitos foram processados em extrusora de rosca dupla utilizando teores de 10, 20 e 30% em massa de fibra. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD foram melhoradas⁷².

Uma das aplicações de compósitos de polietileno reforçados com fibra de vidro é no desenvolvimento de tubos extrudados helicoidais, com diâmetros variados para aplicações em sistemas de tubagem com pressões de até 16 bar. A tecnologia usada garante uma distribuição homogênea das fibras de vidro picotadas e do agente de acoplamento na matriz. O polietileno normalmente usado é o PEAD (Hostalen CRP 100) que é um tipo de polietileno que apresenta uma alta viscosidade no estado fundido. O compósito geralmente é formulado com 78% da matriz, 20% de fibras de vidro e 2% do agente de acoplamento. Os tubos são unidos por um tipo de soldagem por eletrofusão, denominado "Butt- Fusion". Esses dutos são padronizados de acordo com as normas ASTM F 2720/ASTM 2720M⁷³.

Khalaf⁷⁴ comparou o efeito da adição de três tipos de cargas: fibras de vidro (1-3mm), fibras lignocelulósicas e carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas de um tipo de polietileno de alta densidade. O teor das cargas variou de 5 a 25%. Os resultados obtidos demonstraram que a adição da fibra de vidro promoveu um maior aumento do módulo, da dureza e da resistência ao impacto do PEAD. Os valores de resistência à tração, entretanto, foram inferiores aos da matriz. Esse resultado foi atribuído a dispersão ineficiente das fibras no polímero.

Atualmente, esforços têm sido dirigidos no sentido de desenvolver tecnologias adequadas à necessidade premente de preservação ambiental. Nesse sentido, estudos têm sido desenvolvidos visando o uso de fibras naturais como elemento de reforço de polietileno. Estudo desenvolvido por Jahan et al.⁷⁵ teve como objetivo principal comparar as propriedades de compósitos de PEBD reforçados com juta com compósitos de PEBD reforçados com fibra de vidro. Os compósitos reforçados com fibra de vidro apresentaram melhor estabilidade térmica do que os processados com juta. Estudos elétricos mostraram que a capacitância de ambos os tipos de compósitos diminuiu com o aumento da frequência e voltagem. Esse resultado indica que os compósitos de PEBD apresentam boas propriedades elétricas.

O efeito da adição de fibra de vidro na morfologia e nas propriedades mecânicas de misturas de PEAD/Poli(ácido-láctico) /compatibilizante foi avaliado em estudo publicado na literatura. Os resultados mostraram que a resistência à tração dessas blendas aumentou, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu com o aumento do teor de fibra. Os resultados

indicaram também que a estabilidade térmica das blendas aumentou com a adição da fibra de vidro⁷⁶.

Três tipos de polietileno: PEAD, PEBD e MDPE foram utilizados como matrizes em compósitos reforçados com fibra de vidro, de forma a avaliar o efeito das ramificações dos polímeros na interação do polímero com o elemento de reforço. O estudo mostrou que a adição de fibras melhorou as propriedades mecânicas e térmicas de todos os compósitos, independentemente do tipo de polietileno usado como matriz. O grau de melhoria das propriedades, entretanto, foi dependente do grau de cristalinidade e do comprimento das ramificações do polímero. O PEBD que apresenta ramificações de cadeia longas apresentou um maior aumento no módulo, tanto no estado sólido como no estado fundido. A alta cristalinidade do HDPE resultou em um maior aumento da resistência à tração e menos descolamento da fibra⁷⁷.

Estudos têm sido efetuados para incorporar fibras de vidro em peças obtidas através de rotomoldagem devido a elevada razão custo/benefício e minimizar os problemas associados com a falta de eficiência de mistura da carga com o polímero e com o cisalhamento baixo. Uma pré-composição do polímero com a carga parece ser necessária para se obter peças com boa resistência mecânica⁷⁸.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro têm sido amplamente usados de modo a atender critérios de segurança e durabilidade, das indústrias de cabos elétricos, automotiva e de aviões. Estudo publicado na literatura teve como objetivo principal avaliar as propriedades mecânicas e elétricas do PEAD reforçados com fibras de vidro em temperaturas diferentes. Os corpos de prova foram moldados por compressão. Os resultados obtidos mostraram, que compósitos de PEAD carregados com 0,5% de fibra de vidro apresentaram melhor durabilidade mecânica e elétrica⁷⁹.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos que foram utilizados neste trabalho são expostos a seguir.

2.1 Materiais

Os materiais constituintes dos compósitos desenvolvidos neste trabalho serão especificados a seguir:

2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polímero empregado neste trabalho foi o polietileno de alta densidade HC7260LS□L, fornecido pela BRASKEM™, sob o lote de número RSGGFG033E.

As propriedades desse material são apresentadas na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2 - Propriedades do polietileno de alta densidade HC7260LS□L fornecidas pelo fabricante

Propriedades			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	D-1238	g/10 min	7,2
Densidade	D-792	g /cm ³	0,959
Módulo de Flexão Secante a 1%	D-790	MPa	1375
Resistência à Tração no Escoamento	D-638	MPa	30
Resistência à Tração na Ruptura	D-638	MPa	18
Resistência ao Impacto IZOD	D-256	J/m	35

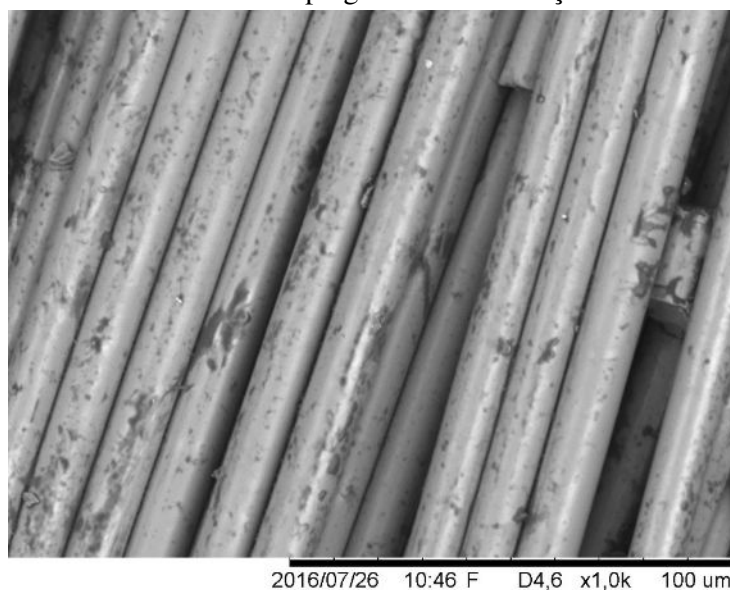
Fonte: BRASKEM Petroquímica LTDA.

2.1.2 Fibra de Vidro

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

A micrografia das fibras de vidro pode ser observada abaixo, de modo a avaliar a sua morfologia (Figura 2). Esta micrografia foi obtida por Lins¹⁰ através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo TM 3030, produzido pela HITACHI (CETEM/UFRJ), e demonstra que o diâmetro médio fibras de vidro picotadas se encontram dentro das dimensões estipuladas pelo fabricante.

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



Fonte: LINS¹⁰, 2017.

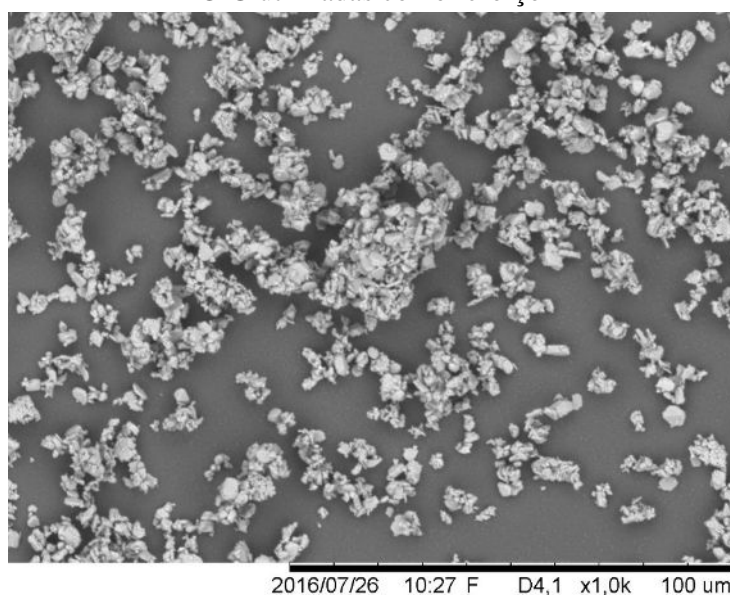
2.1.3 Alumina calcinada

A alumina calcinada particulada foi fornecida pela ALCOA™, com distribuição de partículas D_{90} (μm) de 6 a 26 e D_{50} (μm) de 2 a 7, massa específica entre 3,60 g/cm^3 e 3,90

g/cm^3 , pureza de 99,7% e área superficial de $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$. A alumina empregada, segundo o fabricante, apresenta os seguintes óxidos: SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O e CaO , como impurezas.

A fim de avaliar a morfologia da carga antes de ser devidamente incorporada ao polímero, a micrografia das partículas de alumina (Figura 3) foi obtida por Lins¹⁰, através de um microscópio eletrônico de varredura modelo TM 3030 Plus produzido pela HITACHI (CETEM/UFRJ). A micrografia mostra partículas com geometria irregular e tamanhos dentro do estipulado pelo fabricante.

Figura 3 - Micrografia das partículas de alumina calcinada APC-G utilizadas como reforço



Fonte: LINS¹⁰, 2017.

2.1.4 Silanos

Neste trabalho foram utilizados dois silanos para os tratamentos superficiais realizados, o vinil-trietóxi-silano e o γ -aminopropil-trietóxi-silano. O vinil-trietóxi-silano empregado neste trabalho foi o OFS-6300 Silane fornecido pela D'Altomare, lote 0007246022. O γ -aminopropil-trietóxi-silano empregado neste trabalho foi o OFS-6020 Silane fornecido pela D'Altomare, lote 0007695113.

2.1.5 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio empregado neste trabalho foi o P.A. (Micropérolas), Ref.: 1326, P.M. 40,00, fornecido pelo Isofar.

2.1.6 Antioxidantes

Neste trabalho foram utilizados dois agentes antioxidantes nos processamentos realizados, o irganox e o óleo de semente de uva. O irganox utilizado foi o Irganox 1010 FF, com composição química de tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrilo, fornecido pela Additiva, lote 14520910. O óleo de semente de uva utilizado foi o fornecido pela Quinarí, Ref.: 00873-3.

2.2 **Desenvolvimento dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro**

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

As fibras de vidro foram inicialmente submetidas à combustão em mufla (IPRJ/UERJ) para que o revestimento orgânico colocado pelo fabricante fosse removido. A combustão foi realizada com aquecimento de 20 a 500°C das fibras, a uma taxa de 4°C/min. Em seguida as fibras foram mantidas a uma temperatura de 500°C por um período de 2 horas. Após a retirada do revestimento orgânico, o agente de acoplamento γ - aminopropil-trietóxi-silano foi imerso em uma solução de 1% em massa do silano em metanol e água deionizada (80/20% m/m). Após 30 minutos, as fibras de vidro foram mergulhadas na solução de silano hidrolisado durante 30 min, e posteriormente secas a 110 °C por 5 min. Posteriormente, as fibras de vidro foram secas por 24 h à temperatura ambiente⁶.

2.2.2 Tratamento das fibras de vidro com NaOH (FVNaOH)

Para o tratamento com NaOH, as fibras de vidro foram também inicialmente submetidas à combustão em mufla (IPRJ/UERJ) para que o revestimento orgânico colocado pelo fabricante fosse removido. Em seguida as fibras de vidro foram imersas em solução de 2% de NaOH, durante 4 horas a temperatura ambiente, sob agitação. A agitação foi realizada em agitador magnético QUIMIS (IPRJ/UERJ), modelo Q-261-1. Após esse período, as fibras foram lavadas em água corrente com auxílio de peneira de plástico e tecido e em seguida lavadas com água destilada. Posteriormente as fibras foram secas em estufa com circulação de ar Marconi (IPRJ/UERJ), modelo MA035/1080/E, em temperaturas em torno de 80°C⁸⁰.

2.2.3 Processamento dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro

Depois de secos em estufa com circulação a 80°C, os materiais foram processados em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leitritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D, com taxa de alimentação de 5 kg/h, perfil de temperatura de 160/170/180/190/200/210/215/220/225/230°C e velocidade de rotação de 400 rpm. A velocidade de rotação do processamento foi escolhida de acordo com análise de índice de fluidez. Foram realizados processamentos com diferentes velocidades de rotação e foi escolhida aquela em que o índice de fluidez mais se aproximou do PEAD Virgem. A Tabela 3 apresenta o índice de fluidez dos processamentos realizados.

Tabela 3 – Índice de fluidez do PEAD para diferentes velocidades de rotação das roscas

Velocidade de rotação das roscas no processamento	Índice de Fluidez (g/10min)
PEAD virgem	6,99 ± 0,22
400 rpm	6,99 ± 0,20
500 rpm	7,10 ± 0,12
600 rpm	7,04 ± 0,14
700 rpm	6,98 ± 0,08
800 rpm	6,97 ± 0,15

Fonte: O Autor, 2018.

A extrusora de rosca dupla utilizada possui 10 zonas de aquecimento, diâmetro de 18,5 mm e é equipada com dosador gravimétrico. O perfil do parafuso da extrusora de rosca dupla e a descrição dos elementos do parafuso são apresentados nas Figuras 32 e 33 em anexo no final deste trabalho.

O polietileno de alta densidade virgem foi processado em extrusora de rosca dupla, nas mesmas condições experimentais acima mencionadas. O Irganox foi utilizado como agente antioxidante e adicionado em proporção de 2:100 da mistura. A fibra de vidro foi adicionada em concentrações de 10, 15 e 20% m/m. As composições que foram analisadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composições dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro

Amostras	PEAD (%)	FVnt (%)	FVt (%)
PEAD puro	100	---	---
PEAD/10 % FVnt	90	10	---
PEAD/15 % FVnt	85	15	---
PEAD/20 % FVnt	80	20	---
PEAD/10 % FVt	90	---	10
PEAD/15 % FVt	85	---	15
PEAD/20 % FVt	80	---	20

Legenda: FVnt – Fibra de vidro não tratada;

FVt – Fibra de vidro tratada.

Fonte: O Autor, 2018.

2.3 Desenvolvimento dos compósitos PEAD/ Al_2O_3

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

Com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre a carga particulada e o polímero, a superfície da alumina foi tratada com solução de 1% v/v de vinil-trietóxi- silano (VTES) em etanol. A solução foi mantida sob agitação por um período de 15 minutos. Após esse período, a alumina foi adicionada à solução de silano, mantida sob agitação por um período de 1 hora. Após aproximadamente 16 horas em repouso, a alumina foi seca em estufa com circulação de ar Marconi (IPRJ/UERJ), modelo MA035/1080/E, a 90°C por um período de 5 horas²⁰.

2.3.2 Processamento dos compósitos PEAD/ Al_2O_3

Após secagem em estufa a vácuo a 80°C, os materiais foram processados em extrusora de rosca dupla co-rotatória Leitritz (IPRJ/UERJ), modelo ZSE18MAXX-40D, com taxa de alimentação de 5 kg/h, perfil de temperatura de 160/170/180/190/200/210/215/220/225/230°C e velocidade de rotação de 400 rpm. O polietileno de alta densidade virgem foi processado em extrusora de rosca dupla nas mesmas condições acima mencionadas. Como agente antioxidante foi utilizado óleo de semente de uva⁸¹ em proporção de 2% m/m. Foi realizada a troca do agente antioxidante pois a extrusora utilizada não mistura de forma adequada pellets e pó, e para estes compósitos houve esta necessidade. Por se tratar de um líquido, o óleo de semente de uva atuou também como agente de mistura na alimentação, dispersando de forma adequada a alumina nos pellets de PEAD.

Foi realizada análise de índice de fluidez para averiguar se as condições de processamento utilizadas para os compósitos com fibra de vidro seriam adequadas para o processamento dos compósitos com utilização de óleo de semente de uva com agente antioxidante. Os valores dos índices de fluidez foram próximos, sendo respectivamente para o PEAD puro e para o PEAD com óleo de semente de uva de $6,84 \pm 0,28$ g/10min e $6,56 \pm 0,37$ g/10min.

A alumina tratada com o VTES, assim como a alumina não tratada, foi adicionada ao polímero em concentrações de 5, 10 e 15% m/m. O polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) foi adicionado em concentração de 2% m/m a algumas composições de polímero e alumina tratada e não tratada. As composições que foram analisadas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composições dos compósitos PEAD/ Al_2O_3 .

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

Fonte: O Autor, 2018.

2.4 Caracterização dos compósitos

2.4.1 Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos

2.4.1.1 Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos de impacto, tração e flexão foram obtidos através de moldagem por injeção, em injetora Arburg (IMA/UFRJ), modelo Allrounder 270 S. As condições de injeção utilizadas foram: perfil de temperatura de 205/195/185/175/160°C, pressão de injeção de 1000 bar, volume de comutação de 3 cm³, velocidade de injeção de 26 cm³/s, tempo de resfriamento de 30 s, força de fechamento do molde de 300 kN, pressão de recalque de 450 bar e tempo de recalque de 2 s. A dosagem utilizada foi de 27 cm³ para os corpos de prova de tração e de 22 cm³ para os corpos de prova de impacto e de flexão. Os corpos de prova de tração utilizados foram os do tipo I (ASTM D 638). Os corpos de prova de impacto utilizados foram os do tipo Izod (ASTM D 256). Os corpos de prova de flexão utilizados foram confeccionados com as mesmas dimensões dos corpos de prova de impacto do tipo Charpy (ASTM D 256), que são compatíveis com as dimensões exigidas pela norma ASTM D 790. Para cada amostra foram ensaiados 10 corpos de prova para cada um dos ensaios.

2.4.1.2 Determinação das propriedades em tração dos compósitos

Para todos os compósitos, os corpos de prova de tração foram ensaiados em máquina de ensaios universal Shimadzu (IPRJ/UERJ), modelo AG-X plus. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 638, com velocidade de deslocamento da travessa móvel de 100 mm/min e célula de carga de 5 kN. Para medir o deslocamento foi utilizado extensômetro Shimadzu (IPRJ/UERJ), modelo CS 1000, acoplado ao equipamento. Com este ensaio pôde-se determinar o módulo de elasticidade, a resistência à tração no escoamento e a deformação no escoamento dos compósitos.

2.4.1.3 Determinação das propriedades em impacto dos compósitos

Para todos os compósitos, os corpos de prova de impacto foram ensaiados segundo a norma ASTM D 256, em máquina para ensaio de impacto INSTRON (IPRJ/UERJ), modelo CEAST 9050, com utilização de martelo de 1 J. Os corpos de prova de impacto utilizados foram os do tipo Izod (ASTM D 256).

2.4.1.4 Determinação das propriedades em flexão dos compósitos

Os corpos de prova de flexão foram ensaiados em máquina de ensaios universal Shimadzu (IPRJ/UERJ), modelo AG-X plus. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 790. Os corpos de prova de flexão utilizados foram confeccionados com as dimensões exigidas pela norma ASTM D 790. O procedimento utilizado no ensaio foi o procedimento B, com taxa de movimento da cruzada de 10,08 mm/min e intervalo de suporte de 44 mm. Os testes foram do Tipo I, no qual a posição da cruzada é utilizada para medição da deflexão. A partir deste teste foi obtido o módulo de flexão dos compósitos e a resistência à flexão. O módulo de flexão dos compósitos foi obtido através do método de corda entre as tensões de 6 e 18 MPa.

2.4.2 Determinação das propriedades térmicas dos compósitos

2.4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos

As análises termogravimétricas de todos os compósitos foram realizadas em analisador termogravimétrico TA (IMA/UFRJ) modelo Q500 V6.7 Build 203 e conduzidas na faixa de temperatura de 30°C a 700°C, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando aproximadamente 6 mg de amostra.

2.4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todos os compósitos foram realizadas em equipamento TA (IMA/UFRJ), modelo DSC Q 1000, sob fluxo de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram conduzidas na faixa de temperatura de 25°C a 300°C. A massa de amostra utilizada foi em torno de 7 mg. Os valores de entalpia e das temperaturas de fusão foram obtidos a partir dos dados obtidos no terceiro aquecimento.

O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras foi calculado a partir da Equação 6:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m / \Phi}{\Delta H_m^0} * 100\% \quad (6)$$

onde: ΔH_m é a variação de entalpia endotérmica da amostra (entalpia de fusão); ΔH_m^0 é o valor teórico de entalpia endotérmica para o material 100% cristalino, igual a 293J/g⁸² e, Φ é o percentual de PEAD no compósito.

2.4.3 Análise morfológica dos compósitos

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

As análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada HITACHI (IPRJ/UERJ), modelo TM 3000, com tensão de aceleração de 15 kV. As micrografias dos compósitos PEAD/Fibra de Vidro foram obtidas com ampliações de 200 e 1000x; as micrografias dos compósitos PEAD/Al₂O₃ foram obtidas com ampliações de 500 e 3000x. Diferentes ampliações foram utilizadas para análise dos compósitos carregados com fibra de vidro e com alumina devido à diferença entre os tamanhos de partículas.