

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FRATURA EM COMPÓSITOS  
POLÍMERO/MADEIRA (WPC'S) ATRAVÉS DO MÉTODO EWF.**

Zora Ionara Gama dos Santos

Campina Grande  
Dezembro/2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FRATURA EM COMPÓSITOS  
POLÍMERO/MADEIRA (WPC'S) ATRAVÉS DO MÉTODO EWF.**

Zora Ionara Gama dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG - como requisito parcial à obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marcelo Silveira Rabello - UAEMa/CCT/UFCG

Co-Orientador: Dr. Marcelo Massayoshi Ueki - NUCEM/UFS

Campina Grande  
Dezembro/2012



FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S237e Santos, Zora Ionara Gama dos.  
Estudo do comportamento de fratura em compósitos polímero/  
madeira (WPC'S) através do método EWF/Zora Ionara Gama dos  
Santos. – Campina Grande, 2012.  
153f.: il. Col.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e  
Tecnologia.  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello.  
Referências.

1. Polímero Madeira (WPC). 2. Compósitos. 3. Mecânica da  
da Fratura. 4. Trabalho Essencial de Fratura (EWF). I. Título.

CDU 678.7(043)

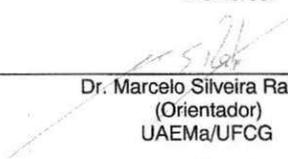
## DEDICATÓRIA

Dedico com muito amor  
aos meus pais, Eva e Blandino,  
à minha filha Vitoria e  
ao meu amor Marcelo Ueki.

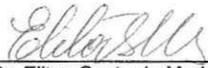
ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FRATURA EM COMPÓSITOS  
POLIMERO/MADEIRA ATRAVÉS DO MÉTODO EWF.

**Zora Ionara Gama dos Santos**

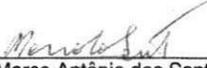
Tese Aprovada em 17/12/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marcelo Silveira Rabello  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Drª. Maria Odila Hilário Cioffi  
(Examinadora Externa)  
UNESP/Guaratinguetá

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Eliton Souto de Medeiros  
(Examinador Externo)  
UFPB

  
\_\_\_\_\_  
Drª. Laura Hecker de Carvalho  
(Examinadora Interna)  
UAEMa/UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Marco Antônio dos Santos  
(Examinador Externo)  
UAEM/UFCG

## AGRADECIMENTOS

### ***A Deus...***

À minha filha Vitória Gama Nicoli, pela compreensão e amor durante todos os dias....

Aos meus pais, Eva Gama e Blandino dos Santos, pela oportunidade de vir ao mundo, pelos ensinamentos, pela educação, pelo aconchego, pelo amor, apoio e incentivo durante mais esta conquista... Aos meus irmãos: Sandra Suliete, Marques e Rogier pelo incentivo e torcida...

Ao meu noivo, Marcelo Ueki, pela co-orientação, por todos os ensinamentos, incentivo, paciência, carinho, companheirismo, dedicação, apoio e amor durante todo o decorrer desta etapa.

Ao Prof. Dr. Marcelo S Rabello, pela orientação, pela amizade e principalmente pela confiança a mim dedicada durante mais esta jornada.

Ao SENAI/Cimatec pelo uso dos Laboratórios para realização de toda parte experimental deste trabalho. Em especial a todos os colaboradores da área de Matérias.

Aos estagiários, bolsistas e demais alunos do curso Superior de Tecnologia em Polímeros, em especial: Everto (Bigode), Vicente, Marcela (Soninho), Givando e Vander.

Ao Prof. Dr. Rodrigo (IFBA) pela realização das análises de Microscopia eletrônica de varredura.

Ao amigo João Tan pela realização das microscópias ópticas e muitas outras contribuições no trabalho.

A Welton pela realização das imagens na lupa.

*"Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente, você estará fazendo o impossível."(São Francisco de Assis).*

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FRATURA EM COMPÓSITOS POLÍMERO/MADEIRA (WPC'S) ATRAVÉS DO MÉTODO EWF.

### RESUMO

As propriedades mecânicas e comportamento de fratura do polipropileno heterofásico (PP) e compósitos deste com partículas de madeira foram estudados através do método Trabalho Essencial de Fratura (EWF). Para tanto foram preparadas, em extrusora de dupla rosca corratacional, composições com 0, 5, 15 e 25% em massa de partículas de madeira, com e sem agente de acoplamento e os corpos de prova, tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas), foram confeccionados a partir de placas moldadas por injeção. Os dados usados para determinar os parâmetros do método EWF foram obtidos do ensaio de tração unidirecional. Inicialmente foram realizados ensaios na matriz polimérica para verificar a validade do uso do método EWF para o polipropileno (PP). Em seguida foram avaliados a influência do teor de partículas de madeira, presença de agente de acoplamento, espessura das amostras e envelhecimento acelerado sobre os parâmetros do método EWF. Os resultados obtidos permitem concluir que o método EWF se mostrou eficiente para avaliar o comportamento de fratura do polipropileno puro e seus compósitos com e sem um agente de acoplamento. Além disso, ficou evidente que o trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , dos compósitos foi consideravelmente menor, do que aquele apresentado pelo PP puro, e a dissipação de energia plástica,  $\beta w_p$ , diminuiu acentuadamente com o aumento do teor de partículas de madeira. Concluiu-se ainda que a presença de um agente de acoplamento promoveu uma recuperação no valor do  $w_e$ , enquanto que a presença deste aditivo levou a uma diminuição do trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ). Os parâmetros do método EWF foram afetados pela espessura dos corpos de prova sendo este efeito mais pronunciado no valor do trabalho essencial de fratura ( $w_e$ ), enquanto que o trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ) sofre pouca influência deste fator. Concluiu-se ainda que, sob as condições usadas, não se conseguiu valores válidos para os parâmetros do método EWF para amostras após envelhecimento acelerado.

Mostrando grande efeito de borda e transição de estado plano de tensão/deformação durante realização dos ensaios. Mesmo assim, foram obtidos valores para uma análise qualitativa, ficando evidente que o processo de fotodegradação da matriz foi acelerado pela presença das partículas de madeira.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF FRACTURE IN WOOD POLYMER  
COMPOSITE (WPC's) THROUGH THE METHOD EWF.

**ABSTRACT**

Mechanical properties and fracture behavior of heterophasic polypropylene (PP) and PP composites with wood particles were studied by the Essential Work of Fracture (EWF) method. All formulations, with and without coupling agent containing 0, 5, 15 and 25% wood particles were prepared by twin screw extrusion; and the specimens type DENT were injection molded. The data used to determine the EWF parameter's were obtained from tensile test. Firstly, it was verified the validity of EWF method for PP matrix. The influence of wood particle content, coupling agent, sample thickness and accelerated aging on the EWF parameters was studied. The results show that it is possible to use the EWF method to evaluate the fracture behavior of pure polypropylene and its composites with and without a coupling agent. Results also show that specific essential work of fracture,  $w_e$ , of the composites was significantly smaller than that pure PP, and plastic energy dissipation,  $\beta w_p$  decreased markedly with increasing content particle. It was concluded that the coupling agent promoted an increase in the  $w_e$  value and a decrease in the specific non-essential work of fracture ( $\beta w_p$ ). The effects of thickness on EWF parameters was more pronounced on essential work of fracture ( $w_e$ ) parameter, while non-essential specific work of fracture ( $\beta w_p$ ) was. It was also shown that non valid values of EWF parameter were observed for aged samples, showing great edge effect and transition from plane stress to plane strain. It was observed that photodegradation process of the PP matrix was accelerated by the presence of the wood particles.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>PUBLICAÇÕES</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>SUMÁRIO</b> .....	iv
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xi
<b>SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	3
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	4
3.1 Compósitos Poliméricos.....	4
3.1.1 Comportamento mecânico de polímeros semicristalinos e seus compósitos.....	11
3.2 Mecânica da Fratura .....	17
3.2.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica .....	18
3.2.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica .....	23
3.2.3 Trabalho Essencial de Fratura - EWF.....	26
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	33
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
5.1 Materiais.....	46
5.1.1 Matriz polimérica (Polipropileno).....	46
5.1.2 Agente de acoplamento (PP-MAH).....	47
5.1.3 Fase dispersa .....	47
5.2 Metodologia.....	48
5.2.1 Determinação da distribuição do tamanho das partículas de madeira. ....	49
5.2.2 Preparação dos compósitos .....	49
5.2.3 Preparação dos corpos de prova para análise dos parâmetros do método EWF .....	50

5.2.4	Confecção do entalhe e da pré-trinca.....	52
5.2.5	Ensaio mecânicos utilizados para avaliar o método EWF .....	55
5.2.6	Exposição dos corpos de prova.....	58
5.2.7	Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV .....	58
5.2.8	Tomografia de raios-X - nanoton .....	58
5.2.9	Termografia de infravermelho.....	59
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>60</b>
6.1	Ensaio preliminares .....	61
6.1.1	Tamanho e distribuição de tamanho de partículas de madeira ....	61
6.1.2	Caracterização mecânica da matriz.....	64
6.2	Influência do teor de partículas de madeira sobre os parâmetros do EWF	71
6.3	Influência da presença de agente de acoplamento sobre os parâmetros do EWF.....	82
6.4	Influência da espessura dos corpos de prova sobre os parâmetros do EWF	88
6.5	Influência do envelhecimento (tempo de exposição à radiação UV) sobre os parâmetros do EWF .....	95
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....</b>	<b>114</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>115</b>
	<b>ANEXO I.....</b>	<b>129</b>
	<b>ANEXO II.....</b>	<b>133</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Classificação decrescente dos tamanhos dos elementos básicos resultantes do processamento da madeira (Kretschmann et al., 2007 citados por Stark et al., 2010).....	7
Figura 3.2: Esquema de mecanismo de reação de funcionalização de anidrido maleico em polipropileno. (Taib et al., 2007).....	9
Figura 3.3: Provável reação de esterificação e interação por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. (Fonte: Caulfield et al., 2005).....	10
Figura 3.4: Esquema de formação crazing em polímeros. (Fonte: Anderson, 1995).....	12
Figura 3.5: Modos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: (a) de deslizamento interlamelar, (b) separação lamelar (c) a rotação de pilhas de lamelas. Fonte: Galeski, (2003). ....	13
Figura 3.6: Esquema de sistema de escorregamento em cristais de polímeros: planos e direção de deslizamento. (Fonte: Galeski, 2003).....	14
Figura 3.7: Fotos de tipos de fraturas, curvas força-deslocamento típicas e seus respectivos níveis de ductilidade para amostras de polipropileno. (Fonte: Martinez et al. 2009 (b)). ....	15
Figura 3.8: Furo elíptico passante. (Fonte: Anderson, 1995).....	19
Figura 3.9: Modelo usado por Griffith. (Fonte: Anderson, 1995).....	20
Figura 3.10: representação esquemática do método para estimar CTOD a partir de medidas de COD. Fonte: Da Silva, 1999.....	25
Figura 3.11: Contorno arbitrário em torno da ponta da trinca. (Fonte: Zhu and Joyce, 2012).....	26
Figura 3.12: Esquema de amostra com fratura dúctil com visualização da zona de processo de fratura (IFPZ) e a zona plástica (OFPZ), exterior à zona de processo. (Fonte: Bárány et al., 2010). ....	27
Figura 3.13: representação gráfica do método EWF. (Fonte: Bárány et al., 2010).....	28

Figura 3.14: Esquema de zona de processo: (a) em polímeros vítreos, (b) em polímeros dúcteis e (c) contorno esquemático da trinca usado na equação 3.21. Fonte: Yamakawa, 2005.....	29
Figura 3.14: Alguns exemplos de formas da zona plástica relativo ao comprimento do ligamento. Fonte: Yamakawa, 2005 e Maspoch et al., 2002.	30
Figura 5.1: Esquema da placa obtida por injeção com indicação do ponto de entrada de material e posição de onde foram retirados os corpos de prova para aplicação do método EWF. ....	51
Figura 5.2: Esquema ilustrativo do corpo de prova do tipo DENT.....	52
Figura 5.3: Esquema de montagem na fresadora para introdução de entalhe com disco de corte. ....	53
Figura 5.4: Raiz do entalhe produzido pelo disco de corte em amostras com espessura de 3 mm produzidos de polipropileno puro e seus compósitos.....	54
Figura 5.5: Imagens da pré-trinca obtidas num estereoscópio. Estas foram produzidas por lâmina de bisturi fixada em dispositivo acionado por furadeira de bancada com mesa de coordenadas. ....	54
Figura 5.6: Esquema de dispositivo para realização da pré-trinca, ao lado direito, indicação por seta, a lâmina de bisturi.....	55
Figura 5.7: Esquema de método EWF e restrições dos corpos de prova do tipo DENT, onde $l$ é o comprimento do ligamento; $W$ é a largura do corpo de prova e $t$ é a espessura. Fonte: Peres, 2009.....	57
Figura 6.1: Fotografia (2D) de amostra de partículas de madeira antes do processamento dos corpos de prova. ....	62
Figura 6.2: Micrografia (2D) de corpo de prova de amostra de compósito contendo 25% em peso de partículas de madeira (PP25M), após ensaio de impacto IZOD: (A) superfície externa superior, (B) centro do corpo de prova e (C) superfície externa inferior. ....	64
Figura 6.3: Curvas típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro – PP. ....	66
Figura 6.4: Curva $F \times d$ obtida no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro com comprimento de ligamento de 23 mm e fotografias do processo de fratura durante o carregamento correspondente a cada estágio de deformação. ....	67

Figura 6.5: Micrografia da superfície de fratura do corpo de prova de polipropileno puro com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento igual a 23 mm após quebra criogênica (imagem da região deformada (esbranquiçada) em destaque).....	69
Figura 6.6: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura <i>versus</i> comprimento do ligamento de amostras de polipropileno puro. ....	70
Figura 6.7: Curvas típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro – PP (a); compósitos com 5% de partículas de madeira – PP5M (b); com 15% de partículas de madeira – PP15M (c) e com 25% de partículas de madeira – PP25M (d), variando o comprimento de ligamento. ....	73
Figura 6.8: Curva $F \times d$ e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M) e micrografia.....	75
Figura 6.9: Curva $F \times d$ e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para o compósito de polipropileno com 15% de partículas de madeira (PP15M) e micrografia. ....	76
Figura 6.10: Curva $F \times d$ e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de polipropileno com 25% de partículas de madeira (PP25M). ....	78
Figura 6.11: Fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm. (1) Polipropileno puro; (2) polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M), (3) com 15% de partículas madeira (PP15M) e (4) com 25% de partículas madeira (PP25M).....	79
Figura 6.12: Regressão linear das curvas referente ao trabalho total específico de fratura, $w_f$ , em relação ao comprimento do ligamento para o polipropileno puro (PPpuro) (a), e seus compósitos PP5M (b), PP15M (c) e PP25M (c). ....	80

Figura 6.13: Curvas de $F \times d$ para compósito de matriz PP com 5% de partículas de madeira - PP5M (a), e para compósito com 5% de partículas de madeira e 10% de agente de acoplamento - PP5M10AM (b). .....	83
Figura 6.14: A fotografias do processo de fratura, no ponto referente à força máxima, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de matriz PP com 5% de partículas de madeira com e sem agente de acoplamento - (a) PP5M10AM e (b) PP5M, respectivamente. ....	84
Figura 6.15: Imagens de infravermelho do processo de fratura, no ponto referente à força máxima, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de matriz PP com 5% de partículas de madeira com e sem agente de acoplamento - (a) PP5M10AM e (b) PP5M, respectivamente. ....	86
Figura 6.16: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $l$ ) compósito de matriz PP contendo 5% de partículas de madeira sem agente de acoplamento (PP5M) (a) e com 10% de agente de acoplamento (PP5M10AM) (b). ....	87
Figura 6.17: Curvas de Força versus Deslocamento do polipropileno puro com espessura de 3 (a) e 2 mm (b) diferentes comprimentos de ligamento e curva comparativa das duas espessuras para o comprimento de ligamento igual 23 mm (c). ....	90
Figura 6.18: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $L$ ) para amostras de polipropileno puro com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b). ....	92
Figura 6.19: As fotografias do processo de fratura de corpos de prova de polipropileno puro com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b). ....	94
Figura 6.20: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $l$ ) para o compósito de matriz PP contendo 5% de partículas de madeira (PP5M) com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b). ....	95
Figura 6.21: Microscopia óptica de polipropileno antes (a) e depois (b) de 5 semanas de envelhecimento acelerado (exposta à radiação UV-A). ....	97
Figura 6.22: Microscopia óptica do compósito PP5M antes (a) e depois (b) de 5 semanas de envelhecimento acelerado (exposta à radiação UV-A). ....	98

Figura 6.23: Curvas F x d típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno puro antes do envelhecimento (a) e depois do envelhecimento (b). .....	100
Figura 6.24: imagem da vista de topo da região fratura de amostra de PP5M (a) depois do envelhecimento acelerado por um período de 5 semanas e desenho esquemático desta vista em 2D (b). .....	102
Figura 6.25: Curvas F x d obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno puro antes e depois do envelhecimento para comprimento de ligamento de 21 mm (a) e comprimento de ligamento de 15 mm (b). .....	103
Figura 6.26: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura versus comprimento do ligamento de amostras de polipropileno puro antes e depois do envelhecimento artificial por um período de 5 semanas. ....	105
Figura 6.27: Curvas F x d típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M) antes do envelhecimento (a) e depois do envelhecimento (b). .....	107
Figura 6.28: Curvas F x d obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras do compósito (PP5M) antes e depois do envelhecimento para comprimento de ligamento de 21 mm (a) e comprimento de ligamento de 15 mm (b). .....	109
Figura 6.29: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura versus comprimento do ligamento de amostras do compósito (PP5M) antes e depois do envelhecimento artificial por um período de 5 semanas. ....	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5-1: Valores de propriedades obtidos da ficha técnica do fabricante - Quattor Petroquímica sob as condições estabelecidas pela norma ASTM D-4101-00 (2000).....	46
Tabela 5-2: Propriedades do agente de acoplamento à base de anidrido maleico - OREVAC CA 100.....	47
Tabela 5-3: Composições estudadas.....	48
Tabela 5-4: Descrição das malhas das peneiras, utilizadas na caracterização das partículas de madeira.....	49
Tabela 6-1: Descrição de malhas das peneiras, utilizadas na caracterização das partículas de madeira e o resultado da distribuição de tamanho de partículas de madeira.....	62
Tabela 6-2: Tensão máxima para cada comprimento de ligamento e valor médio e máximo desta.....	66
Tabela 6-3: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm.....	91
Tabela 6-4: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm.....	92
Tabela 6-5: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro após da exposição ao envelhecimento acelerado.....	101
Tabela 6-6: Tensões líquidas máximas atingida por cada comprimento de ligamento para amostras do compósito PP5M após exposição ao envelhecimento acelerado.....	107

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a sociedade tem pressionado o setor industrial a adotar políticas ditas ecologicamente corretas, tais como o uso racional dos recursos naturais, principalmente na produção de matéria prima para o setor produtivo. Neste contexto, uma grande área de pesquisa e desenvolvimento é a produção de matéria prima a partir de fontes renováveis como os biopolímeros, ou a substituição parcial de materiais sintéticos, como os polímeros, combinados com outros originários de fontes renováveis, por exemplo, utilizando reforço ou carga de origem lignocelulósica.

Os materiais lignocelulósicos são recursos naturais renováveis e abundantes, essenciais para o funcionamento das sociedades industriais e fundamentais para o desenvolvimento de uma economia global sustentável. Neste sentido, o uso de partículas de madeira como reforço de materiais poliméricos sintéticos tem apresentado enorme potencial tecnológico e vem atender as novas políticas ambientais (Zanin et al., 2002). Segundo Rowell, 2007, estes compósitos podem ser chamados de Wood Plastic Composites (WPC) ou polímero madeira, visto que os WPCs são frutos da combinação de madeira e outros resíduos de biomassa com termoplásticos.

Pesquisadores como Chen et al., 2006; Bledzki et al., 2005; Dominkovics, et. al., 2007 e Dányádi, et. al., 2007 (b), mostram que o uso de partículas de madeira como carga em termoplásticos, em substituição às cargas tradicionalmente empregadas tais como talco, carbonato de cálcio e outros proporcionam, além do aumento da rigidez e da resistência mecânica uma diminuição na expansão térmica. Estes compósitos apresentam vantagens perante a madeira como: resistência a rachaduras e ao empenamento, não requerem pintura, não mancham, menor manutenção que as peças de madeira tradicional, principalmente no caso de peças para aplicação ao ar livre. Além disso, apresentam vantagens em termos socioeconômicos e ambientais (menor consumo de energia e menores custos).

Porém, essas cargas são hidrofílicas por natureza, visto que estes materiais são compósitos biopoliméricos formados primariamente por celulose, hemicelulose e lignina (Taib et al., 2007). Tanto a celulose como a hemicelulose são ricas em grupos hidroxila, fazendo com que as fibras lignocelulósicas sejam

hidrofílicas (polar) por natureza. Diante disso, tem-se uma incompatibilidade entre estas e uma matriz polimérica hidrofóbica (apolar). Esta incompatibilidade leva à tendência de formação de agregados durante o processamento e a baixas propriedades mecânicas dos compósitos visto que se tem uma fraca interação reforço/matriz. Para resolver este problema faz-se necessário o tratamento superficial da fibra ou do uso de agentes de acoplagem (Lee, 2004; Li & Mai, 2007).

Quando se trata de aplicação, os materiais estão sujeitos às diversas solicitações como: mecânicas, térmicas, intemperismo, etc.; o que faz necessário entender como as propriedades destes materiais, em particular dos WPC's, mudam com o seu uso (Carvalho, 2006). Para que estes materiais sejam utilizados em aplicações de engenharia, incluindo as situações estruturais, é importante entender o processo de fratura dos mesmos (Karger-Kocsis et al., 1996; Mai et. al, 1985).

Dentre as várias áreas da mecânica dos sólidos, uma das mais atraentes e importantes do ponto de vista científico é a mecânica da fratura, que estabelece uma relação entre o comportamento de fratura macroscópica e a morfologia dos materiais (Ching et al., 2000). Embora na determinação de tenacidade a medida padronizada de determinação da resistência ao impacto sob entalhe seja comumente aceita pelas indústrias de polímeros, estudos mostram que, para a maioria dos polipropilenos modificados com cargas particuladas e borracha, é necessário o uso de parâmetros baseados em modelos da Mecânica de Fratura para maior entendimento da relação entre o comportamento de fratura e a morfologia do material (Paul, 2000; Mai, 1991).

Uma vez que as propriedades dos polímeros e de seus compósitos são influenciadas pelas condições de processamento e pelo tempo de uso, aliado ao fato de que pouco se sabe como estes fatores afetam a tenacidade à fratura dos WPC's, este trabalho se propõe a fazer correlações dos parâmetros de mecânica da fratura, obtidos pelo método de EWF (Trabalho Essencial de Fratura), com as modificações da matriz de polipropileno puro e de seus compósitos (WPC's) provenientes da variação de composição e também as originadas por envelhecimento artificial. O método EWF foi escolhido por ser um método mais simples, e capaz de fornecer informações bastante confiáveis

sobre a influência da morfologia e composição no comportamento de fratura de materiais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo estudar as correlações entre os parâmetros de mecânica da fratura, obtidos pelo método de EWF (Trabalho Essencial de Fratura), com as modificações na matriz de polipropileno puro e de seus compósitos (WPC's) provenientes da variação de composição, mudança de espessura e também as originadas por envelhecimento artificial acelerado.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Estabelecer os parâmetros do método EWF para a matriz de polipropileno dentro de um intervalo de comprimento ligamento específico (13-25mm), fazendo uso do ensaio de tração de corpos de prova tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas).
- Estudar o efeito do teor de partículas de madeira e a presença ou não de um agente de acoplamento nos parâmetro do método EWF dentro de um intervalo de comprimento de ligamento específico (13-25mm), fazendo uso do ensaio de tração de corpos de prova tipo DENT.
- Determinar o limite de quantidade de partículas de madeira no compósito para que o método EWF seja válido, para o intervalo de comprimento de ligamento em estudo;
- Estudar o efeito da espessura dos corpos de prova nos parâmetros do método EWF;
- Estudar o efeito do envelhecimento acelerado sobre os parâmetros do método EWF.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste item será apresentado o embasamento teórico necessário à análise dos dados obtidos. Inicialmente serão apresentados os fundamentos sobre materiais compósitos com matriz termoplástica, comportamento mecânico destes e dos polímeros semicristalinos. Em seguida serão abordados fundamentos sobre a mecânica da fratura, explicitando o desenvolvimento de alguns métodos utilizados na caracterização da tenacidade à fratura de materiais e sua aplicação em materiais poliméricos.

#### **3.1 Compósitos Poliméricos**

Um compósito é definido, segundo norma ASTM D3878-95, como uma substância heterogênea resultante da combinação de dois ou mais componentes quimicamente diferentes, insolúveis entre si e separados por uma interface distinta. Nesta combinação, usualmente, um componente é descontínuo, chamado fase dispersa (reforçante ou não), responsável pelo fornecimento de resistência às solicitações, enquanto que o outro é contínuo, chamado matriz, responsável pela transferência de tensão à fase descontínua (Daniel, 1994).

Dentre as matrizes poliméricas usadas na concepção dos compósitos têm-se as termoplásticas, elastoméricas e termorrígidas. As termorrígidas são amplamente aplicadas nos compósitos estruturais. As termoplásticas também têm o seu lugar no mercado, visto que as mesmas apresentam muitas vantagens em relação às termorrígidas, dentre elas: não reagem durante armazenamento, são recicláveis mecanicamente e apresentam fácil manuseio. Dentre as matrizes termoplásticas em uso nos compósitos pode-se citar: poliamidas, poli(cloreto de vinila) polietileno e polipropileno (Vasiliev & Morozov, 2001).

Os materiais que constituem a fase dispersa (cargas e reforços) são aditivos sólidos, diferentes em composição e estrutura do plástico constituinte da matriz. Estes são adicionados aos polímeros para modificar suas propriedades. Cargas inertes ou de enchimento geralmente são utilizadas para

reduzir custos. As cargas ativas produzem melhorias específicas em certas propriedades mecânicas ou físicas (Cintra Filho et al., 2001).

Os compósitos constituídos de duas fases são classificados em três grandes categorias, dependendo do tipo, da geometria e da orientação da fase dispersa: e se trata de compósito com fase dispersa particulada, fibrosa contínua e fibrosa descontínua. As fibras descontínuas podem ainda estar alinhadas unidirecional e aleatoriamente e as contínuas alinhadas unidirecional, bidirecional e multidirecionalmente (Daniel, 1994).

Os compósitos poliméricos são considerados compósitos particulados quando a fase dispersa apresenta razão de aspecto (relação entre a maior e menor dimensão do corpo  $L/D$ , comprimento e diâmetro, respectivamente) menor que 3. A fase dispersa particulada pode estar na forma de partículas, aglomerados de partículas, escamas ou flocos.

A distribuição da fase dispersa determina a uniformidade ou homogeneidade do sistema. Quanto menos uniforme for a distribuição da fase dispersa, mais heterogêneo é o material e maior a probabilidade de falha na interface. A geometria e orientação da fase dispersa afetam a anisotropia do sistema (Daniel, 1994).

Vários estudos (Daniel, 1994; Moigne, et al., 2011) mostram que o tamanho médio e a distribuição de tamanhos da fase dispersa são parâmetros chave que controlam as propriedades reológicas de compósitos durante o processamento e o desempenho mecânico do material final. Entender e prever estes fatores após o processamento é, portanto, de grande importância. Como uma fase dispersa (fibrosa ou particulada) é quebrada dependerá das condições de processamento (cisalhamento, tempo de residência, temperatura, geometria da rosca, etc) e do tipo de fase dispersa (fibrosa ou particulada).

No caso de fase dispersa fibrosa, durante o processamento de um compósito, a fibra sofrerá fortes mudanças devido aos danos que se originam de três principais fatores: (i) interações fibra-fibra, (ii) fibra-equipamento (rosca/canhão), causando colisões e atritos e (iii) interação fibra-matriz, causando principalmente atrito. Assim, as colisões geralmente são responsáveis pela quebra da fibra enquanto que o atrito pode ser o principal responsável pela separação dos feixes de fibras em fibrilas elementares e a

desagregação dos feixes e fibras elementares em partículas (Moigne, et al., 2011).

Além disso, no caso de fase dispersa particulada, o excesso de partículas grosseiras ou excesso de partículas extremamente finas podem prejudicar as propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto de dispersão da carga como de processabilidade dos materiais carregados. A área superficial específica, medida geralmente em  $m^2/g$ , é outro parâmetro que, semelhantemente à razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro da partícula), é decisiva para melhorar a adesão entre carga e matriz (Rossi, 1991).

De forma geral, diz-se que a incorporação de partículas em termoplásticos modifica as propriedades do material, modificações estas que podem ser benéficas ou não em relação ao polímero puro. Por exemplo, o peso específico do compósito é aumentado com incorporação de todos os tipos de cargas. Porém, cargas leves como microesferas ocas podem reduzir o peso específico dos compósitos, sendo que esta redução normalmente está relacionada ao possível esmagamento das cargas durante o processamento dos compósitos (Hancock, 1982).

Existem algumas formas de se avaliar o tamanho e a distribuição de forma e o tamanho da fase dispersa presentes em um compósito após processamento (Moigne, et al., 2011, Bouza, et al., 2011; Bos et al., 2006) através: da dissolução da matriz seguida do processo de filtração, da fusão total do composto, além do uso de *vários softwares*.

Para que se possa obter uma distribuição estatisticamente representativa, várias precauções devem ser tomadas. Primeiramente, as medições devem ser realizadas de forma aleatória como forma de evitar que os resultados sejam polarizados e, no caso de filtração, deve-se ter o cuidado na escolha do filtro, visto que um filtro inadequado pode proporcionar uma perda de certa quantidade de partículas de pequenas dimensões. Outro fato importante é que tanto o tamanho quanto a distribuição da forma da fase dispersa, são geralmente muito amplos, de modo que grande número de fase dispersa deve ser analisado para que se tenham medidas estatisticamente significativas.

Dentro da classe dos compósitos de matrizes termoplásticas vêm crescendo de forma significativa, principalmente nos Estados Unidos e Europa, os chamados “compósitos de madeira plástica” (wood-plastic composites – WPC’s), cujo termo se refere às composições constituídas de madeira (de qualquer forma) e materiais poliméricos (termorrígidos ou termoplásticos) (Caulfield et al., 2005). A madeira utilizada como fase dispersa poderá se apresentar nas mais variadas formas como descrito nos parágrafos a seguir.

A madeira após ser processada, gera diversas perdas, podendo estas serem encontradas nas mais variadas formas e tamanhos. Kretschmann et al., 2007 citado por Stark et al., 2010, propôs uma classificação para estas perdas sendo que os elementos típicos incluem: fibras, partículas, chips, flocos, maravalhas, folheados, laminados e outros como mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1: Classificação decrescente dos tamanhos dos elementos básicos resultantes do processamento da madeira (Kretschmann et al., 2007 citados por Stark et al., 2010).

Vários destes elementos têm sido usados na produção de compósitos, porém, os elementos mais usados na produção dos WPC's incluem a farinha de madeira e as fibras curtas (<5mm). Neste trabalho foram usados elementos tipo maravalha fina, que aqui serão denominados partículas de madeira.

As partículas de madeira são classificadas como cargas lignocelulósicas, hidrofílicas por natureza, visto que estes materiais são compósitos de biopolímeros feitos primariamente por celulose, hemicelulose e lignina (contendo, em minoria, outros elementos como pectina, graxas e substâncias solúveis na água) que são responsáveis pela maioria das propriedades químicas e físicas exibidas pelos lignocelulósicos.

Os elementos que constituem as cargas lignocelulósicas apresentam nas suas estruturas químicas hidroxilas e outros grupos contendo oxigênio (éster, carbonila e outros) que atraem a umidade formando pontes de hidrogênio. Em contraste com a fibra de vidro, na qual a absorção de umidade está concentrada na superfície, cargas lignocelulósicas podem interagir com a umidade na superfície e no interior destas. O principal elemento responsável por esta afinidade com a água é a hemicelulose, visto que a lignina é hidrofóbica. (Sanadi et al., 1995).

A absorção d'água poderá resultar em inchamento e deterioração das propriedades mecânicas dos compósitos e instabilidade dimensional. Causando deterioração destas cargas e enfraquecimento da interação carga/matriz. A extensão da absorção d'água pelos compósitos termoplásticos/lignocelulósicos depende da quantidade de grupos hidroxilas livres na superfície e no interior das cargas lignocelulósicas (Bledzki et al., 2005; Sanadi et al., 1995; Zadorecki & Flodin, 1985).

Para se reduzir essa absorção d'água tem-se usado meios de diminuir o número de grupos hidroxilas livres. Isto tem sido conseguido pela substituição de alguns destes grupos por compostos químicos ligados, por exemplo: anidrido acético, anidrido maleico, formaldeído, óxido propileno e óxido butileno (Rothon, 1995; Lopes et al., 1999; Lin et al., 2002; Munder et al., 2005; Rowell, 1995).

Esses compostos podem promover maior interação entre carga/matriz polimérica fortalecendo a interface o que restringe a movimentação das

moléculas de água livre dentro da estrutura do compósito. Assim, reduzem a chance de grupos hidroxila entrarem em contato com a água (George et al., 1998).

A interface carga/matriz é um parâmetro de extrema importância em um material compósito, pois é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para a fase descontínua. Para que esta transferência seja eficiente deve haver uma adequada adesão entre as fases. Se não houver esta adesão, este ponto pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do compósito (Chawla, 1998).

O polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA) é um dos agentes de acoplamento mais eficientes para promover o fortalecimento da interação carga/matriz em sistemas de compósitos de polipropileno com fibras/cargas lignocelulósicas (Lu et al., 2000; Taib et al., 2007).

A funcionalização do polipropileno com anidrido maleico (PP-MA) pode ser em estado fundido (por extrusão ou injeção reativa), em estado sólido e em solução, porém a reação mais usada é a que se dá no estado fundido e ocorre via mecanismo radicalar, utilizando-se como iniciador um gerador de radical livre, frequentemente um peróxido, como o peróxido de dicumila ou de oxigênio (Taib et al., 2007). A Figura 3.2 apresenta as etapas desta reação.

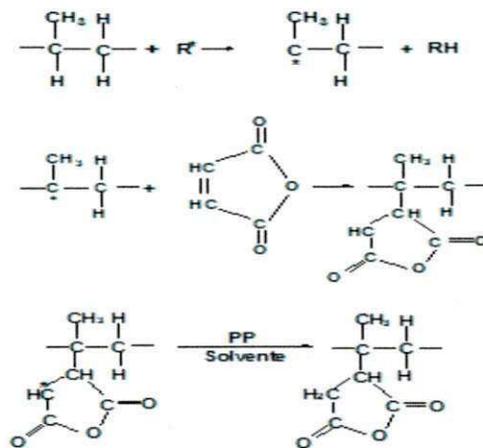


Figura 3.2: Esquema de mecanismo de reação de funcionalização de anidrido maleico em polipropileno. (Taib et al., 2007)

Do ponto de vista mecânico, os agentes de acoplamento atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica que ocorre devido à incompatibilidade química mostrada acima. A formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico do polipropileno funcionalizado com o anidrido maleico (PP-MAH) e as hidroxilas da celulose está ilustrada na Figura 3.3 (Caulfield et al., 2005).

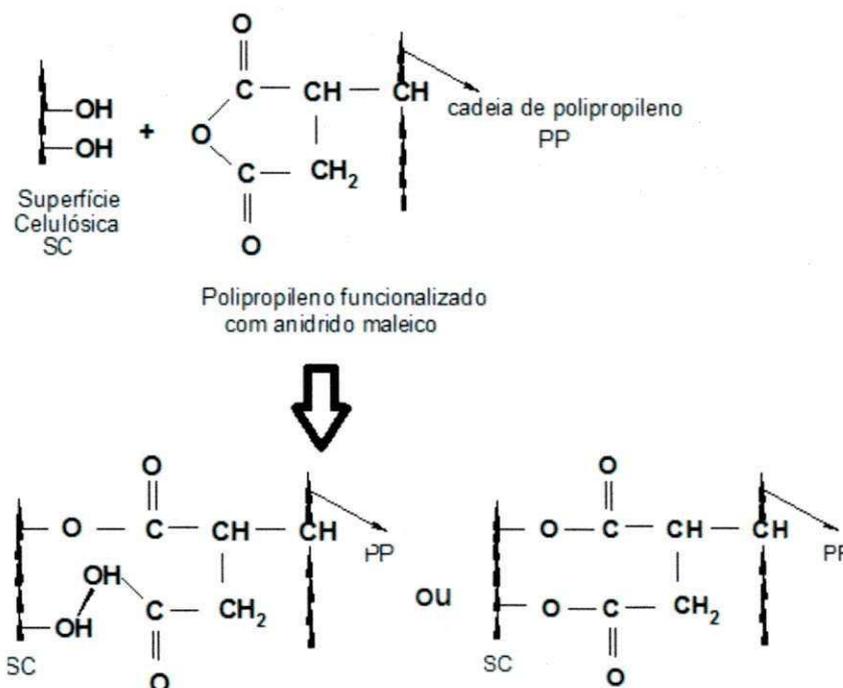


Figura 3.3: Provável reação de esterificação e interação por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. (Fonte: Caulfield et al., 2005).

A superfície das partículas de madeira sofre degradação fotoquímica quando exposto à radiação ultra violeta, visto que todos os seus componentes são suscetíveis a este tipo de degradação. Porém, esta degradação acontece principalmente no componente lignina e resulta em uma mudança na cor. Manchas de mofo podem formar na superfície úmida dos WPC's, que embora não reduza as propriedades estruturais, pode ser um assunto estético importante. Em casos severos, onde o conteúdo de umidade das partículas de madeira excede mais ou menos 12%, fungos podem começar a atacar

componentes da madeira que leva a perda de peso, além de aumentar a absorção de água fazendo com que o compósito se torne mais suscetível à umidade, com redução significativa das propriedades mecânicas (Rowell, 1984).

### **3.1.1 Comportamento mecânico de polímeros semicristalinos e seus compósitos**

Um dos assuntos importantes na ciência e aplicação de polímeros é o conhecimento do comportamento mecânico e entendimento dos mecanismos de deformação, crescimento de trincas e propriedades de fratura de polímeros semicristalinos. Um fator complicador para este entendimento é que polímeros semicristalinos são sistemas complexos, com uma fase amorfa interligada às lamelas cristalinas e com a maioria das cadeias macromoleculares envolvidas em ambas as fases. Outra implicação que dificulta esse entendimento é que existe uma grande variedade de condições de ensaios (dependendo do tempo, temperatura e carregamento), que vão desde fadiga, fluência, introdução de entalhe, até a simples presença de impurezas, dentre outras (Friedrich, 1983).

De forma geral, um polímero sólido pode se comportar de dois modos principais quando submetidos a carregamento: frágil, caracterizado por uma dependência quase linear na curva tensão-deformação antes da fratura e dúctil, caracterizado pelo escoamento plástico do polímero. Do ponto de vista micromecânico, os polímeros termoplásticos podem apresentar dois mecanismos básicos de deformação que, de forma geral, são competitivos. São eles: múltiplas fissuras (*crazing*) e escoamento cisalhante (*shear yielding*) (Galeski, 2003).

O comportamento frágil geralmente resulta de uma elevada concentração de múltiplas fissuras (*crazing*). No nível macroscópico, as múltiplas fissuras aparecem como uma região esbranquiçada (*stress-whitened*), devido ao baixo índice de refração localizado e, a zona de múltiplas fissuras normalmente é formada perpendicularmente à máxima tensão normal (Galeski, 2003; Anderson, 1995). Na Figura 3.4 está ilustrado o mecanismo de múltiplas fissuras onde, sob tensões suficientemente elevadas, as cadeias

moleculares formam pacotes alinhados chamados fibrilas entre as quais ficam localizados microvazios.

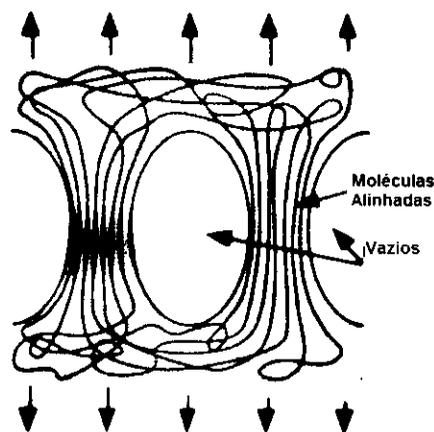


Figura 3.4: Esquema de formação crazing em polímeros. (Fonte: Anderson, 1995).

O comportamento dúctil é manifestado por uma diminuição do declive da curva tensão-deformação a partir de certa tensão, chamada limite de elasticidade ou tensão de escoamento aparente. O escoamento pode ser causado tanto por múltiplas fissuras ou por escoamento cisalhante, isto é, um fluxo plástico sem fissura que pode ser observado em uma ampla faixa de temperaturas, mas apenas ocorre se a tensão cisalhante crítica para o escoamento for inferior à tensão necessária para iniciar e propagar a trinca. O comportamento dúctil requer flexibilidade adequada dos segmentos da cadeia de polímero, a fim de assegurar fluxo plástico a nível molecular. Tanto o múltiplo fissuramento quanto o escoamento cisalhante dissipam energia. No entanto, o escoamento cisalhante, geralmente é mais favorecido em relação ao fissuramento especialmente sob tensão uniaxial, elevada temperatura ou baixa deformação, dissipando a energia de forma mais eficiente (Galeski, 2003).

Como os polímeros semicristalinos consistem de lamelas cristalinas separadas umas das outras por uma camada de polímero amorfo e mantidos juntos por emaranhado de moléculas através da fase amorfa, no comportamento dúctil destes polímeros a deformação plástica envolve a

deformação das lamelas e a deformação da fase amorfa que separam as lamelas cristalinas.

A deformação do material amorfo em polímeros semicristalinos envolve praticamente: (a) deslizamento interlamelar, (b) separação interlamelar e (c) rotação de pilha, como mostrado esquematicamente na Figura 3.5.

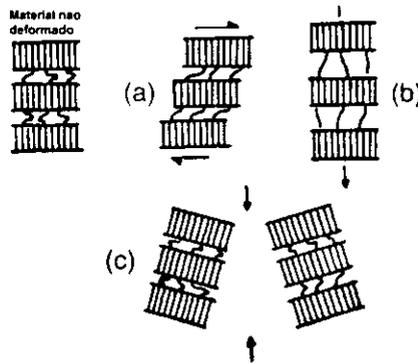


Figura 3.5: Modos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: (a) de deslizamento interlamelar, (b) separação lamelar (c) a rotação de pilhas de lamelas. Fonte: Galeski, (2003).

A deformação das lamelas cristalinas, assim como dos cristais de outros materiais, ocorre sem destruir a ordem cristalina. A única exceção a esta é quando se tem uma grande deformação, predominando cavitação e formação de lacunas e novos cristais com cristalografia diferente da original podem se formar (Peterlin, 1971; Galeski, 2003). O mecanismo de deslizamento é o mais importante na deformação do cristal porque pode produzir maior deformação plástica. Um sistema de deslizamento em um cristal é a combinação de um deslizamento direcional e um plano de deslizamento contido nessa direção, como mostra a Figura 3.6. O plano de deslizamento é um plano cristalográfico paralelo ao que o deslizamento ocorre. Nos cristais de polímero o plano de deslizamento é restrito aos planos que passam pela direção da cadeia.

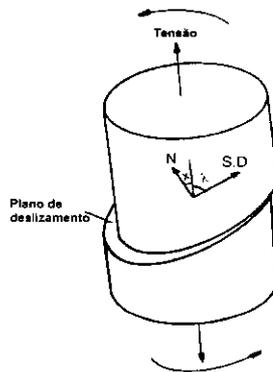


Figura 3.6: Esquema de sistema de escorregamento em cristais de polímeros: planos e direção de deslizamento. (Fonte: Galeski, 2003).

Durante o carregamento, uma mudança dúctil-frágil pode ocorrer, dependendo de fatores adicionais, tais como a mudança na forma e dimensão do produto, presença de entalhes ou arranhões superficiais (Horst & Spoormaker 1996).

O mecanismo de deformação específico do polipropileno tem sido citado em diversos trabalhos (Ferrer-Balas et al., 2001(b); MasPOCH et al., 2002; Martinez et al. 2009). Segundo os quais, quando as amostras deste polímero são testadas sob tração uniaxial, fazendo uso de corpos de prova tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas), diferentes comportamentos de fratura podem ser observados. Estas diferenças são reveladas nas curvas  $F \times d$  e sua avaliação permite a classificação dos diferentes comportamentos de fratura deste polímero, como mostra a Figura 3.7:

- (a) Frágil: propagação rápida da trinca antes do escoamento da região do ligamento. Amostras rompidas mostram pequena quantidade de múltiplas fissuras acima da seção fraturada quando expostas contra a luz.
- (b) Ductilidade instável: a amostra começa a se deformar plasticamente, quando em certo ponto a energia elástica armazenada, concentrada na ponta da trinca, atinge um valor crítico causando uma propagação instável da trinca e ruptura súbita. As amostras apresentam esbranquiçamento nas extremidades do ligamento indicando a ocorrência de deformação plástica.
- (c) Arredondamento na ponta da trinca: caracterizado por uma deformação plástica extensa na ponta da trinca, a qual evita a propagação instável das trincas.

(d) Empescoamento: as amostras não apresentam uma propagação de trinca na região do ligamento, com escoamento total deste, o qual continua a deformar-se plasticamente, resultando em uma formação de pescoço, com elevada estrição.

(e) Pós-escoamento: depois de ter atingido um valor máximo na curva  $F \times d$ , existe um completo escoamento da seção do ligamento e as trincas começam a se propagar de forma estável.

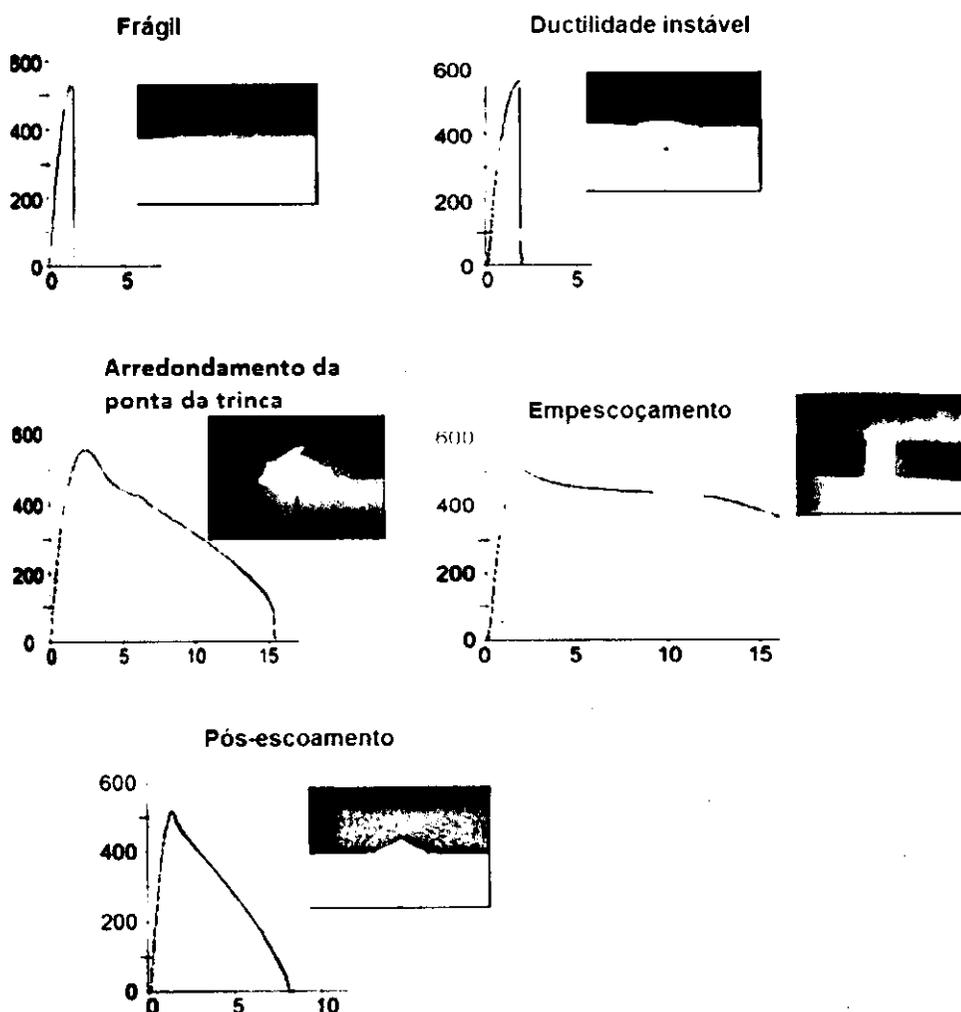


Figura 3.7: Fotos de tipos de fraturas, curvas força-deslocamento típicas e seus respectivos níveis de ductilidade para amostras de polipropileno. (Fonte: Martinez et al. 2009 (b)).

O polipropileno copolímero heterofásico apresenta uma estrutura em que a fase elastomérica, geralmente copolímero de etileno-propileno, se encontra uniformemente dispersa no interior da matriz de polipropileno homopolímero. A introdução da fase elastomérica aumenta a resistência ao impacto e reduz a rigidez, dureza, módulo de flexão e resistência à tração na ruptura da matriz de polipropileno homopolímero (Duca & Moore Jr., 1996).

No polipropileno copolímero heterofásico, a presença das partículas de borracha está relacionada com a geração de múltiplas fissuras, o que explica o esbranquiçamento sob tensão, e a interrupção de propagação desta durante o tencionamento do polímero. Quando as partículas de borracha são do tamanho adequado (aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$ ), as múltiplas fissuras absorvem energia significativa durante a deformação do polipropileno e também agem para interromper a propagação das múltiplas fissuras antes que ocorra a fratura (Dwyer et al., 1996).

As propriedades dos compósitos não dependem somente das propriedades individuais de seus constituintes e de suas frações volumétricas, mas também da geometria, forma e estado de aglomeração da fase descontínua e do grau de adesão entre as fases (Manson & Sperling, 1976; Daniel, 1994; Harada et al., 2005).

Quando os compósitos são submetidos a extremas cargas mecânicas, a distribuição da deformação é heterogênea, implicando na existência de tensões localizadas. Estas tensões podem levar à iniciação de trincas na matriz por formação de microvazios e a sua coalescência ou por descolamento da interface fase dispersa/matriz. Assim, uma boa adesão interfacial entre a fase dispersa e a matriz é essencial para uma melhoria na resistência mecânica dos compósitos (Dwyer et al., 1996).

Tenacidade à fratura é um termo genérico usado como medida de resistência do material. A tenacidade dos compósitos é conseguida, principalmente, pela energia absorvida na fratura da matriz polimérica, através de escoamento cisalhante entre partículas e a formação de bandas de múltiplas fissuras. Na verdade, as fissuras nucleiam-se em partículas descoladas; microvazios são criados e em seguida os ligamentos entre microvazios prolongam-se criando fibrilas finas e estáveis no polímero altamente orientado.

A incorporação de partículas de alto módulo elástico em uma matriz polimérica com módulo elástico mais baixo resulta em um compósito com módulo elástico de valor intermediário aos dos componentes individuais. As partículas restringem a mobilidade e a deformação da matriz, sendo o grau de restrição imposto dependente do espaçamento entre as partículas e de outras propriedades da partícula e da matriz (Manson & Sperling, 1976). A aglomeração de partículas é outro fato que pode ocorrer e que geralmente é minimizado através da adição de agentes dispersantes (Tjong, 2006).

No caso das propriedades mecânicas mais simples, tais como módulo de elasticidade e tensão de escoamento, têm-se técnicas e interpretações mais simples. No entanto, a medição experimental e padronização de tenacidade à fratura exigem métodos mais elaborados. Os testes Izod e Charpy vêm perdendo força em engenharia mecânica porque não podem ser usados diretamente no projeto, mas eles ainda são usadas para comparar a tenacidade de diferentes materiais poliméricos. Diante disso, com o desejo de caracterizar a tenacidade de compósitos de polímeros dúcteis, muitos pesquisadores têm buscado técnicas da mecânica da fratura (Mai & Cotterell, 1986).

Segundo Zhu et al., 2012, o fator intensificador de tensão  $K$  (ou seu equivalente - a taxa de liberação de energia elástica  $G$ ), a integral- $J$ , o deslocamento de abertura da ponta da trinca (CTOD) e o ângulo de abertura da ponta da trinca (CTOA) são os parâmetros mais importantes utilizados na fratura mecânica.

### **3.2 Mecânica da Fratura**

Na quase totalidade das aplicações de qualquer material, o conhecimento do seu comportamento mecânico perante as mais diversas solicitações é de fundamental importância. Dentre as várias áreas da mecânica dos sólidos, uma das mais atraentes e importantes do ponto de vista científico, é a mecânica da fratura, por permitir a quantificação, de forma bastante precisa, dos níveis admissíveis em que um componente com defeitos ou trincas pré-existentes pode operar, sem que venha a falhar durante a vida útil prevista em projeto. Dentre outros, a mecânica da fratura permite o estudo da relação entre

a microestrutura do material e o comportamento de fratura do mesmo (Ching et al., 2000).

Sabe-se que, geralmente, os processos de produção de peças levam à ocorrência de defeitos internos no material que posteriormente podem vir a promover a formação de uma trinca. Uma trinca pode ser entendida como um entalhe cujo raio de curvatura é próximo de zero e, para que essa trinca venha se propagar a tensão no seu extremo deve ultrapassar a tensão coesiva do material, que é a tensão que mantém os átomos unidos. Esta tensão pode ser determinada teoricamente como sendo da ordem de  $E/10$ , onde  $E$  é o módulo de elasticidade do material. Na prática a resistência real, que se observa nos materiais de uso corrente, esta tensão é bem menor, da ordem de  $E/100$  ou até  $E/1000$  (Mai, 1985).

A primeira tentativa de obter uma explicação para essa discrepância foi proposta por Griffith, 1921, que estudou a ocorrência de falhas em vidro. Segundo Mai, 1985, a grande extensão do desenvolvimento nesta área foi atribuída aos pesquisadores Irwin em 1948 e Orowan em 1950.

A mecânica da fratura está dividida em duas grandes áreas: a clássica Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFEL) e a Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP).

### **3.2.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica**

A Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE) descreve a magnitude e a distribuição do campo de tensões (linear elástico) na vizinhança de uma trinca. A magnitude do campo de tensões em torno da ponta da trinca é quantificada pelo fator de intensidade de tensão,  $K$ . Conhecendo este parâmetro é possível prever se um componente com um defeito irá ou não romper quando submetido a alguma solicitação (desde que no instante da fratura o campo de tensões no componente permaneça predominantemente linear elástico).

O primeiro pesquisador a quantificar os efeitos da concentração de tensão foi Inglis em 1913, ao analisar entalhes elípticos em placas planas. Na análise de Inglis foi obtida uma expressão que determina a tensão na

extremidade do maior eixo da elipse (Figura 3.8). Para tanto ele considerou que as tensões no entalhe não eram influenciadas pelo contorno da placa, isto é, a largura da placa era muito maior que  $2a$  (maior eixo da elipse) e o comprimento da mesma muito maior que  $2b$  (menor eixo da elipse).

A equação da tensão no ponto A ( $\sigma_A$ ), na Figura 3.8, é dada por:

$$\sigma_A = \sigma_0 \left(1 + 2\sqrt{a/\rho}\right) \quad (3.1)$$

Onde  $\rho = b^2/a$  é o raio de curvatura da ponta da trinca e  $\sigma_0$  é a tensão nominal aplicada (Gdoutos, 1948).

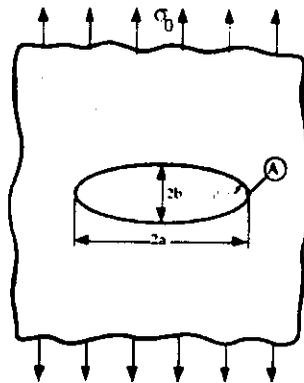


Figura 3.8: Furo elíptico passante. (Fonte: Anderson, 1995)

A equação (3.1) mostra que a tensão nominal aplicada à placa é aumentada nas extremidades do eixo maior da elipse, ou seja, o efeito concentrador de tensões é maior quanto mais agudo for o entalhe, assim  $\sigma_A = \sigma_{máx}$ . Observa-se também que a tensão no ponto A, para um valor de raio de curvatura se aproximando de zero, tende a infinito, neste caso chamamos o entalhe de uma trinca, porém, na prática ocorrem pequenas deformações plásticas na ponta da trinca.

Em 1920, Griffith, (Griffith, 1921) seguindo os estudos de Inglis, desenvolveu a primeira análise bem sucedida do comportamento da fratura frágil de componentes com presença de defeitos. Griffith realizou experiências com vidro, assumindo que a fratura ocorre em um material frágil ideal, com uma trinca de tamanho  $2a$  no interior de uma placa, como mostra a Figura 3.9.

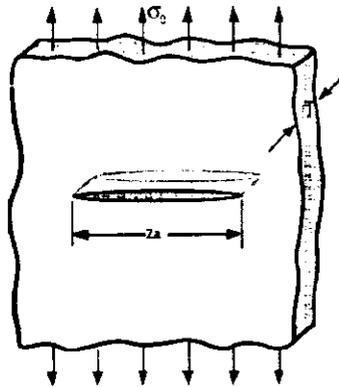


Figura 3.9: Modelo usado por Griffith. (Fonte: Anderson, 1995)

Griffith propôs que a força crítica, necessária para propagar uma trinca, é relacionada com o equilíbrio entre a energia liberada com o aumento da trinca e a energia necessária para criar novas superfícies. Assim, pode-se dizer que a energia  $dU$ , que é liberada pelo material na forma de energia de deformação elástica, quando ocorre o crescimento da trinca, pode ser consumida, no todo ou em parte, pela energia de superfície  $dW_s$ , ( $W_s = \gamma_s B$ ), que é a energia requerida para formar uma nova superfície de trinca, isto é, a energia necessária para romper a coesão entre os átomos à frente da trinca e  $\gamma_s$  é a energia elástica de superfície que é uma característica do material e  $B$  é a área da trinca. Na condição de propagação com o deslocamento mantido constante, portanto, com o trabalho das forças externas nulo, tem-se que, se

$$dU < dW_s \quad (3.2)$$

a trinca tem um comportamento estável, já que a energia liberada é menor que a necessária para propagação, se por outro lado,

$$dU > dW_s \quad (3.3)$$

a condição de instabilidade é atingida e ocorre a propagação da trinca. Na condição de igualdade entre  $dU$  e  $dW_s$ , ocorre um equilíbrio instável para a trinca, para este critério, e uma dada dimensão da trinca. Griffith, usando estudos desenvolvidos por Inglis, determinou a tensão nominal de falha, ou tensão crítica, para o estado plano de tensões, como sendo:

$$\sigma_{ac} = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Onde E é o módulo elástico.

A equação 3.4 somente é válida para materiais idealmente elásticos.

Irwin (1948) e Orowan (1948), citados por Mai, 1985, independentemente, modificaram a expressão de Griffith para levar em conta as deformações plásticas desenvolvidas na ponta da trinca, introduziram o trabalho plástico  $\gamma_p$ , e assim a equação (3.4) torna-se:

$$\sigma_{ac} = \left( \frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

De forma mais geral:

$$\sigma_{ac} = \left( \frac{2Ew_f}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Onde  $w_f$  corresponde à energia de fratura, podendo incluir efeitos de plasticidade, viscoelasticidade ou viscoplasticidade, dependendo do material.

Rearranjando a equação (3.6) obtém-se uma correlação que estabelece a ocorrência ou não de crescimento da trinca em relação ao parâmetro  $w_f$ ,

$$2w_f = \frac{\sigma_{ac}^2 \pi a}{E} \quad (3.7)$$

No contexto da mecânica da fratura o termo  $2w_f$  é substituído por  $G_c$ . Onde  $G_c$  é uma propriedade do material conhecida como "taxa de liberação de energia potencial elástica armazenada no sistema por unidade de área de trinca" ou simplesmente "tenacidade". Assim, uma correlação que estabelece a ocorrência ou não do crescimento da trinca em relação ao parâmetro  $G_c$ , é:

$$\frac{\sigma_{ac}^2 \pi a}{E} \geq G_c \quad (3.8)$$

Isto pode ser melhor entendido pela hipótese de Griffith, comumente usada como um critério de fratura, que propõe: "para que a trinca aumente de tamanho, a taxa de liberação de energia elástica armazenada deve ser maior ou igual à taxa na qual a energia superficial é criada durante o crescimento da trinca".

Quando a espessura é suficientemente grande para se trabalhar em um estado triaxial de tensão a equação anterior transforma-se em:

$$\frac{\sigma_{ac}^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \geq G_c \quad (3.9)$$

Onde  $\nu$  é o coeficiente ou razão de Poisson do material, ou seja, uma propriedade do material.

Os aspectos de tenacidade de um material também estão relacionados com outro parâmetro conhecido como “fator de intensidade de tensão, K”, introduzido por Irwin & Williams (1957). O valor do Fator de Intensidade de Tensão  $K_I$  (para o modo I de fratura – condição de carregamento sob tração unidirecional – abertura da ponta da trinca) fornece uma maneira de quantificar o nível de sollicitação que ocorre dentro do material situado à frente do extremo da trinca, unindo, em um único parâmetro, o efeito do carregamento e do tamanho do defeito. Quando este fator ultrapassa um determinado valor, a trinca se propaga. Esse valor limite é conhecido como “Tenacidade à Fratura do Material”, designado  $K_{IC}$ , é uma propriedade mecânica do material (a tenacidade à fratura,  $K_{IC}$  é medida em MPa.m<sup>1/2</sup>). Para uma trinca de tamanho crítico,  $a_c$ , a tenacidade  $K_{IC}$  é a medida em termos do fator de intensidade de tensão e pode ser determinada pela equação a seguir (Norma ASTM D 5045-99):

$$K_{IC} = \sigma_0 (\pi a_c)^{1/2} f \quad (3.10)$$

Onde  $f$  é o fator geométrico que depende da geometria da peça, condições de carregamento, forma, localização e orientação da trinca.

Todos os materiais (mesmo os frágeis e de alta resistência) apresentam um escoamento na região próxima à ponta da trinca, levando a uma redistribuição de tensão no local. Esta região está delimitada por um raio  $r_p$  que determina até onde o material possui uma zona de deformação plástica, ou seja, até onde sofre escoamento. A formação desta região plastificada contribui para aumentar a tenacidade do material, pois corresponde a um maior consumo de energia antes da ruptura, embora possa comprometer uma análise elástica do problema da fratura.

Para corrigir o escoamento apresentado na zona plástica foi possível estimar o comprimento da zona plastificada, usando o critério de escoamento,

considerando que o material esteja em um estado plano de tensões e adotando a teoria da máxima tensão cisalhante como critério de escoamento, este ocorre quando a tensão máxima é igual à tensão de escoamento ( $\sigma_{m\acute{a}x} = \sigma_E$ ) e pode-se ter assim, para o ponto onde ocorre a igualdade,

$$\sigma_E = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r_p}} \quad (3.11)$$

Onde  $\sigma_E$  é a tensão de escoamento do material.

Porém, é possível, neste caso, ter ou um estado plano de tensões (assumindo-se que uma das tensões principais seja nula) ou um estado plano de deformações (uma das deformações principais é assumida igual a zero). A restrição à deformação plástica faz com que a tensão necessária para provocar o escoamento na forma de trinca seja maior. Para os dois estados de tensão, os raios de plastificação são dados pelas equações a seguir (Modelo de Irwin):

- Raio de plastificação com um estado plano de tensões (EPT)

$$r_p = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \left( \frac{K}{\sigma_E} \right)^2 \quad (3.12)$$

- Raio de plastificação com um estado plano de deformação (EPD)

$$r_p = \left( \frac{1}{6\pi} \right) \left( \frac{K}{\sigma_E} \right)^2 \quad (3.13)$$

O raio de plastificação no estado plano de deformações é da ordem de três vezes menor do que o correspondente raio para um estado plano de tensões.

Assim, quanto maior for o valor de  $r_p$ , maior será a resistência do material ao crescimento da trinca, ou seja, maior será a tenacidade do material.

O material sofrerá fratura somente se o valor de K superar o seu valor crítico  $K_c$ . Desta forma, a expressão  $\left( \frac{K}{\sigma_E} \right)^2$  pode ser utilizada para representar a tenacidade de polímeros dúcteis. Este parâmetro é conhecido como "fator de ductilidade".

### 3.2.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica

A Mecânica da Fratura Linear Elástica apenas é válida quando a deformação não linear do material for confinada a uma pequena região ao redor

da ponta da trinca. Em muitas situações é virtualmente impossível caracterizar o comportamento da fratura pela MFLE, e uma Mecânica da Fratura alternativa tem de ser usada.

A Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP) aplica-se em várias situações, onde se considera que o tamanho da zona plástica na ponta da trinca é significativo. Correntes distintas procuram resolver os problemas que envolvem materiais com tenacidade elevada que apresentem deformação plástica significativa na ponta da trinca. Os métodos capazes de medir parâmetros elasto-plásticos mais usados são o CTOD (crack tip opening displacement), o CTOA (crack-tip opening angle), a Integral J, e mais recentemente o EWF (Essential work of fracture). Estes métodos descrevem condições da trinca para materiais elasto-plásticos e podem ser usados como critério de falha. Há limites de aplicabilidade destes métodos, porém não são tão restritos quanto os da MFLE.

O método denominado CTOD ("crack-tip opening displacement", ou ainda abertura de ponta de trinca) (norma ASTM E 1290-08) caracteriza a resistência de iniciação ao crescimento de trincas em materiais dúcteis. Este método foi proposto em 1965 por Wells após analisar corpos de prova de aços de alta tenacidade usados em construções soldadas após fratura. Este pesquisador observou dois fatos:

1. As condições ditadas pela MFLE não se aplicavam e
2. as superfícies de fratura tinham se separado e a ponta da trinca havia adquirido um raio de curvatura significativo

Estas observações levaram Wells a propor que este arredondamento fosse usado como critério de tenacidade de materiais dúcteis.

O CTOD tinha inicialmente um caráter empírico, porém o próprio Wells, segundo Da Silva, 1999, relacionou em seu trabalho original o CTOD e o parâmetro K, no limite de plasticidade limitada, usando as fórmulas de Irwin, e obteve:

$$CTOD = \delta = \frac{4K^2}{\pi\sigma_y E} \quad (3.14)$$

Esta equação é rigorosa nos limites da MFEL (considerando estado plano de deformação) e neste caso a fratura ocorre quando  $K \geq K_{lc} \Rightarrow \delta \geq \delta_{lc}$ .

No caso mais geral tem-se:

$$\delta = \frac{K^2}{\lambda \sigma_e E} \quad (3.15)$$

Onde  $\lambda$  é uma constante adimensional, que é calibrada caso a caso. Para situações onde o estado plano de tensão é predominante,  $\lambda \approx 1,0$  e, no caso de estado plano de deformação  $\lambda \approx 2,0$

No início houve uma série de tentativas de se medir CTOD diretamente, porém não foram bem sucedidas. O procedimento adotado atualmente envolve a medição de outra quantidade: a abertura da “boca” da trinca ou COD (“Crack Opening Displacement”). O valor de CTOD é, então, estimado em função de COD. Para corpos de prova solicitados em flexão de três pontos

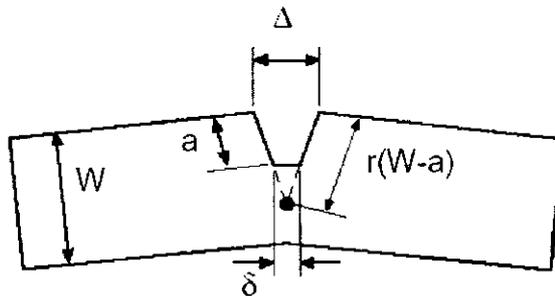


Figura 3.10: representação esquemática do método para estimar CTOD a partir de medidas de COD. Fonte: Da Silva, 1999.

Por semelhança de triângulo:

$$\delta = \frac{r(W-a)\Delta}{r(W-a)+a} \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (3.16)$$

O CTOD permite expandir o escopo da mecânica de fratura para casos envolvendo plasticidade ilimitada, e para projetos dependerá da geometria do sistema.

Na última década, o parâmetro CTOA (crack-tip opening angle) tem sido usado com sucesso para caracterizar materiais com elevada tenacidade e comportamento de fratura estável. Podendo se aplicar em uma grande variedade de materiais com paredes finas (Sakhalkar et al., 2008).

A Integral  $J$ , introduzida por Rice (1968), é uma integral de linha em torno da ponta da trinca (Figura 3.11), invariante para qualquer percurso utilizado desde que se inicie na face inferior e termine na face superior da trinca.

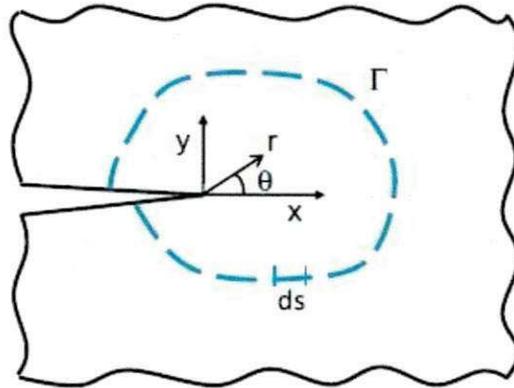


Figura 3.11: Contorno arbitrário em torno da ponta da trinca. (Fonte: Zhu and Joyce, 2012).

Esta integral é definida como:

$$J = \oint_C \left( w^* dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (3.17)$$

Onde  $w^*$  é a função de densidade de energia de deformação;  $T$  e  $u$  são vetor tensão e vetor deslocamento, respectivamente atuando na região de contorno  $C$ ;  $(x, y)$  são as coordenadas retangulares na frente da trinca e  $ds$  é o aumento da largura do arco em torno da região  $C$ .

Portanto, os procedimentos atuais para o método de Integral  $J$  envolvem medidas restritas de carregamento quase estático, sendo possível sua aplicação em ensaios de impacto instrumentado.

### 3.2.3 Trabalho Essencial de Fratura - EWF

O conceito de Trabalho Essencial de Fratura - EWF teve sua origem na teoria de Broberg, 1968 (Mai & Cotterell, 1985; Paul et. al., 2000), a qual mostra que o crescimento de trinca estável ocorre porque o trabalho de fratura é distribuído gradualmente em duas regiões: uma região de fratura propriamente dita (IFPZ) e outra região plástica exterior a esta (OFPZ). Estas regiões, aqui chamadas de zonas, estão destacadas na Figura 3.12, onde  $W$  representa a

largura da amostra,  $l$  é o comprimento de ligamento ( $l = W - 2a$ , onde  $a$  é a profundidade do entalhe),  $t$  é a espessura da amostra.

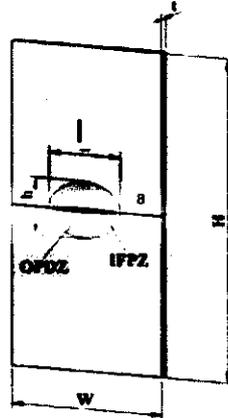


Figura 3.12: Esquema de amostra com fratura dúctil com visualização da zona de processo de fratura (IFPZ) e a zona plástica (OFPZ), exterior à zona de processo. (Fonte: Bárány et al., 2010).

O papel pioneiro na extensão do EWF para aplicação em polímeros é atribuída a Mai & Cotterell, (Mai & Cotterell, 1985; Paul et. al., 2000). O método permite que se separe do trabalho total da fratura, as energias gastas em cada zona. Recentemente, o método EWF foi estabelecido pelo protocolo European Structural Integrity Society (ESIS). De acordo com a teoria, durante a propagação da trinca quase estática, o trabalho total da fratura,  $W_f$ , pode ser dividido em dois componentes: (a) o trabalho essencial de fratura,  $W_e$ , que corresponde à energia dissipada dentro da zona de processo (IFPZ) e é uma característica do material, para uma dada espessura, e (b) o trabalho não-essencial de fratura,  $W_p$ , que é a energia dissipada na zona plástica (OFPZ), dependente da geometria da amostra e que não está diretamente associado com o processo de fratura. Assim, matematicamente, o trabalho total de fratura  $W_f$  é dado por:

$$W_f = W_e + W_p \quad (3.18)$$

Quando ambas, zona plástica e IFPZ, estão contidas no ligamento, o trabalho essencial da fratura ( $W_e$ ), que é uma energia superficial, é proporcional ao comprimento do ligamento,  $l$ , e o trabalho não-essencial da fratura, que é uma

energia volumétrica, é proporcional ao quadrado do comprimento do ligamento,  $l^2$ , de forma que o trabalho total de fratura é reescrito da equação 3.18 como:

$$W_f = W_e l t + \beta W_p l^2 t \quad (3.19)$$

Assumindo que ambas as zonas estão dentro do ligamento, o trabalho total de fratura pode ser reescrito em termos específicos como:

$$w_f = \left( \frac{W_f}{l t} \right) = w_e + \beta w_p l \quad (3.20)$$

Onde:  $w_f$  é o trabalho total específico de fratura, calculado a partir da área sob a curva  $F \times d$ , e  $w_e$  e  $w_p$  são o trabalho essencial específico de fratura e trabalho não-essencial específico de fratura, respectivamente, e  $\beta$  é o fator de forma da zona plástica. Assumindo que  $w_e$  é uma constante do material, para uma dada espessura, e que  $w_p$  e  $\beta$  são independentes de  $l$ , então, quando  $w_f$  é plotado em um gráfico versus  $l$  de acordo com a equação (3.20), deve existir uma relação linear entre  $w_f$  e  $l$ .  $w_e$  é calculado pela extrapolação desta reta representado pelo ponto de intersecção ( $l=0$ ) com o eixo Y e a inclinação desta reta é igual a  $\beta w_p$  (Figura 3.13). Porém, se  $\beta$  muda com a geometria da zona de processo e o comprimento inicial da trinca, essa relação linear somente poderá ser obtida se a similaridade geométrica for mantida para todos os comprimentos de ligamento. Vale ressaltar que, teoricamente, esta equação somente é válida para comprimento de ligamento que garanta um estado plano de tensão verdadeiro.

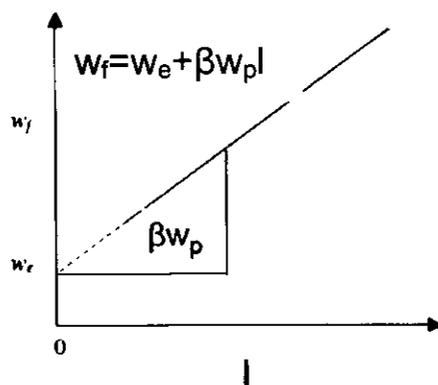


Figura 3.13: representação gráfica do método EWF. (Fonte: Bárány et al., 2010).

Fisicamente  $w_e$  pode ser interpretado como segue. Considere uma zona de processo IFPZ inteiramente desenvolvida de comprimento  $\rho$  e largura  $d$  formada na ponta da trinca, como na Figura 3.14. Em fratura frágil de polímeros vítreos,  $w_e$  é usado para estirar e, em seguida, quebrar as fibrilas na zona fissurada na extremidade da trinca (Figura 3.14 a). Em fratura dúctil de polímeros,  $w_e$  é consumido para formar, e subsequentemente, quebrar a zona empescoçada à frente da extremidade da trinca, Figura 3.14 b.

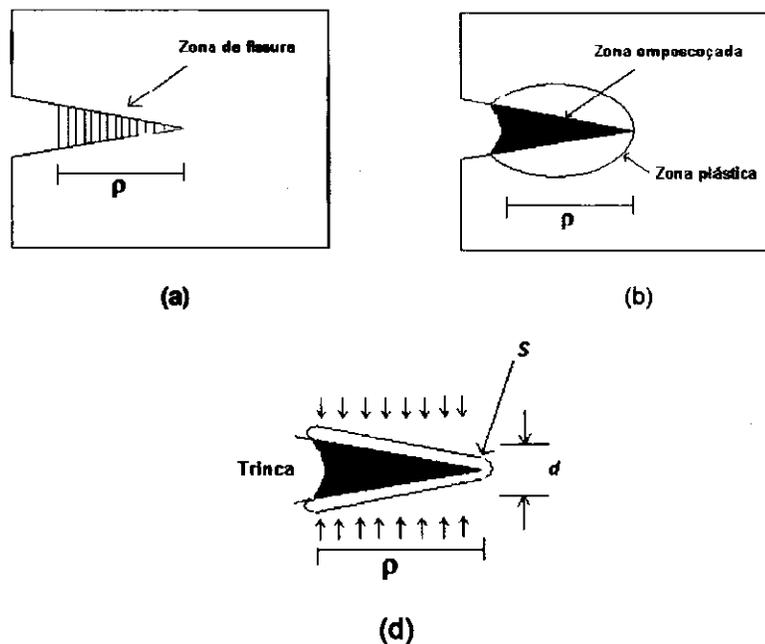


Figura 3.14: Esquema de zona de processo: (a) em polímeros vítreos, (b) em polímeros dúcteis e (c) contorno esquemático da trinca usado na equação 3.21. (Fonte: Yamakawa, 2005).

Assim, teoricamente, o valor da integral de contorno em torno da borda da zona de processo de fratura (Modo I- tração), é o trabalho essencial de fratura ( $w_e$ ) e pode ser determinado pela equação (3.21) a seguir:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n d}^{\delta_c} \sigma(\delta) d\delta \quad (3.21)$$

Onde  $(\bar{\sigma}, \bar{\varepsilon})$  são tensão verdadeira e deformação verdadeira, respectivamente. E  $\bar{\varepsilon}_n$  e  $\varepsilon_n$  são deformações de empescoçamento verdadeiro e de engenharia, respectivamente.  $\sigma$  e  $\delta$  são a tensão e o deslocamento da abertura da

extremidade da trinca dentro da zona plástica;  $\delta_c$  é um valor crítico da abertura da trinca.

Como sugestão do protocolo da ESIS para medida do EWF, três diferentes formas de zona plástica podem ser obtidas: circular, elíptica e em forma de diamante (romboidal), como na Figura 3.15.

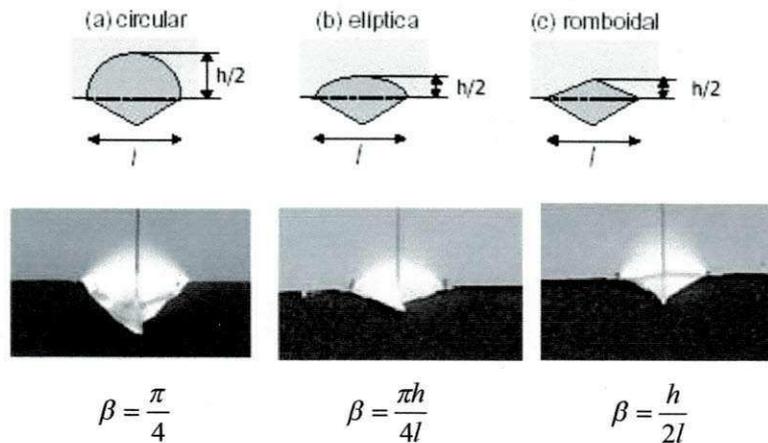


Figura 3.15: Alguns exemplos de formas da zona plástica relativo ao comprimento do ligamento. (Fonte: Yamakawa, 2005 e Maspoeh et al., 2002).

Com o comprimento do ligamento  $l$  relativamente pequeno, para um determinado valor de  $\beta$ , a região plástica, na ponta da trinca, aumenta. Assim, a condição de um estado plano de deformação se aproxima para valores de  $l$  próximo de zero.

O protocolo da ESIS estabelece requisitos que devem ser cumpridos antes da aplicação do método EWF, sendo estes (Cluston, 2001; Bárány, et al., 2010):

- a) Ligamento completamente escoado antes da propagação da trinca;
- b) Auto semelhança das curvas força-deslocamento para diferentes comprimentos de ligamento. Assim as curvas força-deslocamento das amostras com diferentes comprimentos de ligamento podem ser "unificadas" (sobrepostas) através de uma regressão linear. Esta auto similaridade pode ser verificada com a constância das tensões máximas líquidas.

c) Condição de prevalência do estado plano de tensão. Isto é o volume da zona de dissipação plástica exterior é escalado com o quadrado do ligamento (assegurado na equação 3.19).

Embora o ligamento completamente escoado antes do início da propagação de trincas seja um requisito necessário, este nem sempre é satisfeito (Cluston, 2006; Bárány, et al. 2010). Porém, já foi mostrado que, para atender ao método EWF, o critério mais importante é o de "auto similaridade" da curva  $F \times d$  para diferentes comprimentos de ligamentos (Bárány, et al. 2010).

Para satisfazer as condições de estado plano de tensão, tem sido proposto um limite restrito para o comprimento do ligamento. Para o limite inferior, a relação entre o comprimento do ligamento ( $l$ ) e a espessura do corpo de prova ( $t$ ) deve exceder um valor crítico. Inicialmente foi sugerido que  $l \geq 5t$  para aços de baixo carbono e  $l \geq 3t$  para polímeros dúcteis (Mai & Cotterell, 1986). Outra condição recomendada, para se ter um estado plano de tensão, é que a  $l \ll 25(w_c / \sigma_E)$ . Onde  $\sigma_E$  é a tensão de escoamento do material e neste caso o  $w_c$  é dependente da espessura (Luna et al., 2003).

O protocolo ESIS recomenda que o limite superior do comprimento de ligamento, para atender condições de estado plano de tensão, seja menor que  $W/3$  ou  $2r_p$ , onde  $W$  é a largura do corpo de prova e  $r_p$  é o raio da zona plástica. De forma que  $l < W/3$  assegura que a deformação plástica ocorra dentro da região do ligamento livre da interferência de efeitos das bordas da amostra a ser analisada. E  $l < 2r_p$  garante completo escoamento do ligamento antes do início de propagação da trinca (Luna et al., 2003).

Por outro lado, tem sido mostrado que não há um consenso de menor e maior comprimento de ligamento para a determinação do estado plano de tensão. Por exemplo, Saleemi & Nairn, 1990, observaram que a relação  $l = 3t$  é válida para nylon 66 tenacificado com partículas elastoméricas, enquanto que Wu e Mai, 1996, observaram que para polietileno linear de baixa densidade a relação a ser atendida deverá ser  $l = 14t$ .

Um critério alternativo para comprovar a condição de estado plano de tensão é dada pelo critério Hill (Cluston, 2001) o qual foi baseado no cálculo da média ( $\sigma_m$ ) das tensões máximas ( $\sigma_{max}$ ), calculadas dividindo as forças

máximas pelas seções transversais de cada comprimento de ligamento, sendo que os resultados válidos devem permanecer dentro de um intervalo médio em torno de 10% do valor de ( $\sigma_m$ ) (Bárány, et al. 2010; Peres, 2009; Yamakawa, 2005).

#### **4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

##### **Compósitos de matriz termoplástica e partículas de madeira**

Rowell, et al. 2007, realizaram um estudo para identificar os principais desafios do uso de resíduos de madeira e outras biomassas na produção de WPC's. No estudo foi identificado um grande crescimento do uso destes materiais, principalmente nos Estados Unidos, em aplicações como deck's residenciais. Porém, segundo eles, ainda existem algumas questões que precisam ser abordadas antes que esta tecnologia alcance seu pleno potencial.

Dentre essas questões eles destacaram: em se tratando de afinidade tem-se o envolvimento de dois tipos de materiais distintos sendo um higroscópico (biomassa) e outro hidrofóbico (polímero), de forma que para se adquirir sinergismo necessita-se de tratamento químico destes materiais ou aditivação que venha a promover a acoplagem destes. Além disso, têm-se diferenças no índice de fluidez, nas temperaturas de transformação e na densidade dos WPC's em relação aos polímeros puros, o que dificulta o processamento, necessitando de desenvolvimento de processos de extrusão e injeção mais rápidos. Também são necessários aditivos possíveis de protegê-los de ataque de microrganismos, de radiação ultravioleta e estabilidade de cor.

Ichazo et al., 2001, investigaram o efeito de diferentes agentes de acoplamento e tipos de tratamento superficial das partículas de madeira na morfologia, índice de fluidez, propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PP com 40% de partículas de madeira. Deste estudo concluíram que todos os tipos de tratamento mostraram tendência de ligeiro aumento no módulo elástico e resistência à tração dos compósitos, bem como aumento na temperatura de cristalização comparado ao PP puro, porém não afetaram o índice de fluidez destes. Estudos da morfologia mostraram que o uso de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA) e partículas tratadas com silanos promoveram uma melhoria na adesão fibra/matriz e dispersão das partículas, bem como menor absorção d'água, enquanto, nos compósitos com partículas tratadas em meio alcalino, as melhorias foram restritas à dispersão das partículas.

Nunez et al., 2002, analisaram o desempenho térmico e dinâmico-mecânico de compósitos de PP/partículas de madeira, com PP-MA como agente de acoplamento, incorporado nas partículas através de tratamento em solução. Análise termogravimétrica indicou que compósitos com madeira tratada apresentam menores temperaturas de degradação. Resultados de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) demonstraram que as partículas de madeira, tratadas ou não, atuam como agentes nucleantes. Por análise de DMTA (definir), mostrou um desempenho superior de propriedades como módulo de elasticidade e tensão no escoamento dos compósitos de PP com partículas de madeira compatibilizadas com PP-MA e que ocorre um decréscimo de propriedades com o uso de teores de partículas de madeira superiores a 40% em massa.

Razzino, 2004, estudou a influência da carga e a eficiência do compatibilizante PP-MA nas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas de compósitos termoplásticos de polipropileno com partículas de madeira. Observou que os compósitos compatibilizados com PP-MA apresentaram ganhos significativos em suas propriedades mecânicas e termomecânicas, e imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura ilustraram o molhamento da carga celulósica pela resina termoplástica quando havia presença do compatibilizante, indicando a possível ocorrência de reações de esterificação na interface polímero-madeira. O aumento considerável no grau de adesão interfacial dos compósitos de partículas de madeira/PP com a adição de PP-MA foi confirmado por meio da análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).

Lee et al., 2004, estudaram a influência do teor de partículas de madeira, do agente de acoplamento (PP-MA) e do nível do carregamento no comportamento à fluência dos compósitos de polipropileno com partículas de madeira. Também foram feitas medidas de resistência à tração na força máxima e módulo elástico antes e após a execução do teste de fluência. Mostraram que os valores da resistência à tração na força máxima dos compósitos, sem agente de acoplamento, obtidos antes do teste de fluência, diminuiu com o teor crescente de partículas de madeira o que foi atribuído à fraca ligação entre a fase dispersa e a matriz, enquanto que o módulo de elasticidade aumentou com

a presença dessas partículas. Por outro lado, em compósitos contendo agente de acoplamento, submetidos às mesmas condições de carregamento, obtiveram aumento tanto do módulo como da tensão na força máxima o que foi atribuído à melhora na interação carga/matriz. Mostraram ainda que o valor desta propriedade, obtido após o teste de fluência, foi pouco afetado implicando que os micro vazios entre carga/matriz permitiram a recuperação elástica quando o carregamento foi removido. De forma semelhante ao ocorrido com a tensão na força máxima a tensão de fluência dos compósitos sem agente de acoplamento diminuiu com o aumento do teor de partículas, sendo isso também atribuído a pouca interação entre as partículas de madeira e o PP. Para os compósitos contendo agente de acoplamento a deflexão de fluência foi significativamente mais baixa do que para composições sem este aditivo, visto que este promoveu maior interação entre a madeira e a matriz. Mostraram ainda que as amostras submetidas a um nível de carregamento de 20% resultaram num aumento menor da deflexão de fluência do que aquelas carregadas no nível de tensão de 40%.

Bledzki et al., 2005, estudaram a relação estrutura/propriedades de compósitos de partículas de madeira com polipropileno (PP). Utilizaram composições contendo 50% em peso de partículas de madeira e 5% em peso de agente de acoplamento. Para tanto, variaram o tipo de partículas de madeira (folhosa e madeira macia), tipo de agente de acoplamento (PP funcionalizado com diferentes teores de anidrido maleico – 0,1; 0,5 e 0,94%) e a técnica de processamento (moinho de rolos, extrusora dupla rosca e misturador de elevada velocidade – aglomerador). Foi mostrado que a extrusora dupla rosca, proporcionou a obtenção de compósitos com menor habilidade de absorção d'água e com melhores propriedades mecânicas que aqueles obtidos pelos demais métodos. O uso de agente de acoplamento à base de anidrido maleico (PP-MA), mesmo com baixo grau de funcionalização, diminuiu a absorção d'água e melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos, independentemente do método de transformação e tipo de madeira usada, visto que a introdução deste aditivo promoveu uma melhor dispersão da madeira na matriz de PP e melhorou a adesão entre estes.

Dányádi et al., 2007 (b), estudaram compósitos polímero/madeira na presença e ausência de um agente de acoplamento (PP funcionalizado com anidrido meleico – PP-MA) avaliando a influência da massa molar deste agente na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas dos WPC's preparados por um misturador interno. Os resultados do estudo da morfologia mostraram que partículas de madeira usadas neste trabalho não atuaram como nucleante para o PP, visto que, contradizendo muitos pesquisadores, obtiveram uma diminuição de temperatura de cristalização dos compósitos com o aumento do teor de partículas de madeira com e sem agente de acoplamento. Observaram também que o uso de agente de acoplamento PP-MA com maior massa molar e menor grau de funcionalidade provou ser mais vantajosos na melhoria das propriedades dos WPC's, porque ele pode formar maior número de emaranhados por molécula que o de peso molecular menor. Por outro lado, o PP-MA de massa molar menor diminui a viscosidade e melhora a processabilidade.

Dominkovics et al., 2007, estudaram o efeito do tratamento superficial, por benzilação em solução de 20% de NaOH, das partículas de madeira usadas na preparação de compósitos com PP. Este tratamento promoveu modificações significativas na superfície da madeira de forma a provocar a redução da tensão superficial conduzindo a mudanças importantes em todas as interações entre a carga e outras substâncias tendo por resultado uma diminuição significativa da absorção de água, visto que o tratamento promove uma diminuição do número de hidroxilas livres na superfície das partículas o que é benéfico para o compósito. A modificação também melhorou ligeiramente a processabilidade e a aparência dos compósitos, porém, obteve-se uma leve diminuição de todas as propriedades mecânicas. Segundo os autores a diminuição no valor do módulo elástico e da deformação na ruptura não foi facilmente explicada, porém os mesmos atribuíram isso à presença de partículas grandes que possivelmente descolaram em deformações muito pequenas e os espaços vazios formados levaram à diminuição da rigidez. Além disso, os espaços vazios podem coalescer em trincas catastróficas muito rapidamente resultando em falha prematura reduzindo o alongamento na ruptura e as demais propriedades mecânicas.

Cheng and Wang, 2009, estudaram as propriedades mecânicas de um compósito de polipropileno com partículas de madeira imersas em água do mar artificial (preparada em laboratórios de acordo com ASTM D1141) e em uma água que chamaram de osmótica (preparada no laboratório através da passagem de água natural em uma membrana semipermeável). Para tanto as propriedades foram medidas antes e após 13 meses de imersão, vale lembrar que antes de realização dos ensaios as amostras imersas foram secas. Observaram que o tipo de água teve influência na resistência à flexão, compressão, e módulo de elasticidade sob tração, após imersão, porém não afetou significativamente a resistência à tração e ao impacto. Para amostras imersas em água osmótica foi observada uma redução de 8% na resistência à flexão, 30% na resistência à compressão e 38% no módulo de elasticidade sob tração quando comparado aos valores destas propriedades antes da imersão. Por outro lado, a resistência à flexão e compressão dos corpos de prova saturados com água do mar tiveram degradação de propriedades mais lentamente do que aqueles embebidos em água osmótica. Isso foi atribuído à água do mar apresentar um menor coeficiente de difusão.

Renner, et al., 2010 mostraram que as propriedades dos compósitos PP/madeira dependem fortemente da adesão interfacial e das características das partículas de madeira e verificaram que quando se tem um tamanho de partículas elevado para se conseguir propriedades de aplicação aceitáveis faz-se necessário a adição de um agente de acoplamento. Observaram ainda que vários processos de deformação micromecânica podem ocorrer em compósitos PP/madeira, incluindo escoamento da matriz, descolagem, pull-out e fratura das partículas/fibras. Mostraram ainda que estes processos são competitivos e podem ocorrer simultaneamente e/ou consecutivamente.

Dányádi et al., 2007 (a), estudaram o efeito de quatro diferentes maneiras de modificação das interações interfaciais carga/matriz de compósitos polipropileno (PP) / partículas de madeira, sobre a adesão interfacial, homogeneidade, processabilidade e absorção de água destes compósitos. As modificações realizadas foram: uso de um polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA) como agente de acoplamento, dois surfactantes (ácido esteárico e palmitato de celulose) e a modificação química de madeira

(benzilação). Observaram que a adesão interfacial foi melhorada com a adição de PP-MA e a presença deste não influenciou qualquer outra propriedade de interesse, enquanto a benzilação diminuiu consideravelmente a adesão e a absorção de água do compósito. A presença de um surfactante melhorou a homogeneidade e processabilidade dos sistemas. Os resultados mostram claramente que é necessária uma seleção adequada na modificação superficial para que se tenha um bom desempenho global do produto final.

Bouza et al., 2011, fizeram uma análise detalhada da estabilidade térmica e comportamento de cristalização do polipropileno isotático (iPP) com diferentes tamanhos de partículas de madeira (pinus vermelho), na presença de um auxiliar de processamento. Para tanto submetem estes materiais a análise termogravimétrica em atmosfera inerte. Os resultados mostraram que a estabilidade térmica do iPP não foi significativamente modificada pela presença de um auxiliar de processamento ou a presença das partículas de madeira, embora o aumento no tamanho de partículas parece reduzir ligeiramente esta estabilidade. Demonstraram ainda que quanto se tem um menor tamanho de partículas é possível verificar um aumento na temperatura de cristalização e grau de cristalinidade de iPP nos compósitos, indicando que, para este tamanho de partícula, as mesmas atuam como nucleante no iPP. Esta nucleação foi mais significativa em compósitos preparados sem o auxiliar de processamento.

Johnson et al., 1999, fizeram uso de técnicas de envelhecimento acelerado para avaliar a degradação ambiental de compósitos de matriz termoplástica com fibra de palha de trigo. No trabalho foram variados tipo de matriz, tamanho e teor de fibra. Depois de 1000 horas de exposição, foi observado que os compósitos sofreram significativamente menos degradação que os polímeros puros. Porém, para teores a partir de 50% de fibra foi observado maior nível de degradação que as outras composições de fibra. Essas tendências foram semelhantes para ambas as matrizes (PP e PE).

Em estudo realizado por Caraschi et al., 2002, foi avaliado o efeito do teor de partículas de madeira (15, 25 e 40% em massa), de sua granulometria (partículas entre 0,1 e 0,05 mm e entre 0,2 e 0,1 mm), e o tempo e condições de envelhecimento acelerado, nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com partículas de madeira "woodflour" (WF/PP). Mostraram que

os compósitos não apresentaram diferenças significativas em função da granulometria da carga. Porém, obtiveram propriedades inferiores quando comparados ao PP puro, e uma diminuição destas com o aumento da quantidade de carga. Este comportamento foi associado à baixa resistência da interface, carga-matriz, o que indicou a necessidade de incorporação de um agente de acoplamento ou tratamento da carga para melhorar a resistência mecânica destes. Em relação ao efeito do envelhecimento acelerado, foi concluído que as combinações de WF/PP mostraram uma redução pouco significativa em suas propriedades elásticas.

Em 2007, Kiguchi et al., estudaram a ação de agentes atmosféricos nos WPC's através de exposição natural e acelerada. Mostraram que a descoloração destes compósitos, observado durante a exposição, foi causada pela degradação de ambos componentes, madeira e polímero. Para minimizar este efeito fizeram uso de vários pigmentos e mostraram que aqueles da cor mais escura melhoraram a estabilidade de cor de WPC; entretanto, a presença de arranhões na superfície ainda acontecia e, isso foi melhorado com a aplicação de revestimentos exteriores. Observaram também que a permeabilidade dos WPC's aumentou a absorção dos revestimentos o que teve um efeito positivo na estabilidade de cor e diminuiu consideravelmente o risco superficial.

### **O método EWF aplicado a polímeros e suas misturas**

O método de EWF tem sido aplicado com sucesso a muitos materiais dúcteis, incluindo ligas metálicas, papéis, filmes poliméricos, polímeros tenacificados e suas blendas, e mais recentemente, a polímeros reforçados com fibra de vidro, para obter medidas do trabalho essencial específico da fratura.

Mouzakis & Karger-Kocsis, 1999, usaram o método EWF para avaliar o comportamento de fratura do compósito de polipropileno com esferas de vidro com e sem a presença do elastômero estireno/butadieno-etileno/estireno funcionalizado com anidrido maleico (SBES-g-MA). Eles concluíram que a incorporação de esferas de vidro não afetou o trabalho essencial específico de

fratura  $w_e$ , mas influenciou fortemente o trabalho não essencial de fratura  $w_p$  do polipropileno. Porém a adição do elastômero promoveu o aumento de ambos,  $w_e$  e  $w_p$ .

Sallemi e Nair, segundo Mai (1985), aplicaram o método EWF para estudar Nylon tenacificado com borracha e, a partir deste trabalho, afirmaram que o limite inferior para aplicação do método foi de  $l=3t$  e verificaram que a tensão  $\sigma_n$  (tensão nominal no ponto de escoamento) aumenta consideravelmente após  $l \geq 3t$ , indicando um crescimento do confinamento plástico com a diminuição do comprimento do ligamento. Em seguida, Wu e Mai (1996), estudando filmes de PEBD (0,285 mm de espessura), descobriram que  $\sigma_n$  diminui rapidamente em  $l \leq 14t$ , o que indica que a transição de estado plano de tensão – estado plano de deformação ocorre muito mais rápido do que o esperado.

Hashemi, 2003, também reportou que a transição de estado plano de tensão/plano de deformação ocorreu para um comprimento de ligamento muito maior que  $5t$  em filmes poliméricos de 0,125

mm de espessura. Por outro lado, Karger-Kocsis et al., 1996, sugeriram que o menor ligamento inicial é dado por  $l \geq 3t$  e também para copolímeros amorfos variando a espessura das placas de 0,5 para 3 mm. Boa linearidade tem-se observado com o exame feito abaixo do ponto inicial mais baixo.

Ferrer-Balas et al., 2001, aplicaram o método EWF para avaliar a influência da temperatura de recozimento sobre as propriedades mecânicas e de fratura de filmes de polipropileno (um homopolímero e dois copolímeros). Mostraram que o aumento da temperatura de recozimento resulta numa variação da microestrutura, tanto do PP como de seus copolímeros, conseqüentemente mudanças nas propriedades mecânicas, medidas sob tração, e alterações na microestrutura são mais sensíveis no homopolímero do que nos copolímeros. Os parâmetros de fratura apresentaram evoluções diferentes, com maior dependência no teor de etileno do que com a temperatura. Porém, o aumento na perfeição cristalina, promovida pelo recozimento, produz uma diminuição no trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ ) e um aumento no trabalho não essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ). Atribuíram esse fato à possível falta de transferência de tensão entre as zonas

ordenadas do material devido à diminuição do número de moléculas atadoras. Em outro trabalho, a mesma equipe, em 2002 estudou as superfícies de fratura e micromecanismos de deformação desses materiais através de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciaram que os homopolímeros mostraram escoamento cisalhante sob temperatura acima de  $-20^{\circ}\text{C}$ , mas sob temperaturas menores mostraram formação de crazing. O copolímero exibiu escoamento cisalhante acima de  $0^{\circ}\text{C}$ , sendo observada uma combinação de cavitação e escoamento cisalhante em temperaturas inferiores a esta, o que foi responsável pelo esbranquiçamento sob tensão.

Bábány et al., 2003, estudaram o comportamento da fratura dúctil, no estado plano de tensão, de copolímeros amorfos de diferentes composições e massas molares. Para seus estudos foram usados corpos de prova do tipo DENT e variaram o comprimento do ligamento em 4 níveis (de 5 a 20mm). Neste estudo foi verificada a similaridade das curvas força-deslocamento, requerimento básico exigido pelo protocolo ESIS. Os mesmos concluíram que estes materiais poliméricos são ideais para aplicação do método, visto que é possível de forma bastante clara a distinção do trabalho essencial e não-essencial específico de fratura.

Maspoch et al., 2002, usaram o método EWF para avaliar a influência do processamento, morfologia, espessura e teor de etileno nas propriedades de fratura do copolímero em bloco etileno-propileno (EPBC). Utilizaram corpos de provas injetados variando a espessura em 3 níveis e realizaram ensaios na direção longitudinal e transversal ao fluxo de injeção. Foi observado que, dependendo do material, espessura e orientação têm-se um comportamento de fratura significativamente diferente. Na direção transversal, praticamente não foi observado diferença no valor de  $w_e$  para todas as espessuras usadas, porém na direção longitudinal observou-se um grande aumento no valor deste parâmetro com a diminuição da espessura, o que foi justificado pela camada superficial com grande orientação molecular. Quanto menor a espessura maior o cisalhamento do fundido em relação às paredes do molde e, portanto, maior a orientação molecular, daí a propagação da trinca se torna mais difícil na direção transversal à orientação molecular, aumentando a tenacidade à fratura.

Mohanraj et al., 2003, usaram o método EWF para determinar a resistência à fratura de placas de polipropileno homopolímero antes e após orientação por estiramento (estirado na saída da matriz) e de duas blendas deste, contando com a presença de um elastômero. As blendas, estiradas ou não, apresentaram uma maior resistência à fratura em relação ao polipropileno puro. O trabalho essencial ( $w_e$ ) e não essencial ( $\beta w_p$ ) específicos de fratura aumentaram com o aumento do teor de elastômero no polipropileno, visto que as partículas de elastômero alteram o estado de tensão da matriz induzindo a uma extensiva deformação plástica desta.

Tjong et al., 2002 (a), usaram o método EWF para avaliar a interação interfacial de dois compósitos híbridos: a) fibra de vidro curta (SGF) /copolímero estireno-etileno-butadieno- estireno (SEBS)/polipropileno + polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (mPP) e b) SGF/SEBS funcionalizado com anidrido maleico/mPP. Foram usadas amostras tipo DENT com espessura de 3,2 mm e variando 5 níveis de comprimento de ligamento. Os resultados obtidos revelaram que o aumento do teor de fibra de vidro aumenta a rigidez do material e conseqüentemente, diminui a capacidade de absorver energia deformacional plástica  $w_p$ . O valor de  $w_e$  aumenta com o aumento do teor de fibra de vidro até 15%. Isto é explicado em termos de aumento da extremidade da fibra o que leva ao aumento da plasticidade na região da extremidade da trinca quando as fibras estão ligeiramente espaçadas. Porém, para teores de fibra acima de 20% o valor de  $w_e$  começa a diminuir, visto que a grande presença das fibras restringe a deformação da matriz, uma vez que o escoamento da matriz e o descolamento das fibras são os principais mecanismos de absorção de energia neste tipo de blenda. Em trabalho semelhante, Tjong et al., 2002 (b), aplicaram o EWF em compósito híbrido usando o nylon 6,6 ao invés do PP. Os resultados foram condizentes com aqueles obtidos com a matriz PP.

Wong e Mai, 2004, usaram os métodos: trabalho essencial de fratura (EWF) e integral-J, para avaliar a tenacidade à fratura da poliamida 6 (PA6) reforçado com fibra de vidro curta e 20% em peso de copolímeros estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) funcionalizado com diferentes níveis de anidrido maleico (MA). Os autores reportaram boa linearidade entre o trabalho

total específico de fratura ( $w_f$ ) e o comprimento do ligamento. Fizeram comparação entre os dois parâmetros da mecânica da fratura usando o método de integral-J,  $J_c$ , e o trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ . Estas propriedades foram comparadas e foi observada uma boa concordância entre elas para amostras de termoplásticos reforçados com fibra curta (SFRT).

Musto et al., 2004, estudaram a aplicação do método EWF para avaliar a tenacidade de poliimidas reforçadas com partículas de sílica. Concluíram que a aplicação do método foi eficiente, sendo capaz de identificar o aumento da tenacidade em função da incorporação de partículas de sílica e verificaram também que os parâmetros do EWF variam linearmente com a temperatura.

Pisharath et al., 2004, usaram os métodos de Integral-J e EWF para avaliar o comportamento à fratura de um compósito híbrido de cristal líquido (LCP), fibra de vidro curta e nylon 6, 6 tenacificado com 20% de partículas de borracha EPDM. Os resultados indicaram que a fase elastomérica promoveu uma melhor compatibilização entre o nylon 6.6 e LCP em um sistema híbrido que contém fibra de vidro curtas em comparação com um sem fibra de vidro. Os resultados pela utilização dos métodos mostraram que o trabalho essencial específico de fratura foi consistente com a integral-J crítico. As matrizes reforçadas por LCP sozinho mostraram os melhores valores de tenacidades de iniciação e de propagação da trinca, seguidos por compósitos híbridos reforçados com fibra de vidro. A presença das partículas de elastômero promoveram a compatibilização entre o nylon 6.6 e LCP levando ao aumento da resistência à tração do compósito, inibindo o processo de descolamento interfacial.

Gong et al., 2006, estudaram o comportamento da deformação plástica e propriedades de fratura, sob condições de estado plano de tensão, de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio, com e sem agente de acoplamento, utilizando o método EWF e o ensaio de tração sob condições de temperatura ambiente e velocidade de ensaio de 5 mm/min. Para tanto estudaram a influência da composição sobre a capacidade de deformação, o desenvolvimento da zona plástica e absorção de energia plástica durante a fratura. Mostraram que o PP puro e seus compósitos se comportaram de maneira dúctil com rasgamento e o ligamento totalmente escoado com trinca

se propagando de forma estável. Além disso, destacaram a formação da dupla zona: zona de processo de fratura e a zona plástica exterior apresentando extensão de esbranquiçamento diferenciado entre elas e entre as composições. Concluíram que o trabalho específico de fratura,  $w_e$ , e o não-específico de fratura  $\beta w_p$  para os compósitos sem agente de acoplamento foram consideravelmente menores que aqueles correspondentes ao PP puro, visto que a presença destas partículas restringiu a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, o desenvolvimento da zona plástica, podendo ainda reduzir a quantidade de energia para romper o compósito e atuar como pontos de fragilização. Para os compósitos contendo agente de acoplamento, fixando-se o teor de carga, obteve-se uma melhoria significativa no valor de  $w_e$ . Por outro lado, os valores de  $\beta w_p$  foram menores para estas composições quando comparados com aqueles apresentados pelo compósito sem este aditivo. O que já era esperado visto que a presença deste aditivo promoveu uma melhoria na adesão interfacial entre a matriz e as partículas de  $\text{CaCO}_3$ , restringindo a capacidade de deformação ou a ductilidade destes compósitos.

Arencón et al., 2007, aplicaram com sucesso o método EWF na caracterização da tenacidade à fratura de compósitos com matriz PP e da blenda PP/PET contendo como fase dispersa microesferas de vidro, com e sem a presença de um agente de acoplamento à base de silanos. Além disso, também estudaram o efeito da espessura da amostra tipo (DENT) (1, 2 e 3 mm) nos parâmetros do EWF. Os resultados indicaram que a metodologia EWF pode ser aplicada a estes compósitos e que a presença do PET reduziu significativamente a tenacidade à fratura e o trabalho plástico dos compósitos tratados ou não com silano. Isto foi atribuído à maior fração volumétrica das partículas de vidro devido à incorporação do PET. Para as amostras tratadas com silano mostraram uma redução do trabalho plástico e este efeito foi relacionado à melhora na adesão interfacial promovida pelo agente de acoplamento. Em se tratando de variação da espessura da amostra, uma queda de tenacidade à fratura foi encontrada em amostras mais espessas e isto foi atribuído a uma maior contribuição do estado plano de deformação resultante do aumento da espessura.

Martínez et al., 2009 (a), avaliaram o comportamento da fratura de um copolímero em bloco de etileno-propileno, com 0,5 mm de espessura, usando o método EWF, com corpos de prova tipo DENT. Para tanto variaram a técnica de produção do entalhe e a deformação específica das amostras foi monitorada através do uso de um vídeo extensômetro. Os entalhes foram produzidos por pulsação a laser e com lâmina de barbear. Os resultados mostraram que a técnica de pulsação a laser produziu entalhes mais afiados, sem deformação plástica na frente da ponta do entalhe, o que promoveu a diminuição no valor do trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ ) em comparação aqueles produzidos com lâmina de barbear. Isso mostra que o procedimento de construção do entalhe afeta consideravelmente os valores de  $w_e$ . Observaram ainda que o uso de um vídeo extensômetro permitiu a separação da parte de energia viscoelástico, envolvida no teste, do trabalho plástico total, assim apresentando valores mais baixos de  $\beta w_p$ .

Diante de todos os estudos realizados fica clara a necessidade de se estudar mais detalhadamente o uso do método EWF para aplicação em compósitos, visto que ainda não se tem uma norma padronizada do método, contando apenas com recomendações no Protocolo ESIS.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Matriz polimérica (Polipropileno)

Neste trabalho foi utilizado como matriz um polímero (polipropileno copolímero heterofásico) de nome comercial EP440L, de médio índice de fluidez fornecido pela empresa Braskem S. A. Este *grade* foi escolhido visto que, segundo a fornecedora, este copolímero apresenta um excelente balanço entre processabilidade, resistência ao impacto e rigidez, sendo indicado para produção de peças moldadas por injeção. Além disso, o mesmo já foi anteriormente testado em outros trabalhos desenvolvido pela autora (Santos, et al 2009; Santos, et al 2010 (a); Santos, et al 2010 (b)). A Tabela 5-1 mostra valores das principais propriedades deste polímero obtidas da ficha técnica do fabricante.

Tabela 5-1: Valores de propriedades obtidos da ficha técnica do fabricante - Quattor Petroquímica sob as condições estabelecidas pela norma ASTM D-4101-00 (2000).

Propriedades	Valor	Unidade	Método ASTM
Índice de fluidez (130°C/2,16Kg)	6	g/10min	D-1238
Densidade (23°C)	0,903	g/cm <sup>3</sup>	D-792
Resistência à tração no escoamento (50mm/min)	24	MPa	D-638
Alongamento no escoamento (50mm/min)	6	%	D-638
Módulo de flexão (1,3 mm/min)	1200	MPa	D-790
Resistência ao impacto Izod a 23°C	400	J/m	D-256
Resistência ao impacto Izod a -20°C	65	J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	70		D-2240
Temperatura de amolecimento Vicat (10N/taxaA)	140	°C	D-1525
Temperatura de distorção térmica (0,45MPa)	85	°C	D-648

### 5.1.2 Agente de acoplamento (PP-MAH)

O agente de acoplamento usado neste trabalho foi um polipropileno funcionalizado com baixo teor de anidrido maleico (1,0%) fabricado pela Atofina, França, tendo como nome comercial Orevac CA 100. A escolha deste aditivo foi devido à sua eficiência, mostrada em diversos trabalhos citados na literatura (Ichazo et al., 2001; Nunez et al., 2002; Razzino, 2004; Lee et al., 2004; Bledzki et al., 2005; Dányádi et al., 2007 (a); Mohebbi et al., 2009). A Tabela 5-2 apresenta as propriedades relevantes deste agente de acoplamento obtidas da ficha técnica do fabricante – Atofina.

Tabela 5-2: Propriedades do agente de acoplamento à base de anidrido maleico - OREVAC CA 100.

Propriedade	Valor	Unidad	Método
Índice de fluidez (190°C, 320g)	10	g/10min	ASTM D-1238
Índice de fluidez (230°C, 2.16Kg)	150-200	g/10min	ASTM D-1238
Temperatura de fusão	167	°C	DSC
Temp. amolecimento Vicat	147	°C	ASTM D 1525-82
Resistência à Tração na Ruptura	22	MPa	ASTM D 638
Módulo de flexão	880	MPa	ASTM D 638
Alongamento na Ruptura	12	%	ASTM D 638

### 5.1.3 Fase dispersa

Como fase dispersa foram usadas cargas lignocelulósicas proveniente de resíduo do beneficiamento de madeira bruta (*Eucalyptus*), após desdobro, isto é, após a redução das toras em partes menores (mourões, ripas, vigas e outras). Este resíduo recebe a denominação de maravalha fina (Figura 3.1), apresentando coloração amarelada e um tamanho médio de partículas na faixa de 512,5 – 725  $\mu\text{m}$ . O mesmo foi fornecido pela Empresa Venturoli. Para sua caracterização foram feitas medidas de distribuição granulométrica por peneiramento, de acordo com Norma ASTM 6913-04, 2009. Vale ressaltar que, para facilitar a escrita neste trabalho, a fase dispersa foi chamada de partículas

de madeira, mesmo que estas não tenham apresentado uma forma totalmente esférica.

## 5.2 Metodologia

O desenvolvimento do trabalho consistiu em preparar compósitos partículas de madeira/polímero, com e sem a presença de um agente de acoplamento, variando a concentração (% em peso) das partículas de acordo com Tabela 5-3.

Tabela 5-3: Composições estudadas.

Composições	Madeira (%)	Agente de acoplamento (%)	Polipropileno (%)
PP	0	0	100
PP5M	5	0	95
PP15M	15	0	85
PP25M	25	0	75
PP5M10AM	5	10	85

Após a caracterização granulométrica da fase dispersa e definição das composições, a matriz foi extrudada uma vez e posteriormente os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de injeção. Inicialmente foi feito um estudo prévio da aplicabilidade do método EWF na matriz de polipropileno. Em seguida prepararam-se os compósitos, usando a mesma metodologia aplicada à matriz e, então, feito um estudo do efeito da presença de partículas sobre os parâmetros do método EWF. A partir dos resultados obtidos nesta segunda fase, selecionou-se composições que apresentaram melhor coeficiente de linearidade, e estudou-se o efeito da espessura, presença de agente de acoplamento e do tempo de envelhecimento acelerado sobre os parâmetros do método EWF.

### 5.2.1 Determinação da distribuição do tamanho das partículas de madeira.

Para obtenção da distribuição do tamanho das partículas de madeira, antes do processamento, foi feita inicialmente uma classificação por peneiramento segundo a norma ASTM 6913-04, 2009. Este processo teve o auxílio de um agitador eletromecânico para 6 peneiras de 8"x2", com dispositivo para controle da frequência de vibrações e relógio automático até 30 min., fabricado segundo a norma ABNT NBR NM ISO 2395:1997 pela A Bronzinox Telas Metálicas e Sintéticas Ltda. Para tanto, uma amostra de 100 g, secada em estufa por 4 horas à temperatura de 100°C, foi peneirada durante 30 min. Utilizou-se um conjunto de peneiras, cujas malhas estão indicadas na Tabela 5-4. Após a classificação, mediu-se a quantidade de material retido em cada peneira e obteve-se seis grupos de tamanho de partículas diferentes, Tabela 6-1.

Tabela 5-4: Descrição das malhas das peneiras, utilizadas na caracterização das partículas de madeira.

Malha (ASTM)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Malha (tamanho da partícula $\mu\text{m}$ )
20	850	725
30	600	512,5
40	425	362,5
50	300	256
70	212	181
100	150	126

### 5.2.2 Preparação dos compósitos

Após a caracterização granulométrica das partículas e definição das composições fez-se a preparação dos compósitos. Vale lembrar que esta classificação foi feita apenas para conhecimento da dimensão das partículas, porém fez-se uso de toda amostragem como fase dispersa. Em virtude das partículas de madeira serem muito higroscópicas, apresentando uma saturação de umidade em torno de 12%, as mesmas foram secas a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por um período de 8 horas numa estufa com circulação forçada de ar, processo este

capaz de promover a redução dessa umidade para um valor em torno de 5%. Em seguida, os componentes foram pesados individualmente e feita uma pré-mistura, a frio, por tamboreamento.

A preparação desses compósitos deu-se através do processo de extrusão em uma extrusora dupla rosca modular corrotacional fabricada pela Imacom; modelo DRC 30:40 IF com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 40, operando com uma velocidade de rotação de 250 RPM, mantendo uma produção média de 20Kg/h. Manteve-se um perfil crescente de temperatura (140/150/160/160/160/170/170/180/180/190°C), de forma a manter a temperatura média da massa abaixo de 200°C com o objetivo de evitar a degradação das partículas de madeira. A configuração de rosca usada neste trabalho foi fruto de um estudo anteriormente realizado pela autora (Santos et al., 2010 (a)), que permitiu ter um bom acabamento superficial dos extrudados e boa homogeneidade da mistura sem promover degradação dos compósitos.

Posteriormente, os compósitos, na forma de *pellets* foram secos em desumidificador a 100°C durante 4 (quatro) horas e imediatamente após a retirada destes do desumidificador os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de injeção.

### **5.2.3 Preparação dos corpos de prova para análise dos parâmetros do método EWF**

Os corpos de provas para análise dos parâmetros do EWF foram confeccionados pelo processo de injeção, segundo norma ISO 294: 1996, em uma injetora da marca Romi, modelo PRIMAX 100R, com força de fechamento de 100 ton, sob as seguintes condições de injeção: temperatura do molde = 50°C; vazão volumétrica de injeção = 20 cm<sup>3</sup>/s; pressão de injeção (pressurização): valores variando entre 700 bar para o polímero puro e 1000 bar para as formulações com partículas de madeira; pressão de recalque: entre 500 bar e 800 bar e perfil de temperatura: 160, 170, 180 e 190°C nas zonas de 1 a 4, respectivamente.

Estes corpos de prova apresentaram-se na forma de placas retangulares (Figura 5.1) com as seguintes dimensões: comprimento de 127 mm, largura de 50mm e duas diferentes espessuras: 2,0 ± 0,1 e 3,0 ± 0,2 mm. Ambas as

placas foram confeccionadas simultaneamente no mesmo molde sob as mesmas condições.

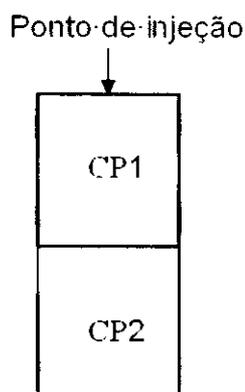


Figura 5.1: Esquema da placa obtida por injeção com indicação do ponto de entrada de material e posição de onde foram retirados os corpos de prova para aplicação do método EWF.

Após confecção destas placas, para ambas as espessuras, foi observada uma distribuição não homogênea das partículas de madeira ao longo da placa o que poderia posteriormente mascarar os resultados obtidos para cada composição. Como forma de minimizar este problema usou-se a estratégia a seguir. Através do uso de uma serra fita as placas foram cortadas ao meio (Figura 5.1) de forma a se obter duas regiões distintas (CP1 – região próxima ao ponto de injeção apresentando menor concentração de partículas e CP2 região mais afastado do ponto de injeção com maior concentração de partículas). De forma que as placas usadas como corpos de prova para medidas dos parâmetros do método EWF foram obtidos da região mais afastada do ponto de injeção e tiveram as seguintes dimensões: comprimento de 63,5mm, largura de 50 mm e espessura de  $2,0 \pm 0,1$  e  $3,0 \pm 0,2$  mm. Segundo Bárány, et al., 2010, estas dimensões não promovem influência significativa nos resultados. Em seguida estes corpos de prova foram entalhados adquirindo formato do tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas) e foram testados cinco corpos de prova por lote de amostras, Figura 5.2.

Após a confecção dos corpos de prova, foi feita a verificação do tamanho e da distribuição de tamanho final, bem como a orientação das

partículas dentro da matriz, através do uso de um tomógrafo de raios-X e fotografias obtidas por meio de um estereoscópio.

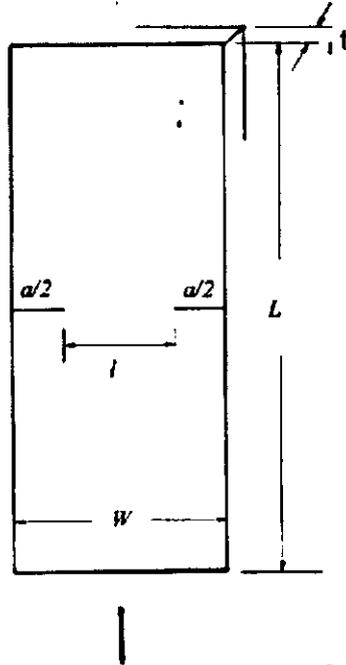


Figura 5.2: Esquema ilustrativo do corpo de prova do tipo DENT.

#### 5.2.4 Confeção do entalhe e da pré-trinca

Como descrito anteriormente, o objetivo de se confeccionar um entalhe e/ou uma pré-trinca no corpo de prova em um ensaio de fratura é introduzir de forma artificial, e de maneira reprodutível, um defeito ou trinca idealmente semelhante a um defeito natural de forma que durante os ensaios possam ser verificadas as condições críticas de carregamento para a ativação e propagação deste defeito.

Os entalhes, em todos os corpos de prova, foram realizados na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Para a confecção utilizou-se um disco de corte diamantado com espessura de 0,28 mm (Figura 5.3). O disco foi fixado em uma fresadora universal, marca DIPLOMAT 3001, modelo FVF2500. Para fixação do disco foi desenvolvido, pelos alunos do curso de graduação em Polímeros da Instituição SENAI/CIMATEC/DR-BA, dentro da unidade curricular Projeto Integrador, um dispositivo de apoio, em aço inox (Figura 5.3), cujo resumo do projeto de construção encontra-se nos anexos, o qual teve como

objetivo dar firmeza ao disco evitando sua flambagem, assegurando um corte retilíneo ao longo do corpo de prova.

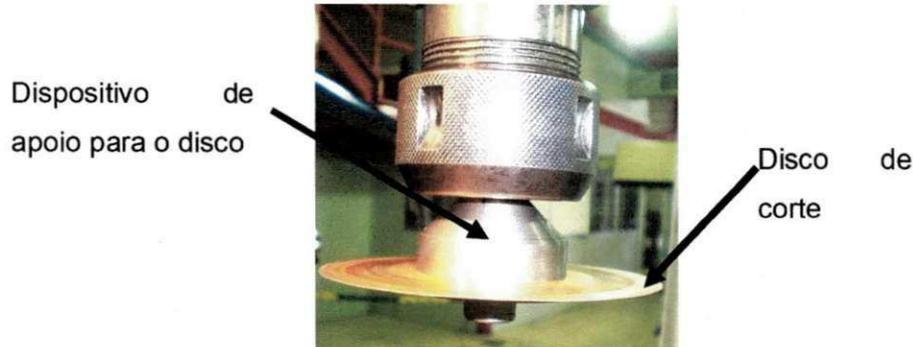
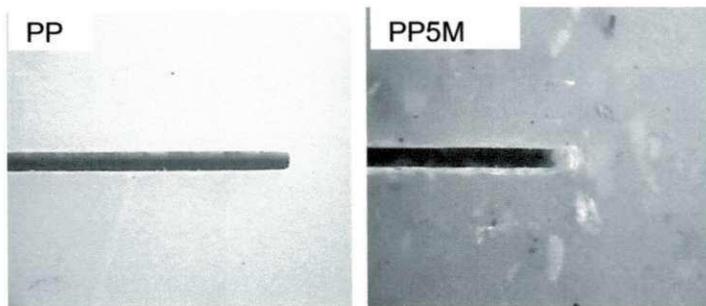


Figura 5.3: Esquema de montagem na fresadora para introdução de entalhe com disco de corte.

Para realização da operação de corte a seco, cada corpo de prova foi individualmente fixado à mesa móvel da máquina. Esta mesa moveu-se com baixa velocidade de avanço indo de encontro ao disco que operava com alta rotação (em torno de 1700 rpm). Esse procedimento foi adotado como forma de se permitir a dissipação do calor evitando a fusão dos corpos de prova na região entalhada.

Na Figura 5.4 foram dispostos exemplos da raiz do entalhe produzida pelo disco de corte para amostras de PP puro e seus compósitos. A profundidade do entalhe teve variação de acordo com o comprimento de ligamento ( $l$ ) desejado (13, 15, 17, 19, 21, 23 e 25 mm), sempre buscando obedecer ao protocolo ESIS/EFW e para cada composição o comprimento do ligamento foi variado em, no mínimo, 6 níveis.



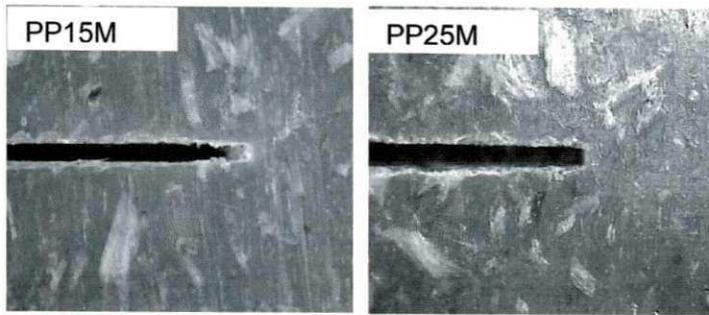


Figura 5.4: Raiz do entalhe produzido pelo disco de corte em amostras com espessura de 3 mm produzidos de polipropileno puro e seus compósitos.

Após fabricação do entalhe nos corpos de prova, uma pré-trinca foi introduzida na raiz do entalhe a qual teve uma profundidade de 1 mm como indicado pelas setas da Figura 5.5.

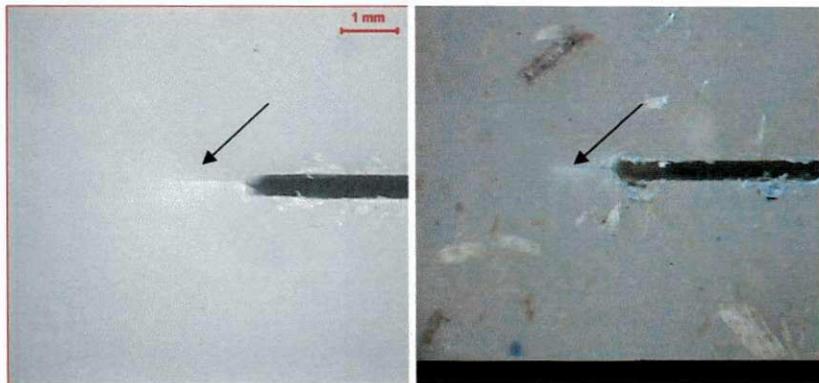


Figura 5.5: Imagens da pré-trinca obtidas num estereoscópio. Estas foram produzidas por lâmina de bisturi fixada em dispositivo acionado por furadeira de bancada com mesa de coordenadas.

A pré-trinca foi confeccionada através da aplicação de pressão de uma lâmina de bisturi foi posicionada em um dispositivo (Figura 5.6), especialmente projetado e montado pelo mesmo grupo de alunos do curso de graduação em Polímeros citado acima. O dispositivo foi montado em uma furadeira de bancada com mesa de coordenadas da marca KONE, modelo ZAY7032G.

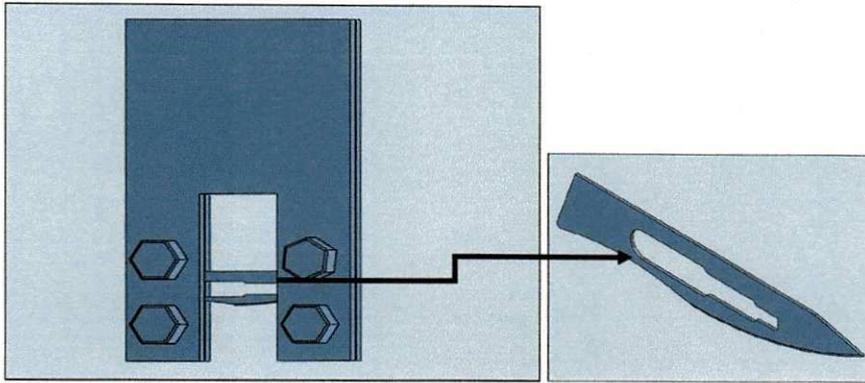


Figura 5.6: Esquema de dispositivo para realização da pré-trinca, ao lado direito, indicação por seta, a lâmina de bisturi.

## 5.2.5 Ensaio mecânicos utilizados para avaliar o método EWF

### Ensaio de tração uniaxial

Os corpos de prova (DENT) com detalhes de trinca e pré-trinca foram acondicionados em temperatura de 23°C por um período mínimo de 48 horas. Em seguida foram ensaiados em uma máquina de ensaio universal da marca Emic, modelo DL 2000 e a aquisição e tratamento dos dados foram realizadas através de Software Tesc.

Inicialmente, com amostras da matriz, foram testadas duas velocidades de ensaio, de acordo com recomendações descritas no trabalho de Bárány, et al., 2010, que mostrou não se ter uma medida padrão para velocidade de ensaio, porém recomenda usar um valor em torno de 0,2 vezes o limite inferior do comprimento de ligamento utilizado ( $3-5t$ ). Assim, a velocidade usada foi de 1 mm/min. A distância inicial entre as garras foi mantida constante com um valor de 40mm e foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova para cada comprimento de ligamento.

Foram verificadas as recomendações para satisfazer as condições de estado plano de tensão:

1. Para o limite inferior do comprimento de ligamento ( $l$ ), a relação entre este e a espessura do corpo de prova ( $t$ ) deve ser: ( $l \geq 3-5t$ ) e  $t \ll 25(w_e / \sigma_y)$ .

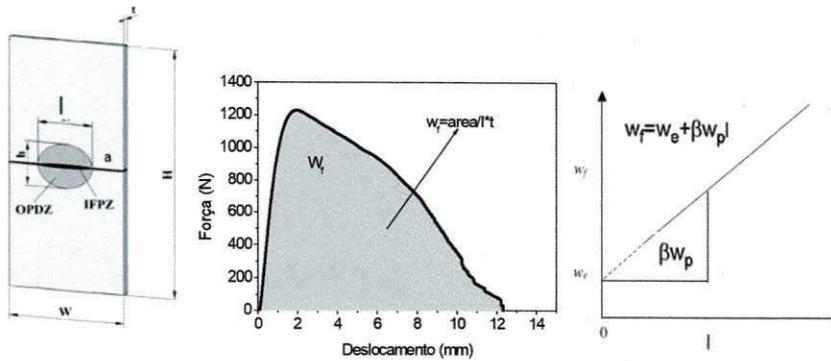
2. Para limite superior do comprimento de ligamento, recomenda-se que este seja menor que  $W/3$  ou  $2r_p$ , onde  $W$  é a largura do corpo de prova e  $r_p$  é o raio da zona plástica e para essas condições e usando corpo de prova tipo DENT  $2r_p = \frac{1}{\pi} \left( \frac{E \cdot W_e}{\sigma_y^2} \right)$ . A memória de cálculo destes

parâmetros está disposta em tabelas do Anexo I.

Como neste trabalho foram usados corpos de prova com espessuras de 2 e 3 mm, o recomendado seria trabalhar com comprimento de ligamento variando de 9 a 17,17 mm. Porém, usou-se uma variação de 13 a 25 mm. As razões para escolha se deu por questões operacionais, visto que para confecção do entalhe foi usado um disco de espessura 0,28 mm que exigiu o desenvolvimento de um suporte especial para acoplamento à fresadora e, quando se tentou confeccionar entalhes mais profundos teve-se a flambagem do mesmo, permitindo apenas a confecção de entalhes gerando corpos de prova com comprimento de ligamento mínimo de 13 mm. Mesmo com risco de efeito de borda resolveu-se testar comprimentos de ligamento acima de 17 mm, visto que estes valores ainda não estão totalmente estabelecidos para o tipo de material em estudo.

#### **Cálculo dos parâmetros do método EWF**

O trabalho total de fratura,  $W_f$ , foi obtido através do cálculo da energia de fratura representado graficamente pela área sob a curva  $F \times d$  (Figura 5.7) obtida no ensaio unidirecional de tração até a ruptura total dos corpos de prova.



Restrição das dimensões do comprimento de ligamento:

$$(3-5)t < l < \min(W/3, 2r_p)$$

Figura 5.7: Esquema de método EWF e restrições dos corpos de prova do tipo DENT, onde  $l$  é o comprimento do ligamento;  $W$  é a largura do corpo de prova e  $t$  é a espessura. Fonte: Peres, 2009.

De acordo com e Clutton, 2001, e Williams e Rink, 2007, é aconselhável a adoção de um critério de tensão aos resultados do ensaio de tração antes da aplicação do método EWF, como forma de se garantir que a fratura tenha ocorrido sob um estado plano de tensão e para excluir dados referentes às situações em que a fratura tenha ocorrido antes do completo escoamento do ligamento. Para este trabalho usou-se o critério (Critério de Hill) o qual consistiu no cálculo da média ( $\sigma_m$ ) das tensões máximas suportadas por uma série corpos de prova, de cada composição, e descartados aqueles resultados cuja tensão máxima tenha sido maior que  $1,15 \sigma_m$  ou menor que  $0,90 \sigma_m$ . Ou seja, estabelece-se uma faixa de validade dos resultados em torno de 10% da tensão máxima e os pontos que se situarem fora desta faixa são excluídos. Estes valores estão dispostos em tabelas do anexo I.

Após aplicação do critério de Hill, o trabalho total específico de fratura,  $w_f$ , foi obtido dividindo-se o trabalho total de fratura,  $W_f$ , pela área útil correspondente a cada comprimento de ligamento ( $l \cdot t$ ). Como mencionado anteriormente, se o comprimento de ligamento estiver sob um estado plano de tensão, o trabalho específico de fratura ( $w_e$ ) e o não-específico de fratura ( $\beta w_p$ ) serão independentes do comprimento de ligamento, de modo que a equação 3.20 ( $w_f = w_e + \beta w_p l$ ), se torna a equação de uma reta, cuja inclinação

corresponde ao valor de  $\beta w_p$  e o valor de  $w_e$  é obtido da interseção da função linear  $w_f$  em  $l$  igual a zero, conforme ilustração na Figura 5.7.

### **5.2.6 Envelhecimento acelerado dos corpos de prova**

Os corpos de prova, do polímero puro e do compósito PP5M, foram expostos por um período de 5 semanas, em uma câmara de envelhecimento acelerado tipo C-UV do Laboratório de Corrosão do SENAI-Cimatec. O ensaio seguiu a norma ASTM G53/88, onde foram usados ciclos de radiação ultravioleta (UV-A) com duração de 4 horas e a temperatura em cada ciclo em torno de 25°C, sem condensação. Foi usada uma fonte de radiação ultravioleta contendo 8 lâmpadas fluorescentes marca Phillips ou similar com emissão em comprimento de onda maior que 290 nm e intensidade de 9,5 mW/cm<sup>2</sup>. Todas as amostras receberam radiação em apenas uma superfície.

### **5.2.7 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

Como forma de se avaliar o tipo de fratura predominante em cada amostra estudada, foram geradas micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova, após ensaio de tração. Para tanto, a região deformada (zona esbranquiçada) dos corpos de prova foi quebrada sob temperatura criogênica, como indicado nas Figura 6.5 e 6.8. Estas imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura – MEV modelo VEGA3-TESCAN do Laboratório de Caracterização do Instituto Federal da Bahia (IFBA), operando com tensão de aceleração de 10KV. As demais imagens descritas no trabalho foram obtidas num estereoscópio (Stereomicroscope modelo M3C, do fabricante Wild Heerbrugg do Laboratório de Metrologia do SENAI Cimatec), e através de uma câmara termográfica, bem como através de tomografia de raios-X como descrito adiante.

### **5.2.8 Tomografia de raios-X - nanoton**

Para verificar, de forma qualitativa, o tamanho, distribuição de tamanhos final, bem como a orientação das partículas dentro da matriz, utilizou-se um tomógrafo de raios-X - scanner XMT (Phoenix Nanotom 160 NF) da marca GE Energy Services no Laboratório do Fabricante. Esta é uma técnica não

destrutiva com possibilidade de gerar imagens em 3D e é amplamente utilizada para a visualização e a quantificação da estrutura interior da amostra bruta, isto é sem necessidade de preparação da amostra. As imagens de alta resolução obtidas usando o XMT mostram tipicamente um arranjo espacial (estrutura) de partículas sólidas e poros no espaço. A técnica consiste de uma fonte de raios-X, um detector e a amostra no meio. O equipamento utilizado para este estudo apresentou um nano-foco de raios-X do tubo, e o ensaio foi realizado em tensão de 90 Kv e corrente de 100  $\mu$ A.

### **5.2.9 Termografia de infravermelho**

Para verificar a variação de temperatura da superfície das amostras, na região do empescoamento, durante a realização do ensaio de tração foi usado uma câmara termográfica industrial da marca Fluke, modelo Ti32. Para tanto a câmara foi posicionada a uma distância de 30 cm, perpendicular ao eixo das amostras, posicionadas na máquina de tração. As imagens foram obtidas a cada 10s de ensaio até que se atingisse a força máxima.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um grande número de fatores influenciam as propriedades dos WPC's: o tamanho de partícula e distribuição de tamanho, sua razão de aspecto, as condições de processamento, a massa molar e o grau de funcionalidade dos agentes de acoplamento, etc. Tomando como alicerce a literatura, nesta fase do trabalho foram processados e realizados ensaios preliminares em algumas composições de polipropileno puro e com partículas de madeira para nortear a escolha das composições, tamanho de partículas e algumas condições de processamento propostas no item 5.

Inicialmente foram apresentados resultados de ensaios preliminares com a fase dispersa, isto é, apresentou-se a classificação granulométrica antes da preparação dos compósitos, através de peneiramento, e após confecção dos corpos de provas mostrou-se de forma qualitativa uma noção do tamanho, distribuição de tamanho e sentido de alinhamento das partículas dentro da matriz polimérica. Para tanto, usou-se o tomógrafo de raios-X e imagens da lupa.

Ainda na fase preliminar, com o objetivo de se verificar a possibilidade do uso do método EWF para o estudo do comportamento de fratura dos compósitos, foram realizados ensaios na matriz polimérica. Para tanto foram ensaiados (com velocidade de ensaio de 1 mm/min) corpos de prova tipo DENT com espessura de 3 e 2 mm. Estes corpos de prova foram entalhados em disco de espessura de 0,28 mm com a presença de uma pré-trinca (1 mm de profundidade) realizada através do uso de lâmina de bisturi. A composição escolhida para a continuação do trabalho foi aquela com 5% de partículas de madeira (PP5M) onde foi feito o estudo da influência da espessura, presença de agente de acoplamento e do envelhecimento acelerado sobre os parâmetros do método EWF.

## **6.1 Ensaios preliminares**

### **6.1.1 Tamanho e distribuição de tamanho de partículas de madeira**

É sabido que as partículas de madeira são estruturas tridimensionais, em sua maioria irregular e polidispersa (de vários tamanhos), como mostrado no item 3.1. No entanto, todos os métodos disponíveis para determinação de seus tamanhos fornecem como resposta um único número, com o qual se representa o tamanho da partícula. A esfera é a única forma passível de ser representada por um único número em todas as direções do espaço tridimensional.

Todavia, uma mesma partícula pode ser caracterizada por diferentes esferas com base em uma de suas diferentes propriedades, tais como: maior ou menor dimensão, perímetro da área projetada, área projetada, área superficial, volume, velocidade de sedimentação, dentre outras. A esfera equivalente consiste em relacionar alguma destas propriedades ao diâmetro de uma esfera (Allen, 1997). Assim o diâmetro da esfera equivalente permite comparar a área da partícula com o diâmetro que estas teriam se fossem esferas que apresentassem a mesma área. Neste trabalho o tamanho de partículas é apresentado como diâmetro de esfera equivalente, quando se faz referência ao seu tamanho.

A amostra de partículas de madeira, antes do processamento, foi classificada por peneiramento segundo a norma ASTM 6913-04, 2009, e foi obtida uma distribuição de tamanho de partículas como mostrado na Tabela 6-1. Os dados indicam que aproximadamente 55% das partículas de madeira apresentam um tamanho médio entre 500 e 700  $\mu\text{m}$ , porém, na confecção dos compósitos, toda amostragem foi usada como fase dispersa e não apenas esta fração granulométrica específica.

Tabela 6-1: Descrição de malhas das peneiras, utilizadas na caracterização das partículas de madeira e o resultado da distribuição de tamanho de partículas de madeira.

Malha (ASTM)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Malha (tamanho da partícula ( $\mu\text{m}$ ))	Partícula (%)
20	850	725	29
30	600	512,5	26
40	425	362,5	18
50	300	256	17
70	212	181	10
100	150	126	0

Para complementar os resultados mostrados na Tabela 6-1, as partículas de madeira foram fotografadas através de um estereoscópio e a imagem destas está mostrada na Figura 6.1. Pode-se observar que as partículas tem geometria anisotrópica e tamanho variando desde micrometros até vários milímetros. Vale lembrar que o conhecimento prévio do tamanho das partículas é de fundamental importância, uma vez que partículas grandes se descolam facilmente sob o efeito da carga externa (Bouza et al., 2011; Moigne et al., 2011).

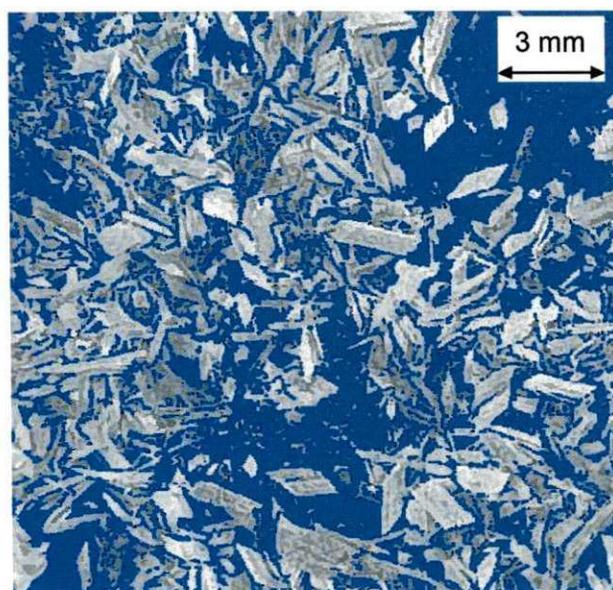


Figura 6.1: Fotografia (2D) de amostra de partículas de madeira antes do processamento dos corpos de prova.

Com o objetivo de visualizar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de madeira, bem como avaliar como estas estavam distribuídas dentro da matriz polimérica, após extrusão dos compósitos e confecção dos corpos de prova, foi feita uma análise através da amostra (escaneamento) de uma superfície à outra, varrendo toda espessura da amostra no sentido perpendicular ao fluxo preferencial do processamento (injeção). Para tanto foi usado um tomógrafo de raios-X.

A Figura 6.2 mostra imagens de um corpo de prova de amostra do compósito contendo 25% em peso de partículas de madeira (PP25M) com espessura de 3 mm, visto que as imagens das demais composições se mostraram similares. O corpo de prova, aqui estudado, foi fraturado através de um ensaio de impacto IZOD e as imagens foram obtidas de fatias localizadas em três diferentes pontos da região em torno da fratura e, retiradas durante a varredura ao longo da espessura deste nas seguintes posições: (A) superfície externa superior – tomando como base a espessura de zero mm, (B) centro do corpo de prova – espessura de 1,5 mm e (C) superfície externa inferior - espessura de 3 mm.

As imagens obtidas apresentaram nitidez suficiente para diferenciar partículas de madeira, em cor cinza mais clara, algumas delas indicadas por setas pretas, dispersas na matriz de polipropileno a qual apresenta uma coloração cinza mais escura, ficando visível também nas imagens o caminho percorrido pela trinca, cor bastante escura.

As imagens revelaram a presença de partículas com uma grande variação no tamanho e forma (geometria anisotrópica) e mostram ainda uma distribuição não homogênea destas estruturas dentro da matriz, característica também observada por outros pesquisadores (Bouza et al., 2011; Moigne, et al., 2011; Tomoyuki & Te-Fu, 2002). Ainda é possível visualizar que existe um alinhamento preferencial das partículas, orientadas longitudinalmente seguindo a direção do fluxo de injeção.

Outro fato possível de ser verificado nas imagens da Figura 6.2 é que o caminho percorrido pela trinca se deu contornando as partículas de madeira,

evidenciando uma fratura dúctil da matriz, o que sugere crescimento estável de trinca.

Além desse desvio do caminho da trinca pode-se ver que se tem rompimento de partículas, como destacado na figura A, o que caracteriza uma boa adesão da partícula à matriz e, também a presença de descolamento e *pull-out* destas em destaque na figura C. Esses fatos estão melhor apresentados através de microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada em itens posteriores. Porém, somente uma comparação mais criteriosa, fazendo uso de análise de imagens, poderá evidenciar o refinamento do tamanho das partículas após o processamento.

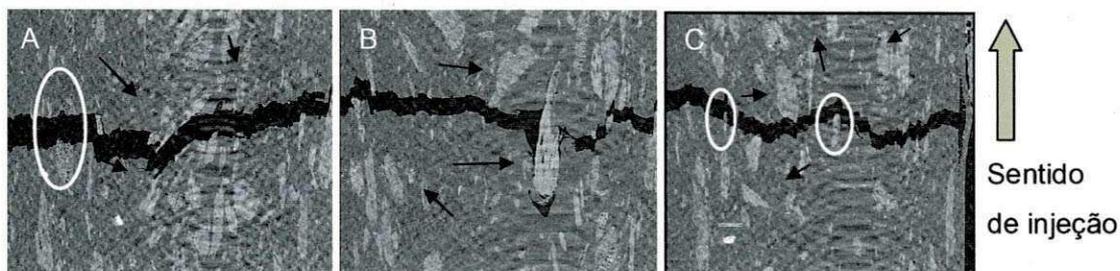


Figura 6.2: Micrografia (2D) de corpo de prova de amostra de compósito contendo 25% em peso de partículas de madeira (PP25M), após ensaio de impacto IZOD: (A) superfície externa superior, (B) centro do corpo de prova e (C) superfície externa inferior.

### 6.1.2 Caracterização mecânica da matriz

Para verificar a viabilidade de obtenção de dados válidos dos parâmetros do método EWF, foi feita uma verificação da similaridade das curvas  $F \times d$ , avaliação do tipo de fratura apresentado pela matriz, e da dependência do trabalho total específico de fratura  $w_f$ , em função do comprimento de ligamento. A literatura (Ferrer-Balas et al., 2001 (b); Maspocho et al., 2002; Martinez et al., 2009) afirma que o polipropileno quando submetido a determinados carregamentos pode apresentar diferentes comportamentos de fratura, dentre eles, fratura frágil com fissuras (*crazing*), empescoçamento extremo da secção do ligamento sem propagação de trinca, e outros. E segundo esses pesquisadores, estas diferenças podem ser reveladas nas curvas de  $F \times d$  e sua avaliação permite classificar os diferentes

comportamentos de fratura e a influência destes sobre a aplicabilidade do método EWF.

Para esta etapa do trabalho foram usados 6 comprimentos de ligamento (13, 15, 17, 21, 23 e 25 mm) pois, de acordo com o protocolo ESIS/EWF, para que a condição de estado plano de tensão seja alcançada o comprimento de ligamento,  $l$ , dever ser maior ou igual a  $3-5t$ , onde  $t$  é a espessura do corpo de prova, e menor que  $W/3$ , onde  $W$  é a largura do corpo de prova. Porém, sabe-se que, como já citado anteriormente (Bárány et al., 2003, Maspoch et al., 2002), estes limites de comprimento de ligamento são muito polêmicos em sua aplicação e sugerem que não há um intervalo de limite universal em relação à espessura para a determinação do trabalho essencial de fratura no estado plano de tensão. Mesmo assim, buscou-se trabalhar com valores próximos daqueles propostos pelo protocolo com o objetivo de se minimizar os possíveis erros.

Vale ressaltar ainda que, para a escolha dos valores válidos foi aplicado o critério de Hill (Williams & Rink 2007; Clutton et al., 2001), isto é, como forma de garantir que a fratura ocorreu sob estado plano de tensão, foram excluídos os corpos de prova que apresentaram valores de tensão líquida máxima fora do intervalo proposto por Hill, ou seja valores fora da faixa de 10% (para mais ou para menos) da média das tensões máximas atingida por uma série de corpos de provas de cada composição.

As curvas que estão representadas na

Figura 6.3 mostram a relação entre a força e o deslocamento, obtidas do ensaio de tração unidirecional, correspondente à matriz de polipropileno puro com espessura de 3 mm. Para cada comprimento de ligamento testou-se 5 corpos de prova. Através destas curvas pode-se verificar uma excelente similaridade entre elas para todos os comprimentos estudados. Pela Tabela 6-2 pode-se verificar uma pequena tendência de aumento desta tensão com a diminuição do comprimento do ligamento, entretanto esta variação não excede o valor de 10%. Essa similaridade indica que a variação do comprimento de ligamento não teve um efeito significativo sobre o comportamento da fratura do polímero, o que confirma um dos critérios exigidos para aplicação do método EWF, e que está de acordo com a literatura (Karger-Kocsis et al., 1996;

Hashemi, 2003; Maspoch, et al., 2002; Gong , et al., 2005; Peres, 2009; Yamakawa, 2005).

Em todas as curvas observa-se que a força atingiu um valor máximo, durante o ensaio de tração, com um ponto característico de ocorrência de escoamento. Após o pico de força máxima, o valor desta diminui de forma suave até a falha da amostra, exibindo comportamento de fratura dúctil (Figura 6.5) com o ligamento completamente escoado e a trinca se propagando de forma estável, semelhante aos resultados obtidos por Gong et al., 2006. Esse comportamento está ilustrado de forma mais clara na Figura 3.1.

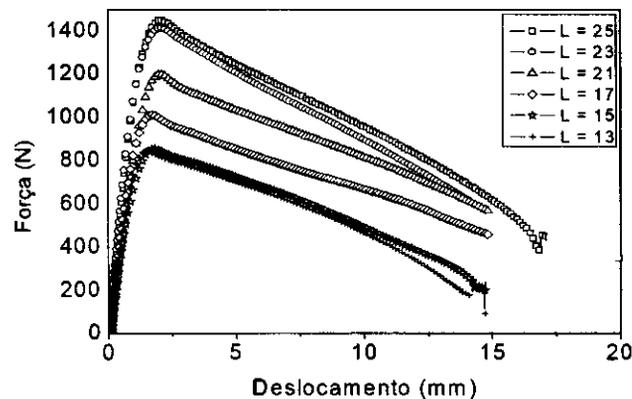


Figura 6.3: Curvas típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro – PP.

Tabela 6-2: Tensão líquida máxima ( $\sigma_{max}$ ) para cada comprimento de ligamento e valor médio e máximo desta.

l (mm)	$\sigma_{max}$ (MPa)
13	21,77
15	22,54
17	22,05
19	19,08
21	19,08
23	20,48
25	19,56
$\sigma_m$	20,65
Desvio padrão	1,42
$\sigma_{min}$	18,59
$\sigma_{max}$	22,72

A Figura 6.4 mostra uma curva  $F \times d$ , representativa do polipropileno puro e fotografias da área do ligamento mostrando o desenvolvimento da zona plástica durante o processo de fratura através do ensaio de tração. Estas imagens e as demais apresentadas neste trabalho foram obtidas através de um microscópio equipado com uma câmara. A amostra aqui estudada apresenta as seguintes dimensões: espessura de 3 mm e comprimento de ligamento igual a 23 mm, visto que as curvas para os demais comprimentos de ligamentos são similares.

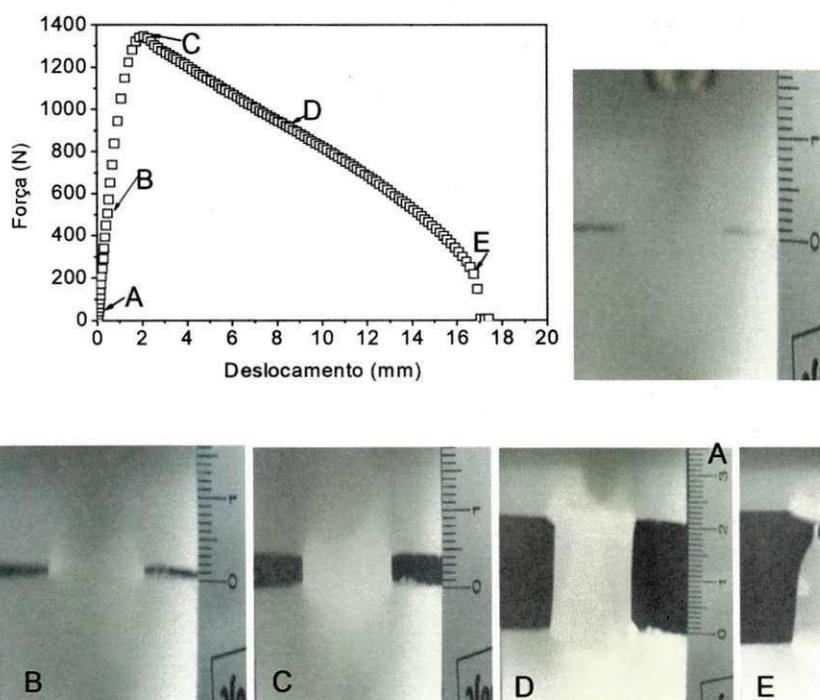


Figura 6.4: Curva  $F \times d$  obtida no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro com comprimento de ligamento de 23 mm e fotografias do processo de fratura durante o carregamento correspondente a cada estágio de deformação.

No ponto (A), desta figura, tem-se o início do carregamento seguido de um aumento da força aplicada, atuando a uma velocidade constante de 1 mm/min e, ao atingir o ponto (B) observa-se a formação de duas zonas esbranquiçadas na ponta dos entalhes. A diminuição da transparência (zona

esbranquiçada - Figura 6.4) está relacionada com o processo de deformação que ocorre no material, onde estas zonas são causadas possivelmente pela elevada densidade de múltiplas fissuras (crazing), antes que estas se coalem formando trincas. Neste ponto tem-se o indício de que o ligamento começa a escoar e deformar plasticamente corroborando com os dados da literatura (Kramer, 1953; Mohanraj et al., 2003; Gong et al., 2006; Ferrer-Balás et al., 2002; Peres, 2009).

Segundo a literatura (Kramer, 1953; Ferrer-Balás, et al., 2002; Gong et al., 2006) a formação da zona de esbranqueamento sob tensão (stress whitening) reflete o efeito dos fenômenos de formação de múltiplo fissuramento (crazing) os quais só são claramente visíveis no processo de fratura de polímeros multifásicos como é o caso dos polipropilenos copolímeros em bloco

Ao se prosseguir com a aplicação da carga, até que se atinja um valor máximo no ponto (C), observa-se que essas zonas de esbranqueamento se estendem para o meio do ligamento até que se encontrem na região central deste e, por fim ocorra a sobreposição destas abrangendo totalmente o ligamento formando uma única zona esbranquiçada. A partir deste ponto tem-se uma elevada ampliação do deslocamento com uma estricção clara do ligamento (ponto D), caracterizada pela redução na força, devido à redução localizada da espessura na área do ligamento e, conseqüentemente iniciação do crescimento da trinca seguido do rasgamento e finalmente a fratura no ponto (E). A formação desta região com alta ductilidade, no estado plano de tensão, segundo explicado por Kwon & Jar, 2007, é o resultado da redução localizada da seção transversal à aplicação da força.

A Figura 6.5 mostra imagem da superfície de fratura, localizada na região deformada do ligamento (zona esbranquiçada), para uma amostra de polipropileno puro com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento igual a 23 mm após quebra criogênica desta região, como indicado nesta figura. Vale ressaltar que esta amostra representa as demais com variados comprimentos de ligamento, uma vez que todos se comportaram de maneira semelhante. Através desta figura pode-se comprovar o comportamento de fratura de forma dúctil do polipropileno, sob as condições de ensaio anteriormente descritas nesse item, apresentando elevada deformação plástica

do ligamento. É visível uma região rugosa com presença de predominância do processo de “fibrilação” (Ferrer-Balas, et al., 2002; Aurrekoetxe et al., 2003).

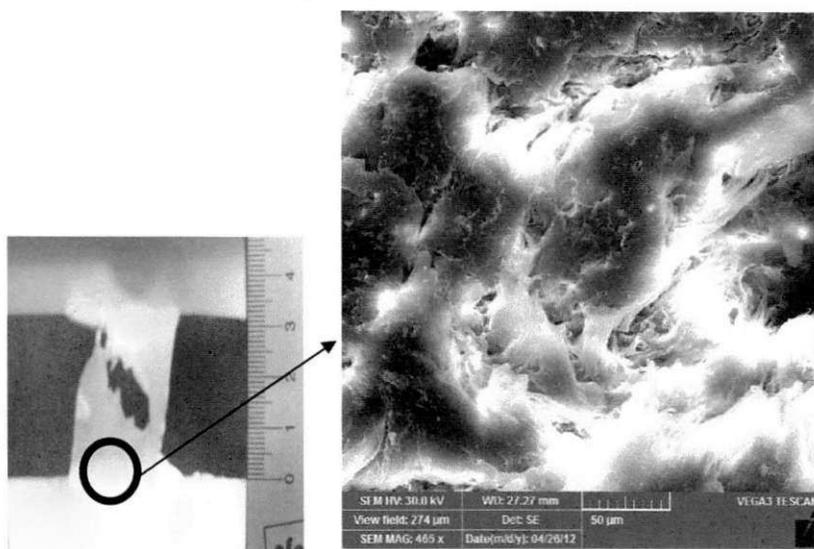


Figura 6.5: Micrografia da superfície de fratura do corpo de prova de polipropileno puro com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento igual a 23 mm após quebra criogênica (imagem da região deformada (esbranquiçada) em destaque).

De acordo com alguns autores (Ferrer-Balas et al., 2001; Maspoch et al., 2002; Martinez et al., 2009) a formação deste empescoamento é caracterizado como fratura com ductilidade instável e este fenômeno ocorre com frequência em polipropileno. Como forma de minimizar este tipo de fenômeno, geralmente é usada a estratégia de diminuir a espessura das amostras (item 6.4) ou acrescentar uma pequena concentração de partículas rígidas (item 6.2). Ambas as estratégias foram exploradas no presente trabalho.

Após aplicação do critério de Hill aos resultados calculou-se a área sob as curvas de  $F \times d$  (

Figura 6.3) e foi obtido o trabalho total de fratura ( $W_f$ ), o qual foi dividido pela área inicial do ligamento fornecendo o valor do trabalho total específico de fratura ( $w_f$ ). O trabalho total específico de fratura foi então plotado em relação ao comprimento do ligamento como mostrado na Figura 6.6. A partir deste gráfico foram obtidos os valores do trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ ) (ao interceptar o eixo Y através da extrapolação da reta) e o trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ) (obtido da inclinação desta reta) o qual

representa a contribuição do trabalho plástico desenvolvido em região em torno da zona de processo de fratura. Apesar de que o valor de correlação linear foi menor que a unidade ( $R^2=0,9290$ ), observa-se ainda nas tabelas do Anexo I, pelos dados do raio plástico, que todos os demais critérios exigidos estão confirmados. Assim tem-se uma evidência de que os resultados se relacionam relativamente bem com o método EWF. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Martinez et al., 2009; Luna et al., 2003; Tuba, 2011).

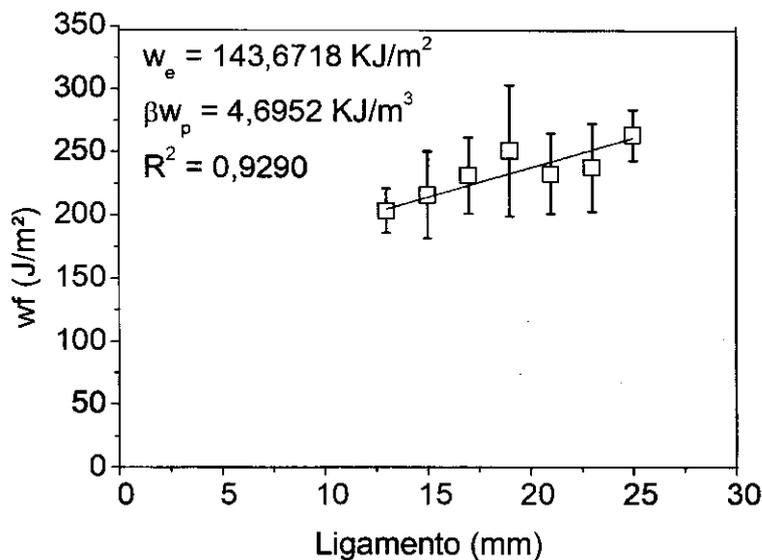


Figura 6.6: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura *versus* comprimento do ligamento de amostras de polipropileno puro.

Para alguns autores (Ferrer-Balas et al., 2001; Maspoich et al., 2002) apesar da similaridade das curvas  $F \times d$ , a garantia do critério de Hill e o ligamento totalmente escoado antes da propagação da trinca, não é possível garantir a validade da utilização do método EWF quando se tem formação de uma zona de processo escoada com deformação plástica muito elevada, visto que neste caso não se tem uma propagação da trinca totalmente estável. Porém, em contraste aos argumentos destes pesquisadores, vários trabalhos citados por Bárány et al., 2010, vêm dando atenção especial ao critério de "auto similaridade" da curva  $F \times d$  para diferentes comprimentos de ligamentos e têm estipulado este como pré-requisito único para aplicação do método EWF.

## 6.2 Influência do teor de partículas de madeira sobre os parâmetros do EWF

Neste item será apresentado inicialmente uma análise comparativa das curvas  $F \times d$  obtidas para polipropileno puro (PPpuro) e seus compósitos: 5% de partículas de madeira (PP5M); 15% de partículas de madeira (PP15M) e 25% de partículas (PP25M). Para tanto, foram realizados ensaios de tração unidirecional em corpos de prova com espessura de 3 mm variando o comprimento de ligamento ( $l$ ) em 6 níveis. Para cada comprimento de ligamento foram testados 5 corpos de prova e os valores médios de cada ensaio foram reportados.

Uma análise mais detalhada de cada compósito separadamente foi feita tomando como base corpos de prova com espessura de 3 mm e comprimento de ligamento de 23 mm, visto que tal comportamento se repetiu para os demais comprimentos de ligamento. Para tanto, foram feitas correlações entre a curva  $F \times d$ , fotografias do desenvolvimento da zona plástica em torno do comprimento do ligamento durante o processo de fratura e micrografia da região esbranquiçada (*stress whitening*), gerada durante o processo de fratura, obtida por microscopia eletrônica de varredura após quebra criogênica desta região. Para melhor visualização será mostrada, no final do item, uma figura resumo dessas curvas e fotografias comparativas da zona plástica.

A Figura 6.7 mostra curvas de  $F \times d$  do polipropileno puro, detalhado anteriormente, e seus compósitos. Verificou-se que, para cada grupo de amostras de mesma composição, houve similaridade entre as curvas para todos os comprimentos de ligamento estudados, com os valores de tensão líquida máxima relativamente constantes apresentando variação de no máximo 10%, indicando que, a variação do comprimento de ligamento, não teve efeito significativo sobre o comportamento da fratura do polímero e seus compósitos. Isso garante que as trincas são propagadas sob condições de tensão semelhantes, sendo inalterado, com o comprimento do ligamento. Isso está de acordo com literatura (MasPOCH et al., 2002; Arencón et al., 2007; Gong et al., 2005) e vem confirmar um dos critérios exigidos para aplicação do método EWF.

Em todas as curvas (polipropileno e seus compósitos) observou-se que a força aumentou rapidamente, com um pequeno aumento do deslocamento, atingindo um valor máximo, durante o ensaio.

Para as curvas representativas do PPpuro (Figura 6.7 (a)) e as composições PP5M e PP15M (Figura 6.7 (b) e (c)) respectivamente, verificou-se que após o pico característico de força máxima, o valor desta diminuiu de forma suave, com um aumento do deslocamento, até a fratura da amostra. Nestas curvas visualiza-se um comportamento de fratura dúctil. Porém, pelos valores do raio plástico (Anexo I), verifica-se que não é possível assegurar que os compósitos sem agente de acoplamento apresentem o ligamento completamente escoado antes da trinca se propagar, com exceção para o compósito PP5M com espessura de 2 mm.

Em particular, para a composição PP25M (Figura 6.7(d)), após o pico de força máxima, onde se teve início da deformação plástica, observou-se uma queda rápida desta, com pequena quantidade de deslocamento, até a fratura total da amostra. Atribuiu-se este comportamento ao fato que a deformação plástica começa pelo alongamento das regiões amorfas e, as impurezas, neste caso as partículas de madeira, em maior quantidade que nos compósitos mostrados anteriormente, ficam concentradas nestas regiões e, durante a cristalização a presença destas dificulta a mobilidade das cadeias. Além disso, a interface partícula/matriz, quando fraca, pode facilitar a propagação de trincas ou até mesmo promover a iniciação destas, como mostrado na literatura (Rösler et al., 2007; Renner et al., 2009; Renner et al., 2010). Esse comportamento influenciou de forma significativa na restrição do tamanho da zona plástica em torno da zona de processo, fato que será detalhado nas figuras que se seguem neste item, especialmente na Figura 6.11.

Observou-se ainda na Figura 6.7 que a presença de partículas de madeira promoveu uma diminuição global média em torno de 15% no valor da força máxima suportada para todas as composições quando comparadas ao polipropileno puro, o que indica uma diminuição na resistência do material quando a este são incorporadas partículas mais rígidas que a matriz. Isso pode também ser atribuído ao fato de se ter um tamanho de partículas relativamente grande, sem a presença de um agente de acoplamento, o que facilita o

descolamento das mesmas logo no início da deformação, como mostrado no trabalho de Renner et al., 2010.

Em comparação ao polipropileno puro, o compósito com 5% de partículas de madeira apresentou uma diminuição em torno de 47% no valor do deslocamento total enquanto que para as composições com 15 e 25% teve-se uma diminuição de 57% e 83%, respectivamente. Isso indica que a deformação dos compósitos é restringida pelas partículas de madeira. Como consequência, tem-se uma diminuição clara na ductilidade destes compósitos, fato anteriormente mostrado na literatura (Gong et al., 2006; Rösler et al., 2007).

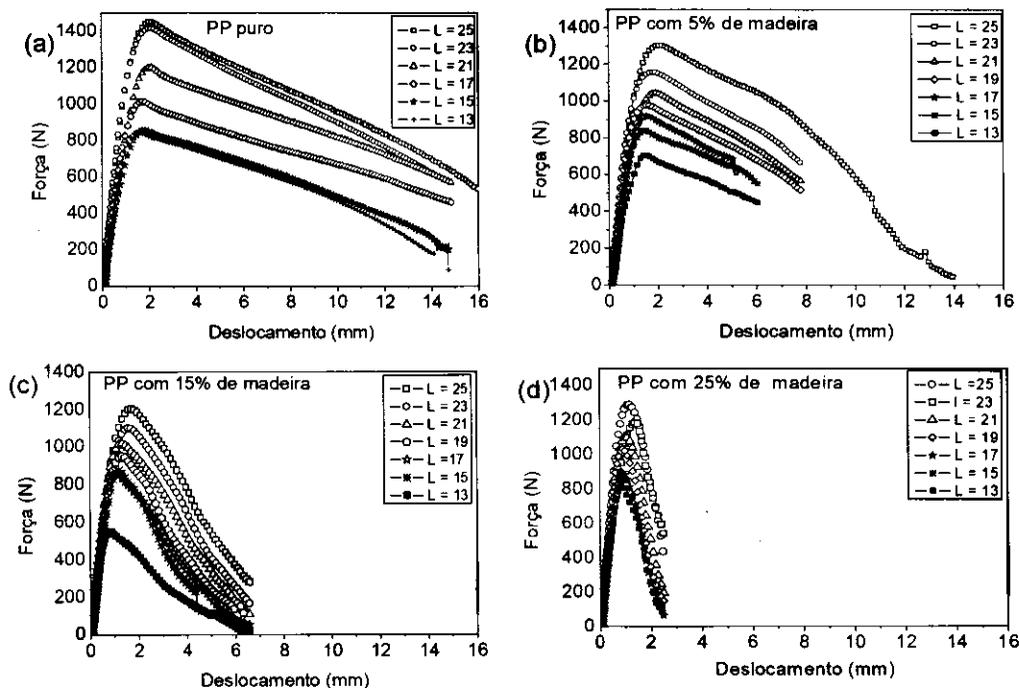


Figura 6.7: Curvas típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 3 mm, para o polipropileno puro – PP (a); compósitos com 5% de partículas de madeira – PP5M (b); com 15% de partículas de madeira – PP15M (c) e com 25% de partículas de madeira – PP25M (d), variando o comprimento de ligamento.

Vale lembrar que, em sistemas heterogêneos, tal como compósitos termoplásticos com fase dispersa fibra/partículas naturais, os componentes têm diferentes propriedades elásticas e a concentração de tensão se desenvolve

em torno das heterogeneidades, o que gera diferentes mecanismos de deformação e fratura, os quais podem incluir: escoamento da matriz, descolamento, arrancamento (*pull-out*) e fratura de partículas/fibra. De acordo com literatura (Rösler et al., 2007; Renner et al., 2010), estes processos na maioria das vezes são competitivos e podem ocorrer simultaneamente e/ou consecutivamente.

Vale lembrar ainda que estudos anteriores (Rösler et al., 2007; Dányádi et al., 2007 (b); Dányádi et al., 2007(a); Renner et al., 2010) mostraram que, em compósitos dessa natureza, não compatibilizados, o processo de deformação micromecânica dominante é a descolamento das partículas e, como se trabalhou com tamanho de partículas elevado, esse fato é ainda mais pronunciado. Quando o teor destas aumenta tem-se uma diminuição significativa em algumas propriedades mecânicas, tais como, deformação na força máxima e resistência ao impacto.

A Figura 6.8 apresenta a curva  $F \times d$ , fotografias da região do desenvolvimento do processo de fratura e uma micrografia da região esbranquiçada do compósito contendo 5% de partículas de madeira (PP5M) durante o ensaio de tração.

De maneira semelhante à curva característica da matriz de polipropileno mostrada na Figura 6.7 (a), tem-se inicialmente uma região de deformação elástica até se atingir um ponto máximo. Porém só a partir deste ponto máximo (ponto A) é que se tem o início da formação da zona esbranquiçada (*stress whitening*) na ponta dos entalhes, a qual permaneceu durante todo o processo de fratura, se estendendo rapidamente, à medida que se aumentou o deslocamento. Já para o polipropileno puro a formação da zona de esbranquiçamento é notada em um ponto da curva referente à 1/3 do valor da força máxima e o encontro das zonas se dá no ponto máximo. Isso deve ser atribuído à restrição da mobilidade das cadeias imposta pela presença das partículas de madeira e este efeito ocorreu para todas as composições contendo estas partículas.

No compósito, PP5M, essas zonas cresceram em direção ao centro do comprimento de ligamento até ocorrer o encontro das mesmas no centro do ligamento (ponto B). Em seguida tem-se a propagação da trinca e finalmente a

fratura do corpo de prova (ponto C), como mostrado por vários pesquisadores (Ferrer-Balás et al., 2002 (a); Ferrer-Balás et al., 2002 (b); Mohanraj et al., 2003; Gong et al., 2006; Peres, 2009).

A micrografia mostrada na Figura 6.8 evidencia a ocorrência de uma fratura dúctil da matriz, onde fica visível a presença de região rugosa aparentando presença de predominância do processo de múltiplo fissuramento o qual levou à fibrilação da superfície de fratura, fato mostrado na literatura (Ferrer-Balás et al., 2002 (a); Aurrekoetxe et al., 2003) e, descolamento de partículas (em destaque) e alguns vazios (indicados por setas) o que possivelmente seja arrancamento de partículas.

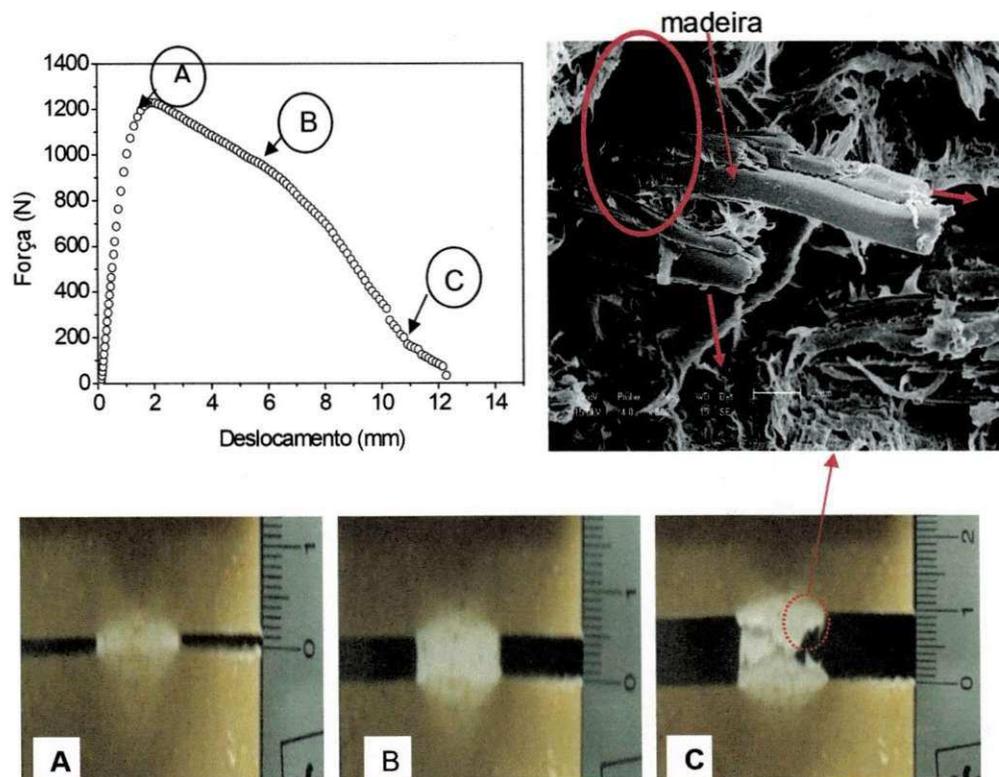


Figura 6.8: Curva  $F \times d$  e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para composto de polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M) e micrografia.

Comportamento semelhante ao apresentado anteriormente foi observado para o composto contendo 15% de partículas de madeira (PP15M),

mostrado na curva  $F \times d$  na Figura 6.9. Nesta curva a força atinge um valor máximo, seguido de redução suave de forma constante onde ficaram visíveis os estágios de estrição e rasgamento, como já descrito anteriormente. Pelas fotografias verificou-se a formação de zona esbranquiçada (stress whitening) e o total escoamento do ligamento seguido da fratura do corpo de prova. Isso está evidenciado nas fotografias A, B e C da Figura 6.9. Nesta figura observou-se uma restrição no tamanho da zona plástica em relação ao polipropileno puro e ao compósito contendo 5% de partículas de madeira (PP5M), o que será mostrado de forma mais evidente na Figura 6.11. Verificou-se ainda a conseqüente diminuição da ductilidade para os compósitos contendo maiores teores de partículas de madeira.

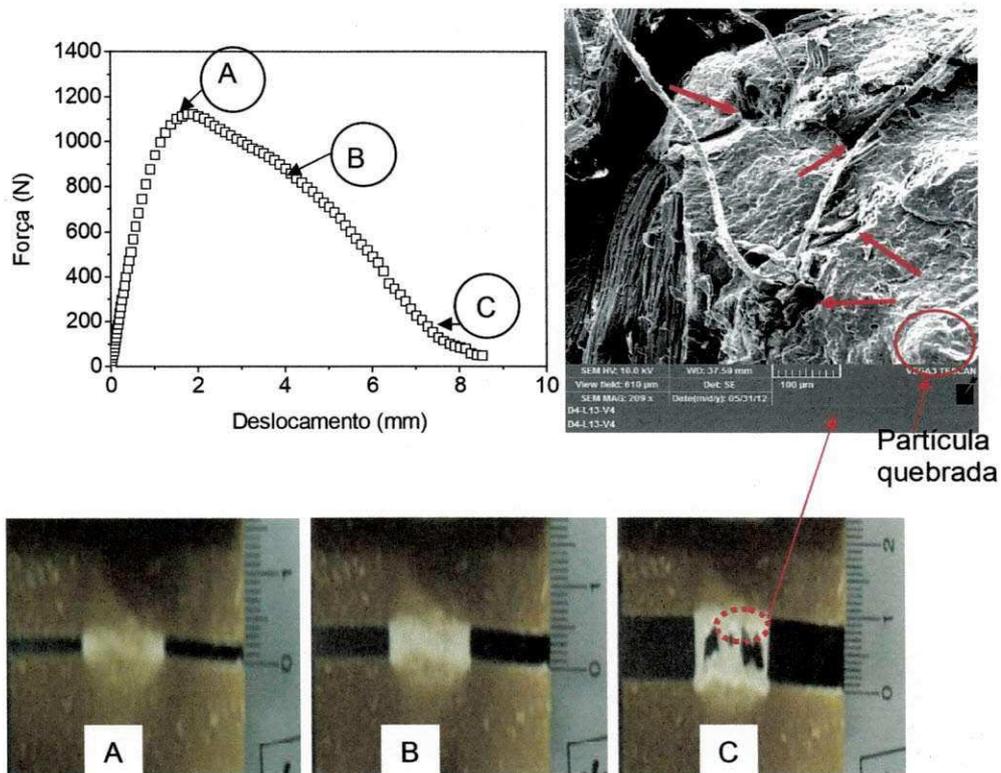


Figura 6.9: Curva  $F \times d$  e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para o compósito de polipropileno com 15% de partículas de madeira (PP15M) e micrografia.

Um exame mais detalhado da superfície de fratura, retirada da vizinhança da extremidade da trinca, é mostrado na micrografia em destaque na Figura 6.9. Através desta observou-se uma matriz com característica de fratura dúctil, mostrando partículas quebradas, porém o descolamento de partículas (indicado por setas) é um mecanismo dominante, sendo possível identificar uma fraca adesão destas à matriz polimérica, mecanismo também observado em estudos anteriores (Rösler et al., 2007; Dányádi et al., 2007 (a); Dányádi et al., 2007 (b); Renner et al., 2010).

De forma diferenciada das composições anteriores verificou-se que a curva  $F \times d$  (Figura 6.10), referente ao compósito contendo 25% de partículas de madeira (PP25M), apresentou uma inclinação mais acentuada e a fratura final ocorreu logo após ser atingida a força máxima. Observou-se uma diminuição do deslocamento após o escoamento e que, em seguida, a carga diminuiu mais rapidamente que nos compósitos mostrados anteriormente. Além disso, as fotografias mostraram o caminho de trincas, se propagando de forma instável, antes do total escoamento do ligamento.

Esse fato é caracterizado como fratura com ductilidade instável onde se tem o início de deformação plástica seguida de nucleação de trinca, quando em certo ponto a energia elástica armazenada, concentrada na ponta da trinca, atinge um valor crítico causando uma propagação instável e ruptura súbita. Porém, as amostras apresentaram esbranquiçamento nas extremidades do ligamento, indicando a ocorrência de certa deformação plástica, fato que vem sendo mostrado na literatura (Ferrer-Balas et al., 2001; Maspoch et al., 2002; Martinez et al., 2009).

Uma vez gerada a região esbranquiçada na ponta da pré-trinca, a trinca se propagou mais rapidamente, visto que o maior teor de partículas restringiu o crescimento da zona plástica exterior, como ilustrado nas fotografias da Figura 6.10. Este evento corresponde ao ponto B da curva  $F \times d$ , localizado após ser atingida a força máxima. Esse efeito foi mostrado pelos pesquisadores Kwon & Jar, 2007, os quais mostraram que, para polímeros com a ductilidade limitada, a deformação plástica é restringida sem desenvolvimento do pescoço. Os valores de raio plástico (Anexo I) mostra a diminuição deste com o aumento do teor de partículas.

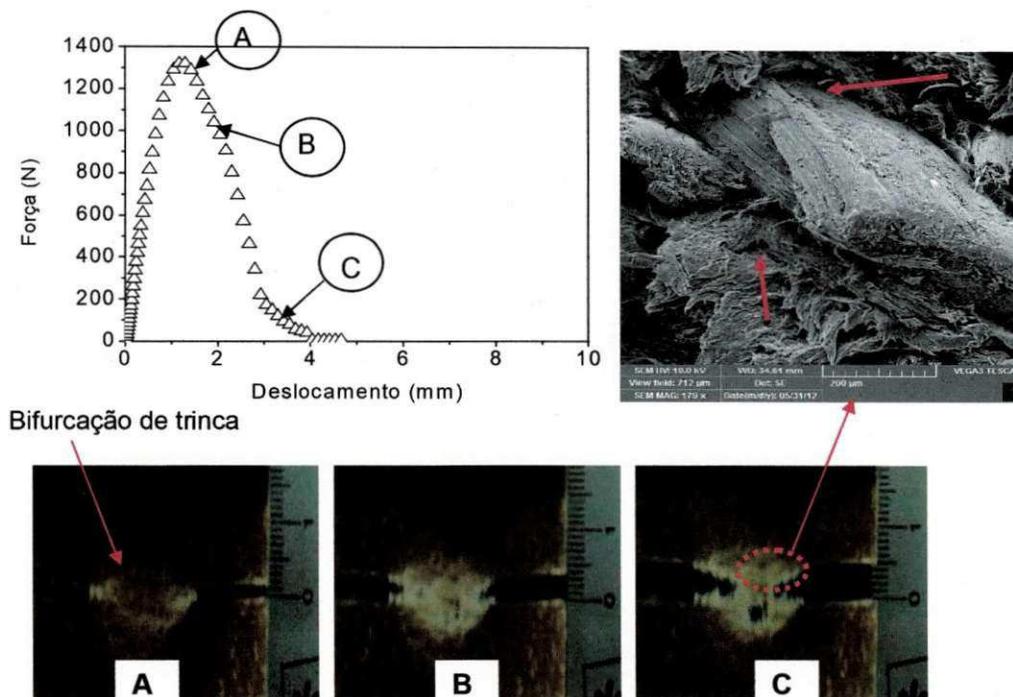


Figura 6.10: Curva  $F \times d$  e fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de polipropileno com 25% de partículas de madeira (PP25M).

Na micrografia ficou clara a deformação plástica da matriz (fibrilamento) e presença de descolamento de partículas (identificada pelas setas) no compósito com partículas de tamanho relativamente grande, como relatado por Renner et al., 2010.

De acordo com os trabalhos mostrados por Bárány et al., 2010, ainda se pode usar o método EWF para comparações qualitativas, visto que embora não se tenha claramente um ligamento completamente escoado antes do aparecimento de trincas, foi mostrada uma "auto similaridade" das curvas  $F \times d$  (Figura 6.7 (d)) para os diferentes comprimentos de ligamentos. Como mostrado no Anexo I à variação de tensão líquida máxima não excedeu em 10%.

A comparação da zona plástica e da curva  $F \times d$  para amostras do polipropileno puro (PP puro) e os compósitos com diferentes concentrações de partículas, ao longo da extensão da propagação, estão mostrados na Figura 6.11. Como visto anteriormente, na Figura 6.7, a presença das partículas de madeira promoveu uma diminuição considerável do deslocamento até a força máxima, na ductilidade e na tenacidade à fratura da matriz de polipropileno, comportamento semelhante ao apresentado por MasPOCH et al., 2002.

Nas fotografias da Figura 6.11, verifica-se que a formação da zona plástica foi evidenciada nas amostras de compósitos, sem agente de acoplamento, e suas características são semelhantes ao polipropileno puro, porém a presença desta carga leva à restrição da deformação plástica refletindo na diminuição da área da zona esbranquiçada e esta diminuição é cada vez mais pronunciada com o aumento do teor de partículas. Associado a isto se tem também a interface fraca, onde a ruptura ocorre antes que ocorra maior deformação plástica na matriz.

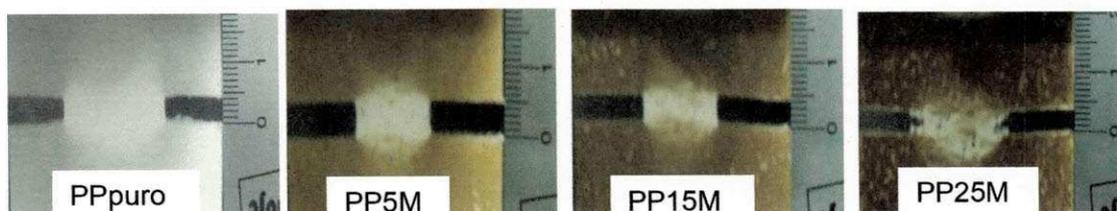
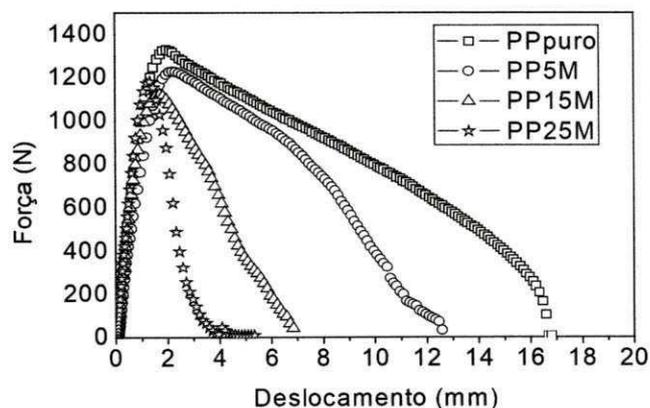


Figura 6.11: Fotografias do processo de fratura, durante o carregamento, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm. (1) Polipropileno puro; (2) polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M), (3) com 15% de partículas madeira (PP15M) e (4) com 25% de partículas madeira (PP25M).

Isso está claramente evidenciado na composição contendo 25% de partículas de madeira onde se observa uma zona esbranquiçada menos desenvolvida em comparação aos demais compósitos.

Esse comportamento é evidenciado na literatura (Mounzakis, 1998; Gong et al., 2006; Arencón et al., 2007). Porém vale lembrar que este não é um critério decisivo para aplicação do método EWF (Cluston, 2006; Bárány, et al. 2010).

A Figura 6.12 ilustra a influência das partículas de madeira sobre os parâmetros do método EWF. Confirmou-se que a presença de partículas de madeira, sem um agente de acoplamento, levou a uma variação significativa nos parâmetros do método EWF e, este método apresenta aplicabilidade para avaliar estes parâmetros do polipropileno e seus compósitos.

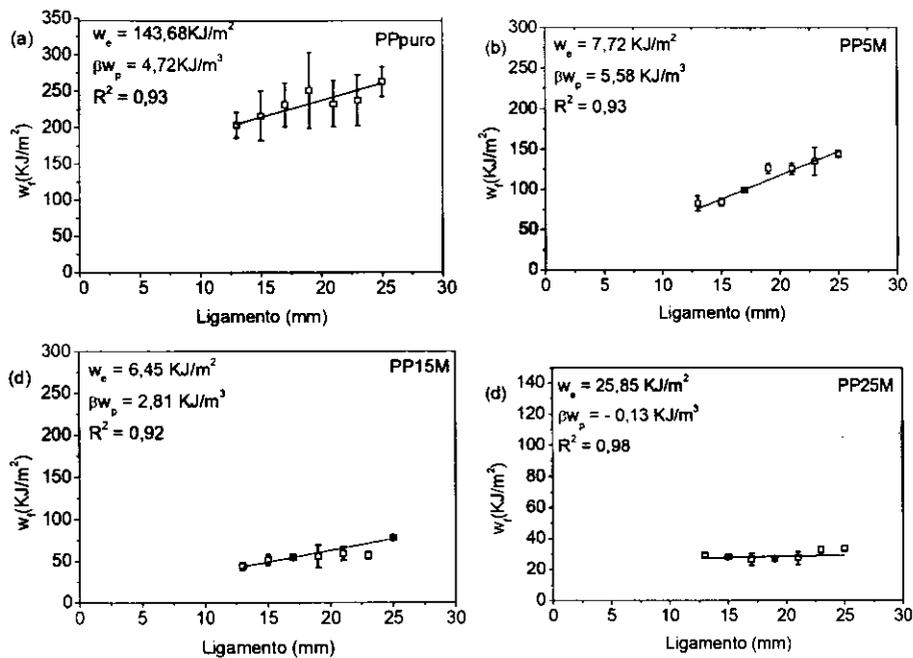


Figura 6.12: Regressão linear das curvas referente ao trabalho total específico de fratura,  $w_f$ , em relação ao comprimento do ligamento para o polipropileno puro (PPpuro) (a), e seus compósitos PP5M (b), PP15M (c) e PP25M (c).

Na Figura 6.12 (c) fica evidenciada uma mudança no estado de tensão (plano de tensão para plano de deformação e/ou o modo de falha (dúctil-frágil)) da amostra contendo 25% de partículas de madeira durante o carregamento.

Este fato foi comprovado através do valor negativo para o trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ), visto que se obteve uma inclinação decrescente da reta (correlação negativa). Para a determinação dos parâmetros, neste caso, estudos apresentados por Bárány et al., 2010, recomendam fazer uso de partição de energia.

Como mencionado anteriormente, para se avaliar o comportamento de fratura de compósitos de matriz termoplástica tem que se levar em consideração que estes se deformam por diferentes mecanismos, entre os quais se destacam: escoamento da matriz, descolamento, arrancamento (pull-out) e fratura de partículas/fibra, e ainda que estes processos podem ocorrer simultaneamente (Orange et al., 2003; Rösler et al., 2007; Renner et al., 2010). Diante disso, vem-se lembrar de que o valor do parâmetro  $w_e$ , no método EWF, para compósitos, representa, fisicamente, a energia gasta para gerar novas superfícies de fratura, isto é, o trabalho necessário para descolar, retirar e romper as fibras/partículas, além de deformar a matriz e, subsequentemente, para quebrar qualquer forma de interação, no plano da trinca, localizado no interior da zona de processo (IFPZ) (Wong & Mai, 2004; Bárány et al., 2010). Por outro lado, o parâmetro  $\beta w_p$  representa a energia plástica dissipada na zona externa à zona de processo.

Os resultados numéricos dos parâmetros do método EWF para o polipropileno puro e seus compósitos mostram que, para todas as amostras dos compósitos PP5M e PP15M o trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , foi consideravelmente menor do que aquele apresentado pelo PP puro e que este diminui com o aumento do teor de partículas, indicando que a resistência à fratura dos compósitos foi reduzida. Isto também era esperado, visto que não se teve agente de acoplamento e a inclusão deste tipo de carga apresenta uma baixa adesão com a matriz de polipropileno, mostrada anteriormente (Gong et al., 2006). O valor global da dissipação de energia plástica,  $\beta w_p$ , diminuiu com o aumento do teor de partículas de madeira. Isso também pode ser atribuído à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas promovida pela presença das partículas de madeira o que restringe a área da zona plástica mostrada na Figura 6.11. Portanto, de acordo com literatura (Mai & Cotterell, 1986 Wong & Mai, 2004).

### **6.3 Influência da presença de agente de acoplamento sobre os parâmetros do EWF**

Neste item foi estudado o efeito da presença de um agente de acoplamento (10% em peso em relação ao teor de partículas de madeira) no compósito contendo 5% de partículas de madeira, sobre os parâmetros do método EWF. Para tanto foram realizados ensaios de tração como descrito no item 6.2.

As curvas que estão representadas na Figura 6.13 mostram a relação da força versus deslocamento correspondente ao compósito de matriz polipropileno com 5% de partículas de madeira – PP5M (Figura 6.13a) e ao compósito de polipropileno com 5% de partículas de madeira e 10% de agente de acoplamento- PP5M10AM (Figura 6.13b).

Através destas curvas pode-se verificar que existe similaridade entre elas para todos os comprimentos de ligamento, indicando que a variação do comprimento do ligamento não afetou o comportamento de fratura dos compósitos (Anexo I). Porém, para as curvas que representam os compósitos contendo agente de acoplamento tem-se uma similaridade menos expressiva para alguns comprimentos de ligamento (Figura 6.13b) quando comparado à composição PP5M. Segundo a literatura (Mai et al., 1985; Heino et al., 2009; Tjong et al., 2002 (a); Tjong et al., 2002 (b) Mai & Cotterell, 1985; Yamakawa, 2005; Santos et al., 2011) isso não inviabiliza a aplicação do método, visto que essa similaridade está presente na maioria dos comprimentos de ligamento desta composição.

Tal como apresentado pela matriz de polipropileno e demais compósitos, observou-se que, durante o ensaio de tração, a força alcançou rapidamente um valor máximo e em seguida a mesma diminuiu de forma suave até a ruptura da amostra, exibindo comportamento de fratura dúctil com o ligamento totalmente escoado (Figura 6.14) e trinca se propagando de maneira estável, fato este semelhante aos apresentados na literatura (MasPOCH et al., 2002; Hashemi, 2003; Gong et al., 2006).

Fica ainda evidente nesta figura que se tem um leve aumento no valor da força máxima e uma diminuição no deslocamento até a fratura dos corpos

de prova contendo agente de acoplamento, o que indica diminuição da ductilidade deste compósito como mostrado por Gong et al., 2005, e Gong et al., 2007. Isso pode ser atribuído à melhor interação interfacial, dificultando a mobilidade das cadeias.

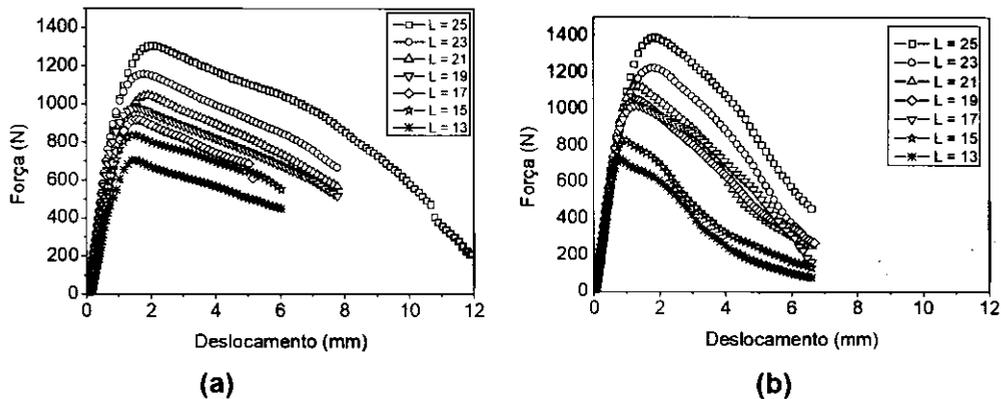


Figura 6.13: Curvas de  $F \times d$  para compósito de matriz PP com 5% de partículas de madeira - PP5M (a), e para compósito com 5% de partículas de madeira e 10% de agente de acoplamento - PP5M10AM (b).

As imagens mostradas na Figura 6.14 representam o desenvolvimento da zona de deformação do ligamento durante a fratura dos compósitos de matriz polipropileno contendo 5% de partículas de madeira com e sem a presença de um agente de acoplamento PP5M10AM e PP5M, respectivamente. Destas imagens verifica-se o escoamento do material na região do ligamento, caracterizado pela formação de uma região esbranquiçada em torno da raiz da trinca até que se inicie o rasgamento e finalmente tem-se o colapso total do corpo de prova.

Acredita-se que a formação dessa região esbranquiçada seja provocada pela flutuação de densidade de fissuras devido ao processo de formação de múltiplas fissuras, já explicado anteriormente, indicando que o ligamento começou a escoar e deformar plasticamente. Esta é mais uma forma de se mostrar que estão sendo satisfeitos os pré-requisitos para aplicação do método EWF, como evidenciado na literatura (Gong et al., 2006; Gong et al., 2007; Arencón et al., 2007; Heino et al., 2009 ou 1997; Peres, 2009, Ferrer-Balas et al., 2002).



A Figura 6.15 mostra um perfil de imagem de infravermelho da superfície dos corpos de prova, detalhados na Figura 6.14, obtido com uma câmara termográfica. Na figura também estão mostrados gráficos de temperatura versus deslocamento, representando a variação de temperatura na região esbranquiçada e em torno dela (linha branca em destaque). A partir das imagens e dos gráficos observa-se que a região com a temperatura mais elevada é aquela associada à zona esbranquiçada onde ocorre o processo de fratura propriamente dito (zona interna de processo de fratura).

Tem-se uma variação em torno de 1°C na zona de processo em relação à zona externa a esta para o compósito sem agente de acoplamento (PP5M) enquanto para a composição contendo agente de acoplamento (PP5M10AM) tem-se um aumento em torno de 2°C. Isso é atribuído ao aumento da resistência do compósito à deformação, promovido pela presença do agente de acoplamento que dificulta a mobilidade das cadeias, mostrado anteriormente, que se manifesta como um aumento da energia interna e, conseqüentemente, aquecimento na região de deformação. Isto está de acordo com estudos de Mimaroglu et al., 1995.

Vale enfatizar que essas temperaturas foram medidas na superfície das amostras, portanto as temperaturas internas podem ser substancialmente diferentes do valor da superfície devido à baixa condutividade térmica dos polímeros. No entanto, os valores medidos são satisfatórios para obtenção de informações sobre o comportamento de deformação permanente dos compósitos de matriz polimérica.

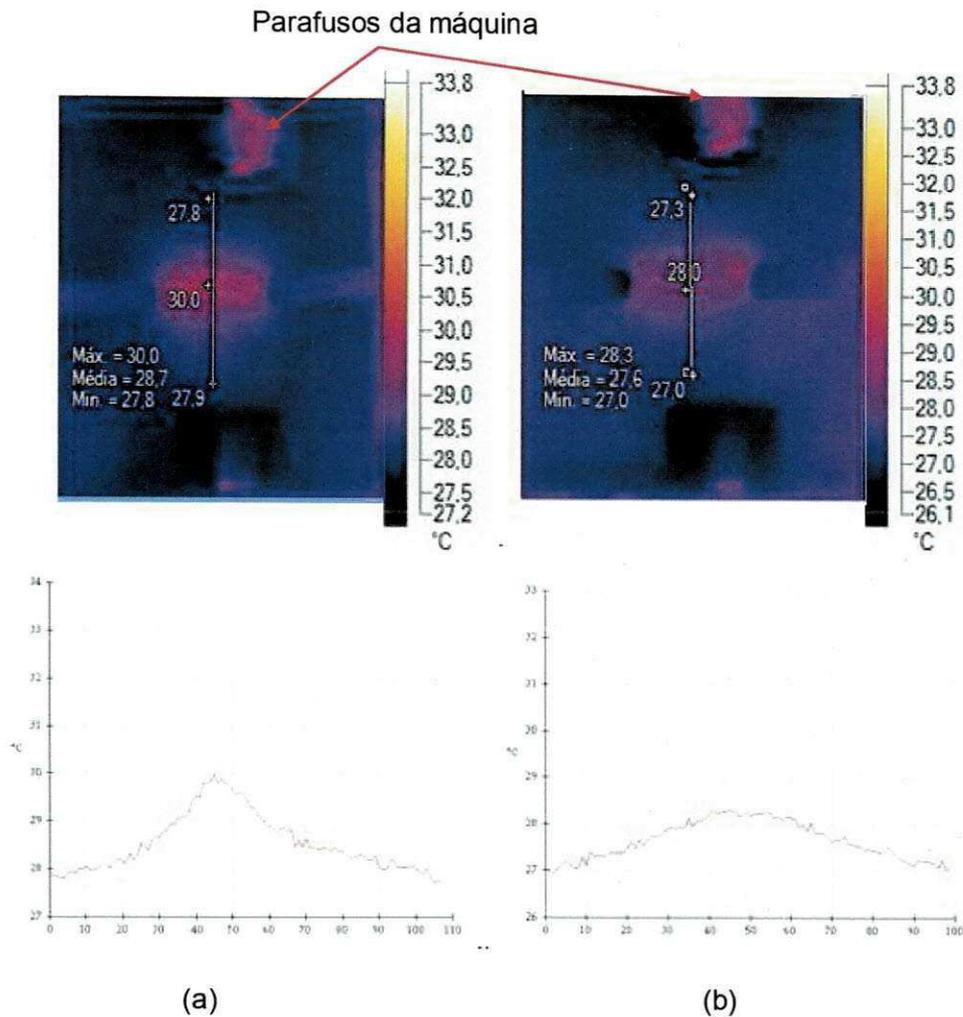


Figura 6.15: Imagens de infravermelho do processo de fratura, no ponto referente à força máxima, de corpos de prova com espessura de 3 mm com comprimento de ligamento de 23 mm para compósito de matriz PP com 5% de partículas de madeira com e sem agente de acoplamento - (a) PP5M10AM e (b) PP5M, respectivamente.

Corroborando os resultados mostrados nas Figura 6.13, 6.14 e 6.15, verifica-se, no gráfico da Figura 6.16, que a linha de regressão representativa do compósito contendo o agente de acoplamento – PP5M10AM apresenta menor inclinação (valor do  $\beta_{w_p}$ ) do que a linha de regressão para o compósito sem este aditivo – PP5M. Isso vem confirmar que a melhoria na adesão interfacial, promovida pelo agente de acoplamento, restringiu a mobilidade das cadeias, diminuindo a ductilidade do compósito, como visto na literatura (Gong et al., 2006; Gong et al., 2007; Arencón et al., 2007).

Os resultados numéricos dos parâmetros do método EWF (trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , e o trabalho essencial não específico de fratura,  $\beta w_p$ ) e o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) para os compósitos PP5M10AM e PP5M, também estão representados na Figura 6.16.

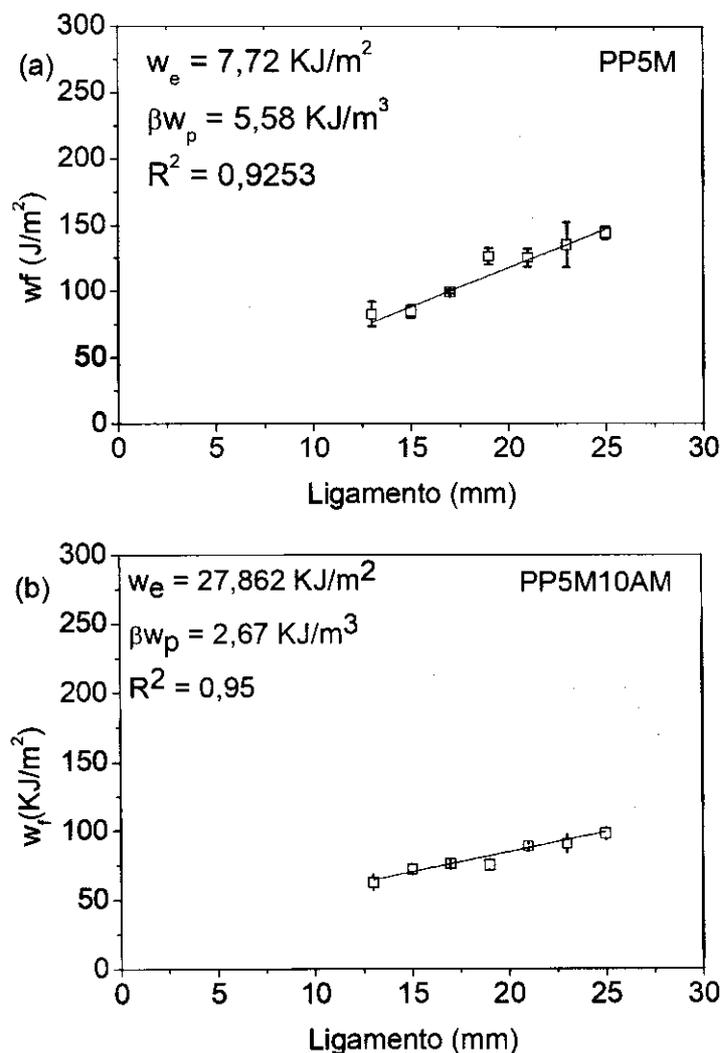


Figura 6.16: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $l$ ) compósito de matriz PP contendo 5% de partículas de madeira sem agente de acoplamento (PP5M) (a) e com 10% de agente de acoplamento (PP5M10AM) (b).

Foi mostrado anteriormente neste trabalho e na literatura (Gong et al., 2006, Gong et al., 2005), que os valores do trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , para compósitos foram consideravelmente menores do que aquele apresentado pela matriz e o  $\beta w_p$  global diminui com o aumento do teor de

partículas de madeira, visto que as partículas de madeira restringem a mobilidade da cadeia molecular da matriz.

Observa-se ainda na Figura 6.16, que o valor do  $w_0$  apresentou recuperação quando se adiciona um agente de acoplamento em relação ao compósito sem a presença deste aditivo. Implicando no fato de se ter maior interação entre partículas/matriz o que exige maior quantidade de energia para desenvolvimento do processo de fratura, isto é, maior energia para descolar e/ou remover as partículas, e quebrar toda forma de interação interfacial, entre os elementos do compósito, corroborando os resultados apresentados na Figura 6.15, e ainda está de acordo com estudos anteriores (Gong et al., 2005; Gong et al., 2006; Heino et al., 2009; Yamakawa, 2005).

Os resultados numéricos mostram que para o compósito contendo agente de acoplamento - PP5M10AM, o trabalho não essencial específico de fratura,  $\beta w_p$ , sofreu uma redução, em torno de 50%, em relação àquele apresentado pela amostra sem a presença deste aditivo. Esse fato já era esperado, e corrobora com a diminuição do deslocamento até a ruptura e restrição da zona plástica, visto que este é um valor que representa toda a energia plástica desenvolvida em torno da zona de processo de fratura, o que está de acordo com estudos reportados na literatura (Wong & Mai, 2004; Bárány, et al., 2010).

Ainda é possível verificar a boa linearidade apresentada pelos resultados do coeficiente de correlação linear simples,  $R^2$ , o que confirma a possibilidade de uso do método EWF para avaliar o efeito da presença de partículas de madeira, bem como o efeito do compatibilizante neste tipo de compósito, como afirmado por Heino et al., 2009, e Yamakawa, 2005.

#### **6.4 Influência da espessura dos corpos de prova sobre os parâmetros do EWF**

Nos ensaios preliminares com a matriz pura, foram usados corpos de prova com espessura de 3 mm. Nos estudos relatados no item (6.1.2) foi evidenciada a formação de uma zona de processo escoada com deformação plástica elevada. Isso pode ser confirmada nas curvas  $F \times d$  mostradas na (

Figura 6.3). Este comportamento é apresentado por alguns *grades* de polipropileno e segundo estudos da literatura (MasPOCH et al., 1998; MasPOCH

et al., 2002; Arencón et al., 2007) uma forma de se minimizar efeitos do empescoçamento elevado é trabalhar com amostras de menor espessura.

Diante do exposto e com o objetivo de se avaliar a influência da espessura nos parâmetros do método EWF, foi feito um estudo comparativo dos parâmetros deste método, obtidos de corpos de prova de polipropileno puro e do compósito PP5M com espessuras de 3 e 2 mm produzidas sob as mesmas condições de processamento, inserção de entalhe e pré-trinca, variando o comprimento do ligamento em 6 níveis.

Na Figura 6.17 foram dispostas as curvas  $F \times d$  obtidas de corpos de prova de polipropileno com espessura de 3 e 2 mm, (a) e (b) respectivamente, para diferentes comprimentos de ligamento. Na Figura 6.17 também foram dispostas as curvas comparativas representando estas espessuras para amostras com comprimento de ligamento igual a 23 mm, visto que a mesma representa o comportamento dos demais ligamentos.

Observou-se que cada grupo específico de curvas, representando as duas espessuras, apresentou forma praticamente idêntica entre si para os diferentes comprimentos de ligamento, indicando que o modo de fratura parece ser independente dos diferentes comprimentos estudados. A similaridade das curvas pode ser confirmada na Tabela 6-3, onde os valores das tensões líquidas apresentam variação dentro do intervalo de 10% do valor da tensão média.

Pode-se ainda observar que amostras com espessura menor (2 mm) apresentaram um maior deslocamento (em torno de 50% maior), após escoamento, quando comparadas com amostras de maior espessura (3 mm). Por outro lado, as amostras com maior espessura apresentam valores de força máxima em torno de 14% superior aos apresentados por amostras de menor espessura, confirmando estudos anteriores (MasPOCH et al., 1998 Arencón et al., 2007). Que atribuíram isso à presença de maior área de resistência mecânica nas amostras de maior espessura.

A Figura 6.17 (c) mostra um resumo do comportamento mecânico do material, quando submetido às condições de ensaio anteriormente descritas. Nesta figura se confirma a dependência das propriedades mecânicas, obtidas do ensaio de tração, com a variação da espessura das amostras de

polipropileno puro. Observa-se uma variação em torno de 30% no valor da força máxima, enquanto que a amostra com menor espessura (2 mm) apresentou deslocamento até a ruptura em torno de 100% maior que a amostra de maior espessura (3 mm).

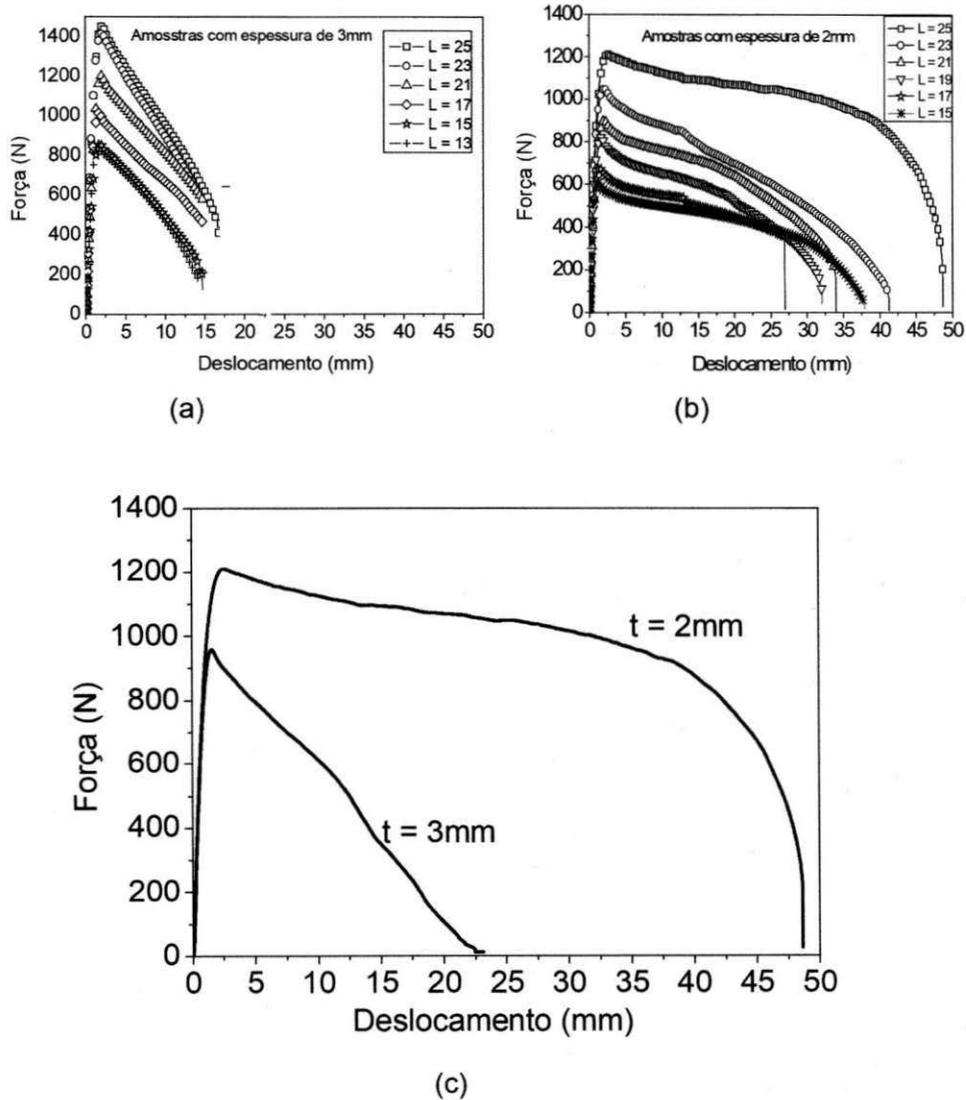
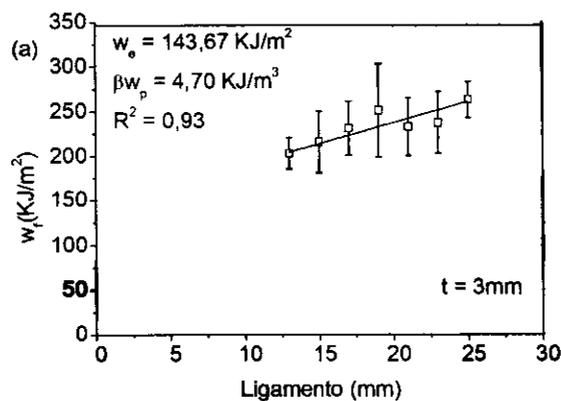


Figura 6.17: Curvas de Força versus Deslocamento do polipropileno puro com espessura de 3 (a) e 2 mm (b) diferentes comprimentos de ligamento e curva comparativa das duas espessuras para o comprimento de ligamento igual 23 mm (c).

Tabela 6-3: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm.

Ligamento l (mm)	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
13	25,07
15	26,57
17	22,52
19	23,42
21	21,79
23	24,71
25	21,01
$\sigma_m$	23,58
Desvio padrão	1,97
$\sigma_{min}$	27,12
$\sigma_{max}$	21,23

Os valores numéricos, após linearização do gráfico de  $w_f$  plotado em relação a  $l$ , estão mostrados na Figura 6.18. Observou-se uma menor correlação linear entre  $w_f$  e  $l$  das amostras com menor espessura, quando se utilizou todos os pontos experimentais, isto é, obteve-se uma maior dispersão dos valores obtidos. Isso pode ser atribuído a extrapolação dos valores experimentais de  $l$ , que deveria estar num intervalo de 6-10 mm até um máximo 17,7 mm. Desta figura observou-se ainda que o valor do  $w_e$  foi significativamente afetado com a variação da espessura. Amostras com espessura de 2 mm apresentaram um valor em torno de quatro vezes maior que aquele apresentado pela amostra com espessura de 3 mm, enquanto que o valor do  $\beta w_p$  não sofreu variação significativa.



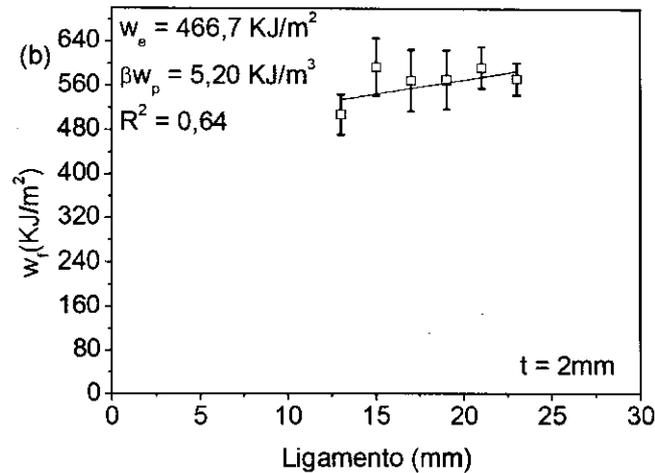


Figura 6.18: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $L$ ) para amostras de polipropileno puro com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b).

Os valores mostrados na Tabela 6-4 mostram valores válidos que asseguram que a fratura ocorreu sob estado plano de tensão ( $t \ll 25w_e/\sigma_y$ ) e assegura ainda escoamento do ligamento antes da propagação da trinca ( $l < 2r_p$ ).

Tabela 6-4: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm.

$\sigma_y$ (MPa)	14,34
$E$ (MPa)	823,00
$w_e$ $\text{KJ/m}^2$	466,70
$2r_p$ (mm)	594,85
$t \ll$	813,63

Os resultados obtidos mostraram-se contrários aos apresentados por Saleemi e Naim, 1990, os quais verificaram que para polímeros dúcteis o  $w_e$  é independente da espessura e Kaiger-Koksis et al., 1996 que sugeriram, para copoliésteres amorfos, que  $w_e$  também fosse independente da espessura, porém segundo estes pesquisadores, o parâmetro pode variar ou não com a espessura, dependendo de cada material e da faixa estudada. Por outro lado, os resultados aqui obtidos estão de acordo com estudo feito por Maspoeh, et al., 1998, os quais mostraram que no polipropileno isotático o trabalho

específico de fratura  $w_f$  diminui à medida que se aumenta a espessura dos corpos de prova e, que o parâmetro  $w_e$  é o mais afetado por esta variação. Este comportamento também foi mostrado por Peres, 2009 e Yamakawa, 2005, em polietileno de alta densidade e blendas de poliamida 6, respectivamente.

Este efeito vem sendo explicado tomando como base a morfologia pele-núcleo (*skin-core*) que ocorre nos polímeros semicristalinos durante o resfriamento, principalmente de peças injetadas (Friedrich, 1983; Mouzakis et al., 2000; Ferrer-Balas, 2001; Yamakawa, 2005; Peres, 2009; Arencón, 2007; Bárány et al., 2010).

Tamanho, distribuição de tamanho e alterações morfológicas nos esferulitos dos polímeros cristalizáveis podem variar de acordo com a história térmica a que estes são submetidos e a presença de agentes de nucleação. Em condições especiais, por exemplo, durante a moldagem por injeção, as diferentes condições de resfriamento podem conduzir diferenças na morfologia em toda a espessura da amostra, formando a morfologia pele-núcleo. No caso das zonas rapidamente resfriadas (pele), uma microestrutura com esferulitos menores ou mesmo ausência destes pode predominar. Por outro lado, nas regiões resfriadas mais lentamente (núcleo), há predominância de esferulitos maiores (Friedrich, 1983). Assim, a superfície (pele) é composta de uma estrutura com esferulitos menores e menos perfeitos e o aumento da espessura leva a uma menor contribuição da pele-núcleo (*skin-core*) no comportamento global do material, nestas condições tem-se maior contribuição do núcleo, isto é, peças mais espessas apresentam maior cristalinidade.

Os resultados estão ainda em concordância com aqueles mostrados por Maspoch et al., 2002, onde o valor do trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , diminui enquanto que  $\beta w_p$  aumenta com a presença de cristais mais perfeitos.

Como forma de se visualizar melhor o tipo de deformação ocorrido nos corpos de prova nas duas espessuras diferentes foram obtidas fotografias através de um microscópio dotado de câmara, das superfícies de fratura (perpendicular ao plano de fratura) de corpos de prova após realização dos ensaios de tração. Para fins de comparação, os corpos de prova tiveram o

mesmo comprimento de ligamento ( $l = 15 \text{ mm}$ ). A Figura 6.19 (a) representa corpo de prova com espessura de 3 mm e (b) espessura de 2 mm.

De uma observação lateral todos os corpos de prova demonstram um escoamento total do ligamento semelhante, mas podem-se observar dois tipos de fratura: um é altamente deformado com região de empescoçamento seguido de rasgamento visível (Figura 6.19 (b)) e outro apresentando superfície com menor deformação (Figura 6.19 (a)). Ficou claro na figura que a proporção relativa de região deformada, comparado (a) e (b), é reduzido à medida que aumenta a espessura e este aumento pode levar ao aparecimento de comportamento frágil, como mostrado na literatura (Maspoch et al., 1998).

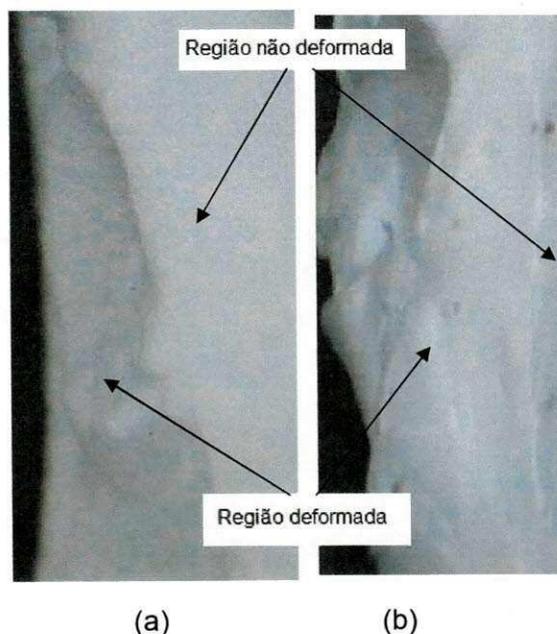


Figura 6.19: As fotografias do processo de fratura de corpos de prova de polipropileno puro com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b).

O comportamento até então discutido, para a matriz pura, foi retratado para o compósito contendo 5% de partículas de madeira (PP5M) quando se variou a espessura das amostras. Este comportamento está mostrado na Figura 6.20:, onde fica claro uma diminuição em torno de 95% no valor de trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ ) com o aumento da espessura e uma variação, pouco significativa, do valor do  $\beta w_p$ .

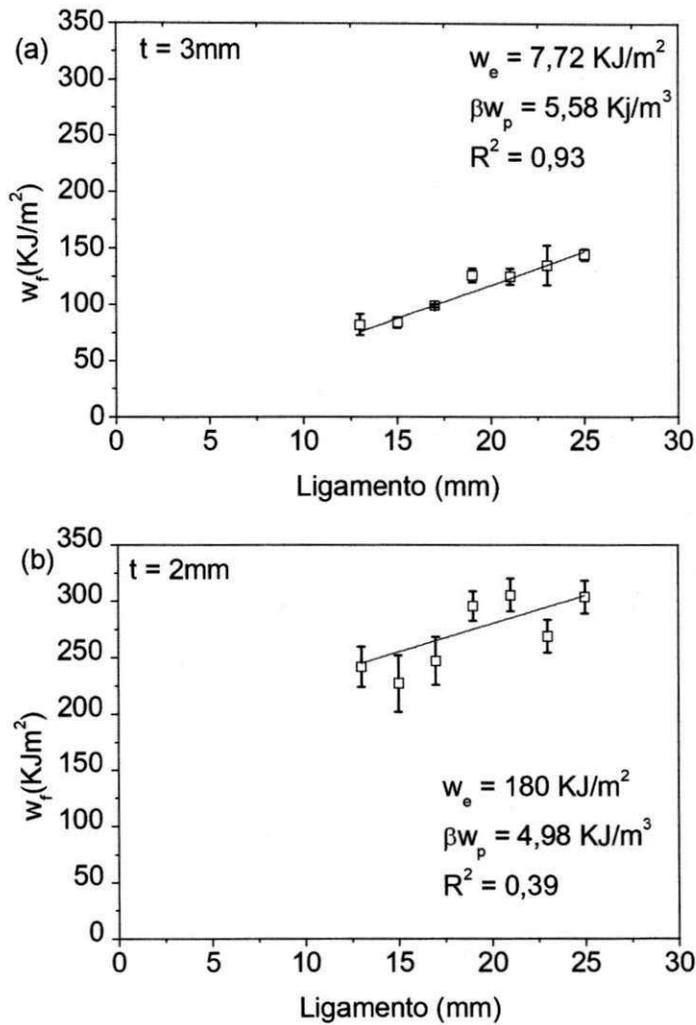


Figura 6.20: Trabalho essencial específico de fratura ( $w_f$ ) em função do comprimento de ligamento ( $l$ ) para o compósito de matriz PP contendo 5% de partículas de madeira (PP5M) com espessura de 3 mm (a) e 2 mm (b).

### 6.5 Influência do envelhecimento (tempo de exposição à radiação UV) sobre os parâmetros do EWF

Neste item foi estudado o efeito do envelhecimento acelerado por exposição à radiação ultravioleta (UV-A) sobre os parâmetros do EWF para amostras de polipropileno puro e o compósito com 5% de partículas de madeira

(PP5M), sem a presença de estabilizantes nem pigmentos, expostos a este tipo de radiação por um período de 5 (cinco) semanas. Para tanto, se fez uso do ensaio de tração unidirecional em corpos de prova tipo DENT com espessura de 2 mm. De forma semelhante aos casos anteriores, para cada amostra estudada foram ensaiados, no mínimo, 6 comprimentos de ligamento diferentes e para cada comprimento de ligamento testou-se 5 corpos de prova. Vale ressaltar que neste item as curvas  $F \times d$  foram apresentadas com linhas cheias, ao contrário do que se vinha mostrando até aqui, com símbolos, visto que ficou difícil de visualizar e diferenciar curvas dos subgrupos de amostras com menor comprimento de ligamento após exposição à radiação UV-A.

Sabe-se que tanto o polipropileno como seus compósitos são muito sensíveis à foto-degradação. No caso do polipropileno, o mesmo contém impurezas capazes de absorver a radiação e desta forma catalizar a fotodegradação quando na presença de raios ultravioletas e  $O_2$ . Vale lembrar ainda que este tipo de degradação é governado por difusão de  $O_2$  no polímero e que a mesma é um fenômeno de superfície, concentrando-se nas camadas superficiais, devido à limitação de passagem do oxigênio para o interior das amostras, e portanto, sofre influência significativa da espessura das mesmas (Schoolenberg & Vink 1991; Schoolenbrg & Meijer, 1991; Rabello, 1998; Santos, 2000; Yakimets et al., 2004).

Pesquisadores (Carlsson & Wiles, 1976; Seldén et al., 2004) também mostraram que a foto-oxidação de polipropileno pode levar a alterações morfológicas, incluindo cisão de cadeia do polímero, liberando segmentos moléculares mais curtos e quebra de emaranhados nas regiões amorfas. Segundo eles, esses segmentos podem se reorganizar em uma fase cristalina, processo esse, conhecido como quemicrocristalização. A consequência prática mais importante deste processo é a fissuração espontânea da superfície causada por contração das camadas de superfície.

Na Figura 6.21 foram dispostas imagens comparativas da aparência superficial, examinadas por microscopia óptica, das amostras de polipropileno puro antes (a) e depois (b) do envelhecimento acelerado. Ficou evidenciado que após as 5 semanas de exposição à radiação UV-A o polipropileno sofreu uma degradação da superfície onde se observa o aparecimento de várias

fissuras (Figura 6.21 b), perpendiculares à direção de fluxo de injeção, evidenciando uma camada degradada.

Esses resultados estão de acordo com a literatura (Carlsson & Wiles, 1976; Schoolenberg & Vink 1991; Schoolenbrg & Meijer, 1991; Rabello, 1998; Santos, 2000; Yakimets et al., 2004; Seldén et al., 2004). Segundo Stark e Matuana, 2006, em seus estudos sobre fotodegradação de polipropileno, após um período de exposição a partir de 4 semanas, esta camada superficial degradada tem profundidade em torno de 0,5 mm, a qual poderá ou não influenciar o comportamento mecânico do polímero.

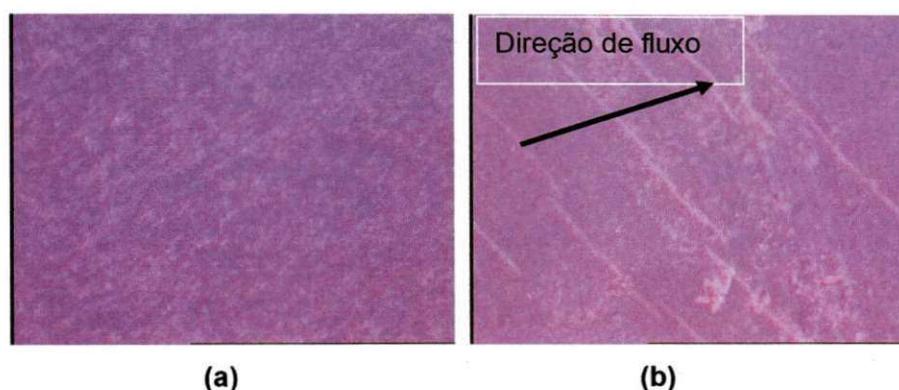


Figura 6.21: Microscopia óptica de polipropileno antes (a) e depois (b) de 5 semanas de envelhecimento acelerado (exposta à radiação UV-A).

Segundo Li & Ragaukas, 2000, em compósitos, de natureza semelhante ao estudado neste trabalho, o processo de fotodegradação na matriz de polipropileno é acelerado pela presença de partículas lignocelulósicas, como as partículas de madeira, onde a quebra da lignina em produtos solúveis em água leva à formação de grupos cromóforos tais como ácidos carboxílicos, quinonas, e radicais hidropéroxí que catalisam a fotodegradação. Estes grupos reagem com o oxigênio livre e o efeito destas reações no polipropileno é uma predominância de cisão da cadeia e, conseqüentemente, uma redução na densidade de moléculas atadoras e emaranhamentos da fase amorfa. Estas alterações provocaram uma redução na massa molar e diminuição de todas as propriedades mecânicas, fragilizando o compósito e promovendo mudanças na coloração do mesmo (Jabarin & Lofgren, 1994; Deka & Maji, 2012).

As imagens obtidas através de microscopia óptica das amostras do compósito PP5M antes (a) e depois (b) de 5 semanas sob radiação UV-A estão mostradas na Figura 6.22. O compósito antes da exposição se mostra com superfície lisa e sem irregularidades, Figura 6.22 (a), enquanto que a aparência superficial das amostras envelhecidas (Figura 6.22 (b)) apresentaram uma mudança drástica devido à exposição à radiação UV-A, onde se observou grande quantidade de fissuras longitudinais e transversais, mostrando ainda um descolamento e exposição de partículas de madeira.

O resultado físico desse fato pode ser a perda de propriedades mecânicas do compósito, pois além da degradação da matriz, pode-se ter a degradação das partículas de madeira, onde ocorre principalmente a deterioração da lignina, na superfície da madeira, e resulta em uma região rica em celulose, com isso a superfície oxidada torna-se mais sensível à presença de umidade e, como resultado, as paredes celulares da madeira incham facilitando a penetração da luz favorecendo uma maior degradação. Além disso, o inchamento da partícula de madeira compromete a interação interfacial madeira / matriz podendo ainda criar microfissuras na matriz e resulta em uma alteração na aparência e deterioração das propriedades mecânicas (Stark & Matuana, 2006).

Vale lembrar que os resultados apresentados neste trabalho correspondem ao compósito submetido à exposição à radiação UV-A sem aspersão de água e realizados à temperatura ambiente.

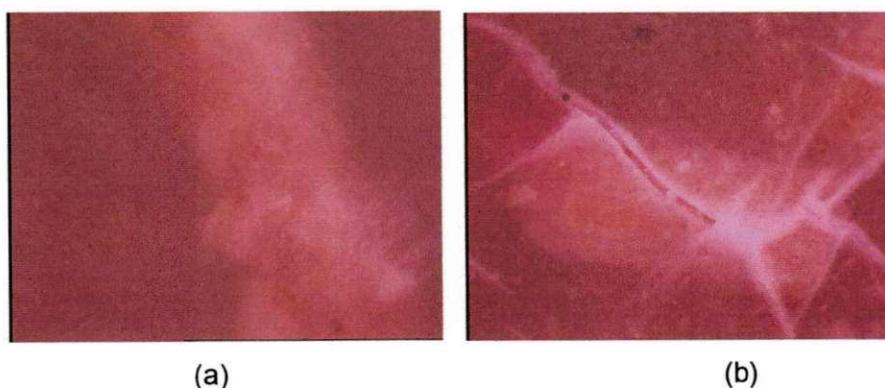
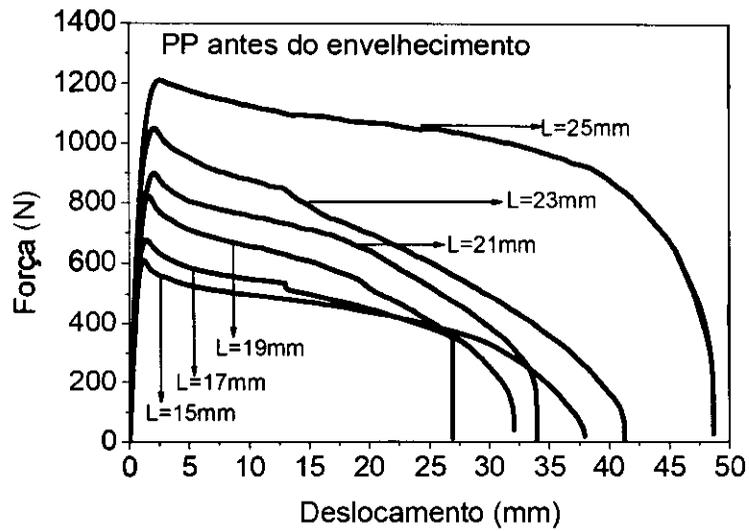


Figura 6.22: Microscopia óptica do compósito PP5M antes (a) e depois (b) de 5 semanas de envelhecimento acelerado (exposta à radiação UV-A).

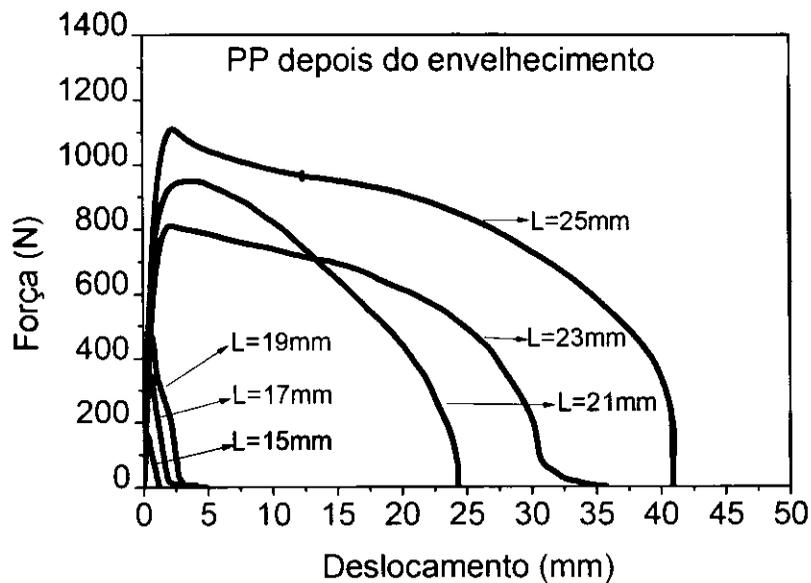
Os resultados obtidos estão de acordo com estudos similares reportados na literatura (Stark & Matuana, 2006; Seldén et al., 2004; Fabiyi, et al., 2006; Fabiyi, et al., 2008; Ndiaye et al., 2008; Santos et al., 2011), os quais mostraram que, com um período de exposição a partir de 4 semanas, tem-se a formação de uma camada degradada resultando em um material com perda de brilho e de cor e a presença de fissuras superficiais. Nos compósitos a camada degradada é ainda mais visível e tem-se o aumento desta com o aumento no teor de partículas de madeira. Segundo Fabiyi, et al., 2006, os danos promovidos pela exposição à radiação UV aos compósitos tipo WPC's, tendo o polipropileno como matriz, tem uma profundidade limitada, mesmo após 10 anos de exposição.

Nas Figura 6.23 (a) e (b) são apresentadas curvas de  $F \times d$  para amostras de polipropileno puro antes e depois da exposição à radiação UV-A, respectivamente. Observou-se que para o grupo de curvas representando amostras não envelhecidas tem-se uma auto similaridade entre estas para todos os comprimentos de ligamentos, com já mostrado no item 6.1.2. Por outro lado o grupo de curvas representativo das amostras após exposição à radiação UV-A (Figura 6.23 (b)) mostraram-se divididos em dois subgrupos com características distintas. Verifica-se que não existe similaridade das curvas, como retratada na Tabela 6-5.

Em se tratando destes conjuntos de curvas distintos para diferentes comprimentos de ligamentos pode-se detalhar separadamente como segue. Inicialmente teve-se um conjunto de curvas, para comprimento de ligamento entre 21 a 25 mm, apresentando características de material dúctil, onde há uma região de comportamento elástico linear, seguido de um ponto de máximo na força com uma região característica de escoamento e elevado deslocamento até a ruptura, comportamento semelhante ao apresentado por amostras não envelhecidas de mesmo comprimento de ligamento. Porém, ao se diminuir o comprimento do ligamento, variação entre 13 a 19 mm, apareceu um segundo conjunto de curvas com característica de material frágil necessitando de baixos valores de força no ponto máximo e elevada redução no deslocamento até a ruptura.



(a)



(b)

Figura 6.23: Curvas  $F \times d$  típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno puro antes do envelhecimento (a) e depois do envelhecimento (b).

Os valores descritos na Tabela 6-5 mostram uma variação muito grande entre eles ficando claro um aumento no valor da tensão líquida quando se tem aumento no comprimento de ligamento, o que caracteriza um modo misto de

fratura (tensão plana/deformação plana). Neste caso os dados não representam medidas válidas para o método EWF.

Tabela 6-5: Tensões líquidas máximas atingidas por cada comprimento de ligamento para amostras de polipropileno puro após a exposição ao envelhecimento acelerado.

Ligamento l	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
15	7,27
17	12,03
19	8,16
21	19,07
23	20,61
25	22,21
$\sigma_m$	14,89
$\sigma_{min}$	13,40
$\sigma_{max}$	17,13

Para melhor visualizar a mudança no comportamento destes subgrupos de curvas, em relação às amostras antes do envelhecimento, devem-se observar as curvas destacadas na Figura 6.25 (a) e (b) as quais mostraram curvas F x d representativas do subgrupo de amostras de maior comprimento de ligamento ( $21 \leq l \leq 25$ ) e para o segundo subgrupo com comprimento de ligamento de menor extensão ( $13 \leq l \leq 19$ ), respectivamente. Estas amostras apresentam uma camada superficial degradada o que diminui ainda mais a espessura útil dos corpos de prova, como mostrado na literatura (Fabiya, et al., 2006).

Ao se analisar a Figura 6.25 (a), representada aqui por amostra de comprimento de ligamento igual a 21 mm, verificou-se uma redução em torno de 10% no valor da força máxima e de 22% no deslocamento até a ruptura, vale ressaltar que estes valores se repetiram para os demais comprimentos de ligamentos deste subgrupo, o que mostrou que para estas dimensões de amostras o envelhecimento acelerado teve pouca influência sobre as propriedades mecânicas do polipropileno.

Por outro lado, ao comparar resultados do segundo subgrupo (Figura 6.25 (b)), representado aqui por amostra de comprimento de ligamento igual a 15mm, entre curvas de mesmo comprimento de ligamento antes e depois do

envelhecimento verificou-se uma diferença significativa nos resultados, onde se tem uma redução em torno de 75% na força máxima e de 88% no valor do deslocamento até a ruptura para amostras envelhecidas.

Esta diferença de comportamento nos dois subgrupos pode ser devido ao fato de que uma amostra, tanto de polipropileno puro como do compósito, após a exposição à radiação ultravioleta, é descrita como sendo constituída por um substrato dúctil (interior da amostra) e uma camada de superfície frágil como na Figura 6.24, para os compósitos PP5M.

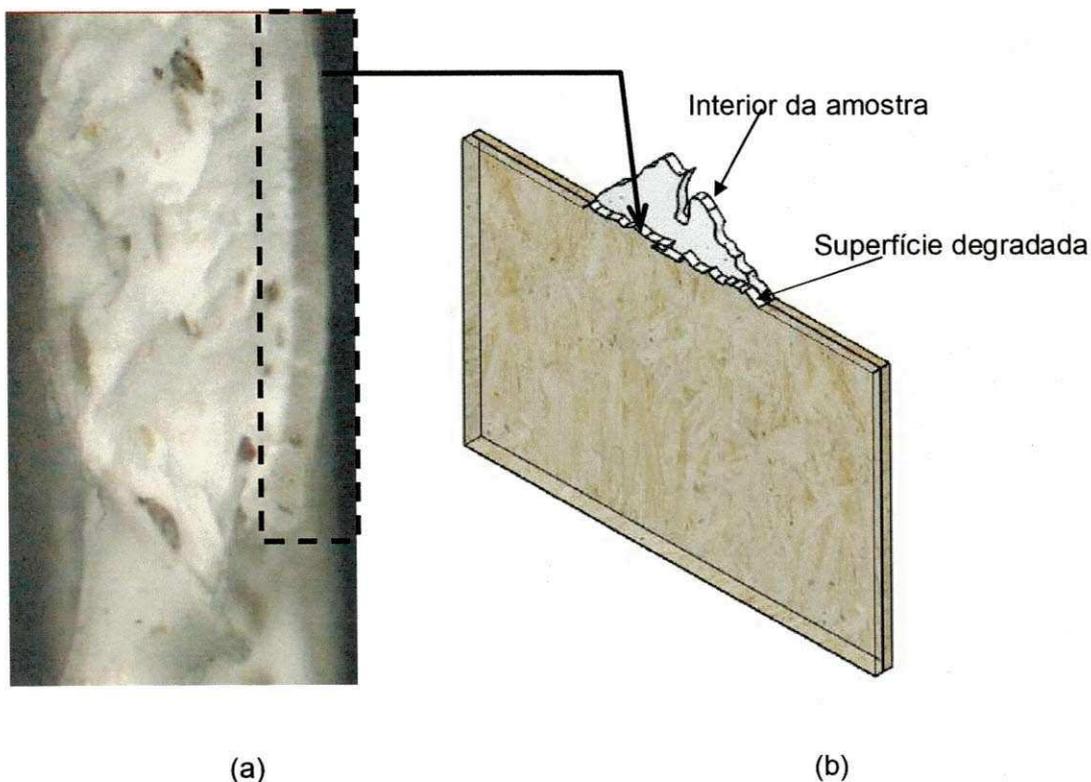


Figura 6.24: imagem da vista de topo da região fratura de amostra de PP5M (a) depois do envelhecimento acelerado por um período de 5 semanas e desenho esquemático desta vista em 2D (b).

Na imagem da fratura verificou-se uma região de aparência característica de fratura frágil (superfície lisa), destacada no esquema da direita como uma camada mais clara. Observou-se apenas uma superfície degradada visto que as amostras foram expostas apenas de um lado, isto é a luz foi incidida em apenas uma das superfícies da amostra. Este comportamento de fratura foi claramente visível durante o ensaio de tração onde ao se atingir um

determinado valor de deslocamento teve-se a ruptura da camada degradada e o restante da amostra continuou se deformando até a ruptura.

Quando se tem amostras de menor comprimento de ligamento, tem-se uma quantidade de substrato dúctil diminuída em relação às amostras de maior comprimento o que pode provocar um efeito sobre as propriedades mecânicas e comportamento de fratura do polipropileno exposto à radiação UV, passando bruscamente do comportamento dúctil para um comportamento frágil e ou pela possibilidade de uma transição de plano de tensão/plano de deformação (Yakimets et al., 2004).

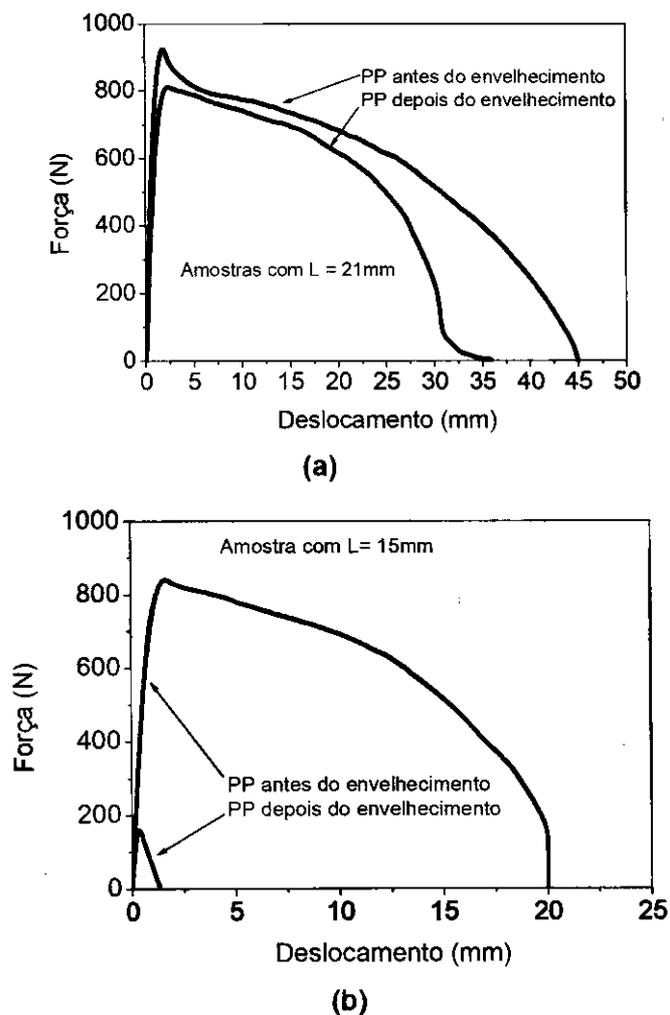


Figura 6.25: Curvas  $F \times d$  obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno puro antes e depois do envelhecimento para comprimento de ligamento de 21 mm (a) e comprimento de ligamento de 15 mm (b).

A mudança no comportamento de fratura das amostras envelhecidas está mais claramente evidenciada na representação gráfica (Figura 6.26) dos valores do trabalho total específico de fratura ( $w_f$ ) versus o comprimento do ligamento para amostras de polipropileno puro antes e depois do envelhecimento. A partir dos resultados foi aplicada uma regressão linear seguida da extrapolação até um valor do comprimento igual a zero e desta linearização foram obtidos os valores dos parâmetros do EWF (Figura 6.26).

Pela Figura 6.26 ficou evidenciada uma diminuição da tenacidade à fratura do polipropileno quando submetido ao envelhecimento acelerado. Isso já era esperado, pois além do entalhe e pré-trinca somaram-se a estes defeitos as fissuras superficiais que se formaram espontaneamente (Figura 6.21 b) após 5 semanas de exposição aos raios UV. Esse efeito foi similar ao reportado na literatura (Schoolenberg & Meijer, 1991; Schoolenberg & Vink 1991; Stark & Matuana, 2006; Seldén et al., 2004; Ndiaye et al., 2008; Santos et al., 2011 Yakimets et al., 2004) e segundo estes, o efeito da fotodegradação influencia as propriedades mecânicas da matriz.

Pela Figura 6.26 (b), obteve-se uma evidência de interceptação negativa com a extrapolação para ligamento igual a zero o que foi confirmada no valor negativo de  $w_e$  para amostras após envelhecimento. Isso vem confirmar uma mudança de comportamento de fratura. Segundo estudos descritos por Bárány et al., 2010, um valor de  $w_e$  negativo representa uma mudança no modo de falha (dúctil-frágil) ou transição de estado plano tensão/deformação das amostras durante o carregamento.

A diminuição do  $w_e$  pode ser atribuída à formação da camada danificada, pois nesta camada ocorre predominância de cisões de cadeia, assim foi necessária uma quantidade de energia bastante reduzida para promover a ruptura do material, visto que  $w_e$  representa a energia necessária para gerar novas superfícies e quebrar toda forma de interação no plano da trinca na zona de processo (Wong & Mai, 2004; Yakimets et al., 2004; Bárány et al., 2010).

Por outro lado, observou-se um aumento considerável da energia plástica dissipada na zona externa à zona de processo ( $\beta w_p$ ), porém é difícil afirmar qual medida de energia exata, visto que se obteve uma mudança no

comportamento de fratura, de forma que para melhor encontrar o valor desta energia se propõe a aplicar o método, em trabalhos posteriores, se propõe aplicar o método de partição de energia como recomendado por Bárány et al., 2010.

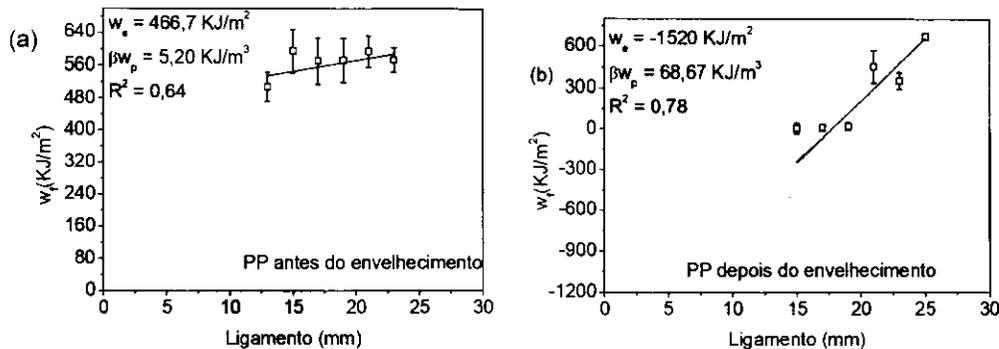
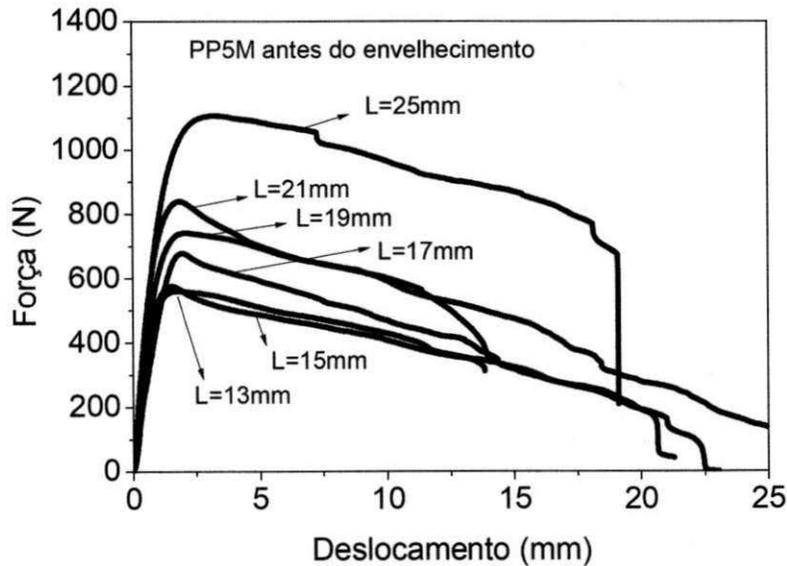


Figura 6.26: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura versus comprimento do ligamento de amostras de polipropileno puro antes e depois do envelhecimento artificial por um período de 5 semanas.

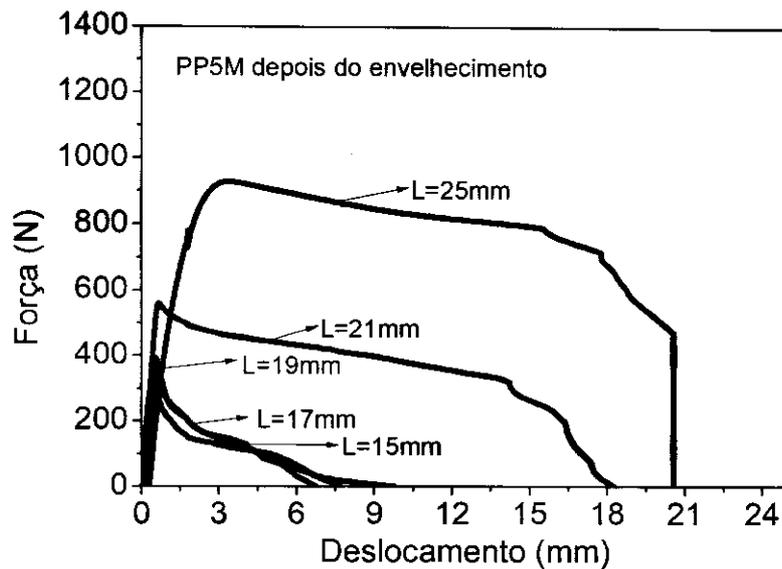
Com o objetivo de se avaliar o efeito do envelhecimento nos parâmetros do método EWF apresentados pelo compósito PP5M foram plotadas curvas de  $F \times d$  representando este compósito antes e depois da exposição à radiação UV-A, Figura 6.27 (a) e (b), respectivamente. Observou-se que, de forma semelhante ao comportamento mostrado pelo polipropileno puro, para o grupo de curvas representativas das amostras não envelhecidas tem-se uma auto similaridade entre estas, com já mostrado no item 6.2. Enquanto que o grupo de curvas representativo das amostras após exposição à radiação UV-A também se mostra dividido em dois subgrupos com características distintas (Figura 6.27 (b)): subgrupo I para amostras de maior comprimento de ligamento ( $21 \leq l \leq 25$ ), apresentando características de material dúctil, e subgrupo II para amostras com comprimento de ligamento de menor extensão ( $13 \leq l \leq 19$ ), com característica de material frágil. De forma semelhante ao mostrado pelo PP puro, não existe similaridade entre as curvas, como pode ser confirmado na Tabela 6-6. Observa-se um aumento no valor da tensão líquida com o crescimento do ligamento o que caracteriza um modo misto de fratura (tensão plana/deformação plana). Neste caso não se tem medidas válidas para os parâmetros do método EWF, podendo se ter apenas valores qualitativos.

Na primeira série de curvas representando o subgrupo I tem-se, uma região de comportamento elástico linear, seguido de um ponto de força máxima, uma região característica de escoamento seguido de elevado deslocamento e posterior rasgamento e ruptura total, comportamento semelhante ao apresentado por amostras não envelhecidas de mesmo comprimento de ligamento. Porém, para a série de curvas representando o subgrupo II têm-se curvas com característica de material frágil com baixo valor de força no ponto máximo e elevada redução no deslocamento até a ruptura, quando se compara às amostras antes do envelhecimento de mesmo comprimento de ligamento.

Semelhante ao ocorrido com o polipropileno puro os valores de tensão máxima descritos na Tabela 6-6 mostram uma variação muito grande entre eles ficando claro um aumento no valor da testa quando se tem aumento no comprimento de ligamento, o que caracteriza um modo misto de fratura (tensão plana/deformação plana). Neste caso os dados não representam medidas válidas para o método EWF.



(a)



(b)

Figura 6.27: Curvas F x d típicas do método EWF obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras de polipropileno com 5% de partículas de madeira (PP5M) antes do envelhecimento (a) e depois do envelhecimento (b).

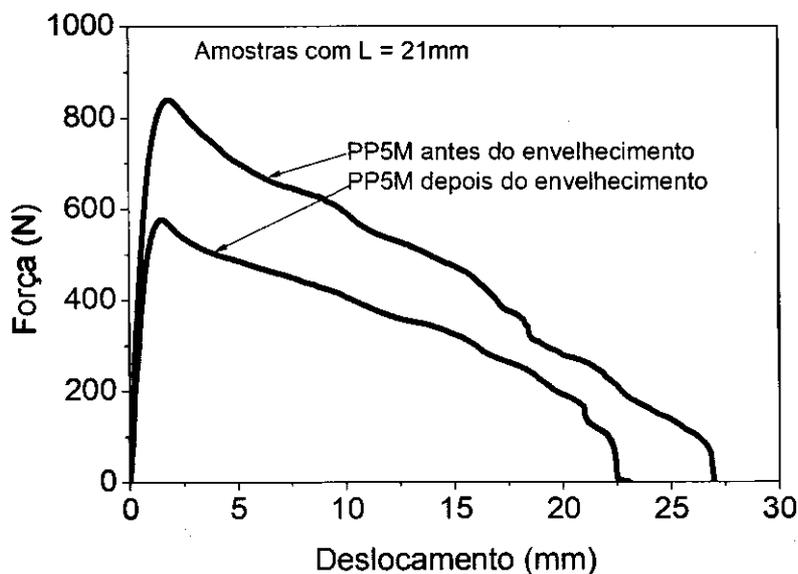
Tabela 6-6: Tensões líquidas máximas atingida por cada comprimento de ligamento para amostras do compósito PP5M após exposição ao envelhecimento acelerado.

Ligamento l	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
15	11,21
17	8,69
19	7,99
21	14,51
23	20,04
25	22,21
$\sigma_m$	14,11
$\sigma_{min}$	11,23
$\sigma_{max}$	14,35

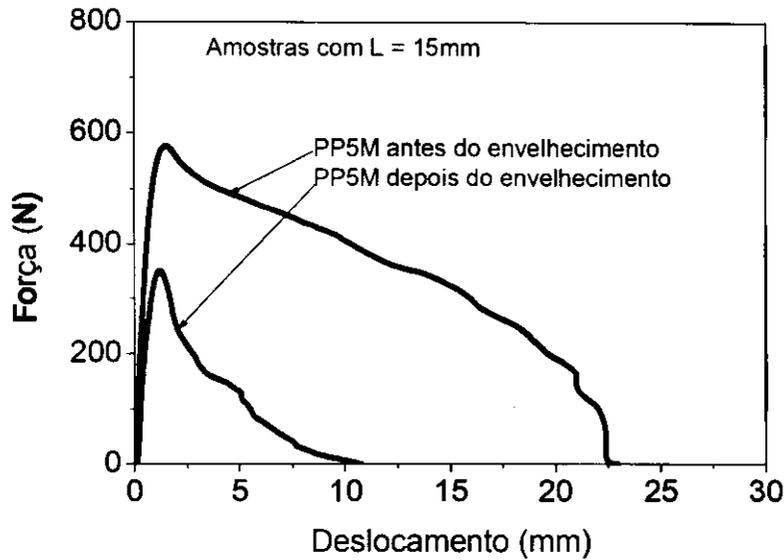
Para melhor visualizar a mudança no comportamento desses dois subgrupos de curvas mostradas pelas amostras do compósito PP5M depois do

envelhecimento devem-se observar as curvas destacadas na Figura 6.28 (a) e (b) as quais mostram curvas F x d representativas do subgrupo de amostras de maior comprimento de ligamento ( $21 \leq l \leq 25$ ) e para o segundo subgrupo com comprimento de ligamento de menor extensão ( $13 \leq l \leq 19$ ), respectivamente. Quando da análise da Figura 6.28 (a) verificou-se que o envelhecimento acelerado promoveu uma variação nos resultados, onde se observou uma redução em torno de 34% no valor da força máxima e de 17% no deslocamento até a ruptura. Vale ressaltar que estes valores se repetiram para os demais comprimentos de ligamento deste subgrupo, ficando evidenciado que, para estas dimensões de amostras, o envelhecimento acelerado promoveu, de forma semelhante ao ocorrido com o polipropileno puro, mudanças pouco relevante sobre as propriedades mecânicas do compósito PP5M.

No entanto, quando se compara os resultado do subgrupo II (Figura 6.28 (b)), representado aqui por amostra de comprimento de ligamento igual a 15 mm, com curvas de mesmo comprimento de ligamento antes do envelhecimento verificou-se uma diferença significativa nos resultados, onde se teve uma redução em torno de 45% na força máxima e de 57% no valor do deslocamento até a ruptura. Ficou evidente que para amostras com menor comprimento de ligamento o envelhecimento acelerado apresentou influência mais significativa que para aquelas de maior comprimento de ligamento. Isso possivelmente pode ser atribuído à diminuição da espessura da amostra após exposição, visto que se teve formação da camada degradada.



(a)



(b)

Figura 6.28: Curvas  $F \times d$  obtidas no ensaio de tração uniaxial, corpos de prova com espessura de 2 mm, para amostras do compósito (PP5M) antes e depois do envelhecimento para comprimento de ligamento de 21 mm (a) e comprimento de ligamento de 15 mm (b).

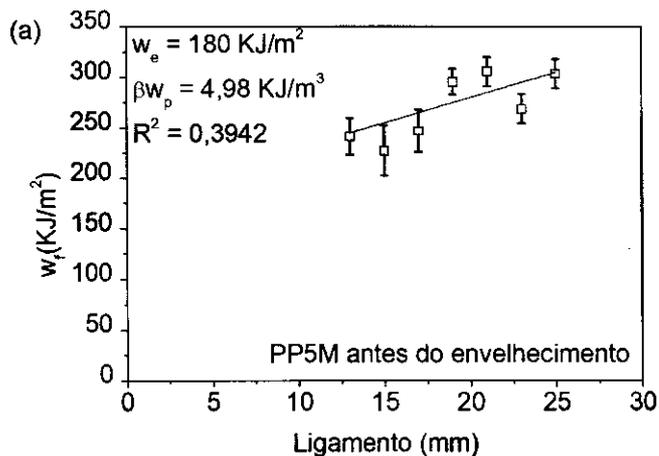
Semelhante ao ocorrido no polipropileno puro, o envelhecimento acelerado promoveu uma mudança no comportamento de fratura das amostras do compósito. Isso está evidenciado na representação gráfica (Figura 6.29 (b)) dos valores do trabalho total específico de fratura ( $w_f$ ) versus o comprimento do ligamento para amostras do compósito depois do envelhecimento.

Evidenciou-se também pela Figura 6.29 que, em comparação às amostras não expostas (Figura 6.29 (a)), foi necessário uma menor quantidade de energia para fraturar o compósito envelhecido. Resultados similares foram apresentados na literatura (Schoolenberg & Meijer, 1991; Schoolenberg & Vink 1991; Stark & Matuana, 2006; Seldén et al., 2004; Ndiaye et al., 2008; Santos et al., 2011 Yakimets et al., 2004). Outro evento retratado na Figura 6.29 (b) é a interceptação negativa com o eixo das ordenadas (valor negativo para o trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ )) para amostras depois do envelhecimento. De forma semelhante ao polímero puro, tem se a confirmação

de uma mudança no modo de falha (dúctil-frágil) das amostras envelhecidas durante o carregamento.

A diminuição no valor do  $w_e$  das amostras envelhecidas pode ser explicada pelo fato da degradação ocorreu preferencialmente na camada superficial, deixando um núcleo inalterado, assim avaliam-se amostras de menor espessura que aquelas não envelhecidas. Além disso, a energia de fratura diminuiu porque se tem a formação de defeitos (trincas) na superfície exposta o que facilita a propagação e geração de novas trinca, levando à necessidade de menor energia para ruptura das amostras. Isso tem sido relatado na literatura (Horst & Spoormaker, 1996 Wong & Mai, 2004; Yakimets et al., 2004; Bárány et al., 2010).

Corroborando os dados obtidos para o polipropileno puro observou-se um aumento no valor da energia plástica dissipada na zona externa à zona de processo ( $\beta w_p$ ), porém com o objetivo de se justificar este valor e também do  $w_e$ , fica proposto a aplicação do método, em trabalhos posteriores, fazendo uso de partição de energia, como recomendado por Bárány et al., 201.



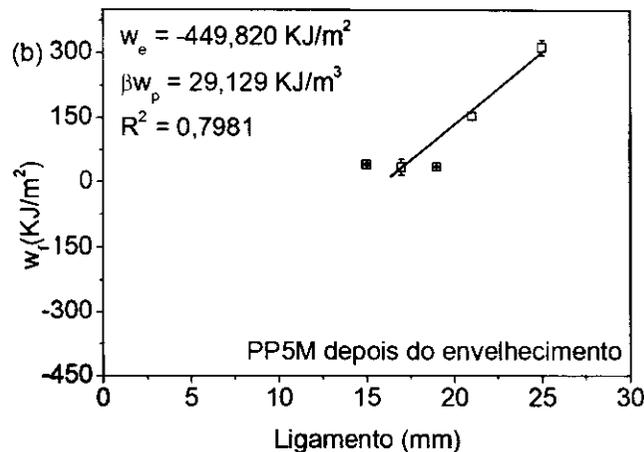


Figura 6.29: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura versus comprimento do ligamento de amostras do compósito (PP5M) antes e depois do envelhecimento artificial por um período de 5 semanas.

Ao se comparar os valores dos parâmetros obtidos para o polipropileno e para o compósito verificou-se que, mesmo o compósito tendo apresentado uma superfície mais fissurada, o mesmo parece permanecer com suas propriedades menos afetadas que amostras de polipropileno sem carga. Isso pode ser devido a dois mecanismos diferentes: a) as partículas de madeira podem ter exercido um efeito de proteção dificultando a passagem de radiação para o interior da amostra, o que limita a penetração de radiação UV e, como consequência, uma camada superficial com menor profundidade foi degradada, como explicado por Seldén, 2004, ou b) após o período de exposição a multiplicação das trincas superficiais formaram uma camada extremamente degradada, descolada do restante da amostra, passando a ser protetora impedindo que as trincas se propaguem para o material não degradado, como mostrado por Schoolenberg & Meijer, 1991.

## 7 CONCLUSÕES

Através deste trabalho pode-se concluir que:

O método EWF se mostrou eficiente para avaliar a tenacidade à fratura do polipropileno puro e seus compósitos tendo como fase dispersa partículas de madeira.

Para todas as amostras dos compósitos, o trabalho essencial específico de fratura,  $w_e$ , foi consideravelmente menor do que aquele apresentado pelo PP puro e a dissipação de energia plástica,  $\beta w_p$ , diminuiu acentuadamente com o aumento do teor de partículas de madeira.

A presença de um teor de partículas de 25% na matriz de polipropileno leva a um valor negativo do  $\beta w_p$  indicando uma mudança no modo de falha (dúctil para frágil) deste compósito.

A presença de um agente de acoplamento no compósito contendo 5% de partículas de madeira (PP5M) promove uma recuperação no valor do  $w_e$ , enquanto que a presença deste aditivo levou a uma diminuição do trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ).

A espessura dos corpos de prova afeta de forma significativa o valor do trabalho essencial de fratura ( $w_e$ ), enquanto que o trabalho não-essencial específico de fratura ( $\beta w_p$ ) foi pouco afetada por este fator.

Para as condições estudadas não se conseguiu valores válidos do parâmetro EWF para amostras após envelhecimento acelerado. Mostrando grande efeito de borda e transição de estado plano de tensão/deformação durante realização dos ensaios. Porém, foram obtidos valores para uma análise qualitativa.

O processo de fotodegradação na matriz de polipropileno foi acelerado pela presença das partículas de madeira.

De forma qualitativa o envelhecimento acelerado promoveu diminuição significativa do trabalho essencial específico de fratura ( $w_e$ ) e aumento da energia plástica dissipada na zona externa à zona de processo ( $\beta w_p$ ), tanto para matriz de polipropileno quanto para o compósito PP5M.

## **8 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

Estudo de amostras com comprimento de ligamento variando de 9 a 18mm;

Uso de partição de energia para entender melhor a mudança dúctil-frágil e transição de estado plano de tensão/deformação.

Estudo da influência do tratamento térmico com corpos de prova de menor espessura (2 mm).

Aplicar medidas de microdureza para identificar o skin-core;

Aplicar ensaios de tração nas direções TD e MD para verificar influência do alinhamento das cadeias durante processamento;

Estudo da separação da zona interna de processo (IOPZ) e zona plástica exterior DOPZ através de espectrofotômetro;

Desenvolvimento de software para fornecer os parâmetros do EWF a partir da alimentação dos valores trabalho total de fratura e dimensões dos corpos de prova.

Estudar melhor a propagação da trinca após exposição à radiação UV para diferentes espessuras dos corpos de prova dos compósitos.

Estudar a influência do tamanho das partículas de madeira nos parâmetro do método EWF.

Verificar a influência do grau de cristalinidade (através de análise de calorimetria diferencial exploratória) nos parâmetro do método EWF.

## 9 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ABNT NBR NM ISO 2395:1997: **Peneiras para ensaio com telas de tecido metálico.**
2. ALLEN, T. **Particle size measurement.** 5.ed., London, Chapman & Hall, Powder sampling and particle size measurement, v.1, 1997.
3. ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics Fundamentals and applications, 2º ed. Fracture testing of nonmetals,** cap 8., 1995.
4. ARENCÓN, D. VELASCO, J. I. REALINHO, V. ANTUNES, M. MASPOCH, M.LL. **Essential work of fracture analysis of glass microsphere-filled polypropylene and polypropylene/poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) blend-matrix composites.** Polymer Testing, v. 26, p. 761–769, 2007.
5. ASTM D3878-95c, **Standard Terminology of High-Modulus Reinforcing Fibers and Their Composites,** 1995.
6. ASTM D6913-04, **Standard Test Methods for Particle-Size Distribution (Gradation) of Soils Using Sieve Analysis,** 2009.
7. ASTM G53-96 **Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials (Withdrawn 2000).**
8. AURREKOETXEA, J; SARRIONANDIA, M.A; URRUTIBEASCOA I; MASPOCH, M.LL. **Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behaviour of virgin and recycled polypropylene.** Polymer, v. 44, p. 6959–6964, 2003.
9. BÁRÁNY, T. CZIGÁNY, T and KARGER-KOCSIS, J. **Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review.** Progress in Polymer Science, v. 35, p. 1257–1287, 2010.
10. BÁRÁNY, T. CZIGÁNY, T and KARGER-KOCSIS, J. **Essential Work of Fracture in Polymer.** Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng. Vol. 47, No 2, p 91 – 102, 2003.

11. BLEDZKI, A.K. LETMAN, M. VIKSNE, A. RENCE L. **A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites.** Composites: Part A. v. 36, p. 789–797, 2005.
12. BOS, H. L.; MUSSIG, F.; VAN DEN, M. J. A. **Mechanical properties of short-flax-fiber reinforced compounds.** Composites: Part A, vol. 37, p. 1591-1604, 2006.
13. BOUZA, MARCO, C. NAFFAKH, M. BARRAL, L. ELLIS, G. **Effect of particle size and a processing aid on the crystallization and melting behavior of iPP/red pine wood flour composites.** Composites: Part A, v. 42, p. 935–949, 2011.
14. BROBERG, K. B. **Critical review of some theories in fracture mechanics.** Int J Fracture, v. 4, p. 11–8, 1968.
15. CARASCHI, J.C., LEÃO, A.L. **Wood flour as reinforcement of polypropylene,** Materials Research, v.5, p.405-409, 2002.
16. CARLSSON, D. J. & WILES, D. M., **The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes,** Journal. Macromo. Science, Ver. Macromol. Chem., C14, 65-106, 1976.
17. CARVALHO, F. J. X. **Compósitos com reforço natural. Plástico Reforçado,** Editora do administrador, Ano VIII, n 50, p 40-44, jul/ago 2006.
18. CAULFIELD, D. F. CLEMONS, C. JACOBSON, R. E. and ROWELL, R. M. **wood thermoplastic composites.** In. ROWELL, R. M., **Handbook of wood chemistry and wood composites.** Cap 13, p. 368-377. Edt. Taylor & Francis, New York, 2005.
19. CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering.** New York: Springer Verlag, 2nd ed., 1998.
20. CHEN, H. C. CHEN, T. Y. HSU, C. H. **Effects of wood particle size and mixing ratios of hdpe on the properties of the composites.** Holz als Roh-nhd Werkstoff, 2006, 64, 172-177.
21. CHENG, Q. & WANG, J. **Mechanical performances of wood polypropylene composite due to extended moisture immersion.** Journal of Thermoplastic Composite Materials, v. 22, p. 321, 2009.

22. CHING, E. C. Y.; POON, W. K. Y.; LI, R. K. Y.; MAI, Y-W. **Effect of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymer using the essential work of fracture (EWF) approach.** *Polymer Engineering & Science*. v. 40, p. 2558-2568, 2000.
23. CINTRA FILHO, J.S. SOUSA, J.A. Apostila de: Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. **Módulo 9. Compósitos de Termoplásticos.** São Carlos, 2001.
24. CLUSTON E. **Essential Work of Fracture**, p. 177-195. In MOORE D.R. PAVAN, A. and WILLIAMS J.G. **Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites.** Amsterdam: ESIS Publication 28. Elsevier Science Ltda., 2001 p. 177-195.
25. CLUTTON, E. **Essential work of fracture.** In MOORE, D. R. PAVAN, A. WILLIAMS, J.G. **Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites**, Elsevier Science, p 183-184, 2001.
26. CORREA, C. A.; FONSECA, C. N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE JR, E. **Compósitos termoplásticos com madeira.** *Polímeros*, vol.13 n° 3. São Carlos, 2003.
27. DA SILVA, P. S. C. **Apostila: Comportamento mecânico e fratura de componentes e estruturas metálica**, UFPR, 1999.
28. DANIEL, I. M, ISHAI, Ori. **Engineering Mechanics of Composite Materials.** Oxford University Press, New York, 1994, p 1- 76.
29. DÁNYÁDI L, RENNER K, MÓCZÓ J, PUKÁNSZKY B. **Wood flour filled polypropylene composites: interfacial adhesion and micromechanical deformations.** *Polymer Engineering & Science*, v.8, 2007 (b).
30. DÁNYÁDI, L. JANECSKA, T. SZABÓ, Z. NAGY, G. MÓCZÓ, J. PUKÁNSZKY, B. **Wood flour filler PP composites: Compatibilization and adhesion.** *Composites Science and Technology*, v. 67, p. 2838–2846, 2007 (a).
31. DEKA, B. K. MAJI, T. K. **Effect of nanoclay and ZnO on the physical and chemical properties of wood polymer nanocomposite.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, p. 2919–2929, 2012.

32. DOMINKOVICS, Z., DÁNYÁDI, L., PUKÁNSZKY, B., **Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites.** Composites: Part A, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2007.04.001.
33. DUCA, D. D. MOORE Jr, E. P. **End-Use Properties.** In MOORE Jr. E. **Polypropylene Handbook.** New York, 1996, p 245-249.
34. DWYER, S. M. BOUTNI, O. M. SHU, C. **Compounded polypropylene Products.** In MOORE Jr. E. **Polypropylene Handbook.** New York, 1996, p. 215-218.
35. FABIYI J. S. MCDONALD, A. G. MORRELL, J. J. SCHAUWECKER, C. **Degradation of a wood-plastic composite exposed under tropical conditions.** Forest Products Journal, v. 56, p. 123, 2006.
36. FABIYI, J. S., MCDONALD, A. G., WOLCOTT, M. P., GRIFFITHS, P. R. **Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes.** Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 1405–1414, 2008.
37. FERRER-BALAS, D. MASPOCH, M.LL. MARTINEZ, A.B. CHING, E. LIC, R.K.Y. MAI, Y.-W. **Fracture behavior of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters.** Polymer, v. 42, p 2665–2674, 2001 (b).
38. FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., MAI, Y-W. **Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM.** Polymer, 43, p 3083-3091, 2002.
39. FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., MARTINEZ, A. B., SANTANA, O. O. **Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films.** Polymer, 42, p 1697-1705, 2001 (a).
40. FRIEDRICH, K. **Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics.** In KAUSCH, H. H. **Crazing in Polymers.** Berlin, Heidelberg, NewYork e Tokyo, p 226-273, 1983.
41. GALESKI, A. **Strength and toughness of polymer systems,** Progress in Polymer Science, 28: 1693-1699, 2003.

42. GDOUTOS, E. E. **Fracture Mechanics Criteria and Applications**. Kluwer Academic Publishers, vol 10, Dordrecht/Boston/London, 1948.
43. GONG, G. XIE B-H, YANG M-B, YANG W, ZHANG W-Q, ZHAO M. **Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a polymeric coupling agent**. *Composites Part A*. v. 38, p. 1683–93, 2007.
44. GONG, G. XIE B-H.; YANG, W.; LI, Z-M; LAI, S-M, YANG, M-B. **Plastic deformation behavior of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method**. *Polymer Testing*, v. 25, p. 98-106, 2006
45. GONG, G. XIE B-H.; YANG, W.; LI, Z-M; ZHANG, W-Q, YANG, M-B. **Essential work of fracture (EWF) analysis for polypropylene grafted with maleic anhydride modified polypropylene-calcium carbonate composites**. *Polymer Testing*, v. 24, p. 420-417, 2005.
46. GRIFFITH, A. A. **The phenomena of rupture and flow in solids**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol 221, p 163-198, 1921.
47. HANCOK, M. **Conf. Developments PVC**, Split, Yugoslavia, 1982.
48. HARADA, J. WEIBECK, H. **Plásticos de Engenharia**. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2005.
49. HASHEMI, S. **Effect of temperature on fracture toughness of an amorphous poly(ether-ether ketone) film using essential work of fracture analysis**. *Polymer Testing*, v. 22, p. 589–599, 2003.
50. HEINO M., P. HIETAOJA, J. SEPPÄLÄ, T. HARMIA & K.-J FRIEDRICH. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, 2009.
51. HORACE, H.- K. L., CHI-MING, C and SHUI-HAN, Z. **Characterization of the lubricante layer formed at the interface between the extrudate and the die wall during the extrusion of high density polyethylene and fluoroelastomer blends by XPS, SIMS and SEM**.

52. HORST, J. J., SPOORMAKER, J. L., **Mechanism of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 6.** Polymer Engineering and Science, v. 36, p. 2718–2726, 1996.
53. ICHAZO, M. N. ALBANO, C. GONZÁLEZ, J. PERERA, R. CANDAL, M. V. **Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties.** Composite Structures, 2001, 54, 207-214.
54. ISO 1386 – Plastics – **Determination of Fracture Toughness (G<sub>IC</sub> and K<sub>IC</sub>) – Linear Elastic Fracture (LEFM) Approach.** Geneva: ISO, 2000.
55. ISO 294: 1996(E). Plastics -**Injection moulding test specimens of thermoplastic materials** –Part 1: General principles, and moulding of multipurpose and bar test specimens.
56. JABARIN, S. A., LOFGREN, E. A. **Photo-oxidative effects on properties and structure of high density polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, v. 53 (4), p. 411–23, 1994.
57. JOHNSON, D. A. JOHNSON, D. A., URICH, J. L., ROWELL, R. M., JACOBSON, R. e CAUFIELD, D. F. **Weathering characteristics of fiber/polymer composites. Fifth International Conference on Wood fiber- Plastic Composites,** Forest Products Society. Madison WI, 1999, p. 203-209.
58. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. **On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film.** Polymer, v. 37, p. 2433-2438, 1996.
59. KIGUCHI, M., KATAOKA, Y. MATSUNAGA, H., YAMAMOTO, K., ENANS, P. D. **Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials.** The Japan Wood Research Society, 2006, DOI 10.1007-s10086-006-0838-8.
60. KRAMER, E. J. **Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazeing.** In KAUSCH, H. H. **Crazeing in Polymers.** Berlin, Heidelberg, NewYork e Tokyo, p 5 - 10,1983.
61. KWON, H. J, JAR P-Y. B. **Application of Essential Work of Fracture Concept to Toughness Characterization of High-Density Polyethylene.** Polymer Engineering and Science, 2007.

62. LEE, S-Y. YANG, H-S. KIM, H-J. JEPMG, C-S. LIM, B-S. LEE, J-N. **Creep behavior manufacturing parameters of Wood flour filled polypropylene composites.** Composite Structure, v.65, p. 459-469 2004.
63. LI, C, RAGAUKAS A. J. **Brightness reversion of mechanical pulps. Part XVII: diffuse reflectance study on brightness stabilization by additives under various atmospheres.** Cellulose, v. 7, p. 369-385, 2000.
64. LI, R.Z. **Environmental degradation of wood-HDPE composite.** Polymer Degradation and Stability, v.70, p. 135-145, 2000.
65. LI, Y. MAI, Y-W. Fracture-mechanical properties of sisal fiber composites. In FAKIROV, S. BHATTACHARYA, D. **Handbook of engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites engineering biopolymers**, p. 339-341, Munich, 2007.
66. LOPES, P. E. SOUSA, J. A. **Modificação nas características da interface-interface em compósitos de polipropileno-fibra de vidro com compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, nº 3, p. 98-103, 1999.
67. LUNA P. BERNAL C. CISILINO A. FRONTINI, P. COTTERELL, B. MAI, Y.-W. **The application of the essential work of fracture methodology to the plane strain fracture of ABS 3-point bend specimens,** Polymer, v. 44, p. 1145-1150, 2003.
68. MAI, Y.-W, COTTERELL, B. Int. J. Fract., 32, 105 (1986).
69. MAI, Y.-W.; COTTERELL, B. **Effect of specimen geometry on the essential work of plane stress ductile fracture.** Engineering Fracture Mechanics, v. 21, p. 123-128, 1985.
70. MAI, Y.-W; POWELL, P. **Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymer.** Journal Polymer Science: Part B: Polym. Phys., v. 29. p. 785-793. 1991.
71. MANSON, J.A., SPERLING, L.H. **Polymer Blends and Composites.** New York: Plenum, 1976.
72. MARTÍNEZ, A.B. SEGOVIA, GAMEZ-PEREZ, A. MASPOCH J. M.LL. **Influence of femtolaser notch sharpening technique in the**

- determination of essential work of fracture (EWF) parameters.** Engineering Fracture Mechanics, v. 76, p. 1247–1254, 2009 (a).
73. MARTÍNEZ, A.B., GAMEZ-PEREZ, J., SANCHEZ-SOTO, M. VELASCO, J.I. SANTANA, O.O. MASPOCH M L I. **The Essential Work of Fracture (EWF) method – Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers.** Engineering Failure Analysis, v. 16, p. 2604–2617, 2009 (b).
74. MASPOCH, M. L. FERRER, D. GORDILLO, A. SANTANA, O. O. MARTINEZ, A. B. **Effect of the Specimen Dimensions and the Test Speed on the Fracture Toughness of iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method.** Journal of Applied Polymer Science, v. 73, p.177–187, 1998.
75. MASPOCH, M.L. GÁMEZ-PÉREZ, J. GORDILLO, A. SÁNCHE-SOTO, M. VELASCO, J.I. **Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method.** Polymer, v. 43, p. 4177-4183, 2002.
76. MIMAROGLU, A. YENIHAYAT, O.F. AND CELEBI, A. **The influence of thermal history, strain rate and sample geometry on the deformation behaviour of polymers: use of the thermovision technique.** Materials & Design, v. 16 Number 4, 1995.
77. MOHANRAJ, J. CHAPLEAU, N. AJJI,A. DUCKETT, R. A. WARD, I. M. **Fracture behavior of die-drawn toughened polypropylenes.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 88, p 1336-1345, 2003.
78. MOHEBBY B., YOUNESI H., GHOTBIFAR A. and KAZEMI-NAJAFI S. **Water and moisture absorption and thickness swelling behavior in polypropylene/wood flour/glass fiber hybrid composites.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, v 25, 2009. DOI 10.1177/0731684408100702
79. MOIGNE, N L. OEVER, V. D. M. BUDTOVA, T. **A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres.** Composites: Part A, v. 42, p. 1542–1550, 2011.
80. MOUNZAKIS, D. E., STRICKER, F., MULHAUPT, R., KARGER-KOCSIS, J. **Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer**

- composites by using the essential work-of-fracture methods.** Journal of Materials Science, v 33, p 2551-2562, 1998.
81. **MOUZAKIS, D. E, KARGER-KOCSIS, J. Essential work of fracture application for polymers showing ductile-to-brittle transition during fracture.** Polymer Bulletin, 1999.
  82. **MOUZAKIS, D. E, KARGER-KOCSIS, J. MOSKALA, E. J. Interrelation between energy partitioned work of fracture parameters and the crack tip opening displacement in amorphous polyester films.** J Mater Sci. v. 9, p 1615-1619, 2000.
  83. **MUNDER, F. FULL, C. AND HEMPEL, H. Processing Of bast fiber plants for industrial application, in natural Fiber, Biopolymers, and Biocomposites** CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, pp. 109-140, 2005.
  84. **MUSTO, P.; RAGOSTA, G.; SCARINZI, G.; MASCIA, L. Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles.** Polymer, v. 45, p. 4265-4274, 2004
  85. **NDIAYE, D. FANTON, E. MORLAT-THERIAS, S. VIDAL, L. TIDJANI, A. GARDETTE, J-L. Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties.** Composites Science and Technology, v 68, p 2779–2784, 2008.
  86. **NUNEZ, A. J. KENNY J. M., REBOREDO M. M., ARANGUREN M. I., MARCOVICH N.E. Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites.** Polymer Engineering and Science, v. 42, n 4, 2002.
  87. **ORANGE, G. RECHERCHES, Y. B. R. Toughening effect in highly filled polypropylene through multi-scale particle size.** In **BLACKMAN, B.R.K., PAVAN, A. AND WILLIAMS, J.G. Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II.** Centre de Recherches d'Aubervilliers CRA, 93308 Aubervilliers, France. 2003.
  88. **PAUL, D. BUCKNALL, C. B. Polymer Blends. Vol. 2: Performance.** John wiley & Soms, 2000.
  89. **PERES, F. M. Métodos da Mecânica da Fratura aplicados a Polietileno de Média Densidade destinado à extrusão de tubos.** Tese (Doutorado

em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

90. PETERLIN A. **Radical formation and fracture of highly Drawn crystalline polymers**. J Macromol Sci, Phys. V 6, p. 490-508, 1971.
91. PISHARATH, S. WONG, S-C. HU, X. **Fracture behavior of nylon hybrid composites**. Journal of Materials Science, v. 39, p. 6529-6538, 2004.
92. RABELLO, M. S. **Physical aspects of polypropylene photodegradation**, Recent Res. Devel. In Macromol. Res., 3, 1998.
93. RAZZINO, C. A. **Influência de modificações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de Polipropileno com partículas de madeira**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
94. RENNER, K., KENYÓ, C. MÓCZÓ, J., PUKÁNSZKY, B. **Deformation and failure of PP composites reinforced with lignocellulosic fibers: Effect of inherent strength of the particles**. Composites Science and Technology, v. 69, p. 1653–1659, 2009.
95. RENNER, K., KENYÓ, C. MÓCZÓ, J., PUKÁNSZKY, B. **Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: Particle characteristics, adhesion, mechanisms**. Composites: Part A, v. 41, p. 1653–1661, 2010.
96. RÖSLER, J. HARDERS, H. BÄKER, M. **Mechanical behaviour of polymers In Mechanical Behaviour of Engineering Materials Metals, Ceramics, Polymers, and Composites**. Cap 8, p 257, 2007.
97. ROSSI, R. A, **O desempenho de espécies minerais em promover características de reforço em termoplásticos**. I Congresso Brasileiro de Polímeros. SP 454-459, 1991.
98. ROTHON, R. **Particule – filled polymer composites**. Longman Group Limited, 1995.
99. ROWELL, R. M. **Challenges in Biomass–Thermoplastic Composites**. Journal Polymer Environ. V 15, p 229–235, 2007.
100. ROWELL, R. M. **Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites**, in Research in Industrial Application of

- Non Food Crop, I: Plant fibers, Denmark Academy of Technical Sciences, Lyngby, pp 49-70, 1995.
101. SAKHALKAR, A. FRINK, E. MAHMOUD, S. LEASESAKHALKAR K. **Crack Tip Opening Angle Measurement Methods and Crack Tunnelling in 2024-T351 Aluminium Alloy**. Stray, v 47, 2008.
  102. SALEEMI, A. S., NAIRN, J. A. **The plane-strain essential work of fracture as a measure of the fracture toughness of ductile polymer**. Polymer Eng. Science, v. 30, p. 211-218, 1990.
  103. SANADI, A. R, WALZ, K. WIELOCH, L. JACOBSON, R. E. CSUFIELD, D. F. and ROWEL, R. M. **Effect of Matrix modification on Lignocellulosic Composite Properties, Proc Woodfiber-Plastic Composites: Virgin and Recycled Wood Fiber and Polymer for Composites**. Conf, Florest Prod. Soc., Madison, Wisconsin, p. 166-172, 1995.
  104. SANTOS, Z. I. G. **Efeito das condições de resfriamento na fotodegradação do polipropileno**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2000.
  105. SANTOS, Z. I. G., RABELLO, M. S., UEKI, M. M., FARIAS, R. F., AZEVEDO, J.. B., OLIVEIRA, F. G. **Influência de aditivos à base de silicone e fluoropolímero na fotodegradação de compósitos de polipropileno com partículas de madeira**. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 2011.
  106. SANTOS, Z. I. G.; UEKI, M. M.; CHAVEZ, M.A. e MATOS, G. S. **Influência da presença de aditivos à base de silicone e teflon na absorção de água de compósitos de polipropileno com partículas de madeira**. 19º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. Campos do Jordão, 2010 (b).
  107. SANTOS, Z. I. G.; UEKI, M. M; PRAXEDES, G. O. L and CARVALHO, M. A. C. **Screw Configuration Influence on the Surface Finish, Mechanical Properties and Melt Flow Index of PP/wood flour composites (WPC's)**. IV Encontro da SBPMAT, Ouro Preto, 2010 (a).
  108. SANTOS. Z. I. G., RABELLO, M. S., UEKI, M. M. **Influência da presença de agente de acoplamento e tamanho médio das partículas nas**

- propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/madeira (wpc's).** I Congresso Internacional de Fibras Naturais, Salvador, 2009.
109. SANTOS. Z. I. G.; RABELLO M. S.; UEKI, M. M.; FARIAS, R. F.; PRAXEDES G. O. L.. **Avaliação do efeito de agente de acoplamento na tenacidade à fratura de compósitos PP com partículas de madeira através do método EWF (Trabalho Essencial de Fratura).** 11<sup>a</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, 2011.
110. SCHOOLENBERG, G. E. & MEIJER, H. D. F., **Ultra-violet degradation of polypropylene: 2. residual strength and failure mode in relation to the degraded surface layer,** *Polymer*, volume 32, number 3, p 439-444, 1991.
111. SCHOOLENBERG, G. E. & VINK, P. **Ultra-violet degradation of polypropylene: 1. degradation profile and thickness of the embrittled surface layer,** *Polymer*, volume 32, number 3, p 432-437, 1991.
112. SELDÉN R, NYSTROM B, LÅNGSTROM R. **UV aging of PP/wood-fiber composites.** *Polymer Composites*, v. 25(5), p. 543–53, 2004.
113. SILVA, J. L. G.; AL-QURESHI, H. A. **Mechanics of wetting systems of natural fiber with polymer resin.** *Journal of Materials Processing Technology*, Amsterdam, v. 92/93, p. 124-128, 1999.
114. STARK, N. M., CAI, Z., CARLL, C., **Wood-Based Composite Materials Panel Products, Glued-Laminated Timber, Structural Composite Lumber, and Wood–Nonwood Composite Materials.** In *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture Forest Service. Madison, Wisconsin, p 1120 – 1126, 2010.
115. STARK, N. M., MATUANA, L. M. **Influence of photostabilizers on wood flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 3048-3056, 2006.
116. STARK, N.M., L.M. MATUANA, and CLEMONS C.M. **Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/ HDPE composites.** *Journal Applied Polymer Science*, v. 93(3), p.1021-1030, 2004.

117. TAIB, R. M. MOHD ISHAK, Z. A. ROZMAN, H. D. GLASSER, W. G. **Steam-exploded wood fibers as reinforcement of polymer composites.** In. FAKIROV, S. BHATTACHARYA, D. **Handbook of engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites engineering biopolymers**, p. 639-645, Munich, 2007.
118. TJONG, S. C. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites.** *Materials Science Engineering*, v. 53, p. 73-197, 2006.
119. TJONG, S. C., XU, S-A., LI, R. K-Y, MAI, Y-W. **Mechanical behavior and fracture toughness evolution of maleic anhydride compatibilized short glass fiber-SEBS-polypropylene.** *Composites Science and Technology*, v. 62, p. 831-840, 2002 (a).
120. TJONG, S. C., XU, S-A., LI, R. K-Y, MAI, Y-W. **Short grass fiber-reinforced polyamide 6, 6 composites toughened with maleated SEBS.** *Composites Science and Technology*, v. 62, p. 2017-2027, 2002 (b).
121. TOMOYUKI, F. TE-FU, Q. **Microscopic study on the composites of Wood and polypropylene.** *Bulletion of FFPRI*, vol. 1 n° 382, p. 115-122, 2002.
122. TUBA, F. OLAH, L. NAGY, P. **Characterization of the fracture properties of aragonite- and calcite-filled poly(epsilon-caprolactone) by the Essential Work of Fracture method,** *Journal Applied Polymer Science*, v. 120 (5), p. 2587, 2011.
123. VASILIEV, V. V. MOROZOV, E. V. **Mechanics and analysis of composite materials.** Oxford OX5 IGB, UK, p. 10-16, 2001.
124. WILLIAMS, J.G. RINK, M. **The standardisation of the EWF test.** *Engineering Fracture Mechanics*, v. 74, p. 1009–1017, 2007.
125. WONG, S.-C., MAI, Y.-W. **Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends.** *Polymer Engineering & Science*, v 39, p 356-364, 2004.
126. WU, J.; MAI, Y.-W., **The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers.** *Polymer Engineering and Science*, v. 36, p. 2275-2288, 1996.

127. YAKIMETS, I., LAI, D. GUIGON, M. **Effect of photo-oxidation cracks on behavior of thick polypropylene samples.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p 59-67, 2004.
128. YAMAKAWA, R. S. **Uso do método do trabalho Essencial de Fratura (EWF) para avaliar a tenacidade de blendas poliméricas.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2005.
129. ZADORECKI, P. & FLODIN, P. **Surface modification of cellulose fibers. II The effect of cellulose fiber treatment on the performance of cellulose-polyester composites,** *Journal Applied Polymer Science*, v. 30, p. 3971-3983, 1985.
130. ZANIN, M., DESIDERÁ, C., LOGAREZZI, A., CORREA, C.A. **Sistematização da extensão do uso de resíduos de serrarias e potencialidade de aplicação.** In: IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Foz do Iguaçu, CDROM, 2002.
131. ZHU, X-K. JOYCE, J. **A Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization.** *Engineering Fracture Mechanics*, v. 85, p. 1-46, 2012.

## ANEXO I

Memórias de cálculo das tensões máximas, após aplicação de critério de Hill, valores de tensão no escoamento, módulo elástico e medidas do raio plástico das composições estudadas.

PP puro com espessura de 3 mm	
Ligamento	Tensão máxima
l (mm)	$\sigma_{max}$ (MPa)
13	21,77
15	22,54
17	22,05
19	19,08
21	19,08
23	20,48
25	19,56

E (MPa)	820,00
$\sigma_y$ (MPa)	14,95
$\sigma_m$	20,65
$\sigma_{min}$	18,59
$\sigma_{max}$	23,75
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	145,65
2r <sub>p</sub> (mm)	170,25
t<<	243,61

PP puro com espessura de 2 mm	
Ligamento	Tensão máxima
l (mm)	$\sigma_{max}$ (MPa)
13	25,07
15	26,57
17	22,52
19	23,42
21	21,79
23	24,71
25	21,01

$\sigma_y$ (MPa)	14,34
E (MPa)	823,00
$\sigma_m$	23,58
$\sigma_{min}$	21,23
$\sigma_{max}$	27,12
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	466,70
2r <sub>p</sub> (mm)	594,85
t<<	813,63

PP5M com espessura 3 mm	
Ligamento l (mm)	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
13	18,10
15	18,67
17	18,06
19	17,29
21	16,63
23	17,57
25	17,42
$\sigma_y$ (MPa)	14,34
E (MPa)	823,00
$\sigma_m$	17,68
$\sigma_{min}$	15,91
$\sigma_{max}$	20,33
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	7,72
2rp (mm)	9,84
t<<	13,4589

PP5M10AM com espessura 3 mm	
Ligamento l (mm)	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
13	18,62
15	18,48
17	19,99
19	18,53
21	17,85
23	18,01
25	18,80
$\sigma_y$ (MPa)	14,16
E (MPa)	1059,00
$\sigma_m$	18,61
$\sigma_{min}$	16,75
$\sigma_{max}$	21,40
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	27,86
2rp (mm)	46,86
t<<	49,19

PP15M com espessura 3 mm	
Ligamento l (mm)	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
13	14,78
15	18,79
17	18,09
19	16,81
21	16,23
23	15,8
25	16,32
$\sigma_y$ (MPa)	14,16
E (MPa)	1242,00
$\sigma_m$	16,69
$\sigma_{min}$	15,02
$\sigma_{max}$	19,19
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	6,45
2rp (mm)	12,72
t<<	11,39

PP25M com espessura 3 mm	
Ligamento l (mm)	Tensão máxima $\sigma_{max}$ (MPa)
13	21,06
15	19,48
17	17,95
19	18,15
21	17,74
23	19,57
25	17,37
$\sigma_y$ (MPa)	14,16
E (MPa)	1331,00
$\sigma_m$	18,76
$\sigma_{min}$	16,88
$\sigma_{max}$	21,57
$w_e$ KJ/m <sup>2</sup>	6,45
2rp (mm)	13,64
t<<	11,39

PP espessura 2 mm envelhecido	
Ligamento	Tensão máxima
l	$\sigma_{ma}$ (MPa)
15	7,27
17	12,03
19	8,16
21	19,07
23	20,61
25	22,21
$\sigma_y$ (MPa)	2,56
E (MPa)	886
$\sigma_m$	14,893
$\sigma_{min}$	13,403
$\sigma_{max}$	17,126
we KJ/m <sup>2</sup>	-1520
2 p (mm)	-2719
t<<	-5E 05

PP5M espessura 2 mm após envelhecimento	
Ligamento	Tensão máxima
l (mm)	$\sigma_{max}$ (MPa)
15	11,207
17	8,6858
19	7,9868
21	14,506
25	20,043
$\sigma_y$ (MPa)	14,34
E (MPa)	823
$\sigma_m$	12,486
$\sigma_{min}$	11,237
$\sigma_{max}$	14,358
we KJ/m <sup>2</sup>	-449
2rp (mm)	-572,29
t<<	-160967

## ANEXO II

Projeto de suporte do disco de corte.



A 1: Projeto de suporte do disco de corte.