



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

LUCIANO PISANU

ESTUDO DA FORÇA DE ADESÃO EM POLÍMEROS
DISSIMILARES OBTIDOS PELO PROCESSO DE
INJEÇÃO MULTICOMPONENTE: APLICAÇÕES
EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO

PEI

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

**SALVADOR
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

LUCIANO PISANU

**ESTUDO DA FORÇA DE ADESÃO EM POLÍMEROS DISSIMILARES
OBTIDOS PELO PROCESSO DE INJEÇÃO MULTICOMPONENTE:
APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO**

Salvador

2018

LUCIANO PISANU

**ESTUDO DA FORÇA DE ADESÃO EM POLÍMEROS DISSIMILARES
OBTIDOS PELO PROCESSO DE INJEÇÃO MULTICOMPONENTE:
APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Industrial.

Área de concentração: Desenvolvimento sustentável de processos e produtos

Orientadores

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

Prof.^a Dr.^a Josiane Dantas Viana Barbosa

Salvador

2018

P673 Pisanu, Luciano

Estudo da força de adesão em polímeros dissimilares obtidos pelo processo de injeção multicomponente: aplicações em compósitos com fibra de coco / Luciano Pisanu. - Salvador, 2018.

159 f.; Il. color.

Orientador: Prof.^a Dr.^a. Josiane Dantas Viana Barbosa.
Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2018.

1. Injeção multicomponente. 2. Compósitos. 3. Adesão de polímeros. 4. Fibra de coco. I. Universidade Federal da Bahia. II. Escola Politécnica. III. Barbosa, Josiane Dantas Viana. VI Nascimento, Marcio Luis Ferreira. V. Título.

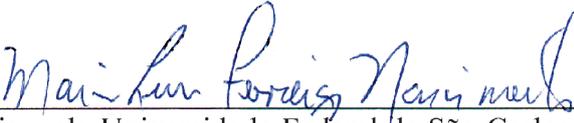
CDD 668.412

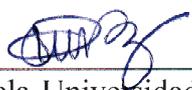
**ESTUDO DA FORÇA DE ADESÃO EM POLÍMEROS DISSIMILARES
OBTIDOS PELO PROCESSO DE INJEÇÃO MULTICOMPONENTE:
APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE COCO**

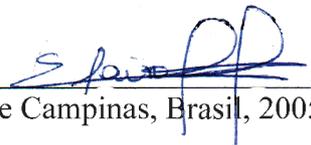
LUCIANO PISANU

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

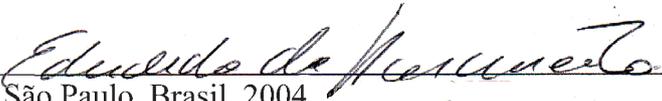
Examinada por:

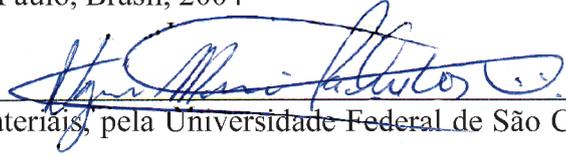
Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento 
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2004

Prof.^a Dr.^a. Josiane Dantas Viana Barbosa 
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2011

Prof.^a Dr.^a. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque 
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005

Prof.^a Dr.^a. Joyce Batista Azevedo 
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2013

Prof. Dr. Eduardo do Nascimento 
Doutor em Física, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004

Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski 
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2006

Salvador, BA - BRASIL

Novembro/2018

DEDICATÓRIA

Nadja, minha amada esposa, por ter me incentivado e apoiado em toda esta trajetória. Giulia e Sofia pela compreensão de todos os momentos que poderíamos estar juntos e foram dedicados a este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, e pela presença constante em todos os meus caminhos!

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento por ter contribuído com minha formação científica, pelas orientações produtivas e apoio em todas as etapas do trabalho que, mesmo nos momentos de incertezas, acreditou no potencial desta pesquisa.

A minha orientadora Prof. Dra. Josiane Dantas Viana Barbosa, pelas valiosas contribuições a este trabalho e pela forma sempre paciente e positivista com a qual me orientou.

Ao Prof. Dr. Valter Estevão Beal, pelas muitas horas de discussão técnica, estatística e incentivo ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Alex Alisson Bandeira Santos, do SENAI CIMATEC, que sempre apoiou a pesquisa e participação em Congressos Técnicos.

Ao SENAI CIMATEC, especialmente ao Diretor de Tecnologia e Inovação Dr. Leone Peter Correia da Silva Andrade pelo apoio, incentivo e liberação de horas para pesquisa.

Aos bolsistas de Iniciação Científica, Erick Souza, Rafael Vasconcelos, Marcus Vinicius (“Predador”) e especialmente Leonardo Santiago que me acompanhou nos experimentos, compartilhando dúvidas e descobertas nos últimos dois anos. Vocês foram fundamentais!

A equipe de área de polímeros, Pollyana, Marcela, Luís e Humberto Aragão pelo apoio na investigação, disponibilização do Laboratório de Ensaio, pelo companheirismo e dedicação tornando o trabalho em equipe uma atividade prazerosa.

Ao projetista Vanildo Lima Azevedo pelo detalhamento do molde e ao exímio ferramenteiro Alexandro Quirino que além de confeccionar o molde de injeção ajudou a desenvolver o dispositivo para teste de adesão.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho!

**Não é o mais inteligente nem o mais forte que sobrevive e sim aquele que
melhor se adapta às mudanças.**

Charles Darwin

PISANU, L. **Estudo da força de adesão em polímeros dissimilares obtidos pelo processo de injeção multicomponente:** Aplicações em Compósitos com Fibra de Coco. 159 f. 2018. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – PEI), Universidade Federal da Bahia. 2018.

RESUMO

A exigência crescente do mercado consumidor por produtos com tecnologias sustentáveis tem motivado o setor produtivo a investir em novos produtos. Aplicações industriais utilizando compósitos com fibras naturais estão mais frequentes na indústria; contudo é compulsória a necessidade de atingir requisitos de design e qualidade. Inovações tecnológicas usando compósitos com fibras vegetais com o processo de injeção multicomponente exigem investigações na busca por soluções que visem uma produção mais aprimorada, preservando as propriedades físicas da fibra. Neste sentido, pesquisas têm sido conduzidas principalmente no que se refere ao entendimento das propriedades de adesão das peças sobreinjetadas, mediante seu processamento em ferramentas industriais, onde ficou evidenciado uma lacuna de informações. Neste estudo foi desenvolvido um compósito de polipropileno com 30% de fibras de coco adicionado a um agente de acoplamento visando promover o melhor compatibilização entre as fibras na matriz polimérica, proporcionando assim reforço estrutural. A partir da confecção de um molde de injeção multicomponente, baseado na geometria do corpo de prova ISO 527, tipo I, foram obtidas amostras sobreinjetadas com polipropileno e compósitos de fibra de coco a fim de avaliar a força de adesão em materiais dissimilares. As técnicas de caracterização para os materiais compósitos incluíram propriedades mecânicas sob tração e impacto, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Para o atendimento do objetivo deste estudo em avaliar a força de adesão entre compósitos com fibra de coco e o polipropileno, foi especialmente desenvolvido um dispositivo para ensaios de força de adesão através da análise por cisalhamento. Os resultados obtidos indicaram que o compósito sem agente de acoplamento apresentou uma força de adesão cerca de 30% superior aos compósitos aditivados, favorecida pelo mecanismo de ancoragem mecânica. Por último foram realizados experimentos para avaliar o efeito das variáveis de processo e da área de sobreposição, na força de adesão das amostras produzidas por sobreinjeção. As condições experimentais seguiram um delineamento estatístico com 4 fatores em dois níveis com nível de significância de 5%. Os resultados obtidos indicaram que a força de adesão cresceu exponencialmente com a área de sobreposição. A temperatura de processo e a vazão de injeção se destacaram como os fatores mais significativos para o incremento na força de união dos materiais. Portanto, neste trabalho, a metodologia para avaliação da força de adesão de compósitos poliméricos obtidos por injeção multicomponente, com o uso do dispositivo, mostrou-se eficaz, podendo ainda ser aplicada para avaliação da força de adesão de materiais dissimilares, incluindo madeiras e uniões híbridas de polímero/madeira, polímero/metals, madeira/metals e outros sistemas binários unidos com adesivos.

Palavras-chave: Injeção Multicomponente. Compósitos. Adesão de polímeros. Fibra de coco.

PISANU, L. **Study of the adhesion strength between dissimilar polymers obtained by the multicomponent injection molding process:** Applications in Coconut Fiber Composites. 159 f. 2018. Thesis (PhD from the Graduate Program in Industrial Engineering – PEI), Federal University of Bahia. 2018.

ABSTRACT

The market consumer increasing demand for products with sustainable technologies has motivated the industry to invest in new development models. Industrial applications using natural fiber composites became frequent in the industry; however, they need to achieve design and quality requirements. Technological innovations using natural fiber polymer composites with multi-component injection process require investigation of solutions to optimize production, preserving physical properties of the fiber. However, research have been conducted to understand adhesion properties of the over injected parts, through industrial processing tools, where an information gap was evidenced. In this study, a polypropylene composite with 30% of coconut fibers was added with a coupling agent to promote the best fiber wetting into the polymer matrix, providing thus structural reinforcement. From an injection mold impression based on ISO 527 geometry, type I, composite samples were obtained with polypropylene and coconut fibers to evaluate the bond strength of the dissimilar materials. Characterization techniques in the natural fiber polymer composites were mechanical properties under load, Izod impact, Scanning Electron Microscopy and thermal analysis. In accordance with the purpose of this study to measure the adhesion strength between composites with coconut fiber and the polypropylene, a special device for evaluating adhesion shear strength was developed. The results indicated that the composite without coupling agents obtained greater adhesion, higher than 30% in relation to the additived composites, mainly due to mechanical anchoring mechanism. Finally, experiments were carried out to characterize the effect of process variables and overlap area on the shear adhesion strength of over-injection samples. Experimental conditions followed a statistical design with four factors in two levels obtained through a statistical software, according to the 5% of significance level. Results indicated that the adhesion force increased exponentially with the overlap area. The temperature process and the injection flow were the most significant variables for increasing the adhesion shear strength. Therefore, in this work, the methodology for evaluating the adhesion strength of polymer composites obtained by multi-component injection, with the use of the pure shear force device, revealed to be effective. Moreover, it can be applied to evaluate bond strength of dissimilar materials, including joints between polymer/wood, polymer/metals, wood/metals and other binary systems bonded with adhesives.

Keywords: Multicomponent Injection Molding. Composites. Polymers Adhesion. Coconut fiber

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo da moldagem por injeção, desde o fechamento até a extração, passando pelas fases de preenchimento, recalque, plastificação e resfriamento.....	27
Figura 2: Correlação entre produto, processo e resina termoplástica.....	27
Figura 3: Perfis de pressão na cavidade de um molde.....	32
Figura 4: Perfil das pressões no interior da cavidade de um molde.	33
Figura 5: Micrografia e o diagrama de fluxo de injeção de um polipropileno.....	35
Figura 6: Perfis de velocidade × taxa de cisalhamento.	37
Figura 7: Distribuição da orientação molecular ao longo da espessura da parede da peça.	38
Figura 8: Orientação das fibras durante a injeção de compósitos	39
Figura 9: Superfície de material compósito com fibra de coco injetado.	39
Figura 10: Árvore de processo multimaterial.....	42
Figura 11: Principais componentes do molde de injeção	45
Figura 12: Desenho esquemático do processo de adesão por união mecânica entre substrato (compósito) e polímero sobreinjetado.....	47
Figura 13: Esquema do processo de adesão por atração eletrostática, onde δ^+ e δ^- , representam cargas positivas e negativas	48
Figura 14: Representa o processo de adesão por meio de forças de Van der Waals entre as cadeias do polímero sobreinjetado e o substrato.....	49
Figura 15: Desenho esquemático do processo de interdifusão entre dois polímeros diferentes que possuem afinidade química.....	50
Figura 16: Esquema da medição do ângulo de contato a partir da formação das tensões na interface solido-liquido-ar	52
Figura 17: Ângulo de contato e molhabilidade	53

Figura 18: Tipos de Teste de Descolamento (“T” <i>Peel Test</i>).....	54
Figura 19: Teste de Cisalhamento - <i>Lap Shear Test</i>	55
Figura 20: Seção de corte do coco maduro.....	60
Figura 21: (a) Fibra de coco; (b) polipropileno e (c) compósito.....	69
Figura 22: Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca utilizada para produção dos compósitos, indicando as seções do dosador e da degasagem.	71
Figura 23: Desenho esquemático do molde de injeção fechado (a) e molde aberto (b). 76	
Figura 24: Máquina injetora multicomponente.	77
Figura 25: Desenho esquemático do corpo de prova projetado com a região de <i>overlap</i> (variável) em destaque.....	78
Figura 26: Ilustração da técnica DIC bidimensional, mostrando esquematicamente um material de referência (<i>R</i>) e o mesmo após pequena deformação (<i>D</i>).....	80
Figura 27: Exemplo de uma amostra pronta para a análise DIC.....	81
Figura 28: Sistema DIC Q-400-RT da LIMESS desenvolvido para os ensaios desta tese.	82
Figura 29: Modelo de fixação para ensaio de tração (SLJ) com blocos de alinhamento.	83
Figura 30: Diagrama da força resultante do momento fletor dos experimentos efetuados com amostras dissimilares.....	84
Figura 31: Forças atuantes (<i>T</i>) durante o ensaio de tração em junta sobreposta.....	84
Figura 32: Imagem do dispositivo (a) compartimento fechado; (b) vista conceitual do mecanismo.....	85
Figura 33: Distribuição estatística do comprimento da fibra de coco.....	91
Figura 34: Distribuição estatística da espessura da fibra de coco.....	92
Figura 35: Imagens da fibra: a) após extrusão; b) após injeção.....	93
Figura 36: Ensaio de tração da fibra de coco.....	94

Figura 37: Curvas de secagem da fibra nas temperaturas propostas.	95
Figura 38: Seção transversal cilíndrica fibra de coco (a) e superfície cerosa com estruturas salientes e (b) do tipo tiloses.....	96
Figura 39: Gráfico de tensão versus deformação dos compósitos.	98
Figura 40: Gráfico do teste de impacto Izod para os compósitos.....	98
Figura 41: Imagem obtida do corpo de prova injetado do compósito PPFC por MEV.	99
Figura 42: SEM imagens: (a) PPFC; (b) PPCM; (c) PPO18507; e (d) PPOCA100	101
Figura 43: Microscopia ótica dos compósitos com uma magnificação de 200 vezes..	102
Figura 44: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura na região de interface das amostras sobremoldadas.....	104
Figura 45: Vazios na região de interface do compósito PPOCA100.	105
Figura 46: O ângulo de contato dos materiais compósitos.....	106
Figura 47: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPF.....	107
Figura 48: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPCM.....	107
Figura 49: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPO18507	108
Figura 50: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPOCA100	108
Figura 51: Termogramas de aquecimento para a segunda fusão dos compósitos (*)..	111
Figura 52: Termogramas de cristalização dos compósitos durante o segundo resfriamento (*)	112
Figura 53: Análise Termogravimétrica dos Compósitos - perda de massa	114
Figura 54: Curvas da derivada da perda de massa (dm / dT).....	115
Figura 55: Força de adesão das amostras sobreinjetadas assistidas pela tecnologia DIC	116
Figura 56: Análise do estado de Stress de juntas (SLJ) através da técnica DIC (*).....	117
Figura 57: Imagens obtidas pela técnica DIC evidenciando linhas de tensão no compósito PPOCA100	118

Figura 58: Imagem do compósito PPOCA100 submetido a um esforço de tração	118
Figura 59: Gráfico da Força de adesão em função da temperatura de moldagem.....	120
Figura 60: Força de adesão das amostras sobremoldadas submetidas ao ensaio com dispositivo.....	122
Figura 61: Comparativo da força de adesão para as amostras sobremoldadas nas duas tecnologias.....	124
Figura 62: Gráfico dos efeitos principais para força com <i>overlap</i> de 12 mm na pressão, temperatura e vazão	126
Figura 63: Gráfico dos efeitos padronizados para um <i>overlap</i> de 12mm.....	127
Figura 64: Gráfico dos efeitos principais para força com <i>overlap</i> de 16 mm.	128
Figura 65: Gráfico dos efeitos padronizados para um <i>overlap</i> de 16 mm.....	129
Figura 66: Gráfico dos efeitos principais para força considerando <i>overlaps</i> de 12 e 16 mm.	131
Figura 67: Gráfico dos efeitos padronizados.....	132
Figura 68: Gráfico das interações para as médias ajustadas.....	133
Figura 69: Curva da força de adesão do compósito PPFC e polipropileno em função do <i>overlap</i> entre 12, 16 e 22 mm.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito das variáveis de controle no processo de injeção e no componente injetado	34
Tabela 2: Tabela de aderência e afinidade química entre diversos materiais.....	56
Tabela 3: Propriedades do Polipropileno EP 440 L. Fonte: Folha de Dados Braskem..	66
Tabela 4: Formulações utilizadas na preparação das amostras.	70
Tabela 5: Parâmetros “S”	74
Tabela 6: Valores parametrizados da moldagem por injeção multicomponente.....	79
Tabela 7: Variáveis de injeção para materiais similares.....	87
Tabela 8: Valores parametrizados da moldagem por injeção.....	89
Tabela 9: Níveis dos fatores para o delineamento do experimento fatorial PP / Compósito	90
Tabela 10: Parâmetros de secagem.....	94
Tabela 11. Valores médios de propriedades mecânicas sob tração e impacto	96
Tabela 12: Análise de rugosidade dos compósitos.....	108
Tabela 13: Valores característicos da análise por DSC no segundo aquecimento	110
Tabela 14: Valores da análise térmicas (DSC) características do segundo resfriamento	112
Tabela 15: Análise de Variância para <i>overlap</i> de 12 mm.....	125
Tabela 16: Análise de Variância para <i>overlap</i> de 16 mm.....	128
Tabela 17: Análise de Variância combinada para <i>overlaps</i> de 12 e 16 mm.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância (<i>Analysis of Variance</i>)
PP	Polipropileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
FC	Fibra de coco
MA	Anidrido maleico
γ	Cisalhamento
PPFC	Compósito com Polipropileno e Fibra de Coco
PPGMA	Polipropileno funcionalizado com Anidrido Maleico
PPOCA100	Compósito com Polipropileno, Fibra de Coco e Orevac CA100
PPO18507	Compósito com Polipropileno, Fibra de Coco e Orevac 18507
PPCM	Compósito com Polipropileno, Fibra de Coco e Cesa [®] Mix
DIC	<i>Digital Image Correlation</i> (Correlação de Imagens Digitais)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OIT	Tempo de Oxidação Induzida
SFE	Energia Livre da Superfície (<i>Surface Free Energy</i>)
T	Temperatura de Processamento
PR	Pressão de Recalque
V	Vazão de Injeção
O	<i>Overlap</i>
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Intelectual

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 JUSTIFICATIVA	23
1.2 OBJETIVO GERAL	24
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	26
2.1.1 Variáveis de Controle do Processo	27
2.1.2 Variáveis de Controle da Máquina Injetora	28
2.1.3 Morfologia do Escoamento de Polímeros Através da Espessura	34
2.2 PROCESSOS ESPECIAIS DE INJEÇÃO	40
2.3 MOLDES DE INJEÇÃO	44
2.4 PRINCIPAIS MECANISMOS DE ADESÃO DE POLÍMEROS	46
2.4.1 Forças de Origem Mecânica	47
2.4.2 Adesão por Atração Eletrostática	48
2.4.3 Adesão por Adsorção	48
2.4.4 Adesão por interdifusão	49
2.5 ADESÃO DE POLÍMEROS NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO	50
2.6 TÉCNICA RELACIONADA AO ESTUDO DE ADESÃO	54
2.7 MATERIAIS COMPÓSITOS COM FIBRAS DE COCO	58
2.8 FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS	64
2.9 MATRIZ POLIMÉRICA - POLIPROPILENO	65
3 MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 POLIPROPILENO	66
3.2 FIBRA DE COCO	67
3.3 SELEÇÃO E AVALIAÇÃO DAS FIBRAS	67
3.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES	68
3.5 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	69
3.6 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS	71
3.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS	71

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	72
3.9 MICROSCOPIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS	72
3.10 ANÁLISES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS	73
3.11 ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO - MOLHABILIDADE	73
3.12 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL	74
3.13 DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO DO MOLDE DE SOBREENJEÇÃO .	75
3.14 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA TESTES DE ADESÃO	76
3.15 CORRELAÇÃO DIGITAL DE IMAGENS – DIC.....	79
3.16 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA AVALIAR A FORÇA DE ADESÃO DAS AMOSTRAS SOBREENJETADAS	83
3.17 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA ADESÃO DE MATERIAIS	86
3.17.1 Influência da Temperatura da Força de Adesão de Materiais Similares.....	86
3.17.2 Influência do Agente de acoplamento na Força de Adesão de Materiais Dissimilares	87
3.17.3 Influência dos Parâmetros de Injeção na Força de Adesão de Multimateriais por Análise Fatorial.....	88
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE COCO	91
4.1.1 Secagem da Fibra de Coco.....	94
4.1.2 Caracterização Morfológica da Fibra de Coco.....	95
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS ...	96
4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA JUNTA SOBREMOLDADA.....	103
4.4 ENSAIO DE MOLHABILIDADE - ÂNGULO DE CONTATO	105
4.5 ANÁLISE DA RUGOSIDADE POR PERFILÔMETRO ÓTICO	107
4.6 ANÁLISE DE CRISTALINIDADE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA DOS COMPÓSITOS.....	109
4.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COMPÓSITOS.....	113
4.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA JUNTA SOBREMOLDADA E A CORRELAÇÃO DIGITAL DE IMAGENS – DIC	115
4.9 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE MOLDAGEM NA FORÇA DE ADESÃO DO POLIPROPILENO.....	120

4.10 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS SOBREMOLDADAS SOB CISALHAMENTO PURO – INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO	121
4.11 COMPARATIVO ENTRE A FORÇA DE ADESÃO MEDIDA POR CISALHAMENTO PURO E TENSÃO SIMPLES NA JUNTA SOBREPOSTA (SLJ)	123
4.12 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE INJEÇÃO NA FORÇA DE ADESÃO	124
5 CONCLUSÕES.....	135
6 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS.....	137
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	138
REFERÊNCIAS.....	139
APÊNDICE 1 - NORMAS RELACIONADAS PARA TESTES DE ADESÃO...	153
APÊNDICE 2 - DETALHAMENTO DO MOLDE DE INJEÇÃO.....	154
APÊNDICE 3 - ANÁLISE DE RESÍDUOS DA ANOVA	158
ANEXO 1 - REGISTRO DA PATENTE	159

1 INTRODUÇÃO

O uso crescente de materiais poliméricos vinculados a um aumento de requisitos de funcionalidade levaram *designers* e projetistas ao uso combinado de materiais poliméricos. Estas tecnologias foram especialmente difundidas pelos processos especiais de moldagem por injeção. Outros fatores que também influenciaram o surgimento desta classe de artigos foram à necessidade de reduzir custos e melhorar o desempenho de produtos técnicos incorporando mais funções em apenas um componente (WARGNIER *et al.*, 2014).

O processo de moldagem por injeção é um processo já consolidado e proporciona obter alta produtividade e peças com grande liberdade de formas. Esse processo permite a obtenção de componentes ou peças economicamente viáveis, eficientes e com possibilidade de combinar materiais com características diferenciadas como por exemplo os compósitos poliméricos. O processo de obtenção de materiais compósitos com fibra vegetal para produção de artigos injetados é um tanto complexo. Na etapa de preparação exige um tratamento especial na seleção, trituração e secagem além de, cuidados no processamento no sentido de evitar a degradação das fibras que são mais sensíveis ao calor e altas taxas de cisalhamento.

Os chamados multimateriais produzidos pelo processo de injeção combinada apresentam vantagens relacionadas ao *design*, fabricação e montagem tais como: tempo e custos de manufatura reduzidos, qualidade do produto final e menor necessidade de mão-de-obra (ASHTON *et al.*, 2016). Estes requisitos geralmente não podem ser alcançados com um produto composto de um único material. Portanto, existe uma propensão em desenvolver produtos que combinam polímeros *commodities* com materiais diferenciados, incluindo blendas e compósitos com cargas particuladas ou fibrosas, agregando propriedades únicas que não poderiam ser atingidas através do processo tradicional de moldagem por injeção (NAM HYUNG KIM, 2007).

A tecnologia de injeção multicomponente é um processo que permite a entrada sequencial de materiais distintos em seções variadas da cavidade do molde e, vem sendo aplicada para obtenção de artefatos com geometria mais simples até peças de alta complexidade. O produto final é uma peça única, composta de polímeros com propriedades mecânicas diferenciadas que devem manter a região de fronteira avistada e estarem fortemente ligados um ao outro (PATANKAR, 2010).

Em se tratando da região de fronteira entre os dois materiais, a descrição da ligação que ocorre entre eles não é uma tarefa simples, e pode ser considerada como uma soma de diversas forças de origens físicas e químicas que se sobrepõem e influenciam umas nas outras. Conhecer o principal mecanismo de adesão entre dois materiais termoplásticos tornou-se uma tarefa multidisciplinar para pesquisadores, pois envolve, entre outros problemas, a afinidade química entre os materiais, características da superfície, reologia, análise de tensões, ciência dos polímeros, estatística e análise de fratura (AWAJA *et al.*, 2009).

Apesar de existir no mercado brasileiro um grande número de produtos injetados com materiais compósitos obtidos com fibras vegetais, ainda é raro encontrar aplicações de produtos obtidos por sobreinjeção com estes materiais. Estudos do processo de sobreinjeção geralmente limitam-se a investigação da força de adesão entre polímeros mais rígidos com polímeros flexíveis (elastômeros termoplásticos) muito usados pela indústria na fabricação de utensílios domésticos, ferramentas manuais e de higiene pessoal (PEIXOTO, 2009).

Desta maneira este trabalho se propõe a investigar a força de adesão de polímeros dissimilares rígidos, sendo um na forma de compósito, obtidos pelo processo de sobreinjeção. Neste estudo, foi considerado a força de adesão por meio do cisalhamento puro entre as faces dos materiais, sem a inferência de forças secundárias resultante do momento fletor, comum em testes de tração em juntas sobrepostas.

1.1 JUSTIFICATIVA

O crescente interesse por peças injetadas com características estéticas diferenciadas e de maior valor agregado, mais especificamente as que envolvem o acabamento do produto injetado, tem motivado pesquisadores a realizarem investigações acerca deste tema. No processo de moldagem sobre insertos ou sobreinjeção de dois materiais, ainda se faz necessário compreender melhor o processo de adesão entre as partes. Este entendimento poderá favorecer a melhoria da qualidade das peças e a possibilidade de desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos ou ditos amigáveis (*ecofriendly*), oriundos de fontes renováveis.

O aumento do uso de plásticos firmemente aderidos pelo processo de injeção, resulta em vantagens inerentes oferecidas por juntas soldadas mecanicamente, particularmente o alívio de estresse e quebra por tensão. Entretanto, com a crescente demanda dos multimateriais avaliar a força de união entre as partes, tornou-se uma necessidade emergente. Através da

adoção de testes padronizados poderemos mensurar os valores de força obtidos para juntas estruturais prevendo falhas no produto que poderiam resultar em lesões humanas.

Durante o levantamento bibliográfico realizado na técnica de injeção de dois ou mais materiais na mesma peça, verificou-se que a maioria dos estudos se limita a verificar os efeitos das condições de processamento na união e na força de adesão entre polímeros rígidos com elastômeros termoplásticos ou materiais da mesma família. Este trabalho, sob o ponto de vista ecológico-sustentável e pensando no futuro, se propõe a potencializar aplicações das fibras vegetais abundantes no Brasil, utilizando compósitos a base de fibra de coco, promovendo o uso correto de recursos naturais e, atraindo o mercado consumidor para produtos de fonte renovável. Sob a visão da ciência, existe uma lacuna de informações sobre o mecanismo de adesão em produtos sobreinjetados, principalmente daqueles onde um dos componentes é um compósito com fibra natural. Além disso, o elevado custo para investigação da compatibilidade e adesão entre polímeros dissimilares acaba limitando a indústria de transformação em utilizar novos materiais no processo de moldagem por injeção multicomponente. As propriedades de adesão desconhecidas dos novos materiais acabam limitando a sua aplicação devido aos custos na avaliação das interações entre os polímeros. Considerando os aspectos citados, o presente trabalho utilizará compósitos com fibra de coco na sobreinjeção de peças multicomponentes, avaliando a influência das condições de processo na força de adesão entre os materiais. Este estudo se propõe a mensurar a força de adesão, correlacionando com a força de cisalhamento pura, necessária para separar dois materiais poliméricos sobreinjetados. Para tanto, foi necessário projetar um novo dispositivo que fosse adequado para realização de tais testes com base em materiais poliméricos, gerando assim uma patente de invenção.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a força de adesão de compósitos com fibra de coco e o polipropileno, ditos materiais dissimilares, obtidos pelo processo de sobreinjeção. Para o alcance do objetivo geral, torna-se necessário o estabelecimento e cumprimento de alguns objetivos específicos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a viabilidade de produção de compósitos de polipropileno e fibra de coco com diferentes agentes de acoplamento para moldagem por injeção;
- Avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas e de molhamento (ângulo de contato) dos compósitos;
- Desenvolver um protótipo de molde de injeção, baseado na geometria do corpo de prova tipo I da norma ISO 527, que possibilite a sobremoldagem de dois polímeros com *overlap* variável (área de sobreposição) entre eles;
- Avaliar a força de adesão e o estado de deformação entre os materiais compósitos e o polipropileno, auxiliado pela tecnologia de Correlação Digital de Imagens (DIC);
- Avaliar a força de adesão através do esforço de cisalhamento puro entre os materiais compósitos e o polipropileno sobremoldado.
- Comparar a força de adesão obtida por ensaio de tração em junta sobreposta simples (ASTM D3163-01) e esforço de cisalhamento puro.
- Avaliar a influência dos agentes de acoplamento na força de adesão dos multimateriais elaborados;
- Correlacionar, com o auxílio de ferramentas estatísticas de experimentos, a influência das macrovariáveis de processo (temperatura do fundido, vazão de injeção, pressão de recalque) e *overlap* na força de adesão entre os materiais dissimilares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

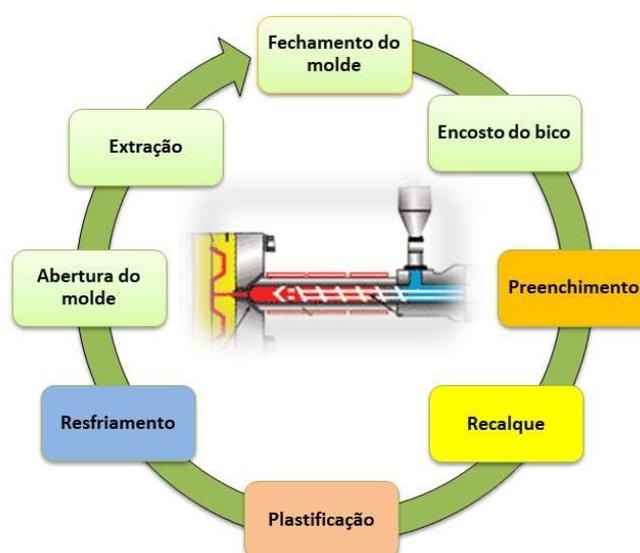
Visando facilitar a compreensão do tema abordado nesta tese, serão apresentados conceitos relacionados aos assuntos investigados no desenvolvimento desta pesquisa, de forma a atuarem como um embasamento teórico. Primeiramente serão abordados os fundamentos e principais considerações sobre o processo de moldagem por injeção, enfocando principalmente na tecnologia de injeção multicomponente. Posteriormente serão abordados conceitos de fabricação de moldes de injeção, focando no desenvolvimento de um molde que permite justaposição de superfícies, mais especificamente para obtenção de corpo de prova para teste de adesão. Na sequência apresentaremos as matérias-primas utilizadas no experimento e conceitos de compósitos, finalizando com uma revisão sobre o fenômeno da adesão entre polímeros. No decorrer desta revisão buscamos o estado da arte sobre trabalhos envolvendo compósitos com fibras vegetais, tecnologia de injeção multicomponente, mecanismos de adesão bem como propor uma solução inventiva de avaliação da força de união entre polímeros.

2.1 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Neste tópico serão apresentadas as bases conceituais e teóricas sobre o processo de moldagem por injeção. Fenômenos físicos que ocorrem durante o escoamento do polímero no interior da cavidade do molde bem como, o efeito das variáveis de processo nas características do produto final. São conceitos fundamentais para a discussão dos resultados a serem apresentados.

A moldagem por injeção é um dos mais importantes processos industriais para obtenção de produtos plásticos em larga escala (ESTACIO, 2004). O processo consiste essencialmente na fusão do polímero dentro de um cilindro aquecido e sua injeção sob pressão no interior de um molde, onde resfria rapidamente e toma a forma final. Esse processo é dividido essencialmente em quatro estágios: preenchimento, recalque, plastificação e resfriamento, destacados no esquema do ciclo de injeção apresentado na Figura 1, e serão descritos no transcorrer do trabalho.

Figura 1: Ciclo da moldagem por injeção, desde o fechamento até a extração, passando pelas fases de preenchimento, recalque, plastificação e resfriamento.

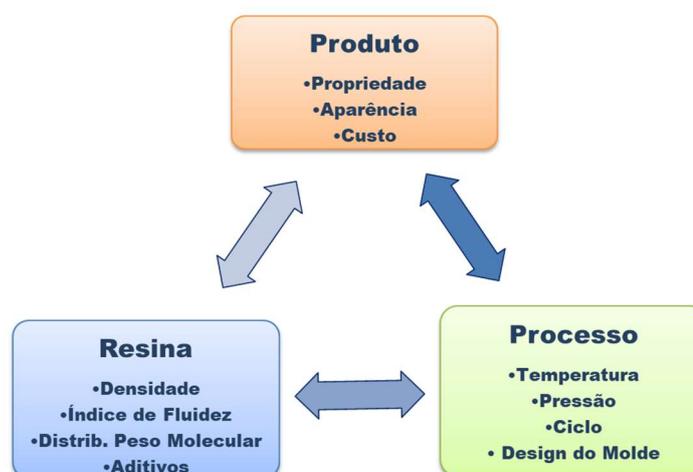


Fonte: Adaptado de Plastifaz (<http://www.plastifaz.com.br/injecao-de-plastico-3/>).

2.1.1 Variáveis de Controle do Processo

Na moldagem por injeção as condições de processo e as propriedades da resina polimérica estão diretamente correlacionadas com a qualidade do produto final conforme diagrama da Figura 2.

Figura 2: Correlação entre produto, processo e resina termoplástica



Fonte: Adaptado de Rosato (2000).

Segundo Cavalheiro (2007), as principais macrovariáveis que controlam o processo de injeção e devem ser ajustadas de forma obter uma peça com bom aspecto visual e dimensional são:

- **Temperatura da Massa:** é a temperatura programada no painel de controle da injetora e que garante o fluxo do polímero no interior da cavidade do molde. Por razões de qualidade, a temperatura média do polímero ao longo do moldado deveria ser mantida a mais constante possível. Pode-se assumir a temperatura de injeção como referência inicial, mas ao longo do processo seu valor é em geral alterado por efeito das demais variáveis, principalmente pelo cisalhamento gerado pelas altas velocidades de injeção.

- **Taxa de Resfriamento:** é a velocidade que o material troca calor com a parede do molde; isso modifica, por exemplo, o grau de cristalinidade e/ou o tamanho dos cristais do material, tendo efeitos importantes nas propriedades dimensionais, mecânicas, térmicas e óticas do moldado. A taxa de resfriamento é modificada pela condutividade térmica do material do molde, tempo de resfriamento estabelecido na programação da injetora e temperatura do fluido de refrigeração que circula pelo molde;

- **Pressão na Cavidade:** Atribui-se, como referência, a pressão máxima atingida durante a moldagem; essa variável controla a quantidade de material injetado no molde e a precisão dimensional das peças. Uma pressão excessiva na cavidade pode gerar tensões residuais e empenamento no moldado.

- **Velocidade de Escoamento:** é a velocidade com a qual o material flui pela cavidade durante o preenchimento; está fortemente associada à taxa de cisalhamento e, por isso, tem efeitos sobre temperatura da massa, orientação molecular, degradação e tensões residuais. Usualmente a fase de injeção é realizada sob condições de velocidade controlada. Isso significa que o parafuso empurra o material plastificado para dentro da cavidade mediante um perfil de velocidades, as quais podem ser programadas com valores diferenciados.

2.1.2 Variáveis de Controle da Máquina Injetora

Para assegurar a qualidade e reprodutibilidade das peças injetadas, a máquina injetora oferece um conjunto de opções que pode ser alterada e ajustada no sentido de otimizar a produção. As variáveis de controle do processo são aquelas que alteram as características da

matéria-prima, ou propriedades ditas internas, como orientação e relaxação molecular, morfologia (microestrutura), compactação, tensões residuais e estrutura química (por degradação ou reticulação). São estes valores adequados e ciclicamente repetidos, que garantem a qualidade e a reprodutibilidade das propriedades mecânicas, dimensionais, térmicas, óticas, e acabamento superficial, além de evitar o surgimento de defeitos como rechupes, empenamentos, bolhas, etc. (CAVALHEIRO, 2007; PEIXOTO, 2009). As principais variáveis operacionais (ou parâmetros de programação) que agem sobre as variáveis de controle do processo são:

- **Velocidade de Avanço da Rosca Plastificadora:** Usualmente a fase de injeção é realizada sob condições de velocidade controlada. Quanto maior for o valor programado, maior será a velocidade de escoamento do material pela cavidade, aumentando a dissipação viscosa de calor decorrente do cisalhamento; portanto, tal variável também contribui para alterar a temperatura da massa.
- **Pressão de Injeção:** é a pressão necessária para promover o preenchimento da cavidade pelo material plástico fundido. A pressão de injeção tem que ser suficiente para garantir a velocidade do movimento axial do parafuso durante as etapas de injeção (preenchimento), e por consequência pressão na cavidade. A intensidade da pressão de injeção depende de alguns fatores tais como:
 - I. Tipo de material - quanto maior a viscosidade do material, mais difícil é o preenchimento da cavidade, exigindo maiores pressões de injeção para fazer o material fluir e preencher a cavidade completamente num tempo curto.
 - II. Complexidade da peça - curvas, ressaltos, nervuras e paredes finas dificultam o fluxo do material dentro da cavidade, além de provocar o seu resfriamento precoce. Devido a estes obstáculos, o nível da pressão de injeção deve ser maior que em peças menos complexas, principalmente em peças de parede fina que exigem pressões elevadas para garantir altas velocidades de injeção.
 - III. Temperatura do molde - quanto maior a temperatura do molde, menor será a perda de temperatura do material durante o preenchimento da cavidade, diminuindo assim o aumento da viscosidade do material. Dessa forma, é possível utilizar pressão de injeção menor quando se usa temperaturas apropriadas no molde.
- **Pressão de Recalque:** também chamada de segunda pressão de injeção, começa a atuar quando a peça já está completa. Normalmente o recalque se realiza à baixa pressão (~50%

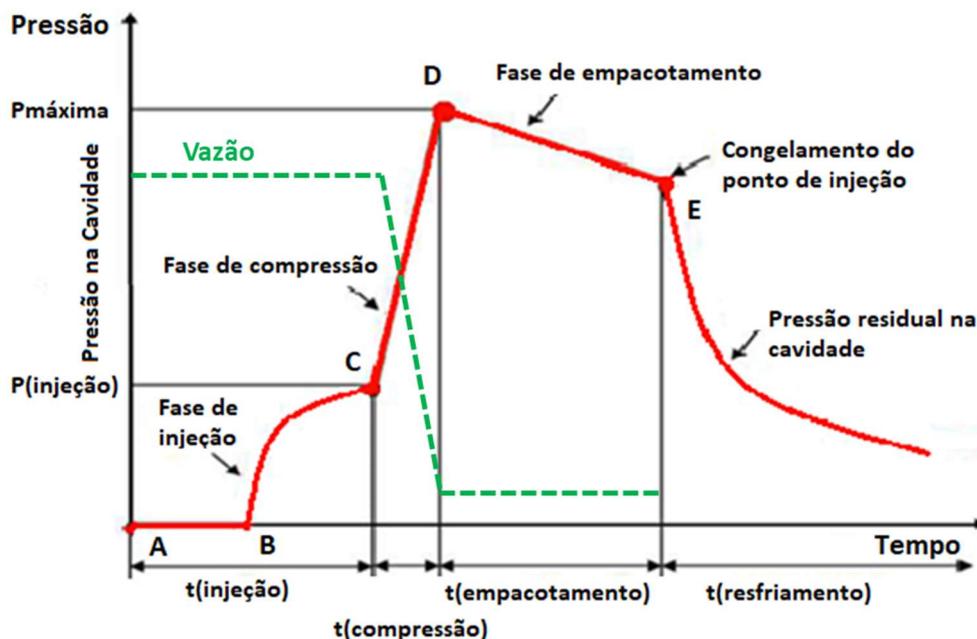
da Pressão de Injeção) e, possui a finalidade de compensar a contração volumétrica que a peça apresenta ao resfriar-se. Esta pressão deve atuar até a que o material, ou canal de injeção, solidifique. Uma pressão excessiva nesta fase de compactação pode produzir cristalização induzida por pressão, e dificultar a desmoldagem das peças enquanto baixas pressões de compactação podem produzir marcas superficiais nas peças moldadas.

- **Tempo, Posição ou Pressão de Comutação:** estabelece o momento em que o avanço do parafuso deixa de ser controlado pela velocidade programada (fase de injeção) e passa a respeitar a pressão de recalque preestabelecida, marcando a transição entre injeção e recalque. Esta comutação pode ser determinada pela programação de limites de tempo, posição do parafuso, pressão hidráulica, ou pressão na cavidade (lida por transdutores dedicados).
- **Temperatura do Cilindro de Aquecimento:** deve ser programado no painel da máquina para garantir a temperatura mínima de plastificação e escoamento do polímero. É recomendável consultar a ficha de informações do material fornecido pelos fabricantes de resinas.
- **Tempo de Residência:** é o tempo que o material permanece no cilindro de plastificação. Tem influência na temperatura de massa e pode provocar degradação térmica.
- **Velocidade de Rotação do Parafuso:** de maneira análoga à programação da temperatura do fundido, os valores de velocidade de rotação do parafuso devem ser extraídos também de fontes como fornecedores de matérias-primas, *handbooks* etc. Esses valores de rotação estão associados aos valores de velocidade tangencial ao qual o polímero deve ser submetido para que seja adequadamente plastificado sem sofrer degradação.
- **Temperatura do Fluido de Resfriamento do Molde:** controla a temperatura das paredes da cavidade do molde. A temperatura do molde é de fundamental importância para as seguintes características do produto: aparência superficial, contração, tensões residuais, uniformidade da estrutura morfológica do polímero injetado e empenamentos;
- **Vazão do Fluido de Resfriamento do Molde:** da mesma forma que a variável anterior, controla a taxa de resfriamento. O regime de escoamento do fluido de resfriamento dentro dos canais deverá ser sempre turbulento (*i.e.*, número de Reynolds maior que 2300). Nessa situação o coeficiente de transferência de calor para o fluido de resfriamento aumenta, tornando a troca térmica entre este e o polímero dentro da cavidade mais eficiente.

- **Tempo de Resfriamento:** é o tempo programado na máquina em que a peça fica no interior do molde se resfriando. Na prática, o resfriamento ocorre desde o momento em que a resina sai do canhão de injeção até a ejeção da peça.
- **Contrapressão:** é a pressão do atuador do parafuso contrária ao seu retorno durante a etapa de dosagem. Quanto mais elevada, maior é a dificuldade do retorno da rosca, aumentando o cisalhamento no material. Tal fator é conveniente apenas quando se deseja melhorar a homogeneização, de um pigmento por exemplo.
- **Curso de Dosagem:** é o curso (de recuo do parafuso) necessário para produzir o preenchimento volumétrico, a pressurização e o recalque do fundido dentro da cavidade do molde.
- **Pressão de Fechamento:** é usada para regular e manter fechadas às partes: macho e fêmea do molde. Desta forma ela tem por objetivo suportar a pressão de injeção, não permitindo que o molde se abra durante o ato de injetar. De forma abrangente são 3 as pressões que atuam durante o fechamento do molde: *i*) início de fechamento; *ii*) segurança do molde; *iii*) travamento;
- **Força de Fechamento:** toda Injetora deve manter o molde bem fechado enquanto pressões (injeção, pressurização e recalque) são exercidas. Essas pressões forçam a abertura das placas do molde e pode vazar material (gerando rebarbas). A força de fechamento de uma injetora deve ser sempre superior à máxima pressão de processo. Para determinar essa força é necessário avaliar a pressão média exercida pelo material na cavidade durante a fase de injeção e, características da peça a ser obtida como: espessura das paredes; comprimento e tortuosidade do percurso do fluxo e grau de acabamento das paredes internas da cavidade.

O ciclo completo de moldagem por injeção pode ser acompanhado pelo gráfico de pressão e vazão na cavidade em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Perfis de pressão na cavidade de um molde

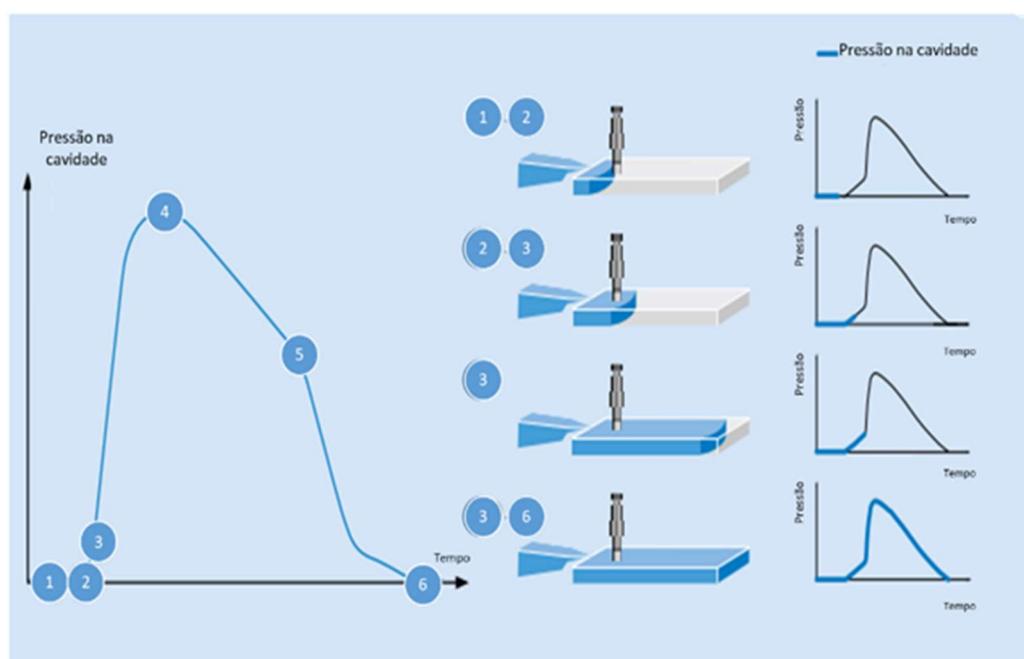


Fonte: Adaptado de Huang (2007).

Segundo Huang (2007) em um processo típico de injeção há várias etapas da pressão dentro da cavidade. O preenchimento é iniciado no ponto A (Figura 3) com molde vazio, sem resistência ao fluxo e a pressão se mantém constante até o ponto B. A partir deste ponto o polímero fundido toca na parede do molde e a pressão aumenta constantemente devido ao preenchimento da cavidade. A fase de preenchimento é completa no ponto C, onde a cavidade é ocupada pelo material fundido sem ser compactado. A partir deste ponto ocorre a compressão do material que garantirá que o polímero cubra toda a superfície da cavidade do molde, copiando a sua geometria e detalhes, atingindo rapidamente o valor “ $P_{máxima}$ ” no ponto D. Em seguida, o material fundido dentro da cavidade é mantido sob pressão (empacotamento) e, mais material é adicionado para dentro da cavidade para compensar a contração volumétrica causada pelo resfriamento, garantindo assim a cavidade completamente preenchida sem deformações. Este processo continua até que o canal de injeção esteja congelado, conforme marcado no ponto E. A fase final de resfriamento vem em seguida e continua até o final do ciclo. É nessa fase que o material fundido gradualmente se solidifica à medida que o líquido refrigerante que circula dentro dos canais de resfriamento no molde removendo o calor. O resfriamento e as taxas de solidificação determinam a velocidade da diminuição da pressão na cavidade e a extração da peça.

No processo de moldagem por injeção, a evolução da pressão na cavidade do molde é um indicador para garantir a qualidade da peça e manutenção de tolerâncias e dimensionais. O controle da pressão na cavidade é vital para garantir que o perfil de velocidade de injeção seja respeitado, evitando que uma peça saia com marcas de contração ou fique muito compactada, gerando tensões residuais no moldado. As variações dimensionais ao longo do caminho de fluxo são diretamente relacionadas com a pressão na cavidade, a partir da qual atribui-se importância em relação a qualidade final das peças (KURT *et al.*, 2009). A Figura 4 apresenta a evolução da pressão obtida por um sensor dentro da cavidade do molde durante o processo de injeção e pode ser associada ao gráfico representativo da Figura 3.

Figura 4: Perfil das pressões no interior da cavidade de um molde.



Fonte: Adaptado de (<https://www.kistler.com>).

A Tabela 1 apresenta um resumo dos efeitos produzidos pela alteração de cada uma das variáveis de controle sobre o processo de injeção e o componente injetado.

Tabela 1: Efeito das variáveis de controle no processo de injeção e no componente injetado

Variável de Controle	Efeito sobre a Variável	Pressão de Injeção	Camada Solidificada	Temperatura do Polímero na Cavidade	Contração	Orientação Molecular
Temperatura de Massa		Reduz	Reduz	Aumenta	Aumenta	Reduz
		Aumenta	Aumenta	Reduz	Reduz	Aumenta
Velocidade de Escoamento		Aumenta	Reduz	Aumenta	Reduz	Aumenta
		Reduz	Aumenta	Reduz	Aumenta	Reduz
Taxa de Resfriamento		Aumenta	Aumenta	Geralmente Reduz	Reduz	Aumenta
		Reduz	Reduz	Geralmente Aumenta	Aumenta	Reduz
Pressão na Cavidade		Aumenta	Aumenta	Sem Efeito	Reduz	Aumenta
		Reduz	Reduz	Sem Efeito	Aumenta	Reduz

Fonte: Peixoto (2009).

As variáveis de injeção atuam durante todo o processo de moldagem e resfriamento, e podem ter valores diferenciados conforme o local da cavidade analisado. Por exemplo, a taxa de resfriamento do material em contato com a parede da cavidade do molde é muito maior do que a do material que está fluindo no centro da espessura da cavidade, distante da parede do molde, isto sem considerar que a taxa de resfriamento varia de região para região da cavidade devido à heterogeneidade da temperatura da superfície do molde (PEIXOTO, 2009).

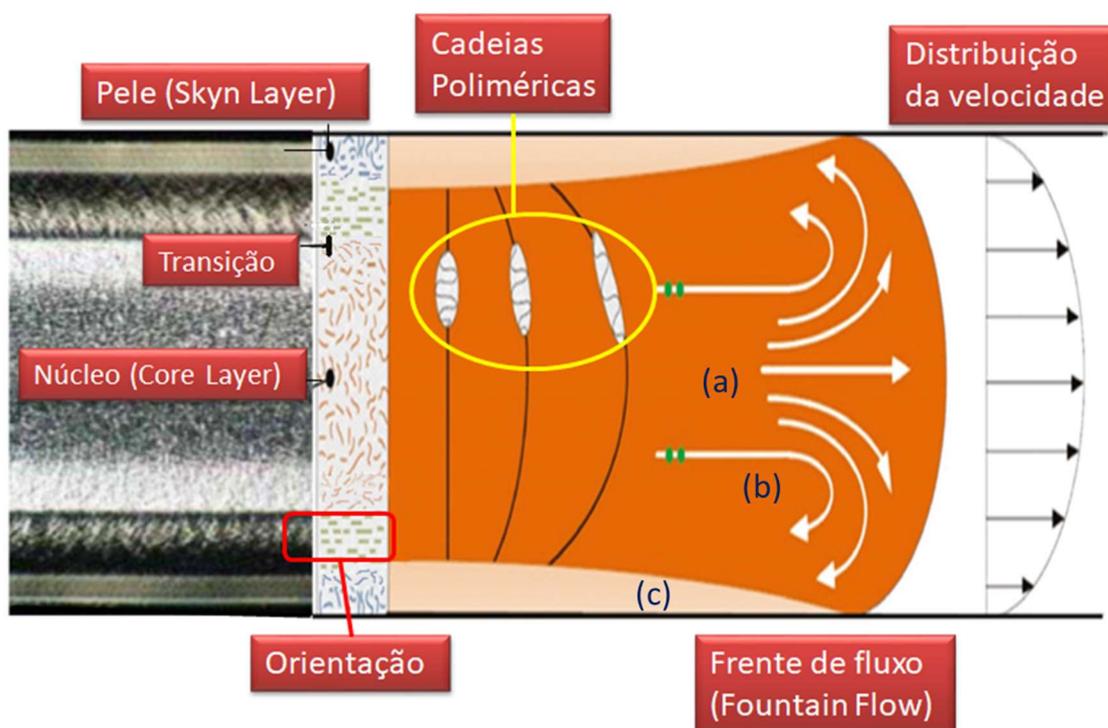
2.1.3 Morfologia do Escoamento de Polímeros Através da Espessura

Um problema tipicamente encontrado em processos de moldagem por injeção é o escoamento do polímero fundido em uma cavidade estreita, caracterizado pela alta viscosidade (ESTACIO, 2004). A estrutura do polímero é feita de longas cadeias de moléculas, o que leva a um comportamento reológico complexo no polímero fundido. Durante o fluxo do material dentro da cavidade do molde, o polímero é submetido simultaneamente ao cisalhamento e aquecimento pelas resistências do cilindro da unidade de injeção. Imediatamente quando entra em contato com a parede do molde sofre um resfriamento rápido, congelando sua camada mais superficial. A Figura 5 apresenta a seção transversal, ao longo da espessura da peça, do perfil do escoamento do material plástico dentro da cavidade do molde.

Em um corte paralelo ao fluxo em uma amostra de polipropileno injetado apresentado na Figura 5, podemos observar uma estruturação básica em 4 camadas ao longo da espessura de peças (Jaruga e Bociaga, 2007), as quais são:

- Pele (*Skyn Layer*);
- Zona de Cisalhamento – maior orientação (*Oriented Core Zone – Shear Layer*);
- Zona de Transição (*Transient Zone*);
- Núcleo (*Core Layer - Non-Oriented Zone*).

Figura 5: Micrografia e o diagrama de fluxo de injeção de um polipropileno



Fonte: Adaptado de Jaruga e Bociaga (2007); Jong *et al.* (2016).

Durante o movimento a massa polimérica escoam com velocidade maior no centro e a frente de fluxo se deposita nas paredes do canal resfriando o polímero, o que gera um grau de orientação molecular diferenciado ao longo da seção transversal da peça. Observa-se os perfis de velocidade da massa fundida da Figura 5, distribuídas da seguinte forma: (a) as partículas do fundido ao atingirem a frente de fluxo do polímero se resfriam em contato com o ar existente dentro da cavidade e gerando um aumento de sua viscosidade, proporcionando um estiramento (fluxo elongacional ou extensional), entrando em contato em seguida com as paredes frias da cavidade do molde, o que provoca sua solidificação quase que instantaneamente (PEIXOTO, 2009). A desaceleração no escoamento dentro da cavidade, leva a um fluxo perpendicular à parede do molde refletindo um comportamento similar a um

chafariz (*fountain flow*); (b) fluxo com perfil de velocidades parabólicos; (c) camada congelada (pode crescer mais, estagnar ou decrescer, dependendo da relação entre troca e geração de calor por atrito. Na região de solidificação do material, nenhum fluxo adicional pode ser verificado. Entre as duas camadas solidificadas encontra-se o núcleo fundido do material, que continua fluindo (MANRICH, 2005).

É importante analisar os efeitos não isotérmicos durante todas as etapas do processo de injeção, como por exemplo, a formação de uma camada congelada de polímero chamada de *Skyn Layer*, próxima às paredes do molde devido temperaturas mais frias e a mais central, chamada de *Core Layer*.

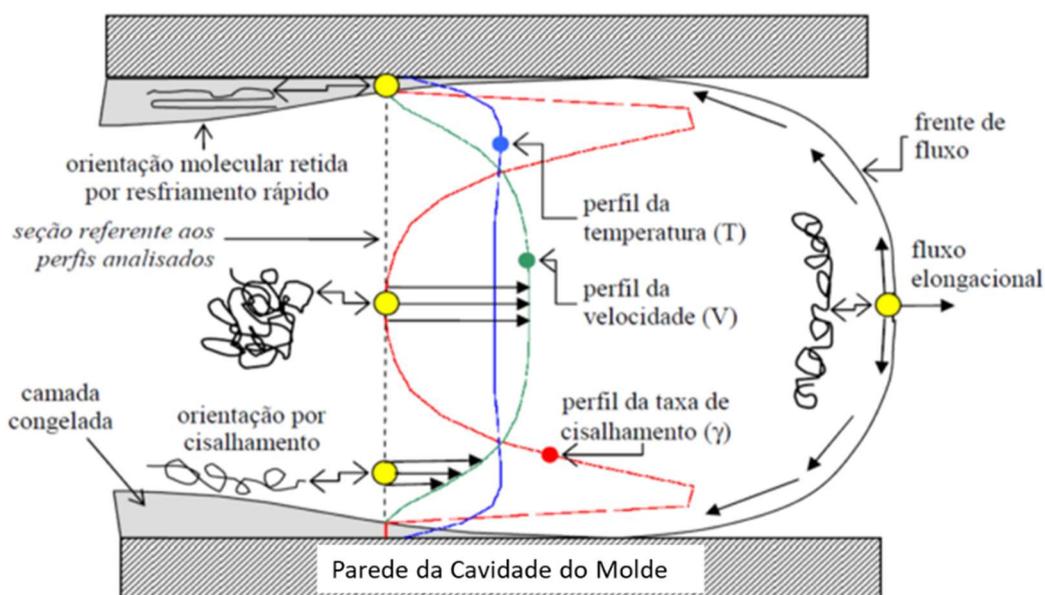
Os polímeros fundidos são fluidos não newtonianos, onde a viscosidade não é constante e a relação entre taxa de deformação e tensão não é linear. Nos polímeros, as cadeias de moléculas estão emaranhadas com juntas reversíveis, causando um comportamento elástico no polímero fundido. O escoamento não-newtoniano de polímeros fundido é caracterizado por uma tensão de cisalhamento atuando sobre um elemento fluido permitindo que ele se deforme na mesma direção que a força aplicada (AHO, 2011).

Na ilustração da Figura 6 a maior taxa de cisalhamento (alto γ), grifada pela cor vermelha, localiza-se nas vizinhanças da camada solidificada, onde parte do material fica aderido à superfície do molde se opondo ao fluxo; e tende à zero no centro da frente de fluxo do material. Também foi verificado que o perfil de temperatura é maior no centro e decai em direção a parede da cavidade. Os diferentes perfis de velocidade (linha verde) formados durante o preenchimento geram diferenças de orientação molecular ao longo da espessura da cavidade. O material mais próximo às paredes do molde forma a primeira camada, que devido ao rápido resfriamento das moléculas que sofreram deformação alongacional na frente de fluxo, estas permanecem estiradas na formação da camada congelada (CAVALHEIRO, 2007).

Esta camada é pouco orientada já que o plástico para de fluir imediatamente depois de resfriar-se. Segundo Zhu e Edward (2004) a região da pele é frequentemente considerada muito fina e essencialmente caracterizada por um conteúdo amorfo relativamente alto devido ao resfriamento rápido. Após as primeiras camadas o plástico apresenta-se fortemente orientado por causa do fluxo rápido durante o preenchimento e onde a força de cisalhamento atinge seu nível máximo de tensão, provocando uma camada conhecida como camada de cisalhamento (*shear layer*), formando pequenos cristais quando resfriado. Seguindo em direção ao centro, o polímero enfrenta uma zona de transição e, a orientação molecular vai

reduzindo até atingir a menor taxa de resfriamento na região do núcleo, permitindo o relaxamento completo das moléculas da cadeia e o crescimento de esferulitos. Nas camadas centrais ocorre competição entre troca de calor por difusão e geração de calor pelo atrito entre as moléculas, devido ao cisalhamento (MANRICH, 2005).

Figura 6: Perfis de velocidade \times taxa de cisalhamento.

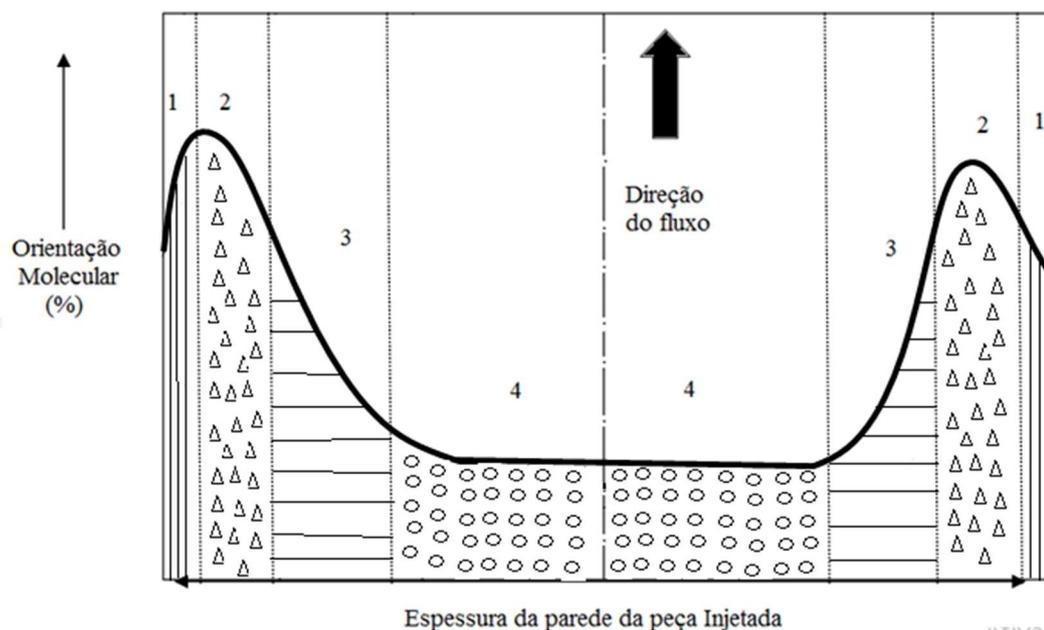


Fonte: (CAVALHEIRO, 2007).

Segundo Cavalheiro (2007) o estiramento do polímero na frente de fluxo é uma fonte adicional de orientação molecular e das fibras de reforço na superfície da peça. O preenchimento da cavidade, com uma velocidade de avanço que mantenha a frente de fluxo constante, leva a uma orientação das moléculas na superfície (em contato com as paredes do molde) mais uniforme e a uma melhor qualidade superficial da peça.

De uma maneira geral, a imagem da Figura 7 apresenta a distribuição da orientação molecular ao longo da espessura da parede da peça da seguinte forma: (1) camada superficial: menos cristalina que as demais, devido ao resfriamento rápido, e orientada pelo fluxo elongacional; (2) região muito orientada, localizada na vizinhança da camada solidificada e composta por esferulitos finos, alongados ou não em direção ao núcleo, de acordo com a intensidade do gradiente térmico; (3) região pouco orientada, camada de baixo cisalhamento, composta predominantemente por lamelas perpendiculares ao fluxo; (4) região muito pouco orientada - núcleo (*core*) de aparência granulosa, formado por esferulitos de tamanhos relativamente grandes (CAVALHEIRO, 2007).

Figura 7: Distribuição da orientação molecular ao longo da espessura da parede da peça.



Fonte: Adaptado de MANRICH, (2005).

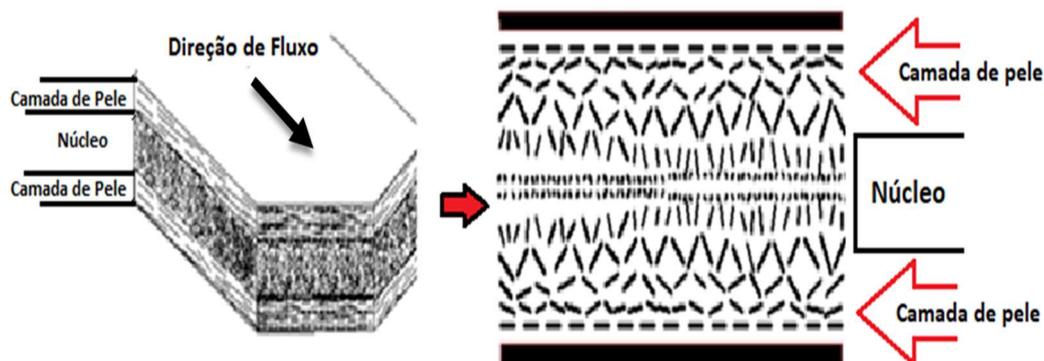
As variáveis de processo que modificam a distribuição da orientação molecular são: *a*) tipo de polímero; *b*) velocidade de injeção; *c*) temperatura do molde e do fundido; *d*) espessura da parede da cavidade (MANRICH, 2005; ROSATO, 2000).

Em estudos realizados por Ferreira *et al.* (2014) sobre moldagem por injeção de micro componentes foi observado o surgimento de características especiais no polímero fundido que é submetido a uma alta tensão de cisalhamento e um resfriamento rápido, deixando características micro estruturais específicas no material. As condições usadas na microinjeção conduzem a orientação considerável na região mais superficial, diminuindo em direção ao núcleo; com isso ocorre alteração do grau de cristalinidade da superfície para o núcleo. Na parede do molde, identificada como a camada de pele, o arrefecimento rápido da massa fundida do polímero congela a orientação molecular e limita o processo de cristalização. A região interna, identificada como camada de núcleo, sujeito a um *stress* reduzido e com taxa de arrefecimento mais lenta, pode desenvolver uma morfologia diferente com aumento dos esferulitos e da cristalinidade.

No processo de injeção de compósitos poliméricos, o comportamento reológico mostra que a orientação da fibra em cada camada varia da região do núcleo à parede, como mostra a Figura 8. As fibras são paralelas perto da parede e orientadas aleatoriamente na região central.

Isso causa propriedades anisotrópicas no módulo elástico sob tensão e flexão (WIELAGE, 1999).

Figura 8: Orientação das fibras durante a injeção de compósitos



Fonte: Adaptado de Karthikeyan, (2017).

A camada superior é chamada de pele tem uma espessura de 15-20% da espessura total da peça (Karger *et al.*, 1988) e, é criada por arrefecimento rápido devido a deformação extensional durante o fluxo de injeção. As fibras na camada da pele ficam paralelas à parede da cavidade em uma camada fina, e as fibras são menos orientadas ao longo da direção do fluxo do que as fibras na camada da casca. A região da pele é adjacente a uma camada de transição onde as fibras ficam paralelas à parede. As fibras na região da pele sofrem grande tensão de cisalhamento perto da parede do molde e o fluxo de cisalhamento do fluido faz com que as fibras se alinhem paralelamente à parede, como mostrado na Figura 9.

Figura 9: Superfície de material compósito com fibra de coco injetado.



Fonte: Autoria própria.

A próxima região, no meio do compósito, chamada de camada central ou núcleo; tem uma espessura de 60-70% da espessura total da peça (Karger *et al.*, 1988) e as fibras são orientadas transversalmente à direção do fluxo. A orientação das fibras nesta região é aleatória e são determinadas pelo gradiente de velocidade do fluxo e a posição e tamanho do canal de entrada do material. Em baixas taxas de cisalhamento, fibras causam considerável resistência

ao fluxo, e para altas taxas de cisalhamento, o fluxo é mais constante e ocorre a formação de camadas orientadas maiores (BRIGHT *et al.*, 1978; AKAY *et al.*, 1991).

Em outro estudo foi verificado que a fração volumétrica de fibras nos compósitos afeta as propriedades mecânicas. Uma maior concentração de fibra (mais de 20% em peso) num compósito polimérico aumentará a resistência e o módulo, mas também pode aumentar a viscosidade do polímero fundido. Isso causa uma mudança significativa no perfil de velocidade com uma baixa taxa de cisalhamento e aumenta o grau de pseudo-plasticidade. Também é difícil prever a distribuição de orientação em alto teor de fibra devido à interação das fibras no compósito (ZAINUDIN *et al.*, 2002; KARTHIKEYAN, 2017).

Uma alta taxa de cisalhamento ocorre nos canais de entrada das peças de parede fina moldadas por injeção e, faz com que as fibras se alinhem ao longo da parede. Além disso, as fibras se movem com alta velocidade devido à pressão de injeção, orientando as fibras em uma direção transversal na região central. A frente de fluxo em forma de fonte, alinha a fibra ao longo do perfil parabólico através da espessura da cavidade. Assim, a orientação depende da espessura da cavidade, da temperatura do polímero fundido e da concentração de fibras. Por outro lado, a taxa de solidificação aumenta da parede da cavidade para a região central reduzindo a seção transversal do fluxo de fluido. Isso aumenta o cisalhamento no preenchimento da cavidade e reduz o grau de orientação (BAY; TUCKER, 1992; ALTAN, 1990).

2.2 PROCESSOS ESPECIAIS DE INJEÇÃO

Ao longo dos últimos anos, tem se observado uma mudança significativa nos processos de fabricação de produtos injetados, principalmente envolvendo a manufatura enxuta. O processo de injeção multicomponente proporciona facilidade de fabricação, redução significativa em operações de montagem e tempos de ciclo de produção (BANERJEE *et al.*, 2007). Esta tecnologia tem sido largamente adotada pois permite elevado grau de automação sem etapas de montagem adicionais ou pós-processamento (BANERJEE *et al.*, 2007; ASHTON *et al.*, 2015)

O processo se destaca por combinar várias características no mesmo componente, aumentando sua funcionalidade, aliando propriedades de resistência mecânica e sensação de

toque, amortecimento contra vibrações ou impactos, ou fatores estéticos como brilho e rugosidade. Também é amplamente utilizado para a fabricação de peças rígidas, onde materiais mais dúcteis são sobremoldados para proporcionar grandes deformações sem danos visíveis (NGUYEN *et al.*, 2013).

O uso crescente de materiais poliméricos culminando com o aumento de requisitos de funcionalidade levaram *designers* e projetistas ao uso combinado de materiais no mesmo componente, denominados *multimateriais*. Outros fatores que também influenciaram o surgimento desta classe de artigos foi a necessidade de reduzir custos e melhorar o desempenho de produtos técnicos incorporando mais funções em apenas um componente (WARGNIER *et al.*, 2014).

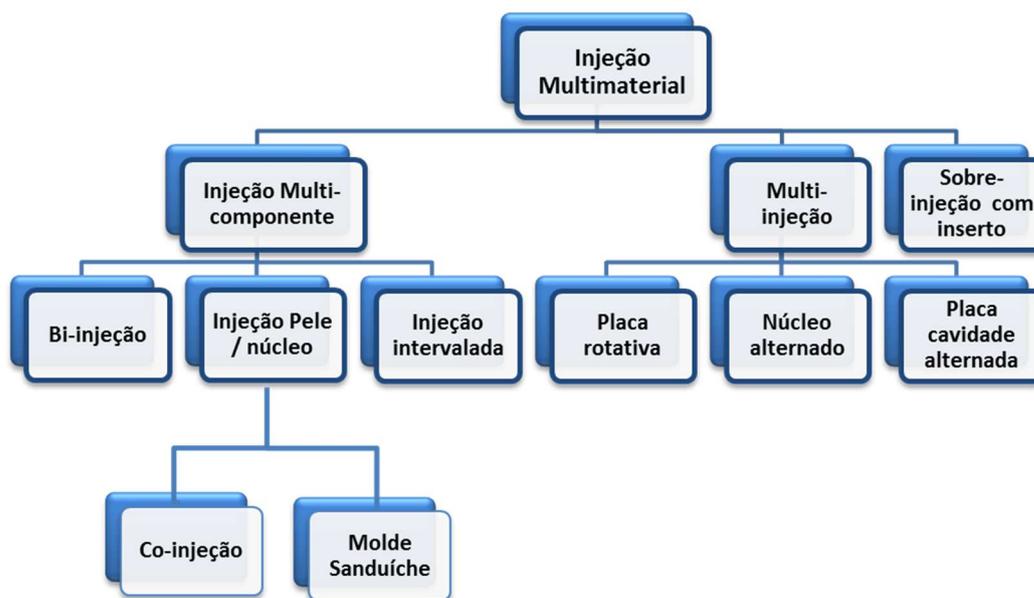
Estes requisitos geralmente não poderiam ser alcançados com um produto composto de um único material; portanto, existe uma tendência em desenvolver produtos multimateriais, combinando dois ou mais polímeros diferentes proporcionando propriedades únicas que não poderiam ser alcançadas através do processo tradicional de moldagem por injeção (NAM HYUNG KIM, 2007).

O processo de moldagem por injeção multicomponente, também denominado *Multi Mold Material* (MMM) utiliza a seguinte metodologia: *i*) um molde parcialmente montado é usado para produzir parte do componente no primeiro material; *ii*) depois de ser completa a primeira fase, o molde gira em torno do seu próprio eixo por 180° para que seja despejado sob pressão o segundo material, sendo que o primeiro material ainda se encontra no interior do molde. Ao se utilizar diversos estágios deste processo é possível confeccionar uma peça com as mais diversas configurações (GOUKER *et al.*, 2006; GUPTA, 2011). O que torna este processo diferente do processo de moldagem por injeção tradicional é a presença de um componente já moldado durante a fase de injeção complementar. Neste sentido muitas razões podem contribuir para problemas de fabricação; estes motivos incluem incompatibilidade de material, as interações entre os sistemas de refrigeração para as diferentes fases, a localização dos pontos de injeção, moldabilidade do polímero e problemas no sistema de ejeção (BANERJEE *et al.*, 2007b).

Existe uma gama de processos multicomponente, sendo que, cada um pode ser usado de acordo com a complexidade e aplicação do material a ser produzido, bem como o custo envolvido para a produção. Os processos de injeção multicomponente mais conhecidos são cinco: Co-injeção (*Co-Injection*), Molde Sanduíche (*Sandwich Molding*), Bi-injeção (*Bi-*

Injection), Sobremoldagem (*Overmolding*) e Injeção Multi-estágios (*Multi-Shot Molding*) (GOUKER *et al.*, 2006), apresentados na árvore de processos da Figura 10. O diagrama também apresenta outros processos utilizados na manufatura dos chamados multimateriais obtidos pelo processo de moldagem por injeção.

Figura 10: Árvore de processo multimaterial.



Fonte: Adaptado de Gouker *et al.* (2006).

Atualmente, setores como, por exemplo, automotivo, bens de consumo, brinquedos, eletrônicos, ferramentas manuais e aparelhos eletrônicos, que fazem uso da moldagem por injeção tradicional de único material, processo *Single Material Mold* (SMM), estão começando a usar processos de moldagem multimateriais. Algumas aplicações comuns incluem objetos multicolor, arranjos “pele-núcleo”, componentes de toque suave (com peças de substrato rígido) e objetos de conformidade seletivas.

Ao longo dos últimos anos, uma ampla variedade de processos de injeção multimaterial (MMM) surgiram devido à facilidade de fabricação e montagem, permitindo a redução significativa em operações de montagem e tempos de ciclo de produção. A MMM se destaca também pela qualidade superior do produto e custos de fabricação reduzidos, principalmente para grandes lotes (BANERJEE *et al.*, 2007).

O processo pelo qual duas fases de moldagem ocorrem em sequência é geralmente obtido com um substrato termoplástico rígido previamente injetado e um material termoplástico mais flexível que é sobreinjetado. O objetivo desta tecnologia é obter uma peça

única, feita de polímeros com propriedades mecânicas diferentes que devem estar ligados permanentemente ao longo da sua vida útil (NGUYEN *et al.*, 2013).

O procedimento conhecido como *overmolding* é um processo complexo que usa moldes múltiplos para produzir uma peça multicomponente. Esta tecnologia é amplamente utilizada para a produção de componentes rígido-flexíveis. Trata-se de moldagem de termoplásticos de engenharia como componente rígido e elastômero termoplástico como componente mais sensível ao toque. Contudo, o rápido desenvolvimento de novos materiais, incluindo os compósitos, resultou em dificuldades para análise da interação dos componentes utilizados principalmente quando os dois são rígidos. O bom desempenho na moldagem por injeção de componentes múltiplos é atribuída a uma forte adesão interfacial gerada através de interações entre polímeros (KRAUS *et al.*, 2015).

No processo de injeção multicomponente por *overmolding*, quando ocorre sobreposição do segundo polímero no substrato, deve-se obter uma ligação entre os materiais que resista ao ambiente de uso final e ofereça desempenho funcional. Neste processo durante a etapa inicial, o primeiro cilindro injetor enche a cavidade e depois do substrato ter arrefecido, o molde abre e o lado móvel do molde roda 180° sem ejeção do substrato. No segundo passo, o molde é fechado e o segundo cilindro injeta o material de sobremoldagem e preenche a outra metade no lado estacionário do molde (VENKATASWAMY *et al.*, 2007).

Uma das vantagens da injeção multicomponente é a possibilidade de injetar materiais múltiplos na cavidade durante o mesmo ciclo de moldagem. Na moldagem sobre insertos utiliza-se um componente pré-moldado, que é fixado no molde antes de injetar o segundo material. Na sobremoldagem sequencial, a máquina injeta o primeiro material em uma cavidade fechada e, em seguida, o molde ou seu núcleo se move para criar uma segunda cavidade, usando o primeiro componente como inserto para a segunda injeção depositar um material diferente.

Os materiais são geralmente escolhidos especificamente para se unir, usando o calor da injeção do segundo material para formar esta ligação. Isso evita o uso de adesivos ou montagem posteriores para concluir a peça, resultando uma peça multimaterial robusta e com um acabamento de alta qualidade. Ao projetar uma parte sobremoldada, as espessuras de parede tanto da inserção quanto do componente sobremoldado devem ser tão uniformes quanto possível para garantir uma ligação harmoniosa e resistente. Nervuras e ângulos retos devem ser evitados sempre que possível, visto que podem gerar problemas de fluxo

descontínuo. Nas peças sobremoldadas o tempo de resfriamento é mais longo do que em peças moldadas por injeção simples e, os sistemas de resfriamento se tornam menos efetivos. A inserção de uma parte pré-moldada ou mesmo a peça injetada no primeiro ciclo atua como um isolante térmico, e o calor é extraído de forma menos eficiente do sobremoldado. Para tanto, devemos considerar nestes projetos uma otimização do sistema de resfriamento para minimizar o tempo de ciclo.¹

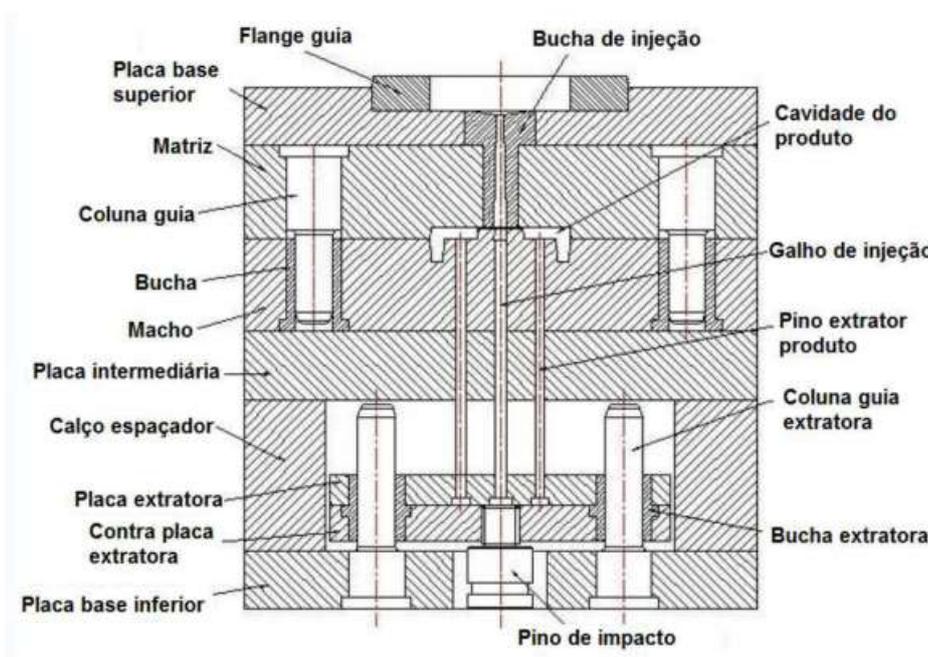
2.3 MOLDES DE INJEÇÃO

Um molde de injeção, apresentado na Figura 11, pode ser definido como um conjunto de sistemas funcionais que permitem que um espaço definido como cavidade, seja preenchido com plástico fundido em condições controladas de pressão, velocidade, tempo e temperatura garantindo a qualidade dimensional e estrutural das peças produzidas. Estes sistemas funcionais podem ser basicamente divididos por:

- Estrutura: geralmente em aço que assegura a solidez estrutural do molde. O sistema de colunas guias mantém o perfeito alinhamento da cavidade com a bucha. A alimentação (bucha, canais de alimentação e pontos de injeção), que permite o percurso do fundido, desde o bico da injetora até à cavidade;
- Canais de refrigeração: asseguram a troca térmica rápida e eficiente do polímero fundido com o molde permitindo que este resfrie a uma temperatura mínima que possa ser extraído sem ocorrer deformação;
- Sistema de extração: diante de um acionamento mecânico ou pneumático faz com que as peças sejam retiradas do molde.

¹ Informação retirada do site: <https://knowledge.autodesk.com/support/moldflow-flex>

Figura 11: Principais componentes do molde de injeção



Fonte: (BECKER, 2012).

A classificação de moldes de injeção é imposta pelas características principais de construção e de funcionamento, como por exemplo, o sistema de alimentação, extração, refrigeração, etc. O ponto de injeção e o sistema de distribuição do polímero, influem em aspectos como as propriedades da peça, quantidade de produção, estabilidade dimensional, uniões das linhas de fluxo, acabamento, tensões do material, entre outros (BECKER, 2012). Cada cavidade em um molde de injeção terá suas próprias características de desempenho, mesmo quando um molde de multicavidade estiver balanceado, isto é, através de projetos e *softwares* de simulação presume-se que o material chegará ao mesmo tempo em todas as cavidades com mesma temperatura, vazão e pressão.

Segundo Salmoria *et al.*, (2008) durante a etapa de projeto de um molde para injeção de termoplásticos é desejável que se obtenha recomendações visando assegurar uma troca de calor eficiente, garantindo assim um resfriamento uniforme da peça. No ciclo de moldagem por injeção, o resfriamento inicia-se simultaneamente com a injeção do termoplástico na cavidade. O material é resfriado desde o instante em que tem contato com as paredes da cavidade, as quais se encontram em uma temperatura menor. A etapa de resfriamento se estende além da etapa de recalque, até o momento em que a peça está suficientemente fria para ser extraída, normalmente abaixo da temperatura de amolecimento do termoplástico. A

transferência de calor ocorre principalmente por condução, entre o termoplástico injetado e o molde, que é arrefecido através dos canais de refrigeração.

Moldes de injeção mais elaborados podem ser dotados de sistemas especiais que assegurem os movimentos simultâneos, a monitoração de temperatura e pressão em tempo real, a extração controlada com robôs ou o controle independente da temperatura e vazão em cada ponto de alimentação (moldes de canais quentes e bicos valvulados).

A concepção de moldes para produtos obtidos pelo processo de injeção multicomponente diferencia-se do molde para injeção tradicional, visto que deverá levar em conta a presença de um material no interior do molde durante a segunda etapa de injeção. Neste sentido as seções do molde que não estão preenchidos durante uma fase de moldagem são temporariamente bloqueadas. Depois do primeiro material injetado, uma ou mais porções de molde que estavam bloqueados são abertas e o material seguinte é injetado. Este processo pode ser contínuo, no caso de mais de dois materiais, até que injeção multimaterial seja concluída (BANERJEE *et al.*, 2007). Outro sistema para obter produtos sobremoldados é adotar um mecanismo rotativo para o molde, onde após o primeiro material ser injetado, a ferramenta abre e gira 180° para receber a segunda camada de polímero sobre a primeira já resfriada. Um dos maiores problemas verificados ao executar a segunda fase da moldagem por injeção consiste na observação da ocorrência do material injetado fluir através da parte interior e danificar as superfícies do componente já moldado. Isso enfatiza a necessidade de desenvolvimento de novas regras de design que são específicas para resolver os problemas de manufatura encontrados na moldagem multimaterial (BANERJEE *et al.*, 2007B).

Uma grande variedade de softwares surgiram para auxiliar a análise de fabricação (BANERJEE *et al.*, 2007; GUPTA, 2011). Tais sistemas variam significativamente pela abordagem, escopo e nível de sofisticação. Uma parte das ferramentas computacionais fornecem estimativas do custo de produção aproximada, enquanto *softwares* sofisticados realizam análises de fabricação, oferecendo sugestões de design.

2.4 PRINCIPAIS MECANISMOS DE ADESÃO DE POLÍMEROS

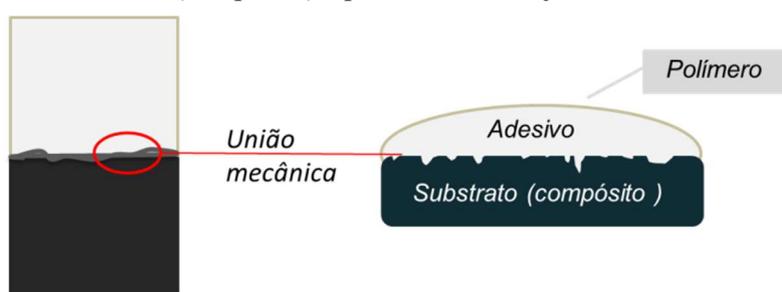
A adesão pode ser definida como um estado que mantém dois materiais ligados por um longo período através de forças interfaciais. A ligação que ocorre entre eles pode ser considerada como uma soma de forças de origem física e química que se sobrepõem e

influenciam umas nas outras. (POCIUS, 2002). Apesar de não haver um único mecanismo de adesão, pode-se distinguir e explicar o que ocorre em cada um deles, durante o processo de adesão. As teorias de adesão foram classificadas em 4 categorias principais que podem ser aplicadas com base em combinações entre substrato e material adesivo. Para este estudo vamos considerar o compósito como substrato e o polipropileno o aderente.

2.4.1 Forças de Origem Mecânica

Esta é a teoria mais antiga e descreve essencialmente que o bloqueio mecânico do adesivo ocorre pela ancoragem sobre as irregularidades da superfície do substrato, conforme ilustrado no desenho da Figura 12. Os adesivos (polímero fundido) têm que fluir para os poros e os interstícios dos materiais para estabelecer a incorporação mecânica (PATANKAR, 2010). O adesivo deve não apenas molhar o substrato, como também possuir propriedades reológicas que permitam a sua penetração nos poros em um tempo relativamente curto (antes de ocorrer o “resfriamento” do mesmo). No entanto, como pode ser observada na prática uma boa adesão entre superfícies com baixa rugosidade e sem poros superficiais, torna-se evidente que, apesar da união mecânica auxiliar no processo de adesão, ela não pode ser considerada como uma justificativa genérica para os mecanismos de adesão (PEIXOTO, 2009).

Figura 12: Desenho esquemático do processo de adesão por união mecânica entre substrato (compósito) e polímero sobreinjetado.



Fonte: Adaptado de Peixoto (2009).

Alguns tratamentos quando aplicados sobre as superfícies a serem unidas tendem a aumentar a força de adesão, como é o caso do tratamento corona aplicado em filmes ou mesmo a flambagem em frascos soprados. Estes tratamentos proporcionam um aumento da rugosidade, viabilizando a ancoragem mecânica ou também chamado de intertravamento mecânico. Além de produzir uma interferência mecânica, o aumento do nível de adesão,

devido à rugosidade, também pode resultar de outros fatores como o aumento da área de contato entre adesivo e a superfície (PEIXOTO, 2009).

2.4.2 Adesão por Atração Eletrostática

O modelo da força de adesão eletrostática, representado na Figura 13 assume que os elétrons do adesivo e substrato ocupam diferentes níveis de energia e ocorre transferência de elétrons na superfície. As duas superfícies são atraídas uma para outra como resultado dessas cargas opostas. Geralmente estas forças eletrostáticas não contribuem primariamente para a força das ligações adesivas mais práticas; entretanto pode exercer uma contribuição efetiva (ADAMS, 2002). Por exemplo, podemos citar a adesão das paredes de um saco plástico, ou de uma folha de papel com filme plástico. A teoria da atração eletrostática diz que estas forças na interface entre os componentes é que são responsáveis pela adesão ou resistência à separação entre o adesivo e o substrato (POCIUS, 2002).

Figura 13: Esquema do processo de adesão por atração eletrostática, onde δ^+ e δ^- , representam cargas positivas e negativas



Fonte: Adaptado de Peixoto (2009).

2.4.3 Adesão por Adsorção

A teoria da adsorção apresentada na Figura 14 é a teoria mais amplamente aplicada sobre a adesão interfacial. A teoria afirma que as forças de superfície estão envolvidas na

adesão, e que as moléculas polares são orientadas de maneira ordenada para que as moléculas de superfície de adesivo e substrato estejam em contato (PATANKAR, 2010). É considerado o principal mecanismo de adesão e, estabelece que a adesão seja resultante de um contato íntimo entre dois materiais, e envolve forças que se desenvolvem entre os átomos nas duas superfícies devido às forças interatômicas e intermoleculares. O tipo mais comum de forças superficiais que se formam na interface entre o adesivo e o substrato são as forças de Van der Waals do tipo dipolo-dipolo. Além disso, interações ácido-base e pontes de hidrogênio, também podem contribuir para a força de adesão (PACKHAM, 2003; PEIXOTO, 2009).

Figura 14: Representa o processo de adesão por meio de forças de Van der Waals entre as cadeias do polímero sobreinjetado e o substrato



Fonte: (PEIXOTO, 2009).

2.4.4 Adesão por interdifusão

A teoria da interdifusão, apresentada na Figura 15, afirma que a adesão ocorre através do entrelaçamento do adesivo e substrato na interface, ou seja, a mútua difusão das cadeias poliméricas através da superfície de contato dos mesmos. Aplica-se particularmente aos materiais poliméricos onde o emaranhamento físico é comum (PACKHAM, 2003; PATANKAR, 2010; PEIXOTO, 2009). Esta teoria requer que ambos, adesivo e substrato, sejam poliméricos, e que sejam capazes de movimento e ao mesmo tempo mutuamente compatíveis e miscíveis. Para descrever o fenômeno da interdifusão dos polímeros várias teorias foram propostas, tais como: acoplamento por entrelaçamento, cooperatividade e a teoria da reptação, que tem sido bastante aplicada para explicar a união entre polímeros (WOOL, 2002).

Figura 15: Desenho esquemático do processo de interdifusão entre dois polímeros diferentes que possuem afinidade química



Fonte: (PEIXOTO, 2009).

Outros mecanismos de adesão consistem nas forças de origem química que se fazem presente nas ligações interatômicas primárias iônicas, covalentes ou secundárias, que dependem da energia de ligação entre as moléculas (PACKHAM, 2003).

2.5 ADESÃO DE POLÍMEROS NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Como dito anteriormente, a maioria dos estudos sobre adesão de polímeros limita-se a verificar os efeitos das condições de processamento na união e na força de adesão entre polímeros rígidos com elastômeros termoplásticos. Existe uma lacuna de estudo na sobreinjeção de dois materiais rígidos dissimilares, havendo uma literatura limitada sobre este tipo de investigação.

O principal problema na produção de componentes pelo processo de injeção multicomponente é obter uma boa adesão entre os polímeros na sua interface, visto que uma fraca interação entre os polímeros pode conduzir a falhas com baixa carga mecânica. As propriedades de adesão desconhecidas dos novos materiais limitam a sua aplicação devido ao aumento dos custos na avaliação das interações entre os polímeros (KRAUS *et al.*, 2015).

Goodship (2001) investigou alguns dos mecanismos que favorecem instabilidades durante a moldagem por coinjeção. Dois aspectos foram analisados: um no sentido de eliminar as instabilidades; e o outro para controlá-los, a fim de produzir um bloqueio mecânico de materiais poliméricos incompatíveis. O resultado final de experimentos se voltou para interligar mecanicamente um sistema imiscível de poliestireno e polietileno de alta densidade através de tentativas de controlar a superfície de ligação destes. O autor concluiu que as

instabilidades interfaciais podem existir em todos os sistemas de coinjeção, mesmo quando a superfície e o núcleo são o mesmo material.

Ainda em seu trabalho Goodship (2001), destacou que a força de adesão química com compatibilizantes mostrou-se menor do que a força obtida pela interdifusão dos emaranhados da cadeia polimérica. Constatou ainda a adesão interfacial através da indução e controle do fluxo turbulento com materiais imiscíveis apoiando a hipótese de um mecanismo de intertravamento mecânico dos materiais. As amostras de poliestireno e polietileno de alta densidade puderam ser interligadas através do controle da velocidade de injeção. O nível de instabilidade resultante foi afetado pela espessura e profundidade das camadas, pela velocidade de injeção do núcleo em relação à superfície, pelo cisalhamento na região de interface e pelo tempo de relaxação do polímero.

Em um estudo de aplicação do processo de moldagem por injeção sobre insertos de termoplástico, a influência das chamadas variáveis de processo (plastificação, injeção propriamente dita e resfriamento), foram fatores de grande importância para uma boa adesão entre polímeros (CAVALHEIRO, 2007; AHRENS *et al.*, 2011; PEIXOTO, 2009).

Raia (2009) investigou, por meio de experimentos, os fatores que influenciam na adesão entre elastômeros termoplásticos com diversos polímeros polares com substrato. Fatores como temperatura do fundido, do molde, taxa de cisalhamento e velocidade de injeção foram avaliados. Em seus resultados observou que existe uma temperatura mínima de adesão e que abaixo desta não existe ligação dos materiais. Observou que a velocidade de injeção é fundamental para a otimização da peça moldada e sua “força de ligação final”.

Certos parâmetros de processamento, incluindo a temperatura de fusão, a temperatura do molde, as velocidades de injeção e a pressão de injeção têm um grande efeito sobre as viscosidades dos materiais; e deste modo, um impacto direto na distribuição de um polímero sobre o outro já existente na cavidade do molde (ZAVERL *et al.*, 2015).

Os processos que controlam a adesão entre tipos similares de termoplásticos e sistemas homogêneos são explicados pela teoria da difusão, a qual admite que a adesão ocorra através do movimento livre de partículas em segmentos de cadeias de polímeros a nível molecular através da interface, que permite conseqüentemente uma absorção gradual entre as superfícies (WOOL, 2006).

Para que se obtenha uma boa adesão, devem ser conhecidas as ligações entre dois polímeros que pode ser considerada como uma soma de forças de origem física e química que

se sobrepõem e influenciam umas nas outras (KLEMARCZYK, 2002). As forças mecânicas se fazem presentes na ancoragem da superfície nos poros e rugosidades. Segundo Silva *et al.* (2009), em estudo sobre a ancoragem mecânica na adesão de materiais, estes reportaram que as superfícies ásperas proporcionam melhor aderência; contudo, essa aderência depende de um bom molhamento do adesivo sobre o aderente.

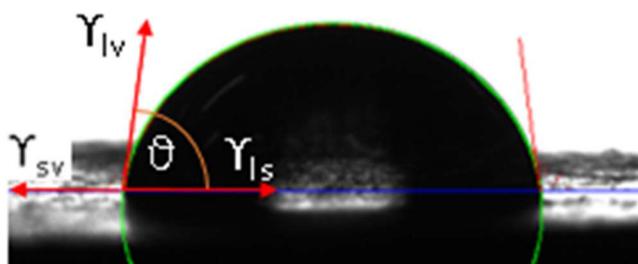
De acordo com Packham (2003), numa boa adesão existe um contato íntimo entre o aderente e o adesivo, o que se relaciona com as propriedades de molhamento da superfície dos materiais. O grau de molhamento de uma superfície é de crucial importância para a criação de juntas adesivas entre polímeros. A energia livre de superfície (SFE - *Surface Free Energy*) é uma propriedade físico-química da superfície que pode ser determinada indiretamente por medições de molhabilidade (KRAUS *et al.*, 2015).

Para quantificar a molhabilidade mede-se o ângulo de contato de uma gota com a superfície do material no ponto de contato triplo (entre as fases sólido, líquido e vapor). Esta medida se relaciona com a “energia superficial de molhamento” caracterizada pela Equação 1, de Dupré e Dupré (1869) e Young (1805):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (1)$$

Em que γ_{sv} é a tensão (ou energia) superficial entre o sólido e o vapor, γ_{sl} é a tensão superficial entre o sólido e o líquido, γ_{lv} é a tensão superficial entre o líquido e o vapor e θ é o ângulo de contato, conforme ilustrado na Figura 16. De acordo com Pocius (2012) para uma boa adesão, o adesivo e o aderente devem chegar a um contato íntimo que está relacionado com a capacidade de molhamento da superfície de cada material.

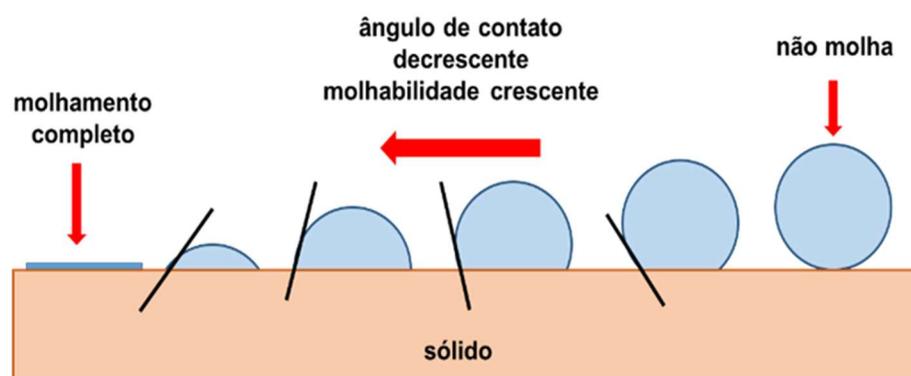
Figura 16: Esquema da medição do ângulo de contato a partir da formação das tensões na interface sólido-líquido-ar.



Fonte: Autoria própria.

Segundo Bracco e Holst (2013) através da medida do ângulo de contato podem ser feitas algumas considerações. Para materiais em que o ângulo de contato é menor que 90° classificam-se como hidrofílicos, e para ângulo maior do que 90° , a classificação é a de hidrofóbico. Desta forma, quanto mais hidrofóbico o material, pior é a sua molhabilidade e consequentemente a habilidade em aderir, como ilustrado na Figura 17. O grau de molhamento de uma superfície é, portanto, de importância crucial para a criação de uma boa adesão entre os polímeros. Uma energia superficial mais baixa permite espalhar um componente sobre o outro durante o processamento seguido de uma interação interfacial maximizada (KRAUS *et al.*, 2015).

Figura 17: Ângulo de contato e molhabilidade



Fonte: Adaptado de <http://www.alfaconnection.pro.br>

Um pré-requisito para uma boa adesão é que o adesivo é capaz de alcançar a maior parte da superfície aderente, que não é uniforme e composta por várias fendas e picos. Para que isso aconteça, é necessária uma boa propriedade de molhamento, de modo que o adesivo possa espalhar-se sobre a superfície de aderência, atingindo como máximo a área de ligação possível, minimizando ou eliminando pontos vazios (POCIUS, 2002).

Na maioria dos casos, é necessária uma superfície rugosa para conseguir um intertravamento mecânico. Isto pode ser conseguido mecanicamente (por exemplo, por jateamento, lixamento ou abrasão), tratamento químico ou adição de partículas minerais ou ainda adição de fibras ao polímero. A escala da rugosidade superficial microscópica é importante para assegurar um bom encaixe mecânico e boa durabilidade da junta soldada; a aspereza serve para aumentar a área superficial efetiva da aderência e, portanto, para aumentar o número de ligações primárias e/ou secundárias entre as partes (DAVIS; VENABLES, 2002).

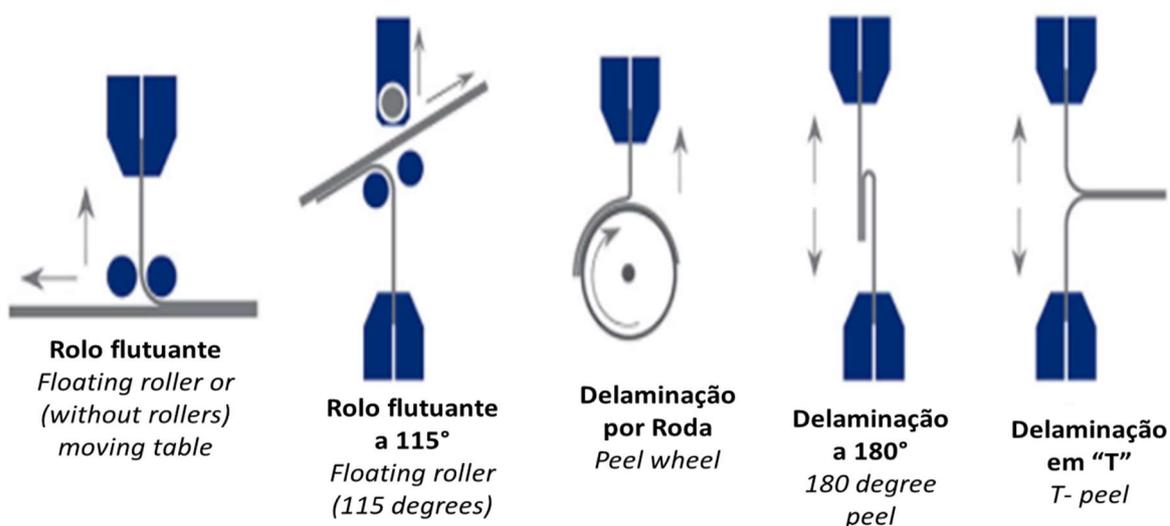
A rugosidade pode ser definida como um conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície (ASME, 2002). As características

da rugosidade são importantes para avaliar a qualidade do acabamento superficial, resistência ao desgaste, possibilidade de ajuste forçado, resistência oferecida pela superfície ao escoamento de fluidos que pode interferir na qualidade da aderência (ALVES, 2011).

2.6 TÉCNICA RELACIONADA AO ESTUDO DE ADESÃO

A mensuração do grau de adesão entre materiais poliméricos já pode ser considerada uma prática centenária, pois refere-se a um processo básico de estudos de adesão similares a outros materiais, tendo como por exemplo os materiais metálicos. Um estudo preliminar sobre procedimentos e normas relacionadas ao estudo de adesão de materiais poliméricos revelou a existência de algumas metodologias associadas a esta técnica. Uma norma bastante difundida para avaliar a resistência da união de materiais é a “T” *Peel Test* - ASTM D1876 (Teste de Descolamento tipo “T”) com as suas variações de métodos como: *Floating roller or (without rollers) moving table*; *Floating roller (115 degrees)*; *Peel wheel*; *180 degree peel* e *T peel*. Estes procedimentos apresentados na Figura 18 se mostram mais adequados quando pelo menos um dos polímeros é flexível.

Figura 18: Tipos de Teste de Descolamento (“T” *Peel Test*)



Fonte: <http://www.mecmesin.com/peel-adhesion>

O “*T Peel Test*” é realizado entre dois materiais ligados entre si obtidos por soldagem ou com o uso um adesivo onde o substrato tanto pode ser flexível ou rígido. Em geral o objetivo de um teste de descolamento, também chamado de arrancamento, é determinar a força de aderência do material sobre um substrato, ou seja, a força da ligação adesiva entre dois materiais. Esta força pode ser referida como a “medida de aderência” de um material, uma vez que é a medida da resistência de separação de dois constituintes. Este valor medido pode, então, ser utilizado para determinar se a ligação adesiva é suficientemente forte para a aplicação em processos de união de materiais obtidos pelo processo de injeção multicomponente ou através da aplicação de um adesivo de contato.

O teste consiste em um tipo de ensaio de tração realizado entre dois materiais que foram unidos e colocadas em um dispositivo de tal forma que a área ligada sobressai horizontalmente assemelhando-se a configuração em forma de “T”. Os testes de arrancamento tipo “*T Peel Test*” são muito utilizados quando o adesivo ou aderente é flexível; entretanto o “*Lap Shear Test*” (*Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading* - ASTM D3163-01) pode ser adotado para quando os dois componentes são rígidos e planos. A Figura 19 apresenta o teste de cisalhamento, capaz de analisar as características dos resultados em detalhes finos que pode ocorrer entre as camadas (adesão e coesão).

Figura 19: Teste de Cisalhamento - *Lap Shear Test*



Fonte: www.mecmesin.com/peel-adhesion

A tecnologia de injeção multicomponente criada pela Empresa Arburg em 1961 com a finalidade de injeção de peças multicores e, ganhou impulso na indústria automotiva e posteriormente foi adotada para combinação de materiais de diferentes famílias. Algumas tabelas de compatibilidade e afinidade química entre polímeros estão disponibilizados em manuais de fabricantes de máquinas injetoras e alguns trabalhos acadêmicos (GRACIA, 2005) como apresentado na a Tabela 2. Todavia estas tabelas são incompletas, pois não apresentam informações das condições de processamento dos materiais e tão pouco qual o método de ensaio utilizado para investigar a força de adesão entre os polímeros.

Tabela 2: Tabela de aderência e afinidade química entre diversos materiais

POLÍMEROS	ABS	ASA	CA	EVA	PA 6	PA 66	PC	PE-HD	PE-LD	PMMA	POM	PP	PPO	PS-GP	PS-HI	PTMT	TPU	PVC-W	SAN	PSU
ABS	+	+	+				+	+	+	+		+		+	+	+	+	-	+	
ASA	+	+		+								+	+	+	-					+
CA	+		+	+																
EVA		+	+	+				+	+			+		+				-		
PA 6					+	+		+	+			+			+					
PA 66					+	+	+	+	+			+			+		+			
PC	+						+							+	-				+	+
PE-HD	+			+	+	+		+	+	+	+	-		+			-	+		
PE-LD	+			+	+	+		+	+	+	+	+		+			-			
PMMA	+							+	+	+		+		+	-			+	+	
POM								+	+		+	+		+						
PP	+	+		+	+	+		-	+	+	+	+	+	+	+		-	+		
PPO		+										+	+	+	+					+
PS-GP	+	+		+			+	+	+	+		+	+	+	+			+	+	
PS-HI	+	-			+	+	-			-		+	+	+	+			+	+	
PTMT	+															+				+
TPU	+				+			-	-			-					+	+	+	
PVC-W	-			-				+		+		+		+	+		+	+	+	
SAN	+	+					+			+			+	+	+	+		+	+	
PSU							+	+												+

+ Boa adesão
+ Adesão fraca
- Sem adesão

Fonte: Adaptado de Gracia (2005).

A partir da necessidade de avaliar a força de união de materiais poliméricos foi criada uma série de normas e dispositivos para mensurar a energia necessária para separar os corpos. Além do *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test - ASTM D1876)* os ensaios normatizados mais usados para testes de adesão entre materiais são:

- i) ASTM D905 - *Strength Properties of Adhesive Bonds in Shear by Compression Loading*. Consiste em um método de teste padrão para avaliar as propriedades de resistência do adesivo em cargas de cisalhamento por compressão. Este método é geralmente utilizado para avaliar a colagem de madeiras, e outros materiais semelhantes, em carga cisalhante por compressão das partes.
- ii) ASTM D 1002 - *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*. É um método de teste padrão para avaliar a força de cisalhamento entre juntas de metal coladas por adesivo através do esforço de tensão (Ensaio de Tração).
- iii) DIN EN 1465 - *Adhesives – Determination of Tensile Lap-Shear Strength of Bonded Assemblies*. Norma aplicada na determinação da resistência ao cisalhamento por tração de conjuntos ligados por adesivos.

Outras normas também podem ser adaptadas para teste de adesão entre polímeros, e podem ser encontradas no Apêndice 2.

Em componentes obtidos através do processo de injeção multicomponente onde a união dos materiais rígidos ocorre sem a adição de um adesivo de contato não há uma norma específica, todavia, algumas patentes podem atender materiais desta natureza polimérica para aplicações bastante especiais, tais como:

A patente US 4263811 – “*An Adhesion Test Instrument*” (Instrumentos para Teste de Adesão) visa medir a tensão normal necessária para remover uma haste aderida a um substrato termoplástico. O método limita-se a uma rápida simulação das condições essenciais presentes durante a formação da ligação entre uma superfície de carga mineral e um polímero como substrato. Referente à patente US 8667844 B1 – “*Ultrasonic Scalar Adhesion Test Apparatus and Method for Paints and Finishes*”, a mesma descreve um método para testar a aderência dos revestimentos em substratos através da emissão de ultrassom. O método é indicado à análise de finas camadas de revestimentos. O mesmo ocorre com a patente US 5454260 – “*A Non destructive Adhesion Testing*”, que testa a adesão de revestimentos em substratos através de um jato de água supersônico impingido contra o revestimento. Neste caso a intensidade do

impacto do jato é fixada a uma predeterminada “intensidade de falha” com um nível mínimo aceitável de adesão. Já a patente de número US 6918305 B2 – “*Test for Measuring Adhesion of Polymer Binders to a Heated Metal Surface*”, sugere um método que é utilizado para medir a adesão de um polímero com uma superfície de metálica aquecida. O substrato revestido é ligado a um aparelho de medição de tração que registra a quantidade de força necessária para remover o substrato da placa de metal. Outra patente, a US 2003/0110866 A1 - descreve um método de teste de adesão que utiliza uma placa de metal aquecida (350 ° F; 177 ° C) como plataforma onde é aplicada uma emulsão de polímero a um substrato tal como tecido de algodão que está ligado a um aparelho de medição de tração. A patente brasileira PI 1107191-5 A2 - descreve um dispositivo de medição da resistência de aderência ao cisalhamento compreendido de: (i) meios de transmissão de força de resistência de aderência ao cisalhamento; (ii) um sistema de suporte; e (iii) um dispositivo, para a medição da força aplicada com o uso de um aderímetro.

2.7 MATERIAIS COMPÓSITOS COM FIBRAS DE COCO

Problemas de ordem ambiental têm obrigado a sociedade a refletir sobre a necessidade de mudanças urgentes e, nos últimos anos é crescente o número de consumidores que reivindicam por produtos mais sustentáveis, impondo ao mercado itens oriundos de fontes renováveis. Este movimento tem forçado o setor industrial a buscar estratégias que atendam aos anseios de sustentabilidade do mercado consumidor. Como alternativa, surgem formulação de compósitos termoplásticos com fibras vegetais que tornam produtos mais atrativos do ponto de vista ecológico.

As fibras vegetais, formadas por processo natural de fotossíntese onde o CO₂ é absorvido e o O₂ é liberado para a atmosfera, vêm se mostrando ao longo dos anos uma alternativa importante para manufatura de produtos com caráter sustentável, especialmente pela sua biodegradabilidade, característica fundamental no descarte do produto ao final de sua vida útil (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008; KOMURAI AH; KUMAR; PRASAD, 2014)).

Fibras lignocelulósicas são compostas por uma grande quantidade de células que formam microfibrilas cristalinas baseadas em celulose e conectadas por lignina, uma macromolécula tridimensional amorfa, e a hemicelulose, que atua como agente de ligação entre a celulose e a

lignina nas paredes das plantas, formando uma camada completa. As paredes celulares diferem em sua composição pela razão entre celulose, lignina e hemicelulose. A orientação das microfibrilas de celulose é o que confere características específicas quando atuam como reforços em materiais poliméricos (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008).

Por apresentar grande biodiversidade brasileira, as fibras vegetais representam uma nova fonte de renda para a população rural, podendo evitar o enorme fluxo do campo para a cidade, verificado principalmente nas regiões norte e nordeste do país (MARINELLI; MONTEIRO; AMBRÓSIO, 2008). Como forma de garantir um desenvolvimento sustentável, destacamos o segmento do beneficiamento das fibras oriundas da casca de coco. Aproximadamente 25% da casca do coco são revertidas em fibras multidimensionais aproveitáveis para formulação de compósitos poliméricos, sendo os restantes 75% considerados resíduos e comercializados experimentalmente como adubos (MONTEIRO *et al.*, 2008; DUARTE; IMAI; NII, 2009).

As fibras de coco se destacam por apresentarem alta disponibilidade no país principalmente no Nordeste, baixo custo e propriedades físico-químicas adequadas à confecção de diversos produtos como compósitos poliméricos. Apresentam uma elasticidade superior a outras fibras vegetais como rami, juta, algodão e sisal, além de uma elevada capacidade de resistir à umidade e a altas variações nas condições climáticas (FERNANDA; CASTILHOS, 2011). A baixa densidade, baixa abrasividade e boas propriedades mecânicas tem ampliando uma gama de aplicações em substituição as fibras sintéticas (CONTANT *et al.* 2004; FARUK *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2009; SALAZAR *et al.*, 2011; PASSOS, 2005).

As fibras das cascas de coco possuem uma quantidade menor de celulose e pouca quantidade de hemicelulose, que é um constituinte facilmente atacado por microrganismos; contudo, o percentual de lignina é grande, cerca de duas a quatro vezes maiores que os valores existentes nas fibras de juta e sisal, tornando-a extremamente vantajosa frente às outras fibras devido a sua resistência à água, além de ser fungicida natural devido ao conteúdo de tanino presente na fibra (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002). O baixo conteúdo de celulose e um elevado ângulo microfibrilar, confere valores inferiores de resistência à tração e elevado alongamento quando comprado a outros tipos de fibra vegetal (BRÍGIDA *et al.*, 2010).

As fibras de coco são obtidas do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro, conhecido cientificamente como *Cocos nucifera*, cultivado abundantemente em países tropicais. Geralmente, cerca de 30% em peso do coco são utilizados como alimento, mais

especificamente a água de coco e a polpa do fruto. As cascas do coco, quando não aproveitadas, são descartadas como resíduos sólidos e chegam a levar mais de oito anos para serem decompostas (MONTEIRO *et al.*, 2006; ISHIZAKI; VISCONTE; LEBLANC, 2006).

As fibras são extraídas da casca (interna e externa) como ilustrado na Figura 20, e podem ser utilizadas para a produção de tapetes, materiais de preenchimento de automóveis (estofados), cordas e fios (VAN DAM, 2002). O alto conteúdo de tanino e lignina da casca torna também o produto indicado para a produção de substâncias usadas como adesivos para madeira e emulsificantes (MATTOS *et al.*, 2011).

Figura 20: Seção de corte do coco maduro



Fonte: (VAN DAM, 2002).

As fibras de coco possuem uma fina camada superficial de um composto alifático, que consiste de cadeias longas de ácidos graxos, ou seja, uma camada de cera. Essa característica, geralmente, a torna menos hidrofílica, porém, não o suficiente para garantir uma boa interface em compósitos de matrizes poliméricas hidrofóbicas (BRAHMAKUMAR *et al.* 2005; DARROS, 2013; WANJALE; JOG, 2011).

Um dos grandes desafios em adicionar fibras naturais, como reforço para compósitos, é a sua grande variação nas propriedades e características. As propriedades de um compósito são influenciadas por variáveis como tipo e condições ambientes originárias das fibras, método de processamento e modificações que podem ser realizadas nas fibras (FARUK *et al.*, 2012). O caráter hidrofílico associado às fibras vegetais resulta numa fraca interação com a matriz polimérica, que é normalmente hidrofóbica. Esta baixa adesão interfacial está associada à baixa polaridade e afinidade química entre a matriz e a fibra vegetal, o que ocasiona a

formação de vazios na interface podendo ocasionar falhas que comprometem o desempenho mecânico dos compósitos. Para minimizar esse problema, processos químicos e físicos têm sido empregados para modificar a superfície da fibra visando melhorar a adesão interfacial matriz-fibra (MAYA, 2008; CATTO, 2012; ZIMMERMANN *et al.*, 2014; BLEDZKI, 2002).

A incompatibilidade entre as fibras naturais e os polímeros na formação de um compósito leva à uma baixa resistência na interface, sendo que uma das principais causas deste comportamento se deve à presença de hidroxilas e outros grupos polares nas fibras, tornando-as de natureza hidrofílica. A hidrofiliçidade resulta em incompatibilidade com a matriz do polímero que é hidrofóbico. A alta capacidade de absorção de umidade das fibras faz com que os compósitos falhem em condições úmidas através da rugosidade superficial por inchaço ou delaminação da fibra. A presença de umidade durante a fabricação leva a uma baixa capacidade de processo e baixo desempenho mecânico do compósito (AZWA *et al.*, 2013).

Como alternativa para melhorar a adesão da matriz polimérica com a fibra, a adição de agentes de acoplamento ao compósito ajuda a promover ligações químicas covalentes e/ou ligações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio entre as fases da matriz e da fibra, alterando inclusive a energia superficial do reforço, permitindo um molhamento mais eficiente da fibra pela matriz polimérica (SANTOS *et al.* 2010; CORREA *et al.*, 2003; ZIMMERMANN *et al.*, 2014).

Estudos descreveram que o tratamento superficial da fibra, seja através de meios alcalinos ou tratamento com plasma, apresentam vantagens ao aprimorar a ancoragem do polímero/fibra e conseqüentemente melhorarem as propriedades mecânicas do compósito (EUSTÁQUIO, *et. al.* 2011; JANG *et al.*, 2012).

Brahmakumar e Pillai (2005) estudaram a fibra de coco atuando como reforço em polietileno de baixa densidade. Verificaram que o efeito da camada superficial cerosa da fibra fornece boa ligação fibra-matriz de tal modo que a remoção da camada resultou numa diminuição drástica no módulo elástico, tensão na força máxima e na força de arrancamento da fibra (*pull out*) do compósito.

Eustáquio *et al.* (2011) desenvolveram compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e fibras de coco, inicialmente tratadas com hidróxido de sódio, com e sem o uso de anidrido maleico, atuando como agente compatibilizante. Após a caracterização concluíram que os resultados das fibras tratadas foram mais estáveis, pois a degradação ocorreu em temperatura mais elevadas. Foi verificado que a ação do tratamento superficial das fibras com

hidróxido de sódio em conjunto com a ação do compatibilizante favoreceu a adesão das fibras na matriz reduzindo o torque, e melhorando a estabilização após fusão do PEBD, conseqüentemente reduzindo a viscosidade do compósito.

Ishizaki e Leblanc (2006) produziram compósitos de polipropileno com 10, 20 e 30% em volume de fibra de coco verde numa câmara de mistura Haake, tendo como variáveis a temperatura de processamento e a velocidade de cisalhamento. O objetivo desta pesquisa foi comparar o módulo de flexão e as características morfológicas dos diferentes compósitos obtidos e comparar com o polipropileno puro. Neste estudo pode se observar que a temperatura de 170 °C, a velocidade do rotor de 60 rpm e o teor de fibra de coco verde de 30% forneceram o melhor desempenho quanto à flexão. Essas observações também foram comprovadas pela análise da morfologia. Os autores concluíram que o uso da câmara de mistura Haake para a obtenção dos compósitos de polipropileno e fibra do coco verde não foi eficiente, já que o desempenho dos compósitos foi semelhante ao polipropileno puro.

Santos *et al.* (2010) realizaram pesquisas com compósitos de PP com fibras curtas de coco preparadas em uma extrusora com dois perfis de temperatura. O objetivo foi avaliar o efeito compatibilizante de PP modificado com vinil alcóxi silano e com anidrido maleico em diferentes temperaturas. Foi verificado que a adição de 1,5% dos dois agentes de acoplamento melhoraram o módulo elástico, a tensão máxima na ruptura e a resistência à absorção de água. Este efeito foi mais evidenciado quando o processamento ocorreu em um perfil de temperaturas mais elevado. A morfologia dos compósitos também ficou mais homogênea na presença dos agentes de acoplamento, especialmente naqueles processados na temperatura mais alta.

Antunes *et al.* (2011) através de uma extrusora dupla-rosca corrotacional formularam compósitos de polipropileno/fibra de coco com teores variados da fibra utilizando como agente de acoplamento o anidrido maleico (PPGMA). A fibra picotada foi alimentada em dois pontos diferentes da extrusora, com o objetivo de estudar a influência da intensidade do processo de mistura na fragmentação e desfibramento da fibra e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do compósito. Os resultados indicaram que a intensidade de mistura, apesar de pouco influenciar na fragmentação e desfibramento da fibra, contribuiu para um estreitamento da sua curva de distribuição de tamanho. Este efeito do processamento pouco alterou as propriedades de resistência e módulo elástico dos compósitos, sendo que a melhoria nas propriedades de resistência à tração promovida pela interação da matriz polimérica com a fibra de coco, só foram alcançadas na presença de um teor mínimo de 4% do compatibilizante.

A adição de agentes de acoplamento, especificamente o anidrido maleico, em diferentes situações nas cadeias poliméricas, têm potencializado a capacidade de evoluir para formação de ácidos carboxílicos que, devido ao seu caráter hidrófilo, podem interagir mais efetivamente com superfícies inorgânicas normalmente hidratadas - que corresponde ao uso das fibras vegetais. O enxerto de agentes de acoplamento nas cadeias poliméricas tem sistematicamente levado a melhorias nas propriedades mecânicas de compósitos (CARVALHO *et al.*, 2007).

O tratamento teórico frequentemente usado para prever propriedades dos compósitos é a chamada “Regra de Mistura”, onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal é a resistência à tração do compósito na direção paralela às fibras dados pelas Equações 2 e 3 (ARAÚJO, 2009):

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m(1 - V_f) \quad (2)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m(1 - V_f) \quad (3)$$

onde E_c , E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica; σ_f e σ_c são as resistências à tração do compósito e da fibra; σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e V_f é a fração em volume da fibra.

As Equações 2 e 3 são válidas para fibras longas, todas alinhadas em uma única direção e ensaiadas na direção do alinhamento. A teoria indica que, com o aumento da quantidade de fibras, há um aumento linear no valor do módulo. No entanto, sabe-se na prática que esta situação não ocorre, pois nem todas as fibras estarão alinhadas ou serão solicitadas na direção de sua orientação, portanto desvios em relação à esta equação podem ocorrer (ARAÚJO, 2009). Quando as fibras estão na direção transversal em relação à tensão aplicada, o modelo de Reuss é mais adequado para calcular o módulo do compósito (ANTUNES, 2012). Por este modelo pode-se calcular o limite inferior de rigidez do compósito e módulo elástico transversal (E_{ct}) na Equação 4, onde V_m é a fração volumétrica da matriz no compósito:

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{E_m V_f + E_f V_m} \quad (4)$$

As regras das misturas não levam em conta a presença de vazios nem os efeitos da interface, considerado uma interface perfeita entre matriz e carga. Esses modelos representam, assim, os limiares superior e inferior para os possíveis valores do módulo de elasticidade (CUPERTINO, 2010). Nesta investigação não foram utilizados modelos matemáticos para prever o módulo dos compósitos.

2.8 FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

As propriedades mecânicas de um compósito são aprimoradas pelo controle da proporção, aglomeração e orientação das fibras. A resistência do compósito é uma função do comprimento da fibra, fração do volume da fibra, distribuição e orientação da fibra. A carga aplicada à matriz será transformada em cisalhamento na interface com a fibra. O estresse sobre a fibra depende do comprimento da fibra e da sua orientação em relação à carga aplicada (JOSHI *et al.*, 1994; JOSEPH *et al.*, 1993). A disposição das fibras, no processo de injeção, depende também da distribuição de pressão e temperatura na cavidade do molde (FU *et al.*, 1996; ZHAI *et al.*, 2006).

As fibras naturais cortadas usadas no processo de moldagem por injeção devem estar acima do comprimento crítico e a ligação interfacial deve ser boa para transferir a tensão no polímero para a fibra. No entanto, os comprimentos de fibra após o processo de moldagem por injeção são limitados a 3 mm por causa das altas taxas de cisalhamento no cilindro de injeção (JOSEPH *et al.*, 1993).

No caso de compósitos reforçados por fibras mais curtas do que este comprimento crítico, as fibras são sacadas da matriz durante o esforço mecânico e o compósito falha sob tensões relativamente baixas. Os resultados indicam que a carregamentos superiores a 50% em peso, a resistência dos compósitos tende a decrescer. Isto muito provavelmente se deve à maior interação entre as fibras, aumentando seu diâmetro efetivo e reduzindo a razão de aspecto (JOSEPH *et al.*, 1999).

A presença de microvazios na interface fibra e matriz causa um efeito adverso nas propriedades mecânicas dos compósitos. Esses vazios são formados na interface de fibras com a matriz e a presença de substâncias voláteis produzidas por uma reação de condensação. O aprisionamento de ar na matriz e o maior conteúdo de fibras na matriz podem levar à formação de vazios e apresentar baixa resistência à fadiga (ALOMAYRI *et al.*, 2014).

A geometria da fibra, como diâmetro, comprimento, ondulação e torção, são parâmetros importante que afetam as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras naturais. De acordo com as relações analíticas, a resistência à tração do compósito é aumentada pelo aumento da fração de volume da fibra e do comprimento da fibra. A superfície áspera da fibra melhora a interface de ligação entre a fibra e a matriz (BONGARDE *et al.*, 2014).

Como consideração final deste tópico, quando trabalhamos com compósitos reforçados, a distribuição e dispersão e das fibras na matriz polimérica é de fundamental importância. Aglomerados de fibra, além de reduzir a razão de aspecto pelo aumento do diâmetro, podem atuar como concentradores de tensão e reduzir a propriedade de resistência ao impacto.

2.9 MATRIZ POLIMÉRICA - POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é hoje em dia o material preferido para fins estruturais, por suas propriedades mecânicas, custo razoável, facilidade de processamento e reciclagem (ABREU, FORTE, LIBERMAN, 2006). O polipropileno copolímero heterofásico foi escolhido para esta investigação por:

i) Ser muito mais resistente do que o homopolímero, podendo alcançar alto impacto mesmo a baixas temperaturas (THOMPSON, 2009);

ii) Ser utilizado em aplicações semelhantes às dos polipropilenos modificados com elastômeros, as quais necessitam de elevada resistência ao impacto, em especial na formulação de compósitos que podem atenuar esta propriedade restringindo o movimento das cadeias (SANTOS *et al.*, 2010);

iii) Por ser polimerizado com eteno, apresenta facilidade de compatibilização com agentes de acoplamento de matrizes poliméricas diversas. Este copolímero consiste em uma matriz de PP homopolímero ou mesmo copolímero randômico na qual se encontra disperso com um copolímero de etileno-propileno (EPR – *Ethylene Propylene Rubber*) (THOMPSON, 2009). O EPR é o copolímero também utilizado na formulação de um dos agentes de acoplamento usado nesta investigação e pode favorecer a interação entre eles.

iv) Permite uma ampla janela de processo e não exige cuidados especiais como secagem, regulagem fina da temperatura além de ser largamente utilizado na formulação de compósitos com fibras vegetais no Laboratório de Polímeros do SENAI CIMATEC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve o procedimento experimental, incluindo os materiais selecionados para este estudo. Nesta etapa também se encontram descritas as etapas de projeto e fabricação dos moldes, bem como a metodologia de planejamento dos experimentos, ensaios e procedimentos usados para caracterização de propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

3.1 POLIPROPILENO

O material (*grade*) selecionado para esta aplicação foi um polipropileno copolímero heterofásico EP 440 L fornecido pela Braskem, cujas propriedades estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades do Polipropileno EP 440 L. Fonte: Folha de Dados Braskem

Propriedades	Valores	Método
Físicas		
Índice de Fluidez (230 °C / 2,16 kg)	6,0 g/10min	ASTM D1238
Densidade	0,895 g/cm ³	ISO 1183-1
Mecânicas		
Módulo de Flexão Secante a 1%	1050 MPa	ISO 178
Resistência à Tração no Escoamento	24 MPa	ISO 527-1
Alongamento no Escoamento	6%	ISO 527-1
Dureza Rockwell	60 (Escala R)	ISO 2039-2
Resistência ao Impacto Izod a 23° C	NB* J/m	ISO 180
Resistência ao Impacto Izod a -20°C	90 J/m	ISO 180
Shore Hardness (Shore D)	68	ISO 868
Térmicas		
Temperatura de Deflexão Térmica (0,455 MPa)	85 °C	ISO 75-1/75-2
Temperatura de Amolecimento VICAT	152°C	ASTM D1525

Fonte: (BRAKEM, 2018).

3.2 FIBRA DE COCO

Um fator importante para a seleção da fibra de coco foi a possibilidade de obtenção da matéria-prima em larga escala. Neste sentido, recentemente ocorreu a instalação do Complexo Industrial Frysk, pertencente ao Grupo Aurantiaca, localizado no município de Conde, litoral norte da Bahia. A Frysk Industrial está preparada para processar 800 mil frutos/dia, o que certamente tem abastecido o mercado de fibra de coco em toda a região além de fornecer matéria-prima para a Fibraztech, do mesmo grupo, com capacidade produtiva de 1,0 milhão de m² de biomantas de fibra de coco por mês, em várias gramaturas. Portanto neste estudo foi usada uma fibra de coco seca desfibrada e pré-lavada, gentilmente fornecida pela empresa Frysk.

3.3 SELEÇÃO E AVALIAÇÃO DAS FIBRAS

Inicialmente foram selecionadas 10 fibras longas de espessura e comprimento uniforme de uma amostra de 20 kg para testes de resistência a tração. O ensaio foi conduzido em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min. Da mesma amostra foram selecionadas 100 fibras para medir com o auxílio de um paquímetro e um micrômetro o seu comprimento e espessura; por meio do *software* Minitab[®]18 foi possível avaliar estatisticamente a média e desvio padrão das medidas em um intervalo de confiança de 95%. Após as etapas de moagem, extrusão e injeção foi medido o comprimento médio final das fibras que atuaram como reforço no compósito para avaliar o impacto da extrusão e injeção no cisalhamento das fibras. Nesta técnica foi usado um microscópio óptico Zeiss Scope A1 com aumento em torno de 50 vezes. O *software* utilizado para tratamento de imagens foi o Axio Release 4.8.2.

Os parâmetros de secagem de amostras de fibras naturais foram determinados para proporcionar informações que possam subsidiar no tratamento das fibras antes do processo de fabricação dos compósitos e injeção das amostras. Para tanto, foi utilizado um secador por infravermelho modelo IV 2002 do fabricante Gehara[®]. Neste equipamento as amostras foram pesadas por uma balança integrada ao secador e, a variação de massa foi registrada em função do tempo, onde esteve associada à perda de umidade. Dessa forma, foi registrada de minuto

em minuto, para cálculo da quantidade de umidade presente na amostra e posterior elaboração da curva de secagem.

É importante ressaltar que esta metodologia difere da secagem realizada em estufa, segundo Selzer e Parise (2011), o tempo de secagem via radiação infravermelha pode reduzir em até 80% o tempo total do processo quando comparada à secagem em estufa convencional. No entanto, os parâmetros levantados são válidos para estimar o tempo de secagem em função da temperatura em que está ocorrendo o processo. Inicialmente usou-se no ensaio as temperaturas de 70°C, 90°C e 110°C e um tempo de secagem de 30 minutos.

3.4 AGENTES COMPATIBILIZANTES

Estudos com compósitos poliméricos apresentados na revisão bibliográfica, descreveram a baixa compatibilidade da fibra natural com a matriz polimérica hidrofóbica. Neste sentido, com a finalidade de produzir elevado grau de interação ou ligação entre o polímero e a fibra de coco foram utilizados 3 tipos de compatibilizantes para poliolefinas, sendo dois comerciais e um customizado para aplicação específica em compósitos desenvolvidos no SENAI CIMATEC-BA. Foi utilizado o Orevac CA 100, um polipropileno (PP) funcionalizado com 1% anidrido maleico; Orevac 18507, um polietileno de alta densidade (PEAD) também funcionalizado com teor similar de anidrido maleico, ambos fornecidos pela empresa Arkema; e o Cesa[®]Mix PEA060103. Este último consiste num aditivo não comercial da Empresa Clariant, que combina um titanato funcionalizado em polietileno de alta densidade e lubrificantes a base de estearamina para uma aplicação específica em compósitos com fibras naturais desenvolvidas no SENAI CIMATEC. O polipropileno e o polietileno são imiscíveis e parcialmente compatíveis (SHANKS, LI e YU, 2000) e estas misturas atraíram muita atenção devido às suas potenciais aplicações industriais. Uma dessas razões é a melhoria na propriedade de impacto, especialmente em baixas temperaturas, e propriedades de resistência a quebra sob tensão ambiental (ESCR) (JOSE *et al.*, 2004).

Devido à imiscibilidade do polietileno e polipropileno, frequentemente utiliza-se como compatibilizante destas fases a borracha de etileno-propileno (EPR). Como a resina termoplástica selecionada, o copolímero heterofásico PP EP 440L possui este componente aditivado em blocos na cadeia polimérica, optou-se em avaliar agentes de acoplamento com

bases PE e PP para verificar qual a melhor interação entre a matriz do copolímero e a fibra de coco em relação às propriedades mecânicas. Segundo Antunes *et al.*, (2011) uma melhoria nas propriedades de resistência à tração promovida pela interação da matriz polimérica com a fibra de coco só foi alcançada com a presença de um teor mínimo de 4% do compatibilizante. Neste trabalho optou-se em utilizar um percentual de 6% relacionado ao peso da fibra de coco.

3.5 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Com o intuito de avaliar qual a formulação forneceria melhor adesão e molhamento do polímero à fibra vegetal, foram desenvolvidas quatro formulações de compósitos com fibras trituradas em um moinho de facas com peneira de 5 mm. A Figura 21 representa a formulação básica de fibra de coco e polipropileno.

Figura 21: (a) Fibra de coco; (b) polipropileno e (c) compósito



Fonte: Autoria própria.

As composições foram pesadas em uma balança semi-analítica de marca Toledo 9094, junto como polipropileno e o respectivo agente de acoplamento conforme apresentado na Tabela 4. O teor de fibra de coco foi fixado em 30% do peso do compósito visando um maior conteúdo de material reciclável e, seguindo apontamentos de Ishizaki *et al.* (2006), que observaram que esta composição de fibra de coco forneceu o melhor desempenho nas propriedades mecânicas. O agente de acoplamento adicionado em cada formulação é relativo à massa total da fibra de coco, com a porcentagem de 6% associado ao peso de fibra. Desta

etapa em diante, os compósitos formulados poderão ser identificados apenas pelo nome de suas formulações (PPFC, PPCM, PPO18507, PPOCA100).

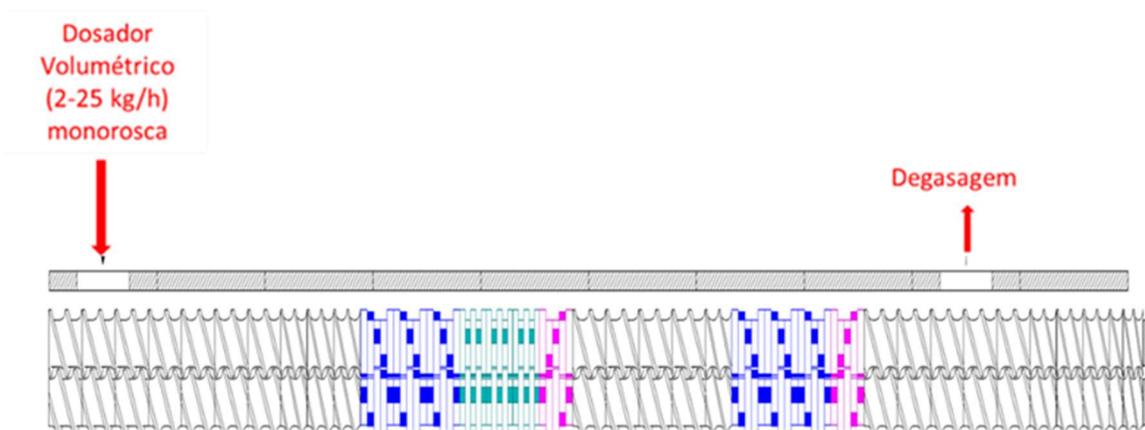
Tabela 4: Formulações utilizadas na preparação das amostras.

Formulações	PP EP 440L (%)	Fibra Coco (FC - %)	Cesa®Mix (%)	Orevac 18507 (%)	Orevac CA 100 (%)
PPFC	70	30	-	-	-
PPCM	68,2	30	1,8	-	-
PPO18507	68,2	30	-	1,8	-
PPOCA100	68,2	30	-	-	1,8

Fonte: Autoria própria.

Após análise das curvas de secagem das fibras no secador por infravermelho, foi feita uma correlação e definido os parâmetros de secagem das fibras em uma estufa de ar circulante. Para esta pesquisa foi adotado a temperatura de $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas. Após a secagem, foi realizada a pesagem e uma pré-mistura durante 2 minutos em misturador rotativo automático; em seguida as composições foram dosadas no ponto de alimentação principal de uma extrusora dupla rosca corrotante fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF com diâmetro de rosca de 30 mm e razão $L/D = 40$. As condições de processamento para estes compósitos foram: velocidade da rosca: 140 rpm; velocidade de alimentação: 8 rpm; temperatura da massa: 184°C ; Perfil de temperatura: $Z_1 = 155^\circ\text{C}$; $Z_2 = 160^\circ\text{C}$; $Z_3 = 165^\circ\text{C}$; $Z_4 - Z_7 = 170^\circ\text{C}$; $Z_8 - Z_{10} = 190^\circ\text{C}$; e $Z_{11} = 32^\circ\text{C}$. O perfil de rosca utilizado pode ser considerado típico para produção de compósitos com fibras naturais e pode ser classificado como um perfil de média intensidade de mistura. É composto por duas zonas de mistura, formadas com blocos amassadores de 45° e 90° , e onde os demais elementos são destinados ao transporte de material. A ilustração da Figura 22 apresenta um conjunto de plastificação dupla rosca utilizado na preparação dos compósitos.

Figura 22: Configuração do perfil de rosca da extrusora dupla rosca utilizada para produção dos compósitos, indicando as seções do dosador e da degasagem.



Fonte: Diagrama exportado do *software* WinTXS, Versão3 - SENAI CIMATEC.

3.6 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Após a preparação dos compósitos por extrusão o material granulado foi seco a uma temperatura de $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante 24h. Foram preparados corpos de prova em uma injetora ROMI modelo Primax com capacidade de 100t de força de fechamento. As condições de injeção foram: pressão de injeção de 950 bar, velocidade de injeção de $120 \text{ cm}^3/\text{s}$, recalque de 1s a 400 bar e perfil de temperatura do canhão de $T_1=200^\circ\text{C}$; $T_2=190^\circ\text{C}$; $T_3=180^\circ\text{C}$; $T_4=170^\circ\text{C}$ e no bico de injeção, 200°C .

3.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS

A caracterização mecânica sob tração dos compósitos foi utilizada para observar a influência da fibra de coco, com e sem os agentes de acoplamento, nas propriedades de tensão na força máxima, tensão e deformação na ruptura e módulo de elasticidade, segundo a norma ISO 527. Os experimentos foram conduzidos em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, a uma velocidade de deformação de 10 mm/min.

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi conduzido em uma máquina modelo Emic, com martelo de 2,7 J, segundo a norma ISO 180. Para este particular ensaio, os corpos de

prova da matriz de polipropileno foram entalhados em ângulo de 45° com uma profundidade de 2mm antes de terem sido submetidos ao impacto, enquanto os compósitos com fibra de coco foram testados sem entalhe, visto que já apresentam as fibras como um fator multiplicador da trinca. Todas as amostras foram condicionadas durante 40 horas a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Primeiramente esta técnica foi usada para observar a capacidade de molhamento da matriz polimérica com a fibra de coco e auxiliar qualitativamente na análise do efeito do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas dos compósitos. Os corpos de prova dos compósitos injetados foram submetidos à fratura frágil em nitrogênio líquido e posteriormente observados na superfície de fratura. Numa segunda etapa, após a injeção das amostras sobremoldadas, ocorreu novamente a fratura frágil na seção transversal expondo a região de interface dos dois materiais, desta vez com o objetivo de verificar a qualidade da união dos materiais. Nesta técnica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol Brand, modelo JSM - 6510LV, com tensão variando entre 15 e 20 KV.

3.9 MICROSCOPIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE DOS COMPÓSITOS

Para auxiliar na análise do efeito do agente de acoplamento na aparência superficial dos materiais compósitos, os corpos de prova injetados foram submetidos à microscopia ótica. Esta análise foi utilizada a fim de avaliar qualitativamente a topologia superficial e ocorrências de irregularidades e sulcos que poderiam favorecer o mecanismo de adesão por ancoragem mecânica. Nesta técnica foi utilizado um microscópio óptico da Zeiss Scope A1 com magnificação de 200 vezes. O *software* para tratamento de imagens foi o Axio Release 4.8.2.

3.10 ANÁLISES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de polipropileno puro e dos compósitos foram realizadas para avaliar a influência da fibra de coco e dos agentes de acoplamento nas temperaturas de fusão, cristalização e grau de cristalinidade dos compósitos. Os testes foram realizados em um Calorímetro Exploratório Diferencial da Netzsch, modelo DSC 200 F3 Maia, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento de 20°C/min com atmosfera inerte de argônio com fluxo de 100 ml/min, em porta-amostra de alumínio lacrado. Empregou-se aproximadamente 5 mg de amostra nas medições. A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Para esta análise foi utilizado um equipamento da Shimadzu, modelo TGA 50H com as mesmas condições de aquecimento do DSC, massa similar, cadinho de platina aberto em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min. A análise térmica visa também conhecer o comportamento dos compósitos sob temperatura e auxiliar na parametrização dos processos de injeção na obtenção de amostras sobremoldadas.

3.11 ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO - MOLHABILIDADE

Para auxiliar na compreensão das propriedades de adesão entre polímeros sobreinjetados, foi realizado um estudo do ângulo de contato na superfície dos materiais compósitos formulados e do polipropileno. O grau de molhabilidade de uma superfície é de importância crucial para a criação de uma boa adesão entre os polímeros (KRAUS *et al.*, 2015). O equipamento utilizado para o ensaio foi um da Krüss – Drop Shape Analyzer DSA41.0.2.7 e as medidas foram repetidas em tréplica com o volume da gota de 20 µl de água deionizada. O resultado foi obtido pela média dos últimos 50 pontos após decorrido um tempo de estabilização de 10 min.

3.12 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Com o objetivo de avaliar quantitativamente a rugosidade superficial do compósito de fibra de coco, 2 amostras de cada compósito foram examinadas com auxílio de um Perfilômetro Óptico 3D BRUKER, Configuração GTK M, CONTOUR. A obtenção das imagens da perfilometria ótica ocorreu por meio de interferometria utilizando a luz branca para leitura da superfície. A leitura foi realizada em uma área de 2x2mm, as imagens geradas foram tratadas com um filtro gaussiano com *cut off* de 0,8mm. Este equipamento apresenta uma resolução elevada para aplicações diversas podendo medir espessura de filmes finos e rugosidades em escala nanométrica. Permite ainda a obtenção rápida de imagens superficiais em 2D e 3D.

Os parâmetros de características são divididos em dois grupos os parâmetros-S e os parâmetros-V. Os parâmetros-S utilizados nesta análise dependem da distância angular da altura e espaçamento de frequência, para descrever a amplitude e a informação espacial. A metodologia de obtenção dos parâmetros é dividir uma superfície em três zonas de altura, o pico, o núcleo e as zonas de vale, e depois fazer cálculos de volume com base nas três zonas conforme os parâmetros de amplitude “S” apresentados na Tabela 5. O teste foi realizado em uma área de 4mm² lado dos compósitos, na região oposta ao *overlap*.

Tabela 5: Parâmetros “S”

Parâmetros de Amplitude	
Sq	Desvio Médio Quadrático da Altura
Ssk	Assimetria
Sku	Curtose
Sz	Altura Máxima da Superfície na Textura
Sp	Altura Máxima do Pico
Sv	Altura Máxima do Vale
Sa	Média Aritmética da Altura

Fonte: Autoria própria.

Em nossa análise consideramos como o parâmetro mais importante a altura máxima do vale (Sv), que são os vazios (sulcos) onde o polímero fundido que é injetado na segunda fase poderá dispor de pontos de ancoragem mecânica mais profundos.

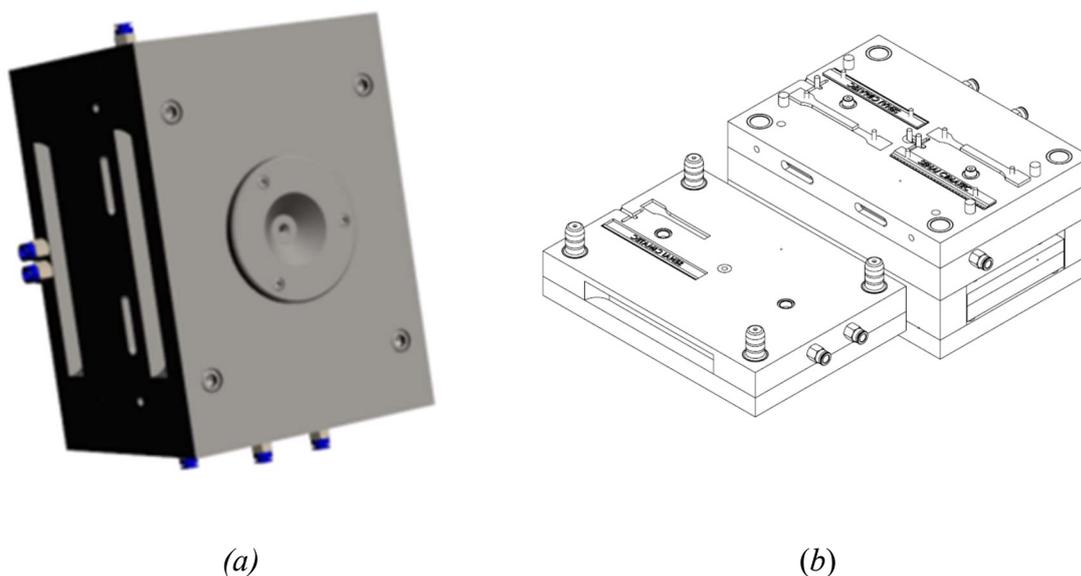
3.13 DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO DO MOLDE DE SOBREENJEÇÃO

Em uma etapa anterior a fabricação do molde planejado para o processo de sobreinjeção, foi necessária uma avaliação dos requisitos impostos aos mesmos para o atendimento das características dos respectivos ensaios a serem realizados. Dessa avaliação resultaram as seguintes restrições:

- Tamanho do porta-moldes;
- Capacidade da máquina injetora;
- Normas referentes a ensaios de adesão (Apêndice 1);
- Tipos de ensaios a serem realizados;

Com base nas restrições apresentadas foi adotado a fabricação de um molde de com geometria baseada na ISO 527, corpo de prova tipo 1, com dupla cavidade que permite obter corpos de prova sobremoldados. Neste projeto, ilustrado na Figura 23, foi planejado um conjunto de insertos que possibilitam obter corpos de prova com sobreposição de área (*overlap area*) que variam de 120 a 280 mm² através da troca de posições na cavidade fixa do molde de injeção. Esta ferramenta também possibilitou a obtenção de corpos de prova com solda de topo, isto é, através da rotação da bucha de injeção foi possível injetar simultaneamente os dois polímeros e avaliar a força de adesão obtida na frente de fluxo dos materiais. A segunda cavidade projetada no molde consiste numa figura retangular de 150 × 40 mm² que se destina a ensaios de adesão quando um componente é de parede fina e será utilizado em pesquisas posteriores.

Figura 23: Desenho esquemático do molde de injeção fechado (a) e molde aberto (b)

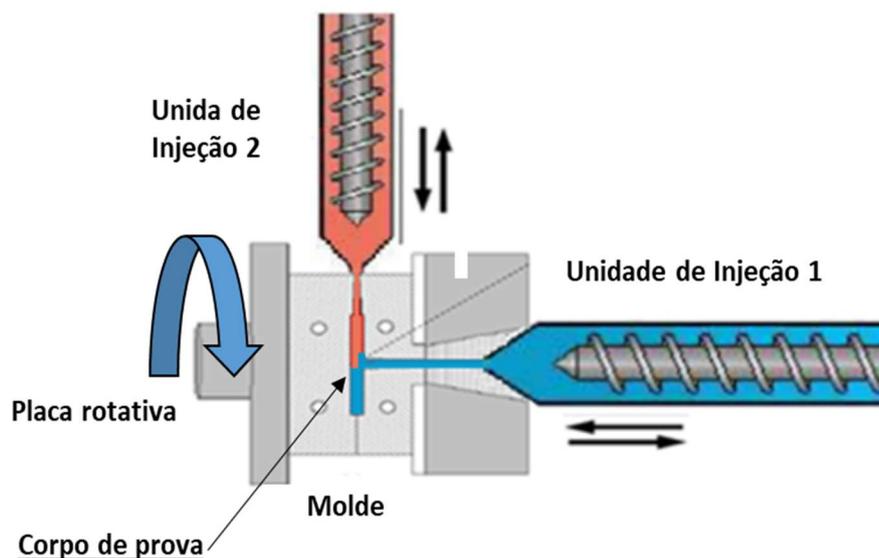


Fonte: Autoria própria. Detalhamento do molde no Apêndice 2.

3.14 INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA TESTES DE ADESÃO

As amostras sobreinjetadas foram confeccionadas numa injetora Multicomponente Arburg Allrounder 370S, com 70 toneladas de força de fechamento, e duas unidades de injeção, uma horizontal com rosca plastificadora de 35 mm e outra vertical a 90° cm rosca plastificadora de 30mm, conforme ilustração da Figura 25.

Figura 24: Máquina injetora multicomponente.

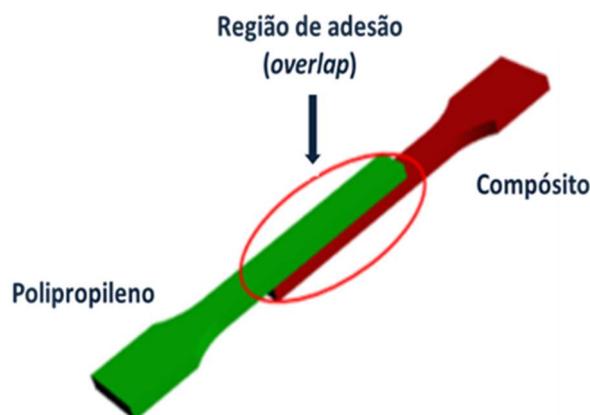


Fonte: Adaptado de Garcia (2005).

Com a ajuda de uma placa rotativa, foi possível obter os corpos de prova de materiais dissimilares com *overlap* (sobreposição) variados. A imagem da Figura 25 representa o corpo de prova com geometria exclusiva que propicia análise da força de adesão pelo ensaio mecânico de tração, a partir de uma adaptação dos procedimentos da *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test - ASTM D1876)* e *Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading. (ASTM D3163-01)*.

Os materiais compósitos usados na sobreinjeção foram condicionados em uma estufa de ar circulante por 24 horas a 90°C para conferir a secagem necessária para moldagem por injeção.

Figura 25: Desenho esquemático do corpo de prova projetado com a região de *overlap* (variável) em destaque.



Fonte: Autoria própria.

A condição de moldagem por injeção multicomponente foi semelhante ao que é adotado pela indústria de transformação, ou seja, para abrir o molde e promover o giro da placa para a segunda injeção, o material estava abaixo de sua temperatura de cristalização. A escolha de injetar primeiramente o compósito com fibra de coco da unidade de injeção horizontal, denominada a partir deste momento de Unidade de Injeção 1, foi de permitir um ajuste mais sensível da temperatura de processo a fim de minimizar os efeitos da termodegradação da fibra lignocelulósica; e pelo fato da injeção de materiais compósitos resultar em menores defeitos de rechupe. Este tipo de imperfeição é provocado pela contração volumétrica do polímero durante o resfriamento e pode ser reduzida com a aditivação de fibras na matriz polimérica, facilitando o processo de sobreinjeção.

Na segunda unidade de injeção, denominada de Unidade de Injeção 2, foi injetado o polipropileno puro com diferentes condições de processo e, conforme apresentado na Tabela 6. Neste experimento preliminar foi avaliada a influência do agente de acoplamento na força de adesão dos polímeros, portanto as variáveis parametrizadas na Unidade de Injeção 1 e 2 foram ajustadas para obter o melhor resultado em termos de defeitos superficiais como rebarbas e rechupes; todas as amostras foram obtidas com 10 mm de largura e comprimento de sobreposição de 12 mm, totalizando 120 mm² de área de contato.

Tabela 6: Valores parametrizados da moldagem por injeção multicomponente.

Variáveis de Processo	Unidade de Injeção 1	Unidade de Injeção 2
Pressão de injeção (bar)	1000	400/400/300 (3 níveis)
Pressão de recalque (bar)	400	300
Tempo de recalque (s)	2,5	2
Vazão de Injeção (cm ³ /s)	80	30/25/20 (3 níveis)
Temperatura (°C)	180-210	230
Tempo de Resfriamento (s)	25	20

Fonte: Autoria própria.

O escalonamento da pressão e vazão de injeção na Unidade de Injeção 2 foi no intuito de obter o corpo de prova sobreinjetado com as características físicas e geométricas mais estáveis e uniformes ao longo do processo.

3.15 CORRELAÇÃO DIGITAL DE IMAGENS – DIC

Neste trabalho a força de adesão entre o polipropileno e os compósitos com fibra de coco com ou sem aditivos foi avaliada com auxílio da tecnologia de Correlação Digital de Imagens, seguindo parâmetros de injeção da Tabela 6. Esta técnica foi utilizada para entender a distribuição da tensão ao longo do corpo de prova, verificando a presença de concentradores de tensão e de esforços de delaminação (*peeling stresses*), especialmente na sobreposição (*overlap*) durante o ensaio de tração adaptado do “T” *Peel Test* a 180° e ASTM D3163 – 01. A técnica DIC, utilizada neste experimento traça a posição de determinados pontos (*pixels*) de uma imagem de referência (x,y) e a mesma deformada (x',y'), conforme apresentado na Figura 26 e, denominado método das deformações de Lagrange (LAGRANGE, 1788). As deformações são calculadas através dos vetores indicam o sentido e intensidade do deslocamento de cada ponto da região de análise.

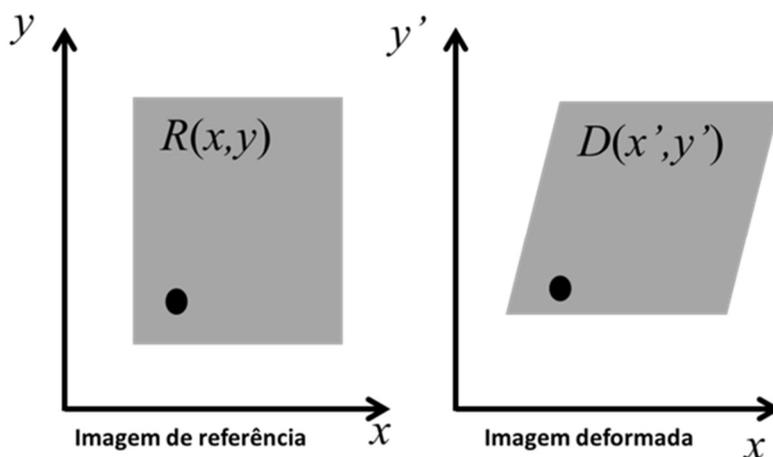
Considerando pequenas deformações dx e dy apresentadas nas Equações 5 e 6, tem-se que:

$$x' = x + u + \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy \quad (5)$$

$$y' = y + v + \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \quad (6)$$

onde u e v são translações / deslocamentos ocorridos em cada ponto analisado como deformação nas direções x e y , respectivamente.

Figura 26: Ilustração da técnica DIC bidimensional, mostrando esquematicamente um material de referência (R) e o mesmo após pequena deformação (D)

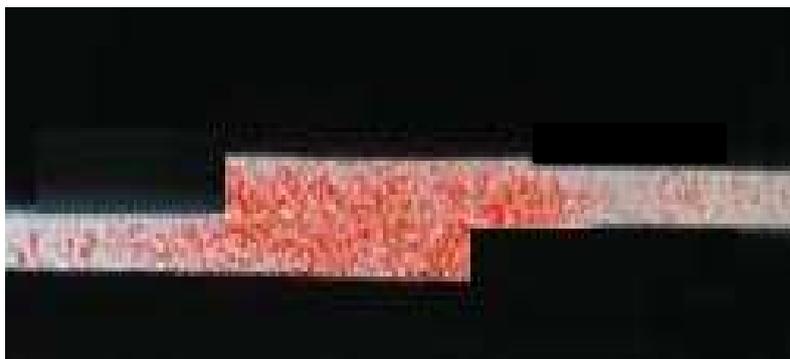


Fonte: Adaptado de Bamberg (2016).

A técnica remonta às propostas dos anos 1950 e 1960 envolvendo inicialmente reconhecimento de caracteres, microscopia, medicina / radiologia e fotografias aéreas (SUTTON; SCHREIER; ORTEU, 2009). Ao que parece, o primeiro artigo utilizando DIC em polímeros foi publicado em 1997, mais precisamente no ensaio mecânico do polimetilmetacrilato entre -40 e 125°C (LU, ZHANG, KNAUSS, 1997).

O DIC é uma técnica de medição capaz de correlacionar resultados de testes mecânicos (isto é, um teste de tração) com a quantidade de tensão em cada ponto de uma estrutura analisada, proporcionando uma melhor análise do comportamento mecânico sob tração. Consiste em marcar a superfície de uma determinada área a ser analisada com micro pontos distribuídos aleatoriamente e, acompanhar seu movimento relativo durante o teste mecânico. A amostra sobreinjetada foi pintada primeiramente com uma especial tinta branca formando o fundo e, depois pulverizada com uma tinta preta sobre a área de interesse com um aerógrafo da Evolution GmbH, sob uma pressão de 0,8 bar. Antes do teste, as câmeras DIC identificam cada ponto da região analisada. A Figura 27 apresenta uma amostra preparada que está sendo visualizada pelo sistema DIC na tela do software ISTR4D.

Figura 27: Exemplo de uma amostra pronta para a análise DIC



Fonte: (BAMBERG, 2016).

Cada ponto vermelho na Figura 27 representa um ponto de tinta reconhecido que é rastreado pelo sistema DIC durante o teste de tração / cisalhamento. O sistema DIC quantifica a quantidade de deslocamento de cada ponto durante o teste (imagem após imagem) e correlaciona-o com a carga aplicada atual, informada pela máquina de teste de tração. Ao fazer isso, o sistema analisa a quantidade de tensão e distribuição de tensão na região de interesse de cada amostra para uma melhor compreensão da carga de falha SLJ (*Single Lap Joint*) resultante e, seu comportamento mecânico. A câmera do DIC foi configurada para adquirir as imagens da área analisada numa sequência de 4 imagens por segundo. A tensão da área analisada foi calculada através do método de deformação principal de Lagrange, que mede a quantidade de movimento de cada ponto pulverizado nas direções x e y entre o início e o final do teste mecânico.

O sistema DIC utilizado neste trabalho foi o Q-400-RT, da LIMESS GmbH, Krefeld do Instituto de Soldagem e Tecnologia de União da Universidade de Aachen, (RWTH) Alemanha, composto por duas câmeras de 2 megapixels cada e o *software* da mesma empresa. A Figura 28 fornece uma visão geral da configuração experimental usada neste trabalho. Na imagem, as garras de fixação da amostra são indicadas pela letra **A**, enquanto a amostra com junta sobreposta por **B**, os holofotes de iluminação destacados por **C** e o sistema de câmeras com o suporte de fixação pela letra **D**.

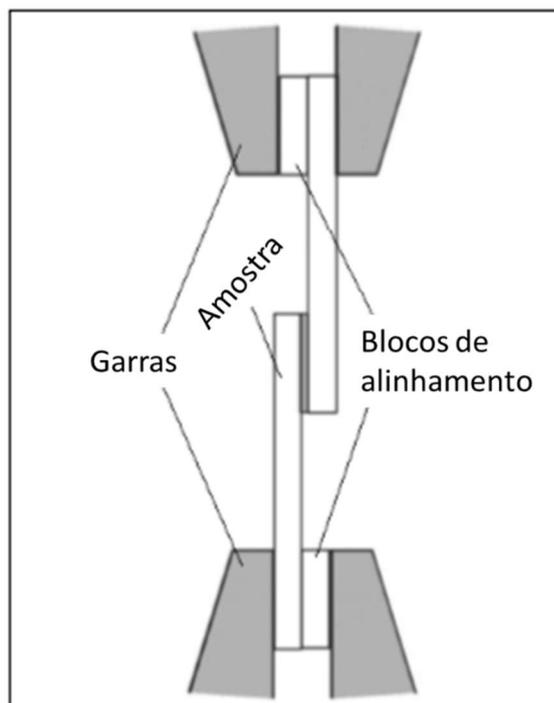
Figura 28: Sistema DIC Q-400-RT da LIMESS desenvolvido para os ensaios desta tese.



Fonte: (BAMBERG, 2016).

A máquina de teste de carga de tração utilizada neste trabalho foi uma Instron 4210, da INSTRON GmbH, Darmstadt, na Alemanha, seguindo a referência da norma DIN EN 1465, com taxa de deslocamento de 1 mm/min. Este equipamento foi utilizado para aplicar carga às amostras de forma longitudinal, resultando em tensão de cisalhamento para as amostras sobreinejtadas (SLJ). O padrão recomenda o uso de alças e maxilas auto-alinhadas ou blocos de alinhamento, conforme ilustrado na Figura 29, reduzindo o desalinhamento e o momento de flexão, proporcionando uma melhor condição para os testes de tração (GUO; DILLARD; PLAUT, 2006).

Figura 29: Modelo de fixação para ensaio de tração (SLJ) com blocos de alinhamento.

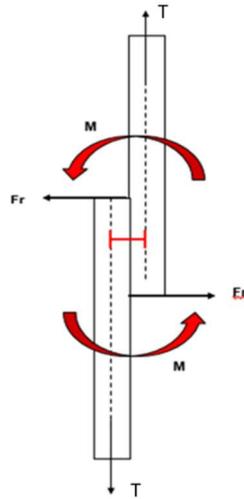


Fonte: Adaptado de Guo, Dillard e Plaut (2006)

3.16 DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO PARA AVALIAR A FORÇA DE ADESÃO DAS AMOSTRAS SOBREINJETADAS

A análise do grau de adesão entre materiais sobreinjetados compreende uma etapa importante no presente desenvolvimento, quando o intuito é a produção de materiais com características superiores. Após avaliar em caráter preliminar todos os métodos tradicionais de testes de adesão para polímeros, e em especial “T” *Pell Test* a 180°, proposto inicialmente nesta investigação, verificou-se a existência de um segundo componente atuando no corpo de prova sobreinjetado. Quando a amostra é submetida a um esforço de tração (T), ilustrado na Figura 30, tende a rotacionar na junta soldada gerando uma Força Resultante (F_r) do Momento Fletor (M), interferindo na medida da força de adesão dos materiais por cisalhamento puro.

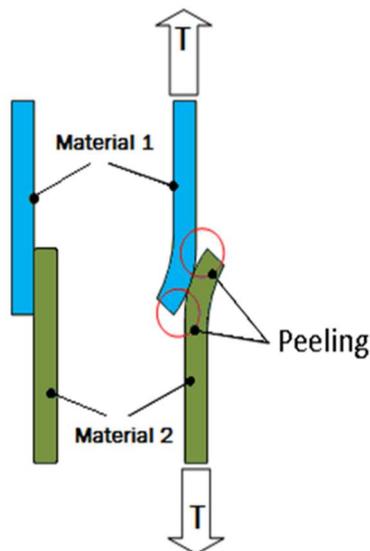
Figura 30: Diagrama da força resultante do momento fletor dos experimentos efetuados com amostras dissimilares



Fonte: Autoria própria.

O corpo de prova ilustrado na Figura 31 sofre movimento torcional que provoca um descascamento (*peeling stress*) nas extremidades da região de união. Este modelo se aplicaria satisfatoriamente quando pelo menos um dos componentes apresentar um comportamento elastomérico, todavia a proposta desta investigação é avaliar a força de adesão por cisalhamento puro de polímeros rígidos dissimilares.

Figura 31: Forças atuantes (T) durante o ensaio de tração em junta sobreposta

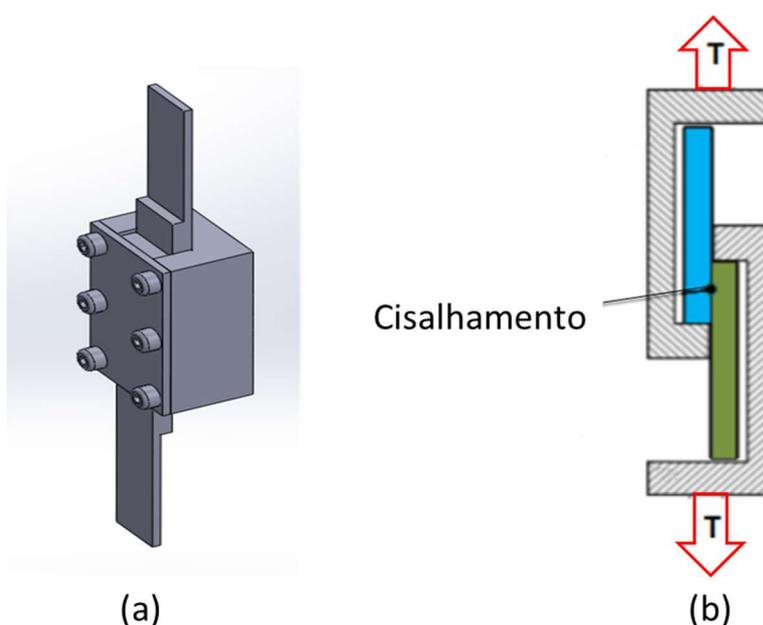


Fonte: Autoria própria.

Em vista do exposto, foi projetado um dispositivo de mensuração da adesão entre materiais compósitos ou poliméricos sobreinjetados. A invenção compreendeu a clareza e originalidade da proposta e sua aplicação exemplificada em um sistema simples, envolvendo, por exemplo, a determinação isolada da tensão de cisalhamento necessária para separar dois materiais. Estes podem ser de natureza polimérica e apenas sobreinjetados, ou ainda de natureza metálica, ou ainda compósita (como por exemplo madeira), bem como sistemas híbridos que utilizam metal/polímero, metal/madeira, polímero/madeira - estes últimos sempre unidos por adesivos de contato. Tal invenção é aqui considerada como uma solução quantitativa significativa para diversas práticas de aspecto qualitativo que se utilizam de complexas e indiretas etapas, muitas delas em separado e de resultado duvidoso.

Esta ferramenta consiste num sistema que aloja individualmente em cavidades as partes sobreinjetadas, e todo o conjunto é envolvido em um cofre que pode ser adaptado em máquina universal de ensaios para aplicação da carga de tração. Quando as duas placas cavidade são submetidas ao ensaio de tração, estas deslizam no interior do dispositivo forçando o cisalhamento da amostra na região de união. O dispositivo ilustrado na Figura 32(a) permite transmitir toda a força do ensaio de tração para a área de adesão entre os materiais, eliminando substancialmente o momento fletor transversal no ensaio de tração com dispositivo. A imagem da Figura 32(b) consiste numa vista conceitual do dispositivo onde, maiores detalhes podem ser encontrados na patente submetida sob o nº BR 10 2016 021054 2 no Anexo 1.

Figura 32: Imagem do dispositivo (a) compartimento fechado; (b) vista conceitual do mecanismo



Um aspecto particular significativo da invenção compreende em mensurar a força necessária para separar dois materiais podendo desprezar o escoamento do polímero que ocorre em outros métodos tradicionais, principalmente quando um de seus componentes tiver um comportamento viscoelástico. Em resumo, o processo desta invenção difere significativamente de qualquer outra prática, podendo inclusive facilitar a busca de novos produtos após uma sobreinjeção de materiais poliméricos, podendo ser da mesma matriz polimérica ou ainda dissimilares. De fato, embora alguns elementos do dispositivo devam parecer algo simplório na natureza operacional, considera-se aqui que a aplicação do método geral proposto difere significativamente de qualquer prática passada.

Mais especificamente a invenção se refere à elaboração de um dispositivo específico para mensuração do grau de adesão devido à facilidade de fabricação e montagem de materiais compósitos e/ou poliméricos via processos de injeção multimaterial, que permite uma redução significativa em pesquisas de compatibilidade entre polímeros sobreinjetados.

3.17 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA ADESÃO DE MATERIAIS

Com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de injeção na força de adesão de polímeros sobreinjetados, foram propostos dois experimentos:

3.17.1 Influência da Temperatura da Força de Adesão de Materiais Similares

Em uma investigação preliminar para validar o dispositivo proposto, verificou-se a influência da temperatura de processo na força de adesão de materiais similares. Para tanto foram confeccionados, na injetora Arburg Allrounder 370S, corpos de prova sobreinjetados somente em polipropileno (PP-EP 440L) com 12 mm de overlap (longitudinal) numa seção do corpo de prova de 10 mm. As amostras foram denominadas da seguinte maneira:

- **PP 220** – PP processado com 220°C nas duas unidades de injeção;
- **PP 240** – PP processado com 240°C nas duas unidades de injeção;
- **PP 260** – PP processado com 260°C nas duas unidades de injeção;

A Tabela 7 apresenta as variáveis de processo da Unidade de Injeção 1 e 2, que foram ajustadas independentemente para otimizar o processo de injeção visto que as áreas injetadas são diferentes.

Tabela 7: Variáveis de injeção para materiais similares.

Variáveis de Processo	Unidade de Injeção 1	Unidade de Injeção 2
Pressão de injeção (bar)	1000	400/400/300 (3 níveis)
Vazão de injeção (cm ³ /s)	80	30/25/20 (3 níveis)
Pressão de recalque (bar)	400	300
Tempo de recalque (s)	2,5	2
Temperatura PP 220 (°C)	220	220
Temperatura PP 240 (°C)	240	240
Temperatura PP 260 (°C)	260	260
Tempo de resfriamento (s)	25	20

Fonte: Autoria própria.

Como metodologia proposta os corpos de prova injetados foram acondicionados 24 horas a uma temperatura de 23°C e montados no dispositivo proposto para investigação da força de adesão. Após a montagem o dispositivo foi fixado em uma máquina de ensaios universal EMIC DL 2000 para a aplicação da carga a uma taxa de 1mm/min.

3.17.2 Influência do Agente de acoplamento na Força de Adesão de Materiais Dissimilares

Os principais obstáculos na obtenção de melhores adesões em elementos sobreinjetados de natureza compósito-polimérico estão associados à: *i*) dificuldades de dispersar as fibras homogeneamente; *ii*) limite de temperatura de processamento da fibra para evitar degradação; *iii*) condições de resfriamento; *iv*) área superficial de contato; *v*) compatibilidade de materiais; *vi*) a inclusão ou não de aditivos ao produto. Estas variáveis, importantes nesta pesquisa visam, por exemplo, a modificação na superfície ou tensão superficial, no intuito de incrementar a adesão entre os materiais.

Numa investigação complementar, utilizando o dispositivo de teste de adesão, verificou-se novamente a influência da adição do agente de acoplamento na força de adesão de materiais

dissimilares sobreinjetados com 12 mm de *overlap* (longitudinal) numa seção do corpo de prova de 10 mm. Neste experimento utilizou-se as mesmas amostras do Item 3.14 para um comparativo de metodologia de avaliação da força de adesão.

3.17.3 Influência dos Parâmetros de Injeção na Força de Adesão de Multimateriais por Análise Fatorial

Conforme discutido na Seção 2.1, a moldagem por injeção influi nas propriedades do polímero principalmente por quatro “macrovariáveis”, quais sejam: temperatura do material, fluxo ou velocidade de injeção, pressão na cavidade e taxa de resfriamento. (CAVALHEIRO, 2007). A tentativa de ajuste das variáveis simultaneamente pode se tornar um processo moroso e de custo extremamente elevado. Além disso, em muitas situações, vários parâmetros são responsáveis por um efeito observado em um determinado produto ou processo e que não pode ser reproduzido para outro componente. Há uma escassez de informações de como as variáveis de processo influenciam no processo de sobreinjeção de um componente polimérico, especialmente no que diz respeito à adesão obtida entre os dois componentes, sendo um material compósito.

Portanto, o emprego de métodos estatísticos que visem facilitar a identificação do conjunto de fatores que influenciam de forma significativa em um efeito considerado, assume grande importância na melhoria de um processo de fabricação ou na qualidade de um produto. Neste trabalho optou-se por um projeto de experimento fatorial completo, com quatro fatores de entrada (temperatura de injeção; vazão de injeção, pressão de recalque e região de sobreposição (*overlap*) em dois níveis, resultando em um totalizando de 16 tratamentos experimentais para moldagem dos corpos de prova, injetando-se oito corpos de prova para cada condição (replicação). Novamente para este ensaio o compósito foi injetado na Unidade de Injeção 1 com parâmetros fixos previamente estabelecidos e, na Unidade de Injeção 2 foi injetado o PP com alteração das variáveis propostas na Tabela 8.

Tabela 8: Valores parametrizados da moldagem por injeção.

Variáveis de Processo	Unidade de Injeção 1	Unidade de Injeção 2
		(L - H)*
Pressão de injeção (bar)	800	400
Pressão de Recalque (bar)	400	(200 – 300)
Vazão de injeção (cm ³ /s)	100	(30 - 90)
Temperatura de injeção (°C)	210	(220 - 260)
Tempo de resfriamento (s)	25	30
<i>Overlap</i> (mm)		(12– 16)

*L= Valores mínimo; H = Valor máximo

Fonte: Autoria própria.

A escolha deste projeto experimental, foi motivada pela possibilidade de avaliar quais os parâmetros de injeção e *overlap* tem maior influência na força de adesão de polímeros dissimilares, isto é, a adesão de polipropileno com material compósito com fibra de coco. A seleção do compósito para este experimento foi o que apresentou melhor resultado na força de adesão realizado no experimento do item 3.17.2. Para o delineamento experimental e análise estatística dos dados dos ensaios de tração foi utilizado o *software* Minitab.

O nível de confiança estabelecido para a análise fatorial completa foi de 5% (α). A importância de cada fator e sua interação foi verificada com base na análise de variância (ANOVA), relatada inicialmente por Fischer (1921). Neste trabalho estabeleceu-se uma suposição (hipótese) de que as variáveis Pressão de Recalque (PR), Temperatura de Processo (T), Vazão de Injeção(V) e *Overlap* (O) têm significância sobre a força de adesão dos materiais. Preliminarmente ocorreu uma análise fatorial isolada para o *overlap* longitudinal de 12 mm e para 16 mm, com o objetivo de avaliar isoladamente os efeitos das variáveis de injeção em cada nível de sobreposição após, como apresentado na Tabela 9 foi realizada uma análise completa com todas as variáveis.

Tabela 9: Níveis dos fatores para o delineamento do experimento fatorial PP / Compósito

Ensaio	Pressão de Recalque (bar)	Temperatura de injeção (°C)	<i>Overlap</i> (mm)	Vazão de Injeção (cm ³ /s)
1	800	260	12	400
2	200	220	16	400
3	800	220	12	400
4	200	260	12	400
5	200	260	16	100
6	200	220	12	400
7	200	220	12	100
8	800	260	12	100
9	200	260	12	100
10	800	220	12	100
11	800	260	16	400
12	200	220	16	100
13	800	260	16	100
14	200	260	16	400
15	800	220	16	100
16	800	220	16	400

Fonte: Autoria própria.

Para cada um dos 16 níveis delineados foram produzidas amostras sobreinjetadas. Depois de acondicionadas por 24 h a uma temperatura de 23 °C foram montadas no dispositivo de testes e levados a uma máquina INSTRON Modelo 8872 para a aplicação da carga com uma taxa de 1mm/min.

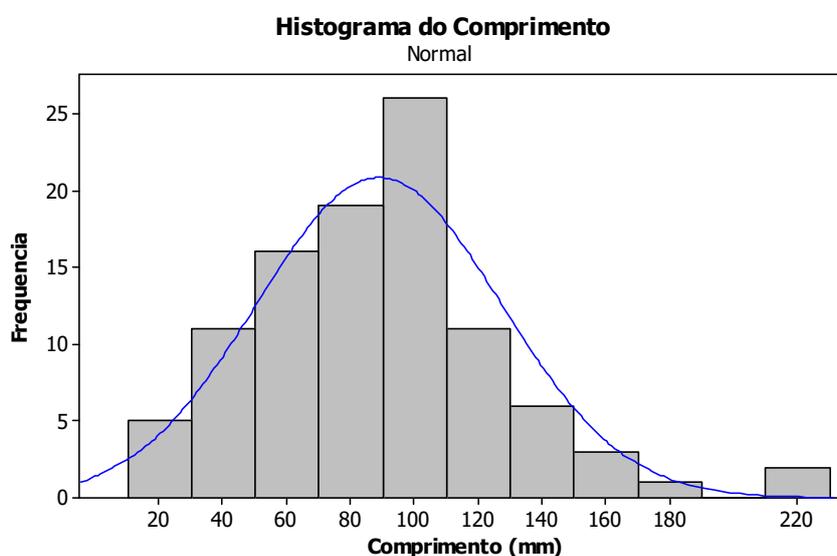
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os principais resultados sobre a caracterização da fibra de coco, compósitos e sua correlação com fenômeno de adesão de materiais obtidos pela injeção multicomponente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE COCO

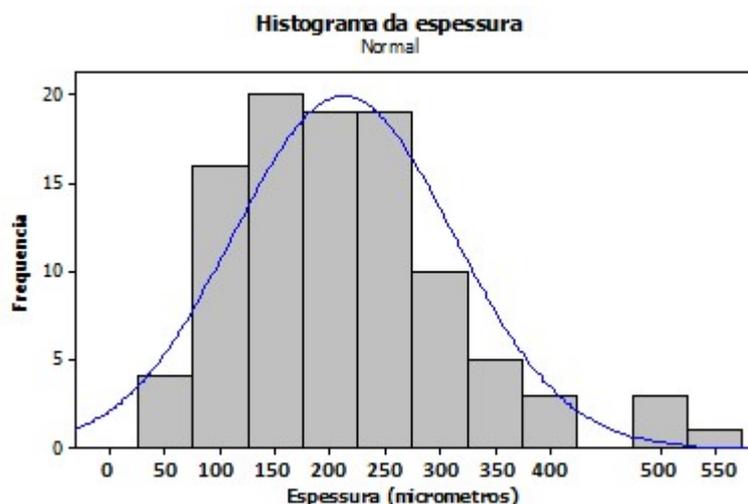
Na etapa de seleção e caracterização da fibra de coco *in natura*, uma amostra de 100 fibras foi utilizada para cálculo da distribuição do comprimento e da espessura, bem como a média e desvio padrão em um intervalo de confiança de 95%. Os resultados apresentados nas Figura 33 e 34 exibem a distribuição da amostragem.

Figura 33: Distribuição estatística do comprimento da fibra de coco



Fonte: Autoria própria.

A fibra mais curta encontrada no lote foi de 21 mm e a mais longa de 217 mm, enquanto a média do comprimento foi (89 ± 38) mm. O maior índice de comprimento das fibras, cerca de 60%, está situado no intervalo de comprimento entre 60 e 100 mm e, a maior ocorrência ou seja 25% das fibras situa-se torno de 100 mm.

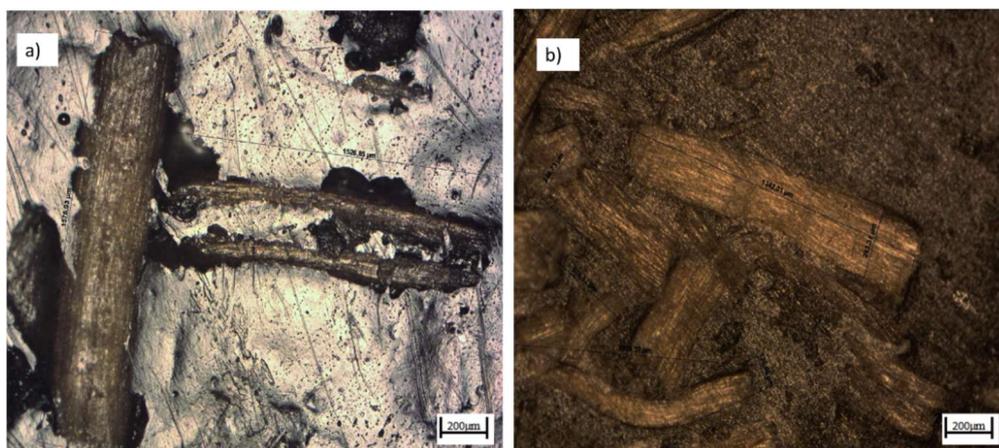
Figura 34: Distribuição estatística da espessura da fibra de coco

Fonte: Autoria própria.

A menor espessura observada na amostra foi de 50 μm e a mais espessa foi de 540 μm enquanto a média de espessura das fibras foi de (212 ± 10) μm . A distribuição mais frequente de espessura ficou entre 150 e 250 μm , porém notadamente o desvio padrão foi elevado. Estes resultados estão de acordo com os estudos de Silva *et al.*, (1999) em sua pesquisa de caracterização de fibras de coco brasileiras, e por Wang e Huang (2009) que utilizaram fibras de coco produzidas na China para caracterização de comprimento e espessura.

Após caracterização inicial, as fibras foram trituradas em um moinho de facas e ficaram com um comprimento médio $(10,9 \pm 5,2)$ mm, resultando em uma razão de aspecto média de 51, para serem incorporadas à formulação do compósito. Em seguida ao processo de extrusão dos compósitos e injeção dos corpos de prova, foi novamente avaliado o comprimento da fibra de coco para verificar se houve redução do tamanho da fibra devido ao cisalhamento durante o processamento. Para esta caracterização, apresentada na Figura 35, foi utilizado um microscópio óptico Zeiss Scope A1 com aumento de 200 vezes.

Figura 35: Imagens da fibra: a) após extrusão; b) após injeção



Fonte: Autoria própria.

Em uma amostragem de 8 fibras, selecionadas de uma lâmina prensada a quente com o material pós extrusão, podemos observar que o beneficiamento do material na extrusora dupla rosca reduziu o tamanho médio da fibra para $(1,68 \pm 0,28)$ mm. Para avaliação do tamanho das fibras pós o processo de injeção, o próprio corpo de prova injetado foi submetido a um lixamento superficial para que as fibras pudessem aflorar melhor na superfície. O resultado da medição apontou que a moldagem por injeção contribui para redução do tamanho médio para $(1,16 \pm 0,43)$ mm. Verificamos neste estudo que a fibra atuando como reforço do polipropileno sofreu uma redução de aproximadamente 90% devido ao cisalhamento mecânico ocorrido nos processos de transformação. Nesta pesquisa trabalhou-se com fibras curtas distribuídas anisotropicamente e, algumas vezes se apresentando enroladas/curvadas na matriz polimérica, desta maneira não foi calculado a razão de aspecto da fibra pós processamento.

Para o ensaio de resistência mecânica sob tração da fibra, foram selecionadas 10 fibras com comprimento médio acima de 100 mm e adaptadas a um suporte de papel no intuito de evitar o rompimento da fibra próximo as garras, conforme ilustrado na Figura 36. O ensaio ocorreu a uma velocidade média de 10 mm/min e os resultados do ensaio de tração estarão apresentados na Tabela 11.

Figura 36: Ensaio de tração da fibra de coco

Fonte: Autoria própria.

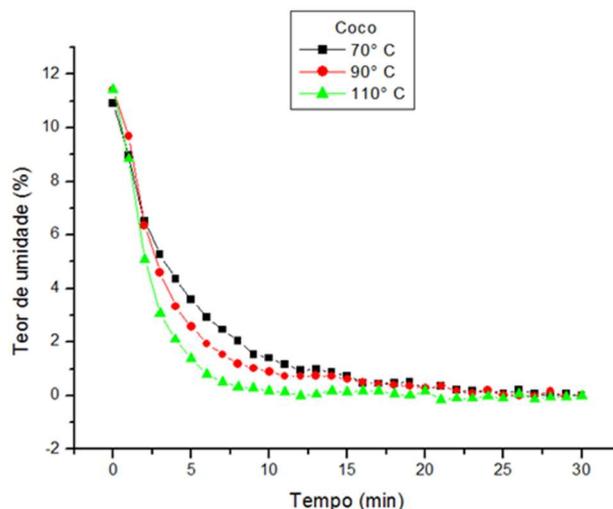
4.1.1 Secagem da Fibra de Coco

Para fins de comparação e avaliação da melhor temperatura de secagem e o teor inicial de umidade da fibra foram obtidas curvas de desumidificação com um secador por infravermelho. A Tabela 10 apresenta os resultados de secagem, e a Figura 37 apresenta as curvas de secagem nas condições propostas.

Tabela 10: Parâmetros de secagem

Temperatura (°C)	Tempo de ensaio (min)	Umidade inicial (%)
70	30	10,91
90	30	11,42
110	30	11,42

Fonte: Autoria própria.

Figura 37: Curvas de secagem da fibra nas temperaturas propostas.

Fonte: Autoria própria.

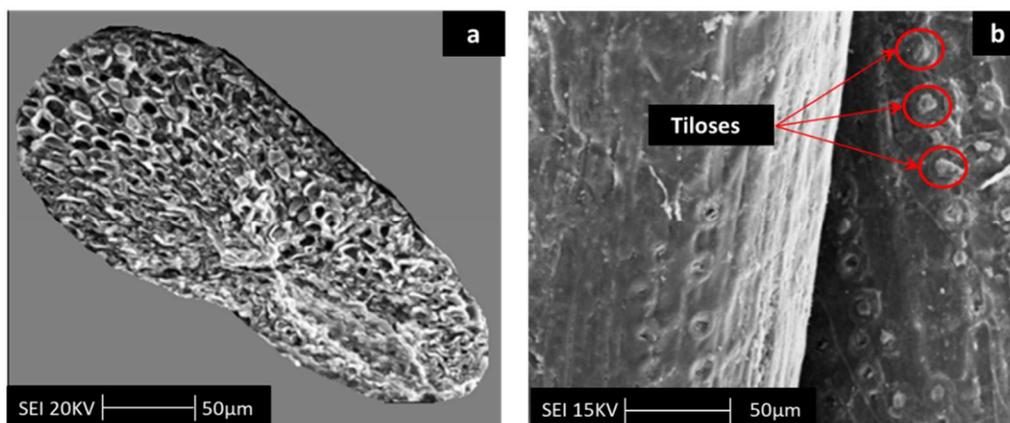
A partir da análise de secagem em forno por infravermelho, adotamos 90°C como temperatura de secagem para a estufa de ar circulante da Palley, modelo E-122. O tempo foi extrapolado para 24 horas para secagem de 15kg de fibra de coco moída. A análise final da umidade neste processo ficou menor 1%, medido no mesmo secador por infravermelho modelo IV 2002 da Gehara®.

4.1.2 Caracterização Morfológica da Fibra de Coco

A caracterização morfológica teve o objetivo de conhecer morfologia da fibra de coco que será utilizada na fabricação do compósito avaliando aspectos estruturais e rugosidade na superfície que pode propiciar a ancoragem mecânica na matriz polimérica. As fibras de coco são formadas por microfibrilas de celulose envolvidas por lignina, que contribuem para aumentar a resistência ao desfibramento / desfibrilamento (LOMELÍ RAMÍREZ *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2010). Na fotomicrografia de MEV ilustrada na Figura 38(a) é apresentado um corte transversal da fibra, que é aproximadamente cilíndrica. Estudos apresentam a fibra com uma superfície orientada axialmente com células / fibrilas de diâmetro em torno de 10 µm, podendo conter ou não uma parte oca central, que corre ao longo do eixo da fibra, designada como lacuna (BRAHMAKUMAR; PAVITHRAN; PILLAI, 2005). Na superfície da fibra ilustrada na Figura 38(b) foi possível identificar uma camada de revestimento cerosa composta por partículas aderidas à superfície, denominadas tiloses por Leão (2012), que são

estruturas salientes e ricas em sílica (CONTANT; LONA; CALADO, 2004). Estas estruturas poderão favorecer o mecanismo de ancoragem mecânica da fibra na matriz polimérica.

Figura 38: Seção transversal cilíndrica fibra de coco (a) e superfície cerosa com estruturas salientes e (b) do tipo tiloses.



Fonte: Autoria própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS

As propriedades mecânicas de tensão na força máxima, tensão e deformação na ruptura, módulo de elasticidade sob tração e resistência ao impacto IZOD estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores médios de propriedades mecânicas sob tração e impacto

Materiais	Tensão na Força Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Mód. Elástico sob Tração (MPa)	Resistência ao Impacto IZOD (J/m²)
PP-EP440L	17,18 ± 0,12	14,6 ± 1,2	228 ± 115	903 ± 35	39,87 ± 0,52
FC	101 ± 26	100 ± 26	22,5 ± 7,8	2657 ± 514	—
PPFC	16,95 ± 0,29	14,32 ± 0,57	3,56 ± 0,60	1608 ± 63	11,60 ± 0,41
PPCM	16,17 ± 0,29	13,45 ± 0,44	5,26 ± 0,98	1302 ± 55	13,8 ± 1,2
PPO18507	17,41 ± 0,22	13,60 ± 0,77	3,90 ± 0,53	1398 ± 79	15,4 ± 1,1
PPOCA100	22,35 ± 0,32	21,51 ± 0,30	4,26 ± 0,26	1530 ± 24	13,3 ± 1,0

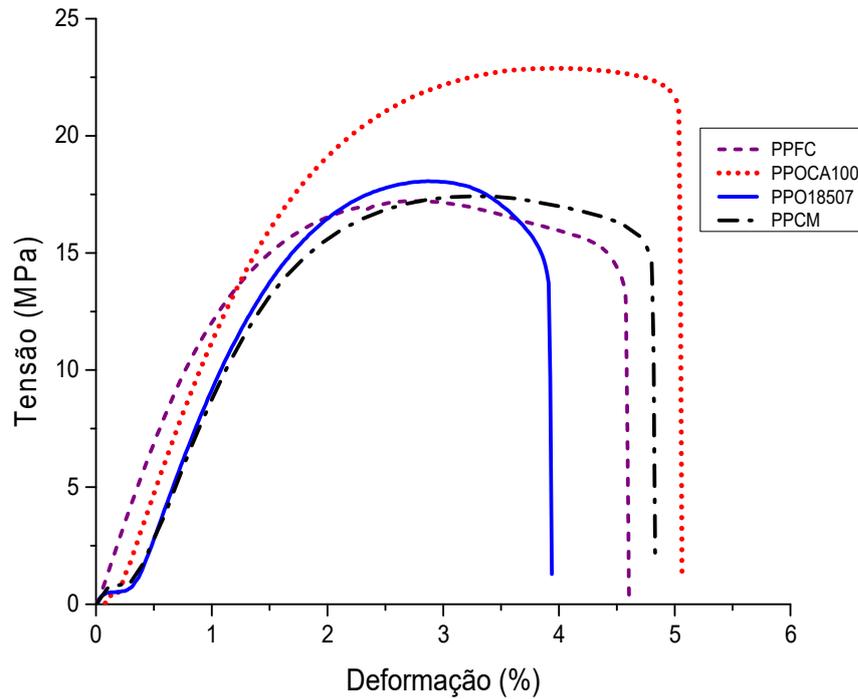
Fonte: Autoria própria.

Os valores das propriedades mecânicas sob tração da fibra de coco (FC) são até 80% superiores quando comparado à matriz polimérica utilizada para o compósito, exceto para a

propriedade de deformação na ruptura. Analisando os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos verificou-se que a tensão na força máxima obteve o melhor resultado utilizando o Orevac CA 100 como agente compatibilizante. A adição deste polipropileno funcionalizado com anidrido maleico neste compósito proporcionou uma maior interação da fibra na matriz polimérica, e pode transferir melhor a resistência à tração da fibra, como era esperado. De fato, nos ensaios utilizando compósitos com Orevac 18507 e Cesa[®]Mix, que possuem base de polietileno, apesar do caráter heterofásico da matriz polimérica, a interação do aditivo com o polipropileno não foi satisfatória. Segundo Tai, Li e Ng (2000) o PEAD apresenta menor módulo elástico do que o PP e pode ter contribuído para a redução desta propriedade em particular. Em estudo sobre blendas de polipropileno e polietileno, ensaios mecânicos de tração indicaram que a tensão na força máxima e o módulo elástico diminuíram com a adição de polietileno (LI *et al.*, 2001; SHANKS, LI e YU, 2000).

Para o PPCM e PPO18507, foram observadas variações pouco significativas nos valores de tensão na força máxima e ruptura em relação ao compósito sem agente de acoplamento. Entretanto, o PPFC obteve aumento na rigidez a partir dos resultados do módulo elástico sob tração, e uma fragilização na propriedade de impacto. O aumento da rigidez nos compósitos com fibra de coco pode ser atribuído ao impedimento da movimentação das cadeias da matriz polimérica devido à forte interação do aditivo reagindo com o polipropileno e as OH⁻ livres na superfície da fibra. Este comportamento tem sido particularmente observado em pesquisas utilizando fibras vegetais com compósitos de polipropileno (SANTOS *et al.*, 2010; CORREA; FONSECA; NEVES; HAGE, 2003). Comumente, o efeito do agente de acoplamento pode ser melhor observado em altas tensões, onde uma interface forte polímero/fibra é crucial. O PPOCA100 obteve melhores resultados sob esforço de tração apresentando um comportamento mais dúctil conforme o gráfico da Figura 39. Este efeito foi particularmente observado em outros estudos utilizando fibras vegetais em compósitos de polipropileno aditivados com agentes de acoplamento funcionalizados com anidrido maleico. (CATTO *et al.*, 2014).

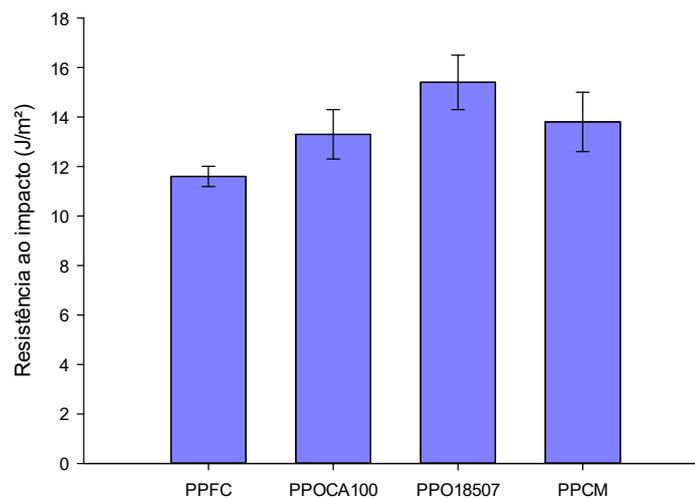
Figura 39: Gráfico de tensão versus deformação dos compósitos.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados do teste de resistência ao impacto da Izod, ilustrados na Figura 40, foi possível observar que, em geral, os compósitos apresentaram melhores resultados do que a formulação PPFC sem aditivos.

Figura 40: Gráfico do teste de impacto Izod para os compósitos



Fonte: Autoria própria.

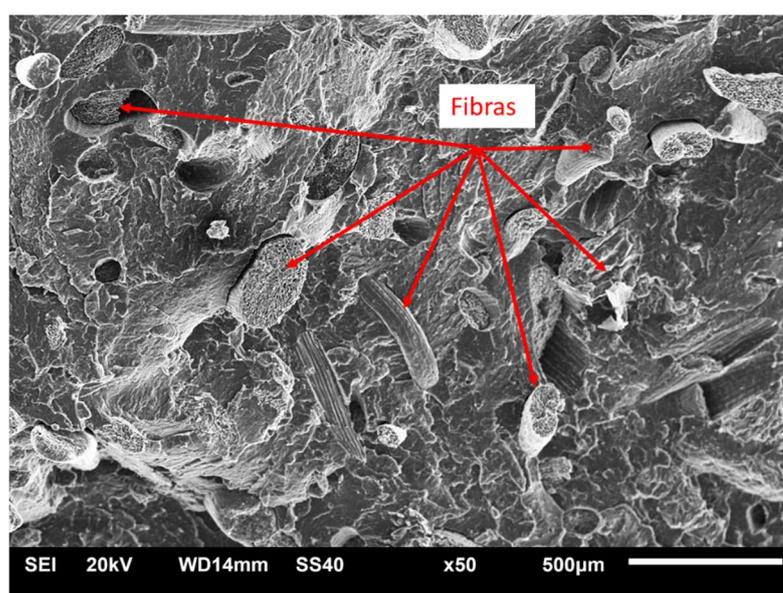
Estes resultados poderiam indicar a participação do agente de acoplamento interagindo mais fortemente com as fibras através de possíveis ligações covalentes fortes ou através de interações secundárias como as moléculas atadoras (RABELLO; WHITE, 1997); essas interações resultariam em uma melhor adesão interfacial entre o reforço de fibra de coco e a matriz polimérica (CATTO *et al.*, 2014; JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

Em um estudo similar com fibras vegetais e polipropileno, John e Anandjiwala (2008) verificaram que a resistência ao impacto em compósitos termoplásticos depende da capacidade da matriz em dissipar a energia de deformação a altas taxas de cisalhamento, e as características da interface são determinantes para este processo.

A adição de uma pequena quantidade de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), contido no agente de acoplamento, que conforme Mourad (2010) apresenta maior comportamento dúctil, pode ter contribuído para melhorar a propriedade de impacto nas amostras Orevac 18507 e Cesa[®]Mix, como observado no gráfico da Figura 40.

A distribuição e dispersão da fibra é muito importante na propriedade impacto dos compósitos. Aglomerados de fibra podem atuar como concentradores de tensão e fragilizar o material. Conforme observado na Figura 41, da imagem do compósito PPFC ampliado 50 vezes na microscopia eletrônica de varredura, houve uma boa dispersão e distribuição das fibras na matriz polimérica, sem a ocorrência de adensamentos pontuais de fibras.

Figura 41: Imagem obtida do corpo de prova injetado do compósito PPFC por MEV.



Fonte: Autoria própria.

Entretanto, o principal resultado foi que a introdução de fibras reduziu drasticamente a resistência ao impacto da matriz polimérica quando comparados aos valores apresentados na Tabela 3, onde não apresenta ruptura a 23°C.

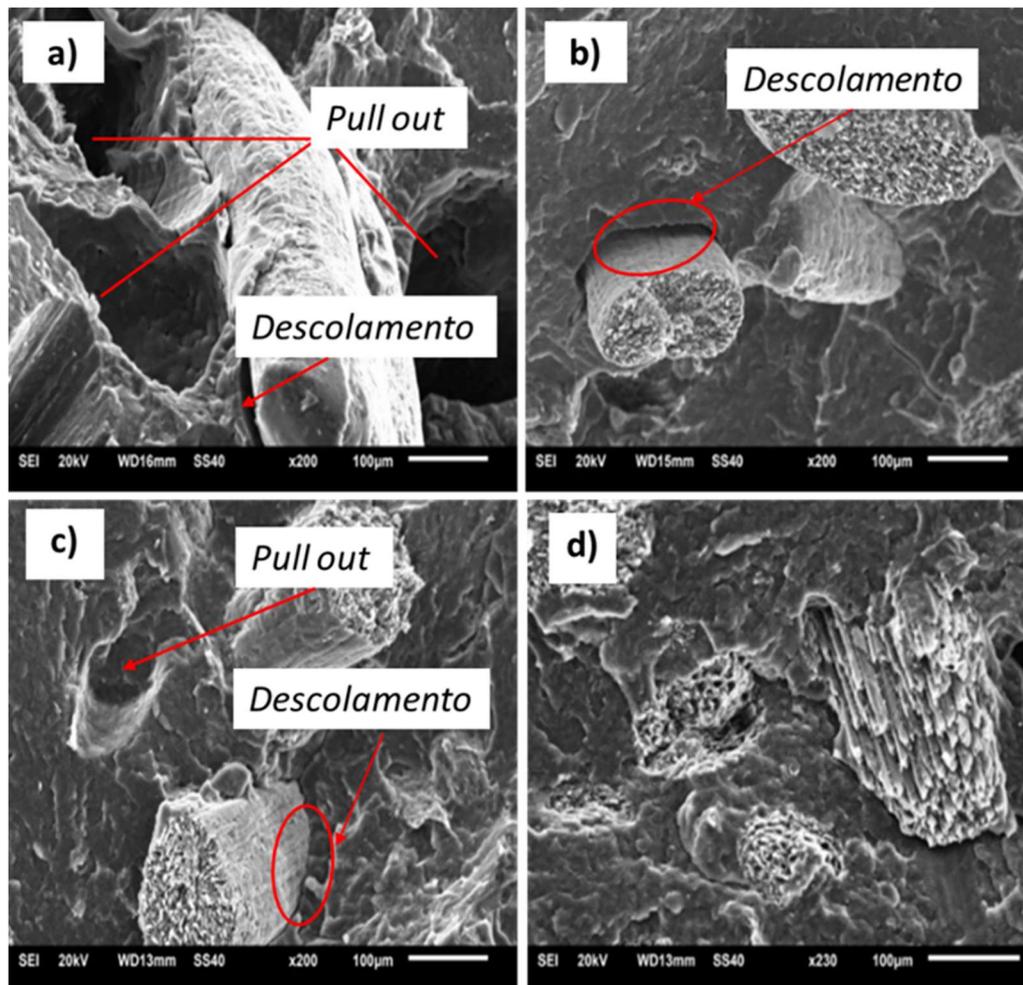
Para melhor compreensão dos resultados obtidos das propriedades mecânicas, associado à teoria do reforço, amostras dos compósitos fraturadas por criogenia foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV). Quando existe uma boa interface da fibra com o polímero e, o material for tensionado, parte de carga é absorvida pela fibra e desta forma incrementa a resistência à tração do compósito (OWEN; CORNING; MIDLAND, 2002). Se a união entre fibra e matriz é forte, as fibras se rompem, demonstrando que a interface é mais resistente que a fibra. Quando a interação é fraca, não pode assumir toda a força, e então muitas fibras deixam de aderir à matriz e são arrancadas (*pull out*). Palaniyandi e Simonsen (2007) observaram um comportamento similar a este resultado considerando compatibilizantes adicionados com farinha de madeira na matriz de PEAD.

A Figura 42(a) mostra a presença de vazios e um descolamento de fibra no compósito sem aditivo, o que pode indicar a existência de uma baixa afinidade da matriz polimérica com as fibras de coco. Esses vazios podem ocorrer devido ao molhamento incompleto da resina nas fibras, formando, por exemplo, bolhas de ar (ou outros gases) que podem ficar presos devido à alta viscosidade da resina ou em virtude dos compostos voláteis que são liberados durante o processo de transformação (SAHEB e JOG, 2016). Outra hipótese é que o espaçamento entre a matriz polimérica e a fibra pode estar relacionado à fraca adesão do reforço. Estes vazios em compósitos, podem ser associados ao arrancamento das fibras quando o compósito é submetido a um esforço mecânico (CHUN; HUSSEINSYAH; SYAZWANI, 2016).

A imagem na Figura 42(b) aponta para uma adesão parcial do compósito usando Cesa[®]Mix, com vazios na região interfacial entre fibra e matriz; a mesma figura também exibiu uma superfície de fratura porosa e fibras rompidas. Comportamento semelhante pode ser observado para o composto com Orevac 18507 na Figura 42(c), onde foram observadas algumas regiões com baixa adesão e arrancamento da fibra, mas também é possível observar evidências de adesão parcial. Não foi possível observar a segregação de fases entre o PEAD contido nesses agentes de acoplamento e a matriz PP do polímero, indicando uma aparente compatibilidade dos materiais utilizados neste trabalho. A Figura 42(d) apresenta a superfície de fratura do compósito com o Orevac CA 100 no qual, devido à influência do agente de

acoplamento, não foram observados vazios/descolamentos e sinais de arrancamento das fibras.

Figura 42: SEM imagens: (a) PFFC; (b) PPCM; (c) PPO18507; e (d) PPOCA100



Fonte: Autoria própria.

As imagens da Figura 42 mostraram que ocorreu uma adesão parcial das fibras na matriz polimérica quando utilizou-se agente de acoplamento, e a capacidade de adesão/molhamento da matriz polimérica com a fibra foi mais efetiva no compósito PPOCA100. Os resultados fornecidos pelo MEV complementam o estudo de caracterização, onde as amostras com aditivos tiveram um aumento na tensão de tração final até 23% superior em comparação com a formulação sem aditivos; esses resultados também estão de acordo com estudos realizados por outros pesquisadores (OWEN; CORNING; MIDLAND, 2002; DARILYN; ROBERTS, 1999).

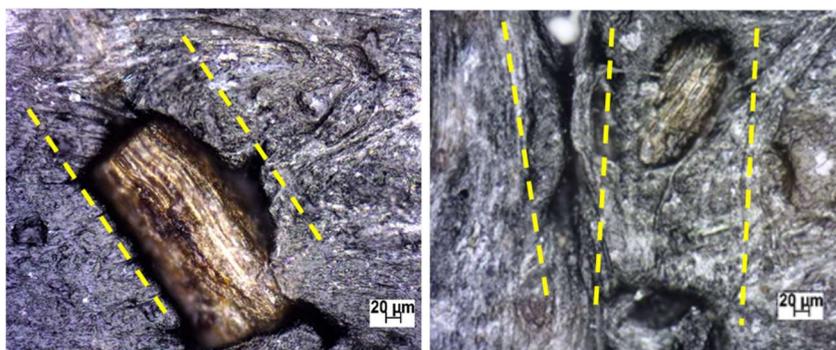
Considerando as imagens da Figura 43, obtidas por microscopia óptica, observa-se uma superfície mais homogênea, isto é, com menor incidência de sulcos nos compósitos que foram aditivados com agentes de acoplamento. A baixa adesão interfacial está associada à menor

polaridade e afinidade química entre a matriz polimérica e as fibras vegetais. Esta baixa interação pode ocasionar a formação de vazios na interface e o surgimento de pontos suscetíveis a falhas que ocasionalmente comprometem o desempenho mecânico dos compósitos (CATTO, A.L. *et al.*, 2014; JOHN; ANANDJIWALA, 2008; LU *et al.*, 2000).

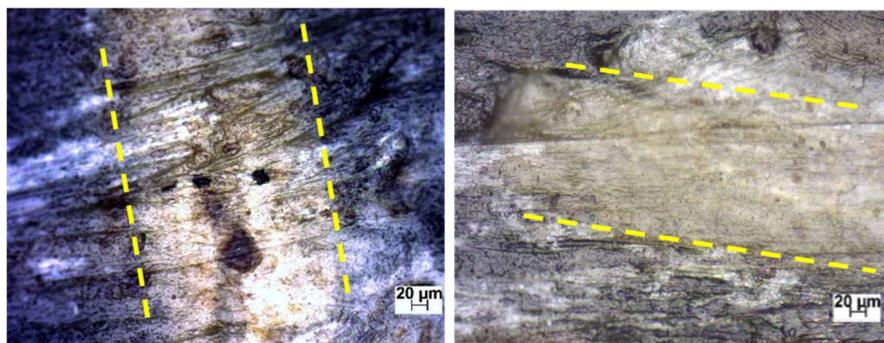
O compósito de PPCF mostrado na Figura 43(a), isto é, sem aditivos, apresentou uma aparência superficial mais imperfeita na sua extensão. Este efeito pode estar relacionado a baixa adesão entre fibras e matriz polimérica resultando na presença de sulcos e irregularidades na superfície da amostra. As fibras que não estão aderidas fortemente à matriz polimérica podem atuar como concentradoras de tensão quando submetidos a cargas de tensão (PACKHAM, 2003), refletindo na redução de suas propriedades mecânicas. Os compósitos que receberam os agentes de acoplamento, apresentados nas imagens das Figuras 43(b), 43(c) e 43(d) exibiram uma fina camada polimérica de revestimento sobre as fibras, reduzindo o número de sulcos e irregularidades visíveis na superfície.

Comparando os resultados da propriedade mecânica sob tração dos compósitos, verificamos que o compósito PPOCA100, que apresentou uma superfície lisa e mais uniforme na imagem da Figura 43(d), também se destacou por apresentar resultados superiores nesta propriedade.

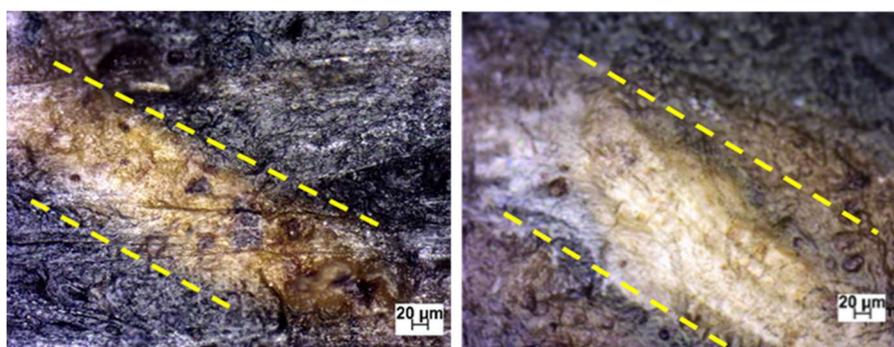
Figura 43: Microscopia ótica dos compósitos com uma magnificação de 200 vezes



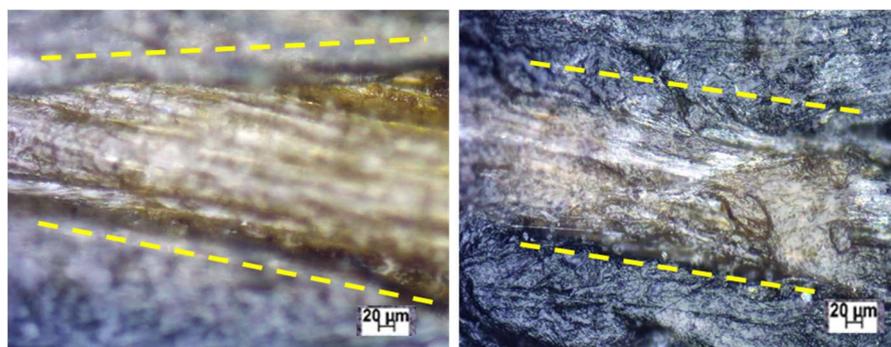
(a) PPCF



(b) PPCM



(c) PPO18507



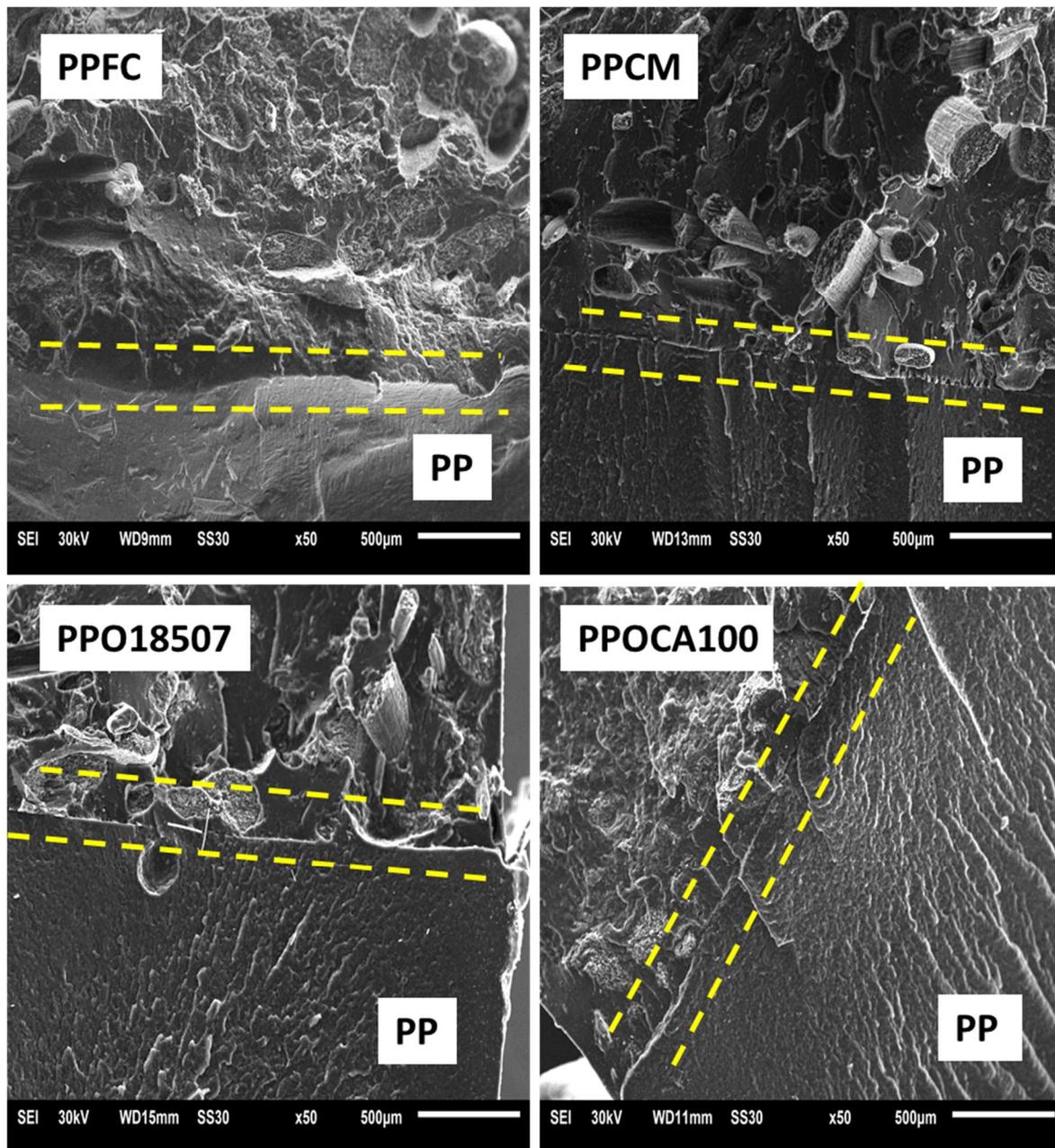
(d) PPOCA100

Fonte: Autoria própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA JUNTA SOBREMOLDADA

As imagens das amostras sobremoldadas, apresentadas na Figura 44 mostraram a linha de partição, ou seja, a linha de solda entre o material sobremoldado (PP) com o substrato (compósito). A amostra sem agentes de acoplamento (PPCF) mostrou uma interface bem aderida, enquanto os outros compósitos apresentaram uma linha entre os materiais dissimilares mais destacada.

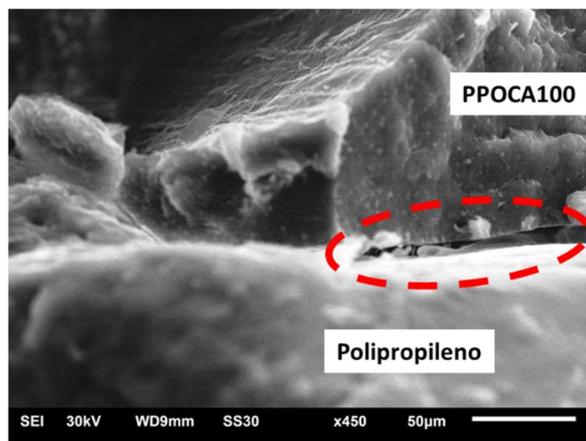
Figura 44: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura na região de interface das amostras sobremoldadas



Fonte: Autoria própria.

Embora essas imagens mostrem regiões com bom contato superficial, em uma ampliação da imagem é possível observar regiões com vazios, conforme a Figura 45 do compósito PPOCA100 apresenta. Esses vazios que dificultam a adesão, possivelmente são gerados pelo ar aprisionado na interface. Este comportamento foi observado em todas as formulações estudadas, independente da composição ou presença de agentes de acoplamento.

Figura 45: Vazios na região de interface do compósito PPOCA100.



Fonte: Autoria própria.

Como os compósitos com agente de acoplamento, especialmente o PPOCA100, apresentaram melhores resultados nas propriedades mecânicas e morfológicas, no que tange a boa interação da fibra com a matriz polimérica, esperava-se que a adesão na interface do polipropileno e compósitos aditivados fosse mais homogênea. Entretanto, quando materiais compósitos são expostos a temperaturas mais altas, fibras e aditivos podem liberar gases e / ou vapores. Essas bolhas de ar entre as superfícies do material podem prejudicar a interfase contínua, gerando menor área de contato entre materiais diferentes (DEVRIES; ADAMS, 2002; WOOL, 2002). Em superfícies com rugosidade mais profunda, pode ser mais difícil para o ar retido escapar durante o processo de injeção da segunda fase. Entretanto, quando o ar e os voláteis são liberados, as irregularidades resultam numa área superficial maior e possivelmente ocorra o aumento na adesão pelo mecanismo de ancoragem mecânica. Outro ponto importante relatado no estudo de Machado et al.,(2018) usando um microscópio óptico de aquecimento, foi a ocorrência de alterações morfológicas e dimensionais das fibras quando submetidas ao calor. Foi evidenciado uma contração das fibras vegetais relacionadas ao seu diâmetro e comprimento, respectivamente.

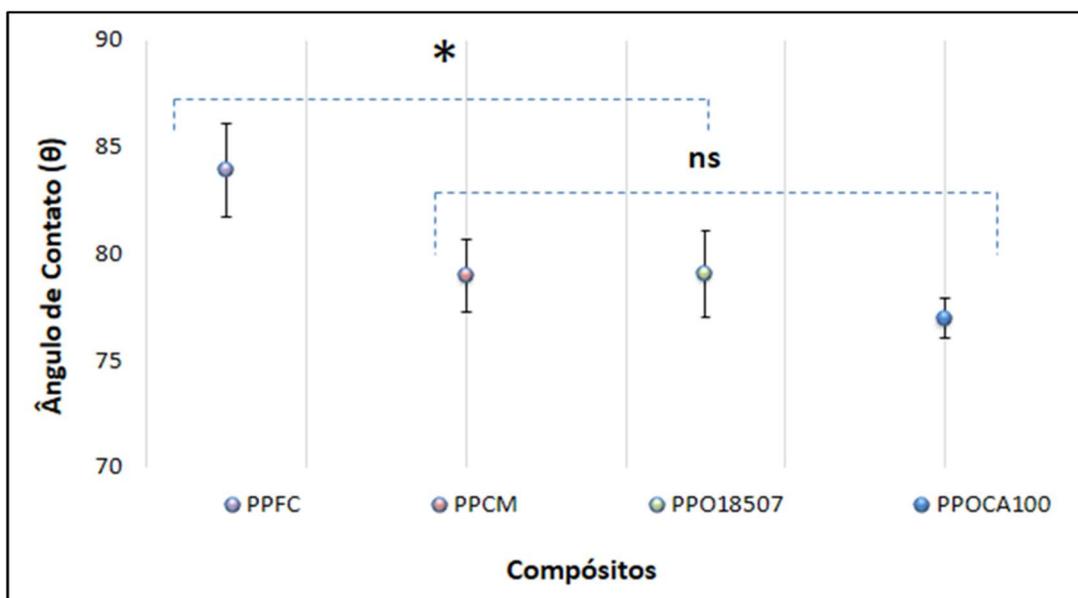
4.4 ENSAIO DE MOLHABILIDADE - ÂNGULO DE CONTATO

Medidas do ângulo de contato apresentadas na Figura 46 indicam que os compósitos que utilizaram agentes de acoplamento apresentaram menor tensão superficial. A maior molhabilidade está relacionada à capacidade das fibras de coco serem envolvidas pela matriz

polimérica. A partir desses resultados, pode-se observar que a incorporação de agentes de acoplamento foi eficiente, auxiliando na molhabilidade dos compósitos, como demonstrado pelo menor ângulo de contato para os compósitos aditivados. Em estudo estatístico com nível de significância de 95%, consideramos que apenas o PPFC obteve um valor maior do ângulo de contato, inclusive quando comparado à matriz polimérica, o PP EP 440L que apresentou um ângulo de contato de 78°.

Conforme já apresentado, na análise das propriedades mecânicas sob tração dos compósitos, verificou-se que o melhor resultado para esta propriedade foi obtido para os compósitos PPOCA100. A adição de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico neste compósito resultou em maior interação/molhamento das fibras na matriz polimérica possibilitando a transferência de parte da carga de tração para o reforço.

Figura 46: O ângulo de contato dos materiais compósitos.



(*) Nível significativo em 0,05; (ns): não significativo a 0,05

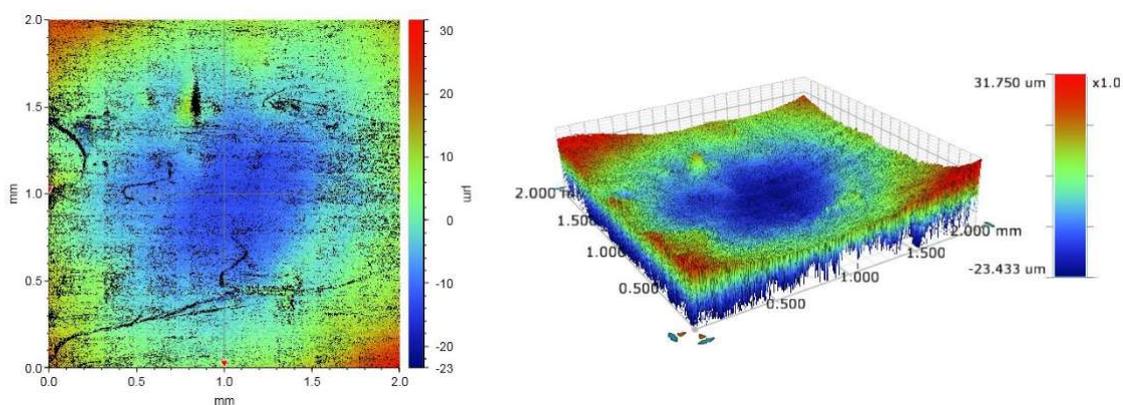
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos neste estudo reforçaram a hipótese de que a interface fibra de polímero pode ser melhorada com o uso de agentes de acoplamento. Estes aditivos, por sua vez, promoveram fortes ligações químicas entre a matriz polimérica e as fibras, que podem alterar a energia superficial do reforço permitindo um molhamento eficiente entre eles, conforme apontado por John e Anandjiwala (2008).

4.5 ANÁLISE DA RUGOSIDADE POR PERFILÔMETRO ÓTICO

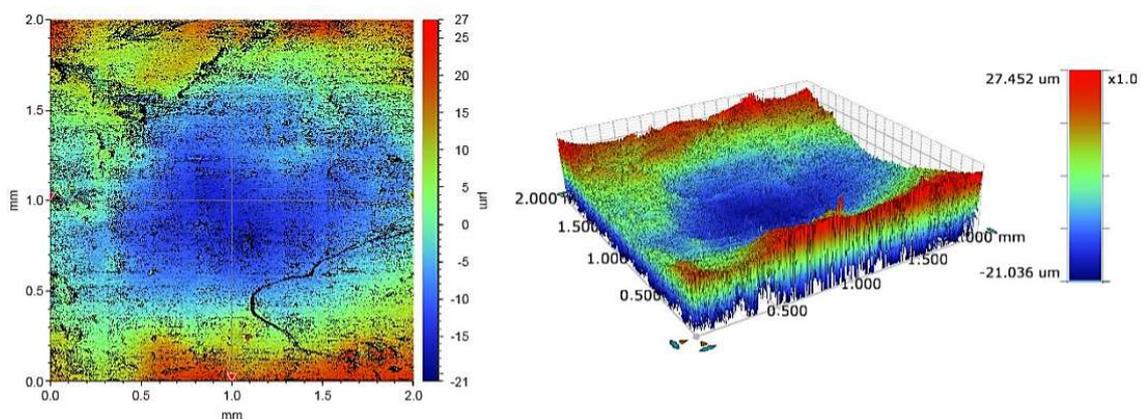
As imagens das Figuras 47, 48, 49 e 50 apresentam quantitativamente o perfil de rugosidade e imperfeição da superfície de uma amostra analisada em cada compósito. A escala à direita de cada figura representa os valores máximos do pico e vale da amostra. Observou-se que todas as figuras obtidas pelo perfilômetro apresentaram uma depressão central que pode ser atribuída a contração volumétrica ocorrida após a moldagem por injeção do compósito.

Figura 47: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPFC



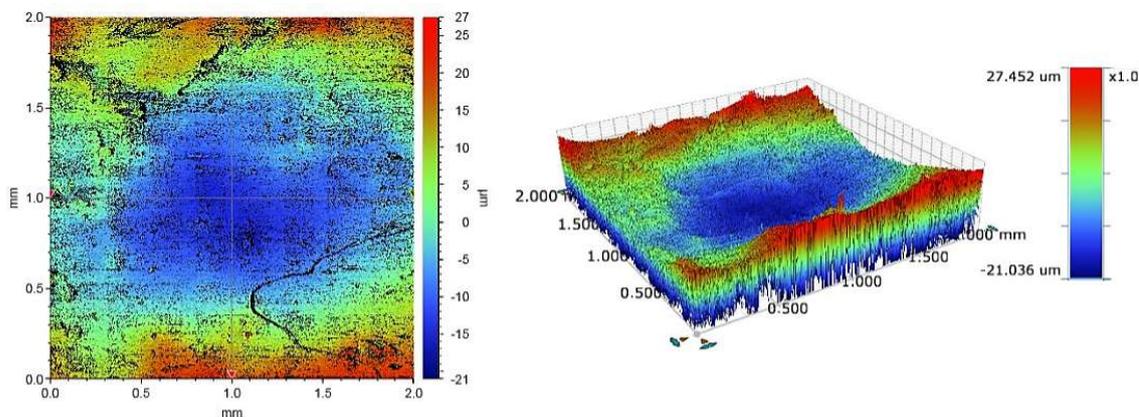
Fonte: Autoria própria

Figura 48: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPCM



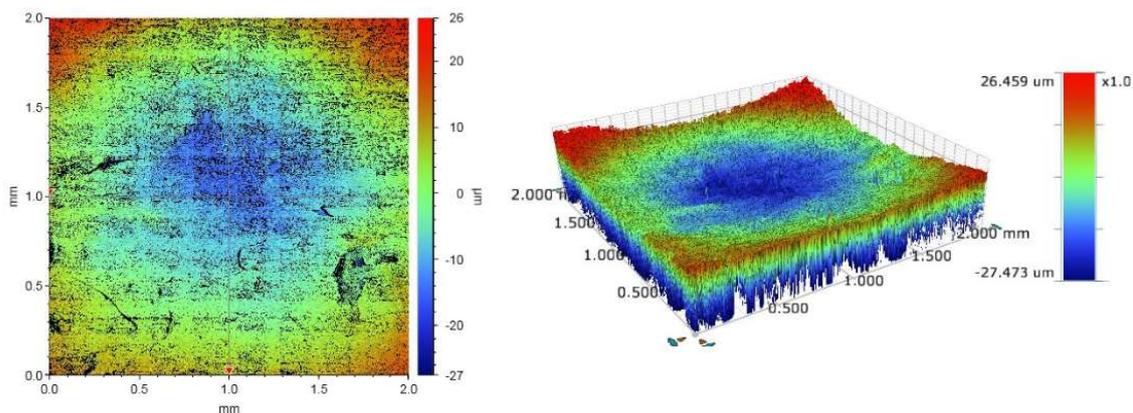
Fonte: Autoria própria

Figura 49: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPO18507



Fonte: Autoria própria.

Figura 50: Imagens do Perfilômetro no Compósito PPOCA100



Fonte: Autoria própria

A Tabela 12 apresenta os resultados quantitativos de rugosidades. Os parâmetros S_a e S_q , que representam uma média global da textura na superfície, não foram contemplados neste estudo devido as características de simetria de altura muito discrepantes dos compósitos.

Tabela 12: Análise de rugosidade dos compósitos

Compósitos	$S_p(\mu\text{m})$	$S_v(\mu\text{m})$	$S_z(\mu\text{m})$
PPFC	30,93	-49,50	80,43
PPCM	25,49	-20,30	45,79
PPO18507	28,37	-18,56	46,93
PPOCA100	27,55	-26,96	54,51

Fonte: Autoria própria.

S_p , S_v e S_z são parâmetros avaliados a partir dos pontos absolutos mais altos e mais baixos encontrados na superfície. S_p , a Altura Máxima do Pico, é a altura do ponto mais alto na superfície analisada; S_v , a Altura máxima do Vale, é a profundidade do ponto mais baixo (expresso como um número negativo); e S_z a Altura Máxima da Superfície), é encontrada a partir da diferença $S_z = S_p - S_v$. Como S_p , S_v e S_z são encontrados em pontos únicos, eles tendem a resultar em medições irrepetíveis. Assim, ao usar esses três parâmetros as imagens geradas foram tratadas com um filtro gaussiano com *cut off* de 0,8 mm para obter um resultado estatisticamente significativo.

Em uma análise mais detalhada das figuras e gráficos apresentados, podemos verificar que as superfícies de todos os compósitos analisados se apresentaram bastante irregulares. Entretanto a amostra PPFC apresentou uma intensidade de vales e picos mais protuberantes que poderia estar proporcionando uma ancoragem mecânica mais eficaz. Esta hipótese está de acordo com as afirmações expostas junto as imagens da microscopia ótica apresentada na Figura 44(a), que mostra a fibra de coco descolada da matriz polimérica na superfície do compósito PPFC, resultando em uma cavidade com falhas no contorno da fibra, favorecendo o mecanismo de adesão por ancoragem mecânica nos sulcos e irregularidades da superfície.

4.6 ANÁLISE DE CRISTALINIDADE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA DOS COMPÓSITOS

A Tabela 13 mostra os resultados dos ensaios de DSC relativos à Entalpia de Fusão (ΔH), Temperatura de Fusão (T_m), Grau de Cristalinidade (X_c) e características de temperaturas inicial e final de fusão (T_{onset} , T_{endset}). As informações desta análise foram obtidas durante o segundo aquecimento.

Segundo Ehrenstein, Riedel e Trawiel (2004), o grau de cristalinidade é definido a partir da área delimitada pela entalpia da curva de fusão e a linha de base de um aparelho térmico como DSC ou DTA. A energia necessária para fundir uma fração cristalina é denominada calor de fusão e, pode ser considerada como uma maneira de calcular o grau ou índice de cristalinidade de um polímero.

Em análises de calorimetria (DSC), para a medida do Grau de Cristalinidade assumimos que existem apenas duas fases bem definidas (cristalina e amorfa) e que, o contorno entre elas é bem nítido. Esta análise é convencionalmente medida dividindo a entalpia de fusão ΔH_m (J/g) da amostra, pela entalpia de fusão do polímero a 100% (ΔH_m^0) cristalino. O calor de

fusão dos cristais de polipropileno puro é de 209 J/g (Canevarolo, 2010; Karsli e Aytac, 2011). A Equação 7 representa o cálculo do grau de cristalinidade dos polímeros:

$$X_c(\%) = 100 \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (7)$$

onde X_c corresponde ao grau de cristalinidade.

A partir dos valores da entalpia de fusão (ΔH_m) e considerando uma proporção de 30% de fibras de coco no compósito, pode-se concluir que o valor médio de ΔH_m de fusão é menor que 80% do valor de ΔH_m de fusão do polipropileno (PP EP 440L). Este percentual nos leva a conclusão de que a fibra causou uma redução significativa no grau de cristalinidade da matriz polimérica, provavelmente pela interação da matriz polimérica com a fibra alterando o mecanismo de nucleação. Esse comportamento também foi observado por Techawinyutham, Frick e Siengchin (2016) em estudos com compósitos de polipropileno com fibra de coco e também foi relatado por Karsli e Aytac (2011).

Tabela 13: Valores característicos da análise por DSC no segundo aquecimento

Amostras	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$X_c(\%)$	$T_m(^{\circ}\text{C}, \text{pico})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{endset}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
PP EP 440 L	73,60	36%	167,3	160,2	172,4	12,2
PPCF	54,26	26%	168,1	160,6	173,3	12,7
PPOCA100	55,03	27%	167,2	160,2	172,8	12,6
PPO18507	49,40	24%	168,7	158,6	174,9	16,3
PPCM	52,37	25%	167,8	158,2	173,8	15,6

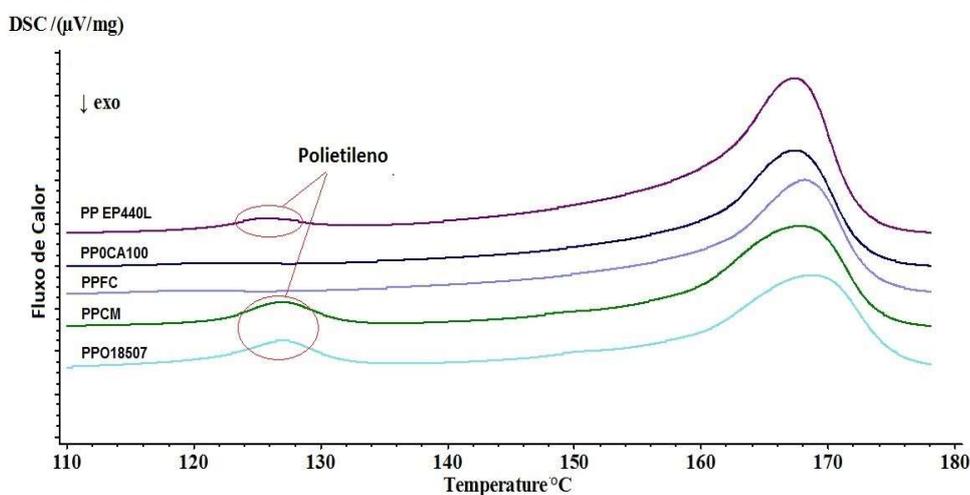
Fonte: Autoria própria.

Analisando o pico de fusão cristalino (T_m) durante o segundo aquecimento, observou-se que o agente de acoplamento e a fibra de coco não tiveram efeito sobre os pontos de fusão da matriz polimérica dos compósitos. Pode-se observar na Tabela 13 que, para os compósitos com Orevac 18507 e Cesa® Mix ocorreu um alargamento da área do pico de fusão. Esta diferença de temperatura (ΔT) entre T_{onset} e T_{endset} , indica que ocorre uma distribuição mais larga dos tamanhos dos cristais nos compósitos que utilizaram agentes de acoplamento com base PEAD. De acordo com Jose *et al.* (2004) em estudos utilizando misturas de PP e PEAD, observaram que a adição do polietileno diminuiu o tamanho de esferulitos de polipropileno ocupando a região entre eles, favorecendo para um aumentando da resistência ao impacto.

Analisando as curvas do segundo aquecimento apresentadas nos termogramas na Figura 51, foram observados picos em temperaturas mais baixas, entre 120 e 130 °C, sinalizados por

círculos vermelhos. Estes picos são característicos do polietileno na composição do copolímero heterofásico e acentuados com o PE contido nos agentes de acoplamento como Orevac 18507 e Cesa® Mix. Estes valores estão de acordo com os termogramas apresentados por Jose *et al.* (2004) em seu estudo envolvendo blendas de polipropileno e polietileno de alta densidade. Este pico particular nos compósitos PPCF e PPCA100 foi observado apenas no primeiro aquecimento, provavelmente o baixo teor de PE nestes compósitos tornou o pico mais disperso.

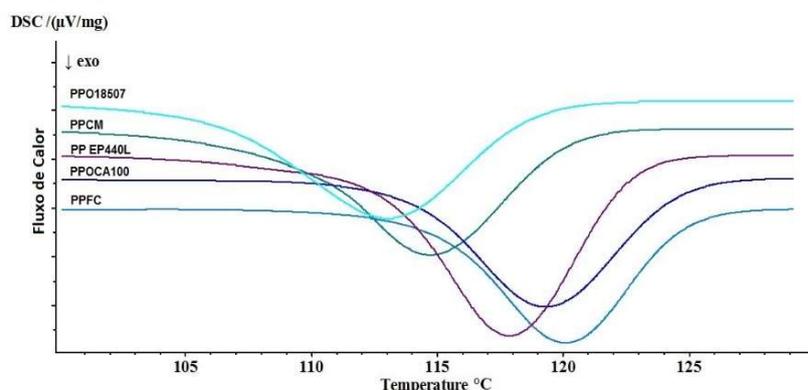
Figura 51: Termogramas de aquecimento para a segunda fusão dos compósitos (*)



Fonte: Autoria própria.

(*) As ordenadas estão em unidades arbitrárias e as linhas de base foram deslocadas para uma melhor visualização comparativa dos eventos.

Nos termogramas da Figura 52 foi possível verificar que para os compósitos com aditivos de matriz PE, ocorre deslocamento de temperatura de cristalização para temperaturas mais baixas. Teh, Blom e Rudin (1994) observaram o mesmo comportamento em seus estudos e argumentaram que existe um certo grau de interação entre PP e PEAD em baixas concentrações, que basicamente reduzem o número e tamanho das regiões segmentadas de alta densidade, retardando assim a nucleação e a cristalização da fase polipropileno.

Figura 52: Termogramas de cristalização dos compósitos durante o segundo resfriamento (*)

Fonte: Autoria própria.

(*) As ordenadas estão em unidades arbitrárias e as linhas de base foram deslocadas para uma melhor visualização comparativa dos eventos.

De acordo com a Tabela 14 verifica-se que a temperatura de cristalização (T_c^{onset}) se deslocou para temperaturas mais elevadas para o compósito sem aditivos PPFC. Este efeito também foi observado com o compósito PPOCA100 ilustrado na imagem da Figura 52 durante o segundo tratamento de arrefecimento. Uma hipótese para esse comportamento está relacionada à formação de uma camada com diferente cristalinidade, conhecida como camada transcristalina, que pode ter ocorrido ao longo da fibra em contato com a matriz polimérica. (LUZ *et al.*, 2008).

Em seu estudo, Pracella *et al.* (2006) apontaram que a maior densidade de nucleação dos esferulitos de PP ocorreu preferencialmente na superfície da parede das fibras. Este efeito também foi evidente para compostos com anidrido maleico enxertado com PP como consequência das interações mais fortes das fibras de coco com a matriz polimérica, similar ao comportamento evidenciado neste estudo.

Tabela 14: Valores da análise térmicas (DSC) características do segundo resfriamento

Amostras	ΔH_c (J/g)	T_c (pico) (°C)	T_c^{onset} (°C)	T_c^{endset} (°C)
PP-EP440 L	92,57	117,9	122,8	112,4
PPCF	65,83	120,0	124,9	114,7
PPOCA100	67,14	119,3	124,7	113,8
PPO18507	71,46	113,0	118,9	114,9
PPCM	71,34	114,7	120,3	109,8

Fonte: Autoria própria.

O aumento nas propriedades de impacto evidenciadas no composto PPO18507 podem estar relacionados à adição de PEAD contido no agente de acoplamento, alterando assim a temperatura de cristalização e levando a uma redução do tamanho dos esferulitos de polipropileno (JOSE *et al.*, 2004). Durante esse processo, o PEAD fundido pode ter fluído para a região interesferulitos do PP crescendo perto da interface. Este processo promoveu uma deformação da interface entre PP e PE, que só foi interrompida após a completa cristalização do polipropileno. Como resultado pode ter ocorrido aumento da região interfacial dos compósitos, representada por ΔH_c , bem como reduziu os valores de temperatura para início de cristalização (T_c^{onset}) (JOSE *et al.*, 2004). O PPCM apresentou o mesmo deslocamento de temperatura, mas a interação das fibras utilizando um titanato como agente de acoplamento não contribuiu favoravelmente para as propriedades mecânicas sob tração analisadas.

4.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COMPÓSITOS

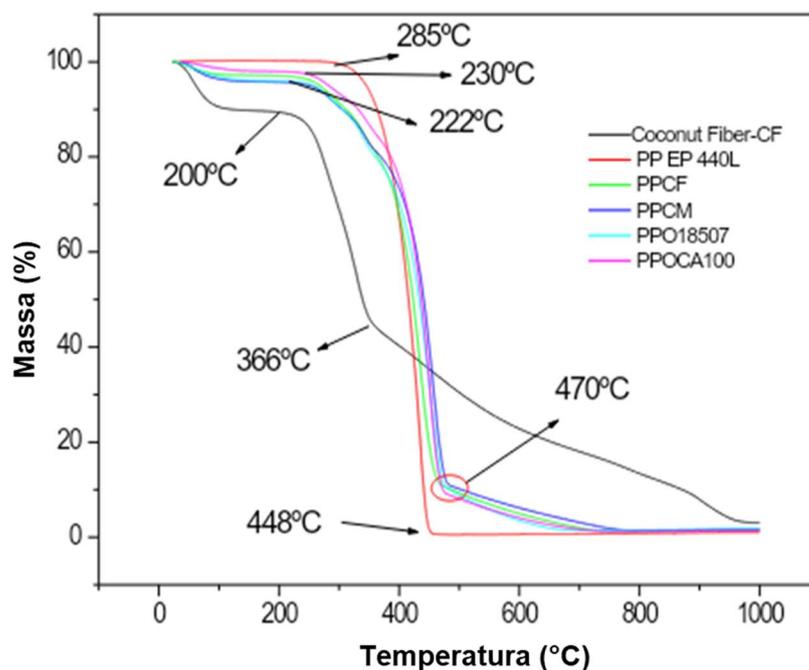
A fim de analisar as temperaturas de decomposição dos materiais em função da perda de massa, foi realizada análise de TGA. Através da análise dos termogramas das fibras de coco, do PP EP 440L e dos compósitos (com e sem agentes de acoplamento), observou-se que todos os compósitos aumentaram sua estabilidade térmica na região entre 448 – 470 °C em relação ao polipropileno. Isso se deve provavelmente ao teor de lignina presente na fibra de coco que possui temperatura mais elevada para o seu início de degradação. De fato, a matriz polimérica “protege” termicamente as fibras antes da degradação térmica, e isso pode causar uma pequena mudança na perda de massa no início do processo, como esperado. As curvas relativas aos compósitos, independentemente da presença de aditivos, situaram-se entre as curvas das fibras de coco e o polipropileno puro. Pode concluir-se que os compósitos com agentes de acoplamento exibiram uma maior estabilidade térmica que o compósito não aditivado, provavelmente devido ao mesmo comportamento de perda de massa a temperaturas mais elevadas, isto é, as amostras suportam temperaturas mais elevadas até à degradação térmica.

Este resultado é semelhante ao encontrado em outras pesquisas como Catto *et al.* (2014) e Pisanu *et al.* (2016) sobre fibras e vegetais e polipropileno. Na análise da derivada da curva TGA (DTG), foi encontrado um evento a aproximadamente a 280°C, que pode ser atribuído à degradação da celulose em regiões periféricas da lignina e, outro evento a 328°C foi atribuído

a maior degradação de lignina (TOMCZAK, 2010; CATTO, 2014) Estes eventos foram observados nas Figura 53 e 54 ocorrem para todas as composições e nas mesmas faixas de temperatura, o que caracteriza o efeito cumulativo das fibras vegetais no compósito.

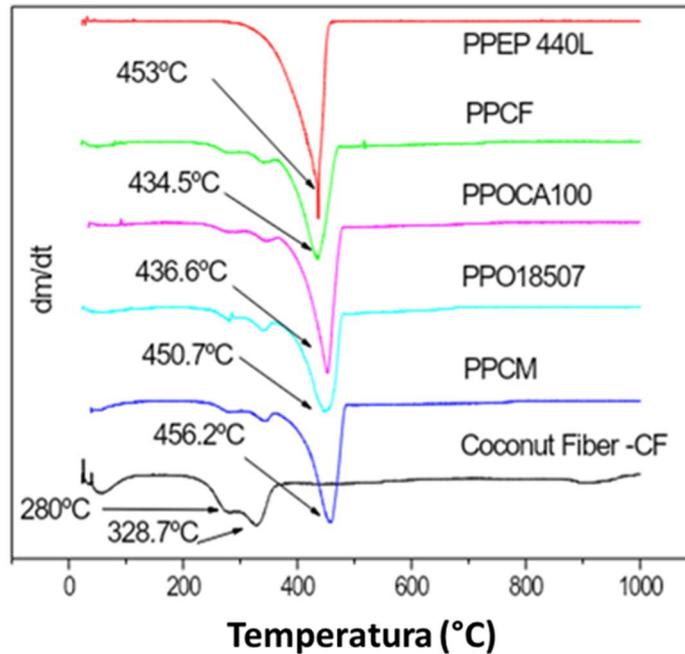
Segundo Chun, Husseinsyah e Syazwani (2016) o compósito reforçado com fibras naturais geralmente exibe uma degradação térmica mais precoce devido à remoção de hemicelulose e umidade. A degradação térmica da lignina pode produzir alta quantidade de carvão, favorecendo um efeito de blindagem térmica nos compósitos; desta maneira estes podem apresentar melhor estabilidade térmica à altas temperaturas.

Figura 53: Análise Termogravimétrica dos Compósitos - perda de massa



Fonte: Autoria própria.

Figura 54: Curvas da derivada da perda de massa (dm/dT)



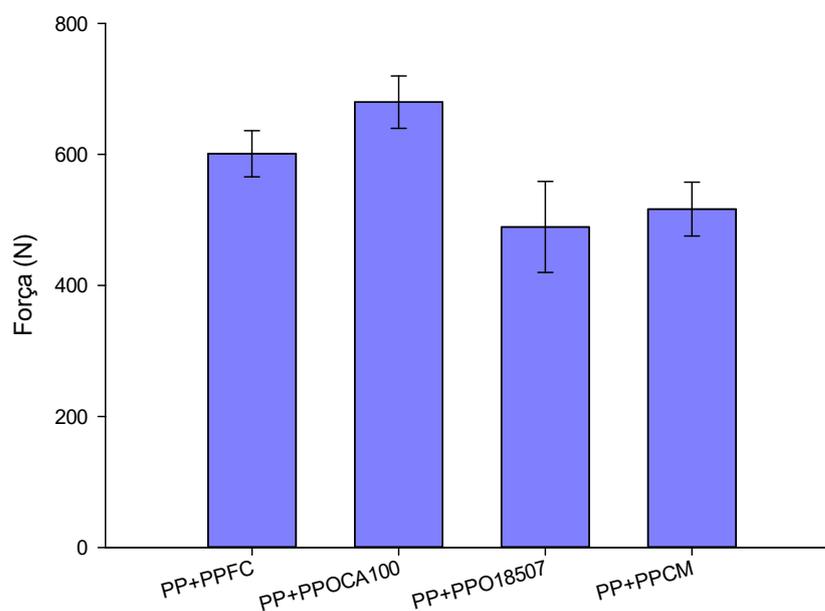
Fonte: Autoria própria.

A análise dos termogramas sugere que compósitos com fibra de coco devam ser processados mais adequadamente a temperaturas inferiores a 220 $^{\circ}C$.

4.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA JUNTA SOBREMOLDADA E A CORRELAÇÃO DIGITAL DE IMAGENS – DIC

Na maioria dos casos de ensaios de tração envolvendo juntas com sobreposição simples (*SLJ - Single Lap Joint*), onde os substratos são dúcteis ou de baixo rendimento, as falhas encontradas resultam de tensões de descascamento (*peeling stress*). Estas forças são geralmente oriundas de forças secundárias, relacionadas ao momento fletor nas bordas da região de sobreposição (BAMBERG *et al.*, 2018a; KARACHALIOS; ADAMS; SILVA, 2013; SILVA, *et al.*, 2009).

A Figura 55 apresenta os resultados do teste mecânico de tração das amostras sobremoldadas dos compósitos com *overlap* de 12 mm, obtidas na máquina universal de ensaios, assistida pela tecnologia de Correlação Digital de Imagens (DIC).

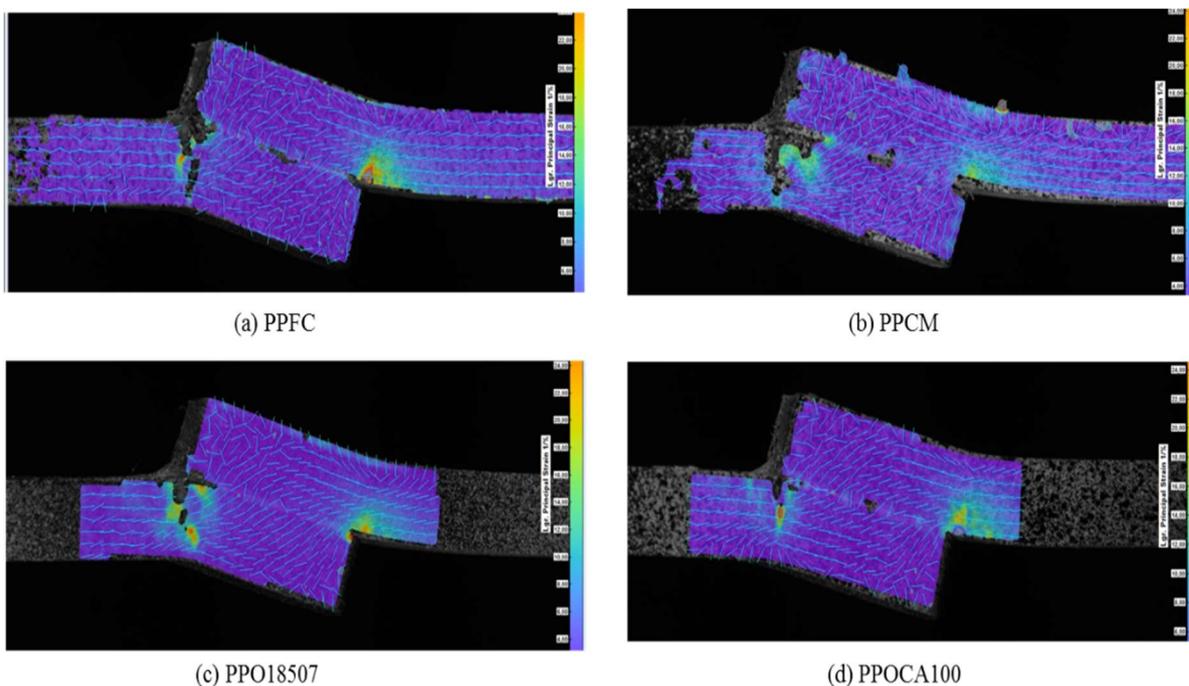
Figura 55: Força de adesão das amostras sobreinjetadas assistidas pela tecnologia DIC

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios mecânicos mostraram que houve uma adesão satisfatória na junção dos materiais dissimilares e, todas as amostras romperam fora da região de união (*overlap*), preferencialmente no lado do compósito. Seguindo o comportamento mecânico do ensaio de tração dos compósitos apresentados na Tabela 11, pode-se observar que o compósito PPOCA100, apresentou uma resistência ao rompimento ligeiramente superior as outras amostras (incluindo a amostra sem aditivo). Esta resistência superior do compósito aditivado com o agente de acoplamento Orevac CA100 contribuiu para melhorar a interação da fibra com a matriz polimérica e beneficiou o aumento da resistência à ruptura do compósito na zona adjacente ao *overlap*.

Nestes casos, para auxiliar no entendimento da propagação da trinca, é comum adotar técnicas colaborativas de investigação como a Correlação de Digital de Imagens. As imagens da Figura 56 apresentam a imagem da junta sobremoldada submetida a um ensaio de tração simples (SLJ).

Figura 56: Análise do estado de Stress de juntas (SLJ) através da técnica DIC (*)



Fonte: Autoria própria.

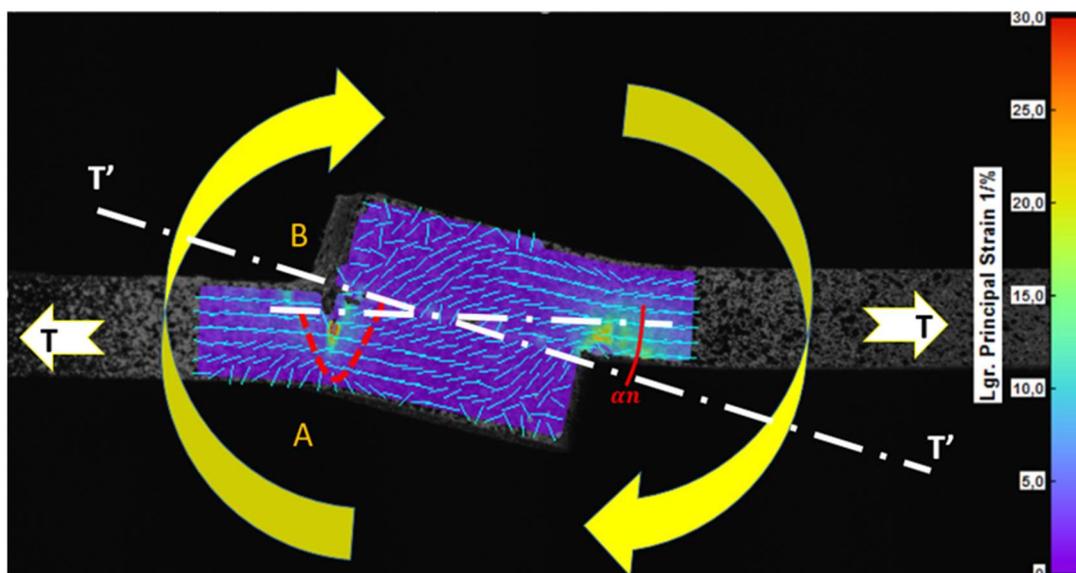
(*) Ocorrência de trincas na direção do compósito e visualização da orientação dos Vetores de Lagrange.

Neste trabalho, no entanto, verificou-se que o acoplamento entre fibra e matriz polimérica foi efetivo, uma vez que impediu a falha por incidência de *peeling stress* na região de sobreposição e conseqüente propagação de trinca. A falha observada nos ensaios mecânicos foi conseqüência do momento fletor derivado do tipo de geometria do corpo de prova (quanto mais próximo à região de sobreposição, maior é o momento fletor) associado à estricção do substrato, reduzindo a seção transversal. Na Figura 57 pode ser observado que a região de sobreposição, apesar de sofrer deflexão, manteve uma distribuição de carga uniforme ao longo da união dos materiais, evidenciada pelo direcionamento dos vetores de Lagrange.

Adicionalmente, foi possível verificar que a região do substrato que se encontrava próximo à região de sobreposição, devido ao momento fletor, apresentava uma zona de compressão (indicada por **A** na Figura 57) e uma zona de tração (indicada por **B** na mesma figura). Como conseqüência deste estado de tensão, uma trinca se propagou perpendicularmente ao substrato, levando a amostra à falha, preferencialmente no lado do compósito como apresentado na Figura 58. Os vetores de Lagrange indicaram estricção do

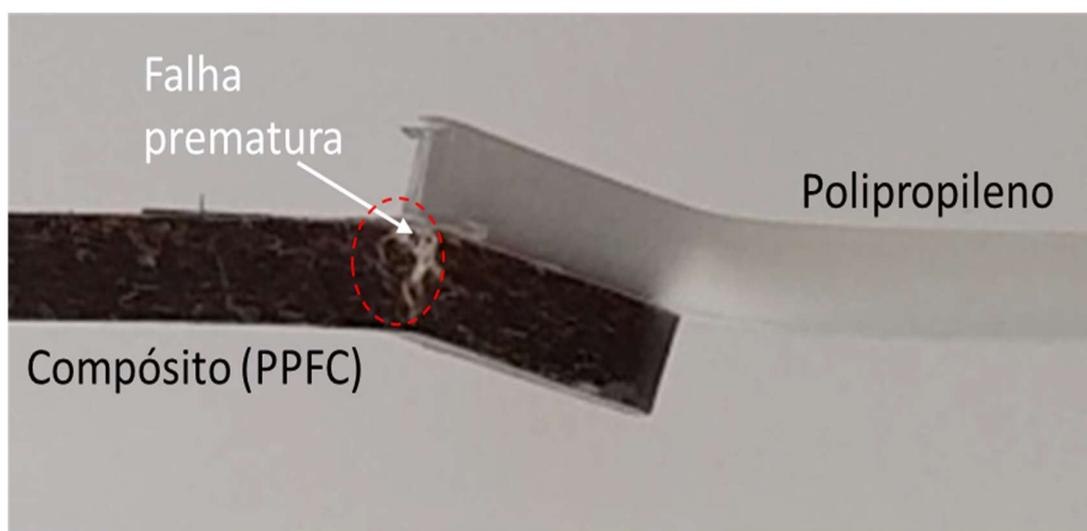
corpo de prova no comprimento livre do substrato (fora da região de sobreposição). Além disto, os resultados indicaram transferência de cargas de tração convertidas em cisalhamento ao longo da região de sobreposição por conta do aspecto geométrico dos corpos de prova, representado pelos vetores de Lagrange perpendiculares ao esforço de tração.

Figura 57: Imagens obtidas pela técnica DIC evidenciando linhas de tensão no compósito PPOCA100



Fonte: Autoria própria.

Figura 58: Imagem do compósito PPOCA100 submetido a um esforço de tração



Fonte: Autoria própria.

O local da falha observado nas amostras corrobora com a Teoria do Momento Fletor enunciada por Tsai e Morton (1994) e, explicado por Silva e Nunes (2014). O aspecto geométrico junta SLJ está intrinsecamente ligado a geração de momento fletor, uma vez que

o esforço de tração (T), passando pelo desalinhamento natural da amostra é convertido em T', como representado na Figura 57.

Além disto, a amostra PPOCA100, por apresentar carga de falha superior aos outros compósitos, foi submetida a um momento fletor " M_0 " maior, como pode ser verificado pelas Equação 8 e 9 de Tsai-Morton (1994):

$$M_0 = T[\alpha_n * l - w_1] \quad (8)$$

onde M_0 – Momento fletor; α_n - coeficiente de desalinhamento (ângulo de deflexão); T- esforço de tração; l - comprimento livre do aderente (polipropileno); w_1 – deslocamento vertical (deflexão no ponto analisado);

O ângulo de deflexão " α_n " exibido na Figura 57, é calculado pela Equação 9:

$$\alpha_n = \frac{t+t_a}{2l+c} \quad (9)$$

onde t – espessura do aderente; t_a – espessura da camada adesiva; c – metade do comprimento de sobreposição). Em nosso caso consideramos o " t_a " é nulo pois não foi utilizado adesivo.

O fato de todas as amostras apresentarem o mesmo comportamento quanto a deflexão do substrato e ausência de falha por *peeling stress*, indicou que mesmo sem a presença do agente de acoplamento, a adesão dos materiais dissimilares foi efetiva.

Analisando o local e o modo de falha neste experimento, a região de *overlap* pode ser considerada como um reforço da junta, diferente de alguns casos de união de materiais, como soldagem em metais ou utilização rebites e parafusos em substratos sólidos, onde a região de união é tida como um defeito na peça ou um ponto de concentração de tensão.

Os resultados usando a técnica DIC confirmam que o agente de acoplamento Orevac CA 100 foi o mais efetivo na ligação da fibra com a matriz polimérica, corroborando os resultados do ensaio mecânico para os mesmos compósitos e as análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura. A superfície do compósito com aparência mais homogênea e a menor evidência de defeitos como sulcos e demais irregularidades (Figura 43), pode ter sido favorável na resistência a tração da junta soldada por apresentar menos pontos concentradores de tensão na região que se sobrepõem à solda e de fato, onde ocorreu a ruptura do corpo de prova, conforme revelado pelo ensaio DIC.

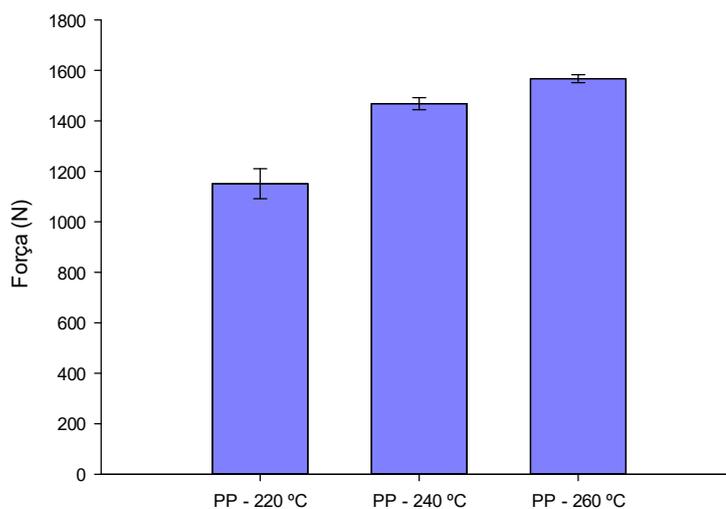
Apesar da boa adesão entre o polipropileno e compósitos, a influência do momento fletor e suas forças secundárias sobre os pontos concentradores de tensão, apresentados na Figura 58, levou as amostras a falhar na região próxima à sobreposição, inicialmente no lado composto. Entretanto este trabalho inicialmente se propunha a avaliar a força de adesão de

polímeros sobremoldados, através do cisalhamento puro, sem a interferência de forças secundárias indesejáveis nesta pesquisa. Para tanto foi proposto um dispositivo que acondiciona a amostra e traciona a junta em um cofre evitando a ocorrência do momento fletor e forças de indesejáveis de “*peeling stress*”. Para legitimar a proposta o estudo prosseguiu com um teste para validação do dispositivo.

4.9 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE MOLDAGEM NA FORÇA DE ADESÃO DO POLIPROPILENO

O desenvolvimento de um método de ensaio para verificar a força de adesão entre polímeros sobremoldados visa contribuir como uma ferramenta capaz de avaliar as propriedades mecânicas da união de dois materiais e pode ser aplicada na pesquisa de compatibilidade de materiais e aplicações industriais. Para o experimento em questão, apenas a força necessária para deslocar uma superfície sobre a outra, ou seja a força cisalhante, foi considerada e medida até atingir o seu pico máximo. Este ensaio preliminar foi realizado para validação do dispositivo, e verificar a influência da temperatura de moldagem, na força de adesão entre materiais similares. O gráfico da Figura 59 apresenta os resultados do teste de adesão para o PP 440L em diferentes temperaturas de processamento.

Figura 59: Gráfico da Força de adesão em função da temperatura de moldagem



Fonte: Autoria própria.

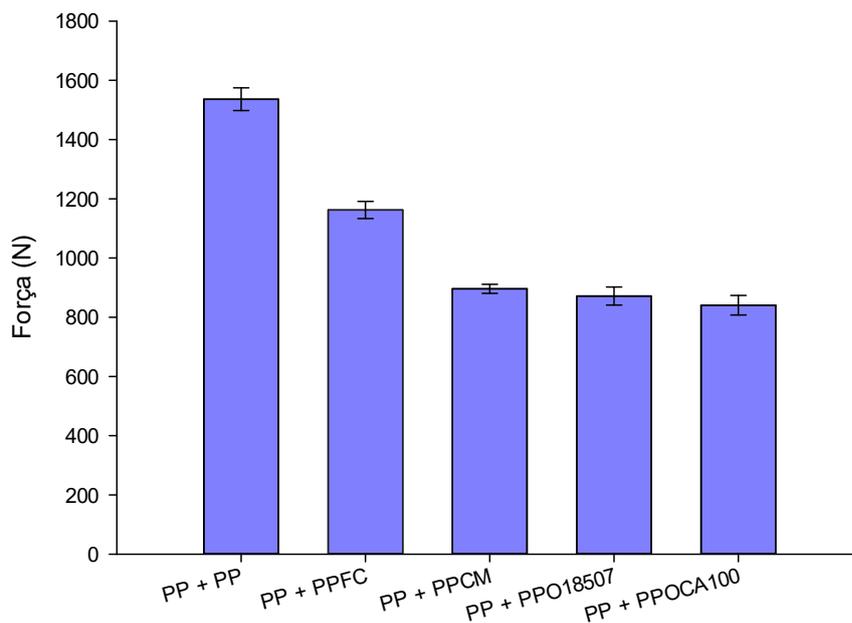
Os resultados obtidos indicaram que ocorreu uma forte contribuição da temperatura de moldagem sobre a força de adesão dos polímeros. Esta força se apresentou mais sensível na variação de temperatura de moldagem de 220°C para 240°C, não obedecendo uma progressão linear para a temperatura de 260°C, que obteve o mais alto valor na força de adesão. Este comportamento poderia ser atribuído aos voláteis do polímero que poderiam formar bolhas e vazios na interface.

A sensibilidade na medição da força de adesão com o auxílio do dispositivo proposto conseguiu medir a força necessária para separar os corpos confeccionados em diferentes condições de processo. A máxima força para deslocar as superfícies foi atribuída a força de adesão das partes sobremoldadas. Os resultados evidenciaram que a temperatura do fundido tem influência direta na adesão de polímeros. Outros autores em estudos de sobremoldagem também evidenciaram esta hipótese (CAVALHEIRO, 2007; PATANKAR, 2010).

Estes estudos preliminares serviram de embasamento para o delineamento da análise fatorial em que foi investigado quais as principais variáveis de processo que influenciam na força de adesão de materiais dissimilares.

4.10 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS AMOSTRAS SOBREMOLDADAS SOB CISALHAMENTO PURO – INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO

A Figura 60 apresenta a força de adesão por ensaio de cisalhamento puro, obtida a partir dos testes de aderência utilizando o dispositivo proposto neste trabalho. Pode-se observar que a adição de fibras de coco reduziu a força de adesão em 22% em relação às amostras com materiais similares (PP + PP) nas mesmas condições de injeção. Ao comparar a força de adesão entre compósitos, a amostra de PPCF que não contém agentes de acoplamento, exibiu uma força de adesão de até 30% maior que outros com compósitos misturados com agentes de acoplamento.

Figura 60: Força de adesão das amostras sobremoldadas submetidas ao ensaio com dispositivo

Fonte: Autoria própria.

Segundo Patankar (2010) a presença de aditivos, como cargas minerais, fibras, pigmentos, lubrificantes, bem como o uso de desmoldantes durante a injeção, pode formar um filme fino sobre as superfícies, reduzindo assim a interação do substrato (composto) e PP, podendo causar menor adesão entre as partes.

De acordo com Besson e Budtova (2012), as poliolefinas funcionalizadas, como as da marca comercial Orevac usadas neste experimento, são copolímeros de etileno e anidrido maleico que podem conter uma proporção significativa de ésteres acrílicos. O agente de acoplamento Cesa[®]Mix é um aditivo à base de titanato enxertado em polietileno que possui lubrificantes em sua formulação. A adição de compósitos com estes agentes de acoplamento pode ter influenciado negativamente a força de adesão entre o polipropileno e seu substrato, liberando gases e voláteis na superfície sobremoldada. A força de adesão entre o PP e o compósito PPCF, que não utilizou agente de acoplamento, foi superior a todas as formulações de compósitos aditivadas. Divergindo dos resultados dos ensaios mecânicos para os compósitos, onde o PPOCA100 apresentou melhores propriedades mecânicas sob tração e bom molhamento (menor ângulo de contato), quando este compósito foi submetido ao processo de sobremoldagem apresentou uma força de adesão aproximadamente 30% inferior ao compósito sem aditivação (PPFC).

Embora os defeitos (vazios) possam atuar como concentradores de tensão, há circunstâncias em que as concentrações de tensão resultantes dos vazios interfaciais, podem

levar a uma melhoria na deformação plástica e à um aumento na energia da fratura. Em outras circunstâncias, a rugosidade da superfície pode levar a um aumento da dispersão e boa adesão entre materiais diferentes. Os resultados do ensaio de rugosidade para o PPFC apresentados no tópico 4.5 e as imagens da Figura 44 (a), corroboram com a hipótese que a baixa interação da fibra de coco com a matriz polimérica proporcionou uma superfície mais rugosa e isto, foi benéfico para a adesão, contribuindo para o adesivo (polipropileno) ancorar mecanicamente na superfície do compósito.

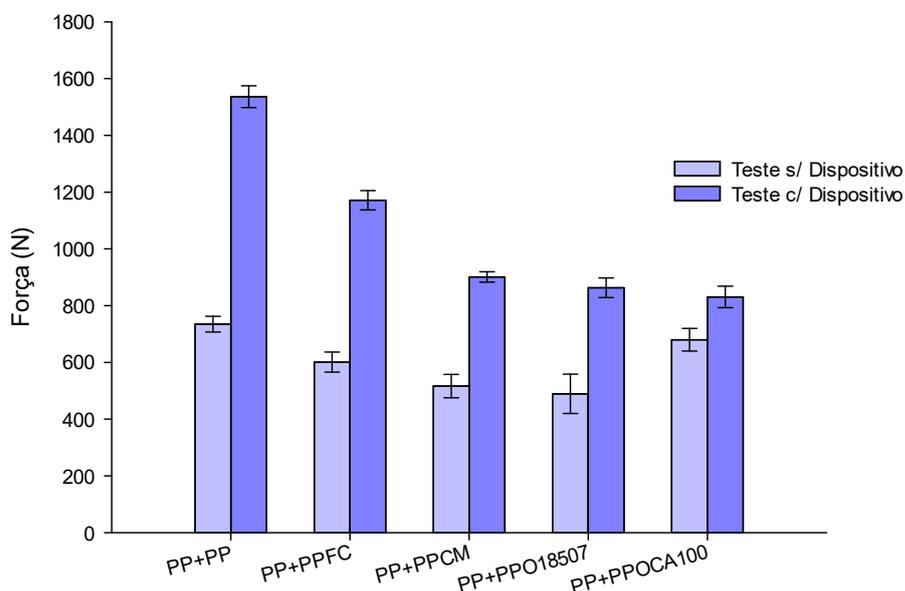
Segundo Packham (2003), uma superfície rugosa tende a aumentar a força de adesão e a energia da fratura na união. Neste caso o PP fundido que foi sobremoldado solidifica nos poros e vazios do substrato (compósito) promovendo intertravamento mecânico no espaço deixado pelas bolhas de ar, que podem ter escapado da superfície ou mesmo nas falhas oriundas da má adesão da fibra com a matriz polimérica especialmente no compósito PPFC.

4.11 COMPARATIVO ENTRE A FORÇA DE ADESÃO MEDIDA POR CISALHAMENTO PURO E TENSÃO SIMPLES NA JUNTA SOBREPOSTA (SLJ)

A teoria sobre o comportamento de juntas sobrepostas (SLJ) publicada por Goland e Reissner (1944), considerando uma camada infinitamente fina de adesivo, propõem uma maior deflexão na região de sobreposição sob carga. Devido ao momento fletor gerado, a união deve girar alterando a direção da linha de carga com a tendência de alinhar as forças de tração aplicadas. À medida que a junta gira, o momento de flexão diminuirá, resultando em um problema geometricamente não linear, onde os efeitos de grandes deflexões nos adesivos geram altas tensões de cisalhamento nas extremidades. A borda da área colada, é a parte crítica onde as forças de *peeling* têm maior intensidade, sendo o aspecto principal das juntas (SLJ) falharem, segundo Silva *et al.* (2009) e Bamberg *et al.* (2018).

A Figura 61 apresenta um comparativo das propriedades mecânicas obtidas a partir dos testes de adesão por *Lap Shear Test* (SLJ - ASTM D3163 – 01) do item 4.8 e usando o dispositivo proposto para medir o cisalhamento puro entre as juntas sobrepostas do item 4.10. Apesar da boa adesão entre o polipropileno e os compósitos, a influência do momento fletor e suas forças secundárias sobre os concentradores de tensão (Figura 58) levou as amostras a falhar prematuramente na região próxima à sobreposição, como dito inicialmente, no lado composto.

Figura 61: Comparativo da força de adesão para as amostras sobremoldadas nas duas tecnologias



Fonte: Autoria própria.

O novo dispositivo de teste propõe análises de um estado plano de deformação, distribuindo uniformemente a tensão de cisalhamento na junta soldada resultando em diferenças significativas entre as duas metodologias. Com esta análise foi possível verificar que se, uma junta estiver sendo solicitada apenas por cisalhamento poderá apresentar uma força de adesão até duas vezes maior que em testes convencionais. Esta nova metodologia pode ser aplicada como bom indicador para cálculos estruturais envolvendo peças sobremoldadas ou mesmo coladas submetidas ao esforço de cisalhamento puro.

4.12 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE INJEÇÃO NA FORÇA DE ADESÃO

Neste estudo experimental, com auxílio do *software* Minitab[®] 18, serão apresentados os valores-p (significância) obtidos da análise ANOVA, considerando diferentes respostas dos ensaios, com intervalo de confiança de 95%. As três propostas exploradas com a técnica fatorial lidaram diretamente com a força de adesão entre materiais dissimilares com *overlap* longitudinal de 12 e 16 mm com seção do corpo de prova de 10 mm e, a combinação com outras variáveis de injeção.

Para aplicação da análise de variância, as amostras foram consideradas como independentes e, não foram randomizadas devido a dificuldade de alterar o *overlap*

rapidamente (necessidade de intervenção na geometria do molde). Além do mais, as variáveis de processo como temperatura, pressão e vazão necessitam de longo período para normalização (vários ciclos de injeção para a estabilização do processo) o que, poderia causar uma instabilidade no resultado da força de adesão.

A Tabela 15 apresenta a análise de variância relacionado a temperatura de processo, vazão de injeção e pressão de recalque para um *overlap* de 12 mm. Nela são apresentados os graus de liberdade (GL), a soma de quadrados (SQ) e o quadrado médio (QM) utilizados para o cálculo da distribuição de F (distribuição de Fisher-Snedecor), além do valor-p explorado neste estudo.

Tabela 15: Análise de Variância para *overlap* de 12 mm

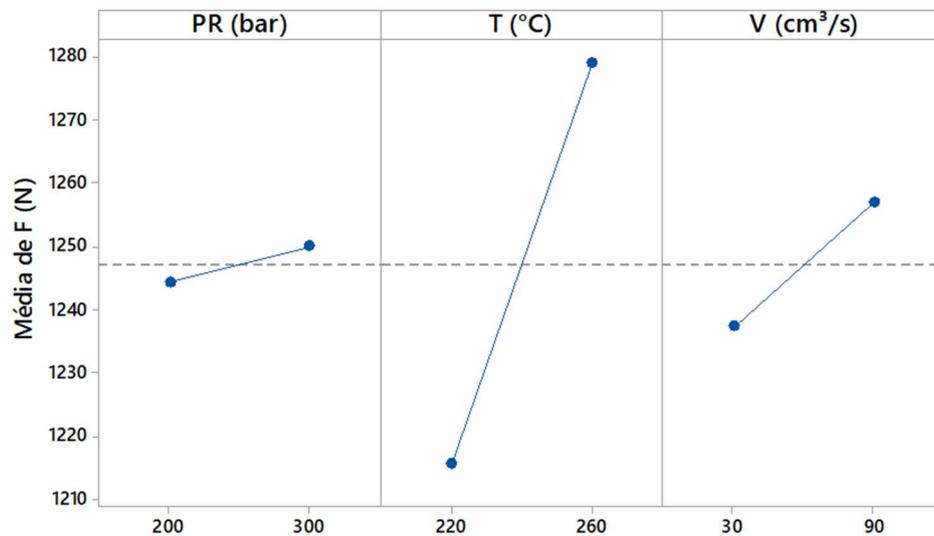
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	7	76838	10976,8	6,17	0
Linear	3	71271	23756,9	13,36	0
PR (bar)	1	522	521,5	0,29	0,59
T (°C)	1	64449	64448,6	36,24	0
V (cm ³ /s)	1	6300	6300,5	3,54	0,065
Interações de 2 fatores	3	3818	1272,7	0,72	0,547
PR (bar)*T (°C)	1	1	1,2	0	0,979
PR (bar)*V (cm ³ /s)	1	40	40,4	0,02	0,881
T (°C)*V (cm ³ /s)	1	3776	3776,5	2,12	0,151
Interações de 3 fatores	1	1749	1748,8	0,98	0,326
PR (bar)*T (°C)*V (cm ³ /s)	1	1749	1748,8	0,98	0,326
Erro	56	99589	1778,4		
Total	63	176427			

Fonte: Autoria própria.

Onde: PR – Pressão de Recalque (bar); T – Temperatura de processo ajustada no cilindro de plastificação 2 (°C); V – Vazão de injeção (cm³/s);

Analisando os valores-p, a temperatura de processo isoladamente é mais significativa e a vazão de injeção aparece como segundo fator de relevância para a força de adesão resultante. Na Figura 62 o gráfico da média ajustada dos principais efeitos auxilia na avaliação da influência das macrovariáveis atuando isoladamente na variável resposta.

Figura 62: Gráfico dos efeitos principais para força com *overlap* de 12 mm na pressão, temperatura e vazão



Fonte: Autoria própria.

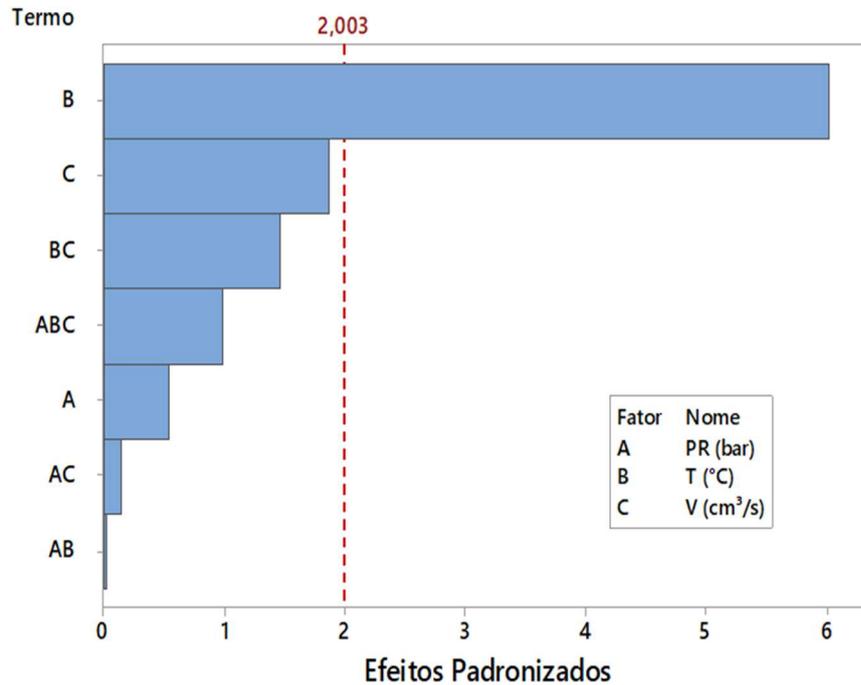
Visualmente a temperatura de processo desponta como fator mais importante, onde a vazão de injeção e a pressão de recalque atuam como fatores menos significativos. A Equação 10 obtida na regressão linear múltipla apresenta os principais coeficientes para os fatores que influenciaram na força de adesão:

$$\underbrace{\text{Força (N)}}_{\text{overlap 12 mm}} = 832,3 + 0,057 \text{ PR} + 1,587 \text{ T} + 0,331 \text{ V} \quad (10)$$

Verificou-se que para o *overlap* de 12 mm o fator mais significativo foi o incremento da temperatura de processo possivelmente devido ao favorecimento do mecanismo de interdifusão. A difusão dos materiais poliméricos ocorre logo que o fundido molha o substrato. Uma vez que a interface é formada pelo contato íntimo entre ambos materiais, as cadeias poliméricas se espalham através dele e um emaranhamento entre as cadeias de ambos os materiais deve ocorrer. Após a solidificação da fusão, uma interface com uma concentração de gradiente de ambos os materiais é obtida (CANDAL *et al.*, 2008).

Através da análise de experimentos (DOE) e o diagrama de Pareto apresentado na Figura 63 foi possível avaliar graficamente a correlação entre todas variáveis de processo e seu efeito padronizado na união de materiais.

Figura 63: Gráfico dos efeitos padronizados para um *overlap* de 12mm.



Fonte: Autoria própria.

Ficou evidenciado que a temperatura de processo é um fator mais preponderante nesta configuração de *overlap* e este resultado está apoiado por outras pesquisas com injeção multicomponente (CANDAL *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2009; PATANKAR, 2010b; PEIXOTO, 2009; RAI, 2009). Verificou-se que a combinação entre temperatura de processo e vazão de injeção foi a mais proeminente interação; entretanto a pressão de recalque teve pouca relevância na força de adesão e foi ainda menos significativa quando combinada com as variáveis vazão e temperatura de processo.

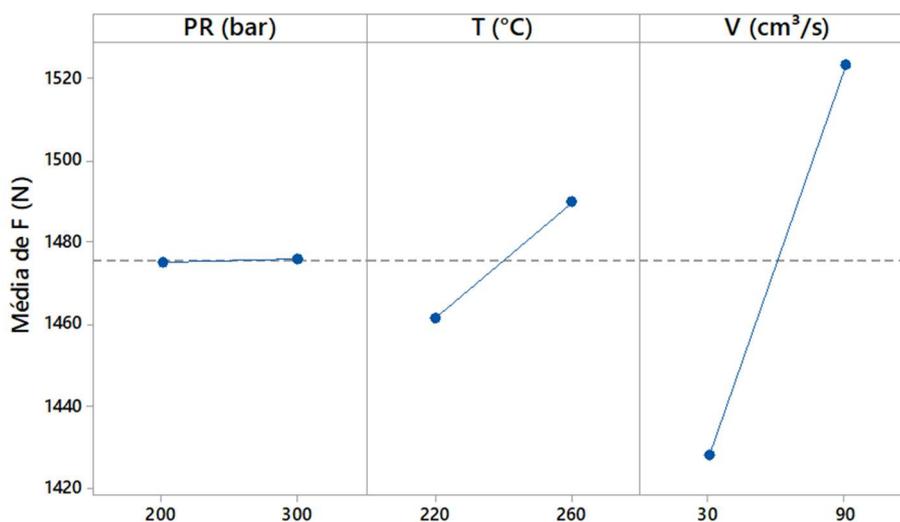
Na análise subsequente valores-p obtidos da análise ANOVA entre materiais dissimilares com *overlap* de 16 mm estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Análise de Variância para *overlap* de 16 mm.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	7	402014	57431	20,3	0
Linear	3	157083	52361	18,51	0
PR (bar)	1	11	11	0	0,951
T (°C)	1	12796	12796	4,52	0,038
V (cm ³ /s)	1	144277	144277	51	0
Interações de 2 fatores	3	243892	81297	28,74	0
PR (bar)*T (°C)	1	75014	75014	26,52	0
PR (bar)*V (cm ³ /s)	1	37221	37221	13,16	0,001
T (°C)*V (cm ³ /s)	1	131656	131656	46,54	0
Interações de 3 fatores	1	1039	1039	0,37	0,547
PR (bar)*T (°C)*V (cm ³ /s)	1	1039	1039	0,37	0,547
Erro	56	158408	2829		
Total	63	560421			

Fonte: Autoria própria

Analisando os valores-p verificamos que para o *overlap* de 16 mm a pressão de recalque não teve significância no processo. Nesta configuração a temperatura de processo foi menos relevante que com *overlap* de 12 mm. A Figura 64 apresenta o gráfico da média ajustada dos principais efeitos isoladamente para a força de adesão em função das variáveis analisadas.

Figura 64: Gráfico dos efeitos principais para força com *overlap* de 16 mm.

Fonte: Autoria própria.

Observou-se que para esta configuração o efeito mais significativo foi a vazão de injeção, seguido da temperatura de processo e o incremento na pressão de recalque praticamente não interferiu na força de adesão.

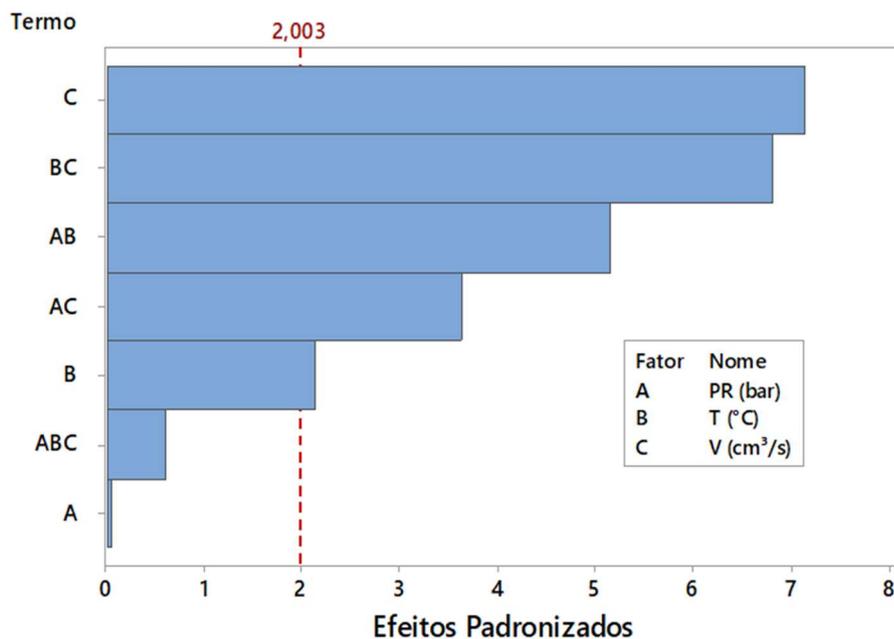
Considerando-se que as variações estão ligadas à adesão interfacial das amostras injetadas, a Equação 11, obtida na regressão linear múltipla, apresenta a intensidade dos fatores que influenciaram na força de adesão:

$$\frac{\text{Força (N)}}{\text{overlap 16 mm}} = 1209 + 0,008 \text{ PR} + 1,583 \text{ V} + 0,707 \text{ T} \quad (111)$$

Pela interpretação da equação verificamos que a vazão de injeção contribui como fator preponderante para o aumento da força de adesão, seguido da temperatura.

Através da análise de experimentos (DOE) e o diagrama de Pareto apresentado na Figura 65, foi possível avaliar a correlação entre todas variáveis de processo e o efeito padronizado na união de materiais para um *overlap* de 16 mm. Nesta análise com exceção da pressão de recalque e da combinação das três variáveis, a interação dos parâmetros teve significância acima da linha de média.

Figura 65: Gráfico dos efeitos padronizados para um *overlap* de 16 mm.



Fonte: Autoria própria.

Nesta configuração, a vazão de injeção teve maior influência para a adesão de materiais dissimilares, seguido da temperatura de processamento. Segundo Peixoto (2009), a velocidade de injeção é uma variável do processo que geralmente produz alterações na temperatura do polímero, em função dos efeitos de dissipação viscosa e, para a geometria com *overlap* de 16 mm este efeito foi mais significativo. Contudo, inesperados foram os efeitos não significativos da pressão de recalque, visto que é a responsável por compensar a contração volumétrica do

moldado e, permanece exercendo pressão no material adicionado após a primeira fase de injeção.

Segundo Candal *et al.* (2008), após a solidificação do material aderente, uma interface com gradiente de concentração entre os materiais será obtida. O aumento na pressão de recalque pode promover um estresse residual na interface, criando uma perda na força de adesão.

A combinação da temperatura de processamento e vazão de injeção foram os fatores mais proeminentes para o aumento da força de adesão nesta análise. Na análise fatorial apresentada na Tabela 17, os valores-p foram considerando as diferentes sobreposições, isto é, corpos de prova com *overlap* (O) de 12 e 16 mm foram investigados no mesmo planejamento de experimentos. As outras variáveis de injeção permaneceram com dois níveis conforme análises anteriores.

Tabela 17: Análise de Variância combinada para *overlaps* de 12 e 16 mm.

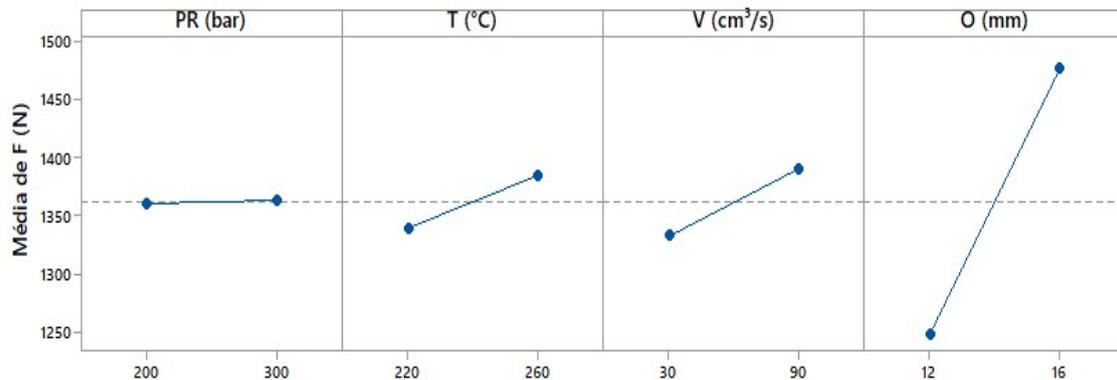
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	15	2147656	143177	62,16	0
Linear	4	1841923	460481	199,9	0
PR (bar)	1	340	340	0,15	0,701
T (°C)	1	67339	67339	29,23	0
V (cm ³ /s)	1	105438	105438	45,77	0
O (mm)	1	1668805	1668805	724,45	0
Interações de 2 fatores	6	202921	33820	14,68	0
PR (bar)*T (°C)	1	37813	37813	16,42	0
PR (bar)*V (cm ³ /s)	1	19857	19857	8,62	0,004
PR (bar)*O (mm)	1	192	192	0,08	0,773
T (°C)*V (cm ³ /s)	1	90014	90014	39,08	0
T (°C)*O (mm)	1	9905	9905	4,3	0,04
V (cm ³ /s)*O (mm)	1	45139	45139	19,6	0
Interações de 3 fatores	4	100071	25018	10,86	0
PR (bar)*T (°C)*V (cm ³ /s)	1	46	46	0,02	0,888
PR (bar)*T (°C)*O (mm)	1	37202	37202	16,15	0
PR (bar)*V (cm ³ /s)*O (mm)	1	17404	17404	7,56	0,007
T (°C)*V (cm ³ /s)*O (mm)	1	45419	45419	19,72	0
Interações de 4 fatores	1	2742	2742	1,19	0,278
PR (bar)*T (°C)*V (cm ³ /s)*O (mm)	1	2742	2742	1,19	0,278
Erro	112	257997	2304		
Total	127	2405653			

Fonte: Autoria própria.

Nesta análise exceto a pressão de recalque, todos os fatores contribuíram significativamente para a força de adesão dos materiais dissimilares. Através da análise da

Figura 66, verificamos o gráfico da média ajustada dos principais efeitos isoladamente para a força de adesão.

Figura 66: Gráfico dos efeitos principais para força considerando *overlaps* de 12 e 16 mm.



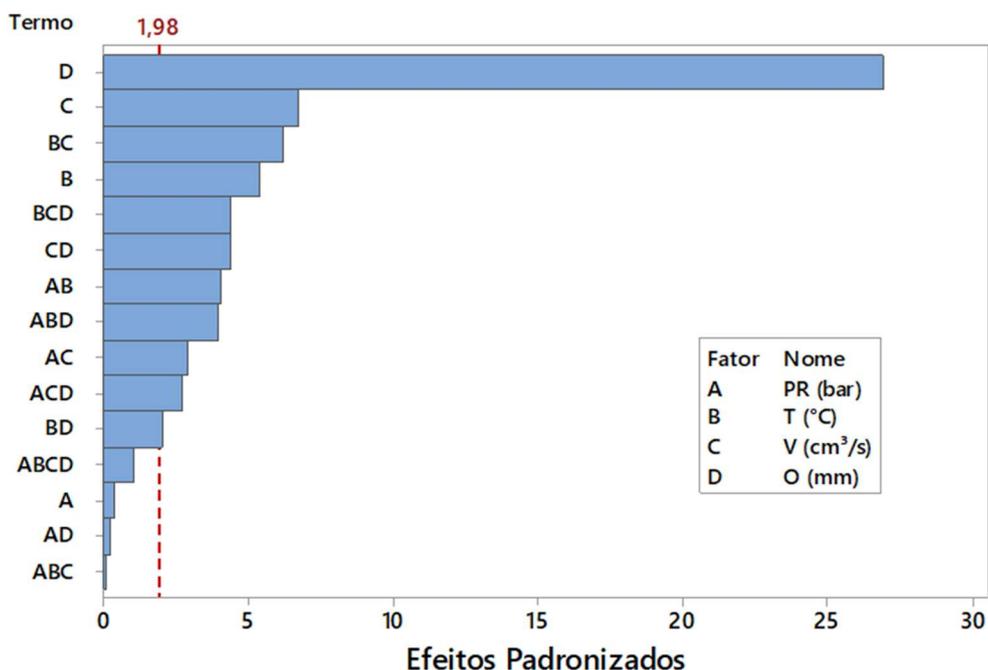
Fonte: Autoria própria.

Destacamos o *overlap* com maior influência dentre todos os efeitos como já era esperado. Uma superfície de contato maior pode proporcionar maior ocorrência de ancoragem mecânica e entrelaçamento de cadeias que são os principais mecanismos de adesão de polímeros compatíveis. Novamente nesta análise a pressão de recalque tem influência menos significativa para a força de adesão, com uma contribuição isolada praticamente nula. Na análise fatorial considerando o *overlap* como variável do processo obteve-se a Equação 12 da regressão linear múltipla.

$$\text{Força (N)} = 221,3 + 0,033 PR + 1,147 T + 0,957 V + 57,09 O \quad (12)$$

Nesta análise destaca-se a região de sobreposição como fator mais relevante na união dos materiais, seguido com muito menor intensidade da temperatura de processo e vazão de injeção. Através da análise de experimentos (DOE) e o diagrama de Pareto apresentado na Figura 67, foi possível avaliar a correlação entre todas as variáveis de processo e o efeito padronizado do *overlap* na união de materiais.

Figura 67: Gráfico dos efeitos padronizados



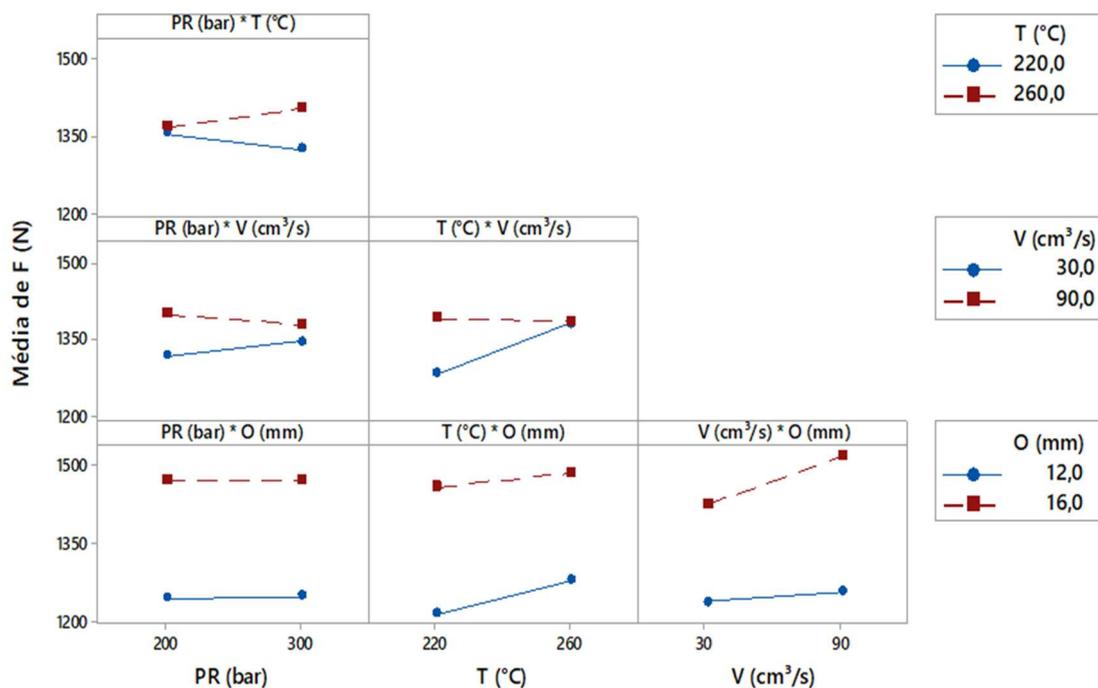
Fonte: Autoria própria.

Na análise do diagrama de Pareto, o *overlap* se destaca muito perante aos outros fatores como variável isolada. A vazão de injeção aparece com segundo maior fator de significância seguida da temperatura de processamento. Dentre os fatores isolados a pressão de recalque não contribui significativamente para a força de adesão e só teve alguma relevância quando combinada com a vazão de injeção e *overlap*, ou estes fatores interagindo concomitantemente.

Nas macrovariáveis de injeção, a combinação da vazão e temperatura atuaram positivamente na força de adesão e, sua interação é que proporcionou os melhores resultados tanto para as condições de 12 e 16 mm de *overlap*.

A temperatura final do polímero fundido é decorrência da dissipação viscosa, fenômeno que é governado principalmente pela velocidade de preenchimento da cavidade e pelo cisalhamento do polímero (MICHAELI; LINDNER, 2001). Podemos, a partir desta hipótese, inferir que as condições térmicas programadas no processo de moldagem por injeção podem ter sido afetadas pela vazão de injeção mais alta, o que justifica a forte influência desta variável sobre a força de adesão, ainda mais expressiva com o *overlap* de 16 mm. A pressão de recalque não teve significância para esta análise e sua combinação com uma vazão de injeção mais elevada contribui negativamente para a força de adesão, conforme gráfico das interações apresentado na Figura 68.

Figura 68: Gráfico das interações para as médias ajustadas.

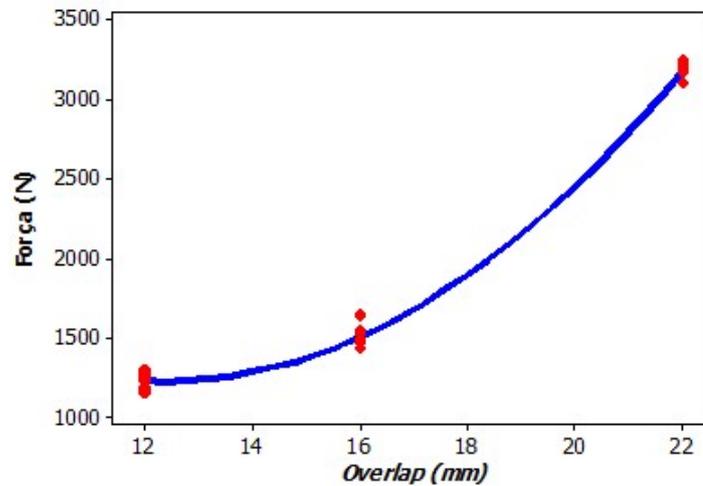


Fonte: Autoria própria.

Combinado com a temperatura, o aumento da vazão de injeção parece operar dois fenômenos opostos: maior temperatura de processo no momento do contato com o substrato favorecendo a interdifusão e, ao mesmo tempo, aumentando a eficácia da pressão de recalque que resulta no maior estresse residual. Nesta análise estatística verificou-se que os resultados da força de adesão apresentaram uma distribuição normal, sem discrepâncias significativas, conforme verificado através da análise de resíduos constante no Apêndice 3.

Como experimento adicional extrapolamos a junta de sobreposição para 22 mm, mantendo as mesmas condições de processo das amostras com 12 e 16 mm de *overlap*. A variação da força de adesão nesta condição, apresentou um crescimento não linear conforme apresentado na Figura 69.

Figura 69: Curva da força de adesão do compósito PPFC e polipropileno em função do *overlap* entre 12, 16 e 22 mm



Fonte: Autoria própria.

A Equação 13 apresenta a equação da regressão polinomial de segundo grau aplicada a curva da força de adesão em relação ao *overlap*:

$$\text{Força (N)} = 449. \text{Overval} - 526,2. \text{Overlap} + 21,21. \text{Overlap}^2 \quad (13)$$

Através da análise DOE foi possível analisar o comportamento da força de adesão para diferentes macrovariáveis de processo e configurações de sobreposição da junta. A força de adesão entre os dois materiais é fortemente afetada pela temperatura de processo, possivelmente devido ao favorecimento do mecanismo interdifusão que também é influenciado pela vazão de injeção. Com um modelo simplificado verificamos que para esta geometria de corpo de prova, a temperatura de processo e a vazão de injeção foram decisivamente as variáveis de processo mais importantes para se obter uma boa adesão entre polímeros dissimilares com o mesmo perfil de substrato.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho os resultados foram divididos em duas etapas para melhor compreensão. No desenvolvimento do compósito concluiu-se que:

- A adição de agentes de acoplamento ao polipropileno teve um efeito positivo nas propriedades mecânicas do compósito, particularmente com a adição do agente de acoplamento Orevac CA 100, que apresentou um aumento na resistência à tração na força máxima de 23% e 32% na ruptura em relação à matriz polimérica.
- A resistência ao impacto dos compósitos mostrou reduções significativas, independentemente do uso de agentes de acoplamento, supostamente pela elevada carga de fibra e baixa interação com a matriz polimérica.
- Micrografias através do MEV nas superfícies fraturadas também mostraram evidências conclusivas sobre o aumento na capacidade de umedecimento da fibra de coco pela resina polimérica na presença do agente de acoplamento.
- As análises térmicas DSC e TGA dos compósitos com fibras de coco mostraram que a adição de tais fibras naturais promoveu uma redução do grau de cristalinidade da matriz polimérica. O teor de fibra de coco forneceu a maior densidade de nucleação dos esferulitos de PP na superfície da parede das fibras.
- Através da microscopia óptica foram observadas imperfeições na superfície do compósito PPFC, sem agente de acoplamento, que podem ter atuado como pontos concentradores de tensão, levando à fratura do compósito prematuramente. A análise com perfilômetro óptico para esta formulação quantificou a rugosidade superficial, constatando analiticamente uma intensidade de vales e picos mais significativos no compósito PPFC. Em contrapartida, esta rugosidade superficial, pode ter favorecido o mecanismo de ancoragem mecânica no processo de união de materiais por sobreinjeção.

Na análise da força de adesão dos materiais obtidos por sobreinjeção concluiu-se que:

- Através da técnica DIC verificamos que os vetores de Lagrange indicaram uma transferência de cargas de tração convertidas em cisalhamento ao longo da região de sobreposição devido ao aspecto geométrico dos corpos de prova. Esta análise também confirmou que o agente de acoplamento Orevac CA 100

apresentou maior resistência ao esforço de tração (SLJ), rompendo na região adjacente à área de sobreposição. O aumento da rigidez nos compósitos de fibra de coco levou à falha prematura, preferencialmente no lado do compósito, antes que as forças de delaminação ocorressem.

- A força de adesão, medida com o dispositivo, foi mais elevada no compósito que não utilizou agente de acoplamento, favorecido pelo mecanismo de ancoragem mecânica induzido pela maior irregularidade da superfície.
- Com o auxílio do delineamento experimental da Anova, os resultados da influência das as macrovariáveis de processo de injeção na força de adesão, indicaram que as interações da temperatura de processo e vazão de injeção foram proeminentes na maioria das respostas características. A combinação que mais impactou na força de adesão correspondeu a uma temperatura de processo de 260 °C, uma vazão de injeção de 90 cm³/s e um *overlap* de 16 mm.
- A relação entre força de adesão e *overlap* mostrou um crescimento não linear.
- Esta simulação mostrou que o DOE pode ser considerado uma maneira eficiente para auxiliar a mapear rapidamente os efeitos dos parâmetros de processamento na força de adesão de componentes obtidos pela moldagem por injeção multicomponente.

O estudo da adesão de polímeros na injeção multicomponentes é uma área de pesquisa que oferece muitas oportunidades de inovação. A nova metodologia de teste, propõe análises de um estado plano de deformação, distribuindo uniformemente a tensão de cisalhamento na junta moldada e mostrando diferenças significativas entre as duas técnicas empregadas neste estudo. A criação do dispositivo para medir a força de adesão por cisalhamento puro na interface das amostras sobremoldadas colaborou significativamente para o atendimento dos objetivos deste estudo. A tecnologia aplicada na medição da força de adesão através da solução inventiva, mostrou-se precisa e eficiente, podendo ser implementada como mais uma metodologia de investigação para estudo de adesão em materiais poliméricos, com ou sem o uso de adesivos de contato.

6 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS

Acredita-se que este trabalho tenha atingido sucesso em poder parcialmente contribuir para preencher uma lacuna importante na análise da força de adesão de polímeros dissimilares sobreinjetados, de acordo com o objetivo principal desta investigação. O desenvolvimento do dispositivo de teste, proposto neste estudo, possibilitou uma análise singular da força de adesão de peças sobreinjetadas quando solicitadas sob esforço cisalhante, independente de forças secundárias, como o momento fletor e sua resultante, o “*peeling stress*”. O dispositivo permitiu ainda a avaliação da força de união de metais similares ou dissimilares, madeiras e uniões híbridas de polímero/madeira, polímero/metais, madeira/metais e outros sistemas binários unidos com adesivos.

Conclui-se que este trabalho apresentou contribuição para a comunidade científica nos seguintes aspectos:

- desenvolvimento dos moldes com facilidade para confeccionar corpos de prova multicomponente com “*overlap*” variado;
- possibilidade de analisar a força de união de polímeros na frente de fluxo com a injeção simultânea de dois polímeros;
- facilidade para avaliar a compatibilidade de materiais na injeção multicomponente;
- entendimento mais amplo das influências dos parâmetros de injeção sobre a força de adesão de polímeros;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas discussões apresentadas e na experiência adquirida ao longo do trabalho, a apresentamos algumas sugestões para complementação desta tese e continuidade da linha de pesquisa.

1. Pesquisa com outros materiais compósitos incluindo novas fibras vegetais;
2. Trabalhar com polímeros amorfos, objetivando uma cobertura translúcida sobre a camada de compósito;
3. Observar o comportamento da junta sobreinjetada sob esforço de fadiga;
4. Alteração do molde de injeção para evitar a ocorrência de rebarbas sobre o polímero injetado na primeira fase;
5. Aperfeiçoar o dispositivo e propor uma metodologia nova para investigação da Força de Adesão visando uma possível norma de testes.
6. Efetuar novas investigações utilizando adesivos de contato entre os polímeros
7. Testes com materiais híbrido metal-polímero, madeira polímero, utilizando adesivos de contato.
8. Investigação por meio de ensaios de caracterização da zona de união entre materiais sobreinjetados para a comprovação ou refutação da predominância ou não da ancoragem mecânica na adesão entre os componentes unidos pelo processo de sobreinjeção.

REFERÊNCIAS

AHO, Johanna. **Rheological characterization of polymer melts in shear and extension**: measurement reliability and data for practical processing. 2011, 54 f. Thesis (Doctor of Science and Technology) - Tampere University of Technology. 2011.

AHRENS, C. H.; SALMORIA, G. V.; PEIXOTO, L. F. Application of injection molding over thermoplastic inserts (overmolding) on rapid manufacturing molds. In: BRAZILIAN CONFERENCE ON MANUFACTURING ENGINEERING, 6. 2011. Caxias do Sul, **Anais...** RS: COBEF, 2011.

AKAY, M.; BARKLEY, D. Fiber orientation and mechanical behavior in reinforced thermoplastic injection moldings. **Journal of materials science**, v. 26, n. 10, p. 2731-2742. 1991.

ALOMAYRI, T., et. al. Effect of water absorption on the mechanical properties of cotton fabric-reinforced geopolymer composites. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n.3, p. 223-230, 2014.

ALTAN, M. C. A review of fiber-reinforced injection molding: Flow kinematics and particle orientation. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.3, n. 4, p. 275-313, 1990.

ALVES, M. L. **Reconhecimento da rugosidade em imagens monocromáticas por meio de análise de textura**. 197 p. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1002**: Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal). USA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D1876**: Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). USA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D3163-01**: Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading. USA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D905**: Strength Properties of Adhesive Bonds in Shear by Compression Loading. USA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **DIN EN 1465**: Adhesives – Determination of Tensile Lap-Shear Strength of Bonded Assemblies. USA, 2010.

ANTUNES, Marcela C. et al. Influência do processamento no desempenho mecânico de comósito de polipropileno com fibra de coco. Associação Brasileira de Polímeros (Org.). In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11. 2011. Campos do Jordão. **Anais...** SP: 11° CBPOL, 2011.

ANTUNES, Marcela Caroline. **Durabilidade Mecânica de Compósitos de Poilpropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Coco e Talco**. 2012. 188 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/882>

ARAÚJO, J. R. De. **Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reforçados com Fibra de Curauá Obtidos por Extrusão e Injeção**. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2009. disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000470731.pdf>

ARMBRUSTER, R. et al. United States Patents. **Transfer system for multicomponent injection molding**. US 0276836A1. Nov. 04, 2010.

ASHTON, E. G. et al. Recycling polymeric multi-material products through micronization. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 116, p. 268–278, 2016. ISSN: 09596526.

ASME, S. **ASME B46. 1: Surface Texture, Surface Roughness, Waviness and Lay**. The American Society of Mechanical Engineers, An American National Standard, [s.l.], v. 1, nº 2, p. 1–98, 2002. ISBN: 0791828018.

AWAJA, F. et al. Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science** (Oxford), [s.l.], v. 34, nº 9, p. 948–968, 2009. ISBN: 0079-6700, ISSN: 00796700.

AZWA, Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials and Design**, [s.l.], v. 47, p. 424–442, 2013. ISBN: 0261-3069, ISSN: 18734197.

BAMBERG, P. A. M. G. e P. Tensile Stress Analyses through Digital Image Correlation of Single Lap Joints of High Strength Steel and Aluminum Alloy Using Adhesive Bonding. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 879, nº Adhesion, p. 363–368, 2016.

BAMBERG, P. A. M. G. P. et al. Digital image correlation analysis of the effects of the overlap length, adhesive thickness and adherends yield strength over Similar and dissimilar joints of high strength steel And aluminum alloys. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], 2018a. ISSN: 01437496.

BAMBERG, P. A. M. G. P. et al. Digital image correlation analysis of the effects of the

overlap length, adhesive thickness and adherends yield strength over similar and dissimilar joints of high strength steel and aluminum alloys. **International Journal of adhesion and adhesives**, [s.l.], n° 83, p. 69-75, 2018b. ISSN: 01437496,

BANERJEE, A. G. et al. Incorporating manufacturability considerations during design of injection molded multi-material objects. **Research in engineering design**, [s.l.], v. 17, p. 207–231, 2007b. ISBN: 09349839 (ISSN), ISSN: 09349839.

BAY, R. S.; TUCKER, C. L. Fiber orientation in simple injection moldings. Part I: Theory and numerical methods. **Polymer composites**, v. 13, n. 4, p. 317-331, 1992.

BECKER, L. **Estudo da instrumentação de moldes para aquisição da temperatura e pressão no processo de injeção de termoplásticos**. [s.l.], 2012. 102 f. Dissertação (mestrado) Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Tupy – SOCIESC, 2012.

BESSON, F.; BUDTOVA, T. Cellulose ester-polyolefine binary blend: Morphological, rheological and mechanical properties. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 48, n° 5, p. 981–989, 2012. ISBN: 0014-3057, ISSN: 00143057.

BIELICH, N. et al. United States Patents. **Method for the multicomponent injection molding of plastic parts**. US 6630085B1. Jan. Oct. 7, 2003.

BLEDZKI, A.K.; SPERBER, V. E.; FARUK, O. Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers. **REPORTS, R. R.** [s.l.]: [s.n.], 2002. v. 13, 158 p. ISBN: 0889-3144.

BONGARDE, U. S.; SHINDE, V. D. Review on natural fiber reinforcement polymer composites. **International Journal of Engineering Science and Innovative Technology**, v. 3, n. 2, p. 431-436, 2014.

BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites science and technology**, [s.l.], v. 65, n° 3–4, p. 563–569, 2005. ISSN: 02663538.

BRASKEM. **Polipropileno EP 440L**. ver.3, mai/2018. Folhas de dados. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?>

BRIGHT, P. F.; CROWSON, R. J.; FOLKES, M. J. A study of the effect of injection speed on fiber orientation in simple moldings of short glass fiber-filled polypropylene. **Journal of Materials Science**, v.13, n. 11, p. 2497-2506, 1978.

BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate polymers**, [s.l.], v. 79, n° 4, p. 832–838, 2010. ISSN: 01448617,

DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.10.005.

CANDAL, M. V. et al. Study of the adhesion strength on overmoulded plastic materials using the essential work of interfacial fracture (EWIF) concept. **Journal of materials science**, [s.l.], v. 43, n° 15, p. 5052–5060, 2008. ISBN: 0022-2461, ISSN: 00222461,.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímero**. ed. São Paulo: Artliber Editor, 2010. 438 p. ISBN: 668.92, DOI: 03-5795.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S. De; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura brasileira**, [s.l.], v. 20, n° 4, p. 533–535, 2002. ISSN: 0102-0536.

CARVALHO, G. M. X. De et al. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros**, [s.l.], v. 17, n° 2, p. 98–103, 2007. ISBN: 0104-1428, ISSN: 0104-1428,

CATTO, A.L. et al. Influence of Coupling Agent in Compatibility of Post-consumer HDPE in Thermoplastic Composites Reinforced with Eucalyptus Fiber. **Materials Research**, [s.l.], v. 17, n° 1, p. 203–209, 2014. ISSN: 15161439,

CATTO, André Luís. **Estudo da Compatibilização da Matriz Poliolefínica em Compósitos Termoplásticos a Partir de Resíduos Pós-uso**. 2012. 146 f. Dissertação (Mestrado em engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em:
<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61156/000863367.pdf>

CAVALHEIRO, A. Z. **Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedades de peças de paredes espessas e finas de polipropilenoisotático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina epoxi**. 2007. 246f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/90375>

CHEN, C. P. et al. Simulation and experimental study in determining injection molding process parameters for thin-shell plastic parts via design of experiments analysis. **Expert Systems with Applications**, [s.l.], v. 36, n° 7, p. 10752–10759, 2009. ISBN: 0957-4174, ISSN: 09574174.

CHUN, K. S.; HUSSEINSYAH, S.; SYAZWANI, N. F. Properties of kapok husk-filled linear low-density polyethylene eco-composites. **Journal of Thermoplastic composite materials**, [s.l.], v. 29, n° 12, p. 1641–1655, 2016. ISBN: 0892705715583, ISSN: 15307980.

CONTANT, S.; LONA, L. M. F.; CALADO, V. M. A. Predição do Comportamento

Térmico de Tubos Compósitos Através de Redes Neurais. **Polímeros: ciência e tecnologia** 14.5 (2004): 295-300, [s.l.], v. 14, p. 295–300, 2004.

CORREA C.A., FONSECA C.N.P., NEVES S., HAGE E.JR., R. C. A. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, [s.l.], v. 13, n° 3, p. 154–165, 2003.

CUPERTINO, L. F. **Modelagem do Módulo de Young em Nanocompósitos através de Inteligência Computacional**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=15391@1.

DAM J.E.G, VAN. Coir Processing Technologies: Improvement of drying, softening, bleaching and dyeing coir fibre/yarn and printing coir floor coverings **Technical paper**, FAO, Wageningen- Netherlands, 2002. n. 6, 61 p. Disponível em: <http://www.fao.org/tempref/docrep/fao/004/y3612e/y3612e00.pdf>.

DARROS, A. B. **Compósitos de Matrizes Poliméricas com Mantas Aleatórias de Fibras Vegetais de Sisa e de Coco**. 2013. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)- Universidade federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2013. Disponível : https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1175/DARROS_Andressa_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

DAVIS, G. U. Y. D.; VENABLES, J. D. Surface treatments of metal adherends. In: POCIUS, D. A. D. and A. V. (Org.). **Surface Treatments of Metal Adherends**. First Edit ed. Columbia - USA: Elsevier B.V., 2002. v. I, 947-1008 p. ISBN: 0444511407b,.

DEVRIES, K. L.; ADAMS, D. O. Adhesion Science and Engineering. In: KLEMARCZYK, P. (Org.). **Adhesion Science and Engineering**. Salt Lake City, UT: Elsevier B.V., 2002. 847-867 p. ISBN: 9780444511409,

DUARTE, D.; IMAI, E. M.; NII, P. M. **Fibras Naturais e Sua Aplicação na Arquitetura**. Web Page. 2009. Disponível em: http://www.usp.br/fau/cursos/graduacao/arq_urbanismo/Fibras_Naturais.pdf%3E.

DUPRÉ, A.; DUPRÉ, P. **Théorie Mécanique de la Chaleu**. Paris: Gauthier-Villars, 1869. 517 p. Disponível em: <https://archive.org/stream/thoriemcaniqued00duprgoog#page/n13>.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. Thermal Analysis of Plastics. **Thermal Analysis of Plastics**, [s.l.], p. 1– 219, 2004. ISBN: 978-3-446-22673-9, ISSN: 0021-9584,.

ESTACIO, K. C. **Simulação do Processo de Moldagem por Injeção 2D Usando**

Malhas não Estruturadas. 189 f. - USP, 2004.

EUROPEAN PATENT OFFICE. **International application published by the world Intellectual Property organization under number WO 083002.** EU 2512772AO, 2011.

EUSTÁQUIO, H. M. B. et al. Caracterização de Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Fibras de Coco (FC): Efeito do Tratamento Superficial da Fibras e do Agente de Compatibilização. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Campos do Jordão. **Anais...** SP:11º CBPOL, 2011.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, nº 11, p. 1552–1596, 2012. ISSN: 00796700.

FERREIRA, T. et al. Microinjection molding of polyamide 6. **Polymers for Advanced Technologies**, [s.l.], v. 25, nº 8, p. 891–895, 2014. ISSN: 10991581.

FISHER, Ronald Aylmer, On the "Probable Error" of a Coefficient of Correlation Deduced from a Small Sample. **Metron**. n. 1 p. 3–32, 1921.

FU, S. Y.; LAUKE, B. Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. **Composites Science and Technology**, v. 56, n. 10, p. 1179-1190, 1996.

GOLDBACH, H. United States Patents. **Process for preparing composite molded articles by multicomponent injection molding.** US 0109263A1. Aug. 15, 2002.

GOODSHIP, V. **Interfacial instabilities: implications for multi-material moulding.** 2001. 147 f. - Thesis (Doctor of Philosophy in Engineering) University of Warwick, 2001. Disponível em: <<http://go.warwick.ac.uk/wrap A>>.

GOUKER, R. M. et al. Manufacturing of multi-material compliant mechanisms using multi-material molding. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s.l.], v. 30, nº 11–12, p. 1049–1075, 2006. ISSN: 02683768.

GRACIA, H. A. S. **Metodología para la caracterización del proceso de biinyección de materiales plásticos .** Aplicación a la inyección de probetas de ensayo por tracción. [s.l.], 2005.

GUO, S.; DILLARD, D. A.; PLAUT, R. H. Effect of boundary conditions and spacers on single-lap joints loaded in tension or compression. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 26, nº 8, p. 629–638, 2006. ISBN: 0143-7496, ISSN: 01437496.

GUPTA, S. K. **Overview of In-Mold Assembly Research at the Advanced**

Manufacturing Lab. Maryland: [s.l.], 2011.

HALTMAYR, hans. DEUTSCHES PATENT. **Die folgenden angaben sind den com anmelder eingereichten unterlagen entnommen.** Bundesrepublik Deutschland DE 19957514A1., 31 maio 2001.

HAMMOND Jr., Fred, H.; WELLESLEY, Mass. United States Patents. **Peel adhesion apparatus and method.** Jan. US 3788135. 29, 1974.

HEGNER, Andreas. Deutsch Patents. **Nach dem vertag Über die international zusammenarbeit auf dem gebiet des patentwesens (PCT) veröffentlichte internationale anmeldung.** WO049435A1. Abr. 23, 2009.

HOLST, B. Contact Angle and Wetting Properties. **Surface science techniques.** Springer S ed. [s.l.]: [s.n.], 2013. v. 51. ISBN: 978-3-642-34242-4, ISSN: 09315195.

HUANG, M. S. Cavity pressure based grey prediction of the filling-to-packing switchover point for injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 183, n° 2–3, p. 419–424, 2007. ISSN: 09240136.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde : Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 3, p. 182-186, 2006, [s.l.], v. 16, p. 182–186, 2006.

JANG, J. Y. et al. Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly(lactic acid) composites. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 43, n° 5, p. 2434–2438, 2012. ISSN: 13598368.

JARUGA, T.; BOCIAGA, E. Structure of polypropylene parts from multicavity injection mould. **Archives of Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 28, n° 7, p. 429–432, 2007.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymers and Polymer Composites**, [s.l.], v. 16, n° 2, p. 101–113, 2008. ISBN: 0967-3911, ISSN: 09673911

JONG, W.-R. et al. **Effect Of Gas Counter Pressure (Gcp) On Shrinkage And Residual Stress.** SPE ANTEC, [s.l.], p. 1055–1063, 2016. ISBN: 9780692719619.

JOSE, S. et al. Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 40, p. 2105–2115, 2004. ISSN: 00143057.

JOSEPH, K. A review on sisal fiber reinforced polymer composites. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** vol.3 no.3 Campina Grande Sept./Dec. 1999

JOSEPH, K., et. al. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.47, n. 10, p. 1731-1739, 1993.

JOSHI, S. V., et. al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites. Composites Part A: **Applied science and manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 371-376, 2004.

KARACHALIOS, E. F.; ADAMS, R. D.; SILVA, L. F. M. DA. Single lap joints loaded in tension with ductile steel adherends. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 43, p. 81–95, 2013. ISBN: 0143-7496, ISSN: 01437496.

KARSLI, N. G.; AYTAC, A. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, [s.l.], v. 32, n° 7, p. 4069–4073, 2011. ISBN: 0261-3069, ISSN: 02641275.

KARTHIKEYAN, Rajasekaran. **Analysis of Natural Fiber Orientation in Polymer Composites Produced by Injection Molding Process**. 2017. 182 f. Tese (Doctoral in Forestry) – University of Toronto, local, 2017.

KLEMARCYK, P.; The mechanics os peel test. **Adhesion Science and Engineering**. Adhesion Science and Engineering. [s.l.]: Elsevier B.V., 2002. 847-867 p. ISBN: 9780444511409.

KOMURIAIAH, A.; KUMAR, N.; PRASAD, B. Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. **Mechanics of Composite Materials**, [s.l.], v. 50, n° 3, p. 359–376, 2014.

KRAUS, E. et al. Relevance of the acid-base approach in prediction of adhesion properties in two-component injection moulding. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 43048, p. 1–7, 2015. ISSN: 10974628.

KURT, M. et al. Experimental investigation of plastic injection molding: Assessment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products. **Materials and Design**, [s.l.], v. 30, n° 8, p. 3217–3224, 2009. ISBN: 0261-3069, ISSN: 02641275.

KURT, M.; UYSAL, Burhanettin. Bond Strength/Disbonding Behavior and Dimensional Stability of Wood Materials with Different Adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 115, p. 438–450 25 June 2010.

LAGRANGE, J. L. **Mécanique Analytique**. Paris: Editions Jacques Gabay, 1989. 530

p. ISBN: 2-87647-051-9.

LEÃO, R. M. **Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno**. 2012. 74 f., il. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas)— Universidade de Brasília, Brasília, 2012. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/11071>

LI, J. et al. Miscibility and isothermal crystallisation of polypropylene in polyethylene melts. **Polymer**, [s.l.], v. 42, n° 18, p. 7685–7694, 2001. ISBN: 1613992521, ISSN: 00323861,

LOMELÍ RAMÍREZ, M. G. et al. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 86, p. 1712–1722, 2011. ISSN: 01448617.

LU, H.; ZHANG, X.; KNAUSS, W. G. Uniaxial, shear, and poisson relaxation and their conversion to bulk relaxation: Studies on poly(methyl methacrylate). **Polymer Engineering & Science**, [s.l.], v. 37, n° 6, p. 1053–1064, 1997. ISBN: 1548-2634, ISSN: 0032-3888.

LU, J. et al. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**, [s.l.], v. 32, n° 1, p. 88–104, 2000. ISBN: 0735-6161, ISSN: 0735-6161.

LUZ, S. M. et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 39, n° 9, p. 1362–1369, 2008. ISSN: 1359835X.

MACHADO B. S. et al. (2018): Transition characteristics of Brazilian vegetable fibers investigated by heating microscopy, **Journal of Natural Fibers**, 2018, DOI: 10.1080/15440478.2018.1500337.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: [s.l.], 2005. 431 p. ISBN: 978-85-88098-72-5.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade : Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros** [online]. 2008, vol.18, n.2, pp.92-99. ISSN 0104-1428. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282008000200005&script=sci_abstract

MATTOS, A. L. A. et al. **Beneficiamento da casca de coco verde**. Embrapa Agroindústria Tropical:Fortaleza, CE. 2011. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>.

MICHAELI, W.; LINDNER, F. Influence of mould materials on the morphological and mechanical properties of injection-moulded prototypes. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s.l.], v. 286, n° 4, p. 232–236, 2001. ISSN: 14387492,

MONTEIRO, Sérgio Neves et al. Efeito Da Incorporação De Fibras De Coco No Comportamento Dinâmico-Mecânico De Compósitos Com Matriz Poliéster. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [s.l.], v. 5, n° 2, p. 111–115, 2008. ISSN: 19827709.

MOURAD, A. H. I. Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends. **Materials and Design**, [s.l.], v. 31, n° 2, p. 918–929, 2010. ISBN: 0261-3069, ISSN: 02641275.

MULINARI, D. R. et al. Mechanical Properties of Coconut Fibers Reinforced Polyester Composites. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 10, p. 2074–2079, 2011. ISSN: 18777058, DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.343.

NAM HYUNG KIM, A. I. I. Birefringence and Interface in Sequential Co-Injection Molding of Amorphous Polymers: Simulation and Experiment Nam. **Polymer Engineering and Science**, [s.l.], v. 47, p. 21–25, 2007. ISBN: 1548-2634, ISSN: 00323888.

NGUYEN, S. et al. Adhesion control for injection overmolding of elastomeric propylene copolymers on polypropylene. Effects of block and random microstructures. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 46, p. 44–55, 2013. ISBN: 0143-7496, ISSN: 01437496.

OLIVEIRA, F. L. DE. **A adição de fibras vegetais na composição dos Polímeros com ênfase no Polipropileno adicionado à Fibra de Sisal**. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo)– Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo. Disponível em: <https://pt.scribd.com/.../TCC-Adicao-de-Fibras-Vegetais-Na-Composicao-Dos-Polimer>

OWEN, M. J.; CORNING, D.; MIDLAND, C. Coupling Agents : Chemical Bonding at Interfaces. **Surfaces, Chemistry and Applications**. Midland, USA: Elsevier B.V., 2002. p. 403–431.

PACKHAM, D. E. Surface roughness and adhesion. **Surfaces, Chemistry and Applications**. Midland, USA: Elsevier B.V., 2003. 317-349 p.

PALANIYANDI, V.; SIMONSEN, J. Effect of compatibilizers on the crystallization kinetics of cellulose-filled high density polyethylene. **Composite Interfaces**, [s.l.], v. 14, n° 1, p. 73–83, 2007. ISBN: 0927-6440, ISSN: 1568-5543.

PASSOS, P. R. de A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. 166 f. Tese (Doutorado em

ciências em planejamento energético)- COPPE/UFRJ, 2005. Disponível em:
<http://www.ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/ppassos.pdf>

PATANKAR, M. P. **The Evaluation of the Effect of Processing Parameters on Adhesion Performance of Polyether based TPU over mold on to Polycarbonate Substrate**, 2010. 72 f. (Master of Science Thesis)- Stony Brook University, 2010.

PEIXOTO, F. L. **Aplicação do Processo de Sobreinjeção em Insetos de Termoplástico Utilizando Moldes de Fabricação Rápida**. 2009. 200 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2009. Disponível em:
<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93357>.

PISANU, L. et al. **Influence of Different Coupling Agents in Thermal Properties of Polypropylene and Coconut Fiber Composites**. In: BCCM-3 – Brazilian Conference on Composite Materials. Gramado, RS- Brazil: [s.n.], 2016.

POCIUS, A.V. Chemistry and Applications. In: CHAUDHURY, M. **Bethlehem**, PA I81 05 U.S.A: M. Chaudhury, 2002. 1226 p.

PRACELLA, M. et al. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. **Composites Science and Technology**, [s.l.], v. 66, nº 13, p. 2218–2230, 2006. ISBN: 02663538, ISSN: 02663538.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno . Um Processo Essencialmente In this work we adopted 207 j/g Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. Abr/Jun, p. 47–57, 1997.

RAIA, D. C. **David C. Raia**. 2009. Disponível em:
 <[https://www.starthermoplastics.com/?s=multicomponente%5CDavid Raia- coinjetcion TPE.html](https://www.starthermoplastics.com/?s=multicomponente%5CDavid%20Raia-coinjetcionTPE.html)>. Acesso em: 14/abr./14.

ROBERTS, D. H. Chemical coupling of polypropylene systems containing nonglass fillers. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, [s.l.], v. 5, nº 4, p. 231–234, 1999. ISSN: 1083-5601.

ROSATO, D. V. R. D. V. R. M. G. **Injection Molding Handbook**. 3 ed. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. 97 p. ISBN: 0792386191.

SALAZAR, V. L. P. et al. Biodegradation of Coir and Sisal Applied in the Automotive Industry. **Journal of Polymers and the Environment**, [s.l.], v. 19, nº 3, p. 677, 2011. ISSN: 1572-8900.

SALMORIA, G. V et al. Influência do Desempenho Térmico de Moldes Fabricados com Compósito Epóxi / Alumínio nas Propriedades de PP Moldado por Injeção.

Polímeros: Ciencia e Tecnologia, [s.l.], v. 18, n° 3, p. 262–269, 2008. ISSN: 01041428.

SAMEOTO, D. et al. United States Patents. **Compression, extrusion and injection molding of interlocking dry adhesive mold technology**. US 0363610A1. Dec. 11, 2014.

SANTOS, E. F. et al. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco : Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, vol. 20, n° 3, p. 215-220, 2010, [s.l.], v. 20, p. 215–220, 2010.

SHANKS, R. A.; LI, J.; YU, L. Polypropylene-polyethylene blend morphology controlled by time-temperature-miscibility. **Polymer**, [s.l.], v. 41, n° 6, p. 2133–2139, 2000. ISBN: 0032-3861, ISSN: 00323861.

SILVA, G. G. et al. Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 76, p. 1197–1206, 1999. ISSN: 00218995.

SILVA, L. F. M. DA et al. Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 29, n° 6, p. 621–632, 2009. ISBN: 0143-7496, ISSN: 01437496.

SILVA, T. C.; NUNES, L. C. S. A new experimental approach for the estimation of bending moments in adhesively bonded single lap joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s.l.], v. 54, p. 13–20, 2014. ISSN: 01437496.

SUTTON, M. A.; SCHREIER, H.; ORTEU, J.-J. **Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements**. Springer Science & Business Media. Columbia, SC: Springer, 2009. ISBN: 978-0-387-78746-6, ISSN: 1098-6596.

TECHAWINYUTHAM, L.; FRICK, A.; SIENGCHIN, S. Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAgPP)/Coconut Fiber Composites. **Advances in Mechanical Engineering**, [s.l.], v. 8, n° 5, p. 1–9, 2016. ISSN: 1687-8140.

TEH, J. W.; BLOM, H. P.; RUDIN, A. A study on the crystallization behaviour of polypropylene, polyethylene and their blends by dynamic mechanical and thermal methods. **Polymer**, [s.l.], v. 35, n° 8, p. 1680–1687, 1994. ISSN: 00323861, DOI: 10.1016/0032-3861(94)90842-7.

TOMCZAK, Fabio. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil; Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Paraná; 2010.

TSAI, M. Y.; MORTON, J. An evaluation of analytical and numerical solutions to the single-lap joint. **International Journal of Solids and Structures**, [s.l.], v. 31, n° 18, p. 2537–2563, 1994. ISSN: 00207683.

VAN DAM, J.E.G, **Improvement of drying, softening, bleaching and dyeing coir fibre/yarn and printing coir floor coverings**. Coir Processing Technologies - FAO; Technical paper , n°6, p.51, 2002.

VENKATASWAMY, K. et al. **Overmolding of Thermoplastic Elastomers : Engineered solutions for consumer product differentiation Overmolding Technology Multiple Material Molding**. [s.l.], p. 18, 2007.

WANG, W.; HUANG, G. Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites. **Materials & Design**, [s.l.], v. 30, n° 7, p. 2741–2744, 2009. ISSN: 02613069, DOI: 10.1016/j.matdes.2008.11.002.

WANJALE, S. D.; JOG, J. P. **Polyolefin-Based Natural Fiber Composites**. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Orgs.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 377–398. ISBN: 978-3-642-17370-7.

WARGNIER, H. et al. Proposal for a multi-material design procedure. **Materials and Design**, [s.l.], v. 56, p. 44–49, 2014. ISBN: 0261-3069, ISSN: 18734197.

WEISS, H. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment. **Surface and coatings technology**, Elsevier Science, Germany. 71, p. 301-207. 1995.

WIELAGE, B. et. al. Influencing Factors on the Properties of Natural Fiber Reinforced Thermoplastics Processed by Injection Moulding. In: **International Conference on Composite Materials**, 12., 1999, **Anais...** 1999, vol. 5, N. 9.

WOOL, R. P. Adhesion at polymer-polymer interfaces: A rigidity percolation approach. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 9, n° 1 SPEC. ISS., p. 25–44, 2006. ISSN: 16310748.

WOOL, R. P. Diffusion and autohesion. In: POCIUS, A. V. (Org.). **Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications**. Newark DE: Elsevier B.V., 2002. 351-401 p. DOI: 10.1016/B978-0-444-51140-9.50008-1.

YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. **Philosophical Transactions Royal of Society of London**, [s.l.], v. 95, n° Fluids Cohesion, p. 65–87, 1805.

ZAINUDIN, E. S. et. al. Fiber orientation of short fiber reinforced injection molded thermoplastic composites: A review. **Journal of Injection Molding Technology**, v. 6, n. 1, 2002.

ZAVERL, M. et al. Study of the effect of processing conditions on the co-injection of PBS/PBAT and PTT/PBT Blends for parts with increased bio-content. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 132, n° 2, p. 1–11, 2015. ISSN: 10974628.

ZHAI, M.; LAM Y. C.; AU, C. K. Runner sizing and weld line positioning for plastics injection moulding with multiple gates. **Engineering with Computers**, v. 21, n. 3, p. 218-224, 2006.

ZHU, P. W.; EDWARD, G. Morphological distribution of injection-moulded isotactic polypropylene: a study of synchrotron small angle X-ray scattering. **Polymer**, [s.l.], v. 45, n° 8, p. 2603–2613, 2004. ISBN: 6139905494, ISSN: 00323861.

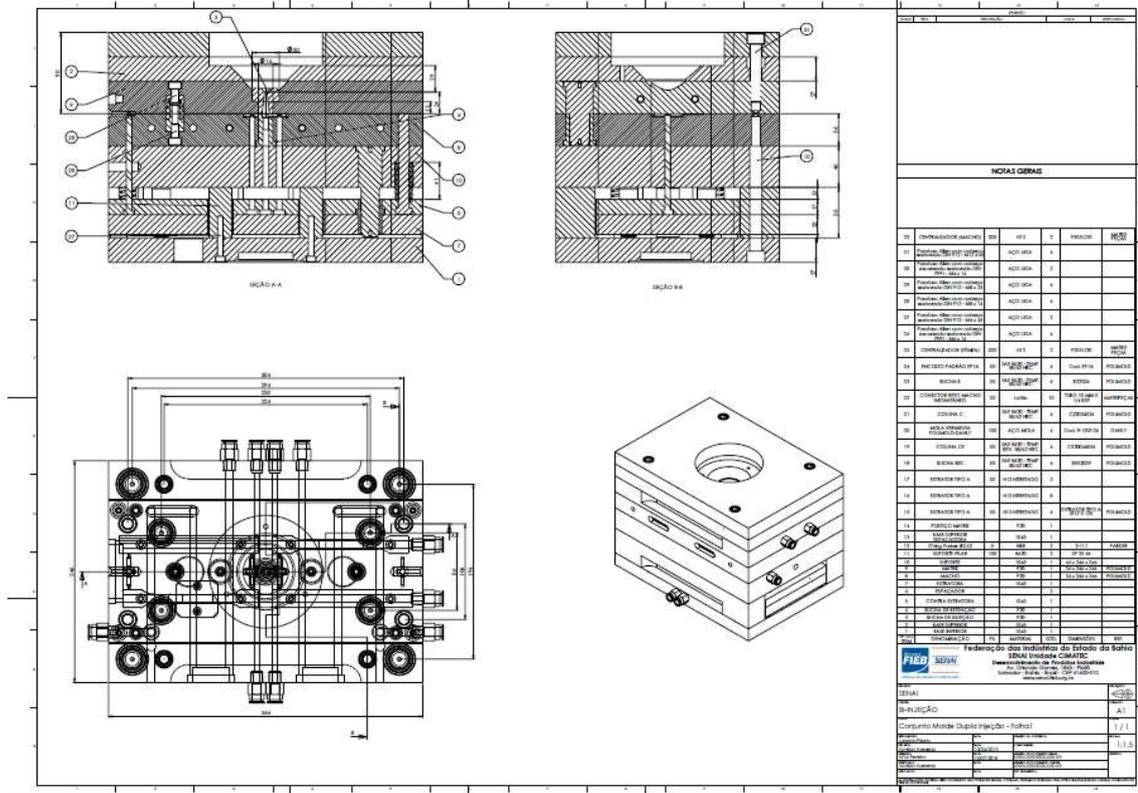
ZIMMERMANN, M. V. et al. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 24, n° 1, p. 58–64, 2014

APÊNDICE 1 - NORMAS RELACIONADAS PARA TESTES DE ADESÃO

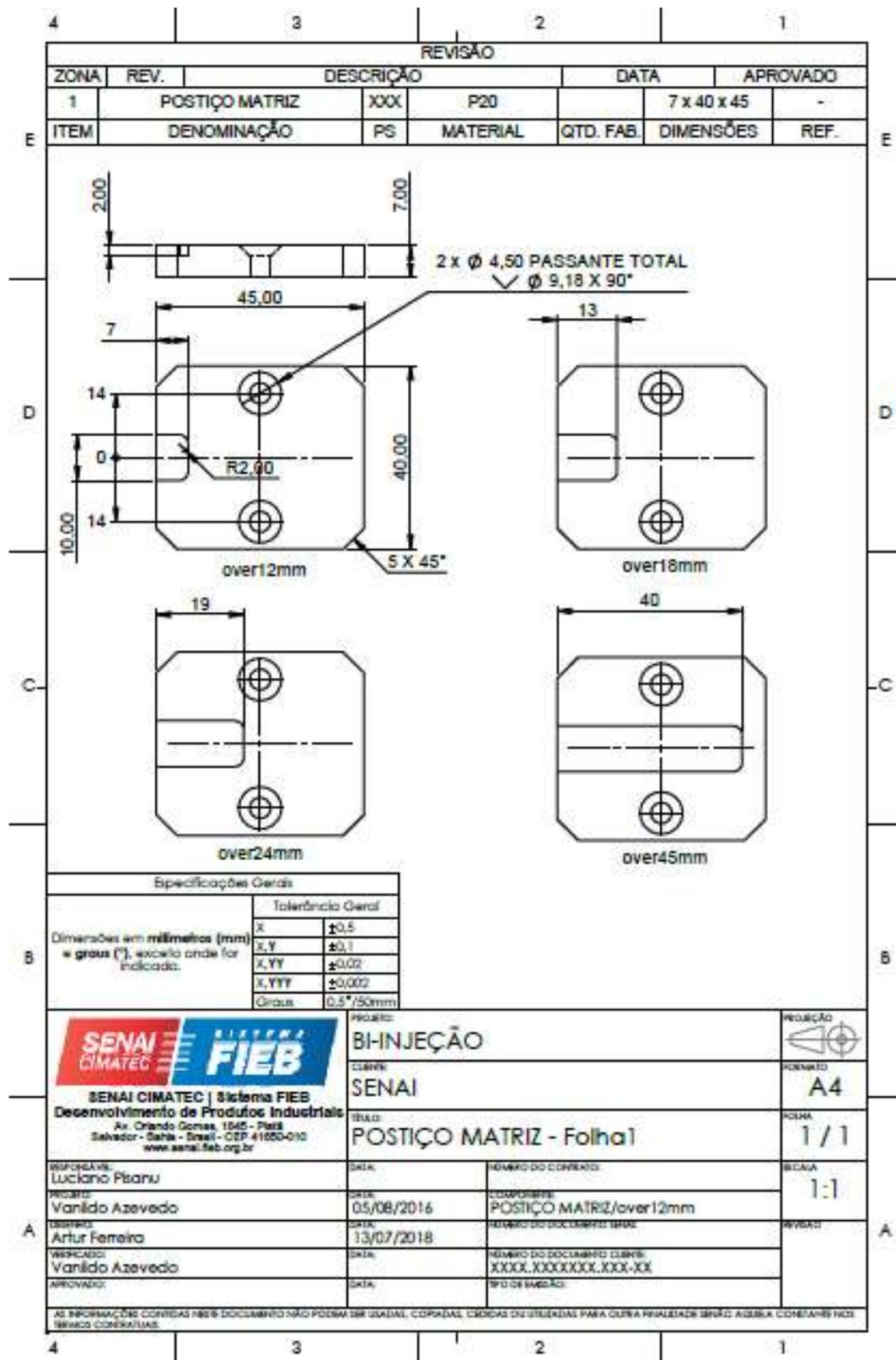
Normas	Especificação
ASTM D906	<i>Strength Properties of Adhesives in Plywood Type Construction in Shear.</i>
ASTM D2293	<i>Creep Properties of Adhesives in Shear by Compression Loading.</i>
ASTM D2294	<i>Standard Guide for Use of Adhesive-Bonded Single Lap-Joint Specimen Test Results.</i>
ASTM D2295	<i>Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading at Elevated Temperatures.</i>
ASTM D2339	<i>Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear.</i>
ASTM D2557	<i>Tensile-Shear Strength of Adhesives in the Subzero Temperature Range from -267.8 to -55 C.</i>
ASTM D2919	<i>Determining Durability of Adhesive Joints Stressed in Shear by Tension Loading.</i>
ASTM D3163	<i>Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear.</i>
ASTM D3164	<i>Strength Properties of Adhesively Bonded Plastic Lap-Shear Sandwich Joints in Shear.</i>
ASTM D3165	<i>Strength Properties of Adhesives in Shear Single-Lap-Joint Laminated Assemblies.</i>
ASTM D3166	<i>Fatigue Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading (Metal/Metal).</i>
ASTM D3528	<i>Strength Properties of Double Lap Shear Adhesive Joints by Tension Loading.</i>
ASTM D3931	<i>Determining Strength of Gap-Filling Adhesive Bonds in Shear by Compression.</i>
ASTM D4027	<i>Measuring Shear Properties of Structural Adhesives by the Modified-Rail Test.</i>
ASTM D4498	<i>Heat-Fail Temperature in Shear of Hot Melt Adhesives.</i>
ASTM D4501	<i>Shear Strength of Adhesive Bonds Between Rigid Substrates by the Block-Shear Method.</i>
ASTM D4562	<i>Shear Strength of Adhesives Using Pin-and-Collar Specimen.</i>
ASTM D5656	<i>Thick-Adhered Metal Lap-Shear Joints for the Stress-Strain Behavior.</i>
ASTM D5868	<i>Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding.</i>
ASTM D6463	<i>Time to Failure of Pressure Sensitive Articles under Sustained Shear Loading.</i>
ASTM F2255	<i>Strength Properties of Tissue Adhesives in Lap-Shear by Tension Loading.</i>

APÊNDICE 2 - DETALHAMENTO DO MOLDE DE INJEÇÃO

1. Desenho de conjunto do molde de injeção multicomponente.



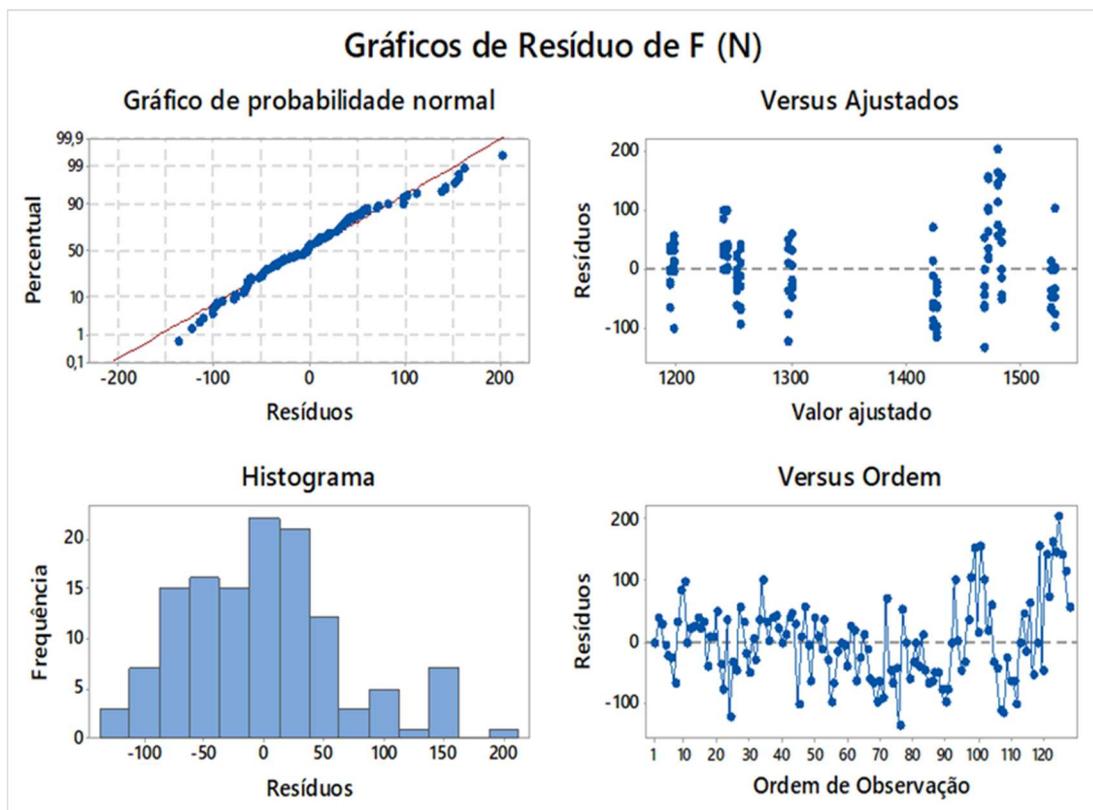
4. Postiços da matriz para alteração do *overlap*.



APÊNDICE 3 - ANÁLISE DE RESÍDUOS DA ANOVA

Nos gráficos de resíduos, gerados na análise fatorial completa do item 4.12, verificou-se que:

- Não ocorreu dispersão significativa dos resíduos, verificado no gráfico de probabilidade normal;
- Ocorreu uma distribuição normal no histograma dos resíduos da força de adesão;
- A distribuição dos resíduos não apresentou nenhuma tendência relevante nesta análise;



ANEXO 1 - REGISTRO DA PATENTE



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 102016021054-2 A2

(22) Data do Depósito: 13/09/2016

(43) Data da Publicação: 03/04/2018



(54) **Título:** DISPOSITIVO PARA AVALIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO ENTRE POLÍMEROS SOBREINJETADOS, METAIS, MADEIRAS E UNIÕES HÍBRIDAS ENTRE POLÍMEROS, METAIS, MADEIRAS UNIDOS POR ADESIVOS E DEMAIS PRODUTOS APERFEIÇADOS

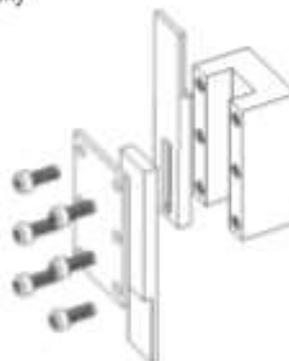
(51) Int. Cl.: G01N 19/04; G01N 3/08

(52) CPC: G01N 19/04; G01N 3/08

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

(72) Inventor(es): JOSIANE DANTAS VIANA BARBOSA; MARCIO LUIS FERREIRA NASCIMENTO; ALEXANDRO QUIRINO DA SILVA; LUCIANO PISANU

(57) **Resumo:** DISPOSITIVO PARA AVALIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO ENTRE POLÍMEROS SOBREINJETADOS, METAIS, MADEIRAS E UNIÕES HÍBRIDAS ENTRE POLÍMEROS, METAIS, MADEIRAS UNIDOS POR ADESIVOS E DEMAIS PRODUTOS APERFEIÇADOS, refere-se a um processo para avaliação da força adesiva entre polímeros sobreinjetados in situ ou mesmo produzidos separadamente, bem como a união de metais similares ou dissimilares, madeiras e uniões híbridas de polímero/compósitos, polímero/madeira, polímero/metais, madeira/metais e outros sistemas binários unidos com adesivos. Tal processo permite a compreensão do mecanismo de adesão e, por conseguinte, a energia necessária para separá-los, conhecimento indispensável na elaboração de tais produtos sobreinjetados ou meramente unidos via adesivos, quando for o caso. Diante disto, a proposta consiste em propor um dispositivo para medir a força de adesão de materiais baseado em molde apropriado com geometria que permite a injeção sobreposta de materiais. Tal região de intersecção da área sobreposta entre os materiais injetáveis pode variar de 10 a 450 mm², sendo, portanto, possível submeter às partes sobremoldadas uma t(...)



UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

