



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

Luiz Carlos Gonçalves Pennafort Junior

**APLICAÇÃO DA MECÂNICA DA DANIFICAÇÃO NA ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
RECICLADOS REFORÇADOS POR FIBRAS DE COCO.**

FORTALEZA – CE
MARÇO/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

**APLICAÇÃO DA MECÂNICA DA DANIFICAÇÃO NA ANÁLISE DO
COMPORTAMENTO DE MATERIAIS COMPOSTOS POLIMÉRICOS
RECICLADOS REFORÇADOS POR FIBRAS DE COCO.**

Luiz Carlos Gonçalves Pennafort Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos para à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Enio Pontes de Deus.

FORTALEZA – CE
MARÇO/2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- P454a Pennafort Junior, Luiz Carlos Gonçalves.
Aplicação da mecânica da danificação na análise do comportamento de materiais compósitos poliméricos reciclados reforçados por fibras de coco / Luiz Carlos Gonçalves Pennafort Junior. – 2015.
130 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Ênio Pontes de Deus.
1. Ciência dos materiais. 2. PVC. 3. Imagens digitais. 4. Dano. I. Título.



Universidade Federal do Ceará
 Centro de Tecnologia
 Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE TESE DE DOUTORADO

Luiz Carlos Gonçalves Pennafort Júnior

Aplicação da mecânica da danificação na análise do comportamento de materiais compósitos poliméricos reciclados reforçados por fibras de coco

A Comissão de Tese composta pelos professores **Enio Pontes de Deus**, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; **Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira**, da Universidade Federal do Ceará; **Selma Elaine Mazzetto**, da Universidade Federal do Ceará; **Cassius Olívio Figueiredo Terra Ruchert**, da Universidade de São Paulo; **Rodrigo Nogueira de Codes**, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido e o Dr. **Silvestre Carvalho de Oliveira Júnior**, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará; considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 27 de março de 2015.

Prof. Enio Pontes de Deus
 Presidente e Orientador

Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
 Membro

Profª. Selma Elaine Mazzetto
 Membro

Prof. Cassius Olívio Figueiredo Terra Ruchert
 Membro

Prof. Rodrigo Nogueira de Codes
 Membro

Dr. Silvestre Carvalho de Oliveira Júnior
 Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o grande responsável por tudo que conquisei na minha vida, o meu guardador e protetor.

A minha esposa, Viviane, pelo apoio, incentivo e principalmente pelo amor demonstrado em todos os momentos importantes da minha vida.

Ao meu filho, Luiz Felipe, fonte de energia e inspiração para enfrentar as adversidades diárias a que me são impostas.

A minha mãe, Rosangela, responsável por quem sou e a quem tento orgulhar a cada dia.

Ao meu pai, Luiz, que mesmo não estando presente fisicamente, sempre o terei como espelho.

Aos meus irmãos, José e Leonardo, pelos grandes parceiros e amigos em quem posso contar a qualquer momento.

Ao Prof. Dr. Enio Pontes de Deus, orientador desta Tese, pelo interesse e empenho na realização desta pesquisa, assim como pela amizade e incentivo constantes.

Aos amigos e parceiros de doutorado Alexandre de S. Rios e Washington Luiz Rodrigues de Queiroz pelo apoio e ajuda que foram fundamentais para a realização desta Tese.

Aos professores, funcionários e colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por terem contribuído para a minha formação, direta ou indiretamente.

Aos professores Dr. Cassius Olívio, Dra. Selma Mazzetto, Dr. Rodrigo Codes, Dr. Ricardo Emílio e Dr. Silvestre Carvalho pela valiosa participação na banca.

Aos professores, alunos e funcionários dos Laboratórios de Mecânica da Fratura e Fadiga – LAMEFF, de Caracterização de Materiais – LACAM, de Materiais de Construção Civil - LMCC de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT).

Ao Lucivaldo, responsável pela secretária do departamento, além de excelente profissional, uma pessoa fantástica que muito me ajudou durante todo o curso.

A Empresa TuboLeve Ind & Com Ltda pelo apoio financeiro e suporte de materiais para a pesquisa

Enfim, a todas as pessoas que torceram e me incentivaram nesta jornada.

“Sofrimento é passageiro; desistir é para sempre”
(Lance Armstrong)

RESUMO

Com os crescentes movimentos ecológicos em todo o mundo, onde o objetivo principal visa conscientizar e estimular a população mundial a poupar os recursos naturais, aliado a necessidade de se desviar os resíduos aterrados (sanitários ou industriais), de forma a reduzir os problemas ambientais e de saúde pública, decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos, surgem os incentivos a reciclagem de materiais, bem como o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Diante deste contexto, os materiais compósitos reforçados com fibras naturais ganham destaque no meio científico. No entanto, seu uso ainda é tido com desconfiança, devido ao pouco ou nenhum conhecimento desses promissores materiais. Perante essa problemática, surgiu a proposta deste trabalho de caráter investigativo, em que foi pesquisado e desenvolvido um compósito totalmente reciclado, de matriz termoplástica (PVC reciclado) reforçado, com fibras obtidas da casca de cocos verdes descartados. Para esse objetivo foram utilizadas diversas ferramentas de caracterização física, química, térmica e mecânica, sendo os valores dos campos de deformação obtidos pela Correlação de Imagem Digital (CID), comparando a imagem do corpo não deformado com imagens do corpo deformado. E finalmente, avaliou-se os processos de danificação do compósito, através da caracterização experimental da evolução do dano isotrópico pelos métodos da variação do Módulo de Elasticidade efetivo (ensaio de tração com carga e descarga) e pelo índice de Tsai-Wu com os parâmetros constitutivos da função tangente hiperbólica, onde os valores encontrados, em ambos os métodos, mantiveram-se dentro da faixa esperada para compósitos, 0,20 – 0,50.

Palavras-chave: PVC reciclado. Fibra de Coco. Correlação de Imagens Digitais (CID). Dano.

ABSTRACT

With increasing the ecological movements around the world, whose the main objective aims to raise awareness and encourage the world's population to save natural resources, coupled with the need to divert grounded waste (sanitary or industrial) in order to reduce environmental problems and public health, arising from the improper disposal of solid waste, emerge incentives for recycling, and the development of biodegradable materials. Given this context, the composites reinforced with natural fibers began to be highlighted in the scientific community. However, its utilization is still seen with suspicion due to little or no knowledge of these promising materials. Faced with this problem, arose the proposal of this investigative character work, in with it was researched and developed a fully recycled composite, of thermoplastic matrix (recycled PVC) reinforced with fibers obtained from the bark of green coconuts discarded. For this objective were used various tools of physical, chemical, thermal and mechanical characterization, whose amounts of deformation fields were obtained by Digital Image Correlation (DIC), comparing the image of the body not deformed with images of the deformed body. Finally, we assessed the processes of damage of the composite, through experimental characterization of the evolution of the isotropic damage by the methods of varying the effective elastic modulus (tensile test with loading and unloading) and by Tsai-Wu index with the parameters constitutive of hyperbolic tangent function, where the values found, in both methods, were within the expected range for composite, from 0.20 to 0.50.

Keywords: Recycled PVC. Coco fiber. Digital Image Correlation (DIC). Damage.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1- INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – DEMANDA MUNDIAL POR MATERIAIS ECOLOGICAMENTE CORRETOS.....	10
2.2 – MATERIAIS COMPÓSITOS.....	14
2.2.1 – <i>Policloreto de Vinila (PVC)</i>	17
2.2.2 – <i>Fibra do Coco</i>	20
2.2.3 – <i>Formas de Processamento</i>	23
2.2.3.1 – <i>Extrusão</i>	25
2.2.3.2 – <i>Moldagem por Injeção</i>	25
2.2.3.3 – <i>Moldagem por Compressão</i>	26
2.2.3.4 – <i>Rotomoldagem</i>	26
3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	28
3.1 – MECÂNICA DO DANO EM MEIO CONTÍNUO (MDC).....	28
3.1.1 – <i>Manifestações do Dano em materiais poliméricos.</i>	32
3.1.2 – <i>Princípios gerais de equivalências de resposta constitutivas</i>	33
3.1.3 – <i>Dano Crítico (Dc)</i>	35
3.1.4 – <i>Relação entre Dano e o índice de Tsai-Wu</i>	36
3.2 – CORRELAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS (CID).....	38
4- MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 – MATERIAL (COMPÓSITO POLIMÉRICO)	42
4.1.1 – <i>Elaboração do Composto de PVC reciclado</i>	42
4.1.1.1 - <i>1ª Moagem</i>	42
4.1.1.2 – <i>Lavagem</i>	43
4.1.1.3 - <i>2ª moagem</i>	44
4.1.2 – <i>Fibra de coco</i>	45
4.1.3 – <i>Fabricação do Compósito – PVC reciclado com fibra de coco</i>	46
4.1.3.1 – <i>Compósito Particulado Extrudado (C)</i>	46
4.1.3.2 – <i>Compósito Extrudado de PVC com Fibras Descontínuas (Comp)</i> ...48	

4.1.3.3 – Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias (CF)	48
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	50
4.2.1 – <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	50
4.2.2 – <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	50
4.2.3 – <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .	51
4.2.4 – <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	52
4.2.5 – <i>Análise Termogravimétrica</i>	52
4.2.6 – <i>Ensaio de Tração</i>	53
4.2.6.1 - <i>Ensaio de Tração com a utilização da Correlação de Imagens Digitais</i>	53
4.2.7 – <i>Microscopia Óptica</i>	55
4.3 – CÁLCULO DO DANO.....	55
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 – ESTUDO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO COMPÓSITO.	57
5.1.1 – <i>Resultado da Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	57
5.1.2 – <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	58
5.1.3 – <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR</i>	61
5.1.4 – <i>Análise térmica</i>	65
5.2 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.	68
5.2.1 – <i>Composto de PVC Virgem (PVCV) e PVC Reciclado (PVCR)</i>	68
5.2.2 – <i>Composto de PVC Reciclado (PVCR) e Compósito particulado (C)</i>	70
5.2.3 – <i>Compósito de PVC reciclado adicionado de fibras descontínuas curtas (20-25mm)</i>	72
5.2.4 – <i>Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras tratadas descontínuas aleatórias</i>	76
5.2.4.1 – <i>Simulação numérica</i>	77
5.2.4.2 – <i>Ensaio de tração com carga e descarga</i>	82
5.2.4.3 – <i>Análise por Correlação de Imagens Digitais (CID)</i>	86
5.2.4.4 – <i>Efeitos da fibra de coco sobre o modo de fratura observado</i>	90
5.3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
6.1 – CONCLUSÕES.....	94
6.2 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fabricação de ferramentas, essenciais para a sobrevivência do homem pré-histórico, sílex obtidas a partir das pedreiras.	4
Figura 2 - Sucessão dos principais acontecimentos na linha do tempo desde a Era Pré-Câmbrica até o início da Nova Era	5
Figura 3 -. Grande Exposição Internacional em Londres das peças feitas de “Parkesine” por Alexander Parkes.....	6
Figura 4 – John W Hyatt inventor das bolas de bilhar em “celulóide”	6
Figura 5 – Leo Hendrik Baekeland, desenvolvedor do “baquelite”, na capa da revista <i>TIME</i> de setembro de 1924, com o título " <i>It will not burn. It will not melt.</i> "	7
Figura 6 – Waldo Lonsbury Semon, inventor de compostos sintéticos maleáveis, incluindo o PVC, popularmente conhecido como "vinil".	8
Figura 7 - Importância relativa das principais classes de materiais ao longo da história.....	9
Figura 8 - Principais componentes fabricados com plantas e fibras naturais.....	12
Figura 9 - Todas as peças plásticas do Uno Ecology são produzidas com um combinado de plástico com bagaço de cana de açúcar - o refugio das usinas de álcool.....	13
Figura 10 - Classificação de compósitos de acordo com o reforço.	14
Figura 11 - Organograma fibras naturais	15
Figura 12 - Estrutura química de constituintes de fibras vegetais: a) celulose; um polímero linear; b) lignina, um polímero reticulado; c) pectina, molécula linear.	16
Figura 13 - Fluxograma de fabricação do PVC.	17
Figura 14 - Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila	18
Figura 15 - Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão.....	18
Figura 16 - Partículas de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura, Aumento de 645x.....	19
Figura 17 - Micrografia da estrutura interna de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura.....	19
Figura 18 - Reação de polimerização do policloreto de vinila	20
Figura 19 - Estrutura do coco	20
Figura 20 - Estrutura de uma fibra vegetal (macrocomponentes).	21
Figura 21 - Curvas típicas de tensão-deformação de algumas fibras naturais.....	22
Figura 22 - Equipamento para processamento da casca de coco verde.....	23
Figura 23 - Efeito do processamento sobre a morfologia de resinas termoplásticas.....	24

Figura 24 – Processamento de Polímeros Termoplásticos	24
Figura 25 - Esquema simplificado de uma extrusora mono-rosca.....	25
Figura 26 - Representação esquemática de um conjunto de injeção do tipo rosca-pistão.....	26
Figura 27 - Moldagem por compressão.....	26
Figura 28 - Esquema do processo de rotomoldagem: a) enchimento dos moldes, b) colocação dos moldes no forno, c) rotomoldagem dentro do forno e d) retirada das peças depois do resfriamento.	27
Figura 29 - Esquema do crescimento de trincas por fadiga, iniciação de trincas microscópica (CHABOCHE, 1987).....	28
Figura 30 – Elemento de volume representativo	31
Figura 31 - Defeitos intrínsecos microestruturais e sua importância na formação de “crazing” em polímeros semi-cristalinos.	32
Figura 32 - Representação esquemática de uma fissura em materiais compósitos reforçados com fibras naturais.	33
Figura 33 - Ensaio típico de tração com carga e descarga.	35
Figura 34 - Modelo constitutivo com dano para diferentes valores para α	38
Figura 35 - Exemplo da Configuração de um dispositivo de aquisição de imagens para o uso da técnica de correlação de imagens digitais.....	39
Figura 36 - Imagem monocromática e sua respectiva matriz de luminosidade	40
Figura 37 - Correlação entre as imagens	41
Figura 38 - Fardos com resíduos de PVC separados por coloração: branco, azul e preto.	42
Figura 39 - Moinho de facas (1ª moagem)	43
Figura 40 - Sistema de lavagem - banheira, secadora e silo.....	43
Figura 41 - 2ª moagem – resíduo de PVC após moinho de martelo e micronizador.	44
Figura 42 - Micronizador	44
Figura 43 - Fibras de coco: a) fardo doado pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), b) fibra moída 20 – 25 mm de comprimento e c) fibra peneirada 60 <i>mesh</i>	45
Figura 44 – Fibras tratadas quimicamente e disposta em forma de manta.....	45
Figura 45 - Processo de extrusão	47
Figura 46 - Processo de extrusão: a) roscas sem fim e b) saída do cilindro - matriz	47
Figura 47 - Processo de extrusão: a) extrusora <i>LGMT 75Mm</i> dupla rosca, b) saída do cilindro – matriz e c) Produto final na forma de tubo.	48
Figura 48 – Fôrma desmontável para fabricação de compósito por compressão.	49
Figura 49 – Sequência de manufatura do Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias	49

Figura 50 - Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias	50
Figura 51 - Ensaio Mecânico com Correlação de Imagens Digitais: a) Corpos de prova, com superfície pintada, utilizados para medição e b) disposição dos equipamentos para registro das imagens.	54
Figura 52 - Medida de dano dúctil em cobre (99,9%) a temperatura ambiente.....	56
Figura 53 - Difratograma de raios-X da amostra de PVCR – reciclado.	58
Figura 54 - Difração de Raios-X da Fibra de coco	59
Figura 55 - Difração de Raios-X : (—) R; (—)PVCR; (···) C	60
Figura 56 - Espectro de infravermelho (FTIR) do PVC reciclado	62
Figura 57 – FTIR da Fibra de coco.....	62
Figura 58 - Espectros FTIR: (—) R; (—) RPVC; (···) C.	63
Figura 59 - Processo de desidrocloração por substituição nucleofílica (SANTOS, 2009).....	64
Figura 60 - Curva de degradação térmica do PVC Reciclado (PVCR).....	65
Figura 61 - Análise DSC para fibra de coco.	66
Figura 62 - Análise TG/DTG da fibra de coco	66
Figura 63 - Análise TG/DTG: (—) R; (—)PVCR; (···) C.	67
Figura 64 - Gráficos tensão x deformação para corpos de prova de PVCV e PVCR.	68
Figura 65 - Gráficos tensão x deformação para o PVC Reciclado (PVCR) e o Compósito Particulado (curva ampliada).....	70
Figura 66 - Imagens obtidas por microscopia óptica das seções transversais dos corpos de provas de PVC reciclado após ensaio de tração.	71
Figura 67 - Imagens obtidas por microscopia óptica das seções transversais dos corpos de provas do compósito particulado após ensaio de tração.	71
Figura 68 - Gráfico tensão x deformação para corpos de prova do compósito de PVC reciclado adicionado de fibras descontínuas curtas (20-25mm).....	72
Figura 69 - interface do CORRELI ^{Q4}	74
Figura 70 - Imagens do programa CORRELI ^{Q4} para o ensaio de tração na direção longitudinal evolução da deformação longitudinal (ϵ_{11}) nos instantes de 1-5 com intervalo de 15s entre as imagens.....	74
Figura 71 - Imagens do programa CORRELI ^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ϵ_{22}) durante o ensaio de tração com intervalos de 15s entre as imagens.	75
Figura 72 - Gráficos tensão x deformação para o PVC Reciclado (R) e o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias (CF), processados por compressão.	76
Figura 73 - Gráfico Tensão (σ) x Deformação (ϵ) obtido em ensaio de tração para os corpos de prova do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco	

tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), confrontado com a resposta numérica proposta.	78
Figura 74 - Gráfico Tensão (σ) x Deformação (ϵ) obtido pelos parâmetros constitutivos médios da função tangente hiperbólica do compósito (CF).....	79
Figura 75 – Curva Tensão e Dano em função da deformação (ϵ) para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF).	80
Figura 76 - Modelo constitutivo com dano do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), para diferentes valores de α	80
Figura 77 - Curva Tensão e Dano em função da deformação (ϵ) para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, com o Dano Crítico.	81
Figura 78 - Danos frágil sob tração de carga	82
Figura 79 - Ensaio de tração com carga e descarga compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias.....	83
Figura 80 - Sob carga de tração fissuras surgem e crescem, preferencialmente, normal à tensão de tração máxima	84
Figura 81 - Histórico da deformação (carga e descarga) e o dano relacionado com o tempo, para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), segundo o índice de Tsai-Wu e os Módulos de Elasticidade.	85
Figura 82 - Curva Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo, para o PVC reciclado (R), processados por compressão e as respectivas imagens do programa CORRELI ^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ϵ_{22}) e longitudinal (ϵ_{11}).....	87
Figura 83 - Curva Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo, para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF) e as respectivas imagens do programa CORRELI ^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ϵ_{22}) e longitudinal (ϵ_{11}). ...	88
Figura 84 - Curvas Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo para o R e o CF.	89
Figura 85 - Gama de variação do coeficiente de Poisson dos diferentes tipos de materiais.....	90
Figura 86 - Corpos de prova fraturados: A) PVC reciclado (R) e B) Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias (CF), processados por compressão.	90
Figura 87 – Região de fratura do corpo de prova do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias (CF), processados por compressão, submetido ao ensaio de tração.....	91
Figura 88 - Interação entre matriz e reforço após ensaio de tração.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação do compósito particulado.....	46
Tabela 2 - Bandas de absorbância mais significativas do PVC comercial no FTIR – Transformada de Fourier.....	51
Tabela 3 - Fluorescência de Raios-X do PVC reciclado.....	57
Tabela 4 - Modos vibracionais e número de ondas exibidas para a fibra de coco. ...	63
Tabela 5 - Modos vibracionais e comprimentos de onda exibidos para o PVC.....	64
Tabela 6 - Dados referentes à degradação térmica do PVC reciclado.....	65
Tabela 7 - Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração.	68
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para as propriedades mecânicas (probabilidade: 0,05)	69
Tabela 9 - Propriedades mecânicas médias do PVC reciclado e dos compósitos particulados obtidas pelo ensaio de tração.	70
Tabela 10 - Propriedades mecânicas médias do PVC reciclado e do compósito adicionado com fibras descontínuas obtidas pelo ensaio de tração.....	72
Tabela 11 - Propriedades mecânicas de compósitos de PVC com fibras naturais. ..	73
Tabela 12 - Coeficiente de Poisson para os diferentes níveis de deformação.....	75
Tabela 13 - Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração do PVC Reciclado (R) e o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias, processados por compressão (CF).....	76
Tabela 14 - Parâmetros constitutivos da função tangente hiperbólica do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias, processados por compressão (CF).	78
Tabela 15 – A variável dano do Compósito (CF) obtida para os Módulos de Elasticidade obtidos em cada descarregamento.	83
Tabela 16 - Parâmetros utilizados na Correlação de Imagens Digitais (CID).....	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades Mecânicas dos Materiais estudados	93
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

S	área da interseção do plano com o EVR;
S_D	área efetiva das interseções de todas as microtrincas ou microcavidades
ρ	densidade volumétrica de microvazios
δS_0	área total inicial do EVR
δV_0	volume total inicial do EVR
$\delta S_{\text{defeitos}}$	área de vazios do EVR
$\delta V_{\text{cavidades}}$	volume dos vazios do EVR
$\sigma_{\text{max}}, \sigma_{\text{esc}}$	Tensões máxima e de escoamento
$\tilde{\sigma}$	Tensão efetiva
$\tilde{\sigma}_c$	Tensão efetiva crítica
σ_R ou σ_{rup}	Tensão de ruptura
\tilde{E}	Módulo de elasticidade material danificado
E	Módulo de elasticidade
ϵ_e	Deformação elástica
D	Dano
D_c	Dano crítico
Ψ	índice de Tsai-Wu
α	parâmetro de ajuste experimental
G_{ij}	parâmetro de resistência mecânica.
$\epsilon_{iuT}, \epsilon_{iuC}$	são as deformações na ruptura por tração (T) e por compressão (C)
γ_{iju}	cisalhamento puro biaxial.
u_0, v_0, w_0	deslocamentos transversais da superfície neutra
I_c	índice de cristalinidade
$I_{(cr)}$	intensidade do pico de difração que corresponde ao material cristalino
$I_{(am)}$	intensidade do pico de difração que corresponde ao material amorfo.
ν	coeficiente de Poisson
ϵ_{22}	extensão transversal
ϵ_{11}	extensão longitudinal
a, b	constantes características do material;

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PE	Polietileno
PET	Polietileno Tereftalato
PVC	Policloreto de Vinila
MVC	Monômero cloreto de vinila
PP	Polipropileno
PMMA	Polimetilmetacrilado
PTFE	Teflon
PAN	Poliacriló nitrilo
ABS	Acrilo-butadieno estireno
PU	Poliuretano
PC	Policarbonato
PEEK	Polyaril eter-eter-cetone
CID	Correlação de Imagens Digitais
MDC	Mecânica do Dano Contínuo
FAO-ONU	Food and Agriculture Organization of the United Nations)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EVR	Elemento de Volume Representativo
PID	Processamentos de imagens digitais
LMT	Laboratoire de Mécanique et Technologie
FRX	Fluorescência de raios-X
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
R	Resíduo de PVC Reciclado micronizado
FC	Fibra de coco
PVCR	Composto na forma final PVC Reciclado
C	Compósito particulado extrudado
Comp	Compósito adicionado com fibras descontínuas
CF	Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias

1- INTRODUÇÃO

A reciclagem de materiais de um modo geral vem se desenvolvendo de forma promissora, devido aos crescentes movimentos ecológicos nos países em desenvolvimento, visando poupar e preservar os recursos naturais, aliado a necessidade de se minimizar a quantidade dos resíduos aterrados (sanitários ou industriais), reduzindo assim, os problemas ambientais e de saúde pública, bem como os econômico-sociais decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos.

O Brasil gera diariamente em torno de 228.500 toneladas diárias de resíduos sólidos, isso significa uma produção de 1,2 kg/habitante (MUCELIN & BELLINI, 2008; Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2012). Estudos estimam que 15 a 20% correspondam em volume de materiais plásticos, sendo composto principalmente por PE (Polietileno), PET (Polietileno Tereftalato), PVC (Policloreto de Vinila) e PP (Polipropileno) (GRISA, et al. 2011). O PVC, policloreto de vinila, material 100% reciclável é o único plástico que não é totalmente originado do petróleo, composto na sua maioria por cloro, o que lhe confere um baixo índice de inflamabilidade, sendo o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo (GRISA, et al. 2011; RODOLFO JUNIOR & MEI, 2007).

Cerca de 65% do consumo nacional de PVC são direcionados à construção civil para a fabricação de tubos, conexões, perfis, fios e cabos, e desta quantidade 15% são perdidas, representando o plástico predominante nos resíduos da construção civil (MANCINI, et al. 2007; DALTRO FILHO, et al. 2006). No entanto, com relação a representatividade do PVC em quantidade porcentual de polímeros presentes nos resíduos sólidos urbanos das principais cidades brasileiras chega a ocupar a quarta posição ((MANCINI, et al. 2007), ou até mesmo a segunda (GRISA, et al. 2011; SPINACÉ & DE PAOLI, 2005; VINHAS, et al. 2005), dependendo do ano e/ou da região da pesquisa.

Apesar da conscientização ecológica, o material plástico reciclado apresenta uma imagem distorcida em relação ao polímero virgem, por vários fatores que podem conduzir à desconfiança quanto ao desempenho do reciclado, refletindo na situação atual do Brasil, que de acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2010) e dados divulgados sobre reciclagem feita pelo Instituto Sócio Ambiental dos

Plásticos (Plastivida), sob orientação do IBGE em 2011, ocupa entre a nona e a décima posição mundial na reciclagem dos plásticos (Plastivida, 2012).

Ainda dentro do campo da reciclagem juntamente com a crescente demanda de materiais provenientes de fontes não renováveis, destaque para a indústria automobilística, visto que a regulamentação do setor exige a reciclagem de um percentual mínimo dos polímeros usados em veículos (PITT, et al., 2011), surge o emprego de fibras naturais como reforços em matrizes poliméricas, os compósitos verdes, em detrimento das fibras sintéticas/inorgânicas.

Nos últimos anos inúmeros estudos investigativos são desenvolvidos com objetivo de produção de compósitos a partir de fontes renováveis e com reduzido impacto sobre o meio ambiente, com importante contribuição na proposição de insumos oriundos do processamento da biomassa e com sustentabilidade ambiental (PITT, et al., 2011). Dentre os estudos diversos termoplásticos estão sendo usados como matrizes em compósitos reforçados com fibras naturais, entre os mais comuns estão o polietileno e o polipropileno (MARTINS, et al., 2004), estudos mais recentes destacam também o PVC (BALZER, et al., 2007; LEBLANC, 2006; MARTINS, et al., 2004;) e entre as fibras naturais mais usadas sobressaem-se as fibras de sisal, curauá, bambu, pinus, bananeira, coco entre outras (BALZER, et al., 2007).

Compósitos feitos a partir do PVC reforçado com fibras de coco aparecem como uma proposta inovadora de materiais reciclados, sendo as fibras de coco oriundas de resíduos gerados pelo consumo de água de coco verde, encontrados em grandes quantidades nas regiões costeiras, atualmente, estima-se que a produção anual de coco seja maior que 1,5 bilhões de unidades, gerando uma grande quantidade de resíduos orgânicos, o que vem a corroborar com os problemas ambientais (MILAGRE, et al. 2010).

Desta forma a presente tese envolveu metodologias sistemáticas de investigação científica e tecnológica com destaque para a aplicação da teoria do dano em meio contínuo e a técnica da Correlação de Imagens Digitais (CID), a fim de obter as principais características destes promissores compósitos reforçados por fibras aleatórias, considerando que os materiais compósitos verdes apresentam comportamentos mecânicos desconhecidos na literatura.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa consiste em desenvolver e caracterizar um material compósito inovador com possível aplicação na construção civil, náutica, automotiva, entre outras áreas, visando suprir a demanda por novos materiais ecologicamente corretos, os compósitos verdes. O material composto utilizado nesta pesquisa é obtido a partir de PVC reciclado e fibras da casca do coco verde.

1.2 Objetivos Específicos

- Utilizar as diversas técnicas de caracterização, química, física e mecânica aplicadas a materiais poliméricos, com intuito de se obter conhecimento dos componentes envolvidos na pesquisa.
- Estudo dos processos de fabricação dos compósitos de PVC reciclado com fibra de coco verde, tendo em vista a processabilidade e a viabilidade, segundo a disposição da fibra na matriz e o processamento do mesmo.
- Avaliar os processos de danificação do compósito, através da teoria da Mecânica do Dano Contínuo (MDC), através de uma caracterização experimental da evolução do dano isotrópico pelos métodos: variação do módulo de elasticidade efetivo e índice de Tsai-Wu, com proposta de parâmetros constitutivos a fim de prever a falha, podendo ser aplicados a formulações unidimensionais e tridimensionais do Método de Elementos Finitos.
- Utilizar a técnica de Correlação de Imagens Digitais (CID) para medir os valores dos campos de deformação, ou seja, o cálculo do Poisson.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O controle, extração e utilização de materiais sempre esteve intimamente ligada à história humana. Desde o surgimento do Homem, há cerca de 3.000.000 de anos, as suas necessidades básicas de sobrevivência, levaram o Homem a explorar os recursos materiais naturais que o cercavam e a produzir os mais rudimentares utensílios para seu uso e defesa pessoal, Figura 1. Por volta de 2 milhões de anos atrás, em pleno período *Paleolítico*, indícios comprovam que o Homem já utilizava correntemente, madeira, osso, sílex e fibras vegetais na fabricação de instrumentos de caça e de defesa pessoal (SHAPIRO, 1972; CAETANO, 2010).

Figura 1 - Fabricação de ferramentas, essenciais para a sobrevivência do homem pré-histórico, sílex obtidas a partir das pedreiras.

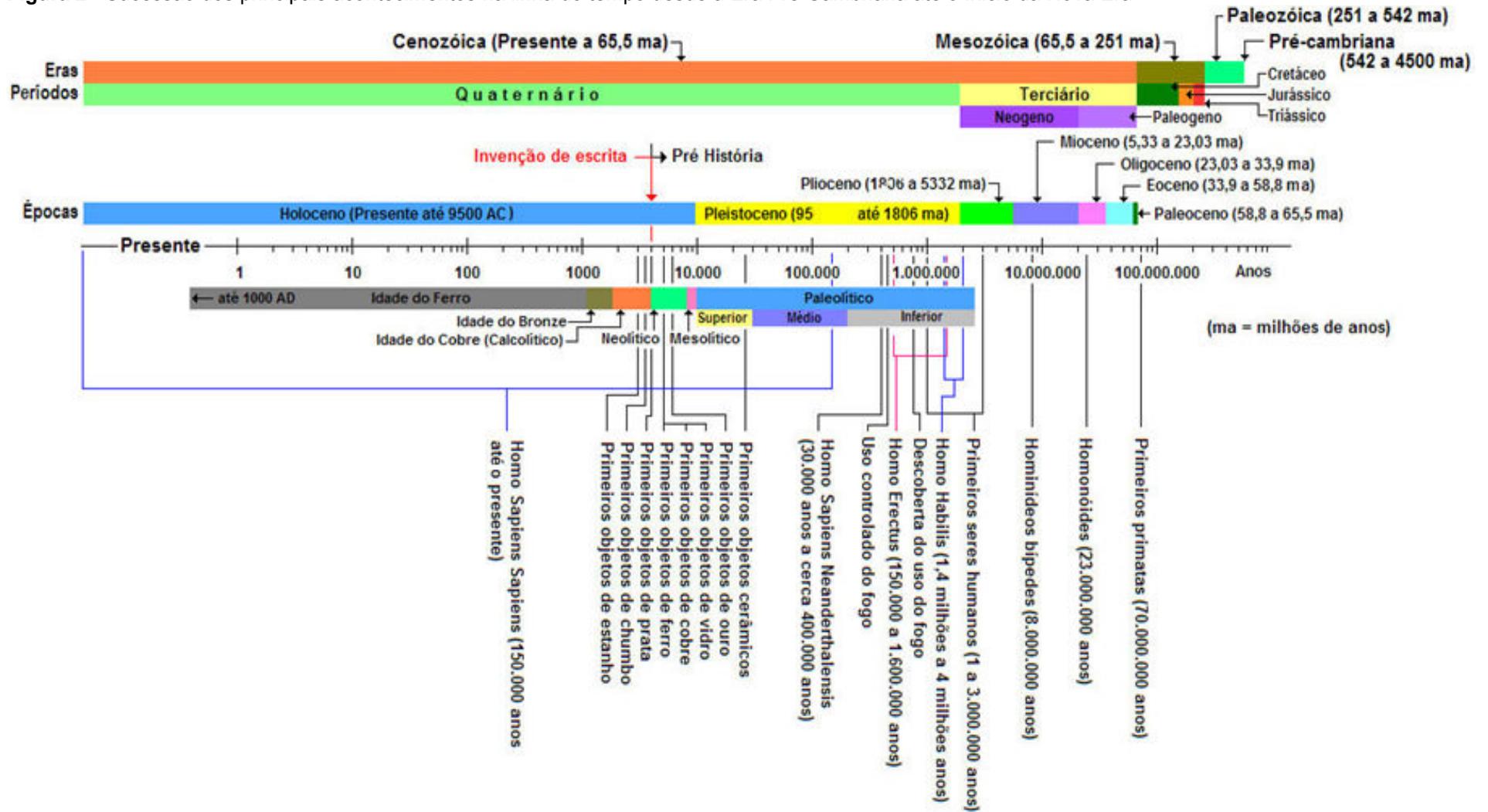


Fonte: National Park Service (2014).

A descoberta e a utilização do fogo pelo Homem foram decisivos na introdução de novos materiais e de novas tecnologias, nomeadamente na utilização de materiais cerâmicos e de metais.

Estas descobertas estão diretamente relacionadas com a evolução humana, por exemplo, as idades evolutivas são representadas por materiais como Idade da Pedra, Idade do Ferro, etc conforme Figura 2, e atualmente, é possível afirmar que as sociedades modernas têm vivido na era de plástico e silicone (ALVES, C. et al, 2011, p. 227).

Figura 2 - Sucessão dos principais acontecimentos na linha do tempo desde a Era Pré-Cambriana até o início da Nova Era



Fonte: CAETANO (2010).

Em relação aos materiais plásticos, em 1862, o inglês *Alexander Parkes*, Figura 3, desenvolveu um material sintético, obtido a partir de celulose, a que chamou *Parkesine*, um material de características termoplásticas, muito duro, semelhante ao marfim (CAETANO, 2010).

Figura 3 -. Grande Exposição Internacional em Londres das peças feitas de “Parkesine” por Alexander Parkes



Fonte: English Walk (2014); Europlas (2007).

Em 1866 o inventor americano John W. Hyatt foi o vencedor de um concurso nos EUA, para aqueles que descobrissem um substituto para o marfim na fabricação de bolas de bilhar, desenvolvendo um material de características termoplásticas, obtido a partir da nitrocelulose e da cânfora, a que deu o nome de “celulóide”, Figura 4. Outros benefícios logo foram descobertos, sendo amplamente utilizado na fabricação de películas fotográficas e cinematográficas, no entanto trata-se de um material relativamente perigoso, pois inflama-se com muita facilidade (Europlas, 2007; CAETANO, 2010).

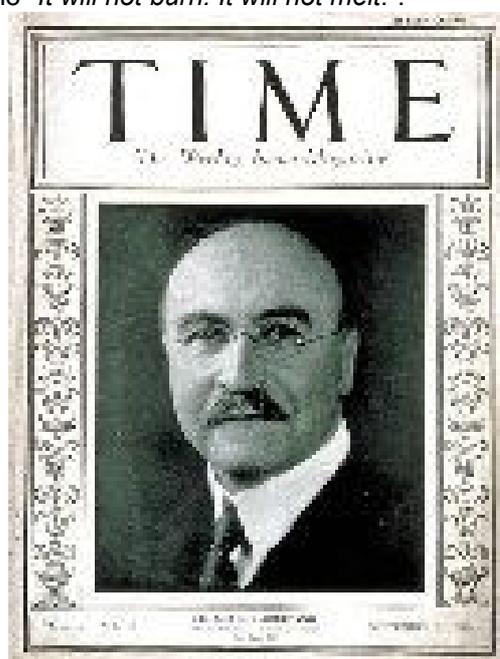
Figura 4 – John W Hyatt inventor das bolas de bilhar em “celulóide”.



Fonte: Europlas (2007).

Considerando que os verdadeiros materiais plásticos são apenas os materiais obtidos a partir de substâncias não naturais, o primeiro plástico – na circunstância um plástico termorrígido – foi obtido em 1909 pelo belga Leo Hendrik Baekeland, Figura 5, o qual desenvolveu um material a que deu o nome de “baquelite”, um plástico à base de fenol e de formaldeído, material que é ainda muito utilizado, em cabos de painéis, tomadas, plugues, em interruptores de luz, em tampas, telefones e em peças industriais por atuar como isolante térmico e elétrico.

Figura 5 – Leo Hendrik Baekeland, desenvolvedor do “baquelite”, na capa da revista *TIME* de setembro de 1924, com o título “*It will not burn. It will not melt.*”.



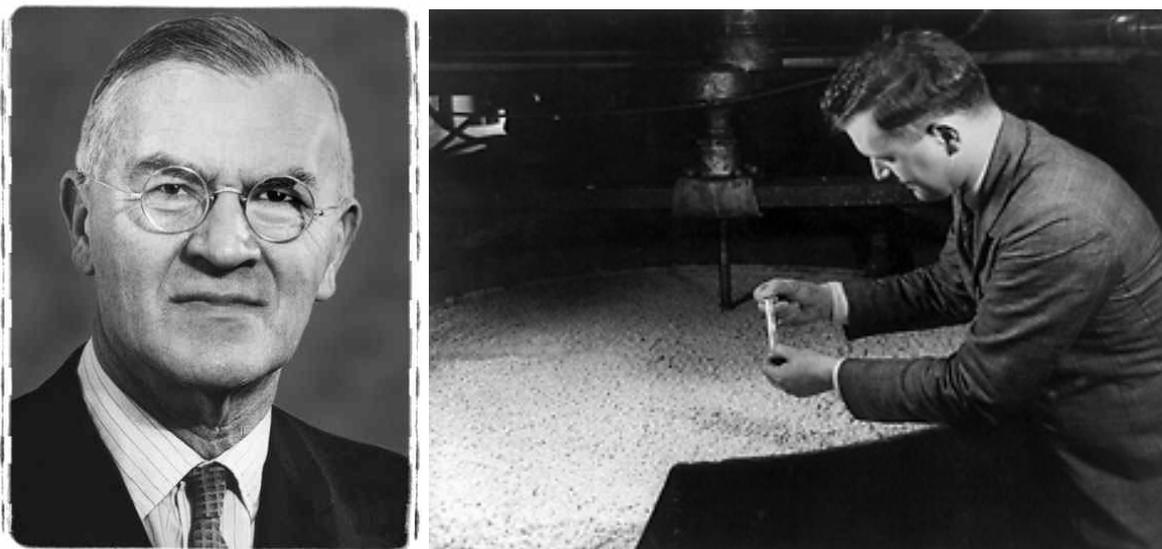
Fonte: Bakelit Museum (2006).

Vale destacar o Policloreto de vinil – PVC, sendo um dos mais antigos materiais sintéticos com a mais longa história na produção industrial. Sua história é de múltiplas e acidentais descobertas em diferentes lugares e momentos, a primeira, em 1838, pelo físico e químico francês Henri Victor Regnault e o segundo em 1872 pelo alemão Eugen Baumann. Em ambas as ocasiões, foram observados a formação de um pó branco ao expor um gás, o cloreto de vinila (VC), à ação dos raios solares durante vários meses em recipiente fechado, porém a nova descoberta só foi patenteada em 1913, pelo inventor alemão Friedrich Heinrich August Klatte.

Em 1926, Dr. Waldo Semon, professor assistente da Universidade de Washington, Figura 6, foi contratado pela BF Goodrich para desenvolver um produto que colasse borracha em metais e que fosse mais barato do que as colas existentes.

No desenvolvimento do produto o estoque de bromo acabou sendo usado o cloro, material abundante no almoxarifado, substituição que fez o Dr. Waldo deparar-se com o que é hoje conhecido como PVC, porém os produtos de PVC só alcançaram o mercado por volta de 1930. Hoje ele é considerado o segundo plástico mais vendido no mundo depois do polietileno (LOPES, 2011).

Figura 6 – Waldo Lonsbury Semon, inventor de compostos sintéticos maleáveis, incluindo o PVC, popularmente conhecido como "vinil".

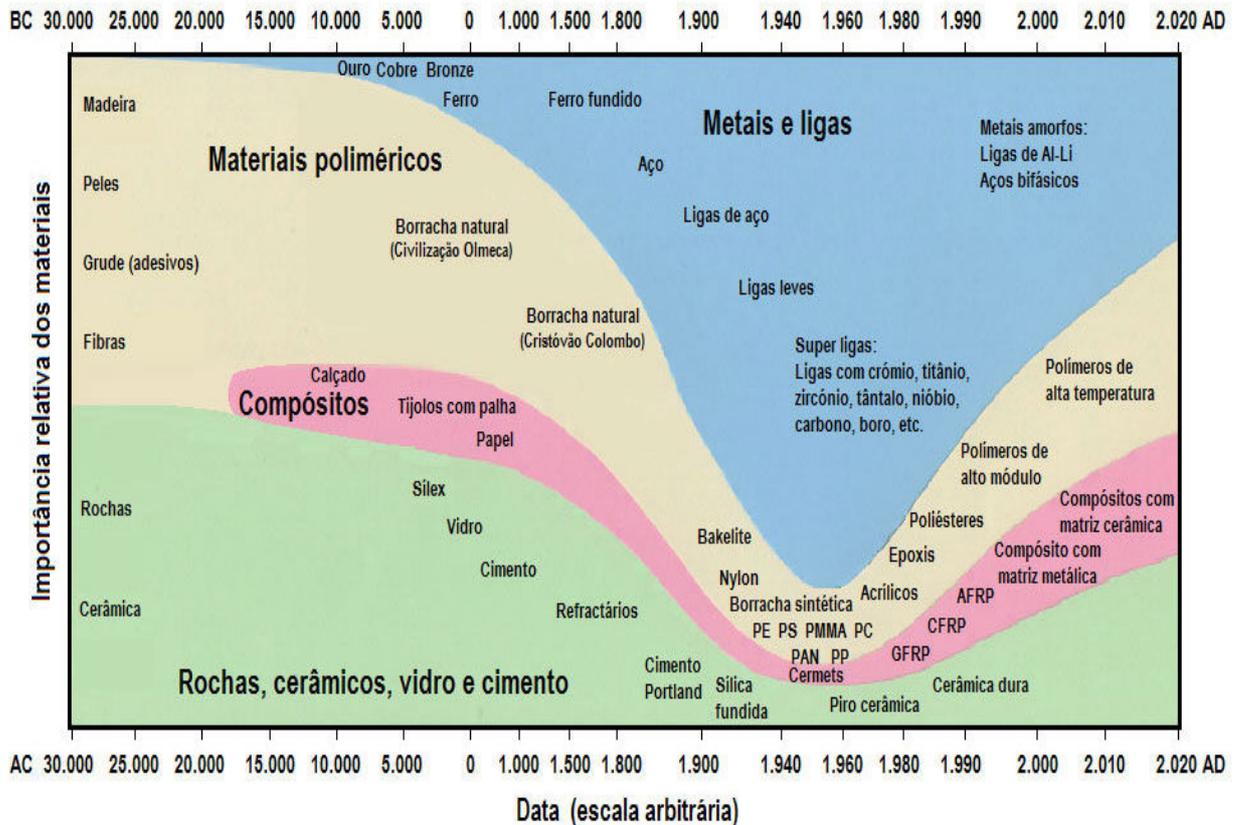


Fonte: The plastics academy's hall of fame (2007); American National Biography (2010)

Por volta dos anos 30 nasceu também o poliestireno, que tem como material base o eteno e o benzeno, mas sua produção comercial só foi iniciada em 1936, na Alemanha. A partir daqui, o desenvolvimento dos materiais plásticos tomou um enorme incremento e surgiram, sucessivamente, os termoplásticos à base de ureia tioureia formaldeído (1924), poliamida (nylon) (1930), poliacrílico (Perspex) (1931), polietileno (1933), polimetilmetacrilado (PMMA) (1936), teflon (PTFE) (1938), resinas epoxi (1939), poliacrílo nitrilo (PAN) (1940), polietileno tereftalato (PET) (1941), acrílo-butadieno estireno (ABS) (1948), Lycra (baseada em poliuretano, PU) (1949), polipropileno (PP) (1957), policarbonato (PC) (1958), poliaramida (1965), poli(eter-eter-cetona) (PEEK) (1977), etc (CAETANO, 2010).

Assim como na evolução dos materiais plásticos, Figura 7, o uso de novos materiais para produzir bens de consumo estava limitado principalmente ao conhecimento da existência destes materiais, na facilidade de se obter a matéria prima, nas suas características quanto à facilidade de se processar, quão duráveis e mais recentemente os custos envolvidos e os impactos socioambientais associados.

Figura 7 - Importância relativa das principais classes de materiais ao longo da história.



Fonte: CAETANO (2010).

A partir dos anos 50 – 60, ocorreu o grande desenvolvimento de materiais poliméricos sintéticos (elastômeros e plásticos), dos materiais compósitos e de tipos especiais de materiais cerâmicos, o que se traduziu numa redução da importância relativa dos metais e suas ligas. Entretanto na última década com os crescentes movimentos ecológicos visando principalmente conscientizar e estimular a população mundial a poupar os recursos naturais, bem como a necessidade de se reduzir os problemas ambientais e de saúde pública, decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos, surgem os incentivos a reciclagem de materiais bem como o desenvolvimento de materiais com características biodegradáveis.

Dentre as novas propostas de materiais que supram as exigências atuais do mercado, surgem os promissores compósitos de termoplásticos reforçados com fibras naturais, evidenciados principalmente por serem mais econômicos e menos poluentes.

As fibras naturais surgem como um substituto para fibras de vidro em componentes compostos, ganhando interesse na última década, especialmente nos

seguimentos da habitação e automotivo. Fibras, como linho, cânhamo ou de juta são baratos, têm uma melhor rigidez por unidade de peso e têm um baixo impacto sobre o meio ambiente. Aplicações estruturais ainda são raras, devido as técnicas de produção existentes não serem aplicáveis e a disponibilidade de materiais semi-acabados com qualidade constante ainda ser um problema.

As propriedades mecânicas moderadas de fibras naturais evitam que elas sejam utilizadas em aplicações de alto desempenho, no entanto recentemente, a utilização de fibras naturais para aplicações em compósitos está sendo investigado intensivamente na Europa (BAVAN & KUMAR, 2010).

Compósitos de fibra natural podem ser processados por moldagem por compressão, moldagem por injeção, termoformagem, moldagem por injeção e reação estrutural (GHASSEMI, 2011, p. 387) apresentados na forma de folhas, placas, grades, quadros, seções estruturais e muitas outras formas, podendo ser usados na fabricação de divisórias, tetos falsos, fachadas, barricadas, cercas, grades, pavimentação, telhados, painéis, encostos, etc. Os principais valores relatados para compósitos reforçados com fibras naturais com relação a resistência a tração, impacto e resistência à flexão foram 104,0 MPa (Epoxi/Juta), 22,0 kJ/m² (Poliéster/Juta) e 64,0 MPa (Poliéster/Banana), respectivamente (GULBARGA & BURLI, 2013, p. 711).

De acordo com a CIMM – Centro de Informação Metal Mecânica, o Grupo Fiat Chrysler investe continuamente em pesquisas voltadas para o emprego das fibras vegetais como reforços mecânicos para materiais poliméricos e para o desenvolvimento de processos de reciclagem, com foco na produção de componentes de alto desempenho a partir de materiais reciclados de resíduos urbanos e indústrias.

2.1 – Demanda mundial por materiais ecologicamente corretos.

A Resolução 3 / 2005 da Conferência da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU - Food and Agriculture Organization of the United Nations) declarou o ano de 2009 como sendo o ano internacional das fibras naturais. A medida visava conscientizar e estimular a utilização de fibras naturais, encorajando políticas governamentais de incentivo ao setor e às ações

empresariais sustentáveis, para a exploração dessas matérias-primas (SILVA, 2009, p. 661).

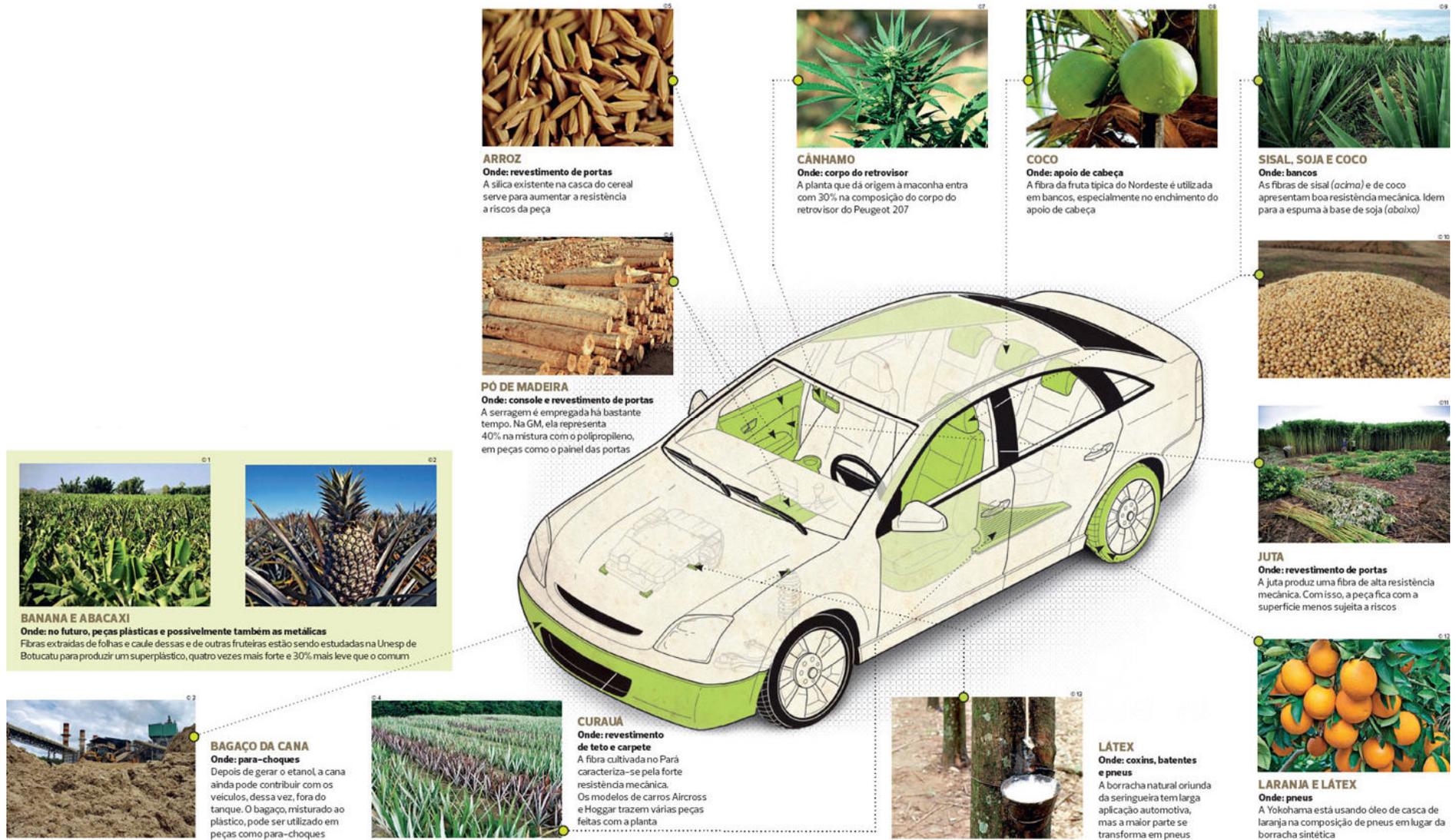
A utilização de fibras naturais como reforçadores em compósitos surge como uma classe de novos materiais que possuem diversas aplicações industriais, sendo utilizados com a finalidade de melhorar a produtividade, diminuir os custos e facultar diferentes propriedades aos materiais (VENTURA, 2009), características que vêm ganhando força na indústria automobilística.

A matéria-prima mais utilizada pelas montadoras é composta por resina de polipropileno, fibras naturais (farinha de madeira, cana, coco e sisal) e materiais recicláveis aplicada na fabricação de laterais e medalhões de portas, porta-pacotes e revestimentos internos, dentre outros componentes como demonstrado na Figura 8.

Grandes montadoras como a Volkswagen, General Motors, Ford, Fiat, Honda, Toyota, Renault, Peugeot, Scania e Mercedes Benz, atualmente estão investindo no desenvolvimento de peças com fibras naturais, que além de ser reciclável, o compósito tem propriedades fonoabsorventes, contribuindo para o menor nível de ruído interno. Outras características do produto são o baixo peso da peça, a flexibilidade de aplicações, o menor tempo necessário para a confecção das ferramentas de produção, o melhor aspecto visual e a resistência mecânica e à umidade.

A utilização no Citroën C3, do compósito (polímero com fibra de madeira) contribuiu para tornar o automóvel com 33 quilos de “material verde”, como são chamados os produtos de origem vegetal, do total médio de 150 quilos de plásticos utilizados nos veículos e apenas dois abaixo do C3 produzido na Europa (RIATO, 2013, p. 71).

Figura 8 - Principais componentes fabricados com plantas e fibras naturais.



Fonte: Globo Rural (2011).

A maior inovação do Uno Ecology, Figura 9, está por conta da farta utilização de fibras naturais, bagaço de cana-de-açúcar, no acabamento interno, a troca das peças plásticas do automóvel resultou em diminuição do peso total da ordem de 8%, em relação aos modelos convencionais, ao todo, 5 kg de fibra de vidro foram substituídos pela de cana (COHEN, 2012).

Figura 9 - Todas as peças plásticas do Uno Ecology são produzidas com um combinado de plástico com bagaço de cana de açúcar - o refugo das usinas de álcool.



Fonte: Revista Composites & Plásticos de engenharia (2010).

Como resultado, muitos dos componentes são agora produzidos em compostos naturais, principalmente com base em poliéster ou polipropileno e fibras como o linho, juta, sisal, ou rami de banana. Até agora, no entanto, a introdução neste setor é liderado por motivos de preço e comercialização (processamento de recursos renováveis) em vez de exigências técnicas. Além disso, eles são uma importante fonte de renda para as sociedades agrícolas que implicam impactos sociais positivos. O Brasil tem um grande potencial para a produção de fibras vegetais que podem ser encontrados de forma nativa ou cultivada, tais como juta, sisal, fibra de coco e curauá, todas elas já com aplicações comerciais, tornando-se uma fonte de renda para diversas comunidades locais (ALVES, C. et al, 2011).

2.2 – Materiais Compósitos

Os compósitos são originários das primeiras sociedades agrícolas, no entanto o aparecimento destes materiais teve real destaque na segunda metade do século XX com o uso de estruturas compósitas leves para muitas soluções técnicas, nas décadas de 80 e 90, o uso de compósitos tornou-se muito comum para otimizar o desempenho de veículos espaciais e aviões militares (VENTURA, 2009, p 11).

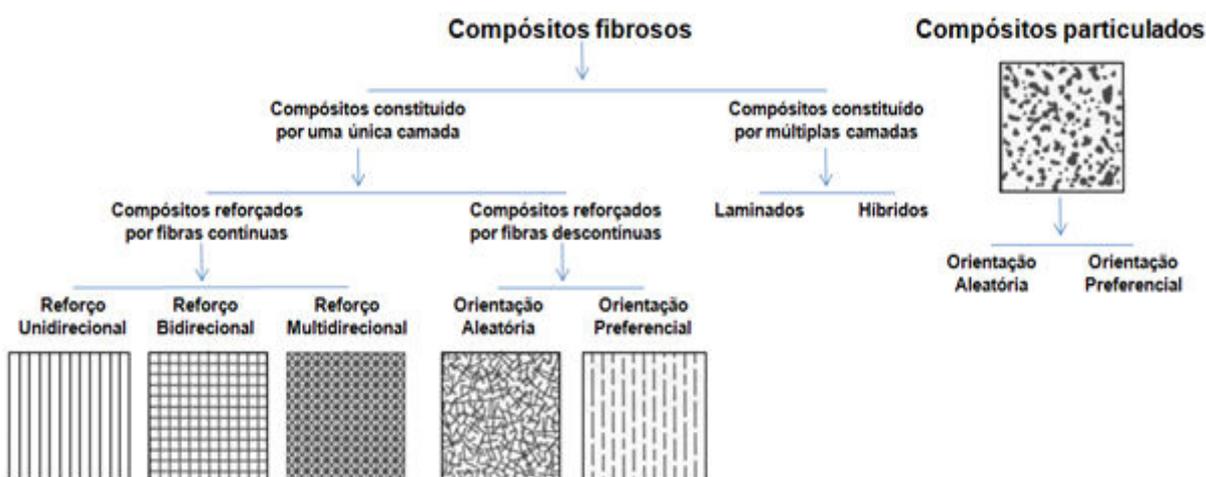
De um modo geral, compósito é um material estrutural que pode ser definido como uma combinação a nível macroscópico de dois ou mais materiais, não solúveis entre si, onde um dos constituintes é a fase de reforço e aquele em que ele é incorporado é chamado de matriz. O material da fase de reforço pode estar na forma de fibras, partículas ou flocos, enquanto que os materiais da fase de matriz são geralmente contínuos (KAW, 2006; BOSTON, 2012).

Os compósitos podem ser reforçados por fibras de tal forma que ambas, fibras e matriz, conservem suas propriedades químicas, física e mecânicas, e ainda, produzam uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas com um dos constituintes agindo sozinho (MALLICK, 1988; VENTURA, 2009).

As propriedades mecânicas do reforço fibroso em compósitos poliméricos dependem, principalmente, de três fatores: módulo de resistência da fibra, estabilidade química da matriz polimérica e ligação efetiva entre matriz e reforço na transferência de forças através da interface (KURUVILLA et al., 1996).

Um dos fatores que governa as propriedades dos compósitos é o modo de dispersão das fibras no mesmo, Figura 10.

Figura 10 - Classificação de compósitos de acordo com o reforço.



Fonte: Adaptado de VENTURA (2009).

Em geral, a melhor combinação das propriedades dos compósitos reforçados com fibras é obtida quando a sua distribuição é uniforme. Os compósitos com fibras contínuas e alinhadas têm respostas mecânicas que dependem de vários fatores como o comportamento tensão-deformação das fases fibra e matriz, as frações volumétricas das fases e a direção na qual a tensão ou carga é aplicada. Embora os compósitos com fibras descontínuas e alinhadas tenham uma eficiência de reforço menor que os compósitos com fibras contínuas estão cada vez mais a ser utilizados em diversas aplicações. Já os compósitos com fibras descontínuas e aleatórias são aplicados onde as tensões são preferencialmente multidirecionais. A eficiência deste tipo de compósito é muito baixa quando comparada com a dos compósitos reforçados com fibras contínuas e alinhadas na direção longitudinal (VENTURA, 2009, p. 13).

As fibras podem ser inorgânicas ou orgânicas, subdivididas em artificiais e naturais, no entanto com a crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente e a utilização de matérias-primas renováveis, há um grande interesse na procura de fibras naturais que possam substituir adequadamente as fibras sintéticas.

O uso de fibras naturais como reforçadores para termoplásticos tem despertado interesse crescente, principalmente para termoplásticos reciclados, devido ao baixo custo, utilização de recursos naturais brasileiros disponíveis, além de contribuir para a despoluição ambiental (BONELLI, 2005). As fibras naturais são classificadas conforme sua origem: animal, vegetal e mineral, de acordo com o organograma demonstrado na Figura 11, sendo utilizadas “in natura” ou após beneficiamento.

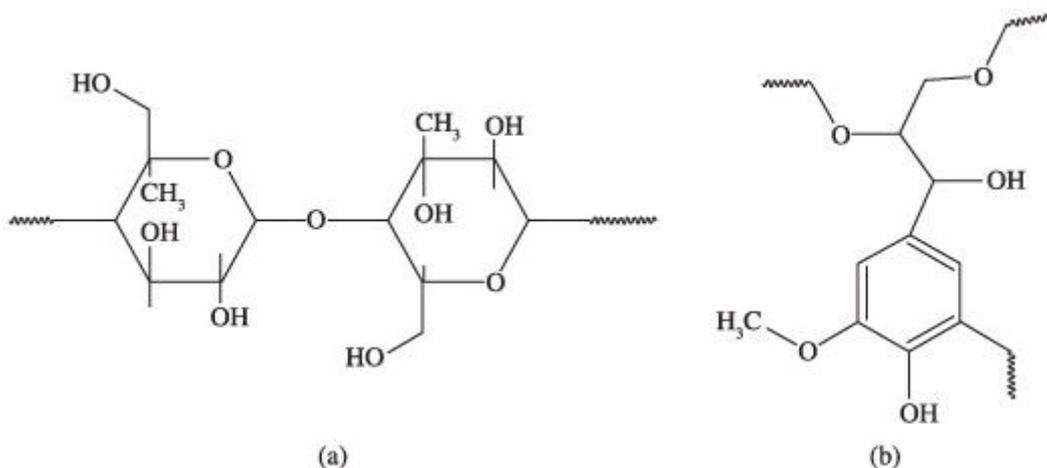
Figura 11 - Organograma fibras naturais



Fonte: Adaptado de MARINELLI (2008) e SILVA (2009)

As fibras vegetais são basicamente constituídas de celulose, hemicelulose, lignina, além de pequenas quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que são incluídos no que se denomina de fração de solúveis. Na Figura 12 estão esquematizadas estruturas de celulose, lignina e pectina.

Figura 12 - Estrutura química de constituintes de fibras vegetais: a) celulose; um polímero linear; b) lignina, um polímero reticulado.



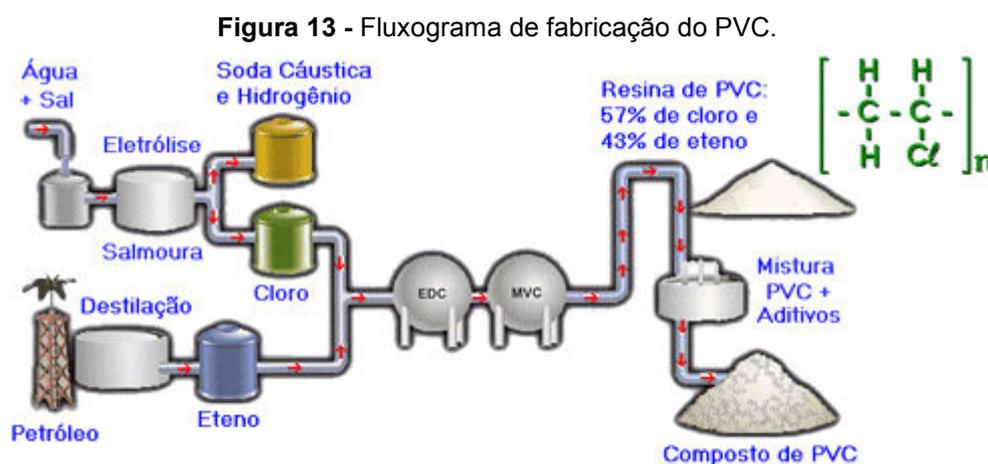
Fonte: ALBINANTE et al. (2012)

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais vegetais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas, característica responsável pela formação de gases durante o processamento, logo se o material não for adequadamente seco, antes do processamento, haverá a formação de um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. Esta distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento e, conseqüentemente, trará comprometimento às propriedades mecânicas do material modificado. (MARINELLI et al., 2008, p. 95)

Dentre as resinas termoplásticas viáveis para o emprego de fibras destaca-se a resina de poli(cloreto de vinila) – PVC por sua versatilidade em relação a sua formulação, pois a incorporação de aditivos durante o seu processamento, torna-a adaptável a múltiplas aplicações (RODOLFO JR., 2002).

2.2.1 – Policloreto de Vinila (PVC)

A principal matéria-prima do PVC é o sal marinho, um recurso natural renovável. O PVC contém, em peso, 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio - sal de cozinha) e 43% de eteno (derivado do petróleo). O fluxograma de fabricação do PVC e sua fórmula química são apresentados na Figura 13.



Fonte: Instituto do PVC (2011).

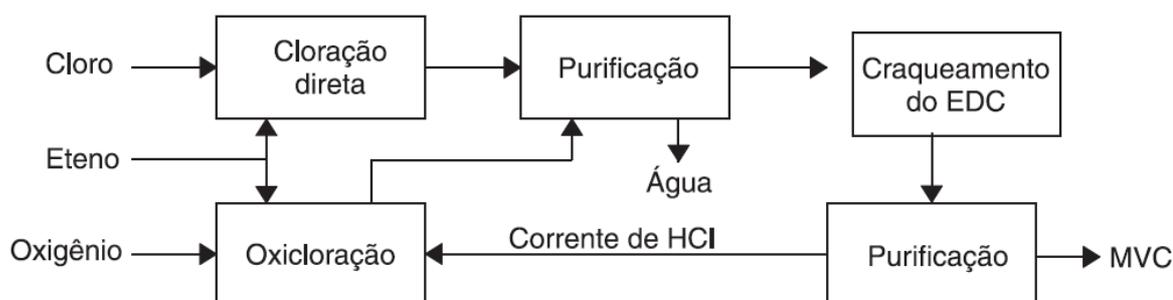
O PVC pode ser considerado o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação (RODOLFO JR. & MEI, 2007).

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido através da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Este processo permite a obtenção de resinas de PVC adequadas à produção de tubos e conexões, perfis, isolamentos de fios e cabos elétricos, dentre outros (RODOLFO JR., 2005, p. 12).

A produção do monômero cloreto de vinila (MVC) é realizada por meio de duas rotas principais. A rota do eteno/cloro ou processo balanceado é a mais amplamente utilizada em escala mundial e consiste em duas rotas de produção

(Cloração direta e Oxicloração) do MVC interdependentes, conforme esquema da Figura 14, ambas baseadas no produto intermediário 1,2-dicloroetano ou simplesmente EDC (RODOLFO JR. et al., 2002).

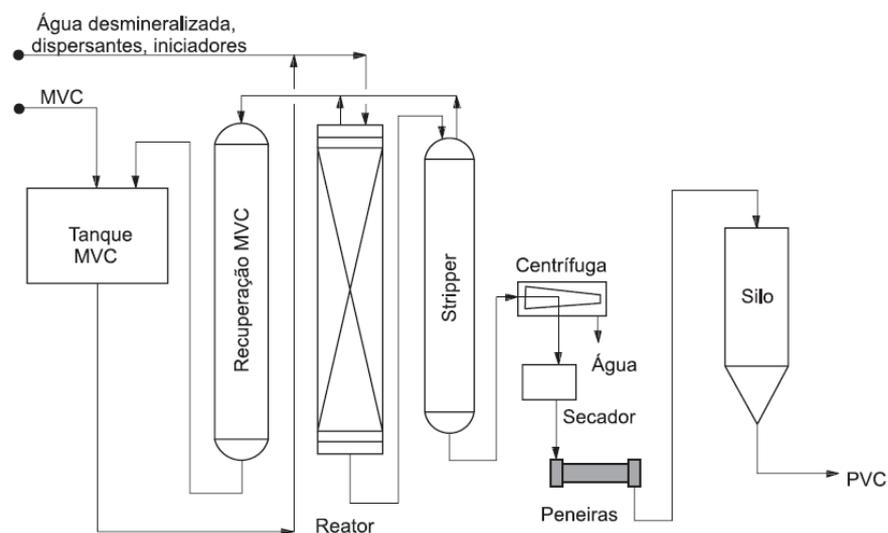
Figura 14 - Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila



Fonte: RODOLFO JR. et al. (2002)

O processo de polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão, representado na Figura 15, consiste em um processo semi-contínuo, em que os reatores são alimentados com monômero cloreto de vinila (MVC), aditivos e catalisadores. A reação de polimerização ocorre em meio aquoso. Após o término da reação, os reatores são esvaziados e a mistura de água e PVC é separada do monômero que não reagiu. O PVC é centrifugado, secado, peneirado e embalado. A água é reciclada ou tratada na unidade de tratamento de efluentes (RODOLFO JR. et al., 2002).

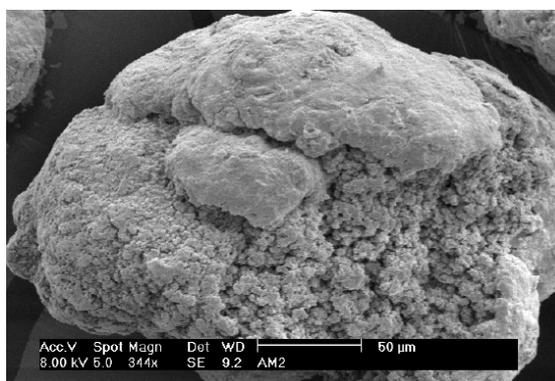
Figura 15 - Representação esquemática do processo de polimerização em suspensão.



Fonte: RODOLFO JR et al. (2002).

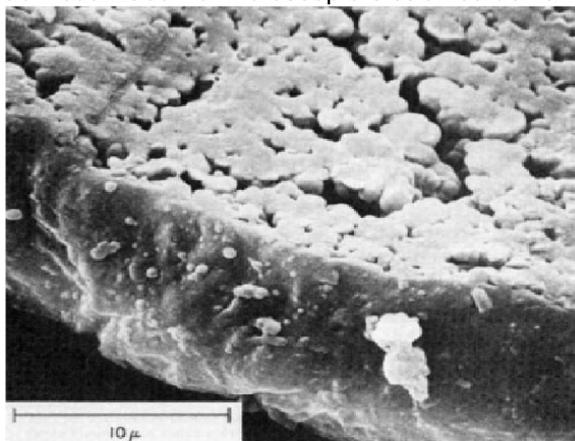
Na Figura 16 é possível observar uma partícula ou grão de PVC obtido pelo processo de suspensão, tal como aparece no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Se esta partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da Figura 17, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de partículas primárias. Observa-se que o volume entre estas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina característica esta que torna o processo de incorporação dos aditivos ao PVC possível, através da ocupação deste volume livre (RODOLFO JR., 2005).

Figura 16 - Partículas de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura, Aumento de 645x



Fonte: RODOLFO JR et al. (2002).

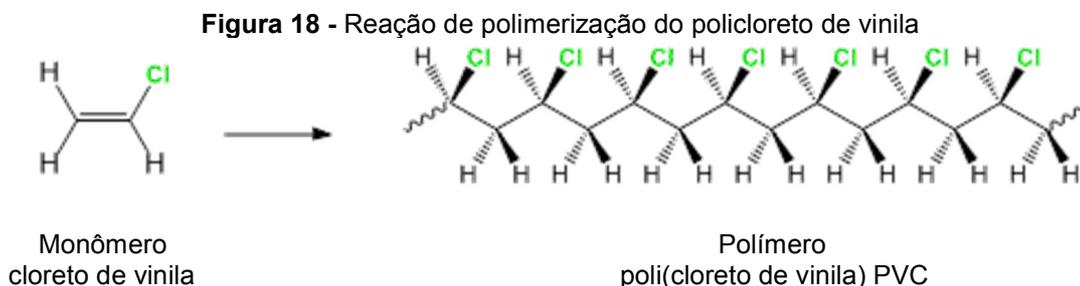
Figura 17 - Micrografia da estrutura interna de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura



Fonte: NASS & HEIBERGER (1986).

Na estrutura básica do poli(cloreto de vinila) observa-se os átomos volumosos de cloro, alternados na cadeia polimérica, Figura 18. Esta estrutura gera incompatibilidade com hidrocarbonetos não-polares, ou seja, é resistente à gasolina

e aos óleos minerais, porém solúvel em solventes fortemente polares, como acetona e hidrocarbonetos clorados (WIEBECK & PIVA, 2001; NUNES, 2002).



Fonte: adaptado de ChemTube3D (2014).

O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com este material misturados com outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando assim sua separação para reciclagem (RODOLFO JR. & MEI, 2007, p. 12).

2.2.2 – Fibra do Coco

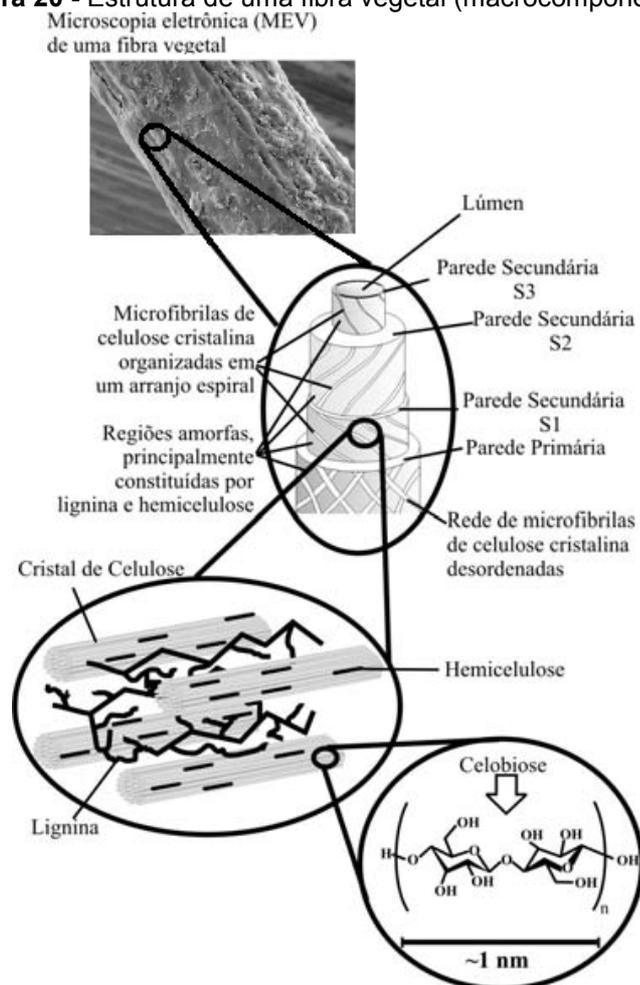
A fibra do coco, também conhecida como coir ou caipo (Figura 19), encontra-se no mesocarpo entre a casca verde (epicarpo) e o endocarpo (parte lenhosa). Trata-se de um material fibroso, grosseiro, de cor avermelhada composto basicamente de materiais lignocelulósicos: celulose (43%), lignina (45%) e pectina (4,9%) (MENDES, 2002; MACHADO, 2011), conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 19 - Estrutura do coco



Fonte: Adaptado de Cascais Agroindústria (2014) e CORREA (2011)

Figura 20 - Estrutura de uma fibra vegetal (macrocomponentes).



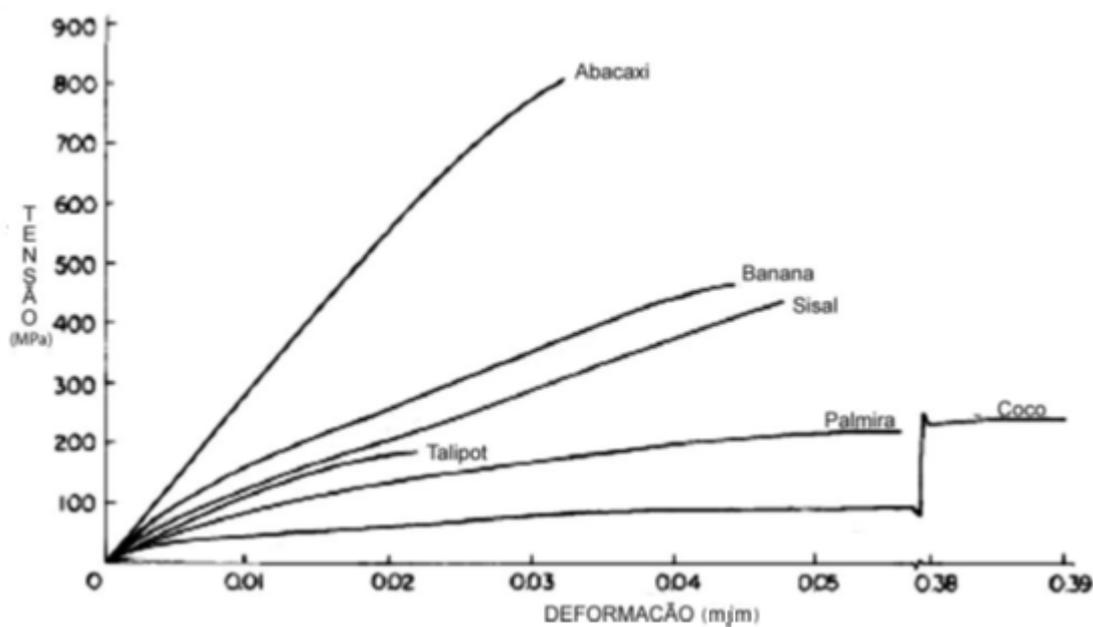
Fonte: Adaptado de SILVA (2009) e TOMCZAK (2010).

A celulose é o principal constituinte estruturante, sendo um polissacarídeo linear de alto peso molecular formado principalmente de glicose, responsável pela estabilidade e resistência das fibras. A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela polimerização de vários açúcares (glicose, xilose, galactose, arabinose e manose), atua como ligante entre a celulose e a lignina, um polímero complexo responsável pela formação da parede celular (PASSOS, 2005; CASTILHOS, 2011).

A fibra de coco apresenta uma elasticidade muito grande, Figura 21, maior que de outras fibras vegetais, além de grande capacidade de resistir à umidade, condições climáticas e à água do mar (FAGURY, 2005), podendo ainda resistir a temperaturas de até 200°C, sem perda significativa das principais propriedades, o que a torna bastante atraente para utilização como fibra de reforço na composição de novos materiais (biocompostos) com polímeros tais como

polietileno, poliéster, polipropileno (PANNIRSELVAM et al., 2005; SENHORAS, 2004).

Figura 21 - Curvas típicas de tensão-deformação de algumas fibras naturais



Fonte: SATYANARAYANA (1986)

Os processos convencionais de desfibramento da casca diferem, tanto em rendimento quanto em tipos de produtos gerados, dependendo de seu objetivo. O processo convencional, cujo principal propósito é a produção de fibra longa, ocorre de duas formas: por maceração ou desfibramento mecânico. A maceração é realizada nas fibras de coco verde, enquanto o desfibramento mecânico ocorre nas fibras de coco seco.

A maceração é um processo de origem biológica, no qual as cascas de coco são imersas em água por um período de 4 a 12 semanas para que ocorra uma fermentação anaeróbica espontânea da matéria vegetal, auxiliando a liberação dos feixes fibrosos. Depois de maceradas, as cascas seguem para o desfibramento, onde ocorre a separação, seguida de lavagem em água corrente para a remoção parcial da lignina. Então, seguem para a secagem ao sol ou em estufas, por fim são separadas através de peneiramento (CASTILHOS, 2011)

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), juntamente com a metalúrgica FORTALMAG desenvolveram um equipamento, Figura 22, para a

obtenção do pó e fibra da casca de coco verde. A produção é realizada basicamente em três etapas (ROSA, et al., 2009, p. 172):

- Trituração: a máquina de trituração utiliza facas rotativas em disco fatiando a casca que, em seguida, passa por marteletes fixos, responsáveis pelo esmagamento da parte fibrosa do fruto.

- Prensagem: o material triturado é transportado para uma prensa rotativa horizontal composta por um conjunto de cinco rolos emborrachados, que extrai o excesso de líquido do produto triturado.

- Seleção: após a prensagem, as fibras, que correspondem a 30% do produto final são separadas do pó, equivalente a 70%, em uma máquina selecionadora, que utiliza marteletes fixos helicoidais e uma chapa perfurada.

A fibra longa passa pelo processo de “penteamento”, seguido pela secagem em estufa e pelo enfardamento (CORREA, 2011).

Figura 22 - Equipamento para processamento da casca de coco verde



Fonte: CASTILHOS (2011).

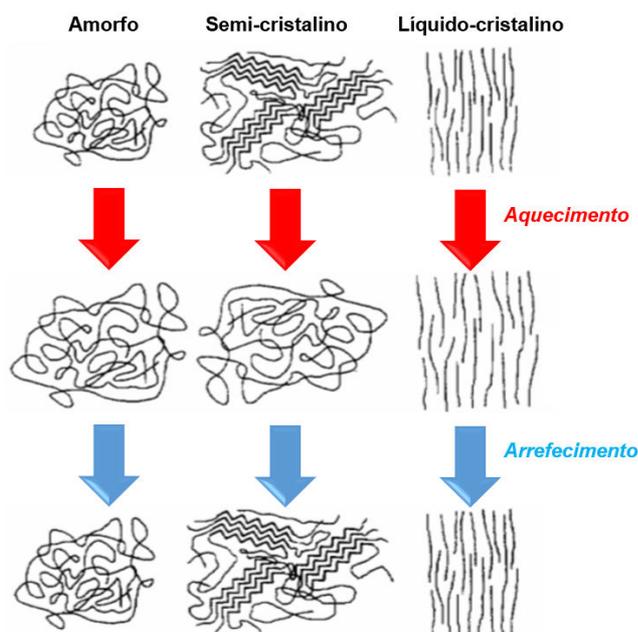
2.2.3 – Formas de Processamento

Em uma resina termoplástica, as moléculas de cadeia longa são mantidas juntas pelas atrações intermoleculares relativamente fracas, tais como as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio. Quando o material é aquecido, as forças intermoleculares enfraquecem, separando as cadeias poliméricas, ocasionando o amolecimento da resina, eventualmente tornando-se uma massa fundida viscosa,

voltando a solidificar mediante arrefecimento. Este comportamento é repetitivo, permitindo assim, o reprocessamento de materiais termoplásticos (Reciclagem).

A Figura 23 apresenta esquematicamente o efeito do processamento sobre as configurações (arranjos) de polímeros termoplásticos.

Figura 23 - Efeito do processamento sobre a morfologia de resinas termoplásticas.

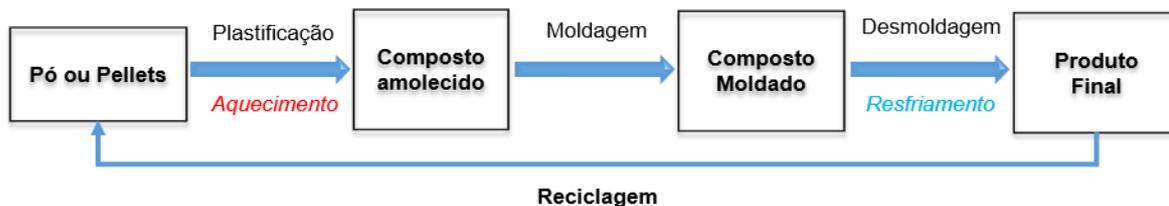


Fonte: Adaptado de MALLOY (1994)

O termoplástico passa normalmente por etapas que envolvem o aquecimento do material seguida de conformação mecânica para chegar no seu formato final, conforme esquema da Figura 24. De um modo geral podemos classificar o processamento de termoplásticos de acordo com as seguintes técnicas:

- Processos Contínuos (Extrusão)
- Preenchimento de molde (moldagem por compressão, injeção)
- Moldagem de pré-forma (sopro, conformação térmica)
- Moldagem gradual (revestimento, rotomoldagem)

Figura 24 – Processamento de Polímeros Termoplásticos

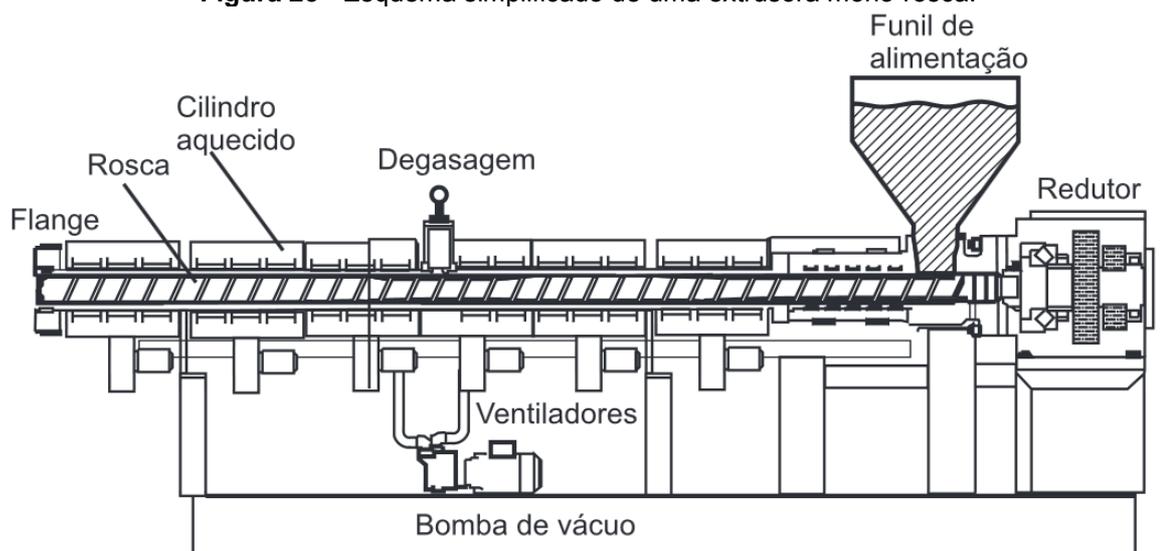


Fonte: Próprio autor (2014)

2.2.3.1 – Extrusão

A extrusão é usada para produzir semi-acabados, como compostos na forma de pellets ou chapas, ou acabados, como: perfis, espaguetes, tubos, revestimentos de cabos, etc. O processo de extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um canhão ou cilindro aquecido (Figura 25) de maneira controlada, por meio da ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação. Na saída do canhão ou cilindro, de um modo geral, o material é comprimido contra uma matriz no cabeçote, que em seguida é resfriado em um banho de água, dando forma ao produto final (RODOLFO JR., et al, 2006; DE PAULI, 2008).

Figura 25 - Esquema simplificado de uma extrusora mono-roscas.

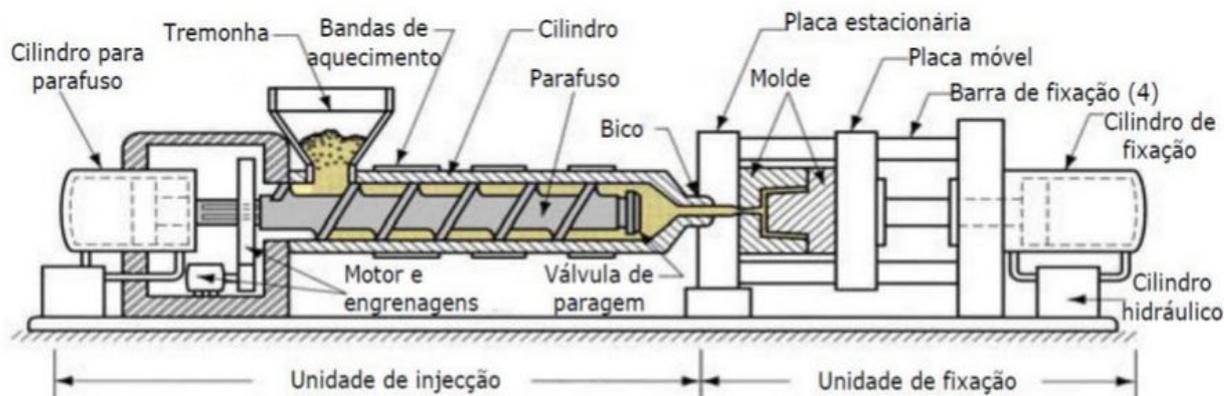


Fonte: RODOLFO JR. et al. (2002)

2.2.3.2 – Moldagem por Injeção

O processo de moldagem por injeção é uma técnica de moldagem que consiste basicamente em forçar sob pressão a entrada do composto fundido, material polimérico, através de uma rosca-pistão semelhante ao da extrusora, para o interior da cavidade de um molde, Figura 26. Após o resfriamento da peça, a mesma é extraída e um novo ciclo de moldagem ocorre (RODOLFO JR., et al, 2006; DE PAULI, 2008).

Figura 26 - Representação esquemática de um conjunto de injeção do tipo rosca-pistão

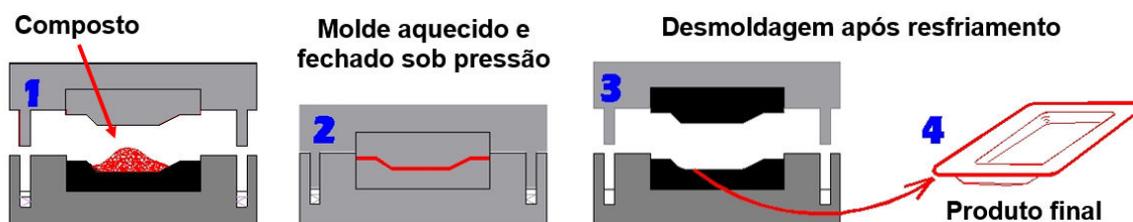


Fonte: JÚNIOR (2014).

2.2.3.3 – Moldagem por Compressão

A moldagem por compressão é talvez o método mais antigo e simples para conformar peças de plástico e também compósitos em matriz polimérica. É semelhante ao método usado em estamparia de chapas metálicas a frio, a diferença básica do caso da moldagem de chapas metálicas é o aquecimento do material polimérico antes da prensagem. De um modo geral uma quantidade medida de pó, grânulos ou pellets, é colocada dentro da cavidade do molde, onde o calor do molde permite que o material amoleça e a pressão que o mesmo preencha toda cavidade, conforme demonstrado na Figura 27.

Figura 27 - Moldagem por compressão



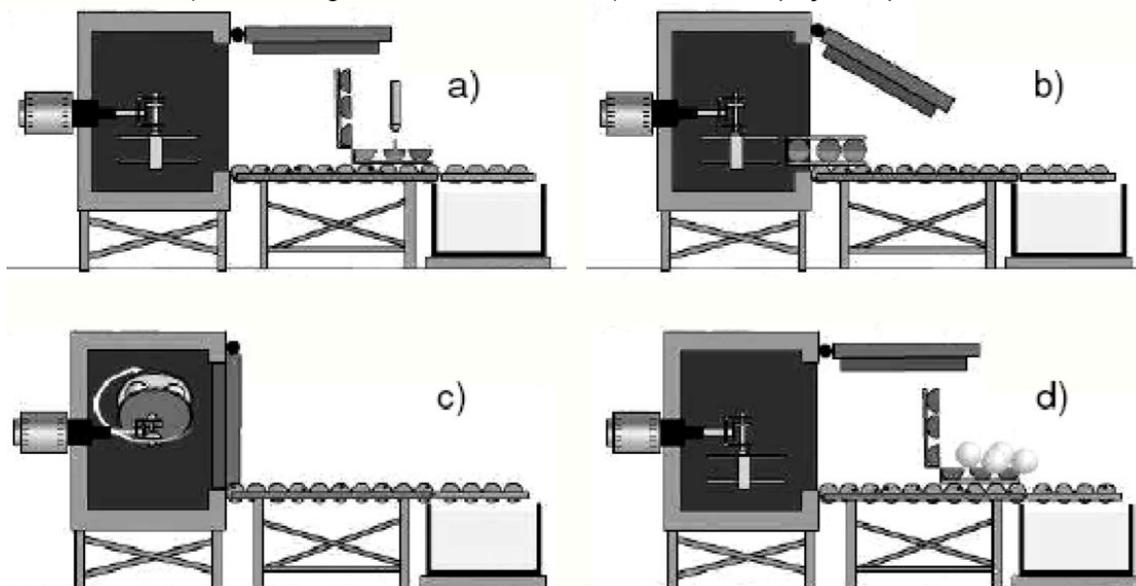
Fonte: Adaptado de BALL (2014).

2.2.3.4 – Rotomoldagem

A moldagem rotacional é um processo simples, configurando-se de um molde constituído de duas ou mais peças, abastecido com o material polimérico na forma de pó. Este molde é colocado dentro de um forno aquecido a temperaturas muito superiores às usadas nos outros métodos de processamento e durante um

tempo maior do que os tempos típicos de processamento por extrusão ou injeção, girando em dois movimentos com rotações baixas e distintas. Depois de completado o recobrimento da face interna do molde com o polímero, o molde é resfriado e a peça é desmoldada. A Figura 28 mostra um esquema do processo de rotomoldagem (DE PAULI, 2008).

Figura 28 - Esquema do processo de rotomoldagem: a) enchimento dos moldes, b) colocação dos moldes no forno, c) rotomoldagem dentro do forno e d) retirada das peças depois do resfriamento.



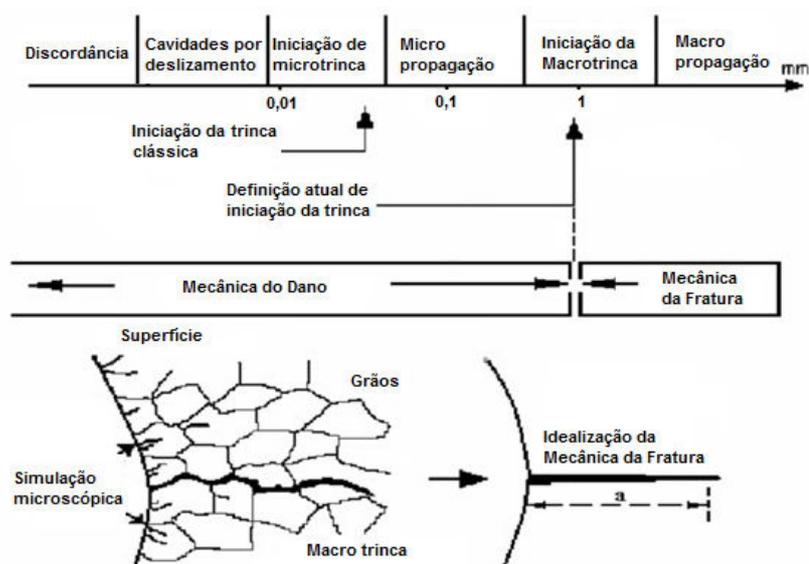
Fonte: DE PAULI (2008).

3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 – Mecânica do Dano em Meio Contínuo (MDC)

A Mecânica do dano, recentemente, tem despertado um grande interesse na Europa, pois a mecânica da fratura é o principal ramo da mecânica dos sólidos, no entanto, esses dois ramos são complementares de acordo com a escala da análise: micro a meso para Mecânica do Dano e meso a macro para mecânica da fratura, conforme Figura 29.

Figura 29 - Esquema do crescimento de trincas por fadiga, iniciação de trincas microscópica (CHABOCHE, 1987).



Fonte: CODES (2006).

Historicamente a Mecânica do Dano foi introduzido pela primeira vez para o fenômeno de ruptura por fluência em seguida para fratura dúctil, posteriormente, para a fadiga de baixo ciclo e só recentemente para a fratura quase frágil e fadiga de alto ciclo; sendo a dificuldade relacionar o dano para uma deformação plástica cada vez menor (ALLIX & HILD, 2002).

1958 - Primeiro conceito de uma variável escalar, chamada *continuidade*, para modelagem da perda de resistência durante a fluência terciária (L. M. Kachanov).

1968 - Conceito da tensão efetiva (Y. N. Rabotnov).

1971 - Princípios da deformação equivalente para se escrever o acoplamento entre dano e deformação (J. Lemaitre).

- 1972 - O termo "Mecânica do Dano Contínuo - MDC" é introduzido (J. Hult).
- 1974 - Primeiras aplicações da MDC para fluência de estruturas (F. Leckie, D. Hayhurst).
- 1975 - Interação Fluência-Fadiga (J. –L. Chaboche, J. Lemaitre, M. Chranowski).
- 1976 – Relação teórica entre o dano e elasticidade (B. Budiansky).
Medição do dano por perda de rigidez (J. Dufailly, J. Lemaitre).
O modelo de Gurson para dano dúctil (A. Gurson).
- 1978 - Variável dano no âmbito da termodinâmica dos processos irreversíveis (J. Lemaitre, J. –L. Chaboche).
- 1979 - Princípio da energia equivalente para dano anisotrópico (J. –P. Cordebois, F. Sidoroff).
- 1981- Definição fenomenológica e física da variável dano anisotrópico (S. Murakami, D. Krajcinovic).
Dano dúctil em estruturas (V. Tvergaard, G. Rousselier).
- 1983 - Dano anisotrópico baseado no princípio da tensão equivalente em estruturas compósitas (P. Ladevèze).
- 1980/90 - Aplicação dos conceitos de dano para:
- *fratura dúctil de estruturas*
 - *fadiga de baixo ciclo*
 - *compósitos*
 - *problema de danos localizados*
- 1990/2000 - Aplicação dos conceitos de dano para:
- *fratura frágil de estruturas*
 - *fadiga de alto ciclo*
 - *cerâmicos*
 - *micromecânica do dano*

A Mecânica do Dano em Meio Contínuo (MDC) é um ramo da mecânica dos sólidos em meio contínuo, onde é possível formular modelos constitutivos capazes de descrever o estado de degradação interna de sólidos devido a sua relativa simplicidade, versatilidade e consistência (FREITAS *et al.*, 2010; RODRIGUES, 2011).

A mecânica do dano de materiais compósitos pode ser resolvida em três escalas diferentes, dependendo do problema em questão (MELRO, 2011; CARRASCO, 2008):

Microescala – Esta é a dimensão da heterogeneidade no compósito, denominada também escala atômica ou microscópica. O comportamento mecânico dos dois constituintes (fibra e matriz) é o principal foco das análises realizadas nesta escala, ou seja, a interação entre os constituintes e o comportamento resultante do compósito (campos da microtensão e microdeformação) é o principal interesse deste nível de escala.

Mesoescala - Denominada escala intermediária ou mesoscópica, onde podem se definir as equações constitutivas para a análise mecânica. As propriedades mecânicas e elásticas do compósito podem ser determinadas através da experimentação, mas a modelagem nessa escala não fornece qualquer informação sobre a interação entre os constituintes. No entanto, esta escala pode ser muito mais facilmente aplicada à análise de grandes estruturas do que a microescala, uma vez que não requer muito esforço computacional. Nesta escala o dano é caracterizado pelo crescimento e coalescência de microtrincas ou microvazios que iniciam uma trinca.

Macroescala - é a escala das estruturas a analisar. O material é considerado homogêneo e os efeitos dos materiais constituintes são representados apenas pelas propriedades aparentes médias do material compósito. O dano é caracterizado pelo crescimento de uma trinca.

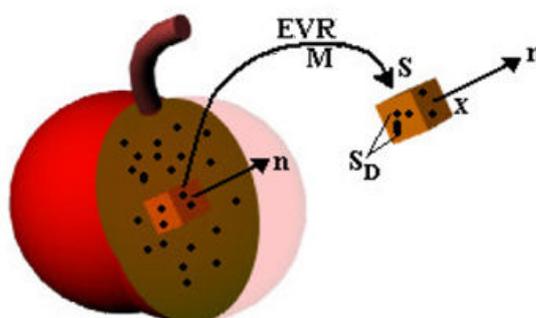
Supondo-se que existe um nível de escala para que as propriedades possam ser calculadas e que esta escala é pequena em comparação com as dimensões da estrutura, pode-se realizar uma análise da resposta do material com o esforço computacional razoável e ainda considerar as interações entre os constituintes e sua influência nos campos da microtensão (e microdeformação), iniciação da microtrinca, danos interfacial fibra-matriz, etc. Este nível de escala é conhecido como um Elemento de Volume Representativo (EVR) (MELRO, 2011).

O Elemento de Volume Representativo não pode ser demasiadamente pequeno uma vez que isso iria prejudicar a representatividade do material em análise e não pode ter uma dimensão muito grande, já que isso pode comprometer a possibilidade de analisar numericamente, ou seja, deve ser grande o bastante para representar uma média dos microprocessos.

Para uma análise numérica, são comumente consideradas para os polímeros e a maioria dos compósitos uma magnitude do Elemento de Volume Representativo da ordem de $(1 \text{ mm})^3$, que é de escala meso mecânica (LEMAITRE, 2001).

A maioria dos modelos de dano contínuo considera um corpo com dano e um Elemento de Volume Representativo (EVR) como sendo um ponto M orientado por um plano pelo seu vetor normal \vec{n} e sua abscissa x ao longo da direção \vec{n} , como na Figura 30.

Figura 30 – Elemento de volume representativo



Fonte: Adaptado de LEMAITRE (1983).

Onde:

- S é a área da interseção do plano com o EVR;
- S_D é a área efetiva das interseções de todas as microtrincas ou microcavidades as quais se encontram dentro de S ;

A maior parte dos modelos de dano contínuo introduz uma variável de dano na mesoescala relacionada com a densidade volumétrica de microvazios ρ (porosidade ou ductilidade) ou mais geralmente para a densidade de defeitos superficial D (microfissuras e microvazios) em qualquer plano do EVR.

$$\rho = \delta V_{\text{cavidades}} / \delta V_0 \Rightarrow 0 \leq \rho < 1 \quad (3.1)$$

$$D = \delta S_{\text{defeitos}} / \delta S_0 \Rightarrow 0 \leq D < 1 \quad (3.2)$$

Onde δV_0 e o tamanho do volume e δS_0 o tamanho da superfície, iniciais, do EVR.

Estas variáveis representam a fragilidade dos materiais, o que produz uma diminuição da rigidez elástica, no campo de tensão real, e em muitas outras propriedades. Este acoplamento é frequentemente introduzido nas equações

constitutivas elásticas e plásticas através da termodinâmica dos processos irreversíveis. A evolução da ρ ou D representa a deterioração dos materiais até mesofratura. Na mesoescala, o dano é observado de várias maneiras dependendo da natureza do material, tipo de carregamento e temperatura.

Logo temos que:

$D = 0$ – material do EVR sem dano;

$D = 1$ – material do EVR completamente quebrado em duas partes.

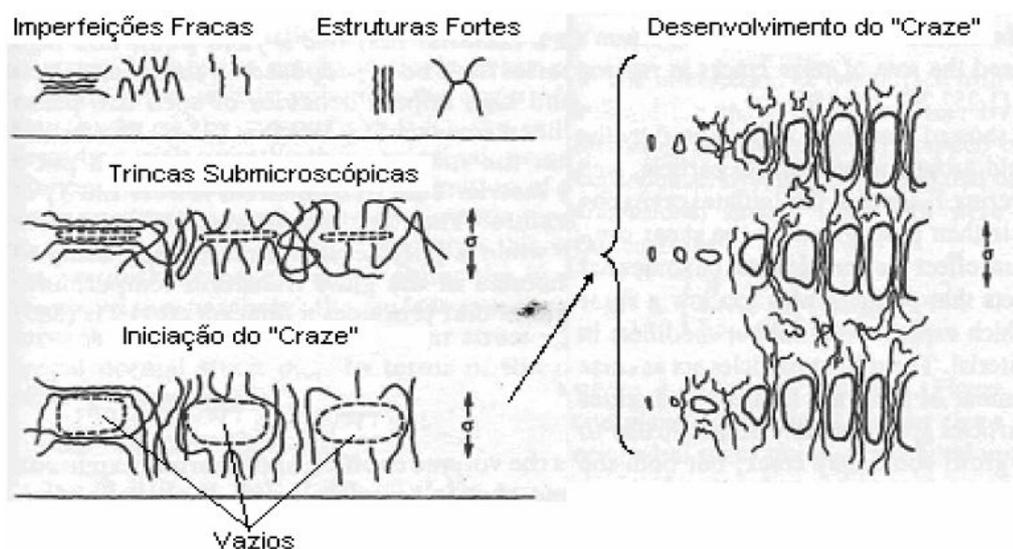
De fato, a falha ocorre para $D < 1$ através de um processo de instabilidade.

3.1.1 – Manifestações do Dano em materiais poliméricos.

Todos os mecanismos de danificação criam microdeformações plásticas, no entanto alguns materiais necessitam de tratamento especial, ainda que o mesmo formalismo se aplique.

- Caso dos polímeros, onde a danificação ocorre a partir da quebra de ligações que compõem as cadeias moleculares, ou seja, na formação de “crazes” ou fissuras, Figura 31.

Figura 31 - Defeitos intrínsecos microestruturais e sua importância na formação de “crazing” em polímeros semi-cristalinos.

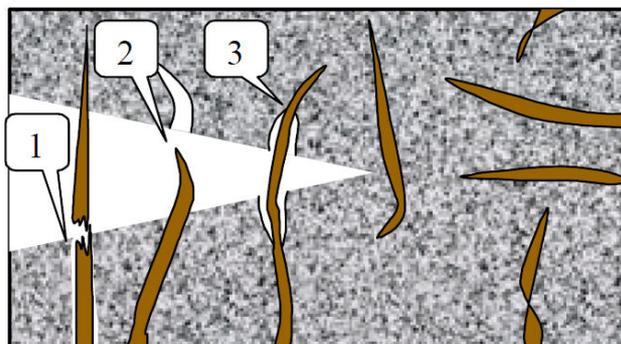


Fonte: BUENO (2008)

A formação de “craze” está associada a um processo de dilatação que, de um lado é intensificado por um estado de tração hidrostática e, por outro, retardado por um estado de compressão hidrostática (LIMA, 2012; MEYERS & CHAWLA, 1999)

- Descolagem de interfaces em compósitos, ou seja, separação entre a fibra e a matriz polimérica.

Figura 32 - Representação esquemática de uma fissura em materiais compósitos reforçados com fibras naturais.



Fonte: COUTTS (1986)

A Figura 32 mostra a interação entre matriz e o reforço diante de uma solicitação mecânica em que há uma fissura atravessando o compósito, o número (1) representa uma fibra rompida, o (2) uma fibra arrancada, exemplificando um caso onde a fibra escorrega da matriz e o (3) uma fibra íntegra, porém se deformando, isto é, absorvendo parcialmente a energia a qual o material está submetido (SILVA, 2002). As interfaces fibra/matriz constituem os elos fracos da corrente nas deformações e da ruptura (LEMAITRE E CHABOCHE, 2004).

3.1.2 – Princípios gerais de equivalências de resposta constitutivas

Os princípios descritos a seguir permitem que se formulem relações constitutivas para meios contínuos com dano, envolvendo medidas nominais de tensão e de deformação.

Caso o Elemento de Volume Representativo seja carregado por uma

força $\vec{F} = \vec{n} F$, a tensão uniaxial é:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.3)$$

Admitindo-se que o conjunto de defeitos seja totalmente incapaz de transferir tensões e levando-se em conta somente a parte íntegra da seção S , pode-

se definir uma tensão dita efetiva $\tilde{\sigma}$ como sendo o carregamento pela superfície que efetivamente resiste ($S_0 - S_d$):

$$\tilde{\sigma} = \frac{F}{S_0 - S_d} \quad (3.4)$$

Introduzindo a variável dano D da eq.(3.2),

$$\tilde{\sigma} = \frac{F}{S_0 \left(1 - \frac{S_d}{S_0}\right)} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{1 - D} \quad (3.5)$$

Considerando a hipótese de deformação equivalente (LEMAITRE & CHABOCHE, 1985) onde o estado de deformação, uni ou tridimensional, de um material com dano é obtido a partir da lei do comportamento do material íntegro, bastando para isso substituir a tensão normal pela tensão efetiva.

$$\varepsilon_e = \frac{\tilde{\sigma}}{E} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_e = \frac{\sigma}{(1 - D)E} \quad (3.6)$$

Logo podemos reescrever o módulo de elasticidade para um material danificado:

$$\tilde{E} = \frac{\sigma}{\varepsilon_e} \quad \Rightarrow \quad \tilde{E} = E(1 - D) \quad (3.7)$$

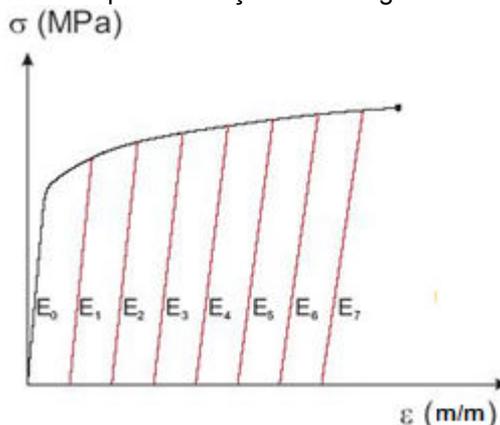
Se for considerado o módulo de elasticidade efetivo do material danificado, os valores de dano podem ser derivados a partir das medições de E , desde que o primeiro módulo de elasticidade E seja conhecido:

$$D = 1 - \frac{\tilde{E}}{E} \quad (3.8)$$

Quando um corpo é tensionado, os espaços vazios ou dano aumentam. Este aumento do dano reduz a área efetiva disponível para a transferência de carga, reduzindo subsequentemente o módulo de elasticidade, conforme observado na

Figura 33, onde é representado um ensaio de tração envolvendo carga e descarga de uma amostra.

Figura 33 - Ensaio típico de tração com carga e descarga.



Fonte: Indian Institute of Science (2014).

3.1.3 – Dano Crítico (D_c)

Considera-se como ruptura na mesoescala o caso de danificação completa $D = 1$, onde a iniciação da trinca ocupa totalmente a superfície do EVR. Em muitos casos, isso é causado por um processo de instabilidade o qual induz à ruptura das ligações atômicas na área resistente restante, correspondendo assim, a um valor crítico de dano D_c , o qual depende do material e das condições de carregamento (JÚNIOR, 2004).

A degradação final do material é caracterizada por um valor crítico da tensão efetiva $\tilde{\sigma}_c$ agindo em uma área resistente.

$$\tilde{\sigma}_c = \frac{\sigma}{1 - D_c} \quad \Rightarrow \quad D_c = 1 - \frac{\sigma}{\tilde{\sigma}_c} \quad (3.9)$$

Logo é possível obter o valor crítico do dano em uma iniciação de uma mesotrincas ocorrendo para uma tensão unidimensional σ . A tensão crítica efetiva $\tilde{\sigma}_c$ sendo identificada para cada material, D_c deve variar entre $D_c \approx 0$ para uma fratura frágil pura e $D_c \approx 1$ para uma fratura dúctil pura, mas usualmente D_c remanesce da ordem de 0,2 a 0,5 (MURAKAMI, 2012).

Essa relação, aplicada a um teste de tração monotônico puro define o correspondente dano crítico D_c , o qual é tido como uma referência de cada material.

$$D_c = 1 - \frac{\sigma_R}{\sigma_c} \quad (3.10)$$

Onde σ_R corresponde a tensão de ruptura.

3.1.4 – Relação entre Dano e o índice de Tsai-Wu

Obter uma variável de forma quantitativa que seja capaz de caracterizar o fenômeno de danificação de um material não é uma questão trivial. No entanto, podem ser encontrados na literatura diversos trabalhos em que as equações constitutivas dos materiais são funções de uma variável escalar do dano. A maior parte destes trabalhos, assumem que o dano está relacionado com uma expressão equivalente da tensão e ao histórico de carregamento do material (TUMINO, et al., 2006).

Dentre os estudos surge a proposta de vinculação entre a variável dano D e um parâmetro representativo do estado de deformação multiaxial em um material compósito e firmemente relacionado com os valores experimentais de resistência a falha, índice Tsai-Wu (Ψ).

O critério de Tsai-Wu pode ser expresso em termos de tensão ou deformação (SWANSON, 1997).

$$\Psi = G_{11}\varepsilon_1^2 + 2G_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2 + G_{22}\varepsilon_2^2 + G_{66}\gamma_{12}^2 + G_1\varepsilon_1 + G_2\varepsilon_2 = 1 \quad (3.11)$$

sendo G_{ij} e G_i parâmetros de resistência mecânica, característico do material:

$$G_{11} = \frac{1}{\varepsilon_{1uT}\varepsilon_{1uC}}; \quad (3.12)$$

$$G_1 = \frac{1}{\varepsilon_{1uT}} + \frac{1}{\varepsilon_{1uC}}; \quad (3.13)$$

$$G_{22} = \frac{1}{\varepsilon_{2uT}\varepsilon_{2uC}}; \quad (3.14)$$

$$G_2 = \frac{1}{\varepsilon_{2uT}} + \frac{1}{\varepsilon_{2uC}}; \quad (3.15)$$

$$G_{66} = \frac{1}{\gamma_{12u}^2} \quad (3.16)$$

Onde:

ε_{1uT} , ε_{1uC} , ε_{2uT} , ε_{2uC} são as deformações na ruptura por tração (T) e por compressão (C) uniaxial nas direções longitudinal (1) e transversal (2), respectivamente.

γ_{12u} cisalhamento puro biaxial.

O termo G_{12} deve ser obtido a partir de testes biaxiais, mas em geral é tomado como: (TUMINO, et al., 2006)

$$G_{12} = 0 \text{ ou } G_{12} = -0,5\sqrt{G_{11}G_{22}} \quad (3.17)$$

Para relacionar o dano com o índice de Tsai-Wu foi adotada a lei de potência simples:

$$D = \Psi^\alpha \quad (3.18)$$

onde o parâmetro α deve estar ajustado com os dados experimentais obtidos a partir de ensaios de caracterização.

No caso de tração uniaxial na direção longitudinal (1), supondo de forma simplificada $\varepsilon_{1uC} = -\varepsilon_{1uT}$ e substituindo as equações (3.12) e (3.13) na equação (3.11), temos:

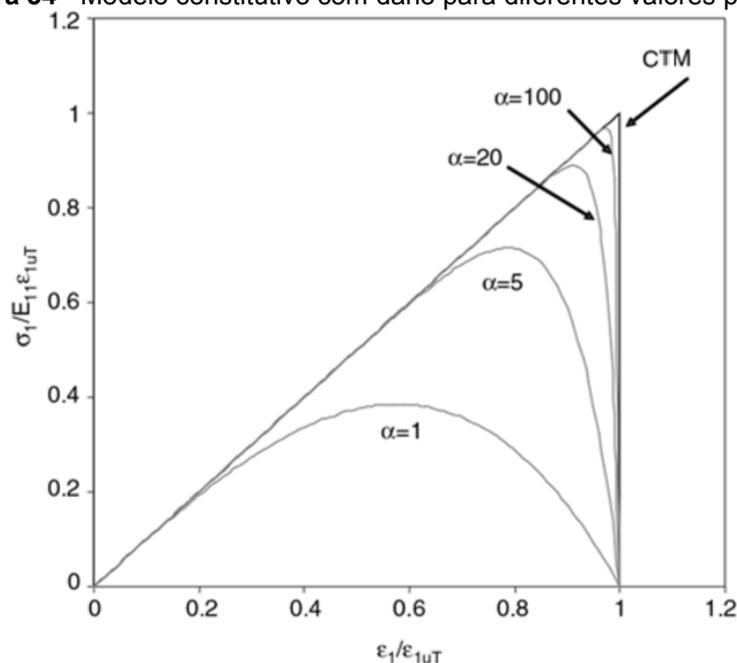
$$\Psi = \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{1uT}} \right)^2 \quad (3.19)$$

Logo, a equação (3.6) pode ser reescrita utilizando as relações (3.18) e (3.19):

$$\frac{\sigma_1}{E_{11}\varepsilon_{1uT}} = (1 - D) \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{1uT}} = \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{1uT}} \right)^{2\alpha} \right] \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{1uT}} \quad (3.20)$$

O modelo do dano com base no índice de Tsai-Wu aproxima-se do Critério da Tensão Máxima (ou deformação) - CTM, com o aumento do valor de α , conforme demonstrado na Figura 34.

Figura 34 - Modelo constitutivo com dano para diferentes valores para α .



Fonte: TUMINO, et al., (2006).

A fim de satisfazer a condição de isotropia, α deve ser único e independente da direção do material (TUMINO, et al., 2006).

3.2 – Correlação de Imagens Digitais (CID)

Correlação de Imagens Digitais (CID) é um método óptico que emprega técnicas de rastreamento e registro de mudanças em imagens para medições precisas em domínios 2D e 3D. Esta é uma técnica muito utilizada em uma série de aplicações da ciência e engenharia para medir campos cinemáticos (deslocamentos e deformações) a partir da comparação de imagens em instantes diferentes de um processo (SCHREIER & ORFEU, 2009).

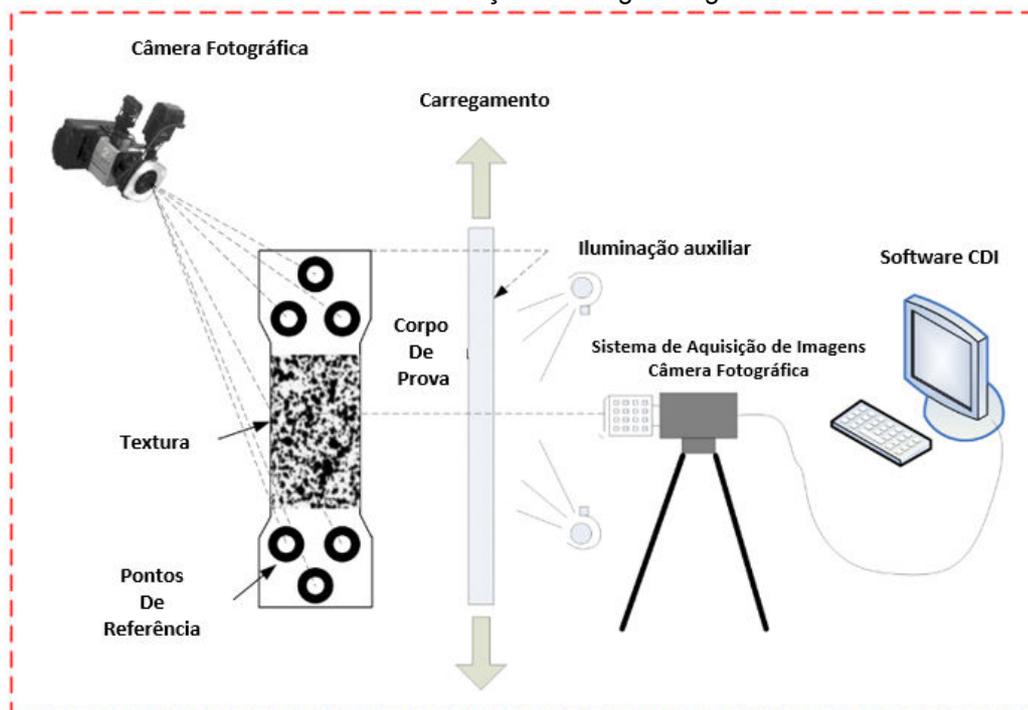
A utilização da técnica de CID compreende basicamente três etapas consecutivas:

- Preparação do corpo de prova, onde o mesmo precisa ser limpo para melhor aderência da tinta que será aplicada de forma a obter uma textura, ou seja, um campo onde existirá uma espécie de malha;
- Registro de imagens através de uma máquina fotográfica, da superfície do corpo de prova, em diferentes instantes ao longo do carregamento;

- Processamento das imagens obtidas, utilizando um programa de computador com os algoritmos de correlação de imagens implementados, obtendo-se os campos cinemáticos (deslocamento e deformação) desejados.

Na Figura 35 é possível visualizar o esquema típico de uma configuração experimental para utilização da técnica de correlação de imagens digitais.

Figura 35 - Exemplo da Configuração de um dispositivo de aquisição de imagens para o uso da técnica de correlação de imagens digitais.



Fonte: Adaptado de TANG, et al (2012)

O processamento de imagem pode ser definido como sendo a área que abrange as operações realizadas sobre imagens que resultam em informações destas imagens (SCURI, 2002).

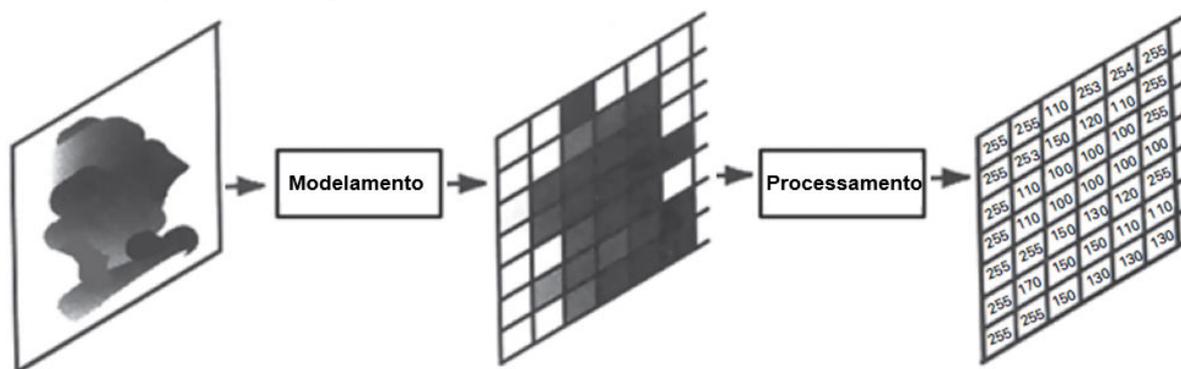
No processo de digitalização de uma imagem ocorre uma operação chamada de discretização da imagem, ou seja, ela passa de uma imagem contínua representada por uma função real, onde $f(x,y): R^+ \rightarrow R^+$, para uma imagem discreta, ou seja, x e y passam a assumir valores inteiros, dessa maneira $f(x,y): Z^+ \rightarrow R^+$. As operações realizadas sobre este tipo de imagem são conhecidas como processamentos de imagens digitais (PID).

No PID, trabalha-se basicamente com dois tipos de informações: visual e descritiva. A informação visual corresponde a imagem como ela é vista. Enquanto

que a informação descritiva refere-se ao modelo matemático que representa a imagem (SCURI, 2002).

Qualquer imagem digital pode ser representada por sua matriz de luminosidade. Esta pode ser considerada a informação descritiva desta imagem. A matriz de luminosidade pode ser representada através de uma função bidimensional discreta $f(x,y)$, sendo que cada combinação das variáveis x e y determina a posição de um pixel específico e o valor da função $f(x,y)$ a intensidade luminosa deste pixel. A Figura 36 mostra o exemplo de uma matriz de luminosidade de imagem monocromática.

Figura 36 - Imagem monocromática e sua respectiva matriz de luminosidade

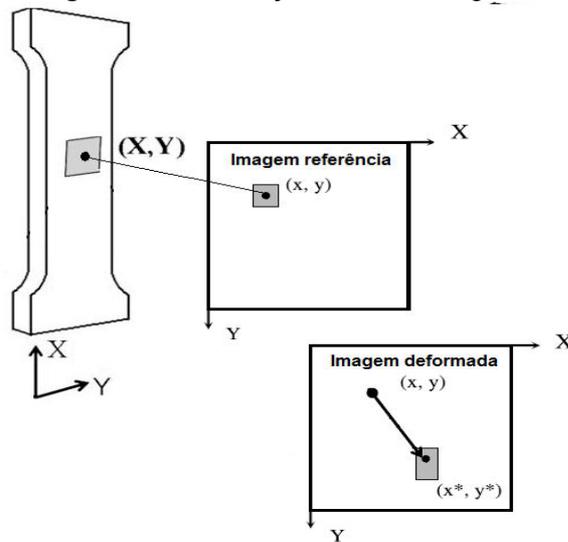


Fonte: RITTNER & LOTUFO (2011).

As operações que caracterizam um PID são realizadas sobre a informação descritiva da imagem, ou seja, são realizadas sobre a matriz de luminosidade desta imagem.

No caso da deformação, a determinação do campo de deslocamentos é realizada através da correlação entre duas imagens da mesma região: a imagem de referência, que corresponde à imagem do corpo não deformado, e a imagem alvo, que corresponde à imagem do corpo deformado. A correlação é feita em uma área específica ao redor de cada ponto de controle, como mostrado na Figura 37. Os pontos de controle são definidos a partir de uma grade gerada na superfície do corpo onde os deslocamentos serão determinados. Cada área ao redor dos pontos de controles será definida como funções bidimensionais que serão utilizadas na correlação.

Figura 37 - Correlação entre as imagens



Fonte: Próprio autor (2014)

A função que corresponde à área de correlação em um ponto de controle na imagem de referência pode ser representada por $I_0(x,y)$, enquanto que $I_n(x^*, y^*)$ corresponde à função da área de correlação em um ponto de controle na imagem alvo. Assume então a seguinte relação entre as imagens:

$$I_0(x,y) = I_n(x + u_1, y + u_2) \quad (3.11)$$

Os deslocamentos u_1 e u_2 são então determinados a partir do coeficiente de correlação cruzada normalizado C , que pode ser determinado pela seguinte equação:

$$C = \frac{\sum_{u_1, u_2} [I_0(x, y) \cdot I_n(x + u_1, y + u_2)]}{\left[\sum_{u_1, u_2} I_0(x, y)^2 \cdot \sum_{u_1, u_2} I_n(x + u_1, y + u_2)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.12)$$

Considerando a equação acima, os deslocamentos u_1 e u_2 são obtidos pela posição na qual o coeficiente de correlação apresenta seu valor máximo, ou seja:

$$C(u_1, u_2) = \max[C] \quad (3.13)$$

Assim, a correlação é realizada em função das componentes de deslocamento (u_1, u_2) e seus gradientes.

4- MATERIAL E MÉTODOS

4.1 – Material (Compósito Polimérico)

Os materiais utilizados no desenvolvimento do compósito são basicamente o PVC reciclado (matriz termoplástica) e a fibra de coco (reforço natural).

4.1.1 – Elaboração do Composto de PVC reciclado

A Empresa TuboLeve Ind & Com Ltdaⁱ possui diversos fornecedores de resíduos de PVC (oriundos de aterro, construção civil, etc.), sendo o material fornecido por algumas empresas entre elas cooperativas de reciclagem, de forma já separadas por cores e outras de forma misturada, porém de custo inferior. O material é acondicionado em fardos conforme Figura 38.

Figura 38 - Fardos com resíduos de PVC separados por coloração: branco, azul e preto.



Fonte: Próprio autor (2014)

4.1.1.1 - 1ª Moagem

Os resíduos de PVC, depois de separados e classificados são moídos em moinhos de facas rotativas, Figura 39. Os moinhos de facas possuem peneiras em sua parte inferior de forma a classificar a granulometria do plástico moído.

ⁱ Empresa fornecedora do PVC reciclado e apoiadora do projeto, end.: rua Eliezer de Freitas Guimarães, 610, Gavião, Caucaia - CE, CEP: 61622-020

Figura 39 - Moinho de facas (1ª moagem)



Fonte: Próprio autor (2014)

4.1.1.2 – Lavagem

O PVC, depois de moído, é lavado em tanques com agitadores contendo água ou solução de detergente aquecido, Figura 40. A lavagem é responsável pela retirada da gordura e dos detritos aderidos ao plástico.

Figura 40 - Sistema de lavagem - banheira, secadora e silo.



Fonte: Próprio autor (2014)

No tanque com água funciona um sistema de pás rotativas que revolvem os resíduos e os impulsionam para frente até chegarem num sistema de moinho, responsável por levar os resíduos lavados diretamente na secadora. A umidade destes materiais é removida por secagem e armazenagem em silos especiais para garantir melhor qualidade.

4.1.1.3 - 2ª moagem

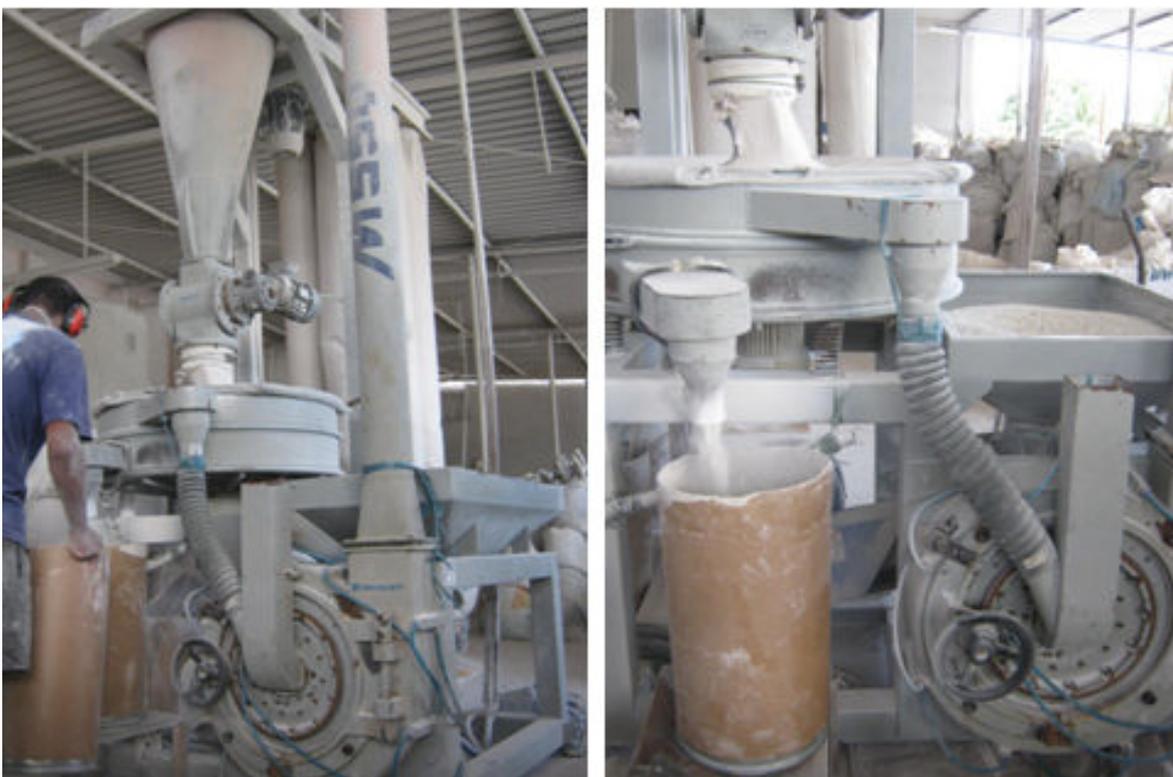
É importante que o material moído tenha dimensões uniformes, como mostradas na Figura 41, para que a fusão também ocorra uniformemente. Logo o material é submetido à nova moagem, em um moinho de martelo e posteriormente em um micronizador, Figura 42.

Figura 41 - 2ª moagem – resíduo de PVC após moinho de martelo e micronizador.



Fonte: Próprio autor (2014)

Figura 42 - Micronizador



Fonte: Próprio autor (2014)

4.1.2 – Fibra de coco

Também conhecidas como coir ou caipo, as fibras de coco recebidas em forma de fardos, após processo de desfibramento mecânico, têm como principais características serem bastante rígidas e de cor avermelhada. As fibras foram preparadas de três formas distintas: - fibras curtas, picadas com dimensões entre 20-25mm de comprimento, - fibras moídas e peneiradas manualmente com peneira de 60 *mesh*, conforme Figura 43, e na forma de manta após as fibras serem tratadas quimicamente, Figura 44.

Figura 43 - Fibras de coco: a) fardo doado pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), b) fibra moída 20 – 25 mm de comprimento e c) fibra peneirada 60 *mesh*.



Fonte: Próprio autor (2014)

Figura 44 – Fibras tratadas quimicamente e disposta em forma de manta.



Fonte: Próprio autor (2014)

As fibras utilizadas na confecção da manta sofreram tratamento químico alcalino por NaOH (mercerização) através de imersão em uma solução de 5% de NaOH (100g de fibra de coco por litro de solução de NaOH) à temperatura ambiente sob agitação vigorosa durante 2 horas, para a remoção parcial de lignina, hemiceluloses e outros resíduos. A hemicelulose é solúvel em baixíssimas

concentrações de álcali e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica (ALBINANTE, et al., 2013, p. 114). Após este período, as fibras foram lavadas em água destilada para remoção do NaOH da superfície e colocadas para secar na forma de manta sob aquecimento controlado (60 °C) durante 1h. Esse tratamento aumenta a rugosidade da superfície da fibra proporcionando uma melhora na aderência mecânica da fibra com a matriz polimérica (ALBINANTE, et al., 2013; LOPES, et al., 2008).

4.1.3 – Fabricação do Compósito – PVC reciclado com fibra de coco.

Na etapa de fabricação do compósito foram testadas três formas de disposição da fibra na matriz e dois processamentos de moldagem (extrusão ou por compressão), dando origem a três compósitos distintos: dois por extrusão, sendo um particulado e outro com fibras descontínuas orientadas; e um terceiro por compressão, reforçado por fibras descontínuas aleatórias.

4.1.3.1 – *Compósito Particulado Extrudado (C)*

Antes de ser obtido o compósito particulado, ou seja, um composto formado de partículas macroscópicas de um material como reforço em uma matriz formada por outro material (SILVA, 2004), o resíduo de PVC micronizado (matéria-prima) sofreu a incorporação de aditivos como plastificantes e estabilizantes formando a matriz polimérica, conforme formulação baseada nas práticas comuns dos transformadores de perfis rígidos de PVC (FELTRAN & DIAZ, 2007; RODOLFO JR., 2002) e o informado pelo fornecedor dos aditivos apresentada na Tabela 1. Foram preparados compósitos com 5% em volume de fibras micronizadas (60 *mesh*), onde o composto após ser preparado em um misturador de 50cv de baixa rotação 1750rpm, foi inserido na extrusora *REFENHAUSER 65Mn* dupla rosca com temperatura de processamento por extrusão variando de 135 a 170°C.

Tabela 1 - Formulação do compósito particulado.

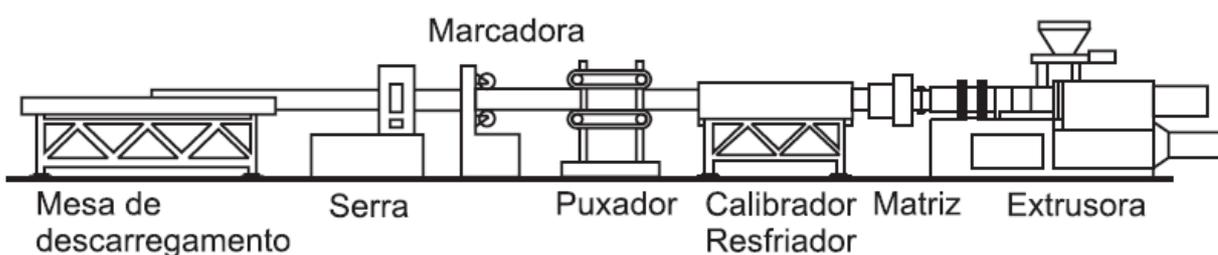
Componente	Dosagem (pcr*)	Fornecedor	Função na formulação
PVC reciclado	100	Recicladores	Resina de PVC
Baeropan®	2,65	Baerlocher do Brasil S.A.	Estabilizante térmico
Baerolub®	0,95	Baerlocher do Brasil S.A.	Lubrificante
Fibra de coco	5,5	EMBRAPA	Reforço

* *partes por cem partes de resina de PVC reciclado.*

Fonte: Próprio autor (2014)

O processo de produção de perfis rígidos do composto de PVC com fibra de coco iniciou-se na extrusora, conforme o esquema demonstrado na Figura 45, responsável pela gelificação, plastificação e homogeneização do composto originalmente na forma de pó. Uma vez fundido, o composto alimenta a matriz, responsável pela conformação do material na forma do produto final.

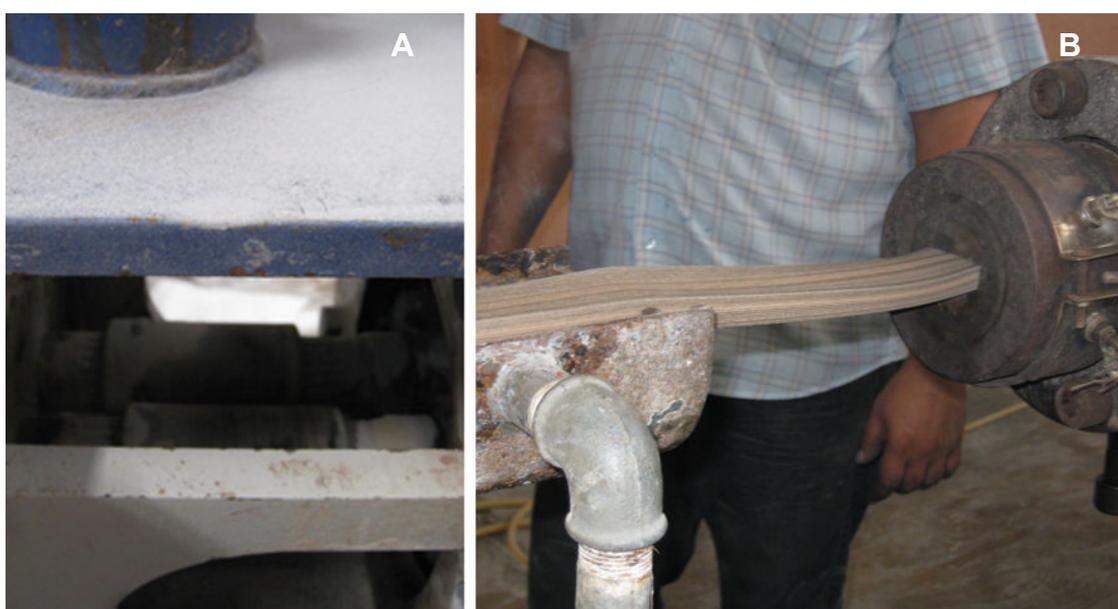
Figura 45 - Processo de extrusão



Fonte: RODOLFO JR. et al (2002).

O processo de extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio da ação bombeadora de duas roscas sem fim, Figura 46a, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, Figura 46b, a qual dá formato ao produto, que em seguida é resfriado e cortado.

Figura 46 - Processo de extrusão: a) roscas sem fim e b) saída do cilindro – matriz

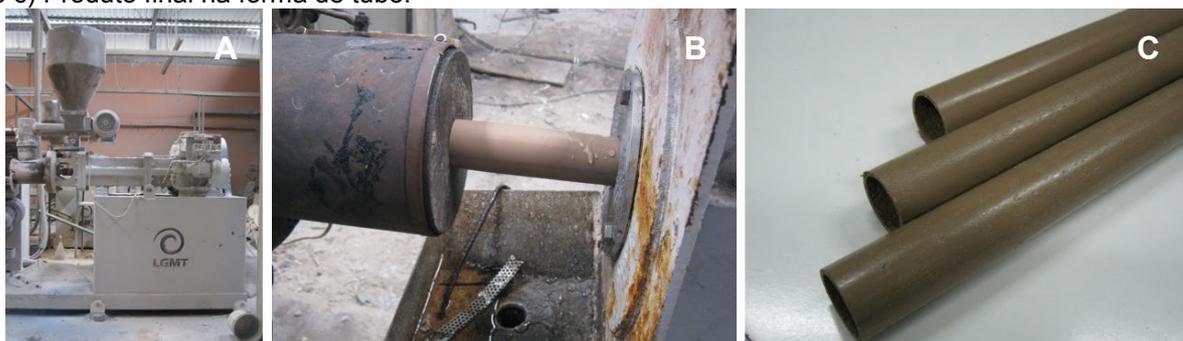


Fonte: Próprio autor (2014)

4.1.3.2 – Compósito Extrudado de PVC com Fibras Descontínuas (Comp)

O resíduo de PVC reciclado e micronizado (matéria-prima) sofreu a incorporação de aditivos (lubrificante Baerolub®, estabilizante térmico Baeropan® e pigmento Transcor®) no misturador de 50cv de baixa rotação 1750rpm, formando um composto semelhante ao desenvolvido para o composto do compósito particulado da Tabela 1, porém com a fibra de coco na forma descontínua, dimensões entre 20 – 25mm de comprimento, na proporção de 25pcrⁱⁱ, aproximadamente 20%, que em seguida foi inserido na extrusora LGMT 75Mm dupla rosca, com perfil de temperatura nas zonas da extrusora de 135 a 170°C, onde foi realizada a conformação do material na forma de tubo com diâmetro externo de 38mm e espessura da parede de 3mm, Figura 47.

Figura 47 - Processo de extrusão: a) extrusora LGMT 75Mm dupla rosca, b) saída do cilindro – matriz e c) Produto final na forma de tubo.



Fonte: Próprio autor (2014)

4.1.3.3 – Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias (CF)

O resíduo de PVC reciclado micronizado (R) foi inserido em uma fôrma de aço desmontável, para facilitar o desmolde, desenvolvida pelo pesquisador para fabricação de compósitos por compressão, Figura 48. Maiores detalhes da fôrma encontram-se no Anexo - A.

ⁱⁱpcr: siglas de “partes por cem partes de resina”. Significa a quantidade em massa de aditivo incorporada na formulação do composto de PVC, em relação a 100 unidades de massa da resina.

Figura 48 – Fôrma desmontável para fabricação de compósito por compressão.



Fonte: Próprio autor (2014)

Após a primeira camada do resíduo de PVC reciclado foi inserido a manta de fibra de coco tratada, posteriormente recoberta com uma nova camada do resíduo conforme apresentado na Figura 49.

Figura 49 – Sequência de manufatura do Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias



Fonte: Próprio autor (2014)

Em seguida o processamento prosseguiu em três etapas, o aquecimento em uma chapa elétrica dos materiais (matriz e fibras) a 200°C aproximadamente até a obtenção da consistência de pasta, para então ser colocada em uma prensa hidráulica para moldagem por compressão uniaxial a pressão de 200 MPa (DARBELLO, 2008), finalizando com resfriamento a temperatura ambiente antes de ser retirado do molde, Figura 50.

Figura 50 - Compósito de PVC reciclado reforçado com Fibras Descontínuas Aleatórias



Fonte: Próprio autor (2014)

4.2 – Caracterização do Material

4.2.1 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

Amostras com cerca de 50 mg na forma de pó do PVC reciclado foram analisadas por um espectrômetro de fluorescência de raios-X no Laboratório de Raios-X – LRX do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará no equipamento ZSXMini II – Rigaku para quantificação de elementos do F (Flúor) ao U (Urânio).

A técnica de FRX foi aplicada com o objetivo principal de determinar a constituição química nas amostras, método que consiste em um espectro de fluorescência de raios-X capaz de detectar a presença de átomos que participam de moléculas de aditivos, cargas, etc., permitindo sua determinação qualitativa e quantitativa (CANEVAROLO JR., 2004).

4.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Quatro amostras foram enviadas para a difração de Raios-X: Resíduo de PVC Reciclado micronizado (R), Fibra de coco (FC), mais os compostos na forma final PVC reciclado (PVCR) e Compósito particulado extrudado (C). Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas, permitindo assim realizar estudos morfológicos dos materiais. (CORDEIRO et al, 2012). A difração foi feita no equipamento *Panalytical X'Pert Pro MPD* equipado com um tubo de Cobalto, no intervalo de 10° a 100°, no Laboratório de Raios-X – LRX do

departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A identificação das fases foi feita utilizando-se o programa *PANalytical X'Pert HighScore Plus*.

4.2.3 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar qualitativamente os componentes dos materiais envolvidos na pesquisa: Fibra de Coco (FC), PVC Reciclado (R), composto de PVC reciclado com os aditivos (PVCR) e o compósito PVCR / fibra de coco micronizada (C). Para a análise espectral no infravermelho de uma amostra, faz-se passar através da amostra um feixe de luz infravermelha, e mede-se a quantidade de energia absorvida pela amostra a cada comprimento de onda. A partir desta informação obtém-se o espectro de transmissão ou de absorção, que mostra os comprimentos de onda do infravermelho a que a amostra absorve radiação. Pode-se então interpretar que tipos de ligações químicas estão presentes de acordo com as bandas de absorbância mais significativas, Tabela 2. (PAIVA, 2006).

Tabela 2 - Bandas de absorbância mais significativas do PVC comercial no FTIR – Transformada de Fourier

Caráter químico	Grupo	Tipo de vibração	Comprimento de onda cm^{-1} Banda aproximada
Alcanos	-CH ₂ - e -CH -CH ₂ - -CH em -CHCl-	estiramento deformação δ deformação δ	2962-2853 ^[19] 1430 ^[20] 1330-1250 ^[20]
	-C-C- -CH ₂ -	Absorção de propostas no plano de anéis aromáticos	1000-1200 ^[19] 962 ^[20]
Clorados ^[25]	C-Cl	<u>estiramento ν</u> conformacional tático atático	690 ^[20] 635 ^[21] 615 ^[21]

Fonte: DEL CARPIO (2009).

As amostras foram moídas em partículas finas de 2,0 mg e misturadas com 200 mg de brometo de potássio, *KBr*, compactados em pellets e em seguida, analisadas através de um espectrômetro de infravermelhos com transformada de Fourier (Shimadzu). Cada amostra foi registrada no intervalo 4000 - 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 10 varreduras.

4.2.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica usando calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada a fim de observar a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g da fibra de coco foi obtida a partir de medições de DSC realizada utilizando um equipamento *TA DSC-50*, sob uma atmosfera oxidante, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com fluxo de 60 mL/min entre -30 e 400 $^{\circ}\text{C}$. A amostra da fibra, com aproximadamente 10 mg, foi feita em um analisador térmico alemão *NETZSCH STA 449 F3*, pesada em recipiente de alumina e aquecida de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob uma atmosfera oxidante (taxa de fluxo de 20 mL/min).

Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo, temperaturas características (temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea) (HELENA, 2005).

4.2.5 – Análise Termogravimétrica

A termogravimetria (TG) possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (CANEVAROLO JR., 2004).

As curvas Termogravimétrica (TG) e de Termogravimetria Derivada (DTG) dos materiais: Fibra de Coco (FC), PVC reciclado (R), composto de PVC reciclado com os aditivos (PVCR) e o compósito PVC Reciclado / fibra de coco micronizada (C) foram obtidas em um equipamento da marca *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e*, conduzidas sob atmosfera de N_2 e ar atmosférico (fluxo de 50 cm^3/min), com taxa de

aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura entre (25 – 900 °C). Utilizou-se cadinho de Pt, com aproximadamente 6 a 8 mg de amostra à 60 *mesh*.

4.2.6 – Ensaio de Tração

Foram produzidos no mínimo 05 corpos de provas para cada compósito fabricado (particulados, adicionados de fibras descontinuas curtas (20-25mm) e reforçados com fibras tratadas descontinuas aleatórias) além do PVC reciclado, na forma de “halteres”, com base na norma D638 – *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, todos obtidos por corte diretamente do material acabado, suas dimensões encontram-se de acordo com o especificado na referida norma para amostras do Tipo I. O ensaio de tração foi realizado de maneira totalmente computadorizada, utilizando-se a máquina de ensaio marca EMIC, modelo DL10000, com velocidade de deslocamento de 5 mm/min em temperatura ambiente.

Os ensaios de tração foram realizados para cada um dos três compósitos fabricados (particulados, adicionados de fibras descontinuas curtas (20-25mm) e reforçados com fibras tratadas descontinuas aleatórias) além do composto de PVC reciclado e do composto de PVC a partir da resina virgem.

Nos ensaios foram utilizados o programa *Mtest*, software conectado a máquina de ensaio, responsável por captar as tensões máxima (σ_{max}), de escoamento (σ_{esc}) e de ruptura (σ_{rup}), além da deformação na tensão de ruptura. Contudo para o cálculo do módulo de elasticidade (E), foi utilizado a seguinte equação proposta pela norma ISO 527 (Manual SHIMADZU, 2011):

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (4.1)$$

Onde:

σ_1 = tensão em tração para o valor de deformação (ε_1) igual a 0,0005 (ou 0,05%)

σ_2 = tensão em tração para o valor de deformação (ε_2) igual a 0,0025 (ou 0,25%)

4.2.6.1 - Ensaio de Tração com a utilização da Correlação de Imagens Digitais.

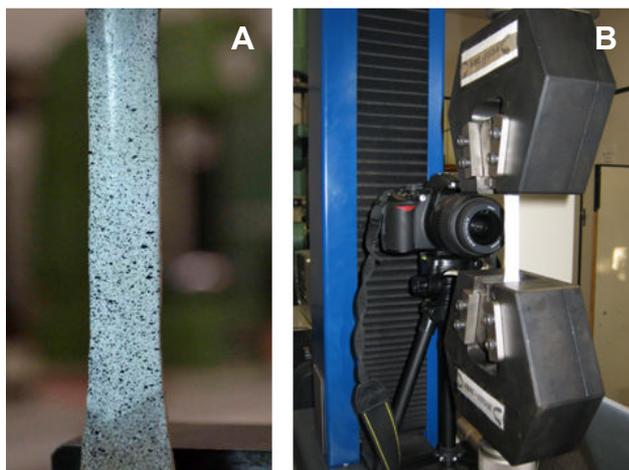
O uso da extensometria elétrica (Strain Gauge) para medir deslocamentos apresenta alguns inconvenientes como, por exemplo, difícil fixação além dos inúmeros fios utilizados na instrumentação. Diante deste fato, optou-se

pelo uso da técnica de Correlação de Imagens Digitais (CID), através do software *Correlli*^{Q4} que disponibiliza a função *gauge* (Virtual Gauge), no qual possibilita o cálculo da deformação média.

A utilização da técnica de correlação de imagens necessitou de uma preparação da superfície do corpo de prova, pois há a necessidade de existir um padrão bem estabelecido e não totalmente uniforme. A maneira mais comum para criar estes padrões é adotando-se a aplicação de uma tinta por spray na superfície a ser analisada (Figura 51a), de modo a gerar uma textura, ou seja, um campo onde existirá uma espécie de malha.

Alguns cuidados devem ser tomados para a aplicação de tal jato de tinta, pois o controle do tamanho das gotas de tinta é um parâmetro importante para a qualidade dos resultados obtidos pela análise utilizando a técnica de correlação de imagens. A câmera digital utilizada foi do tipo profissional (NIKON-D3100), possuindo uma resolução de 14,2 Megapixels para permitir um melhor aproveitamento da técnica CDI (Figura 51b). Ela foi fixada a um tripé que permitiu o posicionamento perpendicular à superfície que foi analisada. Foi utilizado um software no computador ligado à câmera, que controlava os intervalos de tempo de captura das fotos, predefinidos pelo usuário no programa.

Figura 51 - Ensaio Mecânico com Correlação de Imagens Digitais: a) Corpos de prova, com superfície pintada, utilizados para medição e b) disposição dos equipamentos para registro das imagens.



Fonte: Próprio autor (2014)

Uma grande variedade de funções de formas pode ser adotada para fazer um mapeamento dos deslocamentos. Entre elas, as funções de forma utilizadas nos métodos dos elementos finitos são particularmente atraentes devido à relação que elas proporcionam entre a medição do campo de deslocamento e uma modelagem

numérica. Como a imagem é normalmente dividida em pixels, é conveniente escolher uma forma quadrada ou retangular para cada elemento. Por esse motivo os pesquisadores Hild & Roux do LMT - Cachan (Laboratoire de Mécanique et Technologie), desenvolvedores do CORRELI^{Q4}, escolheram a função linear de quatro nós (Q4) utilizada nos elementos finitos para definir este mapeamento.

4.2.7 – Microscopia Óptica

As amostras fraturadas no ensaio de tração foram posteriormente analisadas num microscópio óptico com luz polarizada *Olympus BX-51*, a fim de examinar o modo de falha e outras características interfaciais entre a matriz e as fibras.

4.3 – Cálculo do Dano

Conforme demonstrado anteriormente no item 3.1.2, a medição direta do Dano consiste em avaliar a área total da trinca que se encontra em uma superfície na mesoescala. Uma maneira prática de obter o valor do dano (D) é através da variação do Módulo de Elasticidade, sendo essa uma medida não direta baseada na influência do dano na elasticidade através do estado de acoplamento.

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma}{(1-D)E} \quad (4.2)$$

Esse método destrutivo requer corpos de prova a fim de se executar testes mecânicos.

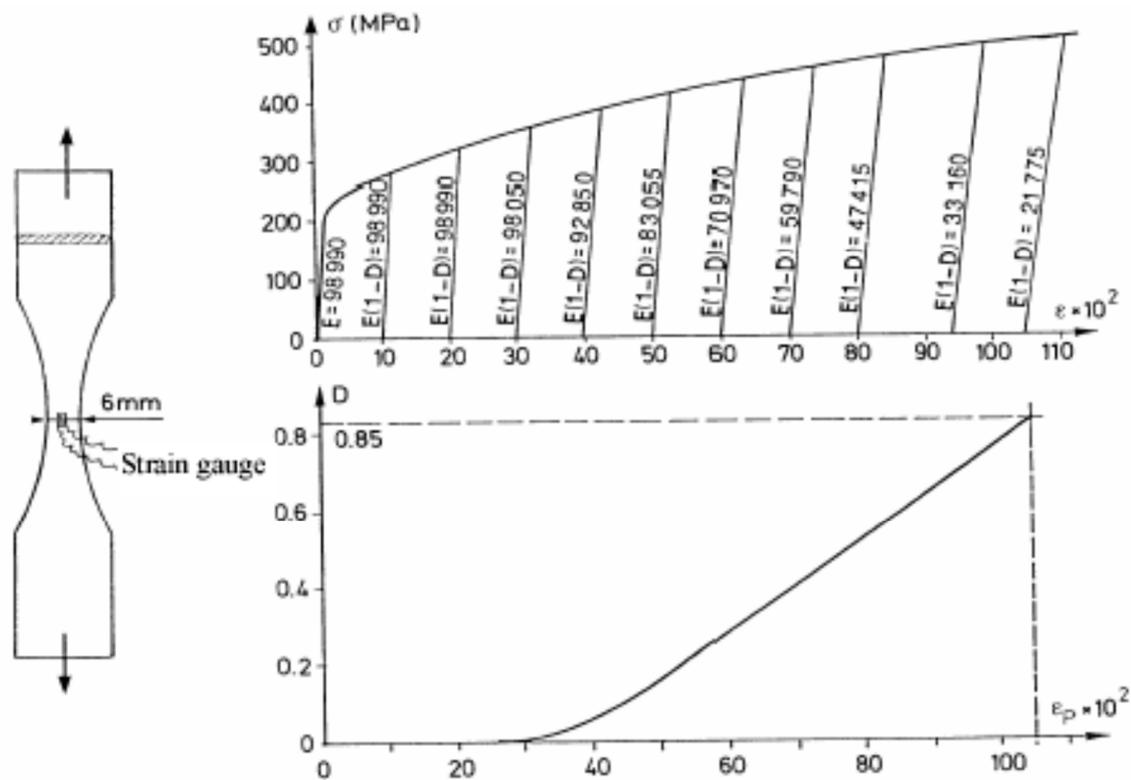
Supondo uniformes e homogêneos os danos na medida da seção do corpo de prova e uma vez conhecido o módulo de Young (E) é possível através de medidas do módulo de elasticidade efetivo (\tilde{E}) obter o valor do dano:

$$\tilde{E} = E(1-D) \quad \Rightarrow \quad D = 1 - \frac{\tilde{E}}{E} \quad (4.3)$$

Um exemplo deste método é dado na Figura 52 para um dano dúctil do cobre induzido por grandes deformações, onde σ_v é a tensão verdadeira:

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (4.4)$$

Figura 52 - Medida de dano dúctil em cobre (99,9%) a temperatura ambiente.



Fonte: LEMAITRE (1996)

É muito importante sempre usar o mesmo procedimento para avaliar E e a evolução de \tilde{E} . Nos polímeros ou compósitos, para evitar o efeito viscoso ou viscoelasticidade, a taxa de deformação durante os descarregamentos deve ser a mesma para a medida de E e \tilde{E} (CODES, 2006).

Na prática, para a determinação da variável dano do material deste estudo foram realizados ensaios cíclicos de tração, avaliando a diminuição do módulo de elasticidade até a ruptura ao longo destes ensaios, conforme procedimento utilizado por Lemaitre et al. (2009). Os módulos de elasticidade E foram medidos eliminando-se as zonas de maiores instabilidades, por definição conhecida como sendo de $0,15 \sigma_R$ a $0,85 \sigma_R$, onde σ_R é a tensão de ruptura conhecida no ensaio de tração simples (LEMAITRE et al., 2009). A velocidade

utilizada neste ensaio foi de 10 mm/min para a carregamento (tração) e para o descarregamento (retorno) do carregamento mecânico. Os testes foram realizados no equipamento servo-hidráulico MTS modelo 810, com célula de carga de 10 kN e em temperatura ambiente.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo aborda resultados obtidos através do estudo do composto termoplástico utilizado na matriz (Policloreto de Vinila reciclado), da fibra natural (fibra de coco verde), bem como o processamento e caracterização dos compósitos poliméricos produzidos. Os ensaios realizados permitiram caracterizações morfológicas, físicas, químicas e mecânicas e os resultados encontrados foram discutidos e comparados aos resultados da literatura para compósitos reforçados com fibras vegetais e/ou sintéticas.

5.1 – Estudo dos materiais utilizados no compósito.

5.1.1 – Resultado da Fluorescência de Raios-X (FRX)

O resultado de fluorescência de raios-X a seguir foi obtido a partir do composto de PVC reciclado, Tabela 3.

Tabela 3 - Fluorescência de Raios-X do PVC reciclado

Elemento	Cl	Ca	Ti	Pb	Si	Cd	Zn	K
Massa (%)	71,712	21,377	3,550	2,263	0,496	0,237	0,219	0,146

Fonte: Próprio autor (2014)

A amostra de PVC reciclado apresentou o elemento Ti, substância derivada do dióxido de titânio (TiO₂), hoje, o pigmento branco mais importante utilizado na indústria do plástico (RODOLFO JR. et al, 2002).

Entretanto, no PVC reciclado (PVCR), o ensaio revelou a presença de metais pesados Pb (chumbo) e Cd (cádmio), elementos muito usados no passado como estabilizantes, porém, considerados tóxicos e não permitidos para compostos destinados a entrar em contato com alimentos e em brinquedos (WIEBECK & PIVA, 2001). Estes elementos, provavelmente, surgiram na amostra devido à contaminação do composto micronizado, tendo em vista que o material utilizado na

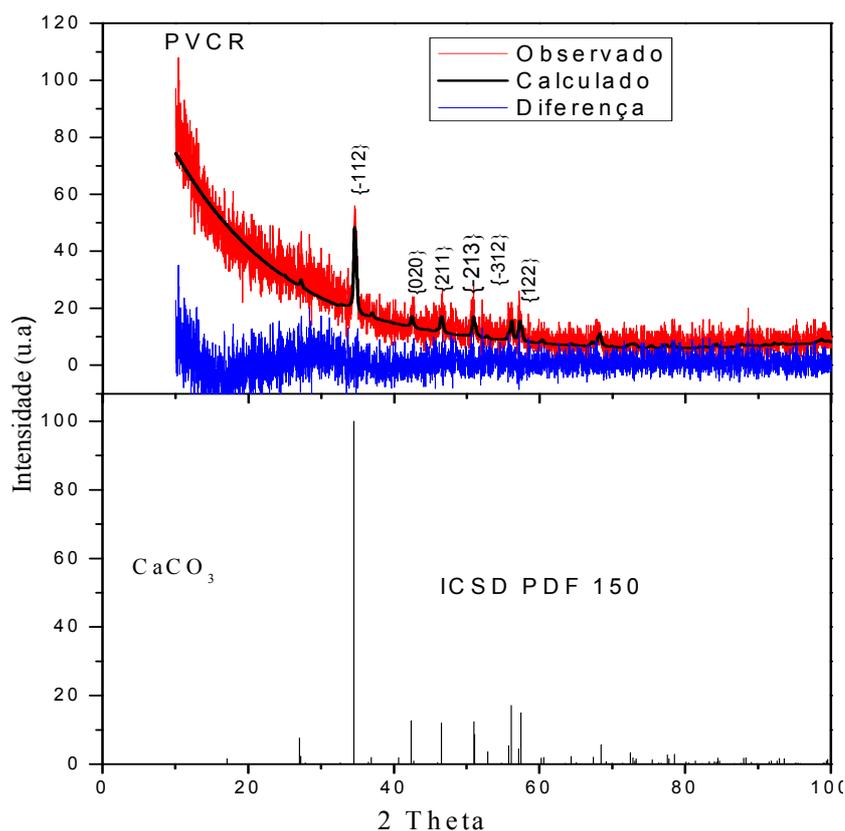
reciclagem tem origem de diversas fontes como aterros sanitários, construção civil, etc.

Há também a possibilidade dos materiais poliméricos utilizados na reciclagem terem entrado em contato com impurezas e contaminantes a partir do ambiente circundante durante a sua utilização, que podem difundir-se na estrutura polimérica devido à sua natureza permeável (VILAPLANA & KARLSSON, 2008).

5.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 53 é apresentado o difratograma referente à amostra do PVC reciclado, com os perfis observados e calculados resolvidos pelo método de *Rietveld* (RIETVELD, 1969).

Figura 53 - Difratograma de raios-X da amostra de PVC – reciclado.



Fonte: Próprio autor (2014)

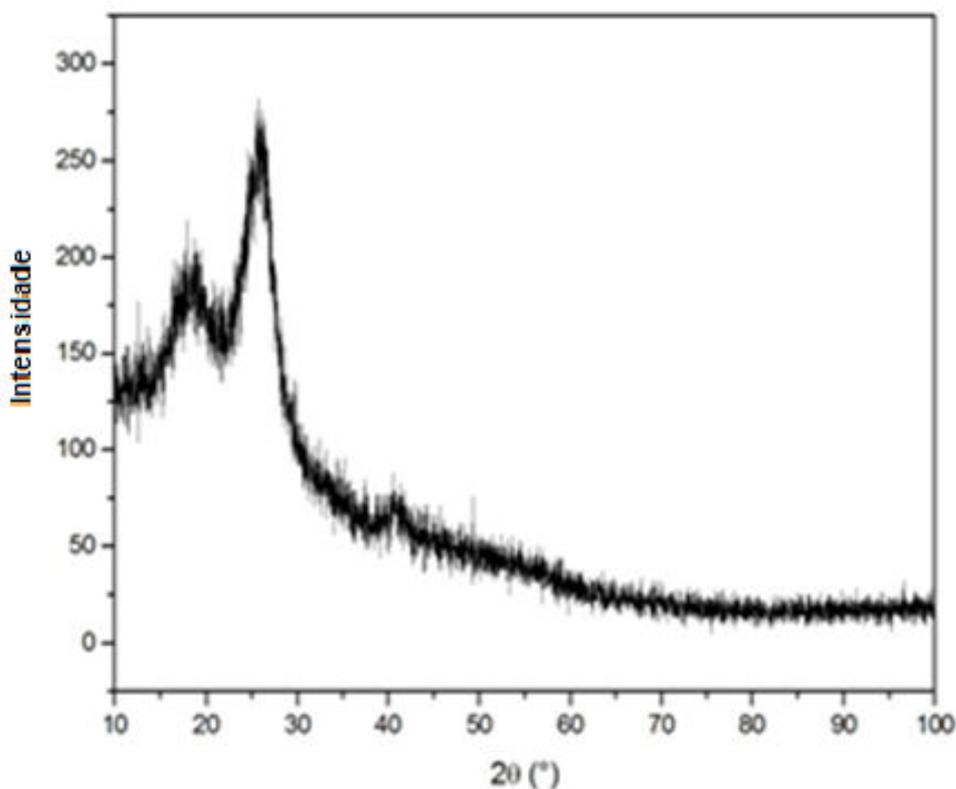
Utilizando o resultado de DRX foi possível identificar a principal fase cristalina presente na matriz polimérica, cujo padrão de difração coincide com os valores da literatura (CAMPOS et al, 2007). As posições em 2θ e as intensidades

relativas dos picos se sobrepõem ao padrão (ICSD PDF 150) (MERRILL & BASSETT, 1975) conforme observado no difratograma. O difratograma do carbonato de cálcio (CaCO_3) exibiu um padrão típico do sistema monoclinico, grupo espacial $P 1 21/c$, com os principais picos bem definidos em ângulos de 2θ de 34.6° , 42.4° , 46.4° , 50.3° , 56.7° e 57.4° , confirmando assim, a presença desta substância na amostra.

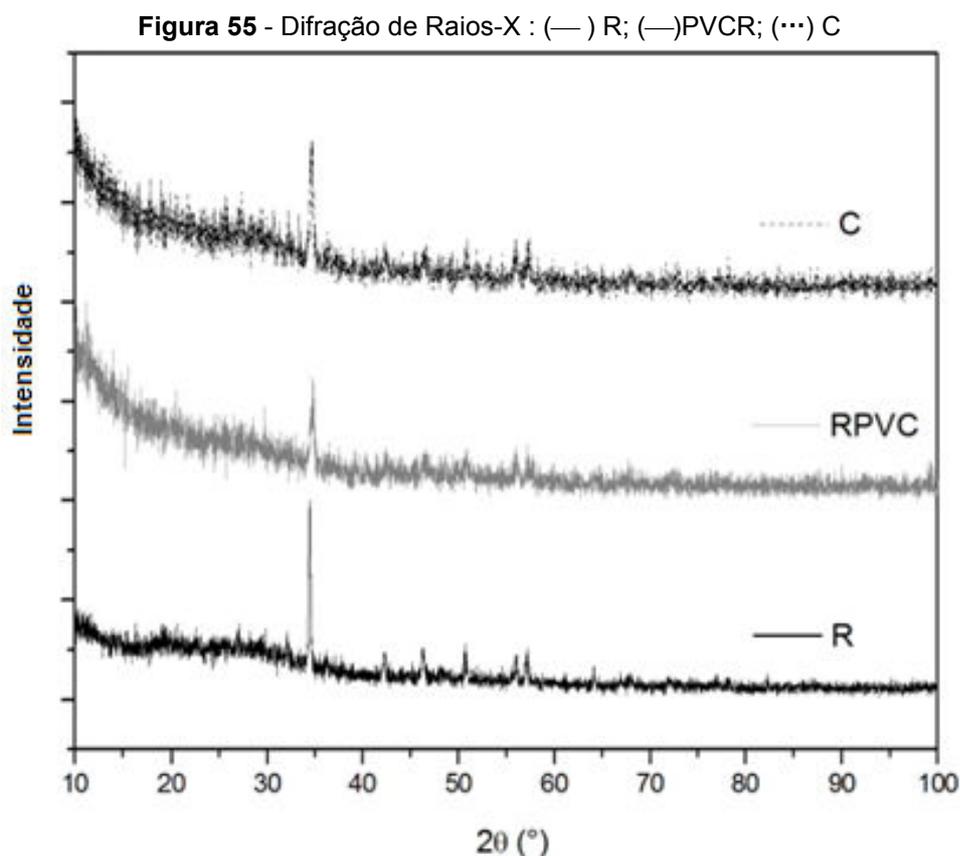
O carbonato de cálcio (CaCO_3) é utilizado em tubos de PVC como carga de reforço com o objetivo de reduzir o custo do material, além disso, proporciona um bom acabamento superficial, alto brilho, aumento da resistência mecânica e às intempéries, melhorando assim a estabilidade dimensional a elevadas temperaturas (RODOLFO JR. et al, 2002).

Os difratogramas de raios-X dos materiais envolvidos no estudo são apresentados na Figura 54, Fibra de Coco (FC) e na Figura 55: Resíduo de PVC micronizado (R), PVC reciclado (RPVC) e de compósito particulado (C).

Figura 54 - Difração de Raios-X da Fibra de coco



Fonte: Próprio autor (2014)



Fonte: Próprio autor (2014)

Com os dados obtidos pelo difratograma da fibra de coco, Figura 54, calculou-se o grau de cristalinidade pelo método empírico adotado em diversos estudos (NASCIMENTO, 2012; SEGAL et al 1959; PEREIRA et al 2012), para determinar o índice de cristalinidade (I_c), Equação 5.1.

$$I_c = \frac{I_{(cr)} - I_{(am)}}{I_{(cr)}} \times 100 \quad (5.1)$$

Onde:

$I_{(cr)}$ = intensidade do pico de difração que corresponde ao material cristalino;

$I_{(am)}$ = intensidade do pico de difração que corresponde ao material amorfo.

O difratograma de raios-X da fibra de coco apresentou um perfil de difração típico da celulose (PEREIRA et al, 2012) tendo um índice de cristalinidade de 52%, valor próximo ao obtido em estudos envolvendo a mesma fibra (SOUSA et al, 2011). Os difratogramas relativos as amostras do Resíduo de PVC micronizado

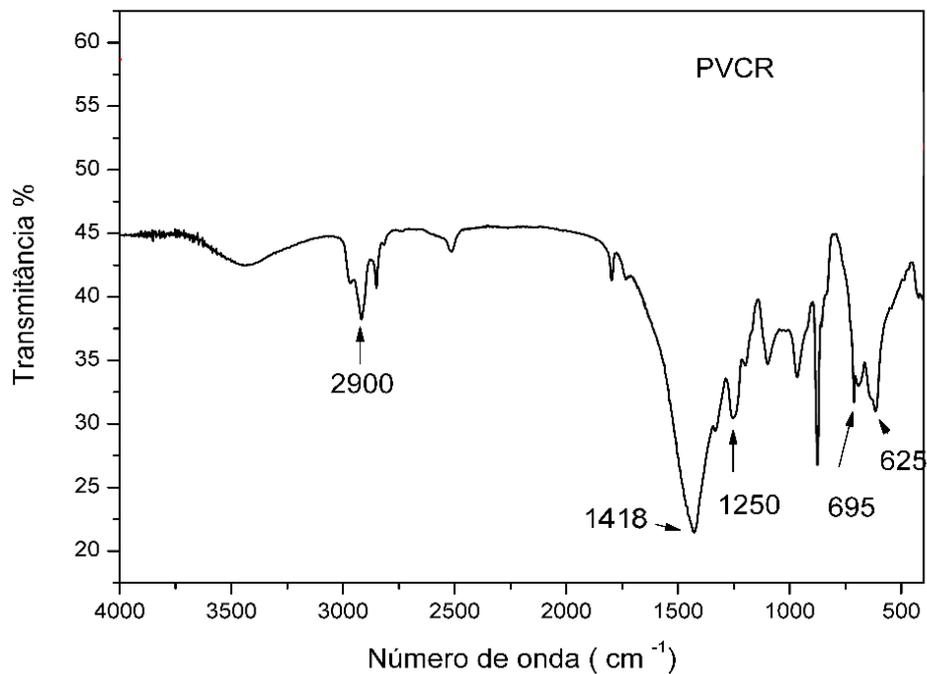
(R), PVC Reciclado (PVCR) e do compósito particulado (C), ilustrado na Figura 55, mostram para 2θ em cerca de 35 graus, os picos cristalinos para o carbonato de cálcio CaCO_3 (CAMPOS et al, 2007) considerado um agente de nucleação inorgânico que é adicionado aos polímeros com o objetivo principal de reduzir o custo do produto, melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a taxa de cristalização (RODOLFO JR. et al, 2002; SUPAPHOL et al, 2004).

É possível observar nos difratogramas da figura 55 as alterações ocorridas na estrutura do compósito de PVC reciclado tanto na região amorfa como na cristalina. As propriedades estruturais e macroscópicas do composto de PVC são modificadas durante o tratamento e pela adição de fibra de coco, devido à cisão da cadeia do polímero, o que representa uma diminuição do peso molecular das cadeias. Conseqüentemente, ocorre um aumento no grau de cristalinidade, uma diminuição da viscosidade, e uma modificação das propriedades mecânicas, resultando assim no enfraquecimento progressivo do material reprocessado (WIEBECK & PIVA, 2001).

5.1.3 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A análise de infravermelho do PVC reciclado apresentou bandas, cujas posições e atribuições correspondentes dos grupos funcionais estão de acordo com os valores encontrado na literatura (SILVERSTEIN et al, 1994; BELTRÁN et al, 1997). As bandas no espectro, uma em 695 cm^{-1} e outra em 625 cm^{-1} , referem-se à deformação axial da ligação C-Cl, em 1250 cm^{-1} surge a deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ e uma banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} , refere-se à deformação axial de C-H. Espectros absorvidos na banda 1418 cm^{-1} foram observados também, sendo característicos de carbonato de cálcio (CAMPOS et al, 2007), conforme a Figura 56.

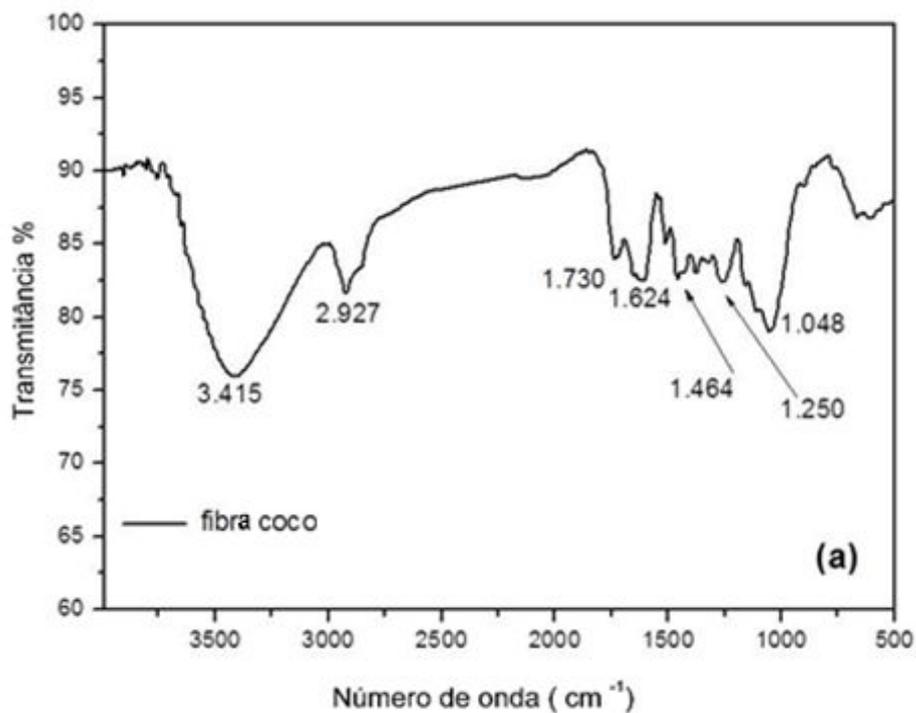
Figura 56 - Espectro de infravermelho (FTIR) do PVC reciclado



Fonte: Próprio autor (2014)

O espectro FTIR da fibra de coco é apresentado na Figura 57, e os picos atribuídos à fibra de coco apresentadas na Tabela 4.

Figura 57 – FTIR da Fibra de coco



Fonte: Próprio autor (2014)

Tabela 4 - Modos vibracionais e número de ondas exibidas para a fibra de coco.

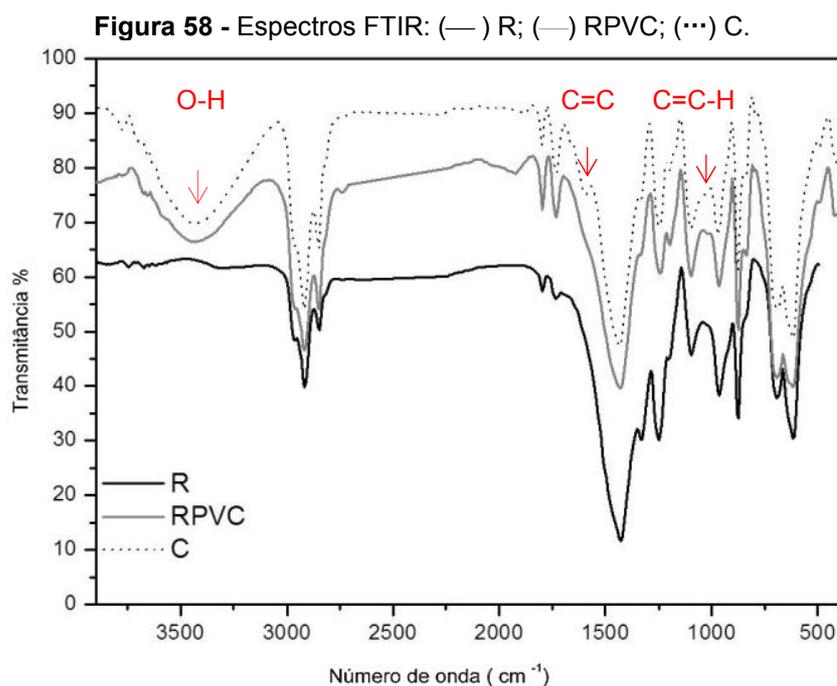
Descrição das vibrações	Número de ondas λ	Referência
	(cm^{-1})	(ROSA et al, 2010)
O-H est.	3.415	3.392
C-H est.	2.927	2.918
C=O est. de HC e L	1.730	1.736
O-H def. devido H ₂ O	1.624	1.648
C=C arom. vibr. (L); C-H def. (HC, L)	1.464	1.464
C-O est. de HC e L	1.250	1.267
C-O est. (HC, L)	1.048	1.050

Fonte: Próprio autor (2014)

- est, estirada; def, deformada; arom. aromática; vibr, vibração.
- HC, hemicelulose; C, celulose; L, lignina.

Os espectros da fibra de coco revelam um pico largo e intenso em $\sim 3415\text{cm}^{-1}$ sugerindo hidrogênio ligado $\nu(\text{OH})$ que se estende a partir da vibração da celulose e lignina da estrutura da fibra. As bandas características de hemicelulose e lignina, são observadas na fibra de coco por volta de 1730cm^{-1} . O espectro do estabilizante mostra um grande pico entre $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ e $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ correspondendo ao $\nu(\text{OH})$ estendido e à carboxila dos ácidos carboxílicos, respectivamente.

Os espectros de FTIR para as amostras de Resíduo de PVC reciclado micronizado (R), do composto de PVC Reciclado (PVCR) na forma final e do Compósito particulado extrudado (C) apresentaram picos característicos do polímero PVC (Figura 58) conforme descritos na tabela 5 (RAJENDRAN & UMA, 2000).



Fonte: Próprio autor (2014)

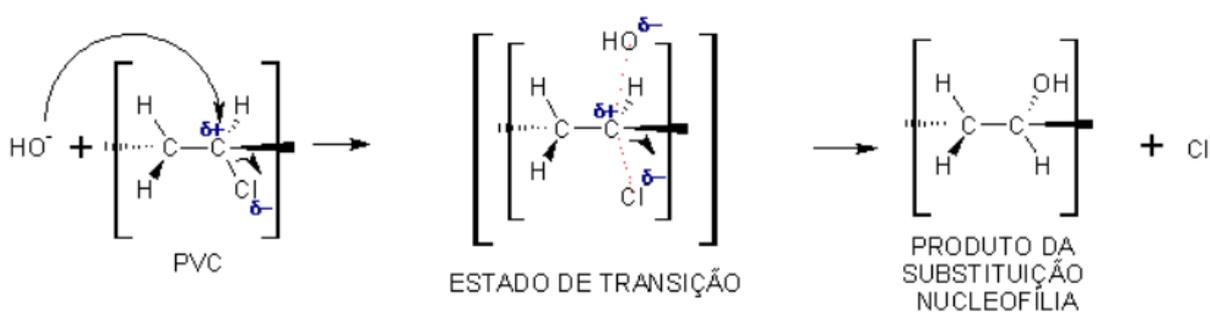
Tabela 5 - Modos vibracionais e comprimentos de onda exibidos para o PVC.

Descrição das vibrações	Número de ondas λ (cm^{-1})	Referência
		(RAJENDRAN & UMA, 2000; SANTOS, 2009)
Estiramento da ligação C-H	2835-2906	2890–2958
CH ₂ deformada	1430	1339
Deformação angular fora do plano HC-Cl	1240-1250	1240–1257
Estiramento da ligação C-Cl	630	624 - 688

Fonte: Próprio autor (2014)

Um pico intenso e amplo em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ confirma presença da banda associada ao estiramento da ligação O–H indicando uma possível reação de substituição nucleofílica (Figura 59), processo de desidrocloração (SILVA, et al. 2010; SILVA, et al 2012). Além disso, a ocorrência de uma pequena reação de eliminação durante o processo de desidrocloração pode ser observado no Compósito (C), evidenciada pela banda em $\sim 1644 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento da ligação C=C) devido à formação das seqüências poliênicas e 1003 cm^{-1} (deformação fora do plano do grupo C=C-H) (MACHADO et al., 2010; SILVA, et al 2012).

Conseqüentemente, este processo de desidrocloração contribuirá para uma rápida degradação e à medida que o processo de degradação se desenvolve podem ocorrer cisão de cadeia e ligações cruzadas, tanto em ar quanto em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades do PVC em decorrência da redução progressiva da massa molar (RODOLFO JR & MEI, 2007).

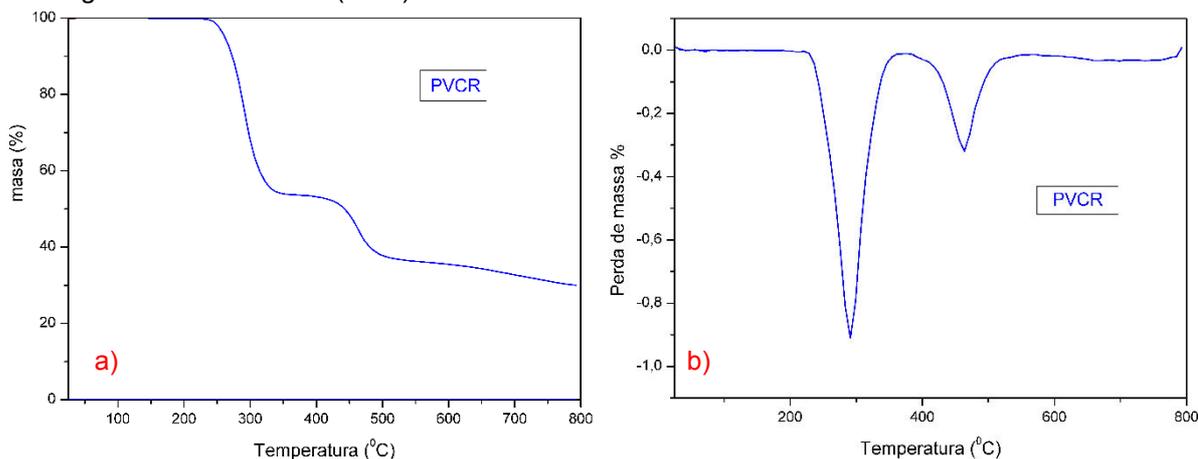
Figura 59 - Processo de desidrocloração por substituição nucleofílica (SANTOS, 2009)

Fonte: SANTOS (2009)

5.1.4 – Análise térmica

Na Figura 60 é apresentada a curva de TG do PVC reciclado e os principais estágios de degradação.

Figura 60 - Curva de degradação térmica do PVC Reciclado (PVCR): a) Termogravimétrica (TG) e b) Termogravimetria Derivada (DTG).



Fonte: Próprio autor (2014)

O perfil da curva de decomposição da amostra de PVC Reciclado apresenta os principais eventos de degradação e suas respectivas perdas de massa. Os resultados apresentados para o PVC Reciclado, Tabela 6, mostram apenas dois eventos principais de degradação, em 265-312^oC ocorrendo o primeiro estágio, referente ao desprendimento de HCl, seguido do último evento em 445-482^oC, referente a degradação parcial do restante do polímero, resultados coerentes com os valores da literatura (WYPICH, 1985; DECKER & BALANDIER, 1983; JAROSZYNSKA et al, 1980).

Tabela 6 - Dados referentes à degradação térmica do PVC reciclado

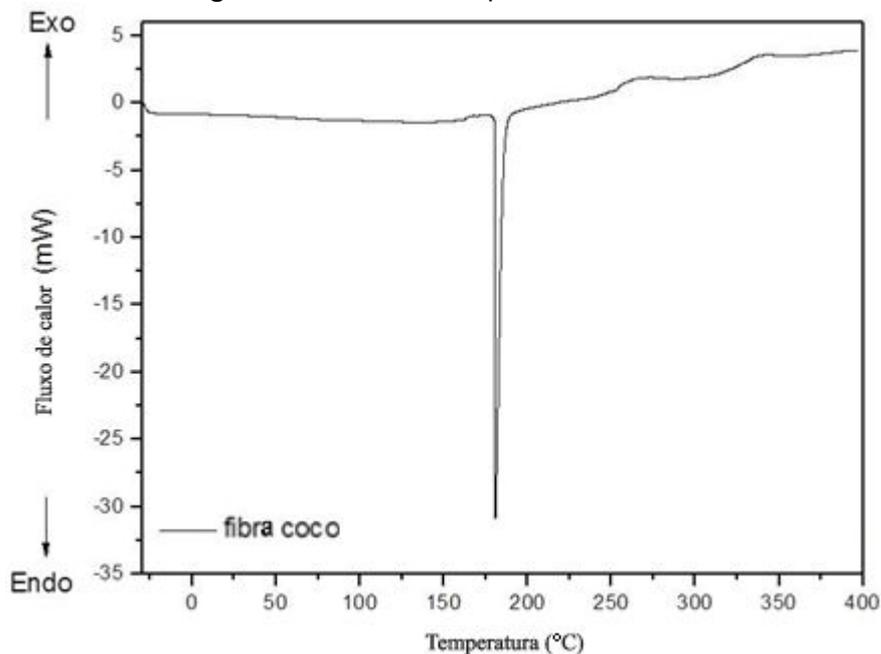
Composto	Estágios	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Perda de Massa (%)
PVC Reciclado	1 ^o	267	312	46
	2 ^o	445	482	17

Fonte: Próprio autor (2014)

No DSC da fibra, Figura 61, são observados três eventos de transição de primeira ordem: uma endoterma a cerca de 180 °C, e dois picos exotérmicos, um a 270 °C e outro a 340 °C. O primeiro evento está relacionado com a degradação das hemiceluloses, curtas cadeias de açúcares e o início da degradação da lignina. Os eventos exotérmicos são correlacionados com a pirólise da celulose, confirmado por uma perda significativa de massa na análise termogravimétrica, onde ocorre a

despolimerização e a formação de celulose 1,6 anidroglicose, que se decompõe em volátil (SATYANARAYANA et al, 2009).

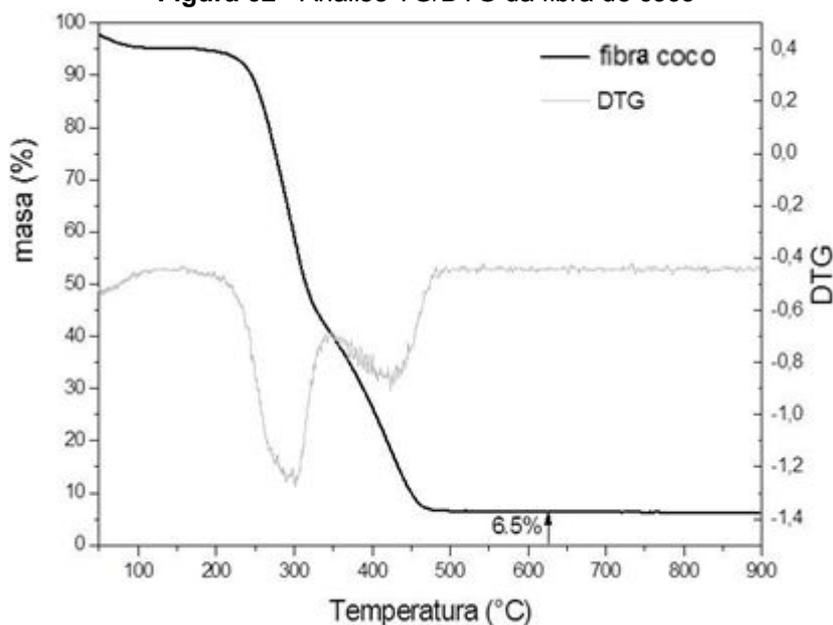
Figura 61 - Análise DSC para fibra de coco.



Fonte: Próprio autor (2014)

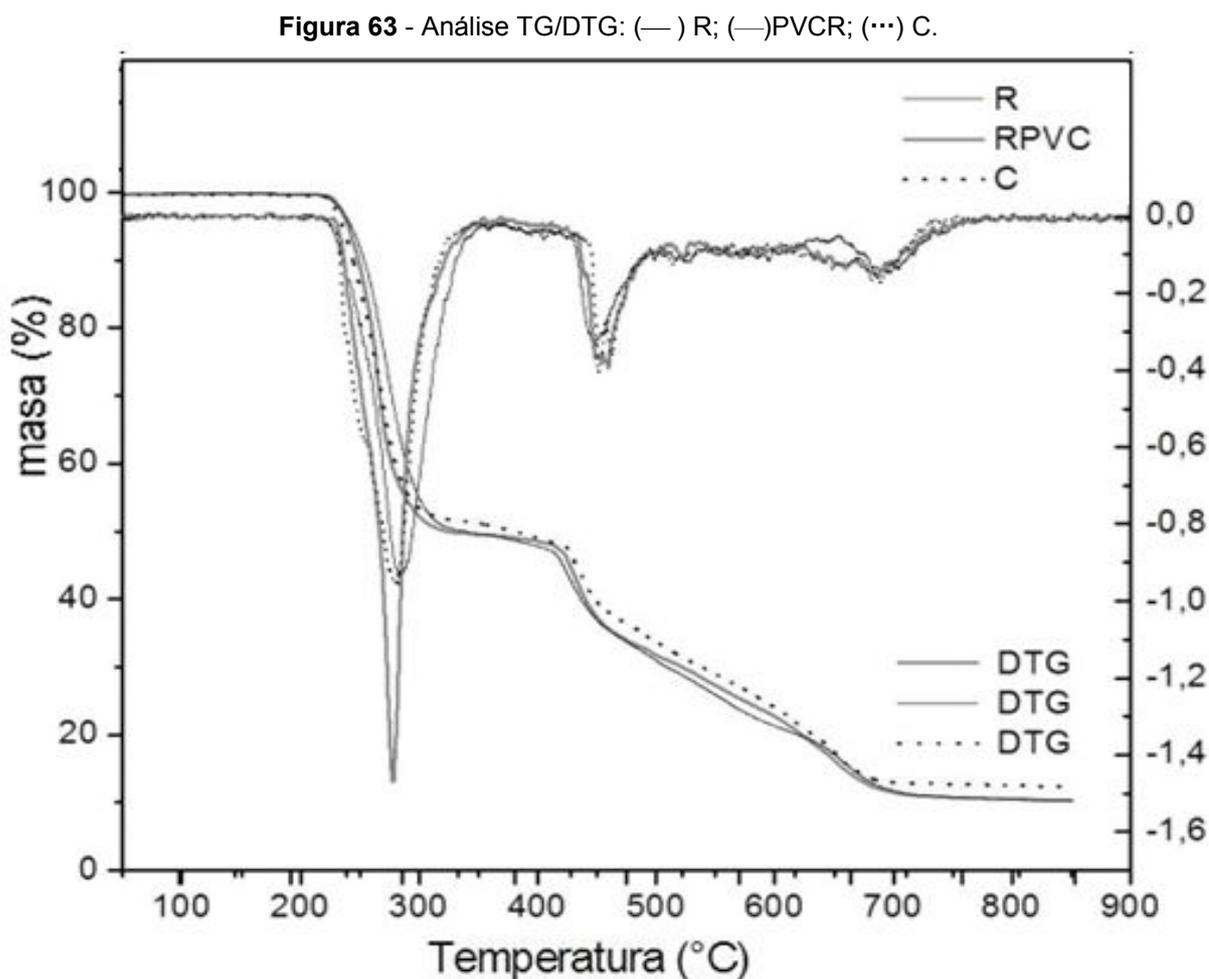
A curva da análise termogravimétrica bem como a curva DTG da fibra de coco, Figura 62, revelam os perfis de degradação, caracterizadas por perda de massa entre 170 e 340 °C, seguido de um pico de oxidação, que representa os processos de decomposição dos componentes fibrosos.

Figura 62 - Análise TG/DTG da fibra de coco



Fonte: Próprio autor (2014)

Os resultados das curvas TG/DTG dos demais materiais envolvidos na pesquisa: Resina de PVC reciclado não processada (R), composto de PVC Reciclado com os aditivos na forma processada (RPVC) e o Compósito extrudado do composto de PVC reciclado com fibra de coco verde micronizada (C) são apresentados na Figura 63.



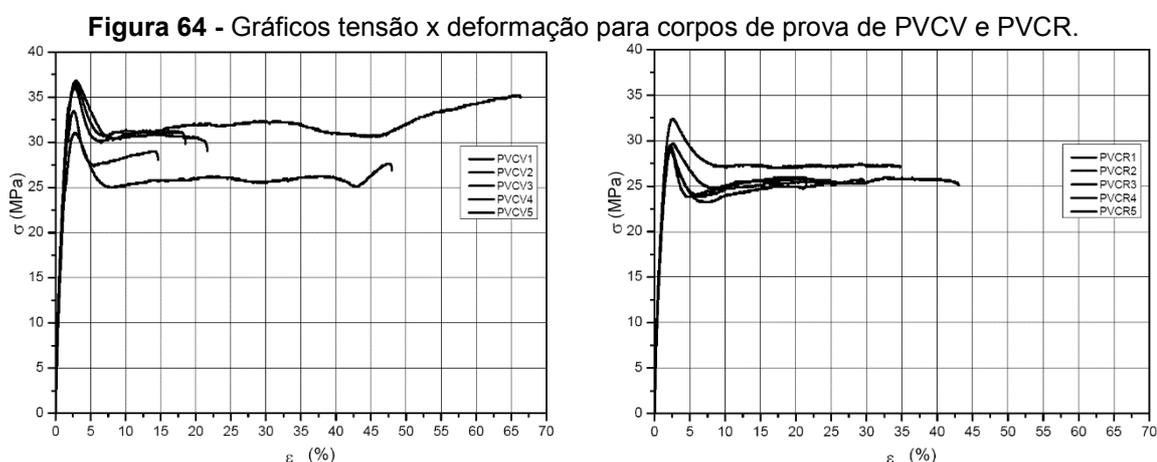
Fonte: Próprio autor (2014)

A degradação térmica de todas as amostras com PVC acontecem em três etapas. Durante a primeira etapa, a eliminação de HCl a 280 °C conduz à formação de sequências de polieno que então rearranjam e decompõem a hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, a 456 °C (ZULFIQAR & AHMAD, 1999). A perda de massa sofre uma diminuição com a presença de fibras de coco, que pode ser uma indicação do seu efeito térmico na relação com o PVC.

5.2 – Estudo das propriedades mecânicas dos compósitos.

5.2.1 – Composto de PVC Virgem (PVCV) e PVC Reciclado (PVCR) ⁱⁱⁱ

Foram avaliados o comportamento mecânico sob tração do composto de PVC Virgem (Tubo de PVC de uma empresa conceituada no mercado) e do composto de PVC Reciclado, Figura 64. Esta primeira avaliação serviu de parâmetro para o desenvolvimento do compósito.



Fonte: Próprio autor (2014)

Tabela 7 - Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração.

Material		Tensão Máxima σ_{max} (MPa)	Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na Ruptura σ_{rup} (mm)	Módulo de Elasticidade E (MPa)
PVCV	Média	34,8	34,8	29,7	38,9	3061,2
	Desvio	2,5	2,5	3,1	25,8	280,8
PVCR	Média	29,9	29,9	25,6	35,5	2890,6
	Desvio	1,4	1,4	0,9	9,6	99,4

Fonte: Próprio autor (2014)

Observou-se que apesar das diferenças acima expostas, Tabela 7, a deformação até a ruptura e o módulo de elasticidade (E) não demonstraram diferenciação estatística significativa (valor- $P > 0,05$) entre os dois polímeros,

ⁱⁱⁱ Resultados publicados na revista *Polímeros*, vol. 23, n. 4, p. 547-551, 2013

evidenciados na análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 95%, Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para as propriedades mecânicas (probabilidade: 0,05)

Propriedades	F	valor-P	F crítico
σ_{\max}	14,5320	0,0051	5,3177
σ_{esc}	14,5320	0,0051	5,3177
σ_{rup}	8,0521	0,0219	5,3177
Def. na σ_{rup}	0,0746	0,7917	5,3177
E	1,6408	0,2361	5,3177

Fonte: Próprio autor (2014)

Entretanto, pode-se verificar que o PVCV obteve maiores médias nas tensões máxima, de escoamento e de ruptura, comparativamente ao PVCR, diferença essa que mostrou-se estatisticamente significativa, conforme ANOVA (5%).

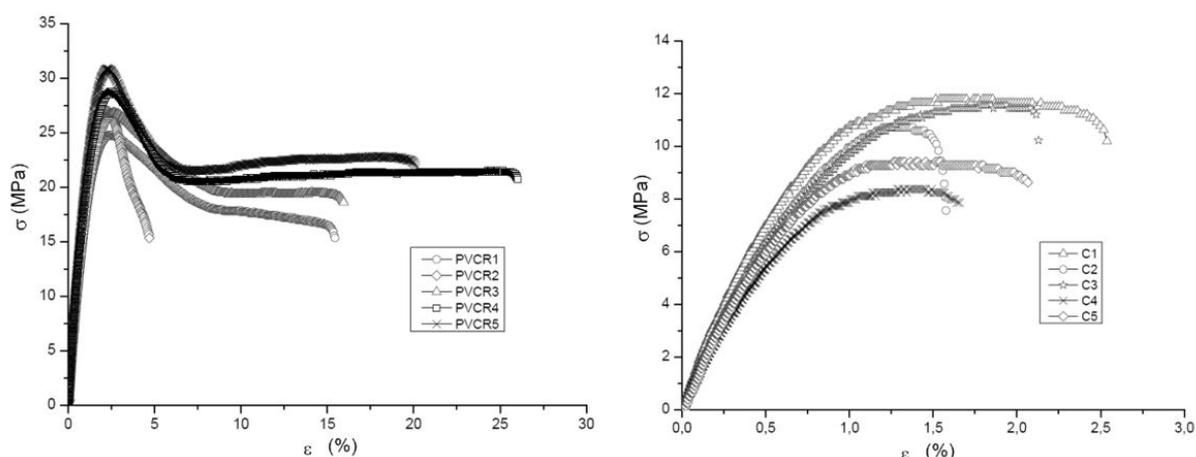
Diante dos resultados apresentados notou-se que o PVC reciclado apresentou propriedades bem próximas às do PVC fabricado a partir da resina virgem, porém com resistência mecânica mais baixa, confirmando o apresentado por diversos estudos sobre o processo de reciclagem mecânica por extrusão convencional de material oriundo de resíduos plásticos urbanos, onde a degradação anterior provoca uma deterioração da estrutura molecular, resultando em plásticos reciclados com propriedades mecânicas mais pobres do que as do material virgem. Essa perda nas propriedades se manifesta, principalmente, através da diminuição da resistência à tração na ruptura e do módulo elástico (VILAPLANA & KARLSSON, 2008; ALCÂNTARA, et al., 1995).

Outro fator de grande influência nas propriedades mecânicas é a quantidade de carga no composto, situação comprovada nos resultados de fluorescência de raios-X, onde o composto de PVC reciclado apresentou uma quantidade maior de cálcio, elemento oriundo do carbonato de cálcio (CaCO_3), pois a interface carga/matriz tem papel fundamental nas propriedades mecânicas finais do produto, tendo em vista o tipo de adesão existente entre o CaCO_3 e o PVC ser mecânica, que não sendo perfeita, surgem vazios que provocam a fragilização do material (YOSHIGA, et al., 2004).

5.2.2 – Composto de PVC Reciclado (PVCR) e Compósito particulado (C).

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração do PVC reciclado (PVCR) e do Compósito particulado (C) constituído de PVC reciclado com 5% em volume de fibras de coco micronizadas são apresentadas na Figura 65.

Figura 65 - Gráficos tensão x deformação para o PVC Reciclado (PVCR) e o Compósito Particulado (curva ampliada).



Fonte: Próprio autor (2014)

Considerando os gráficos tensão x deformação em engenharia, observa-se que para os compósitos, a adição da fibra de coco micronizada provocou a redução dos valores de resistência à tração e alongação dos compósitos em relação às matrizes puras, Tabela 9. O mesmo comportamento tem sido observado na literatura para vários compósitos de matrizes poliméricas adicionadas de fibras naturais micronizadas (MARTINS, et al., 2004; BONELLI, et al., 2005; BALZER, et al, 2007; CORDEIRO, et al., 2012).

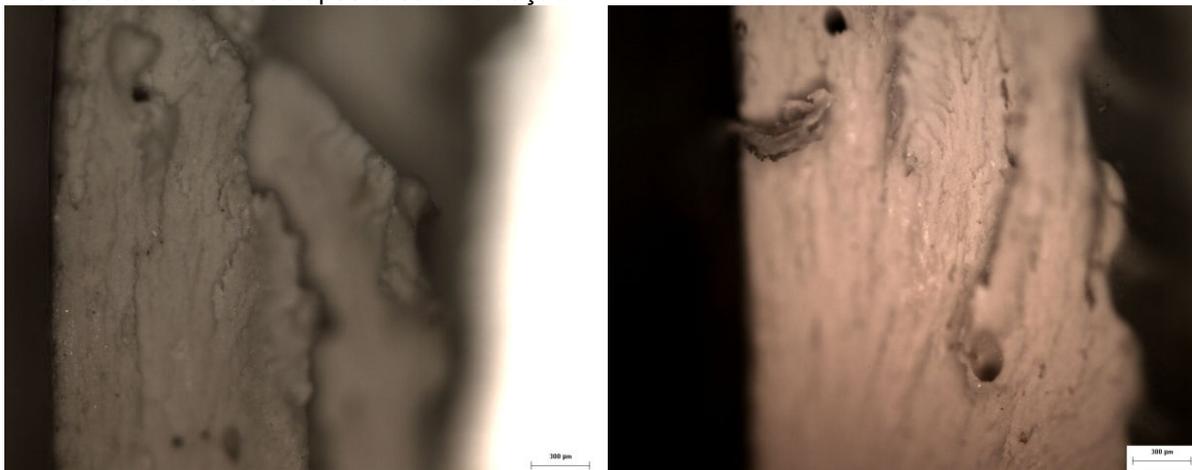
Tabela 9 - Propriedades mecânicas médias do PVC reciclado e dos compósitos particulados obtidas pelo ensaio de tração.

Material	Tensão Máxima σ_{\max} (MPa)	Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na σ_{rup} (mm)	Módulo de Elasticidade E (MPa)
PVC reciclado	27,7	27,7	18,1	13,8	2619,9
PVC / 5% Fibra de coco micronizado	10,4	7,8	9,3	1,5	1565,4

Fonte: Próprio autor (2014)

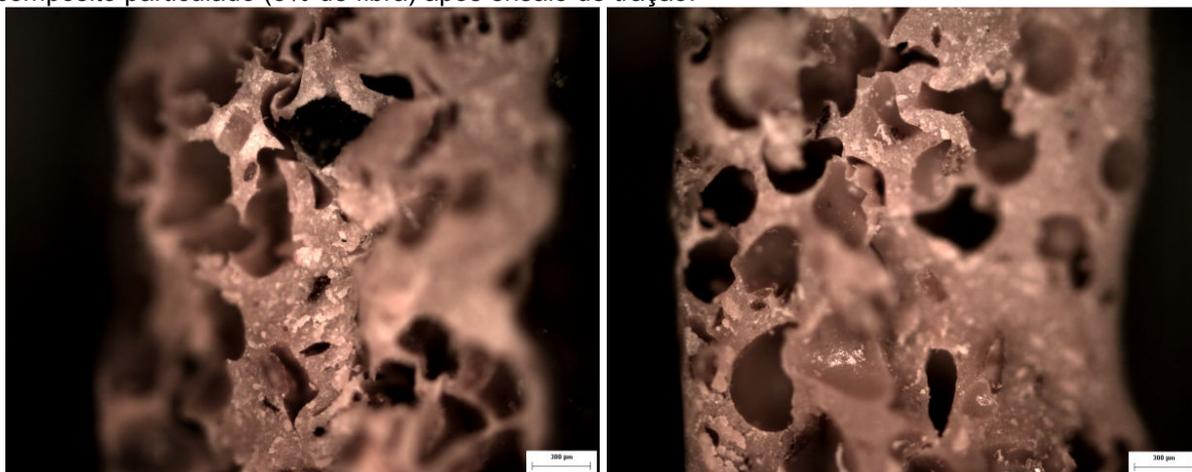
A formação das estruturas de PVC reciclado e o compósito particulado podem ser claramente vistas nas Figuras 66 e 67, onde as imagens por microscopia óptica são mostradas.

Figura 66 - Imagens obtidas por microscopia óptica das seções transversais dos corpos de prova de PVC reciclado sem fibras após ensaio de tração.



Fonte: Próprio autor (2014)

Figura 67 - Imagens obtidas por microscopia óptica das seções transversais dos corpos de prova do compósito particulado (5% de fibra) após ensaio de tração.



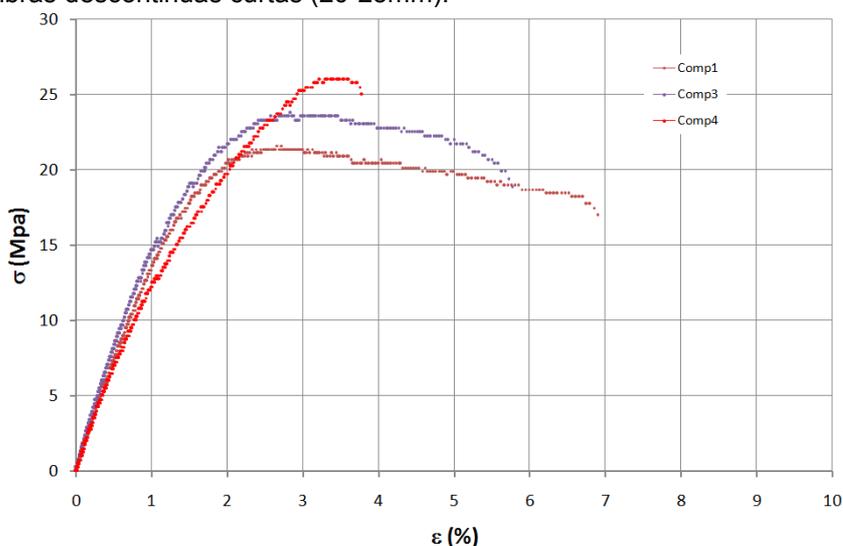
Fonte: Próprio autor (2014)

A superfície lisa do PVC reciclado apresenta linhas de fratura característica (HAMMER et al, 2009), ao contrário dos compósitos. Durante o processamento de compósitos de matrizes termoplásticas com teor de umidade podem provocar uma fraca processabilidade e produtos porosos, como mostrado na Figura 67, a degradação térmica das fibras durante o processamento conduz a propriedades organolépticas pobres, tais como cor e odor, e uma deterioração das suas propriedades mecânicas, que conduzem a um material de elevada porosidade, baixa densidade e propriedades mecânicas reduzidas (GEORGOPOULOS et al, 2005).

5.2.3 – Compósito de PVC reciclado adicionado de fibras descontinuas curtas (20-25mm).^{iv}

O ensaio de tração do compósito PVC reciclado + fibra de coco descontinua (Comp) apresentou um comportamento típico de materiais frágeis^v, ou seja, logo que foi iniciado o escoamento ocorreu ruptura do corpo de prova sem uma deformação considerável, Figura 68, diferentemente do termoplástico 100% PVC reciclado, de comportamento dúctil.

Figura 68 - Gráfico tensão x deformação para corpos de prova do compósito de PVC reciclado adicionado de fibras descontinuas curtas (20-25mm).



Fonte: Próprio autor (2014)

Houve um decréscimo das principais propriedades mecânicas em relação ao termoplástico 100% PVC reciclado, sendo de aproximadamente 20% e 85% nas tensões e na deformação até a ruptura, respectivamente, conforme demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades mecânicas médias do PVC reciclado e do compósito adicionado com fibras descontinuas obtidas pelo ensaio de tração.

Material	Tensão Máxima σ_{\max} (MPa)	Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na σ_{rup} (mm)	Módulo de Elasticidade E (MPa)
PVC reciclado	27,7	27,7	18,1	13,8	2619,9
PVC/Fibra de coco (25pcr)	23,8	23,8	20,3	5,0	1634,5

Fonte: Próprio autor (2014)

^{iv} Resultados publicados na revista *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Volume 26, Issue 1, Pages 25-32, 2014.

^v Para o limite entre materiais dúcteis e frágeis é usual considerar-se, arbitrariamente, a deformação de ruptura igual a 5% (ZAPAT, 2013).

O decréscimo de aproximadamente 85% observado na deformação média do compósito até a ruptura quando comparado com o material da matriz, ocorreu devido à restrição ao movimento das cadeias poliméricas da matriz imposta pelo reforço fibroso.

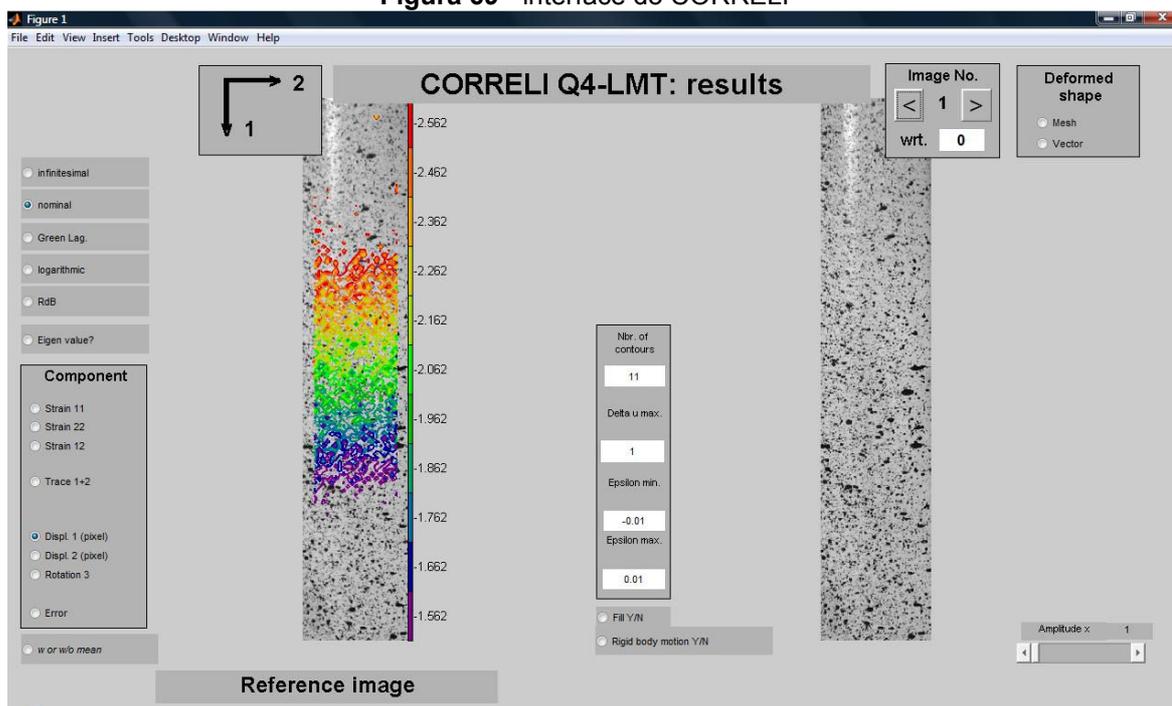
De acordo com a literatura, a situação de diminuição nas propriedades mecânicas encontradas está de acordo com o obtido em outros compósitos com fibras naturais, na mesma proporção (25 pcr ou 20%) e utilizando o PVC como matriz. Materiais que também demonstraram redução de algumas propriedades mecânicas em relação a matriz sem as fibras, Tabela 11.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas de compósitos de PVC com fibras naturais.

Compósito (25pcr \approx 20% de fibra)	Tensão Máxima σ_{max} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na σ_{rup} (%)	Módulo de Elasticidade E (MPa)
PVC + Fibra de coco	(27,7) 23,8	(18,1) 20,3	(13,8) 5,0	(2619,9) 1634,5
PVC + Fibra de bananeira (BALZER et al., 2007)	(49,7) 51,6	-	(21,9) 17	-
PVC/ASA + Fibra de coco (RIMDUSIT et al, 2011)	(45) 30	-	-	(1900) 2700
PVC + Fibra de sisal (MARTINS et al, 2004)	-	(20) 11	-	-

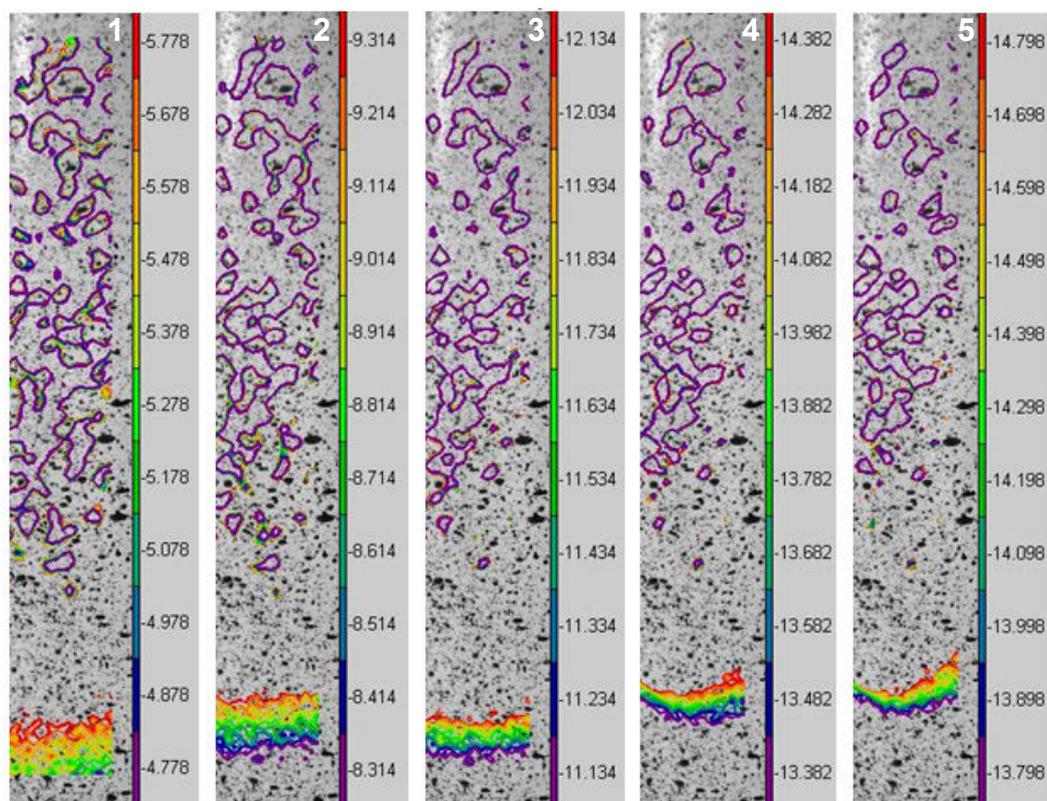
Fonte: Adaptado de BALZER et al., (2012); RIMDUSIT et al., (2011); MARTINS et al., (2004).

Para uma tensão normal de tração, está associado um alongamento na direção da tensão (deformação positiva), e respectivas contrações (deformação negativa) nas direções ortogonais, que são proporcionais ao alongamento, tais valores foram obtidos utilizando a técnica da correlação de imagens digitais 2D, implementada na forma de um programa em plataforma MATLAB chamado CORRELI^{Q4} (HILD & ROUX, 2008), Figura 69. Nas Figuras 70 e 71, os resultados das deformações via técnica CDI para o ensaio de tração nas direções longitudinal (1) e transversal (2) respectivamente, são apresentados através da interface do programa CORRELI^{Q4}.

Figura 69 - interface do CORRELI^{Q4}

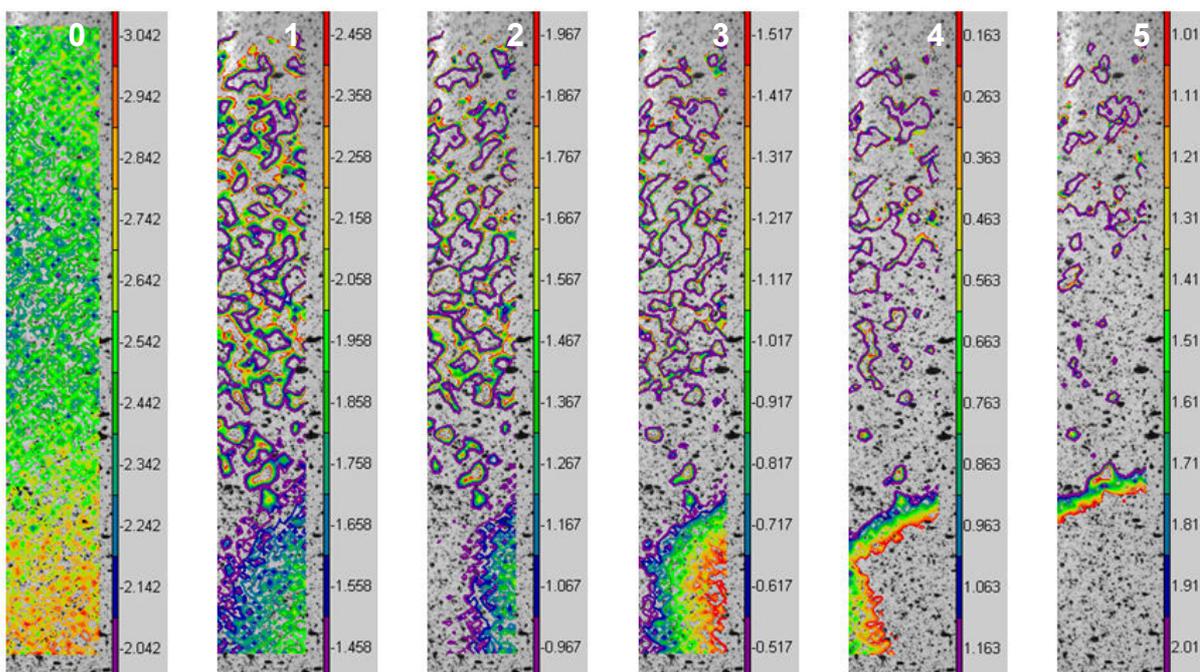
Fonte: Próprio autor (2014)

Figura 70 - Imagens do programa CORRELI^{Q4} para o ensaio de tração na direção longitudinal evolução da deformação longitudinal (ε_{11}) nos instantes de 1-5 com intervalo de 15s entre as imagens.



Fonte: Próprio autor (2014)

Figura 71 - Imagens do programa CORRELI^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ε_{22}) durante o ensaio de tração com intervalos de 15s entre as imagens.



Fonte: Próprio autor (2014)

Considerando que o coeficiente de Poisson (ν) pode ser descrito como sendo o quociente entre a extensão transversal (ε_{22}) e a extensão longitudinal (ε_{11}), portanto adimensional (CARMO, 2010; WIJNANDS, 2010).

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (5.2)$$

Temos, conforme tabela 12, os seguintes valores de Poisson para os diferentes níveis de deformação:

Tabela 12 - Coeficiente de Poisson para os diferentes níveis de deformação.

	1	2	3	4	5	Valor Médio
Poisson (ν)	0,182	0,159	0,159	0,271	0,331	0,221

Fonte: Próprio autor (2014)

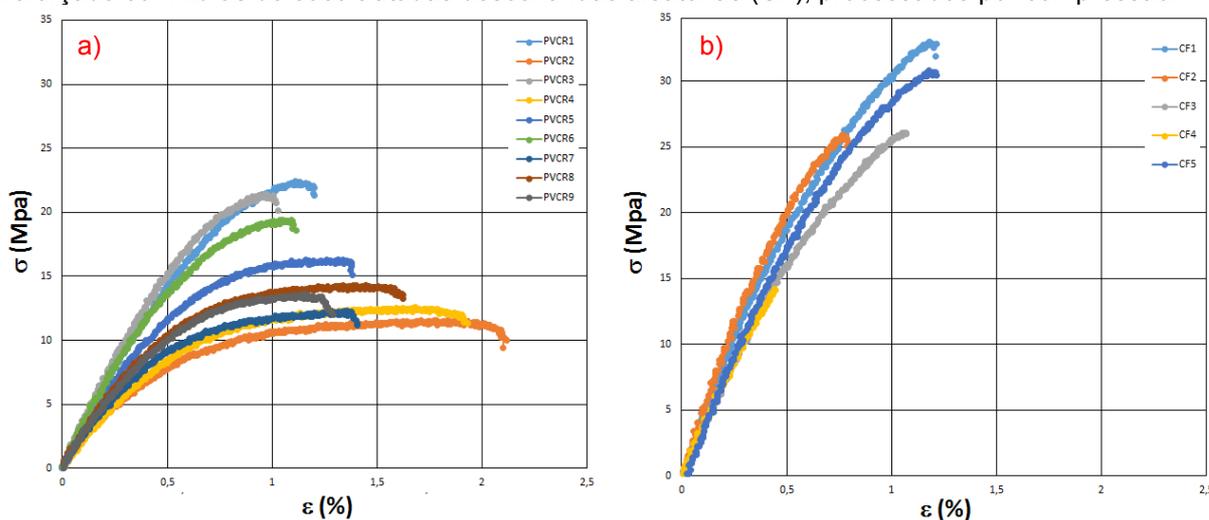
Segundo os resultados obtidos pela técnica da Correlação de Imagens Digitais 2D, nota-se que para baixas deformações (região elástica, instantes 1 a 3) o coeficiente de Poisson médio encontrado foi de $\nu \cong 0.17$, no entanto sob maiores deformações, ν aumenta, como esperado, devido à plastificação na direção de

aplicação da carga. A partir do escoamento, o coeficiente de Poisson aumenta até se estabilizar em seu valor plástico $\nu = 0.33$, instante 5.

5.2.4 – Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras tratadas descontinuas aleatórias.

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração do PVC Reciclado (R) e do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão sem qualquer aditivo ou ligante, são apresentadas na Figura 72.

Figura 72 - Gráficos tensão x deformação: a) PVC Reciclado (R) e b) Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias (CF), processados por compressão.



Fonte: Próprio autor (2014)

Tabela 13 - Propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração do PVC Reciclado (R) e o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF).

Material Compressão		Tensão Máxima σ_{max} (MPa)	Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	Deformação na Ruptura σ_{rup} (mm)	Módulo de Elasticidade E (MPa)
PVC Reciclado (R)	Média	15,2	15,2	13,9	1,7	2412,7
	Desvio	3,6	3,6	4,1	0,4	543,8
PVCR/20% Fibra de Coco Tratada	Média	29,0	29,0	28,3	1,6	4116,4
	Desvio	3,6	3,6	3,5	0,9	446,7

Fonte: Próprio autor (2014)

De acordo com a Tabela 13 pode-se observar que a adição de fibras de coco a matriz de PVC reciclado contribuiu para um aumento significativo da tensão máxima e de escoamento, bem como a rigidez, devido provavelmente a uma melhora na adesão interfacial fibra / matriz, uma vez que as fibras de coco usadas receberam tratamento superficial, pois a modificação diminui a hidrofiliabilidade das fibras, aumentando a rugosidade da superfície das fibras, gerando assim uma melhor interação entre a fibra e a matriz polimérica.

5.2.4.1 – Simulação numérica

As curvas obtidas no ensaio de tração para o compósito apresentaram comportamento mecânico esperado para materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras, onde é possível ser representado por intermédio de uma função tangente-hiperbólica (COFER & YANG, 1999; LU, 2002; JÚNIOR, 2004):

$$\sigma = a \tanh(b\varepsilon) \quad (5.3)$$

Ou,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} = \frac{ab}{\cosh^2(b\varepsilon)} \quad (5.4)$$

Onde:

a, b : constantes características do material;

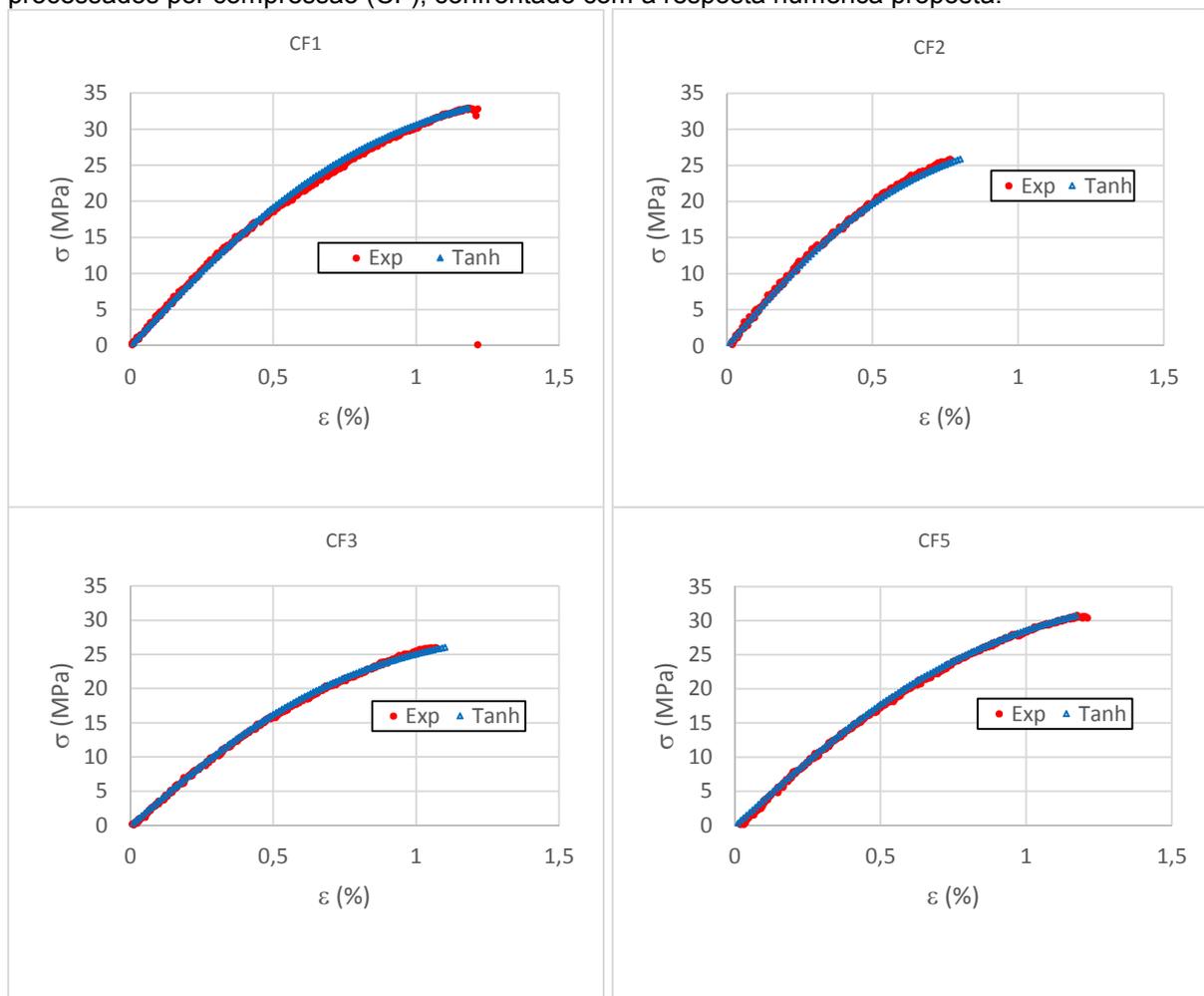
σ, ε : tensão e deformação, respectivamente.

Por definição temos ainda que,

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = ab = E \quad (\text{Módulo de Elasticidade}) \quad (5.5)$$

Logo é possível avaliar o processo de degradação do material numericamente, comparando-se com os resultados experimentais, conforme apresentado na figura 73.

Figura 73 - Gráfico Tensão (σ) x Deformação (ϵ) obtido em ensaio de tração para os corpos de prova do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), confrontado com a resposta numérica proposta.



Fonte: Próprio autor (2015)

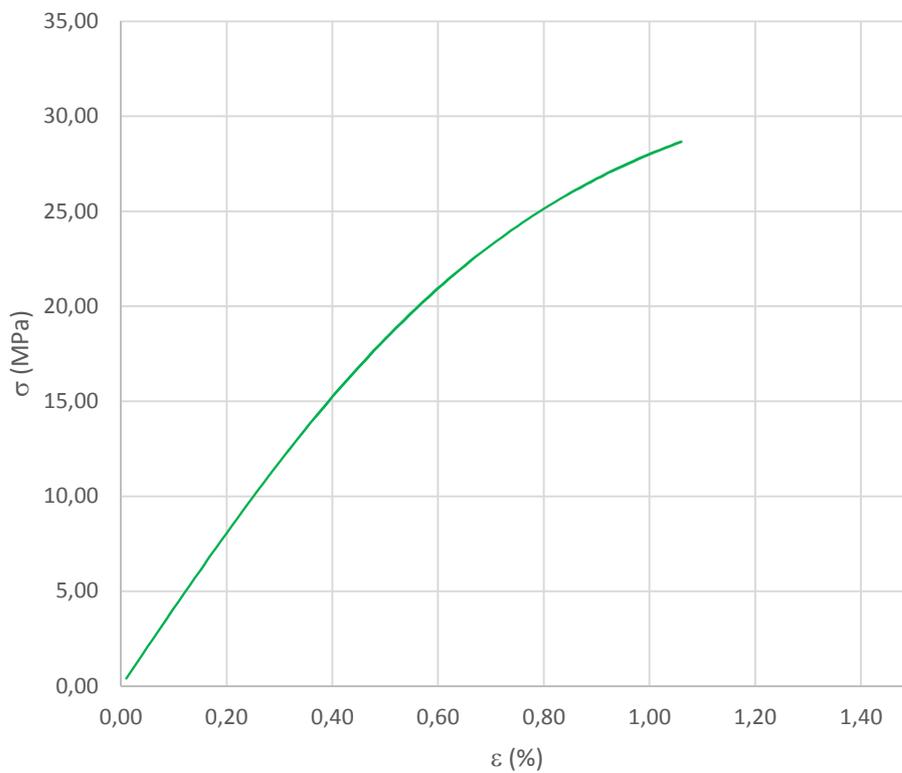
De acordo com os parâmetros constitutivos da função tangente hiperbólica, Tabela 14, foi possível traçar a curva média do material conforme Figura 74.

Tabela 14 - Parâmetros constitutivos da função tangente hiperbólica do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF).

Corpo de Prova	Deformação Máxima ϵ (%)	a	b	Módulo de Elasticidade E (MPa)
CF1	1,18	38,14	1,17	4234,63
CF2	0,77	32,06	1,51	4681,83
CF3	1,06	30,66	1,22	3649,46
CF5	1,17	35,45	1,08	3899,63
MÉDIA	1,05	34,08	1,22	4116,39

Fonte: Próprio autor (2015)

Figura 74 - Gráfico Tensão (σ) x Deformação (ε) obtido pelos parâmetros constitutivos médios da função tangente hiperbólica do compósito (CF).



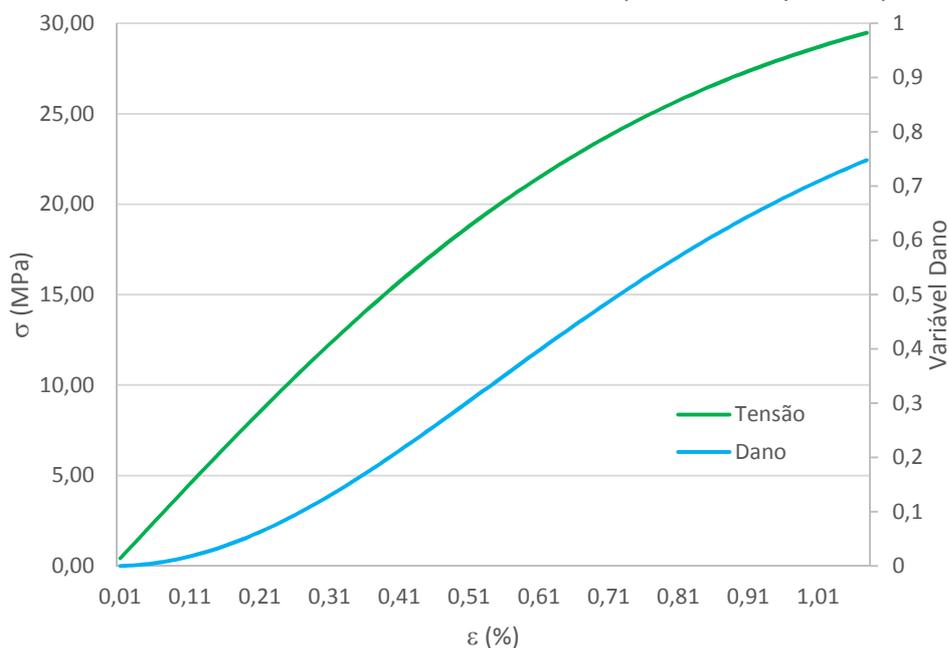
Fonte: Próprio autor (2015)

Conhecido a função que representa o comportamento mecânico de qualquer material é possível também descrever uma função para o processo de degradação deste, a partir da mecânica do dano (JÚNIOR, 2004). Portanto, depois de tomar a derivada da equação (5.4) e substituir na equação (4.3), a variável de dano para o comportamento uniaxial tem a seguinte forma (COFER & YANG, 1999):

$$D = 1 - \operatorname{sech}^2\left(\frac{ab}{a} \varepsilon\right) \quad (5.6)$$

Logo, de posse da Tabela 14 e da equação acima, foi possível obter a curva representativa do processo de degradação do Compósito (CF), Figura 75.

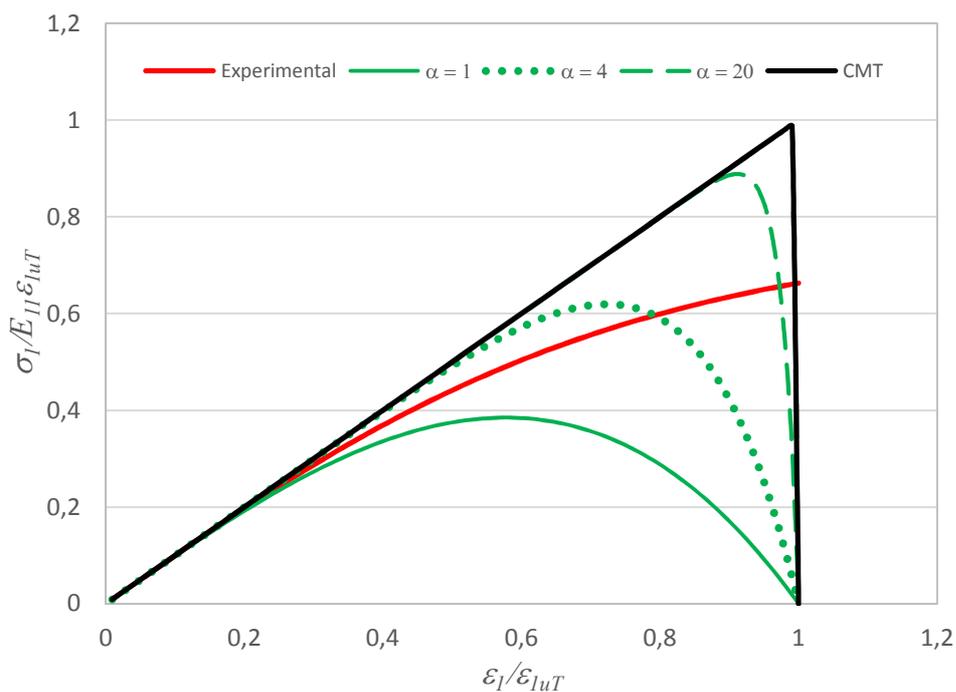
Figura 75 – Curva Tensão e Dano em função da deformação (ε) para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF).



Fonte: Próprio autor (2015)

Segundo o critério do índice de Tsai-Wu, equação 3.20, foi obtido o modelo constitutivo representado na Figura 76.

Figura 76 - Modelo constitutivo com dano do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), para diferentes valores de α .



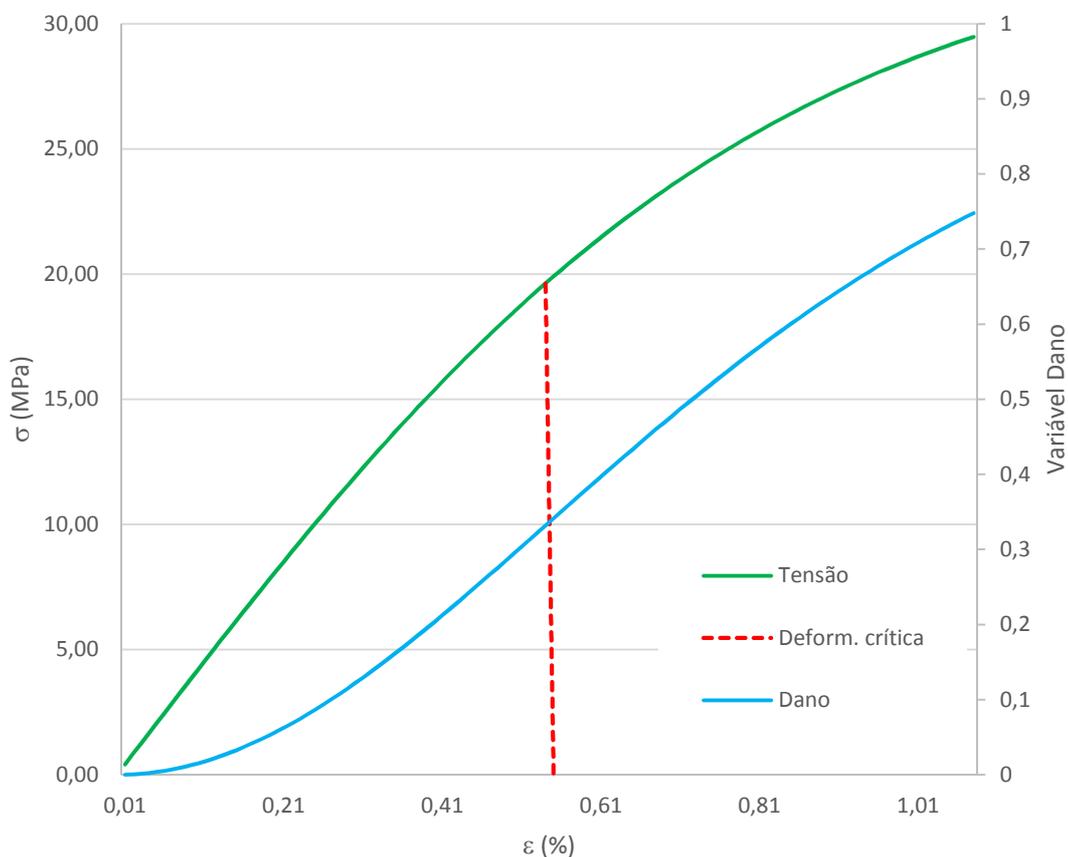
Fonte: Próprio autor (2015)

De acordo com o item 3.1.3, sobre Dano Crítico e a equação 3.20 temos, por associação, a seguinte relação:

$$D_c = 1 - \frac{\sigma_R}{\sigma_c} = 1 - \frac{\frac{\sigma_1}{E_{11}\varepsilon_{1uT}}}{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{1uT}}} \quad (5.8)$$

Obtendo assim $D_c \cong 0.34$, valor dentro do esperado, da ordem de 0.20 a 0.50 (INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE, 2014; MURAKAMI, 2012; CODES, 2006).

Figura 77 - Curva Tensão e Dano em função da deformação (ε) para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, com o Dano Crítico.

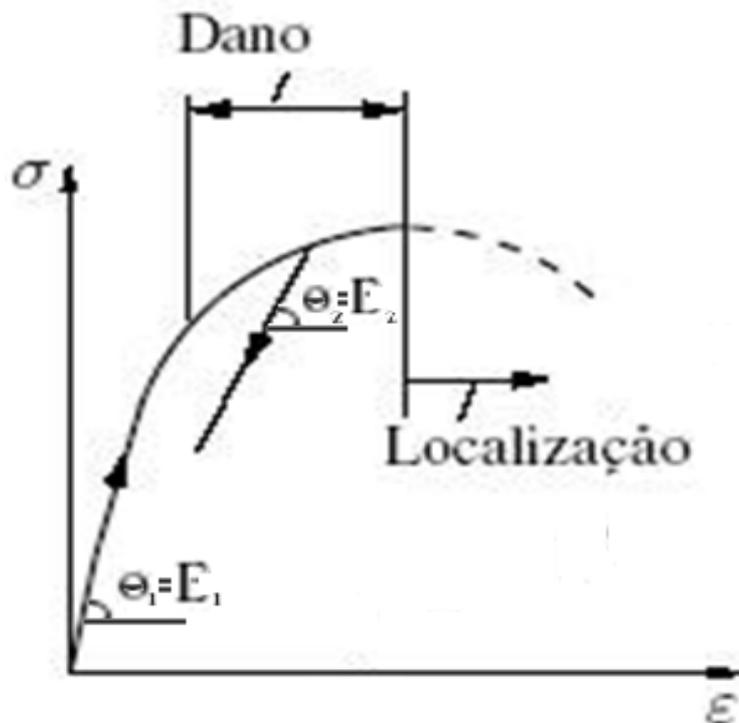


Fonte: Próprio autor (2015)

De posse do D_c é possível verificar na Figura 77 uma curva com características de dano frágil, ou seja, o material de matriz não danificada tem comportamento linear elástico enquanto que o comportamento do material

danificado é não linear, devido ao aumento da degradação, conforme representado na Figura 78.

Figura 78 - Danos frágil sob tração de carga



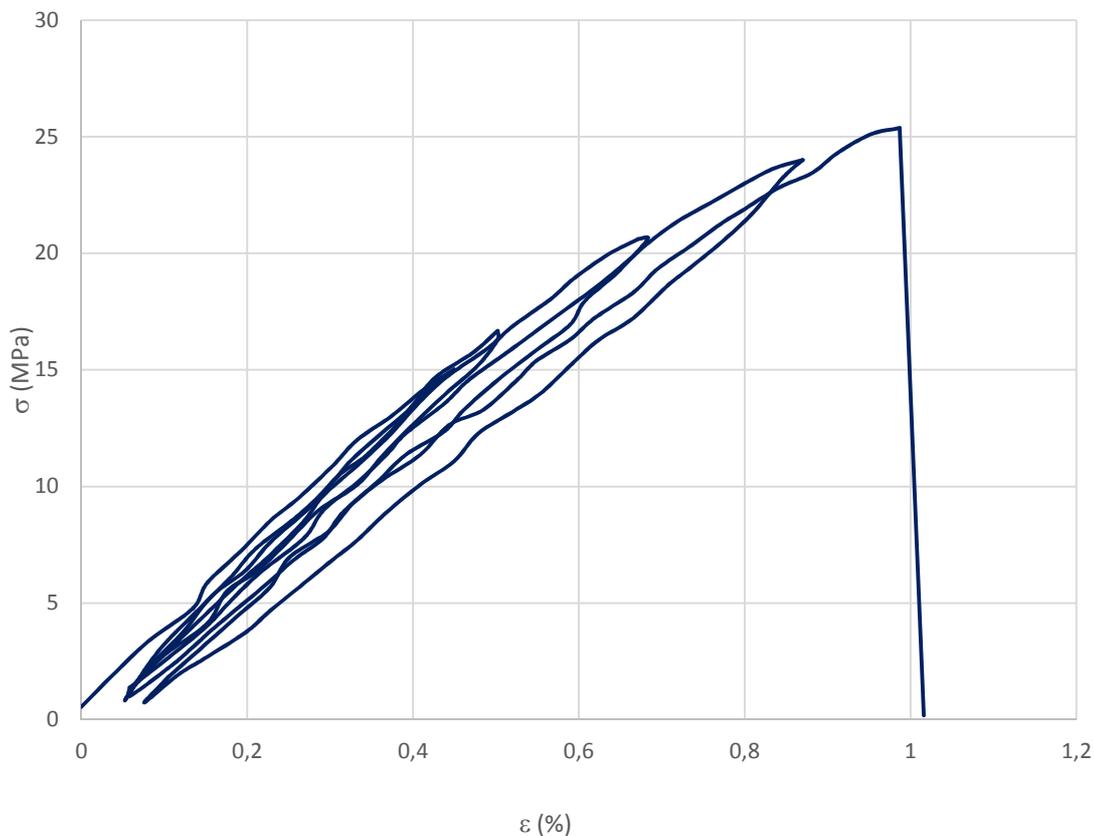
Fonte: Adaptado de Indian Institute of Science (2014).

O processo de deformação prossegue linear elástico até que o material torna-se instável macroscopicamente, havendo um ponto em que a taxa de degradação aumenta, isto é, o material entra na região de deformação crítica (não linear), sendo esta uma propriedade intrínseca do material, chamada de dano crítico, com valor de $D_c \cong 0,34$. Em seguida o Dano apresenta-se não mais uniformemente distribuído por todo o material e uma única fissura domina sobre as demais, continuando a crescer sozinha, ocorrendo assim a localização do dano.

5.2.4.2 – Ensaio de tração com carga e descarga.

A Figura 79, representa um ensaio de tração envolvendo carga e descarga de uma amostra do compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias, processados por compressão (CF).

Figura 79 - Ensaio de tração com carga e descarga compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias.



Fonte: Próprio autor (2015)

De acordo com a curva obtida, foi feita uma regressão linear para cada descarregamento, logo, determinou-se o coeficiente angular da reta (módulo de elasticidade). Com a determinação do módulo de elasticidade em cada descarregamento, calculou-se o dano através da equação 3.8, esses resultados são mostrados nas Tabela 15.

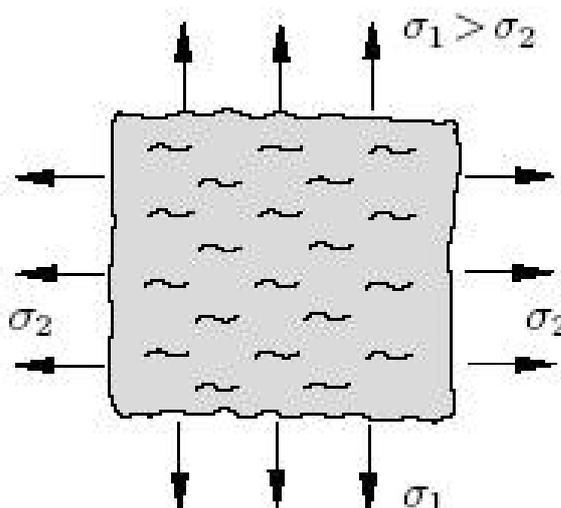
Tabela 15 – A variável dano do Compósito (CF) obtida para os Módulos de Elasticidade obtidos em cada descarregamento.

Descarregamento	Módulo de Elasticidade E (MPa)	Deformação Máxima ϵ (%)	DANO
1º	3561,83	0,053	0,00
2º	3340,24	0,064	0,06
3º	2953,32	0,082	0,17
4º	2695,30	0,105	0,24

Fonte: Próprio autor (2015)

O mecanismo dominante de danos em compósitos poliméricos ocorre a partir da quebra de ligações que compõem as cadeias moleculares, formação de “crazes”, aliado a separação entre a fibra e a matriz polimérica (vide item 3.1.1) levando ao crescimento de microfissuras. Estas fissuras normalmente têm uma orientação preferencial dada pelos eixos principais do tensor tensão e sob carga de tração as fissuras são observadas normais à tensão de tração máxima (Figura 80). No decurso da carga e para além da carga crítica as fendas começam a crescer e multiplicar-se o que leva a uma diminuição da rigidez (por exemplo, o módulo de Elasticidade) na direção do carregamento.

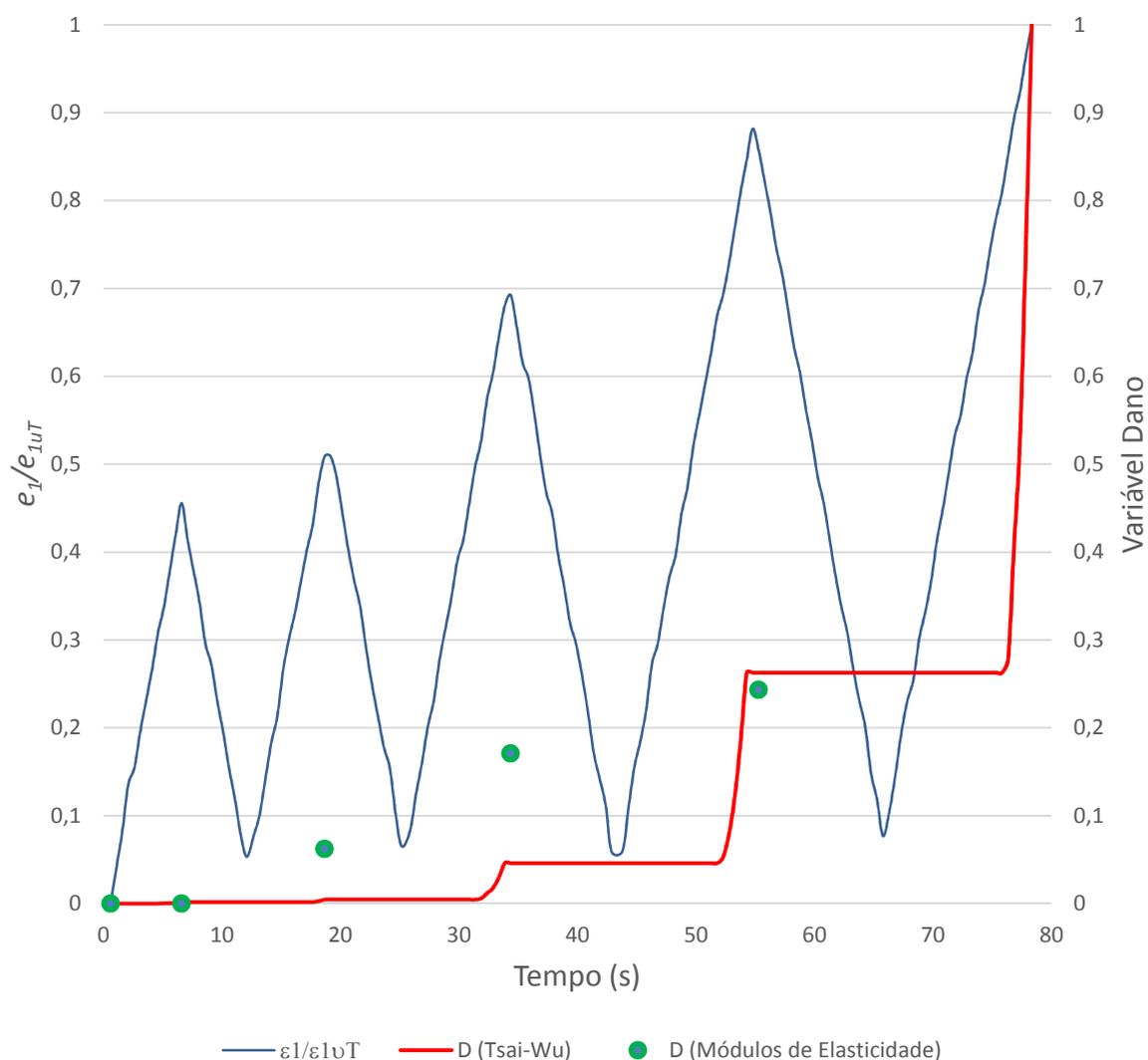
Figura 80 - Sob carga de tração fissuras surgem e crescem, preferencialmente, normal à tensão de tração máxima



Fonte: Indian Institute of Science (2014).

O gráfico da Figura 81, demonstra a evolução do dano, segundo o índice de Tsai-Wu, relacionado ao histórico de deformação com o tempo, onde é possível perceber que D aumenta com o carregamento (relação $\varepsilon_1/\varepsilon_{1uT}$ crescente), em seguida, como $\varepsilon_1/\varepsilon_{1uT}$ diminui, D permanece constante e assim continua enquanto a relação $\varepsilon_1/\varepsilon_{1uT}$ reinicia o crescimento, só retornando o D a crescer quando o carregamento ultrapassar o anterior e assim sucessivamente até a ruptura, característica da irreversibilidade, ou seja, D deve crescer monotonicamente de 0 a 1.

Figura 81 - Histórico da deformação (carga e descarga) e o dano relacionado com o tempo, para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF), segundo o índice de Tsai-Wu e os Módulos de Elasticidade.



Fonte: Próprio autor (2015)

O resultado do Dano ($D \cong 0,25$) obtido pelo método de tração com carga e descarga (Módulos de Elasticidade) foi praticamente o mesmo do calculado pelo índice de Tsai-Wu ($D_c \cong 0,26$, para $\alpha=4$), mantendo-se dentro da faixa esperada 0,20 – 0,50. No entanto foi observado uma grande diferença entre os valores iniciais do dano, justificada pela forma de obtenção da variável dano, pois o método de tração com carga e descarga trabalha com a variação do Módulo de Elasticidade, propriedade que apresenta relação direta com o efeito viscoelástico, considerando a ocorrência de cura de microtrincas (recuperação de rigidez) nos períodos de

descanso, ou seja, na retirada da carga, característica comum em compósitos com matriz polimérica, enquanto que o índice de Tsai-Wu depende da deformação.

5.2.4.3 – Análise por Correlação de Imagens Digitais (CID).

Utilizando o método de extensometria óptica, técnica da correlação de imagens com a função *gauge* (Virtual Strain Gauges) do software CorreliQ⁴ foi possível obter os valores de deformações médias nas direções transversal (ε_{22}) e longitudinal (ε_{11}), método que utiliza imagens para medir os valores dos campos de deformação, comparando imagens do corpo a ser analisado não deformado com imagem do corpo deformado, em instantes diferentes (SOBRINHO, 2013). Os principais parâmetros para a realização dos ensaios de correlação das imagens estão dispostos na Tabela 16.

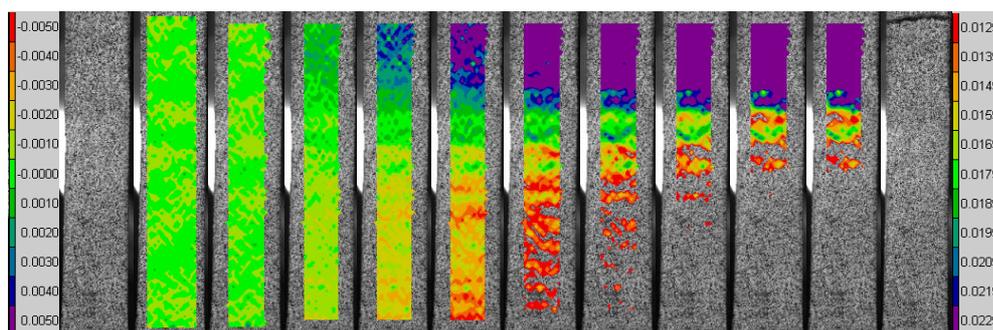
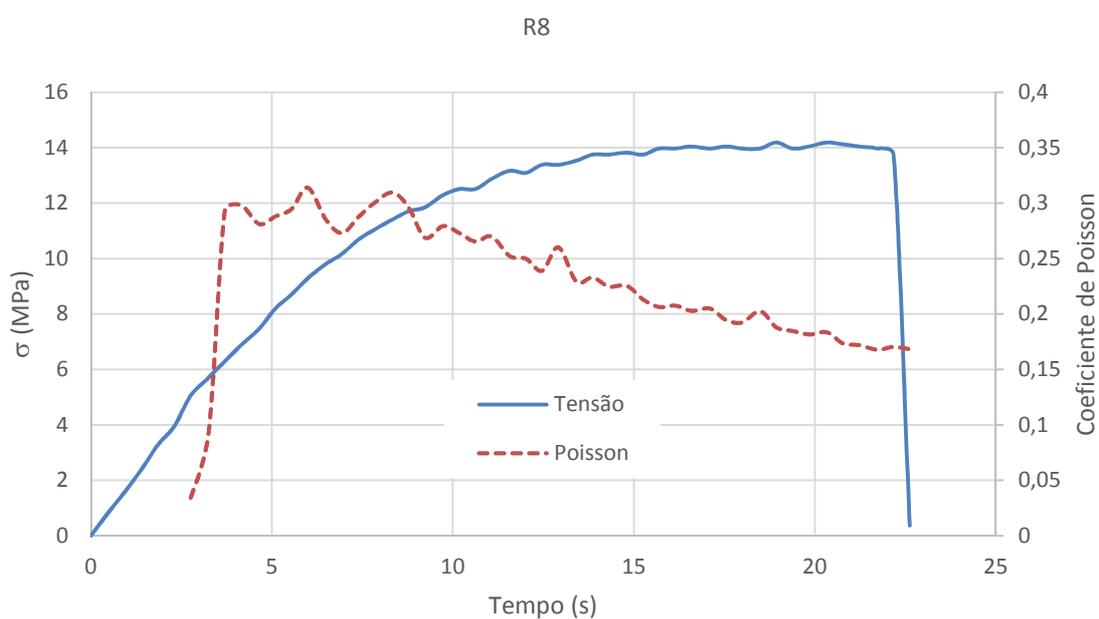
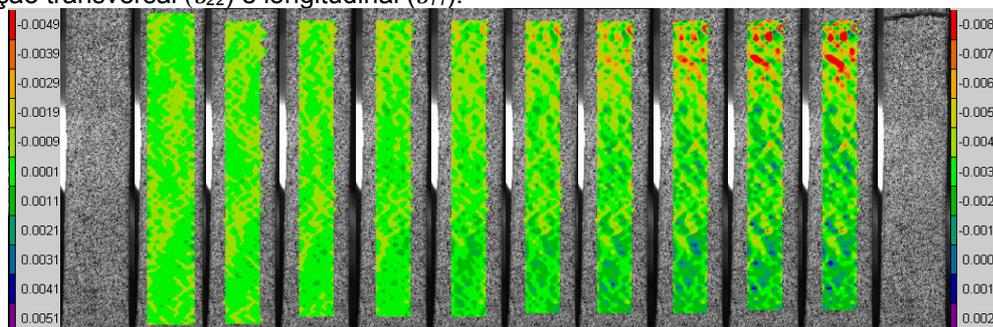
Tabela 16 - Parâmetros utilizados na Correlação de Imagens Digitais (CID).

Velocidade do ensaio	Número de imagens	Número do incremento	Número de escalas	ZOI size	ZOI shift	Número máximo de interações	Variação dinâmica
5mm/min	35	1	3	32 pixels	32 pixels	5	8 bit

Fonte: Próprio autor (2015)

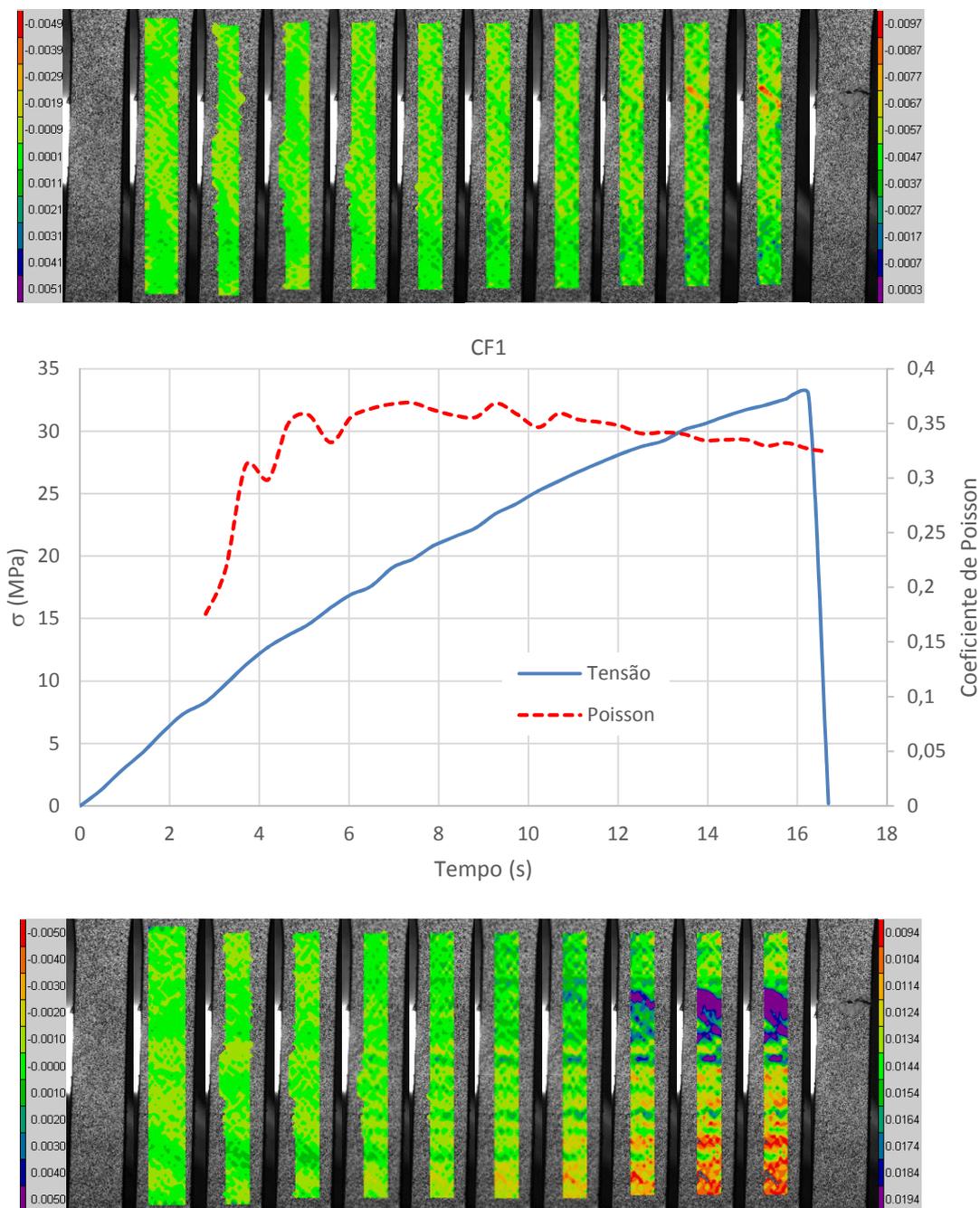
De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 82 e 83 é possível notar o aumento da deformação na região crítica (região de ruptura) e que para baixas deformações o coeficiente de Poisson na região elástica é crescente até se estabilizar em um valor médio aproximado de $\nu \cong 0.28$ e 0.35 , para o composto de PVC Reciclado (R) e para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco (CF) respectivamente, no entanto sob maiores deformações, ν diminui, como esperado, pois a variação do coeficiente de Poisson ao longo do processo de deformação tem relação direta com o efeito viscoelástico, característica de compósitos com matriz polimérica, exibindo, portanto, os fenômenos de fluência e relaxação (FILHO, 2010).

Figura 82 - Curva Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo, para o PVC reciclado (R), processados por compressão e as respectivas imagens do programa CORRELI^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ϵ_{22}) e longitudinal (ϵ_{11}).



Fonte: Próprio autor (2015)

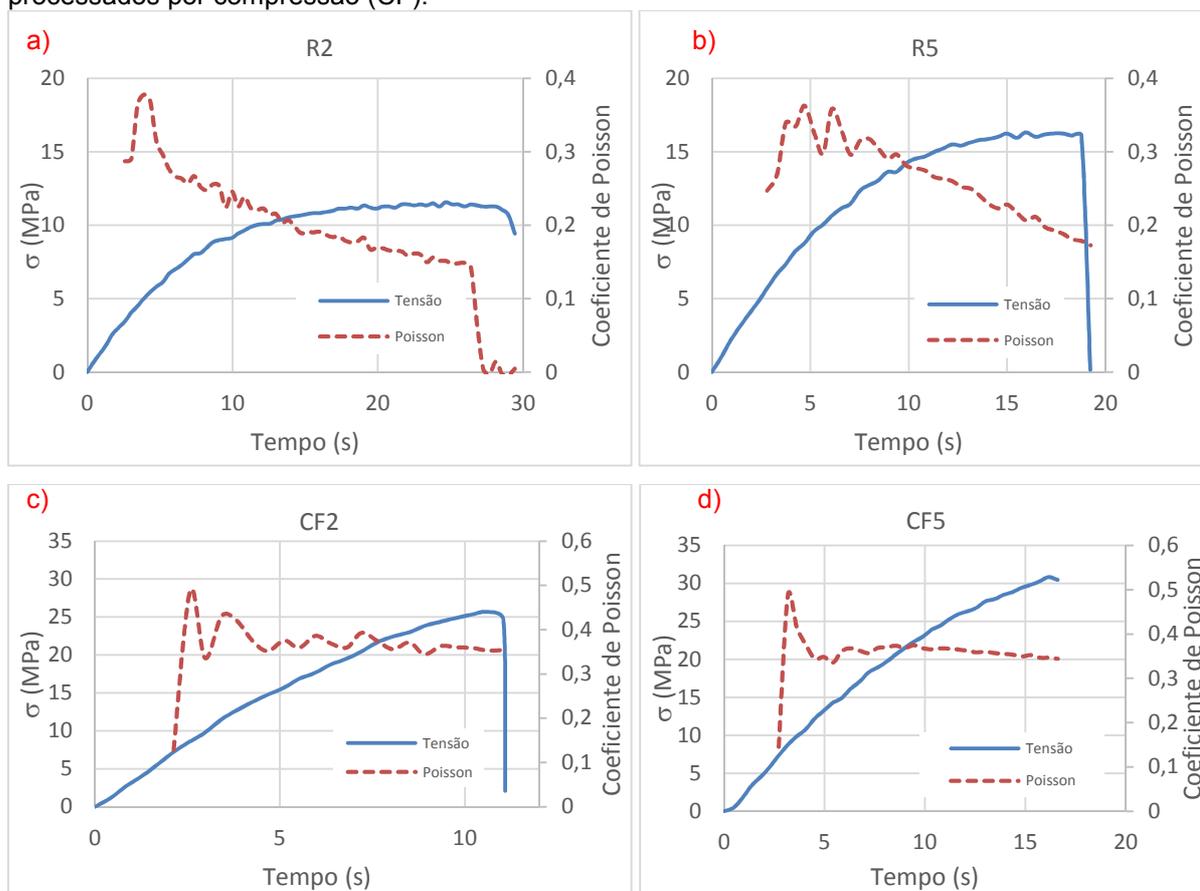
Figura 83 - Curva Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo, para o Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias, processados por compressão (CF) e as respectivas imagens do programa CORRELI^{Q4} para a evolução da deformação transversal (ε_{22}) e longitudinal (ε_{11}).



Fonte: Próprio autor (2015)

O efeito do coeficiente de Poisson em materiais viscoelástico é em geral determinado por funções complexas do tempo e indicam que a deformação longitudinal e a deformação transversal nem sempre têm a mesma proporção para todo o tempo (SHAMES & COZZARELLI, 1997; PRITCHARD et al., 2013), conforme pode ser visto nos gráficos da Figura 84 .

Figura 84 - Curvas Tensão e Coeficiente de Poisson em função do tempo: a), b) PVC reciclado (R) e c), d) Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontínuas aleatórias, processados por compressão (CF).



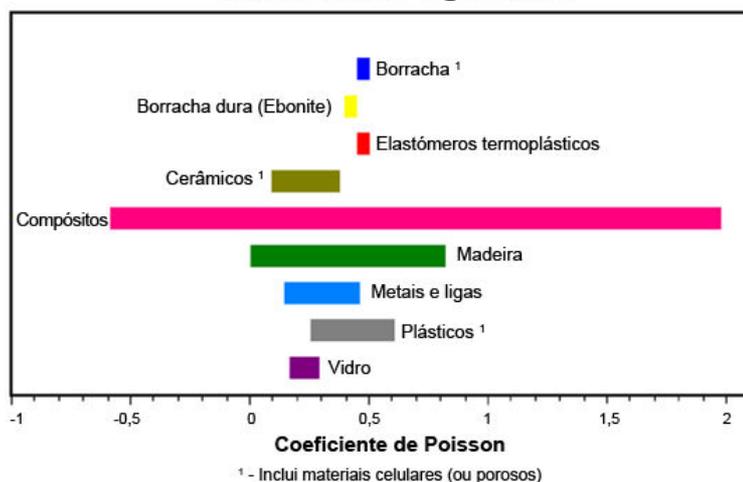
Fonte: Próprio autor (2015)

Comparando as curvas da Figura 81 fica evidente a influência da fibra no comportamento mecânico do compósito, onde o efeito viscoelástico foi reduzido, identificado pela constância no coeficiente de Poisson, ou seja, a deformação longitudinal e a deformação transversal apresentam praticamente a mesma proporção para todo o tempo.

De acordo com a literatura os valores apresentados para o coeficiente de Poisson estão em conformidade, pois para os compósitos o coeficiente de Poisson

varia de aproximadamente -0,6 a 2 e para os plásticos de 0,25 a 0,6, conforme disposto na Figura 85 (CAETANO, 2010).

Figura 85 - Gama de variação do coeficiente de Poisson dos diferentes tipos de materiais
Materiais de Engenharia

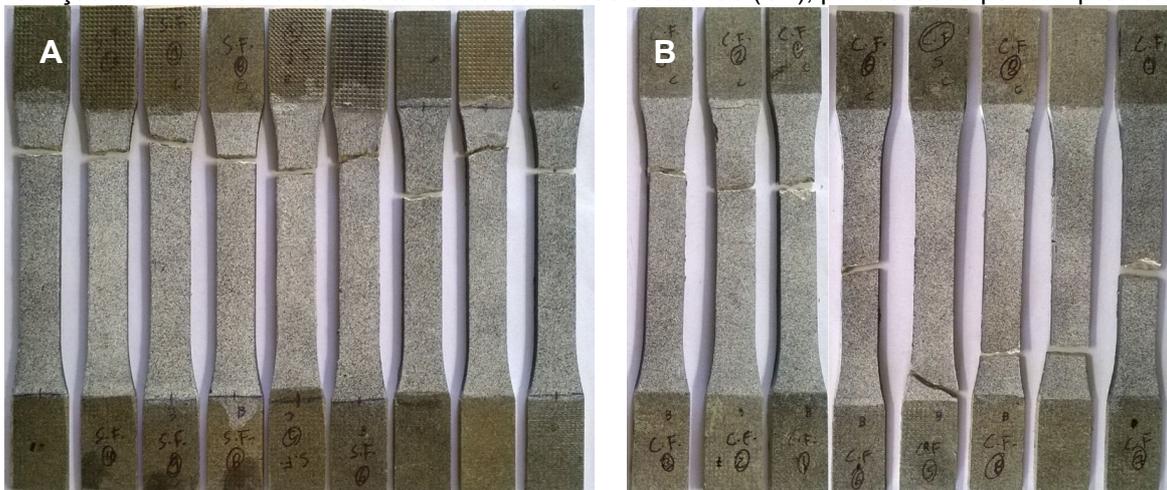


Fonte: CAETANO (2010)

5.2.4.4 – Efeitos da fibra de coco sobre o modo de fratura observado

Os corpos de prova romperam na região próxima a garra móvel, ou seja, a garra de tração, o que já era esperado, no entanto o composto apresentou uma certa variação nesta região, Figura 86, coincidindo com locais com maior concentração de fibras.

Figura 86 - Corpos de prova fraturados: A) PVC reciclado (R) e B) Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias (CF), processados por compressão.

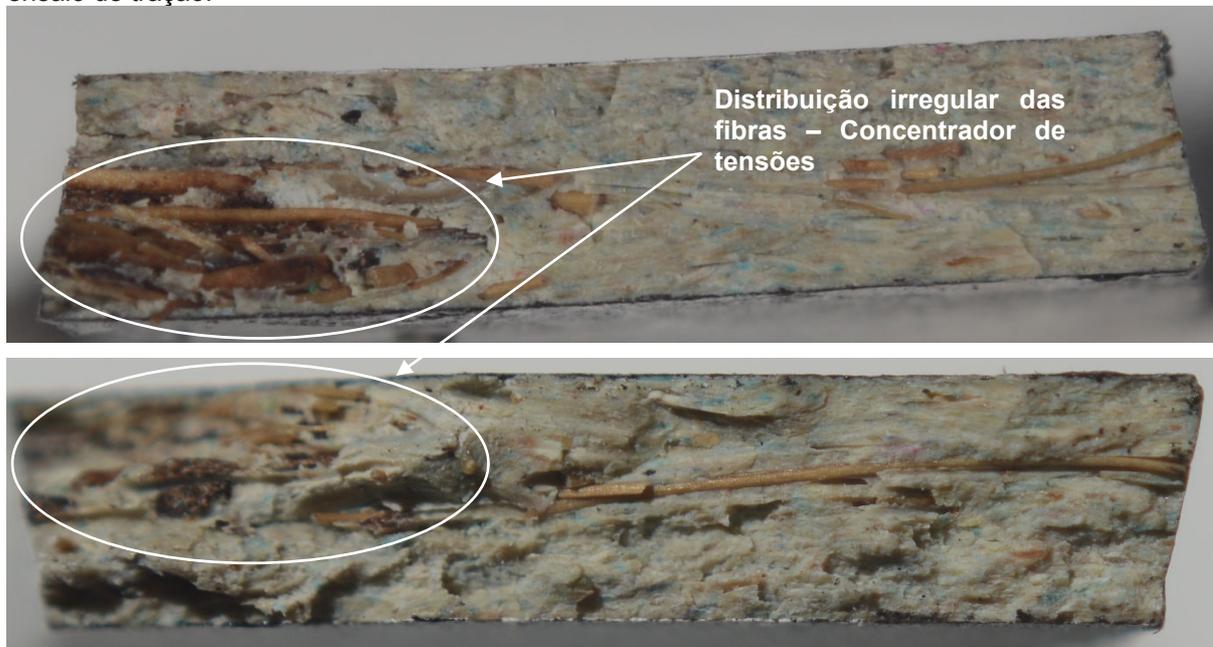


Fonte: Próprio autor (2015)

As fibras disposta de forma irregular deram origem a regiões com concentradores de tensão, pois as pontas das fibras se tornam pontos

concentradores de tensão (ALEXANDRE, et al. 2010), causando a perda de resistência naquele local, conforme pode ser visto na Figura 87.

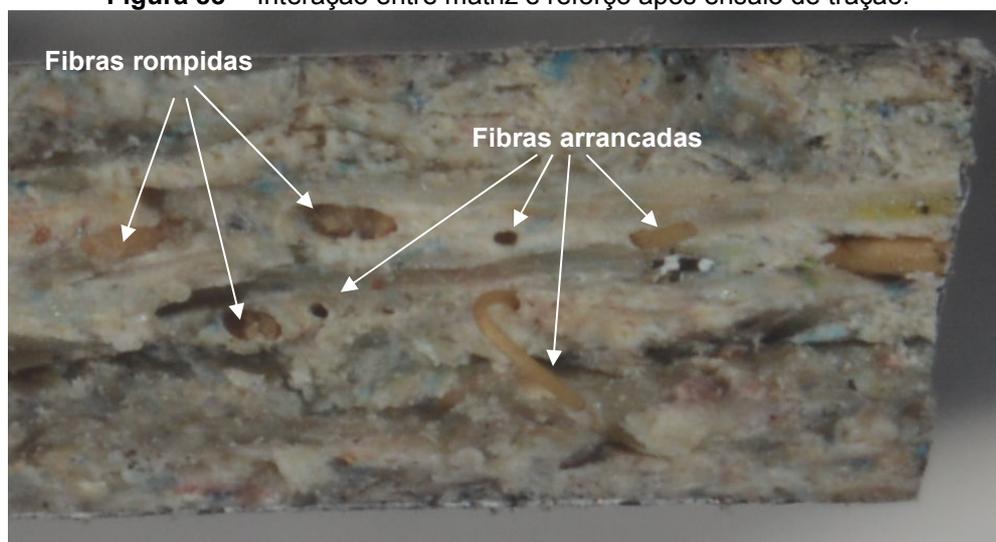
Figura 87 – Região de fratura do corpo de prova do Compósito de PVC reciclado reforçado com fibras de coco tratadas descontinuas aleatórias (CF), processados por compressão, submetido ao ensaio de tração.



Fonte: Próprio autor (2015)

De acordo com a análise visual da fratura dos corpos de prova do compósito (CF), Figura 88, pode ser visto claramente, a interação entre matriz e o reforço diante de uma solicitação mecânica, após uma fissura atravessar o compósito.

Figura 88 - Interação entre matriz e reforço após ensaio de tração.



Fonte: Próprio autor (2015)

5.3 – Considerações finais.

Como resultado deste trabalho além do desenvolvimento de um material 100% reciclado de caráter ecologicamente correto, com propriedades mecânicas promissoras, quando levados em consideração: processamento, custo e benefícios ambientais, foram também adquiridos conhecimentos importantes para aplicação na investigação e/ou desenvolvimento de novos materiais, tendo em vista a gama de materiais poliméricos existentes no planeta.

A princípio, para o processo de conformação do compósito, pensava-se em extrusão, devido a disponibilidade de extrusoras cedidas pela empresa financiadora, já utilizadas por ela na fabricação de tubos em PVC reciclado, no entanto a adição de fibras de coco no processo não se mostrou trivial, pois ao se utilizar as fibras no tamanho original ($\cong 200\text{mm}$), a mesma enrolava-se na rosca sem fim da extrusora. Como solução para evitar o enrosco, as fibras foram micronizadas, dando origem a compósitos particulados.

A utilização de fibra micronizada no composto provocou uma fraca processabilidade, causando uma porosidade excessiva devido ao aumento no teor de umidade, resultante da rápida degradação da fibra. Para evitar a degradação da fibra e conseqüentemente o aumento no teor de umidade no processamento, foram testadas fibras curtas, 20-25mm. O compósito de fibras aleatórias mostrou-se de melhor processabilidade, porém com resistência mecânica inferior ao encontrado na matriz, não obtendo portanto, bons resultados como reforço, o que levou a procura de outra forma de processamento, uma vez que a umidade no processo de extrusão é inevitável, pois as extrusoras utilizam água no resfriamento.

O processamento por injeção foi descartado, devido a não conformidade do resíduo de PVC, apresentando grande variação na fluidez, o que acarretaria entupimento frequente da injetora.

Como solução viável, encontrou-se a moldagem por compressão, processamento relativamente simples, onde foram confeccionados compósitos em forma de placas reforçados com fibras que sofreram tratamento químico alcalino com NaOH para aumentar a sua compatibilidade com a matriz. Em ensaios de tração, a inclusão de fibra de coco alterou significativamente os resultados, quando comparados com as amostras preparadas sem fibra. O Compósito apresentou aproximadamente o dobro da resistência final do PVC reciclado, chegando a valores

muito próximos aos obtidos para o PVC virgem extrudado. Entretanto com a adição da fibra de coco os compósitos passaram a ter comportamento predominantemente frágil, resultado já esperado, tendo em vista que a adição do reforço fibroso dificulta os movimentos das cadeias poliméricas da matriz.

A seguir são apresentados de forma simplificada, Quadro 1, os resultados obtidos para os compósitos analisados, de acordo com o método de processamento.

Quadro 1 – Propriedades Mecânicas dos Materiais estudados

Material	Tubo de PVC	Tubo de PVC Reciclado	Compósito Particulado	Compósito Fibras descontinuas		Placa de PVC Reciclado
Matriz	PVC Virgem	PVC Reciclado				
Aditivos	Não informado	Estabilizante Baeropan® Lubrificante Baerolub®		-	-	-
Reforço	-	-	Fibra de coco		Fibra de coco (Tratada)	-
Forma do reforço	-	-	Micronizada	Curtas (20-25mm)	Manta	-
Teor de reforço	-	-	5%	20%	20%	-
Processamento	Extrusão			Compressão		
Tensão Máxima σ_{max} (MPa)	34,8	29,9	10,4	23,8	29,0	15,2
Tensão de Escoamento σ_{esc} (MPa)	34,8	29,9	7,8	23,8	29,0	15,2
Tensão de Ruptura σ_{rup} (MPa)	29,7	25,6	9,3	20,3	28,3	13,9
Deformação na σ_{rup} (mm)	38,9	35,5	1,5	5,0	1,6	1,7
Módulo de Elasticidade E (MPa)	3061,2	2890,6	1565,4	1634,5	4116,4	2412,7

Fonte: Próprio autor (2015)

6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 – Conclusões

As metodologias de caracterização adotadas foram fundamentais para o conhecimento dos polímeros envolvidos no projeto, já que os mesmos foram obtidos do reaproveitamento das mais diversas utilizações e alocações de descarte, onde contaminantes podem influenciar nas características do produto final.

O polímero reciclado escolhido para ser utilizado na matriz do compósito foi identificado como Policloreto de Vinila (PVC) adicionado de carbonato de cálcio - $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, substância muito usada como aditivo de carga, tendo como função principal a redução no preço dos compostos, porém os testes identificaram quantidades acima do utilizado na fabricação de tubos comerciais. Outros elementos presentes em quantidade elevada nas amostras de PVCR que chamaram a atenção foram o chumbo (Pb) substância encontrada em alguns estabilizantes e responsável por conferir ao produto final uma boa opacidade, resistência térmica e baixo custo, e o titânio (Ti), na forma de dióxido de titânio (TiO_2) sendo hoje o pigmento branco mais importante utilizado na indústria do plástico.

A análise térmica foi decisiva para definir a faixa de temperatura para o processamento do material (cerca de um máximo de 200 °C), a fim de evitar a degradação tanto do PVC quanto das fibras de coco.

Os valores de tensões alcançados pelo compósito nos ensaios mecânicos foram aproximadamente o dobro do obtido pelo termoplástico sem fibras moldado por compressão e próximos aos do composto de PVC virgem extrudado, demonstrando o efeito de reforço das fibras. No entanto, quando comparado ao PVC virgem deve-se considerar que as propriedades mecânicas do PVC reciclado serem inferiores ao PVC virgem, pois são modificadas durante a reciclagem, ou seja, durante o reprocessamento com reciclagem mecânica a resina passa por um novo ciclo de aquecimento, facilitando a degradação térmica ao prejudicar a estabilidade das ligações C-Cl, resultando na saída de ácido clorídrico da cadeia, formando duplas ligações C=C.

Observando as curvas obtidas a partir dos ensaios de tração detectou-se matematicamente, utilizando o índice de Tsai-Wu e os parâmetros constitutivos da função tangente hiperbólica o dano crítico, $D_c \cong 0.34$, no entanto quando foi

calculado o valor do dano crítico através da variação do Módulo de Elasticidade (ensaio de tração com carga e descarga), houve divergência, $D \cong 0.25$ e pelo índice de Tsai-Wu $D_c \cong 0.26$, para $\alpha=4$, mantendo-se dentro da faixa esperada 0.20 – 0.50. Discrepância ocasionada por conta do efeito viscoelástico, considerando a ocorrência de cura de microtrincas (recuperação de rigidez) nos períodos de retirada da carga.

Por meio da técnica da Correlação de Imagens Digitais pôde-se obter os campos de deslocamento e de deformação do corpo de prova durante o ensaio de tração e com o auxílio da função *virtual gauge* do Correli Q4 obteve-se a média da deformação sendo possível mostrar a influência da fibra no comportamento do material ao longo do ensaio.

Diante dos resultados obtidos ficou evidente que a reciclagem do PVC juntamente com o aproveitamento da fibra de coco é promissora, considerando que não houve adição de nenhum aditivo para melhora da matriz, bem como qualquer tipo de compatibilizante para melhorar a adesão matriz/fibra, abrindo-se assim, um leque de futuras pesquisas.

6.2 – Propostas para trabalhos futuros.

Trabalhos baseados na sustentabilidade de caráter investigativo como esse são extremamente importantes, não apenas pelo conteúdo, mas por fazer uma abordagem de assuntos ainda desconhecidos na literatura e que com certeza contribuirá para o desenvolvimento de novas pesquisas.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Uma nova caracterização do compósito com diferentes teores de volume da fibra, de forma a determinar a quantidade ótima de fibras;
- Estudo da utilização de plastificantes, compatibilizantes entre outros aditivos que modifiquem as propriedades mecânicas do compósito;
- Determinação das propriedades mecânicas do compósito para impacto, fluência, fadiga, dureza entre outros testes, que não foram contemplados nesta tese.
- Avaliação acústica.
- Verificação da influência de diversos ciclos de aquecimento e resfriamento no material desenvolvido para avaliar fatores como a degradação.

- No campo de meio ambiente, seriam importantes estudos de absorção de água destilada e água do mar, a degradação biológica, bem como testes de toxidez.
- Avaliar as características da interface fibra/matriz através de medidas da tensão interfacial de cisalhamento e também por observação microestrutural, a partir de ensaios de arrancamento de fibras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, C.; POLEO, R.; REYES, J.; ICHAZO, M.; GONZÁLEZ, J.; BRITO, M.: **e-Polymers** 2004, no. 022.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. **Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas**. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; TAVARES, M. I. B. **Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido**. Polímeros, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.

ALCÂNTARA, R. L., CARVALHO, L. H., RAMOS, S. M. L. S. **Propriedades mecânicas de resíduos plásticos urbanos da região nordeste. I – influência das condições de processamento**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 5. n.3. p.42-47, 1995.

ALEXANDRE, M. E. O.; LADCHUMANANANDASIVAN, R.; NUNES, V. M. S.; SALES, H.; ALMEIDA, R. J. S.; MORAIS, J. C., **Fabricação de compósitos poliméricos reforçados com a fibra da folha do abacaxizeiro**. VI Congresso nacional de engenharia mecânica, Campina Grande, PB, 18 a 21 de agosto de 2010

ALLIX, O & HILD, F. **Continuum damage mechanics of materials and structures**. Elsevier Science Ltda, 2002.

ALVES, C.; SILVA, A.; REIS, L.; FERRÃO, P.; FREITAS, M. **Sustainable Design of Automotive Components through Jute Fiber Composites: An Integrated Approach** In: New Trends and Developments in Automotive Industry, Edited by Marcello Chiaberge, Publisher: InTech, Chapters published January 08, 2011

ARTECOLA@QUÍMICA. **Ecofibra Automotive**. Disponível em: <<http://www.artecolaquimica.com.br/menu/mercados/transportes>>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

AUDÉLIS, O. M. J. **Aplicação da mecânica da danificação em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibra de vidro**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Ceará, 204p, 2004.

AUGIER L., SPERONE G., VACA-GARCIA C., BORREDON M. E.: **Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites**. Polymer Degradation and Stability, 92, 1169-1176, 2007.

AUTO ESPORTE, **Fiat divulga detalhes do protótipo Uno Ecology**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/carros/noticia/2010/06/fiat-divulga-detalhes-do-prototipo-uno-ecology.html>>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

BAKELIT MUSEUM, **Bakelite - The Material of a Thousand Uses The Career of the First Real Plastic** Disponível em: <<http://www.bakelitmuseum.de/home/home1024e.htm>> Acessado em: 29 de janeiro de 2015.

BALL, A. K. **Polymer processing**. Department of Engineering and Technology. Western Carolina University. Disponível em: <<http://paws.wcu.edu/ballaaron/www/met366/modules/module5/mod5.htm>>. Acessado em: 15 de dezembro de 2014.

BALZER, S. P. ; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D.; SOLDI, V.; RODOLFO JR., A.; FELTRAN, M. B.: **Estudo das Propriedades Mecânicas de um Composto de PVC Modificado com Fibras de Bananeira**. Polímeros: Ciência e Tecnologia; 17, 1-4, 2007.

BAVAN D. S., KUMAR G. C. M.: **Potential use of natural fiber composite materials in India**. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(24), 3600–3613, 2010.

BELTRÁN, M.; GARCÍA, J. C.; MARCILLA, A. **Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion**. European Polymer Journal, v. 33, p. 453-462, 1997.

BISANDA, E. T. N.; Ansell, M. P.; **The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites**. Comp. Sci. Technol., 41, 165. 1991.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B.: **Compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.

BOSTON, D. L. **Rewriting introduction to composite materials software to function on 64-bit Windows Operating Systems**. Outstanding Honors Theses. Paper 100. Honors College University of South Florida, Tampa, Florida USA, 2012.

BUENO, M. R. P. **Materiais nanoestruturados sintéticos tipo esmectitas: sua síntese, caracterização e aplicação em nanocompósitos de polietileno**. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CAETANO, M. J. L., **Ciência e Tecnologia da Borracha**. Disponível em: <http://www.ctb.com.pt/?page_id=422> Acessado em: 28 de setembro de 2014.

CALLISTER, Jr. W. D., **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, Inc. 2000. Tradução de SOARES, S. M. S., 5º edição, 589p. 2002.

CAMPOS J. S. DE C., RIBEIRO A. A., CARDOSO C. X.: **Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composites**. Materials Science and Engineering B, 136, 123-128, 2007.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artiber editora, São Paulo-SP, 2004.

CARMO, P. I. O. **Estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas de nanotubos de carbono de uma, duas e três camadas sob deformação estrutural**, Dissertação. Centro Universitário Franciscano de Santa Maria – RS, 2010.

CARVALHO, M.P., **Análise de tensões e deformações em estruturas termoplásticas usando o método de elementos finitos**. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 139p. 2007.

CARRASCO, J. A. P. **Aplicação de modelos de fratura elástica e de dano para simulação numérica da influência do hidrogênio na propagação de trincas em aços de alta resistência**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

CASCAIS AGROINDÚSTRIA – **Fibra de coco**. Disponível em: <<http://grupocascais.com/>>. Acessado em: 10 de dezembro de 2014.

CASEMIRO, M. H; LEAL, J. P.; GIL, M. H.; CASTRO, C. A. N. **Análise calorimétrica aplicada a polímeros biológicos**. Sociedade Portuguesa de Química, n. 98, p. 29-35, 2005.

CASTILHOS, L. F. F. **Aproveitamento da fibra de coco**. Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, Agosto de 2011

CHABOCHE, J. L. **Continuum Damage Mechanics: Present State and Future Trends**, Nuclear Engineering and Design, Vol. 105, No. 1, 1987, pp. 19-33.

CHABOCHE, J. L. **Continuum Damage Mechanics: Part I— General Concepts**, Journal of Applied Mechanics, Vol. 55, No. 1, 1988, pp. 55-64.

CHABOCHE, J. L. **Continuum Damage Mechanics: Part II— Damage Growth, Crack Initiation and Crack Growth**, Journal of Applied Mechanics, Vol. 55, No. 1, 1988, pp. 65-72.

CHENG S. Z. D.: **Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymer and plastics**. Elsevier, 2003.

CHOUSAL, J.A.G. & de MOURA, M.F.S.F., **Validação da medição de deformações por correlação digital de image mem compósitos laminados de matriz polimérica**. Rev Iberoamericana Ing Mec 2, 23, 2007.

CODES, R. N. **Estudo da mecânica da danificação aplicada ao concreto com efeitos de corrosão**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Ceará, 125p, 2006.

COFER, W. F. & YANG, W. **The Development and Verification of Finite Element Models to Optimize the design of Wale/Chock Structural Sections**, Prepared for Office of Naval Research under Contract N00014-97-C-0395, 1999 Yearly Report, Washington State University, Pullman, WA. (1999)

COHEN, M. **Quer um desse? Só daqui a pouco**. Disponível em: <<http://brasileiros.com.br/2012/07/quer-um-desse-so-daqui-a-pouco/>>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

CORDEIRO S. E. M., EUSTÁQUIO H. M. B., ITO E. N., FILHO M. S. M. S., ROSA M. F., FIGUEIREDO G. I.: **Desenvolvimento de compósito polietileno de baixa densidade reciclado e fibras do caroço de manga**. VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio. Embrapa Agroindustrial Tropical, p. 249-251, Fortaleza 16 a 18 de abril 2012.

CORREA, M. U. **Árvore do conhecimento Coco AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. 2011, Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000giw3qz5o02wx5ok05vadr1u5iye30.html>>. Acessado em: 10 de dezembro de 2014.

CORREIA, S. M. et al., **Estudo do dano em tubos de matriz termoplástica reforçada com fibras contínuas**. Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões, v. 17, p. 13-18, 2009.

DA CRUZ, A. L. M.: Dissertation **The recycling of urban solid waste: a case study** Federal University of Santa Catarina, 57p, 2003.

DARBELLO, S. M. **Estudo da reciclagem mecânica de Poli(Cloreto de Vinila) – PVC – proveniente de resíduos da construção civil**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Sorocaba, SP, 2008.

DE PAOLI, M. A. **Estabilização de Polímeros**., 2º ed., Chemkeys, São Paulo, 2008.

DE SOUZA JR F. G., PAIVA L. O., MICHEL R. C., DE OLIVEIRA G. E.: **Coconut Fibers Modified with Polyaniline Nanoparticles Are Used in Pressure Sensor**. Polímeros, 21, 39-46, 2011.

DECKER, C.; BALANDIER, M. **Recycle of degraded poly(vinylchloride) by photochlorination**, Preprint, 24 (2), 444, 1983.

DEL CAPRIO, D. C. F. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. Dissertação de mestrado, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 112p, 2009.

DJIDJELLI, H.; BENACHOUR, D.; BOUKERROU, A.; ZEFOUNI, O.; MARTINEZ-VÉGA, J.; FARENC, J.; KACI, M. **Thermal, dielectric and mechanical study of poly(vinyl chloride)/olive pomace composites**. Express Polymer Letters, 12, p.846-852. 2007

DO CARMO, P.I.O. **Estudo das propriedades de nanotubos de carbono de múltiplas camadas deformados por pressão hidrostática e uniaxial**. Dissertação, Centro Universitário Franciscano de Santa Maria – RS, 72p, 2010.

DUARTE, D.; IMAI, E. M.; NII, P. M. **Fibras naturais e sua aplicação na arquitetura** Disponível em: <http://www.usp.br/fau/cursos/graduacao/arq_urbanismo/disciplinas/aut0221/Trabalhos_Finais_2009/Fibras_Naturais.pdf> Acessado em: 29 de janeiro de 2015.

EUROPLAST, **Evolution of Plastic (pioneer)**. Disponível em: <<http://www.europas.co.th/cover-stories/what-is-plastic/plasticevolution.htm>>. Acessado em: 29 de janeiro de 2015.

FAGURY, R. V. G. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta**. Dissertação, Universidade Federal do Pará. PA, 49p, 2005.

FELTRAN, M. B. & DIAZ, F. R. V. **Compósito de PVC reforçados com fibra de vidro: utilização de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17. n.4. p.276-83, 2007.

FILHO, R. S. E. **Análise de estruturas de materiais compósitos viscoelásticos lineares através de teoria de volumes finitos**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Civil 173p. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL 2010.

FREITAS, A. MENDONÇA, P. T. R. BARCELLOS, C. S. **Modelagem da evolução do dano ortotrópico acoplado à elastoplasticidade em metais**. Asociación Argentina de Mecánica Computacional. Vol XXIX, págs. 5237-5258 Buenos Aires, Argentina 2010

GEORGOPOULOS S. TH., TARANTILI P. A., AVGERINOS E., ANDREOPOULOS A. G., KOUKIOS E. G.: **Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues**. Polymer Degradation and Stability, 90, 303-312 (2005).

GHASSEMIEH, E. **Materials in Automotive Application, State of the Art and Prospects** In: New Trends and Developments in Automotive Industry, Edited by Marcello Chiaberge, Publisher: InTech, Chapters published January 08, 2011

GLOBO RURAL, **Produtos naturais pegam carona na indústria de automóveis**. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI239026-18281,00-PRODUTOS+NATURAIS+PEGAM+CARONA+NA+INDUSTRIA+DE+AUTOMOVEIS.html>>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

GRISA A. M. C., SIMIONI T., CARDOSO V., ZENI M., BRANDALISE R. N., ZOPPAS B. C. D. A.: **Biological degradation of PVC in landfill and microbiological evaluation**. Polímeros, 21, 210-16, 2011.

GULBARGA, M. A.; BURLI, B. S., **Jute fiber-PP bio-composite: State of art, Low investment, In-house and manual preparation of injection moldable bio-**

composite granules International Journal of Scientific and Research Publications, v. 3, Issue 8, p 1-6, August 2013

GUNTHER, W. R.: **Course of Plastics Recycling**: ATUALTEC/CECAE-USP, 1996.

HAMMER, S.; TZUR, A.; COHEN, Y.; NARKIS, M.: **Modification of porous PVC particles with polyacrylate elastomers using a surfactant-free aqueous dispersion polymerization technique**. e-Polymers, no. 066. 2009.

HAQUE M., RAHMAN R., ISLAM N., HUQUE M., HASAN M.: **Mechanical Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Chemically Treated Coir and Abaca Fiber**. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(15), 2253–2261, 2010.

HILD, F.; ROUX, S. **CORRELIQ4: A software for “finite-element” displacement field measurements by digital image correlation**. Internal Report n. 269 Paris: Université Paris/LMT-Cachan. 55p. 2008.

INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE. **Continuum Damage Mechanics**. Department of Civil Engineering. Bangalore, India. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/105108072/>>. Acessado em: 11 de dezembro de 2014.

INSTITUTO DO PVC. **A fabricação do PVC**. Disponível em: <http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=40>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA – IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Relatório de Pesquisa. Governo Federal, Brasília, 2012.

ISHIZAKI M. H., FURTADO C. R. G., LEITE M. C. A. M., LEBLANC J. L.: **Mechanical and Morphological Characterization of Polypropylene and Green Coconut Fiber Composites: Influence of Fiber Content and Mixture Conditions**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 16, 182-86, 2006.

IULIANELLI, G. C. V.; MACIEL, P. M. C.; TAVARES, M. I. B. **Preparation and Characterization of PVC/Natural Filler Composites**. Macromol. Symp., 299/300, 227–233, 2011.

JAROSZYNSKA, D.; KLEPS, T.; GDOWSK-TOTAK, D. **Investigation of thermal degradation of polymers containing choride by thermogravimetry**. J. Thermal. Analyses. vol.19, p 69-78, 1980.

JÚNIOR, A. O. M. **Aplicação da mecânica da danificação em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras de vidro**. Dissertação. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais 204p. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 2004.

JÚNIOR, V. A. S. **Polímeros propriedades físicas e processos de fabricação**. Curso: Design do Produto. Faculdade de Engenharia Bauru, Bauru, SP. 2014

KACHANOV, L. M.; **On the Creep Fracture Time**, Izv Akad, Nauk USSR Otd tekhn., v.8, p.26-31 drept, 1958.

KACHANOV, L. M.; **Introduction to Continuum Damage Mechanics**. Martinus Nijhoff Publishers, Holanda, 1986.

KACHANOV, L. M.; **Rupture Time under Creep Conditions**. International Journal of Fracture, Vol. 97, 1999, pp. 11-18.

KAW, A. K. **Mechanics of Composite Materials**. Second Edition, Taylor & Francis Group, London, New York, 2006.

KURUVILLA, J.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. **Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites**. Polymer, v.37, n.23, p. 5139-49, 1996.

LEBLANC J. L.: **Poly(vinyl chloride) – green coconut fiber composites and their nonlinear viscoelastic behavior as examined with Fourier transform rheometry**. Journal of Applied Polymer Science, 101, 3638-51, 2006.

LEMAITRE, J. **How to Use Damage Mechanics**. Nuclear Engineering and Design, Vol. 80, No. 1, 1984, pp. 233- 245.

LEMAITRE, J. **A Continuous Damage Mechanics Model for Ductile Fracture**, Journal of Engineering Materials and Technology, Vol. 77, 1985, pp. 335-344.

LEMAITRE, J. **A Course on Damage Mechanics**. 2^a Edição. Springer-Verlag, Berlin, Alemanha, 1996.

LEMAITRE, J. **Handbook of Materials Behavior Models**. Academic Press, 1231p San Diego USA 2001.

LEMAITRE, J.; CHABOCHE, J. L. **Mécanique des matériaux solide**. Paris, Dunod-Bordas, 1985.

LEMAITRE, J.; CHABOCHE, J. L. **Polymères**. In:**Mécanique des Matériaux Solides**. 2^{ème} Ed. Paris: Dunod, 2004.

LEMAITRE, J.; CHABOCHE, J. L.; BENALLAL, A.; DESMORAT, R. **Mécanique des matériaux solides**. 3^e édition. LMT-Cachan, 2009.

LIMA, M. S. C. F. **Resposta térmica de um compósito: PEEK+PTEE+Fibra de Carbono+Grafite**. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 137p. 2012.

LIU Y.-B., LIU W.-Q., HOU M.-H.: **Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC**. Polymer Degradation and Stability, 92, 1565 – 1571, 2007.

LOPES, C. E. **A descoberta do PVC** Disponível em: <<http://carloosedison.blogspot.com.br/2011/03/descoberta-do-pvc.html>>. Acessado em: 08 de dezembro de 2014.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; **Efeitos dos tratamento superficiais na redução da absorção de água nas fibras de sisal**. Revista Educação Agrícola Superior, Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior - ABEAS, v.23, n.1, p.80-85, 2008.

LOPRESTO, V.; LEONE, C.; CAPRINO, G.; DE IORIO, I. Proc of 17th Int. **Conference on Composite Materials** – ICCM-17, Edinburgh – UK, pp. 1-10, 2009.

LU, G. **HDPE wood-plastic composite material model subject to damage**. Thesis. Master of Science in Civil Engineering 101p. Washington State University, 2002.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 163p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos. Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Federal da Bahia. 2011.

MALCHER, L. DA **mecânica do Dano Contínuo: Uma evolução do modelo de Lemaitre para redução da dependência do ponto de calibração**. Tese de doutorado em Ciências Mecânicas – Universidade de Brasília, 122p, 2011.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design**. New York, Marcel Dekker, p. 312, 1988.

MALLOY, R. A. **Plastics parts design for injection molding – An introduction**. Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, EUA, 1994.

MALVERN, L.E., **Introduction to the Mechanics of a Continuous Media**, Prentice – Hall, 1969.

MANUAL SHIMADZU – **Determinação de propriedades mecânicas de plásticos**. Acesso em 03 fev 2011. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/utm/estaticas/servo-eletricas/NA-AG-001-AG-X-Det_prop_mec_plasticos.pdf>

MARCELO JR., A. O. **Aplicação da mecânica da danificação em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibra de vidro**. 204p. Dissertação. Universidade Federal do Ceará. CE. 204p . 2004.

MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D., **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da Biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade Amazônica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A., MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.: **Mechanical and Thermal Characterization of the Polyvinyl Chloride-Sisal Fibers Composites**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 14, 326-33, 2004

MATSUDA, J. R. **Análise de fadiga em materiais dúcteis através de uma formulação localmente acoplada da mecânica do dano contínuo**.. Dissertação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. PR.135p, 2008.

MATTHEWS, F. L. & RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. [S.L.]: Chapman & Hall.

MATZENMILLER, A.; LUBLINER, J.; TAYLOR, R. L. **A Constitutive Model For Anisotropic Damage In Fiber-Composites**. Mechanics of Materials, v. 20, p. 125-152, 1995.

MELRO, A. R. **Analytical and numerical modeling of damage and fracture of advanced composites**. PhD thesis, University of Porto, 2011.

MENDES, J. **Desenvolvimento de um composto biodegradável para isolamento térmico**. Tese (Doutorado em Materiais e Polímeros) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 109p. 2002.

MERRILL, L.; BASSETT, W.A. **The Crystal Structure of CaCO₃(II), a High-Pressure metastable phase of Calcium Carbonate**. Acta Crystallographica B v31, 1975.

MILAGRE, M. X.; MACHADO, C. S. C.; SILVA, R. V., **Compósito laminado híbrido de matriz polimérica reforçada por fibras de coco e vidro: comportamento mecânico em tração**. V Jornada de Iniciação Científica. III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2010.

MUCELIN C. A., BELLINI M.: **Garbage and perceptible environmental impacts in urban ecosystem**. Sociedade & Natureza, 20, 111-24, 2008.

MURAKAMI, S. **Continuum Damage Mechanics: A continuum mechanics approach to the analysis of damage and fracture**. Springer Science, 2012.

MURAKAMI, S. **Notion of Continuum Damage Mechanics and its Application to Anisotropic Creep Damage Theory**. Journal of Engineering Mechanics and Technology, vol. 105, 1983, pp. 99-105.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Crazing and Shear Yielding**. In: **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

NASCIMENTO, D. M.; FLÁVIO; JUNIOR, A. E. C.; FECHINE, P. B. A.; FILHO, M. S. M. S.; FIGUEIREDO, M. C. B.; ROSA, M. F.: **Remoção da lignina pelo processo acetatosolv da fibra da casca do coco verde**. RedeAgroNanoEmbrapa: Proceedings of the 6th Workshop, Brasil, 1, (2012) 201-3.

NASS, L. I. & HEIBERGER, C. A. (Ed). **Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties**. 2 ed. Nova York: Marcel Dekker, 1986

NUNES, L. R., **Tecnologia do PVC**. ProEditores, São Paulo, SP, 2002.

PAIVA, M. C. J. R. **Espectroscopia de Infravermelhos**. Universidade do Minho. Campus do Azurém, Guimarães, Portugal. Disponível em: < http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/IP_UCI_I/0607F01.pdf>. Acessado em: 28 de novembro de 2010.

PANNIRSELVAM, P. V.; LIMA, F. A. M.; DANTAS B. S.; SANTIAGO, B. H. S.; LADCHUMANANADASIVAM; FERNANDES, M. R. P., **Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia**. Revista Analytica, n.15, p.56-62, 2005.

PASSOS, P. R. A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. 166p. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PAVAN, R. C. & CREUS, G. J. **Modelo constitutivo para dano anisotrópico em material compósito**. Anais das XXXII Jornadas Sulamericanas de Engenharia Estrutural, p. 2650-58, Campinas, São Paulo, 2006.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; PEREIRA, M. L. C. P. S.: **Preparation and characterization of a cellulose/NbOPO₄.nH₂O hybrid from bleached sugarcane bagasse**. Polímeros; 22:88-95, 2012.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C., **Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis**. Revista da Unifebe n. 9, 2011.

PIVA, A. M.; NETO, M. B.; WIEBECK, H.: **A reciclagem de PVC no Brasil**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 9,195-200. 1999.

PLASTIVIDA, **Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico no Brasil (IRmP) 2011**. Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos, São Paulo, SP. Disponível em: < http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP2011.pdf>. Acessado em: 20 de março de 2015.

PRITCHARD, R. H.; LAVA, P.; DEBRUYNE, D.; TARENTJEV, E. M. **Precise determination of the Poisson ratio in soft materials with 2D digital image correlation** Soft Matter 9, 6037, 2013.

PROENÇA, S. P. B., **Simulação numérica do comportamento de elementos estruturais em concreto e argamassa armada pelo emprego de um modelo de dano**. Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño em Ingeniería. Vol. 8, 4, 351-360, 1992.

RAJENDRAN S., UMA T.: **Effect of ZrO_2 on conductivity of PVC–LiBF₄–DBP polymer electrolytes**. Materials Letters, 44, 208–214, 2000.

RAMESH A., LEEN K. H., KUMUTHA K., AROF A. K.: **FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes**. Spectrochim Acta, Part A, 66, 1237-1242, 2007.

RAZERA, I. A. T., **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 82p. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-química)) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini. 2006

REVISTA COMPOSITES & PLÁSTICOS DE ENGENHARIA., **Fibras naturais Aplicações e tendências no setor automotivo**, p. 20-21, 2010.

RIATO, G. **Entre o inovar-auto e a globalização**. Revista Automotive Business, ed. 21, p 70-71, 2013.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structure**. Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71, 1969.

RIMDUSIT S., DAMRONGSAKKUL S., WONGMANIT P., SARAMAS D., TIPTIPAKORN S.: **Characterization of coconut fiber-filled polyvinyl chloride/acrylonitrile styrene acrylate blends**. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 0(00): 1–12, 2011.

RITTNER, L.; LOTUFO, R., **Processamento e análise de imagens digitais**, FEEC/Unicamp, 2011.

RODOLFO Jr., A. **Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de pinus**. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) 2005.

RODOLFO Jr., A. & MEI, L. H. I., **Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, n. 3, p. 263-275, 2007.

RODOLFO Jr., A., NUNES, L. R., ORMANJI, W., **Tecnologia do PVC, 2º ed.**, ProEditores Associados, São Paulo, 2002.

RODRIGUES, E. A. **Um modelo constitutivo de dano composto para simular o comportamento de materiais quase-frágeis**. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista) Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, 2011.

RODRIGUES, G. V. & MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acessado em: 28 de novembro de 2010.

ROSA, M. de F.; MATTOS, A. L. A.; CRISOSTOMO, L. A.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. de; BEZERRA, F. C.; VERAS, L. de G. C.; CORREIA, D. **Aproveitamento da casca**

de coco verde. In: CARVALHO, J. M. M. de (Org.). Apoio do BNB à pesquisa e desenvolvimento da fruticultura regional. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, Cap. 8, p.165-190. 2009.

ROSA M. F., MEDEIROS E. S., MALMONGE J. A., GREGORSKI K. S., WOOD D. F., MATTOSO L. H. C., GLENN G., ORTS W. J., IMAM S. H.: **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** Carbohydrate Polymers, 81, 83–92, 2010.

SANTIAGO B. H., SELVAM P. V. P.: **Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos.** Revista Analytica, 26, 42-45 (2007).

SANTOS, H. M. A. M. M.: **Reciclagem química do PVC: aplicação do PVC parcialmente desidroclorado para a produção de um trocador iônico.** Dissertação de mestrado em química, Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil 2009.

SATYANARAYANA K. G., GUIMARÃES J. L., FROLLINI E., DA SILVA C. G., WYPYCH F.: **Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil.** Industrial Crops and Products, 30, 407–415, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P. S.; PILLAI, S. G. K. **Materials science of some lignocellulosic fibers.** Metallography, 19, p. 389 – 400, 1986.

SCHREIER, H.; ORFEU, J.-J.; SUTTON, M. A. **Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements,** Springer, 2009.

SCHUECKER, C. **Mechanism based modeling of damage and failure in fiber reinforced polymer laminates.** PhD thesis, Technischen Universitt Wien, Wien, 2005.

SCURI, A.E. **Fundamentos da Imagem Digital,** Tecgraf/PUC-Rio, setembro de 2002.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M.: **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer.** Textile Research Journal, 29(10) 786-794, 1959.

SENHORAS, E. M. **Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde: Do coco verde nada se perde, tudo se desfruta.** Revista Interdisciplinar Urutaguá vol. 5, 2004.

SHAMES, I. H. and COZZARELLI, F. A. **Elastic and Inelastic Stress Analysis.** PA: Taylor & Francis Ltd, Philadelphia, 1997.

SHAPIRO, H. L. **Cultura e Sociedade.** Fundo de Cultura. Rio de Janeiro, RJ, 1972.

SIDOROFF, F. **Description of Anisotropic Damage Application to Elasticity**. In IUTAM Colloquium on Physical Nonlinearities in Structural Analysis, pp.237-244, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil 2002.

SILVA, A. C. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.: **Preparação de filmes de PVC quimicamente modificado visando à aplicação em processos de separação**. 50º Congresso Brasileiro de Química. Cuiabá/MT, Brasil, 10 à 14 de outubro de 2010.

SILVA, A. C. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.: **Reciclagem do policloreto de vinila (PVC) através da modificação química, visando à aplicação em processos de separação**. 52º Congresso Brasileiro de Química. Recife/PE, Brasil, 14 à 18 de outubro de 2012

SILVA, F. A. **Tenacidade de materiais compósitos não convencionais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro), 234p 2004.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F., **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Quim. Nova, vol. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SOBRINHO, F. R. **Análise do comportamento mecânico do concreto com aditivo através do ensaio de compressão diametral: análise experimental com o uso da técnica da correlação de imagens**. Graduação (Monografia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Graduação em Ciência e Tecnologia, 85p. 2013.

SUPAPHOL P., HARNSIRI W., JUNKASEM J.: **Effects of calcium carbonate and its purity on crystallization and melting behavior, mechanical properties, and processability of syndiotactic polypropylene**. Journal of Applied Polymer Science, 92, 201-212, 2004.

SWANSON S. R., **Introduction to design and analysis with advanced composite materials**. Prentice Hall, Upper Saddle River 1997.

TANG, Z-Z.; LIANG, J.; GUO, C.; WANG, Y.-X. **Photogrammetry-based two-dimensional digital image correlation with nonperpendicular camera alignment**. Opt. Eng. 51(2), 2012.

TOMCZAK, F. **Estudo sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil 2010.

TUMINO, D.; CAPPELLO, F.; CATALANOTTI, G., **A continuum damage model to simulate failure in composite plates under uniaxial compression**. eXPRESS Polymer Letters Vol.1, No.1, p.15–23, 2007.

WIEBECK, H. & PIVA, M. A., **Reciclagem mecânica do PVC**. CD-ROM Instituto do PVC, 2001.

WIJNANDS, S. **Volumetric behavior of polymer foams during compression and tension**, Technische Universiteit Eindhoven University of Technology. MT 10.24, Internal Report 2010.

WYPICH, J. - **Polyvinyl Chloride Degradation in Polymer Science Library**, AD. Jenkins (ed.), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 104-110 (1985).

YOSHIGA, A.; TOFFOLI, S. M.; WIEBECK, H.: **Study of Vinylic pastes containing recycled PVC and CaCO₃**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 14, 134-41, 2004.

VAN DAM, J. E. G. et al. **Process for production of high density/high performance binderless board from whole coconut husk. Part II: Coconut husk morphology, composition and properties**. Industrial Crops and Products, in press, 2004.

VENTURA, A. M. F. M., **Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas**. Ciência & Tecnologia dos Materiais, vol. 21, n. 3/4, p. 10-19, 2009.

VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.: **Quality concepts for the improve use of recycled polymeric materials: a review**. Macromolecular Materials and Engineering, Wiley-VCH vol. 293, p.274-297, 2008.

VINHAS, G. M. **Estabilidade à radiação gama do poli(cloreto de vinila) aditivado e do poli(cloreto de vinila) quimicamente modificado**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil (2004).

VINHAS G. M., SOUTO-MAIOR R. M., DE ALMEIDA Y. M. B.: **Study of the Properties of PVC Modified through Substitution by Alkyl and Benzyl Groups**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 15, 207-11, 2005.

VOYIADJIS, G. Z. & KATTAN, P. I. **Damage Mechanics with Finite Elements**. Germany: Springer, 2002.

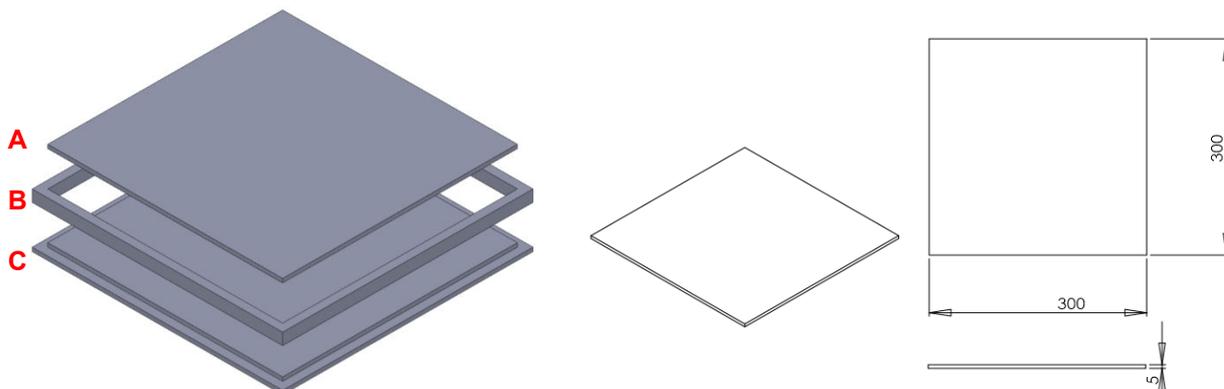
VOYIADJIS, G. Z. & KATTAN, P. I. **Damage Of Finer-Reinforced Materials With Micromechanical Characterization**. Int. J. Solids Structures, v. 30. n. 20, p. 2757-2778, 1993.

ZAPAT, J. F. M. S. **Diseño de elementos de máquina I**. Universidad Nacional de Piura, Peru 158p., 2013.

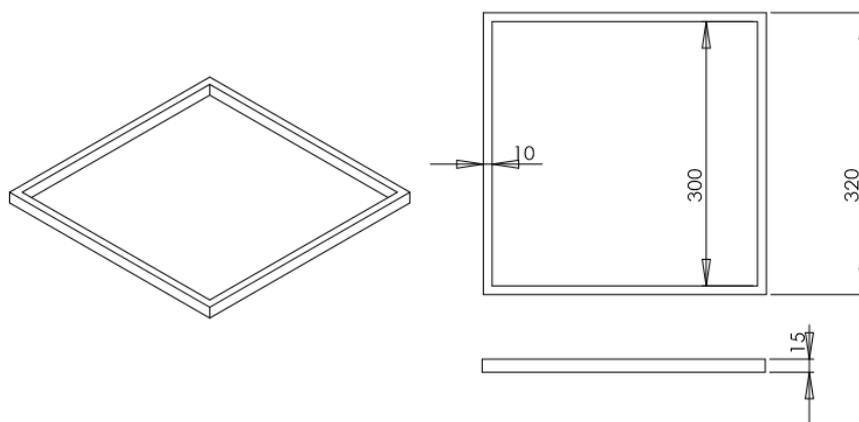
ZULFIQAR S., AHMAD, S.: **Thermal degradation of blends of PVC with polysiloxane-1**. Polymer Degradation and Stability, 65, 243-247, 1999.

ANEXO A – FÔRMA DESMONTÁVEL PARA FABRICAÇÃO DE COMPÓSITO POR COMPRESSÃO.

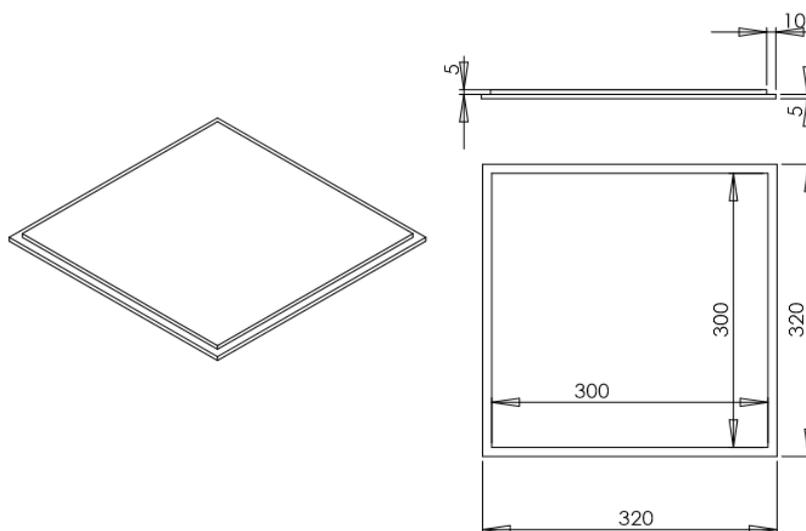
Parte - A



Parte - B



Parte - C



ANEXO B – PUBLICAÇÕES VINCULADAS À TESE

Os artigos científicos listados a seguir estão diretamente vinculados à tese e foram produzidos ao longo do desenvolvimento do plano de trabalho vinculado ao Projeto de Pesquisa.

PENNAFORT JR., L. C. G.; SILVA, F. R. S.; DEUS, E. P.: **Avaliação e caracterização de tubos fabricados com PVC reciclado.** Polímeros, vol. 23, n. 4, p. 547-551, 2013.

PENNAFORT JR., L. C. G.; QUEIROZ, W. L. R.; CODES, R. N.; DEUS, E. P.: **Caracterização mecânica do compósito PVC/Fibra de coco pelos métodos de Emissão Acústica e de Correlação Digital de Imagem.** Ciência & Tecnologia dos Materiais 26, 2014.

PENNAFORT JR., L. C. G.; COSTA JR., A. E.; SOUSA, F. L. M.; NOGUEIRA, B. M.; MAZZETTO, S. E.; DEUS, E. P.: **Caracterização de Tubos Rígidos de Policloreto de Vinila Reciclado.** 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville/SC, Brasil, 04 a 08 de novembro, 2012.

PENNAFORT JR., L. C. G.; FILHO, M. D. G.; NETO, A. N. V.; FERREIRA, I. C. S.; DEUS, E. P.: **Caracterização mecânica com auxílio da Emissão Acústica do compósito reciclado: PVC/Fibra de coco.** 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis/SC, Brasil, 22 a 26 de setembro, 2013.

SILVA, F. R. S.; NOGUEIRA, K. S.; PENNAFORT JR., L. C. G.; DEUS, E. P.: **Caracterização de PVC reciclado através da difração de raios x.** 67º Congresso ABM Internacional. Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 31 de julho à 03 de agosto de 2012.

FEITOSA, D. L.; MENDES, B. N.; PENNAFORT JR., L. C. G.; DEUS, E. P.: **Estudo comparativo das características mecânicas do PVC reciclado com o PVC reciclado reforçado com 5% de fibra de coco micronizada por meio do ensaio de tração.** XXXI Encontro de Iniciação Científica. Fortaleza/CE, 2012.

MENDES, B. N.; FEITOSA, D. L.; PENNAFORT JR., L. C. G.; DEUS, E. P.: **Estudo comparativo das características mecânicas do PVC reciclado com o PVC reciclado reforçado com 5% de fibra de coco micronizada por meio do ensaio Charpy.** XXXI Encontro de Iniciação Científica. Fortaleza/CE, 2012.