MURILO DE BARROS FELTRAN

**COMPÓSITOS DE PVC REFORÇADOS COM FIBRA DE VIDRO:
USO DE TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO CONVENCIONAIS DA
INDÚSTRIA BRASILEIRA**

**São Paulo
2008**

MURILO DE BARROS FELTRAN

**COMPÓSITOS DE PVC REFORÇADOS COM FIBRA DE VIDRO:
USO DE TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO CONVENCIONAIS DA
INDÚSTRIA BRASILEIRA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela
Diaz

São Paulo
2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de fevereiro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Feltran, Murilo de Barros

Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro : uso de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira / M.B. Feltran. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.

131 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Materiais compósitos poliméricos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Waldemar e Tianinha, que me mostraram desde cedo o valor da ética e da educação, e a minha esposa Ana Paula, que me acompanhou e me incentivou em mais esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio, direta ou indiretamente, de diversas pessoas.

Tenho especial gratidão à minha esposa Ana Paula, que me apoiou desde o início desta jornada, pela compreensão e auxílio em diversas etapas da construção deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Waldemar e Tianinha, pelos anos dedicados a minha formação e a de meus irmãos. Este trabalho é um dos resultados da decisão que tiveram em privilegiar nossa educação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, o Paco, pela oportunidade em retornar à academia e por entender que minha dedicação parcial não seria empecilho à condução do meu mestrado.

À Dra. Adriana Yoshiga e ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pelas contribuições ao meu trabalho no exame de qualificação.

À Braskem S/A, especialmente a Luciano Rodrigues Nunes, pelo apoio e incentivo durante a execução do trabalho.

À equipe do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, pela infra-estrutura de laboratórios a mim oferecida. Agradeço especialmente ao futuro engenheiro Lauro Lobato, pela condução dos testes de laboratório e aos amigos Antonio Rodolfo Jr, Emerson Madaleno, Ivan Fontes e Rafael Vilela Laurini, pela troca de idéias e discussões sempre muito interessantes e proveitosas.

Aos grandes amigos José Alex Sant'Anna e André Luis Carvalho por insistirem e me “puxarem pelo braço” até a Escola Politécnica: a motivação deles com a oportunidade do mestrado foi decisiva. Ao amigo e prof. Dr. Rafael Salomão, pelas dicas na análise e discussão dos resultados e redação da dissertação.

À Daniela Gomes da Owens Corning, pelo fornecimento das amostras de fibras de vidro que viabilizaram o desenvolvimento experimental.

Às empresas Chemson Ltda, Rohm&Haas Company e Du Pont S/A pelo fornecimento das amostras dos demais aditivos utilizados na produção dos compostos deste estudo.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente com idéias, sugestões, críticas e incentivo.

*“Da minha aldeia vejo quanto da terra se pode ver no Universo....
Por isso a minha aldeia é grande como outra qualquer
Porque eu sou do tamanho do que vejo
E não do tamanho da minha altura...*

*Nas cidades a vida é mais pequena
Que aqui na minha casa no cimo deste outeiro.
Na cidade as grandes casas fecham a vista a chave,
Escondem o horizonte, empurram nosso olhar para longe de todo o céu,
Tornam-nos pequenos porque nos tiram o que os nossos olhos nos podem dar,
E tornam-nos pobres porque a única riqueza é ver.”*

Fernando Pessoa
(Poemas de Alberto Caiero em “O Guardador de Rebanhos”)

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da incorporação de fibra de vidro curta em composto rígido de poli(cloreto de vinila) - PVC - por meio de equipamentos e técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira. Foram avaliadas as influências de: a) tamanho de fibra de vidro (tipo E), b) dosagem de fibra de vidro, c) dosagem de dióxido de titânio (TiO_2) e d) a temperatura de processamento nas propriedades físicas, térmicas, mecânicas e na adesão entre matriz polimérica e fibra de vidro (analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura). O custo-benefício dos compósitos foi calculado por meio de Índices de Mérito para os modos de carregamento mecânico encontrados nos tubos pressurizados para água fria (Cilindro com Pressão Interna) e perfis rígidos utilizados em construção civil (Barra em Flexão), dado o grande uso de PVC nestas aplicações. Entre os resultados obtidos, destaca-se o aumento de 45% no módulo de elasticidade para os compósitos com 20% de fibra de vidro moída que, para algumas aplicações, pode apresentar uma relação custo-benefício bastante favorável.

Palavras-chave: Compósitos, PVC, poli(cloreto de vinila), fibra de vidro, reforço mecânico, índice de mérito.

ABSTRACT

This work presents the impact of the short glass fiber incorporation in rigid PVC compound through conventional processing techniques currently employed in the Brazilian industry. It were studied the influences of a) glass fiber geometry (E type), b) glass fiber content, c) titanium dioxide content and d) processing temperature in the physical, mechanical and thermal properties. The adhesion conditions between polymeric matrix and glass fiber was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Cost-benefit relation of composites was evaluated using materials index technique for mechanical conditions found in pressurized water pipes (cylinder with internal pressure) and in building construction profiles (beam loaded in bending). The results attained suggested that, in some cases, the mechanical properties enhancement (such as the increase of 45% in the modulus of elasticity for composites containing 20% of glass fiber) and the processing techniques required to produce it can present an interesting cost-benefit relation.

Keywords: Composites, PVC, poly (vinyl chloride), fiber glass, mechanical reinforcement, material index.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Coeficiente de expansão térmica linear <i>versus</i> condutividade térmica do PVC, de materiais plásticos e metálicos comumente utilizados na construção civil (CRAWFORD, 1998).....	2
Figura 2.1 - Consumo per capita de resina de PVC de países selecionados em 2005 (em kg/habitante/ano, fonte: CMAI 2005).....	6
Figura 2.2 - Segmentação do consumo brasileiro de 2006 por aplicação (fonte: ABIQUIM, 2007).....	7
Figura 2.3 - Segmentação do consumo brasileiro de 2006 por processo de transformação (fonte: estimativa Braskem a partir dos dados ABIQUIM 2007).	8
Figura 2.4 - Tempo de vida útil dos produtos de PVC na Europa Ocidental (fonte: ECVI, 2002).....	9
Figura 2.5 - Rota de produção de MVC a partir do etileno com o balanceamento dos processos de cloração direta e oxicloração (RODOLFO JR., NUNES; ORMANJI, 2006).....	10
Figura 2.6 - Rota de produção do MVC a partir do acetileno, atualmente utilizado na China (adaptado de TITOW, 1984).	10
Figura 2.7 - Processo de polimerização em suspensão (adaptado de CMAI 2005, <i>World Vinyl Analysis</i>).....	12
Figura 2.8 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão em um aumento de 100x (fonte: Braskem S/A, Centro de Tecnologia e Inovação – UN Vinilícos).	13
Figura 2.9 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna (NASS; HEIBERGER, 1986).	14
Figura 2.10 - Relação entre o valor K e massa molar numérica média – M_n – e massa molar ponderal média - M_w (adaptado de SUMMERS, 1997).....	15
Figura 2.11 - Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC (OWEN, 1984).....	18
Figura 2.12 - Misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC para resinas obtidas pelo processo de polimerização em suspensão (adaptado de TITOW, 1984).....	21

Figura 2.13 - Conjunto misturador intensivo / resfriador horizontal (adaptado de TITOW, 1984).....	22
Figura 2.14 - Exemplo de um conjunto misturador intensivo / resfriador horizontal de escala industrial (fonte: Braskem S/A, Centro de Tecnologia e Inovação – UN Vinílicos).....	23
Figura 2.15 - Processo de gelificação e homogeneização de composto de PVC rígido em nível molecular (adaptado de SUMMERS, 1997), relacionado às micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura - MEV (adaptado de RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006) nos vários estágios de extrusão de um composto de PVC rígido.	32
Figura 2.16 - Rosca de 2 estágios de compressão (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).	34
Figura 2.17 - Extrusora de rosca dupla contra-rotacional utilizada para a produção de tubos e perfis rígidos de PVC (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).	35
Figura 2.18 - Linha de produção de perfis rígidos de PVC (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).	35
Figura 2.19 - Produção de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).	37
Figura 2.20 - Curvas de tensão-deformação típicas de fibras de reforço selecionadas (adaptado de CRAWFORD, 1998).	39
Figura 2.21 - Módulo de elasticidade do compósito resultante em função da fração volumétrica da fibra conforme previsão da regra das misturas (CALLISTER JR., 2002).	41
Figura 2.22 - Produção de compósito termoplástico reforçado com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).....	42
Figura 2.23 - Efeito da taxa de compressão da rosca no comprimento da fibra de vidro após os processos de extrusão e injeção (adaptado de PETERS, 1998).	43
Figura 2.24 - Efeito da incorporação de quantidades crescentes de fibra de vidro na curva tensão-deformação, em relação a um termoplástico não reforçado (PETERS, 1998).	44
Figura 2.25 - Resistência à tração de termoplásticos não-reforçados <i>versus</i> termoplásticos reforçados com diferentes quantidades de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).....	45
Figura 2.26 - Módulo elástico sob tração de termoplásticos não-reforçados <i>versus</i> termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).	45

Figura 2.27 - Massa específica de termoplásticos não-reforçados <i>versus</i> termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).	46
Figura 2.28 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) de termoplásticos não-reforçados <i>versus</i> termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).....	47
Figura 2.29 - Resistência ao impacto Izod de termoplásticos não-reforçados <i>versus</i> termoplásticos reforçados com diferentes quantidades de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).....	47
Figura 2.30 - Massa específica dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc [®] disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).	52
Figura 2.31 - Resistência à tração e resistência à flexão dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc [®] disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).....	52
Figura 2.32 - Módulo de elasticidade sob tração e sob flexão dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc [®] disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).....	53
Figura 2.33 - Mapa dos materiais no espaço módulo de elasticidade <i>versus</i> massa específica (FERRANTE, 1996).....	56
Figura 3.1 - Aglomerado formado durante a incorporação da fibra de vidro no resfriador.	59
Figura 4.1 - Densidade aparente (<i>bulk density</i> , BD) dos compostos em pó.....	69
Figura 4.2 - Fluxo seco dos compostos em pó.....	69
Figura 4.3 - Produtividade média observada durante a extrusão dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	70
Figura 4.4 - Produtividade média observada durante a extrusão dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	71
Figura 4.5 - Amperagem observada durante a extrusão dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	71
Figura 4.6 - Amperagem observada durante a extrusão dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	72
Figura 4.7 - Massas específicas dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).	74
Figura 4.8 - Massas específicas dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	74

Figura 4.9 - Resistência à tração dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	76
Figura 4.10 - Resistência à tração dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	77
Figura 4.11 - Deformação no ponto máximo dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	77
Figura 4.12 - Deformação no ponto máximo dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	78
Figura 4.13 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	78
Figura 4.14 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	79
Figura 4.15 - Resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	81
Figura 4.16 - Resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	81
Figura 4.17 - Resistência ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	82
Figura 4.18 - Resistência ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	82
Figura 4.19 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	84
Figura 4.20 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).....	84
Figura 4.21 - Variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).	86
Figura 4.22 - Variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C dos compósitos com fibra de vidro moída (5 e 20%).....	86
Figura 4.23 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).....	87
Figura 4.24 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos dos compósitos com fibra de vidro moída (5 e 20%).	87
Figura 4.25 - Micrografia eletrônica de varredura do composto padrão.	88
Figura 4.26 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PSA.	88

Figura 4.27 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PSC.	89
Figura 4.28 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PTA.	89
Figura 4.29 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PTC.	90
Figura 4.30 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MSA.....	90
Figura 4.31 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MSC.	91
Figura 4.32 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MTA.....	91
Figura 4.33 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MTC.....	92
Figura 4.34 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MSA.....	92
Figura 4.35 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MSC.	93
Figura 4.36 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MTA.....	93
Figura 4.37 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MTC.....	94
Figura 4.38 - Custo das matérias-primas, custo de transformação e custo total dos compósitos (em %, sendo o custo do composto padrão igual a 100%).	95
Figura 4.39 - Índices de mérito módulo elástico / massa específica e módulo elástico / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna).....	96
Figura 4.40 - Índices de mérito módulo elástico ^{1/2} / massa específica e módulo elástico ^{1/2} / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico barra em flexão).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Consumo <i>per capita</i> na América do Norte, Europa Ocidental e Brasil em 2004 (em kg/habitante/ano, fonte: CMAI 2005).....	6
Tabela 2.2 - Conversão da segmentação do consumo brasileiro de resina de PVC por aplicação em processos de transformação (fonte: estimativa Braskem a partir dos dados ABIQUIM 2007).....	8
Tabela 2.3 - Exemplo de formulação de tubo de esgoto predial em notação tradicional (pcr, partes por cem partes de resina) e notação em porcentagem de massa, com a respectiva conversão entre as notações.....	20
Tabela 2.4 - Materiais selecionados para a construção de um quadro de bicicleta, com os respectivos tensão de escoamento, massa específica, índice de mérito e custo final da peça (adaptado de FERRANTE, 1996).	55
Tabela 3.1 - Variáveis consideradas no projeto experimental.....	58
Tabela 3.2 - Formulação do composto padrão utilizada no experimento (as quantidades se encontram em pcr - partes por cem partes de resina de PVC).	60
Tabela 3.3 - Planejamento experimental da obtenção das amostras em extrusora de laboratório.	62
Tabela 3.4 - Custo das matérias-primas (MP) dos compósitos.....	63
Tabela 3.5 - Valores de distribuição t de Student monocaudal para alguns valores de graus de liberdade no nível de significância $\alpha=0,05$	67
Tabela 4.1 - Densidade aparente (<i>Bulk Density</i> , BD) dos compostos em pó.....	68
Tabela 4.2 - Fluxo seco dos compostos em pó.....	68
Tabela 4.3 - Produtividade e amperagem observados durante a extrusão dos compósitos.	70
Tabela 4.4 - Massas específicas dos compósitos.	73
Tabela 4.5 - Resistência à tração dos compósitos.....	75
Tabela 4.6 - Deformação no ponto máximo dos compósitos.	75
Tabela 4.7 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos.	76

Tabela 4.8 - Resistências ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos.....	80
Tabela 4.9 - Resistências ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos.	80
Tabela 4.10 - Temperaturas de deflexão térmica (HDT) dos compósitos.	83
Tabela 4.11 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos a 0°, 23°C e 50°C obtidos no ensaio de DMTA.	85
Tabela 4.12 - Custo das matérias-primas, custo de transformação e custo total dos compósitos (em R\$/kg e %, sendo o custo total do composto padrão igual a 100%).	95
Tabela 4.13 - Módulo elástico sob tração e índices de mérito módulo elástico / massa específica e módulo elástico / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna).....	96
Tabela 4.14 - Módulo elástico sob tração e índices de mérito módulo elástico ^{1/2} / massa específica e módulo elástico ^{1/2} / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para carregamento barra em flexão).....	97
Tabela 5.1 - Relação observada entre a produtividade e a densidade aparente e entre a produtividade e amperagem.....	100
Tabela 5.2 - Relações entre módulo elástico obtido pelo ensaio de tração e os módulos elásticos a 0°C, 23°C e 50°C obtidos na análise térmica dinâmico-mecânica.....	112
Tabela A1 - Especificação técnica da resina de PVC Norvic® SP 800 (BRASKEM, 2007).	129
Tabela A2 - Propriedades típicas do auxiliar de processamento de base acrílica Paraloid™ K-120ND (ROHM&HAAS, 2007).....	130
Tabela A3 - Propriedades típicas do modificador de impacto de base acrílica Paraloid™ KM-334 (ROHM&HAAS, 2007).....	130
Tabela A4 - Propriedades físicas do dióxido de titânio tipo rutilo DuPont™ Ti-Pure® R-103 (DUPONT, 2007).	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABS	Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	Associação Americana para Ensaios de Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
BD	Densidade aparente ou volumétrica (<i>bulk density</i>)
CP	corpo-de-prova
CPE	Polietileno clorado
CMAI	Corporação Mercados Químicos Associados (<i>Chemical Market Associates, Inc</i>)
DCE	Dicloroetano
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>)
DOE	Projeto de experimentos (<i>design of experiments</i>)
DOP	Di-octil-ftalatato
ECVM	Conselho Europeu dos Produtores de PVC (<i>European Council of Vinyl Manufacturers</i>)
HCl	Ácido clorídrico, cloreto de hidrogênio
HDT	Temperatura de deflexão térmica (<i>heat distortion temperature</i>)
ISO	Organização Internacional para a Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	matéria-prima, matérias-primas
MVC	Monocloreto de vinila, monômero cloreto de vinila
NBR	Norma brasileira
pcr	Partes (em massa) para cada 100 partes (em massa) de resina de PVC
PA	Poliamida
PBT	Politereftalato de butadieno
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEI	Poli-éter-imida
PEEK	Poli-éter-éter-cetona

PES	Poli-éter-sulfona
PET	Politereftalato de etileno
PIB	Produto interno bruto
POM	Polióxido de metileno
PP	Polipropileno
PPO	Polióxido de fenileno
PPS	Polisulfeto de fenileno
PRFC	Plástico Reforçado com Fibra de Carbono
PS	Poliestireno
PVA	Poli(acetato de vinila)
PVAL	Poli(álcool vinílico)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVF	Poli(fluoreto de vinila)
RIM	Moldagem por injeção reativa (<i>Reaction Injection Molding</i>)
SAN	Copolímero estireno-acrilonitrila
SMC	Moldagem de composto em chapas (<i>sheet molding compound</i>)
UN	Unidade de Negócios
U-PVC	PVC não-plastificado (<i>Unplasticized PVC</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Nível de significância considerado na comparação entre duas médias
ϕ_{matriz}	Fração volumétrica da matriz de um compósito
ϕ_{fibra}	Fração volumétrica da fibra de reforço de um compósito
η_{rel}	Viscosidade relativa
ρ	Massa Específica
ρ_{matriz}	Massa Específica da matriz de um compósito
ρ_{fibra}	Massa Específica da fibra de reforço de um compósito
δ	Diferença avaliada entre as médias de duas amostras
μ	Média aritmética real de uma população
Al_2O_3	Alumina
c	Concentração da solução em g/L
E	Módulo Elástico
E_{fibra}	Módulo Elástico da Fibra de Reforço do Compósito
$E_{\text{longitudinal}}$	Módulo Elástico do Compósito na direção longitudinal da fibra de reforço
E_{matriz}	Módulo Elástico da Matriz do Compósito
$E_{\text{transversal}}$	Módulo Elástico do Compósito na direção transversal da fibra de reforço
L/D	Comprimento / Diâmetro da rosca de uma extrusora (<i>Length / Diameter</i>)
m	Massa
m_{matriz}	Massa da matriz no compósito
m_{fibra}	Massa da fibra de reforço no compósito
M_n	Massa Molar Numérica Média
M_w	Massa Molar Ponderal Média
n	Grau de polimerização; tamanho de uma amostra
n_1	Tamanho da amostra 1
n_2	Tamanho da amostra 2
S	Desvio-padrão de uma amostra
S_1	Desvio-padrão da amostra 1

S_2	Desvio-padrão da amostra 2
SiO_2	Sílica
t	Tempo de eluição da solução
t_0	Tempo de eluição do solvente puro
TiO_2	Dióxido de titânio
V_{matriz}	Volume da matriz no compósito
V_{fibra}	Volume da fibra de reforço no compósito
$\overline{X}$	Média aritmética de uma amostra
$\overline{X}_1$	Média aritmética da amostra 1
$\overline{X}_2$	Média aritmética da amostra 2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativas para a elaboração da pesquisa	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Conteúdo da dissertação	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. O Mercado de PVC	5
2.2. A resina de PVC	9
2.2.1. Rotas de obtenção do monômero de cloreto de vinila	9
2.2.2. Polimerização do PVC	11
2.2.3. Características das resinas de PVC	14
2.3. Compostos de PVC	19
2.3.1. O Processo de mistura dos compostos de PVC	21
2.4. Compostos de PVC rígido e seus aditivos principais	23
2.4.1. Estabilizantes térmicos	24
2.4.2. Lubrificantes	26
2.4.3. Cargas e reforços	27
2.4.4. Auxiliares de processamento	27
2.4.5. Modificadores de impacto	28
2.4.6. Pigmentos	29
2.5. Gelificação e plastificação do PVC rígido	31
2.6. O Processo de extrusão de PVC rígido	34
2.7. Fibras de vidro	36
2.7.1. Produção da fibra de vidro	36
2.8. Compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro	39
2.8.1. Produção	41
2.8.2. Características principais	43
2.9. Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro	48
2.10. Análise utilizando fundamentos de índices de mérito	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1. Materiais e equipamentos utilizados	58

3.2. Ensaio realizado.....	63
3.2.1. Avaliações das amostras dos compostos em pó.....	63
3.2.2. Avaliações do processamento por extrusão.....	64
3.2.3. Avaliações das amostras moldadas.....	64
3.3. Análise Estatística	66
4. RESULTADOS	68
4.1. Avaliação das amostras dos compostos em pó.....	68
4.2. Avaliação do processamento por extrusão	70
4.3. Avaliação das amostras moldadas	73
4.3.1. Massa específica.....	73
4.3.2. Propriedades mecânicas.....	75
4.3.3. Resistência ao impacto	79
4.3.4. Temperatura de deflexão térmica.....	83
4.3.5. Análise térmica dinâmico-mecânica	85
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	88
4.3.7. Microscopia ótica.....	94
4.3.8. Análise segundo índice de mérito	94
5. DISCUSSÕES	98
5.1. Avaliação das amostras dos compostos em pó.....	98
5.1.1. Densidade aparente (<i>Bulk density</i>)	98
5.1.2. Fluxo seco	98
5.2. Avaliação do processamento por extrusão	99
5.3. Avaliação das amostras moldadas	100
5.3.1. Massa específica.....	100
5.3.2. Propriedades mecânicas.....	101
5.3.3. Resistência ao impacto	106
5.3.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	110
5.3.5. Análise térmica dinâmico-mecânica	111
5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura	114
5.3.7. Análise segundo índice de mérito	114
6. CONCLUSÕES	117
6.1. Propostas de temas para continuidade da pesquisa	119

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
ANEXO A: Informações técnicas dos componentes utilizados nas formulações utilizadas no estudo.....	129

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativas para a elaboração da pesquisa

O poli(cloreto de vinila) - PVC - é o segundo termoplástico mais consumido no Brasil (ABIQUM, 2006) e no mundo (CMAI, 2006), sendo o termoplástico mais utilizado nos setores de construção civil e infra-estrutura.

A resistência a diversos agentes químicos (tais como cal, cimento e produtos de limpeza comumente utilizados no dia-a-dia), resistência à corrosão e à ação das intempéries (quando corretamente aditivado para proteção à radiação ultravioleta em produtos para uso externo), facilidade de pintura e colagem, comportamento auto-extingüível em situações de incêndio, resistência mecânica adequada aliada a uma excelente estabilidade dimensional (reflexo do baixo coeficiente de expansão térmica linear) e baixa condutividade térmica (quando comparado a produtos plásticos e metálicos comumente utilizados na construção civil – ver figura 1.1), tornam os produtos de PVC excelentes opções para os mercados de construção civil e infra-estrutura (CRAWFORD, 1998). Em síntese, os produtos de PVC apresentam excelente relação custo/benefício, pois aliam desempenho adequado e elevada durabilidade.

Outras propriedades comuns aos termoplásticos também são grandes vantagens quando consideradas no projeto de um produto destinado à construção civil: baixa massa específica, possibilidade de moldagem em qualquer desenho e/ou formato, contribuição ao isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação (pois pode ser cortado, pregado e parafusado de modo mais fácil que os produtos convencionais da construção civil) e baixa manutenção.

Dada esta tendência inata do PVC como material para produtos da construção civil, o aumento da rigidez pela adição de fibras de reforço pode aumentar os tipos de aplicações possíveis e/ou a competitividade do material, ampliando o seu mercado.

O aumento dos tipos de aplicações possíveis pode ser dado pela ampliação do desempenho dos produtos em PVC em aplicações já conhecidas. Um exemplo seria o aumento da pressão de serviço dos tubos de PVC, o que o tornaria uma excelente opção para o mercado de tubos de elevada pressão, hoje atendidos pelo ferro fundido e aço, principalmente. Atualmente, os tubos de adução de água para infra-estrutura estão limitados à pressão de serviço de 1,6 MPa, conforme prescreve a norma NBR 7665:2007.

Figura 1.1 - Coeficiente de expansão térmica linear *versus* condutividade térmica do PVC, de materiais plásticos e metálicos comumente utilizados na construção civil (CRAWFORD, 1998).

Já o aumento de competitividade em relação aos materiais sucedâneos poderia ser obtido pela redução de massa e, conseqüentemente, redução de preço do produto final. Neste caso, podemos ilustrar esta evolução na redução da espessura de parede necessária para as pressões atuais dos tubos de PVC de adução de água para infra-estrutura ou na redução da espessura de parede para vários perfis utilizados na construção civil, como caixilhos de janela, divisórias, forros, entre outros produtos. Logicamente, esta redução de espessura proporcionada pelo aumento de módulo elástico deve compensar os aumentos do custo da formulação, da massa específica do compósito e do custo de processamento esperados pela adição de fibra de vidro.

Das 767 mil toneladas de resina de PVC consumidas no Brasil em 2006, 55% ou aproximadamente 422 mil toneladas foram utilizadas em compostos de PVC rígido processados por extrusão, geralmente em extrusoras de rosca dupla contra-rotacionais (estimativa Braskem a partir dos dados ABIQUIM 2006 sobre o mercado de resinas de PVC). Este processo é responsável pela produção dos tubos e perfis rígidos, cujo foco principal de atuação é a construção civil e a infra-estrutura, além

dos laminados rígidos, cujas aplicações variam desde embalagens de produtos farmacêuticos a cartões de crédito.

Outro ponto importante a ser destacado neste trabalho, é a premissa de utilização das materiais, equipamentos e técnicas convencionais da indústria de PVC rígido: desta forma, o conhecimento gerado neste trabalho pode ser transferido facilmente à cadeia produtiva do PVC.

A proposta deste trabalho é contribuir com os estudos que venham a permitir a incorporação da fibra de vidro no processo tradicional de mistura de PVC e posterior extrusão dos compósitos de PVC rígido com fibra de vidro diretamente do pó em extrusoras de rosca-dupla contra-rotacionais. Ou seja: o processamento de compósitos de PVC rígido reforçados com fibra de vidro seria realizado de forma similar ao processo de produção de tubos e perfis rígidos, contando com a mesma quantidade de etapas produtivas.

Esta metodologia evitaria, além do investimento em máquinas de processamento específicas, o custo de uma etapa adicional para a obtenção dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro: o método mais adequado consiste na homogeneização em máquinas extrusoras de rosca dupla co-rotacionais do composto previamente preparado em misturador e da fibra de vidro, a qual é incorporada por meio de alimentação lateral próxima do final da rosca. Este método é atualmente utilizado pela empresa PolyOne Corporation (www.polyone.com) para a produção de compósitos de PVC rígido com a incorporação de 10 a 30% de fibra de vidro em massa, tanto para produtos de uso interno (sem aditivação adequada para promover resistência à radiação UV) quanto para produtos de uso externo (com aditivação adequada para promover resistência à radiação UV) sob a marca Fiberloc® (POLYONE, 2007).

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a incorporação de fibra de vidro curta (descontínua) em PVC rígido, visando promover reforço mecânico do compósito final em relação aos compostos tradicionalmente utilizados em extrusão de tubos e perfis de PVC rígido.

A principal premissa da dissertação é utilizar os materiais, equipamentos e técnicas convencionais da indústria brasileira de PVC para a incorporação da fibra de vidro (ou seja, utilização de misturadores e processamento direto do pó em extrusoras

convencionais e materiais disponíveis no mercado brasileiro), de modo a oferecer ao mercado uma nova solução tecnológica que possibilite agregar valor aos atuais produtos de PVC Rígido. É objetivo também a utilização da análise pelo conceito de Índice de Mérito para avaliar o custo/benefício dos compósitos obtidos frente aos compostos convencionais de PVC.

1.3. Conteúdo da dissertação

Esta dissertação está organizada em sete capítulos e um anexo.

O primeiro capítulo apresenta uma breve explicação sobre as justificativas para a elaboração da pesquisa e os objetivos do projeto.

O segundo capítulo descreve o mercado de PVC, a obtenção e as características básicas da resina de PVC, os aditivos utilizados nas formulações de compostos de PVC Rígido e o processamento por extrusão de compostos de PVC rígido. Descreve a fibra de vidro, sua produção e suas principais aplicações, o que são compósitos termoplásticos e como são produzidos e quais suas propriedades, o que são compósitos de PVC com fibra de vidro, como são produzidos e quais suas propriedades. Também descreve de forma sucinta as análises considerando os conceitos de índices de mérito.

O terceiro capítulo descreve os experimentos realizados, incluindo o planejamento dos mesmos, os aditivos selecionados, o método de incorporação utilizado, os ensaios realizados e os fundamentos utilizados para a avaliação do custo/benefício dos compósitos resultantes em relação aos compostos convencionais de PVC rígido.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos nos diversos experimentos conduzidos ao longo deste projeto de pesquisa.

O quinto capítulo aprofunda a análise dos resultados obtidos, buscando correlações e explicações para a influência das variáveis propostas no estudo.

O sexto capítulo resume as conclusões da dissertação e indica possíveis caminhos para a continuidade dos estudos nesta área.

O sétimo capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas no presente trabalho.

O anexo A apresenta informações técnicas detalhadas dos diferentes componentes utilizados na produção das formulações utilizadas no estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O Mercado de PVC

O termo “vinil” é normalmente associado ao PVC, principalmente quando se fala de materiais para construção civil, mas segundo a definição de resina vinílica (ISO 472-1979), é uma resina obtida pela polimerização de monômeros contendo o grupo vinílico, podendo incluir, por exemplo, o poliestireno (que é polivinilbenzeno), Poli(acetato de vinila) – PVA, base das tintas imobiliárias –, Poli(álcool vinílico) – PVAL –, poli(fluoreto de vinila) – PVF - e outros compostos que contêm o grupo vinil $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de 32,2 milhões de toneladas e uma capacidade instalada de 39,0 milhões de toneladas em 2006 (CMAI, 2006).

Desta demanda mundial, 23% foram consumidos na América do Norte (destaque para os Estados Unidos), 38% no Sudeste Asiático (destaque para a China), 20% na Europa, 4% na América do Sul, 3% no Oriente Médio e 1% na África. Neste cenário, o Brasil representa apenas 2,2% do consumo mundial de resina de PVC em 2006 (CMAI 2006).

Se considerarmos o consumo *per capita* de resina de PVC em 2004, veremos que em países desenvolvidos o consumo se situa acima dos 2 dígitos, enquanto que nos países em desenvolvimento, caso do Brasil, China, México e Argentina, o consumo aproxima-se da média mundial de 4,6kg/habitante/ano, como pode ser visto na figura 2.1 (CMAI 2005).

Figura 2.1 - Consumo per capita de resina de PVC de países selecionados em 2005 (em kg/habitante/ano, fonte: CMAI 2005).

Esta diferença significativa pode ser explicada pelo maior consumo *per capita* de PVC em produtos ligados à construção civil e infra-estrutura, como tubos e conexões (utilizados em maiores proporções na adução e distribuição de água potável e na coleta de esgoto para saneamento) e em perfis (utilizados em maiores proporções em esquadrias e outros perfis para construção civil, como *siding*s – lambris de fachadas externas comuns no sistema construtivo americano e canadense –, *decks*, cercas e gradis para varandas e quintais). Este consumo mais significativo em tubos e conexões e perfis nos países desenvolvidos em relação ao Brasil está ilustrada na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Consumo per capita na América do Norte, Europa Ocidental e Brasil em 2004 (em kg/habitante/ano, fonte: CMAI 2005).

Aplicações	América do Norte	Europa Ocidental	Brasil
Tubos & Conexões	7,4	3,7	1,8
Perfis	4,2	4,1	0,5
Fios e Cabos	0,7	1,1	0,2
Subtotal (%)	12,3 (73%)	7,9 (63%)	2,5 (63%)
Outros (%)	4,4 (27%)	5,2 (37%)	1,4 (37%)
Total (%)	16,5 (100%)	14,1 (100%)	3,9 (100%)

No Brasil, as aplicações diretamente ligadas à construção civil (tubos, conexões, perfis e fios e cabos) possuem elevada representatividade, somando 63%, de forma semelhante às regiões desenvolvidas do mundo. A figura 2.2 apresenta a segmentação em aplicações do consumo de PVC no Brasil.

Figura 2.2 - Segmentação do consumo brasileiro de 2006 por aplicação (fonte: ABIQUIM, 2007).

A partir dos dados constantes na figura 2.2 e utilizando informações levantadas pela Braskem (gentilmente cedidas pela empresa), é possível segmentar o mercado de PVC brasileiro de acordo com o processo de transformação utilizado, conforme pode ser visto na tabela 2.2. O processo de transformação “extrusão” foi dividido em dois - PVC rígido e PVC flexível -, pois as formulações utilizadas, os parâmetros de processamento e propriedades de produto são significativamente diferentes em cada caso. Tal segmentação pode ser vista na figura 2.3.

Tabela 2.2 - Conversão da segmentação do consumo brasileiro de resina de PVC por aplicação em processos de transformação (fonte: estimativa Braskem a partir dos dados ABIQUIM 2007).

Aplicação	Participação da aplicação (%)	Participação de cada processo na aplicação (%)		Participação do processo (%)
Tubos	38,3%	100,0%	Extrusão Rígido	38,3%
Conexões	6,7%	100,0%	Injeção	6,7%
Perfis	13,3%	100,0%	Extrusão Rígido	13,3%
Fios e cabos	4,6%	100,0%	Extrusão Flexível	4,6%
Laminados	11,9%	30,0%	Extrusão Rígido	3,6%
		30,0%	Extrusão Flexível	3,6%
		40,0%	Calandragem	4,8%
Calçados	7,8%	100,0%	Injeção	7,8%
Espalmados	4,0%	100,0%	Espalmagem	4,0%
Filme	3,4%	100,0%	Extrusão Flexível	3,4%
Frascos	2,2%	100,0%	Sopro	2,2%
Mangueiras	2,5%	100,0%	Extrusão Flexível	2,5%
Outros	5,3%	50,0%	Extrusão Flexível	2,7%
		50,0%	Outros Processos	2,7%
Total	100,0%	-	-	100,0%

Figura 2.3 - Segmentação do consumo brasileiro de 2006 por processo de transformação (fonte: estimativa Braskem a partir dos dados ABIQUIM 2007).

Devido à combinação de desempenho e durabilidade, os produtos em PVC podem ser considerados de elevado ciclo de vida. Um estudo realizado pelo ECVI (*European Council of Vinyl Manufacturers*), associação europeia que representa as empresas ligadas à cadeia produtiva do PVC, estima que 68% do PVC seja utilizado

em produtos de tempo de vida útil superior a 10 anos (RODOLFO JR.;NUNES; ORMANJI, 2006). Um resumo deste estudo está ilustrado na figura 2.4.

Figura 2.4 - Tempo de vida útil dos produtos de PVC na Europa Ocidental (fonte: ECVN, 2002).

Curto: embalagens, artigos médico-hospitalares, materiais de escritório, frascos;

Médio: brinquedos, revestimentos de móveis e estofados, calçados;

Longo: laminados, chapas, fios e cabos, pisos, aplicações automobilísticas;

Muito Longo: tubos e conexões, mangueiras, perfis, esquadrias, forros.

2.2. A resina de PVC

2.2.1. Rotas de obtenção do monômero de cloreto de vinila

As fontes necessárias para produção do PVC são duas: o cloro, responsável por 57% em massa da cadeia polimérica e que é proveniente do sal marinho ou da superfície da terra (em depósitos de salgema), e o carbono e hidrogênio, responsáveis por 43% em massa da cadeia e atualmente proveniente de fontes não-renováveis, como o petróleo, gás natural ou acetileno. Existem duas rotas principais para a obtenção do MVC (monômero de cloreto de vinila) e posterior produção do PVC: a do etileno, que pode ser originária do petróleo ou do gás natural, e a do acetileno.

A rota do etileno está sintetizada na figura 2.5. Como pode ser visto, os processos de cloração direta e oxicloração necessitam ser balanceados para eficiência da rota.

Figura 2.5 - Rota de produção de MVC a partir do etileno com o balanceamento dos processos de cloração direta e oxicloração (RODOLFO JR., NUNES; ORMANJI, 2006).

Figura 2.6 - Rota de produção do MVC a partir do acetileno, atualmente utilizado na China (adaptado de TITOW, 1984).

A rota de produção via acetileno independe da cadeia petroquímica ou gás-química e pode ser visualizada na figura 2.6. Apesar de mais antiga (era a rota preferencialmente utilizada na Europa até a década de 60), foi abandonada à época pelas indústrias produtoras de PVC, pois era mais poluente. Atualmente, é a rota

mais adotada nas empresas em operação e nas novas empresas na China, devido aos menores investimentos nos ativos fabris e custo de produção em relação às rotas a partir do etileno, apesar da poluição causada no meio ambiente.

2.2.2. Polimerização do PVC

O MVC obtido é convertido em cadeias poliméricas, utilizando-se da reação via radicais livres pelas técnicas de emulsão, suspensão, micro-suspensão, massa ou solução. A reação de polimerização simplificada é mostrada conforme a eq. (1):

Neste trabalho discutiremos apenas a polimerização em suspensão, que é responsável por aproximadamente 80% da resina de PVC produzida no mundo, fornecendo as resinas utilizadas em compostos de PVC rígido e PVC flexível para os processos de transformação de extrusão (tubos, mangueiras, perfis rígidos e flexíveis, laminados rígidos e flexíveis, filmes), injeção (conexões, calçados e peças técnicas), calandragem (laminados flexíveis) e sopro (frascos e potes).

Consiste basicamente na dispersão de gotas de diâmetro entre 30 a 150 µm de MVC líquido estabilizadas por um colóide protetor, em água e sob agitação vigorosa. O MVC é um gás à temperatura ambiente, sendo utilizado industrialmente no estado líquido, e para tal deve ser mantido pressurizado.

A polimerização em suspensão parte do princípio que as gotas do MVC conterão iniciador dissolvido, de modo que este deve ser solúvel no monômero e pouco solúvel em água. Após o aquecimento do reator, o iniciador se decompõe rapidamente e a reação de polimerização é iniciada. Depois de um determinado período, torna-se necessário resfriar o reator, uma vez que começa a ser gerado calor devido ao caráter exotérmico da polimerização (CLARK, 1982). A reação pode ser subdividida em 3 etapas:

1. Iniciação: ocorre o rompimento da molécula do iniciador gerando um radical livre e o ataque ao centro ativo da molécula do monômero. O iniciador é em geral uma substância de fácil decomposição (peróxido ou composto azo);
2. Propagação: consiste na adição de moléculas do monômero ao radical livre da cadeia em crescimento;
3. Terminação: eliminação do centro ativo da molécula por meio da combinação de duas cadeias em crescimento ou do desproporcionamento entre duas cadeias em crescimento, ou então de uma reação de transferência de cadeia na qual o radical polimérico em crescimento reage com o MVC para produzir uma molécula de polímero e um radical livre monomérico.

Atingida a conversão desejada (o processo de suspensão atinge conversões entre 75% e 95%) o reator é despressurizado, sendo removido o monômero não reagido. A secagem é feita pelo processo de leito fluidizado. O grau de polimerização (índice n da eq. (1)) obtido nos processos comerciais varia geralmente entre 500 a 1.500, correspondendo a uma massa molar numérica média entre 20.000g/mol e 70.000g/mol (SUMMERS, 1997; ENDO, 2002). A figura 2.7 mostra as etapas do processo de polimerização em suspensão

Figura 2.7 - Processo de polimerização em suspensão (adaptado de CMAI 2005, *World Vinyl Analysis*).

A resina obtida por este processo apresenta partículas com diâmetro variando entre 50 a 250 μm , porosas e irregulares, como pode ser visto na figura 2.8. Se uma destas partículas é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da figura 2.9, é possível observar que o seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro médio de 1 μm , conhecidas como partículas primárias. 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, facilitando a homogeneização e melhorando a processabilidade do composto. As partículas primárias são formadas durante o processo de polimerização em suspensão devido ao fato do PVC ser insolúvel em seu próprio monômero (TITOW, 1984; NASS; HEIBERGER, 1986).

Figura 2.8 - Micrografia eletrônica de varredura de partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão em um aumento de 100x (fonte: Braskem S/A, Centro de Tecnologia e Inovação – UN Vinílicos).

Figura 2.9 - Micrografia eletrônica de varredura de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna (NASS; HEIBERGER, 1986).

2.2.3. Características das resinas de PVC

O PVC é considerado um polímero amorfo, pois possui baixa cristalinidade (variando entre 8 e 10%, dependendo das condições de polimerização) e possui baixo grau de sindiotaticidade. Sua temperatura de transição vítrea é de 82°C (SPERLING, 1992). O PVC sempre é processado formulado com aditivos, a temperaturas entre 180°C e 200°C no caso de compostos de PVC rígido e entre 150°C e 170°C, no caso de compostos de PVC flexível.

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento: acredita-se que a cristalinidade remanescente atue como ligações cruzadas secundárias entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nos produtos flexíveis (DAVIDSON; WITENHAFFER, 1980).

Como características principais das resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, podem ser citadas:

- 1) Valor K: conceito introduzido por H. Fikentscher, é uma medida indireta do massa molar do PVC obtido por viscosimetria padronizada. Os métodos ISO 1628-2:1998 e NBR 13610:1996 (todos baseados no método Fikentscher) especificam a determinação do valor K a partir de soluções de 0,5g de resina de PVC para 100 ml de ciclohexanona a 25°C de temperatura. A eq. (2) define o valor K:

$$K = 1.000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel} \right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300c} \log \eta_{rel} \quad (2)$$

Sendo: $\eta_{rel} = t / t_0$ (t = tempo de eluição da solução e t_0 = tempo de eluição do solvente puro);

c = concentração da solução em g/L.

O valor K apresenta elevada correlação com a massa molar numérica média ($\overline{M}_n$), como pode ser visto na figura 2.10. A distribuição de massa molar do PVC é estreita, sendo o índice de polidispersividade ou polidispersão (relação $\overline{M}_w / \overline{M}_n$) é de aproximadamente 2,0.

Figura 2.10 - Relação entre o valor K e massa molar numérica média – $\overline{M}_n$ – e massa molar ponderal média – $\overline{M}_w$ (adaptado de SUMMERS, 1997).

O principal parâmetro do processo de polimerização em suspensão que influencia o valor K é a temperatura: elevando-se a temperatura da polimerização, o valor K se reduz e reduzindo-se a temperatura de polimerização, o valor K se eleva.

- 2) Densidade aparente ou densidade volumétrica: A densidade volumétrica ou aparente (também conhecida como BD, iniciais de *bulk density*) é a medida de massa de material em pó não empacotado por unidade de volume, conforme a norma ASTM D-1895:2003. Porosidade, formato e rugosidade superficial da partícula, distribuição do tamanho de partículas e tamanho médio da partícula influenciam esta característica, a qual afeta o processamento de compostos obtidos diretamente do pó, especialmente na extrusão de PVC rígido. O aumento da densidade aparente da resina e, por consequência, do composto, permite atingir maiores níveis de produtividade nos equipamentos de processamento, uma vez que existe maior rendimento no transporte de massa por unidade de volume dos mesmos. Comercialmente, as resinas possuem densidade aparente variando entre $0,45\text{g/cm}^3$ (resinas de elevada porosidade para produtos flexíveis) a $0,60\text{ g/cm}^3$ (resinas de elevada densidade aparente para produtos rígidos processados diretamente do pó, como no caso de tubos rígidos para instalações prediais de água fria e esgoto).
- 3) Porosidade e absorção de plastificantes: A capacidade de absorção de um plastificante por parte de uma resina de PVC está relacionada diretamente com sua porosidade. Tal característica pode afetar a plastificação do material, além de ser uma indicação da habilidade da resina em absorver outros aditivos da formulação, como estabilizantes térmicos e lubrificantes, afetando de forma contundente a produtividade e a qualidade nos compostos de PVC flexível. Para a determinação da porosidade, geralmente utiliza-se a técnica de intrusão de mercúrio, conforme a norma ASTM D-2873:1999: este ensaio determina o diâmetro e o volume dos poros abertos em função da aplicação de mercúrio sob pressão. Para a determinação da absorção de plastificantes utiliza-se um reômetro de torque dotado de misturador adequado (conforme procedimento descrito na norma ASTM D-2396:2004): este ensaio determina o tempo necessário para a absorção do plastificante DOP (di-octilftalato) na resina de PVC à temperatura de 88°C .

- 4) Distribuição do tamanho de partículas: Característica que diferencia as resinas de suspensão, de emulsão e de micro-suspensão. O tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partículas influenciam a densidade aparente, o fluxo, transporte, processo de mistura e processamento do composto em pó. A sua determinação é feita a partir da agitação mecânica por vibração ou batimento intenso da resina sobre uma série de malhas padronizadas conforme procedimento descrito na norma ASTM D-1921:2006. A resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão possui partículas com tamanhos entre 50 e 250 μm e tamanho médio de partículas entre 100 e 150 μm .
- 5) Géis ou *fish eyes*: São partículas duras que não se plastificam quando submetidas a condições específicas de processamento, conforme definição da norma ASTM D-3596:2001. Normalmente apresentam-se na forma de pontos translúcidos, devido a não-absorção dos aditivos tais como plastificantes, lubrificantes e estabilizantes térmicos. Em produtos flexíveis, os géis ou *fish eyes* são usualmente causados por partículas não-porosas ou de baixíssima porosidade formadas durante a polimerização em suspensão ou pela não-uniformidade do composto durante o processamento. Em aplicações rígidas a contaminação com resinas de alta massa molar a principal causa de géis.
- 6) Contaminação: A resina de PVC pode ser contaminada durante sua obtenção, transporte, preparação do composto e processamento final. Contaminação por resíduos do reator, pelo arraste de partículas no sistema de transporte ou nos silos de armazenamento são alguns exemplos. A contaminação é determinada pela contagem de pontos escuros em uma quantidade conhecida de resina. O limite para contaminação é determinado segundo a aparência e desempenho requerido no produto final.
- 7) Estabilidade térmica: A estabilidade térmica de uma resina de PVC está relacionada principalmente aos aditivos utilizados durante sua polimerização e à posterior eliminação do monômero residual. Dependendo do processo de transformação, é possível definir qual o tipo de resina é mais adequado; processos de transformação onde o nível de trabalho mecânico sobre a resina é alto, tal como o processo de moldagem por injeção, requerem resinas de PVC com elevada estabilidade térmica. A exposição do polímero PVC sem a adição

de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para o amarelo e até para o marrom escuro (OWEN, 1984). Esse processo é conhecido como desidrocloração e a figura 2.11 o apresenta de forma simplificada.

Figura 2.11 - Mecanismo simplificado do processo de desidrocloração do PVC (OWEN, 1984).

A avaliação da estabilidade térmica pode ser feita de duas formas:

- Resina pura: aquecimento de uma amostra em tubo de ensaio e determinação do tempo por meio do papel indicador Vermelho de Congo. Tão

logo ocorra a degradação térmica da resina, ou seja, tão logo ocorra a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), o papel sensível ao pH ácido se torna azul. A norma ASTM D-4202:1992 descreve este procedimento;

- b) Composto: avaliação da estabilidade térmica de composições de PVC na forma de lâminas calandradas que são expostas à temperatura em estufa. Diversas amostras são colocadas na estufa e em intervalos pré-determinados são retiradas amostras que, ao final do ensaio, permitem visualizar a evolução da degradação dos compostos em função do tempo de exposição, que se inicia com o amarelamento da lâmina até o escurecimento total da amostra. A norma ASTM D-2115:1997 descreve este procedimento.

- 8) Voláteis: O principal produto volátil contido na partícula de PVC é a umidade. Encontram-se também traços de aditivos utilizados no processo de polimerização como, por exemplo, emulsificantes. Grandes quantidades de voláteis criam problemas de manuseio e preparação de compostos, assim como provocam porosidade e rugas no produto final. A determinação quantitativa de voláteis é obtida pela exposição de uma determinada quantidade de resina em estufa de ar circulante a 110°C até obtenção de massa constante, conforme procedimento da norma ASTM D-3030:2006.

2.3. Compostos de PVC

Toda resina de PVC necessita da mistura com substâncias e produtos químicos variados, normalmente conhecidos como aditivos. Eles são responsáveis por modificar propriedades do produto final, tais como rigidez, flexibilidade, transparência, opacidade, resistência à exposição ao intemperismo entre outros, ou modificar propriedades do processamento, melhorando a fluidez, a viscoelasticidade ou elevando a estabilidade térmica do composto ao nível requerido pelo processamento em questão.

Os aditivos incorporados às formulações de PVC são comumente dosados em partes por cem partes de resina (pcr), o que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina. Para os formuladores, a notação em pcr é mais prática uma vez que as quantidades de resina de PVC e de cada aditivo são facilmente calculadas para composição da mistura. A apresentação em porcentagem é muito pouco comum, sendo útil apenas no cálculo de custos da

composição (NASS; HEIBERGER, 1986). A tabela 2.3 mostra um exemplo de formulação de tubo de esgoto predial, em pcr e em porcentagem.

Observação: neste trabalho, o termo “composto” será aplicado à mistura de resina de PVC e qualquer aditivo na forma de pó (incluindo-se como aditivos as fibras de reforço) e a mistura de resina de PVC e aditivos já processados, excetuando-se os compostos que incluam as fibras de reforço. A mistura de resina de PVC, aditivos e fibra de reforço já processados será denominada de compósito (o item 2.8 traz maiores detalhes sobre compósitos).

Tabela 2.3 - Exemplo de formulação de tubo de esgoto predial em notação tradicional (pcr, partes por cem partes de resina) e notação em porcentagem de massa, com a respectiva conversão entre as notações.

Formulação: tubo de esgoto predial (norma NBR 5688)	Em pcr	Conversão	Em % de massa
Resina de PVC	100 pcr	$\frac{100}{118} \times 100\%$	84,7%
Complexo estabilizante de cálcio/zinco	2,2 pcr	$\frac{2,2}{118} \times 100\%$	1,9%
Carbonato de cálcio	15 pcr	$\frac{15}{118} \times 100\%$	12,7%
Dióxido de titânio	0,8 pcr	$\frac{0,8}{118} \times 100\%$	0,7%
Total	118 pcr	$\frac{118}{118} \times 100\%$	100,0%

Os compostos produzidos a partir da aditivação de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão podem se apresentar de 2 formas:

- 1) *Dry blend*: composto na forma de pó, obtido após a mistura da resina com os aditivos em misturadores intensivos. Este composto é alimentado diretamente nos equipamentos de transformação, sendo bastante utilizado no caso de PVC rígido processado por extrusão;
- 2) Composto granulado: o composto na forma de pó (*dry blend*) é submetido a um processo de plastificação e homogeneização em uma extrusora que, ao final, fornece o composto em pequenos grânulos regulares. É muito utilizado no caso de compostos flexíveis processados pelo processo de extrusão e compostos rígidos e flexíveis processados pelo processo de injeção, devido a maior

necessidade de regularidade do processamento e melhor qualidade do produto final transformado.

2.3.1. O Processo de mistura dos compostos de PVC

A mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo bateadeira ou misturadores de alta velocidade. Estes misturadores consistem basicamente de uma câmara cilíndrica com pás de mistura em sua base, movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em elevadas velocidades, promovendo efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. A câmara cilíndrica tem em seu topo uma tampa dotada de aberturas pelas quais os aditivos podem ser inseridos conforme a seqüência de mistura desejada, sendo estes aditivos de forma sólida ou líquida. A figura 2.12 mostra um misturador intensivo.

Figura 2.12 - Misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC para resinas obtidas pelo processo de polimerização em suspensão (adaptado de TITOW, 1984).

A utilização dos misturadores intensivos para a preparação de compostos de PVC garante excelente qualidade e homogeneidade da mistura, com altas taxas de produção. Os ciclos de mistura são normalmente curtos: o tempo de mistura típico de um composto de PVC rígido é de 7 a 8 minutos. Os compostos obtidos

apresentam excelente fluidez, possibilitando o transporte pneumático da mistura sem segregação de componentes, o aumento da densidade aparente da mistura em relação aos componentes isolados, com possibilidade de aumento da produtividade dos equipamentos de processamento e possibilidade de eliminação completa da umidade do composto (TITOW, 1984; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006). A figura 2.13 mostra um conjunto de misturador intensivo com resfriador horizontal.

O ciclo de mistura recomendado para compostos de PVC rígido compreende a adição de todos os componentes da formulação no início e homogeneização em alta velocidade até que a temperatura da massa atinja entre 120 e 130°C, condição esta necessária para que determinados componentes da formulação (estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos) sofram fusão, sendo absorvidos ou revestindo por completo as partículas de resina. No caso de compostos de PVC flexível, os componentes líquidos presentes na formulação devem ser adicionados à temperatura de 80°C em baixa rotação do misturador. Nesta temperatura, os poros da resina (espaços vazios possíveis de serem observados na figura 2.9) se dilatam, facilitando a incorporação dos componentes líquidos. A mistura deve ser feita até a massa atingir temperaturas entre 110 e 120°C.

Figura 2.13 - Conjunto misturador intensivo / resfriador horizontal (adaptado de TITOW, 1984).

Na seqüência do processo de mistura, o composto deve ser resfriado rapidamente até temperaturas em torno de 40°C a 50°C, de forma a evitar a formação de aglomerados de difícil manuseio posterior, bem como reduzir a tendência de degradação térmica do composto. O resfriamento é geralmente realizado em resfriadores verticais ou horizontais, sendo ambos encamisados para circulação de água para troca de calor mais eficiente entre os compostos e as paredes do resfriador. A figura 2.14 mostra um conjunto de misturador intensivo com resfriador horizontal de escala industrial. O composto assim produzido se apresenta na forma de pó de fluxo livre. (TITOW, 1984; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Figura 2.14 - Exemplo de um conjunto misturador intensivo / resfriador horizontal de escala industrial (fonte: Braskem S/A, Centro de Tecnologia e Inovação – UN Vinílicos).

2.4. Compostos de PVC rígido e seus aditivos principais

As composições que não incorporam plastificantes são comumente conhecidas como PVC não-plastificado (U-PVC, iniciais do termo em inglês *unplasticized PVC*)

ou PVC rígido, sendo que este último termo significa que a composição de PVC até pode possuir plastificante, mas em quantidade ainda não suficiente para alterar o módulo elástico e a dureza de forma significativa. A redução do módulo (e geralmente da resistência mecânica e dureza) são características que a adição de plastificante promove à composição de PVC. O componente principal da formulação de um composto rígido é a resina de PVC, contendo também estabilizantes térmicos, lubrificantes, modificadores, cargas e pigmentos necessários ao processamento, controle das propriedades e de cor, conforme definem as normas ASTM D-1784:2007 e ISO 1163-1:1995.

Adicionalmente, a norma ASTM D-883:2007 definem “plástico rígido” como materiais plásticos que à temperatura e umidade ambientes (23°C e 50% de umidade, respectivamente) apresentam módulo de elasticidade (na flexão ou tração) maior que 700 MPa.

Os principais aditivos utilizados na formulação de um composto de PVC rígido são os estabilizantes térmicos, lubrificantes, cargas e reforços, auxiliares de processamento, modificadores de impacto e pigmentos.

2.4.1. Estabilizantes térmicos

Os estabilizantes térmicos de PVC atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados durante o processamento do composto, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Ou seja: o estabilizante não atua impedindo a degradação térmica do PVC, mas controlando a formação de HCl e evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final (WILKES; SUMMERS; DANIELS, 2005). Existem 2 grandes grupos de estabilizantes térmicos utilizados em compostos de PVC rígido: os estabilizantes metálicos e os estabilizantes orgânicos. Entre os metálicos, destacam-se os estabilizantes à base de sais de chumbo, à base de organo-estanho e à base de cálcio e zinco, os quais serão citados neste trabalho devido o uso tradicional na indústria.

Os estabilizantes à base de sais de chumbo são os mais antigos e mais utilizados, pois proporcionam estabilidade de longo prazo satisfatória com uma boa relação custo-benefício. São muito utilizados no Brasil e na Europa em compostos de PVC rígido (tubos, conexões e perfis rígidos) e compostos flexíveis para fios e cabos, devido às propriedades dielétricas proporcionadas. Os sais mais comuns são o

carbonato básico de chumbo, sulfato tribásico de chumbo, sulfato tetrabásico de chumbo, fosfito dibásico de chumbo, estearato de chumbo e estearato dibásico de chumbo. Devido aos problemas ocupacionais causados pela exposição dos operadores fabris ao pó destes sais de chumbo, foram desenvolvidos sistemas de estabilizantes conhecidos como complexos ou co-precipitados. Estes são constituídos da mistura de lubrificantes, antioxidantes e sais de chumbo na forma de microesferas ou pequenas escamas, o que torna o processo de formulação e mistura mais seguro. São dosados conforme a necessidade do processo de transformação do produto final, eliminando o pó do setor de mistura das fábricas que trabalham com PVC. Como exemplo, um co-precipitado típico utilizado na extrusão de tubos e perfis rígidos possui 40% de sulfato tribásico de chumbo, 20% de estearato dibásico de chumbo, 10% de estearato de chumbo, 20% de estearato de cálcio e 10% de cera parafínica (WILKES; SUMMERS; DANIELS, 2005). Não são recomendados para contato com alimentos e fármacos. Para compostos rígidos utilizados em tubos e conexões de instalações prediais, o chumbo é aprovado, sendo que a norma NBR 8219:1999 limita o teor de extraíveis em água a 1ppm na primeira extração e 0,3 ppm na terceira extração (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Os estabilizantes à base de estanho são complexos orgânicos de estanho, sendo lauratos, maleatos, mercaptídeos e carboxilatos os mais utilizados. No Brasil são utilizados apenas para produtos rígidos que necessitam de elevada transparência, como laminados rígidos termoformados para embalagens (conhecidos como *blisters*) e embalagens rígidas sopradas. Nos Estados Unidos são utilizados também em compostos de PVC rígido tradicionais para tubos, conexões e perfis. O di-octil maleato de estanho é aprovado em diversos países (incluindo o Brasil) para utilização em formulações de que entrem em contato em alimentos e fármacos.

Os estabilizantes à base de cálcio e zinco são sempre utilizados em conjunto: o zinco captura o íon de cloreto livre e o cálcio o estabiliza, fazendo uma reação de dupla troca que promove a regeneração do composto ativo do zinco (pois o cloreto de zinco possui forte efeito catalisador da reação de degradação do PVC) e a conversão do íon cloreto em cloreto de cálcio. Possuem aprovação para utilização em formulações de que entrem em contato em alimentos e fármacos. Os compostos típicos são à base de estearatos, lauratos e, em alguns casos, moléculas mais complexas como octoatos. Para produtos rígidos, os sistemas estabilizantes são

fornecidos em co-precipitados ou complexos de cálcio e zinco (contendo lubrificantes e antioxidantes adequados para cada processo de transformação), em formas similares aos co-precipitados de chumbo. Devido questionamentos ambientais e ocupacionais, alguns produtores estão substituindo os co-precipitados de chumbo em compostos de PVC rígido em diversos países (WILKES; SUMMERS; DANIELS, 2005). No Brasil, existe uma substituição voluntária no mercado de tubos de PVC, que já atinge níveis entre 60% e 70% do volume de tubos produzidos. Outros produtos, tais como forros de PVC e perfis para janelas de PVC também têm substituído os co-precipitados de chumbo por co-precipitados de cálcio e zinco.

2.4.2. Lubrificantes

São aditivos que, quando adicionados em pequenas quantidades aos compostos de PVC, facilitam o movimento relativo entre as moléculas do polímero e/ou entre a massa polimérica e sua vizinhança. Existem 3 classes principais de lubrificantes: os internos, os externos e as associações de lubrificantes.

Os lubrificantes internos são aqueles cuja função é reduzir o atrito entre as cadeias poliméricas do PVC, facilitando o fluxo do polímero fundido. Para tanto, devem apresentar alta compatibilidade e miscibilidade com a molécula de PVC. Podem ser destacados como exemplos os ésteres de ácidos graxos de álcoois polivalentes, os álcoois graxos e os ésteres de álcoois graxos, onde predominam grupos altamente polares.

Os lubrificantes externos são aqueles cuja função é facilitar o movimento relativo entre a massa polimérica e as superfícies metálicas dos equipamentos de processo, tais como roscas, matrizes, cilindros, etc. Consistem de substâncias químicas basicamente apolares ou de baixa polaridade, tais como os ácidos graxos (destacando-se a estearina ou ácido esteárico) e os hidrocarbonetos de alta massa molar (parafinas e ceras de polietileno).

As associações de lubrificantes são aquelas em que são combinadas as ações de lubrificantes internos e externos. Podem ser citados como exemplos alguns ésteres ácidos graxos e os ésteres complexos de alta massa molar.

Como os co-precipitados já possuem os tipos de lubrificantes e dosagens corretas para cada tipo de processamento, os lubrificantes são adicionados apenas para pequenas correções necessárias para se encontrar as melhores condições de processamento, às vezes não obtidas apenas com as dosagens indicadas dos co-

precipitados. No caso de compostos com apenas estabilizantes térmicos, como o caso de compostos estabilizados à base de estanho, é necessário a dosagem adequada de lubrificantes internos, externos e associações de lubrificantes (NASS; HEIBERGER, 1986).

2.4.3. Cargas e reforços

De modo geral, as cargas são definidas como materiais particulados ou fibrosos que são adicionados aos compostos de PVC com o objetivo de redução de custos, melhorias em propriedades mecânicas e no processamento. Estes materiais podem ter tanto origem mineral, tal como o carbonato de cálcio (natural e precipitado), sílica, argila, amianto e talco, quanto orgânica como, por exemplo, o pó de serragem. As cargas são divididas em duas categorias principais: as cargas de enchimento e as chamadas cargas funcionais.

Apesar de qualquer carga apresentar propriedade funcional, a distinção acima se deve ao objetivo da sua incorporação à resina. Cargas de enchimento são usadas exclusivamente para redução de custos, enquanto que cargas funcionais podem trazer vários benefícios, modificando positivamente propriedades como estabilidade dimensional, rigidez, dureza, temperatura de amolecimento Vicat, módulo de elasticidade, tenacidade, resistência ao impacto, propriedades dielétricas, entre outras propriedades.

As cargas mais utilizadas na indústria de PVC são o carbonato de cálcio - dosado em todos os compostos de PVC rígido opaco, tanto em seus tipos naturais e precipitados - e o caulim calcinado - empregado em formulações de fios e cabos elétricos devido melhor desempenho nas propriedades dielétricas que as demais cargas disponíveis (NASS; HEIBERGER, 1986).

2.4.4. Auxiliares de processamento

Também são conhecidos como auxiliares ou modificadores de fluxo, são copolímeros de metil-metacrilato com outros tipos de monômeros acrílicos, tais como butil-acrilato, etil-acrilato e butil-metacrilato. O principal efeito proveniente do uso de auxiliares de processamento em compostos de PVC rígido é o aumento da taxa de homogeneização, facilitando a plastificação do composto mediante os aumentos da viscosidade do fundido (possibilitando que cisalhamento e homogeneização

proporcionados pelo equipamento de processamento sejam mais efetivos), da resistência, coesão e elasticidade do fundido (viscoelasticidade).

Na extrusão de PVC rígido, estes efeitos podem significar aceleração do processo de plastificação, maior homogeneidade na dispersão de cargas, pigmentos e modificadores de impacto e até aumento na taxa de produção. Além disso, o aumento da viscoelasticidade previne fraturas da massa fundida durante o processo de calibração, evita o defeito conhecido como “pele de cação”, reduz o inchamento do extrudado resultando em um maior controle dimensional da peça moldada, acabamento superficial de melhor qualidade e menores perdas de material devido a ajustes do processo (DISSON; GIROIS, 2003; WILKES; SUMMERS; DANIELS, 2005).

Não se deve confundir a função dos lubrificantes internos com os auxiliares de processamento: os lubrificantes internos facilitam o fluxo da massa fundida, com redução da viscosidade em algumas situações enquanto que os auxiliares de processamento aumentam a viscosidade da massa fundida, afetando o comportamento de plastificação e a elasticidade do fundido.

2.4.5. Modificadores de impacto

Os compostos de PVC não-modificados apresentam relativa fragilidade e sensibilidade ao entalhe, o que pode ser visto por meio da fratura frágil que estes materiais apresentam. A incorporação de modificadores de impacto às formulações de PVC rígido altera a capacidade da matriz de PVC de absorver energia sob impacto através da dispersão de uma fase borrachosa (WILKES; SUMMERS; DANIELS, 2005). Os modificadores de impacto podem ser divididos em 2 classes principais: modificadores que não se dissolvem na resina de PVC – incompatíveis - e modificadores que se dissolvem parcialmente na resina de PVC – semi-compatíveis. Entre os modificadores incompatíveis, podemos destacar o ABS (terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno) e o MBS (terpolímero metilmetacrilato-butadieno-estireno). Ambos são recomendados apenas para produtos de uso interno, pois possuem baixa resistência ao intemperismo devido a suscetibilidade de ataque pela radiação ultravioleta da fase borrachosa presente (butadieno). O MBS pode ser utilizado em compostos de PVC rígido transparente - como frascos e laminados rígidos – devido o tamanho reduzido da fase borrachosa (butadieno) em relação ao

comprimento de onda da luz visível (o metilmetacrilato e o estireno apresentam índice de refração muito próximo ao do PVC). Já o ABS é recomendado apenas para produtos rígidos opacos, devido a maiores dimensões da fase borrachosa.

Entre os modificadores de impacto semi-compatíveis, podemos destacar os copolímeros acrílicos e o polietileno clorado (CPE, do inglês *chlorinated polyethylene*). Os copolímeros acrílicos são formados, em geral, de um núcleo borrachoso de butilacrilato e *grafts* de metilmetacrilato e são recomendados para produtos opacos de uso externo, como perfis para janelas. Os modificadores de impacto acrílico também podem apresentar efeito semelhante, em menor grau, ao auxiliar de processamento, elevando a viscosidade do fundido do composto. O CPE normalmente contém entre 25% e 42% de cloro em sua composição e é recomendado para produtos opacos de uso externo como perfis para janelas. Também modifica a reologia durante o processamento, pois age reduzindo o torque necessário para a plastificação do composto, promovendo viscosidades e pressões de massa menores em relação aos compostos modificados por copolímeros acrílicos, o que facilita a dispersão das cargas e pigmentos incorporados (BERARD, 2000).

É importante ressaltar que, em qualquer dos modificadores citados, somente é possível se observar algum efeito de melhoria das propriedades de impacto a partir de um determinado nível de incorporação à formulação, normalmente em torno de 5 pcr (WICKSON, 1993). O uso de modificadores de impacto também afeta o comportamento frágil-dúctil: a dosagem de modificadores reduz a temperatura de transição frágil-dúctil e quanto menor o tamanho da fase borrachosa, menor esta redução de temperatura (HASSAN; HAWORTH, 2005).

2.4.6. Pigmentos

Muitas das aplicações do PVC requerem uso de pigmentos por razões estéticas e/ou para melhorar estabilidade à radiação ultravioleta, melhorando assim resistência ao intemperismo. Os pigmentos se distinguem dos corantes, pois são insolúveis no polímero. Como no caso de qualquer aditivo, a seleção do pigmento deve levar em conta a compatibilidade com os demais aditivos utilizados no composto. Os pigmentos podem ser dosados em diferentes formas, sendo a mais comum o pó fino e seco. Também são possíveis a incorporação na forma de mistura seca, pasta,

líquido ou *masterbatch* (dispersão de pigmentos ou corantes em resina de PVC ou aditivos, fornecidos na forma granulada). Em todas estas formas, o pigmento encontra-se pré-disperso, ou seja, foi desagregado por um processo prévio. Os pigmentos podem ser orgânicos (de alto poder tintorial e baixas resistências térmica, química e à luz) ou inorgânicos (de baixo poder tintorial e elevadas resistências térmica, química e à luz).

Entre os pigmentos mais utilizados, destaca-se o dióxido de titânio. É o pigmento branco mais importante na indústria do plástico, pois possui alto poder de espalhamento da luz visível, conferindo brancura, brilho e cobertura ao composto de PVC ao qual é incorporado. Existe em 2 formas cristalinas: anatase e rutilo. O mais utilizado em plásticos é o tipo rutilo, pois espalha a luz de maneira mais eficiente, é mais estável e menos fotorreativo (seu índice de refração é de 2,73, enquanto que o tipo anatase possui índice de refração de 2,55).

O tamanho de partícula típico dos tipos disponíveis na indústria está situado entre 0,2 μm a 0,3 μm : este é tamanho médio de partícula ideal (aproximadamente metade do comprimento de onda da luz) no qual o fenômeno da difração é maximizado. Dessa forma, eleva-se o poder tintorial do pigmento e proporciona excelentes propriedades de absorção de luz ultravioleta, útil para produtos de uso externo. Devido elevada reatividade (o dióxido de titânio também é usado como catalisador de reações químicas), pode provocar reações de oxidação dos polímeros quando expostos ao intemperismo, principalmente nos compostos de PVC rígido nos quais os sais de chumbo podem contribuir nesta reação de oxidação. A eliminação deste problema é feita com o tratamento superficial das partículas dos tipos destinados à indústria de transformação de plástico com sílica (SiO_2) e/ou alumina (Al_2O_3), isolando o polímero via inertização do pigmento. Apesar disso, eleva-se a tendência de absorção de umidade.

Em formulações de compostos de PVC rígido, quantidades de dióxido de titânio entre 6 e 12 pcr podem absorver completamente a radiação ultravioleta, convertendo-a em energia térmica. Esta ação protege o polímero da ocorrência da degradação fotoquímica, o que habilita o composto para utilização externa como no caso de perfis de PVC rígido para janelas (BOLT; FENG; JOHNSON, 2005).

2.5. Gelificação e plastificação do PVC rígido

A conversão de compostos de PVC rígido em produtos finais moldados durante o processo de transformação depende de um processo conhecido como gelificação da resina de PVC.

Depois de obtido o composto homogêneo através da mistura intensiva da resina de PVC com os diversos aditivos necessários à obtenção das propriedades finais desejadas, o processo de gelificação do composto de PVC é conseguido através da aplicação de cisalhamento e temperatura. Quando calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC ocorre tanto fluxo de partículas (fluxo particular) quanto fluxo molecular deformacional ou viscoso. Estudos realizados por Barends e Folt comentados por PORTINGELL (1982) tanto com resinas de emulsão quanto de suspensão mostram que amostras que sofreram moldagem a temperaturas inferiores a 180°C apresentam ao final partículas de PVC com diâmetros da ordem de 1 a 2 μm , as quais correspondem a partículas primárias remanescentes do processamento, uma vez que os grãos foram completamente destruídos. Por outro lado, em temperaturas superiores a 200 – 210°C, verifica-se que a viscosidade do fundido sofre alterações e efeitos viscoelásticos pronunciados fornecem um indicativo de que a estrutura das partículas primárias também foi destruída, alterando o mecanismo de fluxo particular para molecular deformacional (fluxo viscoso).

Figura 2.15 - Processo de gelificação e homogeneização de composto de PVC rígido em nível molecular (adaptado de SUMMERS, 1997), relacionado às micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura - MEV (adaptado de RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006) nos vários estágios de extrusão de um composto de PVC rígido.

O mecanismo de gelificação e plastificação dos compostos de PVC rígido possui algumas fases bem definidas, as quais podem ser vistas na figura 2.15 e resumidas nas seguintes etapas (FAULKNER, 1975; RABINOVITCH; SUMMERS, 1980):

- 1) Densificação: fase inicial do processo de gelificação na qual o composto de PVC, sob efeito do calor e do cisalhamento aplicado, sofre destruição progressiva dos grãos, liberando as partículas primárias. Este processo é dependente, além do calor e do cisalhamento, do nível de fricção externo (metal *versus* partícula) e interno (partícula *versus* partícula), distribuição de tamanho de partículas e nível de coesão das partículas primárias no interior dos grãos da resina de PVC. Em um processo de transformação por extrusão de compostos de PVC rígido regulado, esta etapa ocorre na região de alimentação da extrusora;
- 2) Gelificação: com a aplicação progressiva de cisalhamento e calor, as partículas primárias completamente liberadas da estrutura dos grãos destruídos na densificação, sofrem um novo processo de densificação, formando um estado de gel homogêneo. As forças de ligação entre as partículas são fracas, ou seja, a consolidação do composto na forma de um material coeso ainda não ocorreu, e o

modo de fluxo predominante é o fluxo de partículas, apesar de haver um pequeno grau de interdifusão de macromoléculas na superfície das partículas. Em processos de transformação por extrusão de compostos de PVC rígido regulados, esta etapa ocorre na região de compressão da extrusora;

- 3) Plastificação do composto: prosseguindo-se com a aplicação de cisalhamento e calor sobre as partículas primárias, em temperaturas a partir de 160°C (dependentes da massa molar da resina segundo FAULKNER, 1975), estas serão também destruídas, dando lugar a um verdadeiro estado de polímero fundido. A partir deste ponto o modo de fluxo passa a ser puramente molecular deformacional ou viscoso. Os limites entre as partículas primárias são destruídos e ocorre um elevado grau de interdifusão de macromoléculas, o que faz com que o composto de PVC ganhe resistência do fundido (viscoelasticidade) e resistência mecânica quando moldado. Em um processo de transformação por extrusão de compostos de PVC rígido regulado, esta etapa ocorre na região de degasagem da extrusora na qual existe uma bomba de vácuo que retira os voláteis ainda presentes na massa fundida. Caso o composto não esteja fundido, serão arrastadas partículas de PVC, pigmentos e cargas presentes no composto, o que serve como indicação de que o processo de transformação necessita de ajustes em seus parâmetros de controle;
- 4) A continuação deste processo promove a homogeneização do composto de PVC rígido e, caso seja demasiado, pode ainda levar à destruição da estrutura interna das partículas primárias. A destruição destes domínios não é interessante, uma vez que sua permanência garante a existência de fortes ligações entre as cadeias de PVC, tendo efeito de reforço das propriedades mecânicas do composto, principalmente no caso de compostos flexíveis de PVC. A falta homogeneidade nesta etapa (ou seja, um grau reduzido de gelificação do composto) e a destruição da estrutura interna das partículas primárias (ou seja, um grau elevado de gelificação do composto) podem influir negativamente nas propriedades, como por exemplo, a redução da resistência ao impacto (MOGHRI; GARMABI; AKBARIAN, 2003). O nível ótimo de gelificação deve ser ajustado para cada caso, considerando-se os parâmetros de processo, requisitos do produto e características construtivas do equipamento para processamento e pode ser obtido indiretamente por meio da avaliação de propriedades críticas como a resistência ao impacto.

2.6. O Processo de extrusão de PVC rígido

Para o processamento do PVC, utilizam-se extrusoras de rosca dupla (contra-rotacionais interpenetrantes) ou monoroscas. Para melhor desempenho dos compostos processados é necessário que as roscas possuam 2 estágios de compressão: a seção de degasagem (também conhecida como devolatilização), posicionada entre 50% e 70% do comprimento total da rosca, é responsável pela eliminação de gases dissolvidos em meio à massa fundida. Nesta mesma posição, o cilindro apresenta uma abertura para saída dos gases por meio de vácuo forçado (RAUWENDAAL, 1998). A figura 2.16 mostra o desenho de uma rosca de 2 estágios.

Figura 2.16 - Rosca de 2 estágios de compressão (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

Extrusoras de rosca dupla contra-rotacionais possuem transporte de material mais eficiente, melhor mistura e maior troca de calor (a área de transferência é maior que na monorosca, o que leva a uma plastificação do material mais rápida), podendo converter compostos em pó num fundido homogêneo em menores temperaturas. Para a completa homogeneização de compostos de PVC rígido, a temperatura de massa em uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional atinge cerca de 190°C, enquanto que em uma monorosca, atinge os 220°C. As temperaturas menores proporcionam uma maior margem de segurança contra degradação, podendo ser utilizadas maiores dimensões de matrizes. O fluxo mais viscoso e a vazão mais homogênea possibilitam à extrusora de rosca dupla contra-rotacional manter controle dimensional ao processo de extrusão de tubos e perfis de PVC rígido, além de necessitar de menores quantidades de estabilizantes térmicos e lubrificantes na formulação. Tudo isto resulta em uma redução de custo variável para o produto moldado através das extrusoras de rosca dupla contra-rotacional. (RAUWENDAAL, 1998; WHITE, 1990). A figura 2.17 mostra uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional utilizada para produção de tubos e perfis rígidos de PVC.

Figura 2.17 - Extrusora de rosca dupla contra-rotacional utilizada para a produção de tubos e perfis rígidos de PVC (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

O processo de produção de tubos ou perfis rígidos inicia-se na extrusora, responsável pela gelificação, conforme detalhado no item 2.5. Uma vez o material fundido pelas roscas da extrusora, a massa fundida é transportada até a matriz, responsável pela conformação do material na forma do produto final. À saída da matriz encontra-se um calibrador a vácuo, o qual resfria o material fundido através de um choque térmico com água gelada entre 10 e 15°C, definindo as dimensões do produto moldado. Na sequência do calibrador propriamente dito, o material moldado passa por uma série de jatos de água para resfriamentos adicionais e, dependendo do formato do produto e da produtividade requerida, são utilizadas banheiras de resfriamento com água gelada posteriores. A espessura da parede é controlada sincronizando as velocidades do puxador e da extrusora. À frente da linha encontra-se o puxador e o dispositivo de corte e recepção das barras cortadas. A figura 2.18 mostra uma linha de produção de perfis rígidos de PVC.

Figura 2.18 - Linha de produção de perfis rígidos de PVC (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006).

2.7. Fibras de vidro

Segundo dados da empresa Saint Gobain Vetrotex (2001), o consumo mundial de fibras de vidro em 2000 foi de aproximadamente 2,5 milhões de toneladas. Os principais mercados geográficos de aplicações de fibras de vidro são a América do Norte, com 47% do consumo mundial em 2000, a Europa, com 28% e a Ásia com 23%. A América do Sul representou apenas 2% do consumo mundial de fibras de vidro em 2000. Estima-se que entre 70 a 75% da fibra de vidro consumida no mundo sejam por meio de incorporação em matrizes termofixas e de 25 a 30% em matrizes termoplásticas.

As fibras de vidro são os materiais de reforço mais utilizados, tanto em compósitos termoplásticos quanto em compósitos termofixos. Elas combinam elevada resistência à tração com baixo custo em relação a outras fibras de reforço existentes na indústria, proporcionando uma excelente relação custo-benefício (MURPHY, 1994).

2.7.1. Produção da fibra de vidro

Os principais componentes da fibra de vidro são a areia, o calcário, o caulim. Outros componentes utilizados são os boratos e pequenas quantidades de especialidades químicas. Estes materiais são moídos e misturados em uma grande quantidade a granel, conhecida como *batch* que é posteriormente alimentada ao forno de fusão, também conhecido como tanque. Esta mistura é fundida a 1.550°C em um forno revestido de tijolos refratários.

A massa fundida flui para as bandejas de platina altamente resistentes ao calor, chamadas de fieiras ou *bunchings*, que possuem milhares de aberturas tubulares furadas com precisão através do qual o vidro passa e os filamentos são formados. Os filamentos são estirados, resfriados com ar e água e posteriormente revestidos com uma mistura à base de água, lubrificantes (que previnem a abrasão entre os filamentos), agentes anti-estáticos (que reduzem o atrito estático entre os filamentos) e um ligante conhecido como *binder* que facilita a junção dos filamentos no fio. Após a aplicação desta camada protetora, 200 ou mais filamentos são agrupados em fios (*strands*) que, dependendo do tipo de reforço a ser produzido, segue para outras etapas do processo. A figura 2.19 mostra a produção da fibra de vidro.

Figura 2.19 - Produção de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

As fibras podem ser comercializadas em diversos formatos:

- 1) Mantas de filamento contínuo: os filamentos formados sob as fieiras são tratados com ligantes e torcidos para a fabricação de mantas de filamento contínuo;
- 2) Fibra picada de uso úmido (*wet use chopped strands*): são utilizadas sozinhas ou em conjunto com outras fibras para produzir mantas e véus;
- 3) Fios picados (*chopped strands*): utilizados como agentes de reforço em compósitos termofixos e compósitos termoplásticos;
- 4) Mantas de fios picados (*chopped strands mat*): em uma só operação, os fios são picados e aglutinados por um ligante formando uma manta;
- 5) Bobinas têxteis (*yarn*): os fios de filamentos contínuos são torcidos e embobinados para fabricação de tecidos, tecidos trançados e tecidos em forma de malha;
- 6) Fio contínuo convencional (*roving*): os fios são desenrolados de bobinas intermediárias e então enrolados em uma nova bobina com multifilamentos de vidro. Estas bolas de *roving* convencional são usadas para os processos de fabricação à pistola (*spray up*) e para o processo de prensagem de chapas compostas (*sheet molding compound*);
- 7) Bobinas de fio contínuo especial: as enroladeiras coletam os fios formando bobinas de fios contínuos de um só filamento que, depois de secos são enviados

para fabricantes que os utilizarão nos processos de pultrusão, enrolamento e tecelagem;

- 8) Tecelagem/malharia: os múltiplos fios de fibra de vidro formam vários tipos de tecidos ou malhas.

Existem diferentes composições para a fibra de vidro, sendo que os mais utilizados na indústria são:

- 1) Tipo E (*eletrical*): é uma composição de cálcio, alumínio e borosilicato com baixo teor de componentes alcalinos. É a fibra mais utilizada em materiais reforçados. Possui razoável resistência mecânica e rigidez, bom isolamento elétrico e custo relativamente baixo, mas a sua resistência ao impacto é baixa. Sua densidade é de $2,54 \text{ g/cm}^3$, o módulo de elasticidade sob flexão é de 69 GPa e a resistência à tração é de 2,40 GPa (MURPHY, 1994);
- 2) Tipo C (*corrosion*): possui melhor resistência química do que as demais e é muito utilizado em tecidos e mantas;
- 3) Tipo S: possui alto teor de sílica e é capaz de resistir a temperaturas elevadas. Além disso, possui módulo de elasticidade e resistência à tração maiores do que as demais. Seus filamentos são de diâmetros menores, o que eleva a área superficial dos reforços. Foi desenvolvido a partir das demandas técnicas da indústria aeroespacial e de defesa. O Tipo S foi inicialmente desenvolvido nos Estados Unidos: na Europa é muito comum um tipo muito similar em propriedades e em densidade conhecido como tipo R. Sua densidade é de $2,49 \text{ g/cm}^3$, o módulo de elasticidade sob flexão é de 86 GPa e a resistência à tração é de 3,45 GPa (MURPHY, 1994).

A figura 2.20 mostra um comparativo entre as curvas de tensão-deformação de algumas fibras selecionadas: apesar de propriedades mecânicas menores que as fibras de carbono, boro e aramida (Kevlar®) o custo reduzido das fibras de vidro em relação aos demais tipos de fibra citados as tornam reforços de excelente custo-benefício.

Figura 2.20 - Curvas de tensão-deformação típicas de fibras de reforço selecionadas (adaptado de CRAWFORD, 1998).

2.8. Compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro

Compósitos poliméricos são materiais conjugados formados por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica denominada *matriz polimérica* e outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para a formação do material compósito ou do material conjugado é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço fibroso, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços fibrosos (AGNELLI, 2000).

A incorporação de fibras de reforço em matrizes termoplásticas visa, principalmente, o aumento da rigidez do polímero termoplástico. Uma importante maneira de prever as propriedades do compósito final é através “regra da mistura”, que considera as propriedades do compósito proporcionais à fração volumétrica e às propriedades dos componentes. Este modelo ideal considera que o regime de deformação da matriz e do reforço está dentro do limite elástico e que a adesão entre ambos é perfeita. (MURPHY 1994; CRAWFORD, 1998; CALLISTER JR., 2002). A eq. (3) mostra o

módulo elástico do compósito resultante no sentido longitudinal e a eq (4), no sentido transversal:

$$E_{longitudinal} = E_{fibra} \times \phi_{fibra} + E_{matriz} \times \phi_{matriz} = E_{fibra} \times \phi_{fibra} + E_{matriz} \times (1 - \phi_{fibra}) \quad (3)$$

$$E_{transversal} = \frac{E_{fibra} \times E_{matriz}}{E_{fibra} \times \phi_{matriz} + E_{matriz} \times \phi_{fibra}} = \frac{E_{fibra} \times E_{matriz}}{E_{fibra} \times (1 - \phi_{fibra}) + E_{matriz} \times \phi_{fibra}} \quad (4)$$

Sendo E_{matriz} e E_{fibra} os módulos de elasticidade da matriz e do reforço, respectivamente, e ϕ_{matriz} e ϕ_{fibra} as frações volumétricas da matriz e do reforço, respectivamente.

A fração volumétrica pode ser determinada através da sua fração em massa e das densidades de massa dos componentes, conforme detalhado na eq. (5):

$$\phi_{fibra} = \frac{V_{fibra}}{V_{fibra} + V_{matriz}} = \frac{\frac{m_{fibra}}{\rho_{fibra}}}{\frac{m_{fibra}}{\rho_{fibra}} + \frac{m_{matriz}}{\rho_{matriz}}} \quad (5)$$

Sendo V_{matriz} e V_{fibra} os volumes da matriz e do reforço, respectivamente, m_{matriz} e m_{fibra} , as massas da matriz e do reforço, respectivamente, e ρ_{matriz} e ρ_{fibra} , as massas específicas da matriz e do reforço, respectivamente.

A figura 2.21 mostra um gráfico do módulo elástico resultante do compósito em função da fração volumétrica da fibra conforme previsão da Regra das Misturas.

Figura 2.21 - Módulo de elasticidade do compósito resultante em função da fração volumétrica da fibra conforme previsão da regra das misturas (CALLISTER JR., 2002).

2.8.1. Produção

Os principais termoplásticos utilizados como matrizes para compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro são polipropileno, polietileno, poliamida, ABS (terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno), poliacetal (POM – polióxido de metileno), PBT (politereftalato de butadieno), PET (politereftalato de etileno), policarbonato e alguns plásticos especiais de elevado desempenho, como PPO (polióxido de fenileno), PES (poli-éter-sulfona), PEI (poli-éter-imida), PEEK (poli-éter-éter-cetona) entre outros.

O processo de produção de compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro é essencialmente o mesmo daquele utilizado em compostos termoplásticos não-reforçados. Extrusoras de rosca dupla providas de rosca de dois estágios e zona de degasagem são utilizadas, geralmente co-rotantes interpenetrantes. Neste caso, as fibras curtas (descontínuas) são introduzidas na massa fundida através de um alimentador lateral posicionado o mais próximo do final da rosca de modo a evitar a quebra da fibra de vidro, o que reduz o cisalhamento imposto à fibra. Devido à elevada abrasividade da fibra de vidro, a manutenção da rosca e cilindro ocorre em

períodos de tempo mais curtos quando comparados a uma compostagem típica de um material termoplástico. O perfil da rosca também pode ser otimizado para compostos termoplásticos reforçados com fibra vidro, particularmente na região após a alimentação da fibra de vidro de modo a melhorar a mistura sem elevação acentuada do cisalhamento. A temperatura do barril é geralmente de 10 a 30°C maior que no caso dos compostos termoplásticos não-reforçados, devido à maior viscosidade da mistura. A figura 2.22 mostra a produção de um compósito termoplástico reforçado com fibra de vidro.

Figura 2.22 - Produção de compósito termoplástico reforçado com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

Obtidos os grânulos ou *pellets*, o compósito termoplástico reforçado com fibra de vidro é geralmente moldado por injeção (apesar das moldagens por extrusão e sopro também serem utilizadas em alguns casos).

A figura 2.23 ilustra o efeito do cisalhamento (devido variação na taxa de compressão da rosca) na redução do tamanho médio da fibra de vidro após o processamento. Condições de processamento mais brandas são necessárias, especialmente na extrusão, pois o índice de quebra de fibra de vidro pode reduzir sensivelmente o potencial de reforço que a fibra de vidro pode proporcionar.

Figura 2.23 - Efeito da taxa de compressão da rosca no comprimento da fibra de vidro após os processos de extrusão e injeção (adaptado de PETERS, 1998).

Outro ponto de atenção está na adesão fibra-matriz: geralmente são utilizados agentes de acoplamento para cada tipo específico de matriz à base de silanos. Industrialmente, este tratamento superficial é realizado pelos fabricantes de fibra de vidro, que já fornecem a fibra com o tratamento adequado para cada matriz termoplástica ou termofixa específica.

2.8.2. Características principais

A incorporação de fibras de reforço em matrizes termoplásticas visa, principalmente, o aumento da rigidez do polímero termoplástico. A figura 2.24 mostra o efeito típico da adição de fibra de vidro na curva tensão-deformação nos termoplásticos, o que se configura como a principal vantagem na adição deste tipo de reforço.

Figura 2.24 - Efeito da incorporação de quantidades crescentes de fibra de vidro na curva tensão-deformação, em relação a um termoplástico não reforçado (PETERS, 1998).

As figuras 2.25 e 2.26 detalham o aumento da resistência à tração e do módulo elástico sob tração para alguns termoplásticos selecionados devido à adição de diferentes quantidades de fibra de vidro (MURPHY, 1994). É interessante notar que, dependendo da quantidade de fibra e da matriz termoplástica utilizada, o aumento do módulo de elasticidade supera os 100%, podendo chegar a 440% como observa-se no polipropileno. Já a resistência à tração, apresenta aumentos de 25% (como no policarbonato) a 147% (como no PET). Este aumento é explicado por um conjunto de fatores, que vão desde a excelente adesão entre fibra e matriz até a dispersão do reforço de forma eficiente e pouca quebra de fibra durante o processamento do material.

Figura 2.25 - Resistência à tração de termoplásticos não-reforçados *versus* termoplásticos reforçados com diferentes quantidades de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

Figura 2.26 - Módulo elástico sob tração de termoplásticos não-reforçados *versus* termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

Outra consideração importante é o aumento da massa específica do compósito termoplástico em relação ao termoplástico não-reforçado. Isto se deve à maior densidade da fibra de vidro e à necessidade de quantidades elevadas para obtenção de ganho de propriedade. A figura 2.27 mostra o aumento da densidade para alguns termoplásticos selecionados devido adição de diferentes quantidades de fibra de vidro (MURPHY, 1994). O aumento pode ser significativo, atingindo 31%, como no caso da poliamida 6.6 com a adição de 30% em massa de fibra de vidro.

Figura 2.27 - Massa específica de termoplásticos não-reforçados *versus* termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

Algumas propriedades são maximizadas com a adição de fibra de vidro, tais como as propriedades térmicas. O HDT (temperatura deflexão térmica) sofre aumento acentuado nos polímeros cristalinos (como PP, PA, PPS, PET e PBT) em relação aos polímeros amorfos. Isto pode ser explicado pelo fato dos termoplásticos cristalinos possuírem o HDT acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Com a adição das fibras de reforço, o HDT aproxima-se da temperatura de fusão cristalina (T_m), pois a adição de fibra reduz as movimentações moleculares da fase amorfa (formando um “esqueleto” rígido), diminuindo também o coeficiente de expansão térmica, o que proporciona maior estabilidade dimensional às peças moldadas (BRYDSON, 1995).

A figura 2.28 mostra o aumento do HDT para alguns termoplásticos selecionados devido adição de diferentes quantidades de fibra de vidro (MURPHY, 1994).

Figura 2.28 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) de termoplásticos não-reforçados *versus* termoplásticos reforçados com fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

A adição de fibra também aumenta a resistência ao impacto, como pode ser visto na figura 2.29 (MURPHY, 1994). Entretanto, para alguns termoplásticos amorfos (como o policarbonato e o ABS) que já possuem resistência ao impacto elevada, as fibras de vidro podem atuar como pontos concentradores de tensão, uma vez que a interface entre fibra e matriz termoplástica não apresenta excelente adesão, reduzindo drasticamente esta propriedade (BRYDSON, 1995).

Figura 2.29 - Resistência ao impacto Izod de termoplásticos não-reforçados *versus* termoplásticos reforçados com diferentes quantidades de fibra de vidro (adaptado de MURPHY, 1994).

2.9. Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro

Compósitos de PVC com fibra de vidro são possíveis, porém de produção e aplicação limitadas na indústria. Apenas a empresa PolyOne Corporation (www.polyone.com, empresa sucessora da Geon Company e da B.F. Goodrich) produz compósitos de PVC rígido com a incorporação de 10 a 30% de fibra de vidro em massa, tanto para produtos de uso interno (sem aditivação adequada para promover resistência à radiação UV) quanto para produtos de uso externo (com aditivação adequada para promover resistência à radiação UV) sob a marca Fiberloc[®], dispondo de 12 compósitos diferentes (POLYONE 2007).

Nos mercados americano e europeu, existem disponíveis fibras de vidro tratadas superficialmente com agentes de acoplamento adequados (tipicamente aminosilanos), permitindo fácil incorporação ao composto de PVC, conferindo aumento significativo de resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto (MURPHY, 1994).

Mesmo no meio acadêmico, poucos são os estudos sobre este compósito termoplástico: 14 foram identificados, sendo muito poucos feitos nos últimos 10 anos.

Um aspecto importante na incorporação de fibra de vidro em compostos de PVC rígido é a quebra de fibra de vidro devido ao elevado atrito e cisalhamento impostos pelos métodos de incorporação utilizados.

Nos primeiros trabalhos publicados sobre o tema, a preparação dos compósitos foi feita utilizando-se a calandra para a incorporação da fibra de vidro. Geralmente, o composto de PVC rígido era preparado separadamente em misturador intensivo, sendo o composto e a fibra de vidro homogeneizados em calandra, de modo a impor baixo cisalhamento à fibra de vidro.

DEANIN e MICHAELS (1984) utilizaram a metodologia descrita para obter lâminas calandradas, as quais foram prensadas a 180°C, produzindo-se chapas planas. Com a usinagem das chapas foram obtidos os corpos-de-prova necessários. Além da adição de zero a 40 pcr (e não em dosagem percentual) de fibra de vidro tipo E de 6,4mm de comprimento, também analisaram como variável a dosagem de 0 a 20 pcr de modificadores de impacto. Os resultados obtidos para o compósito com 40 pcr de fibra de vidro (cerca de 32% em massa) foram de 8,0 GPa para o módulo sob flexão (140% superior aos valores de compostos de PVC rígido convencionais) e de 113MPa para a resistência à tração (cerca de 40% superior aos valores de

compostos de PVC rígido convencionais). O aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) observado foi de 71°C para, no máximo, 79°C (nos compósitos com 30 pcr e 40 pcr de fibra de vidro).

SILVERMAN (1986) seguiu a mesma rota de incorporação, mas recorreu a um processo adicional. A mistura plastificada em calandra foi desagregada e extrudada de forma a se obter grânulos possíveis de serem injetados. Após a moldagem dos corpos de prova por injeção, a fibra de vidro de comprimento inicial 6,4mm foi reduzida para um comprimento de 0,31mm, devido ao elevado cisalhamento acumulado durante a seqüência de processos (calandragem, extrusão e injeção). Seu estudo avaliou compósitos com até 30% de fibra de vidro tipo E, obtendo propriedades interessantes: 80% de aumento na resistência à tração (atingindo 99 MPa), 160% de aumento do módulo de elasticidade sob tração (atingindo 8,6 GPa), mas apenas um aumento de 9°C na temperatura de deflexão térmica – HDT (de 59°C para 68°C).

JIANG *et al.* (2003) utilizou a mesma rota de preparação, mas utilizou como referência compósitos de PVC com dosagens entre 40% e 60% de fibras de madeira. A dosagem avaliada de fibra de vidro incorporada variou entre 5% e 20%. Sua intenção era melhorar as propriedades de impacto e propriedades mecânicas em relação aos compósitos convencionais de PVC com fibras de madeira. Para as fibras de vidro tipo E adicionadas, o ganho de resistência ao impacto Izod sem entalhe foram significativos, aumentando de 50 J/m na composição sem fibra de vidro para 90 J/m na composição com 20% de fibra de vidro. Os resultados de resistência à flexão e módulo de elasticidade sob flexão não apresentaram aumento significativo (todas as formulações apresentaram resultados variando entre 45 e 55 MPa de resistência à flexão e entre 4 e 5 GPa de módulo de elasticidade sob flexão).

TANAKA, IKEDA e KOBUNSHI (1980) descreveram em seu resumo o estudo de compósitos de fibra de vidro obtidos por meio de homogeneização em calandra, utilizando diferentes quantidades e tamanhos de fibra de vidro. Foi observado que o aumento do tamanho ou da quantidade da fibra de vidro eleva o módulo de elasticidade do compósito, sempre na direção perpendicular dos rolos da calandra (direção do fluxo do material). Na direção paralela aos rolos da calandra, este aumento não é significativo. O autor atribui este efeito ao baixo cisalhamento do processo e à orientação das fibras imposta pelo fluxo do material na calandra.

A forma de incorporação da fibra de vidro mais adequada é a mesma que é utilizada para os demais compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro: utilização de extrusoras de rosca dupla co-rotacionais interpenetrantes com alimentação lateral próxima do final da rosca (ou seja, após a zona de degasagem). O composto de PVC rígido é preparado em misturador intensivo e a incorporação da fibra de vidro é realizada de forma eficiente, proporcionando boa mistura e baixo cisalhamento, devido ao desenho específico da rosca para o processamento. O granulado resultante pode ser moldado por injeção ou por extrusão de baixo cisalhamento utilizando-se, inclusive, extrusoras monorroscas. Esta forma de incorporação é a utilizada pela Polyone Corporation para a preparação dos compósitos Fiberloc[®].

BALOW e FUCCELLA (1982) utilizaram forma similar de preparação de compósito de PVC reforçado com fibra de vidro, analisando compósitos de PVC com até 40% em massa de fibra de vidro do tipo E de 6,4mm de comprimento. A incorporação de fibra de vidro em compostos de PVC rígido já granulados (ou seja, previamente plastificados e homogeneizados) foi feita em extrusora co-rotacional interpenetrante com alimentação lateral próxima ao final da rosca. Os compósitos resultantes apresentaram aumento da resistência à tração entre 30% e 40% nos compósitos com 30% de fibra de vidro (entre 90 e 100 MPa), sendo que o compósito com 40% de fibra de vidro apresentou valores próximos a esta faixa. Em relação ao módulo elástico sob flexão (não foi obtido neste trabalho módulo elástico sob tração), o valor obtido no compósito com 30% de fibra de vidro apresentou valor de 7,2 GPa, cerca de 120% superior aos valores típicos de compostos de PVC rígido convencionais e o compósito com 40% de fibra de vidro apresentou valor de 9,0 GPa, 170% maior do que os compostos de PVC rígido convencionais.

A partir dos compósitos Fiberloc[®], SUMMERS *et al.* (1990) avaliaram compósitos com até 30% de fibra de vidro em massa. Os aumentos do módulo de elasticidade sob tração e resistência à tração foram significativos: os módulos apresentados foram 160% a 200% superiores ao composto de PVC rígido convencional (valores finais entre 8 e 9 GPa para os compósitos com 30% de fibra de vidro) e as resistências à tração para os mesmos compósitos foram 80% a 100% superiores (valores finais de resistência à tração entre 90 e 100 MPa para os compósitos com 30% de fibra de vidro). Um ponto interessante é a redução do coeficiente de expansão térmica linear de $5,2 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$ para de $2,3 \times 10^{-6} \text{m/m}^\circ\text{C}$ nos

compósitos com 30% de fibra de vidro, o que pode trazer vantagens significativas na estabilidade dimensional dos produtos finais.

Também foi encontrado um resumo de WOODS, RODRIGUEZ e MILLWARD (1995), no qual curvas de fluência em diversas temperaturas foram realizadas, visando avaliar o efeito da temperatura e do tempo no módulo dos compósitos Fiberloc®.

Um trabalho posterior de WOODS e ELLEITHY (1999) mostrou que o fator de redução do módulo na fluência à temperatura ambiente dos compósitos da Polyone Corporation se reduz com o aumento da quantidade de fibra de vidro de 1,8 no compósito com 10% de fibra de vidro em massa para 1,4 no compósito com 30% de fibra de vidro.

A figura 2.29 mostra as massas específicas dos compósitos de PVC com fibra de vidro Fiberloc® disponíveis no mercado americano. Cabe ressaltar que as famílias de início 805, 815 e 825 são para produtos de uso interno (sem aditivação adequada para promover resistência à radiação UV, ou seja, não possuem dosagem de dióxido de titânio acima de 3 pcr) e as famílias 835, 855 e 975 são para produtos de uso externo (com aditivação adequada para promover resistência à radiação UV, ou seja, possuem dosagem de dióxido de titânio entre 6 e 12 pcr). O final do código representa a dosagem de fibra de vidro. Exemplo: o compósito 80520 apresenta dosagem de 20% em massa de fibra de vidro.

Já a figuras 2.30, 2.31 e 2.32 mostram, respectivamente, a massa específica, as resistências à tração/flexão e os módulos de elasticidade obtidos sob tração/flexão dos compósitos de PVC com fibra de vidro Fiberloc® disponíveis no mercado americano.

Figura 2.30 - Massa específica dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc® disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).

Figura 2.31 - Resistência à tração e resistência à flexão dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc® disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).

Figura 2.32 - Módulo de elasticidade sob tração e sob flexão dos compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro Fiberloc® disponíveis no mercado americano (fonte: POLYONE, 2007).

Outras técnicas alternativas para incorporação de fibra de vidro foram utilizadas:

- 1) JIAN-WEI *et al.* (2006) descreveram em seu resumo que a técnica utilizada foi a moldagem por compressão obtenção do compósito de PVC rígido reforçado com fibra de vidro. O composto em pó foi previamente homogeneizado por meio de misturador intensivo, seguindo diretamente para o molde de compressão;
- 2) CHANGHAI *et al.* (1998) descreveram em seu resumo que a impregnação por suspensão aquosa foi utilizada para preparar o compósito de PVC rígido com fibra de vidro. O resumo não fornece maiores detalhes do procedimento de impregnação.
- 3) ISHIII e NARISAWA (1978) utilizaram chapas de PVC rígido laminado à quente com mantas de fibras de vidro picadas (*chopped strand mat*) como elemento de reforço em compósitos de PVC rígido com fibra de vidro. Os compósitos foram preparados pela prensagem de várias combinações de camadas de chapas de PVC rígido e mantas de fibra de vidro picada, obtendo-se chapas de elevada resistência mecânica. A resistência à tração obtida máxima foi de 94 MPa, 75% superior ao valor do PVC rígido convencional (53,8MPa) para uma dosagem de 25% de fibra de vidro. Para a mesma quantidade de fibra de vidro, o Módulo de Elasticidade encontrado foi de 5,18 GPa, 101% superior ao valor de um composto de PVC rígido convencional (2,58GPa). Outro resultado interessante foi o coeficiente de expansão térmica linear. O compósito com 25% de fibra de

vidro apresentou $2,3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, reduzindo 43% em relação ao coeficiente de um composto de PVC rígido convencional ($5,3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). O reduzido índice de quebra e excelente dispersão fibra de vidro obtida pelo processo de prensagem foram responsáveis pela obtenção dos excelentes resultados, segundo os autores.

- 4) KIMURA (1973) utilizou a prensagem de chapas de PVC e mantas de fibras de vidro picadas (*chopped strand mat*), formando um “sanduíche”. Foi analisada a fadiga deste compósito contendo 10% de fibra vidro. Observou-se inicialmente que o módulo de Young se reduz e depois de atingido o número de ciclos corresponde a 60% do número de ciclos de fadiga em que ocorre a ruptura, o módulo de Young torna a aumentar.

Estudos realizados relacionando a morfologia da interface e comportamento sobre fadiga também foram encontrados:

- 1) NGUYEN e MOET *et al.* (1987) descreveram em seu resumo o estudo da fadiga de compósitos de PVC com fibra de vidro moldados por injeção. O estudo relacionou o comportamento em fadiga com a quantidade de fibra de vidro e a presença do agente de acoplagem, observando-se que a tempo e a tensão necessários para a fadiga de compósitos com agente de acoplagem se elevam com o aumento da quantidade de fibra. Para compósitos sem agente de acoplagem, o máximo da tensão necessária para a fadiga ocorre a uma dosagem de 10% de fibra de vidro, mas o tempo de fadiga é consideravelmente menor, devido à falta de adesão fibra-matriz.
- 2) NGUYEN e MOET *et al.* (1985) descreveram em resumo anterior, o estudo de fadiga de compósito de PVC com fibra de vidro moldados por injeção. Foi observado que o aumento da quantidade de fibra de vidro eleva a taxa de propagação das trincas provocadas pela fadiga, o que foi explicado pelo efeito concentrador de tensão da fibra de vidro na matriz polimérica.

2.10. Análise utilizando fundamentos de índices de mérito

O conceito básico que permeia o procedimento de seleção de materiais pode ser denominado “filosofia do compromisso”, entendida como o eventual sacrifício de uma ou mais propriedades em função de uma otimização geral, o que pode ser muito complexo quando se lida com grandezas inter-relacionadas.

Desse modo, dados os requisitos de propriedades mecânicas e térmicas que um determinado produto deve atender, os procedimentos de seleção podem ser organizados em torno dos conceitos de “índice de mérito”, dentre os quais podemos citar a relação resistência / massa específica. Como exemplo, podemos citar a escolha de um material para o quadro de uma bicicleta. A tabela 2.4 apresenta os materiais selecionados inicialmente, uma medida da resistência mecânica (tensão de escoamento) e o custo de cada material.

Tabela 2.4 - Materiais selecionados para a construção de um quadro de bicicleta, com os respectivos tensão de escoamento, massa específica, índice de mérito e custo final da peça (adaptado de FERRANTE, 1996).

Material	Aço-liga	Liga de titânio	Liga de alumínio	PRFC*
Tensão de escoamento (MPa)	1.000	800	500	700
Massa específica (g/cm ³)	7,5	4,7	2,7	1,8
Índice de mérito resistência / massa específica	133,3	170,2	185,2	388,9
Custo (US\$/kg)	0,75	15	13	20
Índice de mérito resistência / massa específica / custo	177,8	11,3	14,2	19,5

* PRFC = Plástico reforçado com fibra de carbono

No exemplo da tabela 2.4, caso analisássemos apenas o índice de mérito resistência / massa específica, a opção mais interessante seria o plástico reforçado com fibra de carbono (PRFC), seguido pela liga de alumínio. Ou seja: para o mesmo modo de carregamento mecânico, um quadro feito de PRFC seria significativamente mais leve, o que justifica o seu uso em determinados nichos de mercado de bicicletas de elevado de desempenho. Mas se considerarmos também o custo do material, a opção de melhor custo benefício seria o aço-liga, seguido pelo PRFC. Desse modo, uma fabricante de larga escala poderia ter seus custos de materiais reduzidos, utilizando o aço-liga como material para o quadro da bicicleta.

Logicamente, o cálculo pode ser mais complexo: este exemplo coloca apenas o custo do material e não considera as limitações que cada material tem de secções transversais, espessuras e custo de fabricação.

A figura 2.33 mostra um mapa de índice de mérito módulo de elasticidade / massa específica, respectivamente, para diversos tipos de materiais. Dependendo do modo de carregamento mecânico, ou seja, dependendo dos esforços a que são

submetidos a peça, a minimização de massa (e conseqüentemente, custo do produto final) pode tornar a relação entre os materiais mais ou menos favorável. Como exemplo, a minimização de massa para rigidez de barra em tração é obtida por meio de E/ρ (módulo elástico / massa específica) enquanto que uma barra ou tubo em flexão, por meio de $E^{1/2}/\rho$ (módulo elástico^{1/2} / massa específica) e uma chapa em flexão, por meio de $E^{1/3}/\rho$ (módulo elástico^{1/3} / massa específica) (ASHBY (1999; FERRANTE, 1996)

Figura 2.33 - Mapa dos materiais no espaço módulo de elasticidade versus massa específica (FERRANTE, 1996).

Outro fator relevante é o custo de fabricação: quando se considera o custo final do material, deve-se incluir o custo de transformação do produto, resultando em mais uma variável no cálculo do índice de mérito propriedade/ massa específica / custo total do material (ASHBY, 1999; FERRANTE 1996). Outras variáveis, como limites mínimos e máximos de espessura e desenho da peça impostos pelo material e processo de transformação também devem ser considerados ao longo do estudo de seleção de materiais, tornando a análise mais complexa conforme estudos recentes demonstraram (SANT'ANNA, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos utilizados

O experimento consistiu na avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes quantidades de fibra de vidro em compostos de PVC rígido sem dióxido de titânio (ou seja, analisando a situação de compostos de cores não-claras para uso interno) e em compostos de PVC rígido com dióxido de titânio (aditivado adequadamente para possuir resistência à radiação UV, ou seja, para uso externo). Foi avaliado 1 tipo de fibra de vidro E em 2 tamanhos diferentes (fibra picada de 6,4mm de comprimento e fibra moída de 1,5mm de comprimento), em duas quantidades de fibra de vidro (5% e 20%), sendo os compostos em pó resultantes processados em 2 perfis de temperaturas de extrusão distintos.

A tabela 3.1 apresenta um resumo das variáveis abordadas neste procedimento experimental.

Tabela 3.1 - Variáveis consideradas no projeto experimental.

Variável	Níveis
Tamanho médio da fibra de vidro	1) Fibra de vidro picada 737B de tamanho médio de 6,4mm 2) fibra de vidro moída 737B de tamanho médio de 1,5mm
Dosagem da fibra de vidro	1) 5% em massa 2) 20% em massa
Dosagem de dióxido de titânio	1) 0pcr (compostos para uso interno de cores não-claras) 2) 8pcr (compostos para uso externo de cores claras)
Temperaturas de processamento	1) Perfil de temperaturas nas zonas da extrusora: 170-175-180°C 2) Perfil de temperaturas nas zonas da extrusora: 190-195-200°C

A fibra de vidro utilizada foi o tipo 737B de 14µm de diâmetro, gentilmente cedida pela Owens Corning. A fibra de vidro de tamanho médio de 6,4mm é o tamanho padrão para reforço de termoplásticos. A outra opção possível disponibilizada pelo fabricante foi a de tamanho médio 1,5mm, obtido pela moagem das fibras picadas.

Os níveis de dosagem de fibra de vidro foram escolhidos devido a 2 fatores:

- 1) Testes iniciais realizados com dosagens de 30% revelaram que, tanto para os compósitos com fibra de vidro picada quanto para os compósitos de fibra moída, a incorporação de fibra de vidro no resfriador durante o processo de mistura resultava na formação de aglomerados (de aspecto similar a “algodão doce”),

impossibilitando o seu processamento posterior. A figura 3.1 mostra um exemplo de aglomerado formado no resfriador.

- 2) A proposta de estudo de cada variável era avaliar o efeito em 2 níveis: como a dosagem de 30% se tornou inviável, optou-se por utilizar dois níveis distantes o suficiente de forma a permitir a identificação de diferenças significativas nos resultados. Desta forma, os níveis escolhidos foram 5% (baixa concentração de fibra) e 20% (elevada concentração de fibra).

Figura 3.1 - Aglomerado formado durante a incorporação da fibra de vidro no resfriador.

Como não há disponível fibra de vidro com tratamento superficial específico para PVC no Brasil, foi selecionado o tipo utilizado em compósitos de poliuretano moldados por injeção reativa (RIM - *Reaction Injection Moulding*), segundo indicação do fabricante Owens Corning. Dado que PVC e PU possuem elevada afinidade química, o agente de acoplamento utilizado para poliuretano teoricamente apresentaria bom resultado como agente de acoplamento para PVC.

Em relação ao uso de dióxido de titânio, a premissa de utilizar 2 níveis para cada variável também foi seguida. Para o maior nível, utilizou-se 8pcc de dióxido de titânio, o qual é a dosagem típica em formulações de compostos de PVC rígido para uso externo (como em perfis rígidos de janelas). Esta dosagem promove a proteção

do polímero da ocorrência da degradação fotoquímica. O menor nível considerado foi zero, pois existem diversos exemplos de produtos de PVC feitos em cores não-claras para uso interno, o que dispensa o uso de dióxido de titânio como pigmento.

A formulação considerada Padrão é apresentada na tabela 3.2 e foi baseada nas práticas comuns dos transformadores de perfis de rígidos de PVC do mercado brasileiro (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2006) e experiência industrial prévia do autor no mercado de transformação de PVC.

A resina de PVC com valor K 61 (Norvic® SP 800, fornecida pela Braskem S.A.) foi utilizada como matriz polimérica principal. A estabilização da formulação foi efetuada pela adição de um complexo estabilizante à base de cálcio/zinco (Naftosafe® CZ-4004, fornecido pela Chemson Ltda.), visando proteção da formulação contra a degradação térmica decorrente da temperatura e cisalhamento atuantes no processamento. Foram ainda incorporados modificador de impacto acrílico (Paraloid® K-120ND) e auxiliar de processamento de base acrílica (Paraloid® KM-334), ambos fornecidos pela Rohm&Haas Company.

Nos compósitos que continham dióxido de titânio, foi utilizado o tipo Ti-Pure R-103, fornecido pela DuPont S/A, produto específico para compostos de PVC de uso externo, tais como esquadrias e *sidings*.

Tabela 3.2 - Formulação do composto padrão utilizada no experimento (as quantidades se encontram em pcr - partes por cem partes de resina de PVC).

Componente	Dosagem (pcr)	Função na formulação
Norvic® SP 800	100	Resina de PVC de valor K 61 (base polimérica)
Naftosafe® CZ-4004	4,0	Complexo estabilizante à base de Ca/Zn
Paraloid® K-120ND	1,0	Auxiliar de processamento de base acrílica
Paraloid® KM-334	8,0	Modificador de impacto de base acrílica

Para facilitar o procedimento experimental, foi utilizada uma codificação ABCD das amostras sendo:

A = Dosagem de fibra de vidro (5% ou 20%);

B = Tipo de fibra utilizada (P=picada ou M=moída);

C = Dosagem de dióxido de titânio (S=sem dióxido de titânio e T=8,0pcr de dióxido de titânio);

D = Temperatura de extrusão (A = perfil de temperaturas nas zonas de 170-175-180°C e C = perfil de temperatura nas zonas de 190-195-200°C)

Exemplo: uma formulação utilizando 5% de fibra picada, sem dióxido de titânio e processada com o perfil de temperatura nas zonas de 190-195-200°C foi codificada como amostra 5PSC.

As dosagens de fibra de vidro foram feitas em porcentagens mássicas: para o compósito com adição de 20% de fibra de vidro sem dosagem de dióxido de titânio, a formulação constante na tabela 3.2 representará 80% do compósito total.

Para todas as formulações, a adição da fibra de vidro foi realizada apenas no resfriador, ocorrendo a homogeneização da fibra de vidro com o composto em pó durante o processo de resfriamento. A preparação dos compostos de PVC foi realizada em um misturador intensivo de laboratório Mecanoplast modelo ML-9, suficiente para preparação de 3 kg de composto por amostra ensaiada. Os ensaios foram planejados segundo a metodologia DOE (*Design of Experiments*) com a ajuda do software Minitab®. Os ensaios foram executados em blocos de 4 amostras mais a formulação padrão, conforme descrito na tabela 3.3.

Depois de misturados, os compostos em pó foram granulados na extrusora de laboratório Miotto (extrusora monorroscas 25 mm, L/D=20/1, taxa de compressão 3:1) com os perfis de temperatura 170-175-180°C ou 190-195-200°C e 50rpm de rotação de rosca. A preparação de corpos-de-prova a partir dos grânulos foi realizada por meio da plastificação das formulações em uma calandra de dois rolos Mecanoplast, na temperatura de 190°C e com velocidade dos rolos igual a 20 min⁻¹. As formulações permaneceram sob cisalhamento na calandra por 3 minutos, contados após iniciada a plastificação do PVC.

Do material plastificado em calandra, foram obtidas placas de 20 cm x 20 cm x 4mm por prensagem em um gabarito de aço inoxidável na prensa Luxor à temperatura de 175°C durante 3 min à pressão de 100 Kgf/cm², seguido de 0,5 min à pressão de 200 kgf/cm² de modo a deixar as amostras totalmente planas. Após a prensagem, as placas foram resfriadas até a temperatura de 35°C sem abertura do gabarito na prensa.

Após esta etapa, as placas foram cortadas em equipamento de corte de jato de água de ultra alta pressão no Laboratório de Jato de Água de Ultra Alta Pressão do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) de modo a obter corpos-de-prova para o

ensaio de tração (conforme norma ASTM D-638:2003, tipo I), para o ensaio de HDT (conforme norma ASTM D-648:2007) e para o ensaio de resistência ao impacto Charpy com entalhe (conforme norma ASTM D-6110:2006). Foram confeccionados 10 corpos-de-prova para cada ensaio descrito, sendo condicionados por 40 h na temperatura de $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(50\pm 5)\%$ de umidade relativa do ar, conforme as recomendações da norma ASTM D-618:2005.

Tabela 3.3 - Planejamento experimental da obtenção das amostras em extrusora de laboratório.

Dias	Amostra	Tipo de fibra	Dosagem de fibra (%)	Dosagem de TiO_2 (pcr)	Temperatura de extrusão
Extrusão 1º dia	5PSA	Picada	5	0	170-175-180°C
	5PSC	Picada	5	0	190-195-200°C
	20PSA	Picada	20	0	170-175-180°C
	20PSC	Picada	20	0	190-195-200°C
	Formulação padrão				170-175-180°C
Extrusão 2º dia	5PTA	Picada	5	8	170-175-180°C
	5PTC	Picada	5	8	190-195-200°C
	20PTA	Picada	20	8	170-175-180°C
	20PTC	Picada	20	8	190-195-200°C
	Formulação padrão				170-175-180°C
Extrusão 3º dia	5MSA	Moída	5	0	170-175-180°C
	5MSC	Moída	5	0	190-195-200°C
	20MSA	Moída	20	0	170-175-180°C
	20MSC	Moída	20	0	190-195-200°C
	Formulação padrão				170-175-180°C
Extrusão 4º dia	5MTA	Moída	5	8	170-175-180°C
	5MTC	Moída	5	8	190-195-200°C
	20MTA	Moída	20	8	170-175-180°C
	20MTC	Moída	20	8	190-195-200°C
	Formulação padrão				170-175-180°C

Para a avaliação dos compósitos resultantes segundo os conceitos de Índice de Mérito, os custos de cada componente foram coletados (base junho/2007, custos com impostos). Devido ao pedido dos fornecedores dos aditivos em não publicar informações específicas, o custo de matéria-prima de cada compósito foi calculado e será mostrado de forma totalizada. A tabela 3.4 detalha os custos de matéria-prima calculados para cada compósito.

Observação: O custo de fibra moída é cerca de 35% maior do que o custo da fibra picada, pois é adicionado o custo do processo de moagem (informação fornecida pela Owens Corning).

Tabela 3.4 - Custo das matérias-primas (MP) dos compósitos.

Amostra	Tipo de fibra	Dosagem de fibra (%)	Dosagem de TiO ₂ (pcr)	Temperaturas de extrusão	Custo MP R\$/kg	Custo MP %
Padrão	-	0	0	170-175-180°C	4,32	100,0%
5PSA	Picada	5	0	170-175-180°C	4,45	103,1%
5PSC	Picada	5	0	190-195-200°C	4,45	103,1%
5PTA	Picada	5	8	170-175-180°C	4,75	109,9%
5PTC	Picada	5	8	190-195-200°C	4,75	109,9%
5MSA	Moída	5	0	170-175-180°C	4,58	106,0%
5MSC	Moída	5	0	190-195-200°C	4,58	106,0%
5MTA	Moída	5	8	170-175-180°C	4,87	112,8%
5MTC	Moída	5	8	190-195-200°C	4,87	112,8%
20PSA	Picada	20	0	170-175-180°C	4,85	112,4%
20PSC	Picada	20	0	190-195-200°C	4,85	112,4%
20PTA	Picada	20	8	170-175-180°C	5,10	118,2%
20PTC	Picada	20	8	190-195-200°C	5,10	118,2%
20MSA	Moída	20	0	170-175-180°C	5,35	124,0%
20MSC	Moída	20	0	190-195-200°C	5,35	124,0%
20MTA	Moída	20	8	170-175-180°C	5,60	129,7%
20MTC	Moída	20	8	190-195-200°C	5,60	129,7%

O custo de transformação do composto padrão considerado foi de R\$1,00/kg. Este custo é aproximadamente o custo de processamento típico de perfis rígidos (proveniente da experiência industrial prévia do autor no mercado de transformação de PVC), englobando o custo de mão-de-obra, gastos com energia elétrica dos equipamentos de processo e iluminação fabril, depreciação de equipamento entre outras despesas administrativas e operacionais.

3.2. Ensaio realizados

3.2.1. Avaliações das amostras dos compostos em pó

1) Densidade aparente ou *bulk density* (conforme norma ASTM D-1895:2003): neste ensaio, um funil de dimensões pré-determinadas é carregado com 115 cm³ de composto em pó, o qual é permitido escoar livremente em um copo de 100 cm³ de capacidade. Uma vez retirado o excesso de composto em pó do topo deste copo, o mesmo é pesado e a massa acomodada em seu interior é determinada. A relação

entre a massa m e o volume do copo (100 cm^3) corresponde à densidade aparente do composto em pó, tal como demonstrado na eq. (6):

$$BD = \frac{m}{100} [g.cm^{-3}] \quad (6)$$

2) Fluxo seco (conforme norma ASTM D-1895:2003): avalia a facilidade com a qual uma resina ou composto de PVC em pó escoam em um funil de dimensões pré-determinadas. A medida obtida neste ensaio é o tempo de escoamento, expresso em segundos.

3.2.2. Avaliações do processamento por extrusão

Durante o processamento, as seguintes informações sobre a processabilidade dos compostos em pó foram coletadas:

- 1) Amperagem (em A);
- 2) Produtividade (em g/min);

3.2.3. Avaliações das amostras moldadas

1) Massa específica (conforme norma ASTM D-792:2000): foi realizado o procedimento por pesagem hidrostática em 3 corpos-de-prova.

2) Propriedades mecânicas (conforme norma ASTM D-638:2003): foram determinadas em 10 corpos-de-prova para cada amostra, em máquina universal de ensaios MTS, modelo Alliance 5/RT. Foram avaliados o módulo de elasticidade sob tração, a resistência à tração e a deformação no ponto máximo.

3) Resistência ao impacto Charpy com entalhe (conforme norma ASTM D-6110:2006): foi determinada em 10 corpos-de-prova para cada amostra, em equipamento de Impacto Ceast Resil 5.5.

3) Resistência ao impacto Izod sem entalhe (conforme norma ASTM D-256:2006): foi determinada em 10 corpos-de-prova para cada amostra em equipamento de Impacto Ceast Resil 5.5. Este ensaio foi incluído após o planejamento inicial e, como havia limitação de placas prensadas, optou-se pelo ensaio Izod devido às dimensões do corpo-de-prova (possui metade do comprimento do corpo-de-prova do ensaio Charpy).

4) Temperatura de deflexão térmica - HDT (conforme norma ASTM D-648:2007): foram determinadas em 10 corpos-de-prova para cada formulação, em equipamento Ceast modelo HDT 3 Vicat, sob uma tensão de flexão de 1,820 kPa e à taxa de aquecimento constante de $120^{\circ}\text{C.h}^{-1}$.

5) Análise térmica dinâmico-mecânica: avaliação em equipamento DMA Q800 TA Instruments do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S/A de Triunfo-RS conforme a norma ASTM D-5023:2007. Foi realizada uma varredura entre -50°C e 130°C (frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min), resultando na curva do módulo elástico e respectivos valores a 0°C , 23°C e 50°C .

6) Microscopia eletrônica de varredura: a partir de corpos-de-prova fraturados criogenicamente (de modo a evitar interferências de deformações plásticas nas imagens), foi avaliada a interface entre fibras de vidro e matriz polimérica dos compósitos em equipamento de microscopia eletrônica de varredura Philips XL30 EDAX do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP).

7) Microscopia Ótica: corpos-de-prova foram dissolvidos em ciclohexanona (solvente típico do PVC) e posteriormente queimados em mufla microondas a 1.050°C , com o objetivo de eliminar todos os componentes orgânicos dos compósitos. Os resíduos foram fotografados em microscópio ótico de modo a se observar as fibras de vidro e mensurar o tamanho resultante da fibra após o processamento.

8) Análise segundo índice de mérito: para avaliação comparativa, foram calculados os índices de mérito considerando os modos de carregamento mecânico presentes em tubos pressurizados de água fria (cilindro com pressão interna: a minimização de massa é dada por E/ρ) e perfis rígidos utilizados na construção civil (b=Barra em flexão: a minimização de massa é dada por $E^{1/2}/\rho$). Neste cálculo, foram considerados os custos finais de cada compósito.

O custo de transformação de cada compósito foi calculado de acordo com a eq. (7) e o custo total, conforma a eq. (8):

$$CustodeTransformação_{Compósito} = \frac{CustodeTransformação_{CompostoPadrão}}{Pr odutividade_{CompostoPadrão}} \times Pr odutividade_{Compósito} \quad (7)$$

$$Custo Total_{Compósito} = Custo das Matérias-Primas_{Compósito} + Custo de Transformação_{Compósito} \quad (8)$$

3.3. Análise Estatística

Os resultados individuais da caracterização das amostras dos compostos em pó e das amostras moldadas encontram-se avaliados dentro das técnicas convencionais de Análise de Variância e de determinação de intervalos de confiança baseados na distribuição *t* de Student.

A diferença entre duas médias, quando se consideram pequenas amostras (número de amostras inferior a 30 unidades), pode ser avaliada quanto à sua significância aplicando-se o chamado teste *t* de Student (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). Admitindo-se que as duas amostras foram extraídas de populações independentes cuja distribuição de freqüências se aproxime de uma distribuição normal, pode-se calcular o valor de *t* de Student por meio da eq. (9):

$$t = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2 - \delta}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (9)$$

Na qual $\overline{X}_1$ e $\overline{X}_2$, S_1 e S_2 , n_1 e n_2 expressam as médias, desvios-padrão e tamanho das amostras 1 e 2, respectivamente. O valor de δ representa a diferença avaliada entre as médias e, em caso de hipótese nula, seu valor é igual a zero. A hipótese nula considera que as duas médias são idênticas e não existe diferença significativa entre as mesmas. A hipótese alternativa deste teste é a de que as médias apresentam diferença significativa dentro de uma base de comparação denominada nível de significância.

O nível de significância normalmente considerado na comparação entre médias é $\alpha = 0,05 = 5\%$, ou seja, considera um intervalo de confiança para as médias de 95%.

A diferença entre duas médias é considerada significativa quando alguma das inequações apresentadas na eq. (10) é atendida:

$$t \leq -t_{\alpha/2} \quad \text{ou} \quad t \geq t_{\alpha/2} \quad (10)$$

Na qual $t_{\alpha/2}$ é o valor da distribuição *t* de Student padronizada para um nível de significância igual a α e $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. A tabela 3.5 apresenta os valores para a distribuição *t* de Student padronizada para $\alpha = 0,05$ e diferentes graus de liberdade.

Tabela 3.5 - Valores de distribuição t de Student monocaudal para alguns valores de graus de liberdade no nível de significância $\alpha=0,05$.

Graus de Liberdade	$t_{\alpha/2}$
1	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
10	2,228
15	2,131

Todos os valores de medidas avaliadas neste trabalho encontram-se apresentados dentro de um intervalo de confiança de 95%, ou seja, com um nível de significância $\alpha=0,05$. Dado isso, entende-se que o valor da média real μ da população se encontra dentro do intervalo com 95% de probabilidade, uma vez avaliada a média $\bar{X}$ e o desvio padrão S de uma amostra de tamanho n, tal como mostrado na eq. (11).

$$\bar{X} - \frac{t_{\alpha/2}S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + \frac{t_{\alpha/2}S}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

4. RESULTADOS

4.1. Avaliação das amostras dos compostos em pó

Os compósitos com 20% de fibra picada formaram aglomerados durante a incorporação de fibra de vidro realizado no misturador, inviabilizando as análises destes compósitos. Deste modo, não serão apresentados resultados dos compósitos 20PSA, 20PSC, 20PTA e 20PTC.

As tabelas 4.1 e 4.2 detalham a densidade aparente (*Bulk Density*, BD) e o fluxo seco dos compostos em pó, respectivamente, e as figuras 4.1 e 4.2 mostram os gráficos comparativos das propriedades em questão.

Tabela 4.1 - Densidade aparente (*Bulk Density*, BD) dos compostos em pó.

Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)		
	Medida 1	Medida 2	Média
Padrão	0,6389	0,6401	0,640 ± 0,001
5PSA	0,6537	0,6543	0,654 ± 0,001
5PSC	0,6537	0,6543	0,654 ± 0,001
5PTA	0,7091	0,7069	0,708 ± 0,002
5PTC	0,7091	0,7069	0,708 ± 0,002
5MSA	0,6357	0,6354	0,636 ± 0,001
5MSC	0,6357	0,6354	0,636 ± 0,001
5MTA	0,6890	0,6882	0,689 ± 0,001
5MTC	0,6890	0,6882	0,689 ± 0,001
20MSA	0,6394	0,6355	0,637 ± 0,003
20MSC	0,6394	0,6355	0,637 ± 0,003
20MTA	0,6702	0,6681	0,669 ± 0,001
20MTC	0,6702	0,6681	0,669 ± 0,001

Tabela 4.2 - Fluxo seco dos compostos em pó.

Amostra	Fluxo seco (seg)		
	Medida 1	Medida 2	Média
Padrão	9,52	9,24	9,4 ± 0,2
5PSA	10,75	10,60	10,7 ± 0,1
5PSC	10,75	10,60	10,7 ± 0,1
5PTA	9,95	9,90	9,9 ± 0,1
5PTC	9,95	9,90	9,9 ± 0,1
5MSA	10,16	10,28	10,2 ± 0,2
5MSC	10,16	10,28	10,2 ± 0,2
5MTA	9,65	9,91	9,8 ± 0,5
5MTC	9,65	9,91	9,8 ± 0,5
20MSA	12,73	12,51	12,6 ± 0,2
20MSC	12,73	12,51	12,6 ± 0,2
20MTA	14,22	13,57	13,9 ± 0,5
20MTC	14,22	13,57	13,9 ± 0,5

Figura 4.1 - Densidade aparente (*bulk density*, BD) dos compostos em pó.

Figura 4.2 - Fluxo seco dos compostos em pó.

4.2. Avaliação do processamento por extrusão

A tabela 4.3 detalha a produtividade e a amperagem observadas durante a extrusão dos compósitos. Para facilitar a comparação entre os resultados, as figuras 4.3 e 4.5 mostram os gráficos das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e as figuras 4.4 e 4.6 mostram os gráficos das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.3 - Produtividade e amperagem observados durante a extrusão dos compósitos.

Amostra	Produtividade (kg/h)	Amperagem
Padrão	7,6	7,8
5PSA	9,3	9,2
5PSC	9,5	9,1
5PTA	9,9	11,0
5PTC	10,2	10,2
5MSA	7,6	7,6
5MSC	7,7	7,4
5MTA	10,0	11,7
5MTC	10,1	7,8
20MSA	7,8	8,6
20MSC	8,1	8,4
20MTA	8,4	10,0
20MTC	9,0	9,8

Figura 4.3 - Produtividade média observada durante a extrusão dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.4 - Produtividade média observada durante a extrusão dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

Figura 4.5 - Amperagem observada durante a extrusão dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.6 - Amperagem observada durante a extrusão dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

4.3. Avaliação das amostras moldadas

4.3.1. Massa específica

A tabela 4.4 detalha a massa específica dos compósitos. Para facilitar a comparação entre os resultados, a figura 4.7 mostra o gráfico das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e a figuras 4.8 mostra o gráfico das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.4 - Massas específicas dos compósitos.

Amostra	Massa específica (g/cm ³)			
	CP 1*	CP 2*	CP 3*	Média
Padrão	1,3515	1,3608	1,3608	1,358 ± 0,005
5PSA	1,3871	1,3891	1,3881	1,388 ± 0,001
5PSC	1,3873	1,3864	1,3885	1,387 ± 0,001
5PTA	1,4508	1,4431	1,4493	1,448 ± 0,004
5PTC	1,4517	1,4521	1,4523	1,452 ± 0,001
5MSA	1,3820	1,3828	1,3804	1,382 ± 0,001
5MSC	1,3893	1,3879	1,3893	1,389 ± 0,001
5MTA	1,4397	1,4459	1,4466	1,444 ± 0,004
5MTC	1,4529	1,4523	1,4510	1,452 ± 0,001
20MSA	1,4692	1,4688	1,4698	1,469 ± 0,001
20MSC	1,4706	1,4685	1,4575	1,466 ± 0,007
20MTA	1,5293	1,5242	1,5300	1,528 ± 0,003
20MTC	1,5271	1,5161	1,5300	1,524 ± 0,007

* CP = Corpo-de-prova

Figura 4.7 - Massas específicas dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.8 - Massas específicas dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

4.3.2. Propriedades mecânicas

As tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 detalham a resistência à tração, a deformação no ponto máximo e o módulo elástico sob tração dos compósitos, respectivamente. Para facilitar a comparação entre os resultados, as figuras 4.9, 4.11 e 4.13 mostram os gráficos das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e as figuras 4.10, 4.12 e 4.14 mostram os gráficos das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.5 - Resistência à tração dos compósitos.

Amostra	Resistência à tração (MPa)										Média
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	
Padrão	44,3	45,6	46,5	45,5	45,8	45,4	46,7	47,0	-	45,5	45,8 ± 0,8
5PSA	45,5	47,5	43,5	45,2	43,2	43,7	43,9	43,5	43,9	43,5	44,3 ± 1,3
5PSC	46,1	46,6	46,1	45,8	46,7	46,6	46,0	-	46,1	45,6	46,2 ± 0,4
5PTA	39,1	40,8	40,9	39,8	40,4	40,2	41,3	39,9	41,1	39,2	40,3 ± 0,8
5PTC	40,1	41,3	39,5	37,8	38,0	38,3	38,7	38,8	38,8	38,8	39,0 ± 1,0
5MSA	44,5	46,1	47,0	43,7	44,9	42,9	42,5	43,3	44,1	44,4	44,3 ± 1,4
5MSC	-	45,3	41,7	42,2	41,7	41,9	42,7	40,2	41,4	42,6	42,2 ± 1,4
5MTA	38,6	39,0	41,7	41,8	39,5	38,6	38,5	39,7	38,3	40,3	39,6 ± 1,3
5MTC	43,3	43,7	42,6	41,4	41,9	41,5	42,1	43,6	41,2	-	42,4 ± 1,0
20MSA	38,4	40,8	39,3	41,8	37,9	39,0	41,2	41,6	40,2	39,2	39,9 ± 1,4
20MSC	42,5	43,3	39,8	42,9	44,3	44,0	41,5	43,7	43,7	42,3	42,8 ± 1,4
20MTA	36,3	38,8	39,8	36,8	41,0	39,2	37,4	37,3	37,3	38,6	38,3 ± 1,5
20MTC	39,6	41,2	40,5	39,4	38,2	38,4	39,7	41,3	38,2	-	39,6 ± 1,2

Tabela 4.6 - Deformação no ponto máximo dos compósitos.

Amostra	Deformação no ponto máximo (%)										Média
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	
Padrão	4,63	5,03	4,80	5,04	4,95	4,81	5,04	5,28	5,27	5,04	5,0 ± 0,2
5PSA	4,53	4,45	4,21	4,45	4,36	4,12	3,96	3,96	3,96	4,36	4,2 ± 0,2
5PSC	3,89	3,80	3,89	4,12	3,80	3,72	3,80	3,97	3,88	4,13	3,9 ± 0,1
5PTA	3,47	4,11	3,87	3,79	3,78	4,18	3,95	4,11	3,62	3,62	3,8 ± 0,2
5PTC	3,91	3,90	4,07	4,14	3,82	3,57	3,58	3,90	3,98	3,98	3,9 ± 0,2
5MSA	4,30	4,46	4,39	4,15	4,30	4,30	3,98	4,14	4,30	4,31	4,3 ± 0,1
5MSC	4,52	4,36	4,03	4,03	4,12	4,03	4,04	4,04	3,96	4,28	4,1 ± 0,2
5MTA	3,74	3,49	4,14	3,97	3,81	3,98	3,65	3,82	3,65	3,49	3,8 ± 0,2
5MTC	4,12	3,96	3,96	3,96	3,96	4,04	4,04	4,20	3,80	-	4,0 ± 0,2
20MSA	2,60	3,08	2,76	2,84	2,52	2,76	2,68	2,76	2,84	2,60	2,7 ± 0,2
20MSC	2,88	3,12	2,78	3,12	3,03	3,19	2,70	3,02	3,11	2,79	3,0 ± 0,2
20MTA	2,53	3,01	2,84	2,53	2,92	2,69	2,52	2,44	2,60	2,76	2,7 ± 0,2
20MTC	3,10	3,17	3,17	3,02	3,09	3,01	2,93	3,09	2,93	3,01	3,1 ± 0,1

Tabela 4.7 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos.

Amostra	Módulo de elasticidade sob tração (MPa)										Média
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	
Padrão	2.246	2.109	2.199	2.123	2.186	2.175	2.193	2.142	2.297	2.164	2.183 ± 56
5PSA	2.343	-	2.378	2.457	2.354	2.384	2.452	2.409	2.445	2.397	2.402 ± 42
5PSC	2.554	2.625	2.558	2.536	2.678	2.573	2.593	2.599	2.556	2.528	2.580 ± 45
5PTA	2.427	2.355	2.454	2.423	2.413	2.410	2.453	2.359	2.481	2.368	2.414 ± 43
5PTC	2.473	2.536	2.404	2.364	2.393	2.415	2.448	2.447	2.439	2.469	2.439 ± 49
5MSA	2.498	2.475	2.276	2.279	2.259	2.326	2.410	2.284	2.309	2.296	2.341 ± 87
5MSC	2.522	2.536	2.625	2.466	2.575	2.397	2.460	2.473	2.505	2.472	2.503 ± 65
5MTA	2.379	2.420	2.456	2.498	2.350	2.356	2.384	2.377	2.380	2.504	2.410 ± 57
5MTC	2.507	2.533	2.448	2.404	2.428	2.424	2.501	2.533	2.470	-	2.472 ± 49
20MSA	2.925	3.115	3.030	3.180	2.932	2.917	3.161	3.174	3.115	3.020	3.057 ± 106
20MSC	3.343	3.210	3.310	3.253	3.459	3.323	3.322	3.314	3.298	3.406	3.324 ± 70
20MTA	3.128	3.208	3.355	3.138	3.402	3.330	3.115	3.308	3.130	3.204	3.232 ± 108
20MTC	3.224	-	3.186	3.188	3.143	3.163	3.307	3.469	3.200	2.892	3.197 ± 152

Figura 4.9 - Resistência à tração dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.10 - Resistência à tração dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

Figura 4.11 - Deformação no ponto máximo dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.12 - Deformação no ponto máximo dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

Figura 4.13 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.14 - Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

4.3.3. Resistência ao impacto

As tabelas 4.8 e 4.9 detalham as resistências ao impacto Charpy com entalhe e Izod sem entalhe dos compósitos, respectivamente. Para facilitar a comparação entre os resultados, as figuras 4.15 e 4.17 mostram os gráficos das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e a figuras 4.16 e 4.18 mostram os gráficos das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.8 - Resistências ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos.

Amostra	Resistência ao impacto Charpy com entalhe (J/m)										Média
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	
Padrão	274	261	265	222	240	197	203	185	165	266	228 ± 39
5PSA	65	68	113	109	86	71	38	62	35	63	71 ± 26
5PSC	69	68	112	105	85	74	41	65	37	66	72 ± 24
5PTA	-	34	64	63	66	65	64	72	65	61	62 ± 11
5PTC	68	54	73	-	64	61	66	67	87	65	67 ± 9
5MSA	82	98	76	70	36	60	63	62	65	93	70 ± 18
5MSC	68	66	66	65	31	102	32	69	67	32	60 ± 22
5MTA	74	68	65	70	71	72	78	71	83	65	72 ± 5
5MTC	65	90	-	63	63	68	68	65	34	35	61 ± 17
20MSA	34	34	33	35	62	58	62	41	37	57	45 ± 13
20MSC	64	36	43	42	35	35	64	39	34	37	43 ± 12
20MTA	66	51	39	65	37	36	39	35	85	46	50 ± 17
20MTC	64	44	40	42	-	38	40	35	36	42	42 ± 8

Tabela 4.9 - Resistências ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos.

Amostra	Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)										Média
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10	
Padrão	1.014	1.026	969	973	961	965	998	1.022	967	-	988 ± 27
5PSA	940	1.039	938	621	1.029	689	653	829	961	586	829 ± 182
5PSC	442	997	747	1.022	787	841	1.052	718	557	855	802 ± 162
5PTA	613	754	664	634	579	593	565	591	635	912	504 ± 126
5PTC	608	491	794	715	779	480	515	778	427	605	619 ± 148
5MSA	285	961	664	569	540	656	641	801	877	952	695 ± 161
5MSC	839	640	909	520	1.101	599	602	805	1.015	1073	810 ± 225
5MTA	551	660	529	988	998	1.008	765	1.016	799	767	808 ± 176
5MTC	509	597	764	512	1.008	669	599	647	728	568	660 ± 147
20MSA	399	382	425	453	441	318	319	593	502	442	427 ± 86
20MSC	387	361	467	449	339	364	315	383	370	360	379 ± 49
20MTA	300	483	293	285	366	411	397	403	474	472	388 ± 74
20MTC	549	499	613	444	375	550	522	412	259	-	469 ± 111

Figura 4.15 - Resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.16 - Resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

Figura 4.17 - Resistência ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.18 - Resistência ao impacto Izod sem entalhe dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

4.3.4. Temperatura de deflexão térmica

A tabela 4.10 detalha as temperaturas de deflexão térmica dos compósitos. Para facilitar a comparação entre os resultados, a figura 4.19 mostra o gráfico das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e a figuras 4.20 mostra o gráfico das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.10 - Temperaturas de deflexão térmica (HDT) dos compósitos.

Amostra	Temperatura de deflexão térmica – HDT (°C)			
	CP 1	CP 2	CP 3	Média
Padrão	72,1	72,9	72,1	72,4 ± 0,5
5PSA	73,5	73,5	74,0	73,7 ± 0,3
5PSC	74,1	74,0	74,1	74,1 ± 0,1
5PTA	74,1	73,4	74,3	73,9 ± 0,5
5PTC	73,9	73,3	74,7	74,0 ± 0,7
5MSA	71,9	72,5	73,4	72,6 ± 0,8
5MSC	73,9	73,3	73,8	73,7 ± 0,3
5MTA	72,6	73,0	73,5	73,0 ± 0,5
5MTC	73,6	73,0	74,5	73,7 ± 0,8
20MSA	75,8	76,6	76,9	76,4 ± 0,6
20MSC	76,4	77,3	76,8	76,8 ± 0,5
20MTA	76,2	76,2	76,5	76,3 ± 0,2
20MTC	76,0	75,6	75,4	75,7 ± 0,3

Figura 4.19 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.20 - Temperatura de deflexão térmica (HDT) dos compósitos com fibra de vidro moída (5% e 20%).

4.3.5. Análise térmica dinâmico-mecânica

A tabela 4.11 apresenta os módulos elásticos ou de armazenamento a 0°C, 23°C e 50°C e, para facilitar a comparação entre os resultados, as figuras 4.21 (variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C) e 4.23 (módulos elásticos ou de armazenamento a 0°C, 23°C e 50°C) mostram os gráficos das amostras com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e as figuras 4.22 (variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C) e 4.24 (módulos elásticos ou de armazenamento a 0°C, 23°C e 50°C) mostram os gráficos das amostras com fibra de vidro moída (com 5% e 20% de fibra de vidro).

Tabela 4.11 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos a 0°, 23°C e 50°C obtidos no ensaio de DMTA.

Amostra	Módulo elástico a 0°C	Módulo elástico a 23°C	Módulo elástico a 50°C
Padrão	1.710	1.595	1.464
5PSA	1.937	1.777	1.602
5PSC	1.870	1.732	1.555
5PTA	2.053	1.891	1.709
5PTC	2.014	1.846	1.639
5MSA	1.789	1.643	1.483
5MSC	1.870	1.732	1.555
5MTA	2.030	1.841	1.622
5MTC	2.014	1.846	1.639
20MSA	2.214	2.086	1.919
20MSC	2.322	2.198	2.041
20MTA	2.380	2.209	2.019
20MTC	2.419	2.224	1.976

Figura 4.21 - Variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.22 - Variação do módulo elástico ou de armazenamento entre -50°C e 100°C dos compósitos com fibra de vidro moída (5 e 20%).

Figura 4.23 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos com 5% de fibra de vidro (picada e moída).

Figura 4.24 - Módulos elásticos ou de armazenamento dos compósitos dos compósitos com fibra de vidro moída (5 e 20%).

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 4.25 a 4.37 mostram as micrografias eletrônica de varredura dos compósitos das amostras fraturadas criogenicamente.

Figura 4.25 - Micrografia eletrônica de varredura do composto padrão.

Figura 4.26 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PSA.

Figura 4.27 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PSC.

Figura 4.28 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PTA.

Figura 4.29 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5PTC.

Figura 4.30 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MSA.

Figura 4.31 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MSC.

Figura 4.32 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MTA.

Figura 4.33 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 5MTC.

Figura 4.34 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MSA.

Figura 4.35 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MSC.

Figura 4.36 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MTA.

Figura 4.37 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito 20MTC.

4.3.7. Microscopia ótica

Para facilitar a separação da fibra de vidro, os corpos-de-prova foram dissolvidos em ciclohexanona antes da queima e também posterior à queima (em ambos os casos foi realizada filtração após dissolução), mas não foi possível obter um resíduo no qual as fibras de vidro pudessem ser identificadas e destacadas no microscópio ótico. Deste modo, a determinação do tamanho final da fibra de vidro e o cálculo do índice de quebra da fibra de vidro não foram realizados.

4.3.8. Análise segundo índice de mérito

A tabela 4.12 detalha o custo das matérias-primas, custo de transformação e custo total dos compósitos e a figura 4.38 mostra o comparativo destes parâmetros.

Tabela 4.12 - Custo das matérias-primas, custo de transformação e custo total dos compósitos (em R\$/kg e %, sendo o custo total do composto padrão igual a 100%).

Amostra	Custo matérias-primas		Custo de transformação		Custo total	
	R\$/kg	%	R\$/kg	%	R\$/kg	%
Padrão	4,32	81,2%	1,00	18,8%	5,32	100,0%
5PSA	4,45	83,7%	0,82	15,4%	5,27	99,1%
5PSC	4,45	83,7%	0,80	15,0%	5,25	98,8%
5PTA	4,75	89,2%	0,77	14,5%	5,52	103,7%
5PTC	4,75	89,2%	0,74	14,0%	5,49	103,2%
5MSA	4,58	86,1%	1,01	18,9%	5,58	105,0%
5MSC	4,58	86,1%	0,99	18,6%	5,56	104,6%
5MTA	4,87	91,6%	0,76	14,3%	5,63	105,9%
5MTC	4,87	91,6%	0,75	14,1%	5,62	105,7%
20MSA	5,35	100,7%	0,97	18,3%	6,33	119,0%
20MSC	5,35	100,7%	0,94	17,6%	6,29	118,3%
20MTA	5,60	105,3%	0,91	17,0%	6,51	122,4%
20MTC	5,60	105,3%	0,85	15,9%	6,45	121,3%

Figura 4.38 - Custo das matérias-primas, custo de transformação e custo total dos compósitos (em %, sendo o custo do composto padrão igual a 100%).

A tabela 4.13 detalha os índices de mérito mód. elástico / massa específica e mód. elástico / massa específica / custo (minimização de massa para modo carregamento mecânico cilindro com pressão interna) e a figura 4.39 mostra o comparativo destes índices.

Tabela 4.13 - Módulo elástico sob tração e índices de mérito módulo elástico / massa específica e módulo elástico / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna).

Amostra	Módulo elástico sob tração (MPa)	Módulo elástico / massa específica	módulo elástico / massa específica / custo
Padrão	2.183	1.608	1.608
5PSA	2.402	1.730	1.746
5PSC	2.580	1.860	1.883
5PTA	2.414	1.668	1.608
5PTC	2.439	1.680	1.627
5MSA	2.341	1.694	1.614
5MSC	2.503	1.802	1.723
5MTA	2.410	1.669	1.576
5MTC	2.472	1.702	1.610
20MSA	3.057	2.081	1.748
20MSC	3.324	2.268	1.917
20MTA	3.232	2.115	1.729
20MTC	3.197	2.097	1.729

Figura 4.39 - Índices de mérito módulo elástico / massa específica e módulo elástico / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna)

A tabela 4.14 detalha os índices de mérito módulo elástico^{1/2} / massa específica e módulo elástico^{1/2} / massa específica / custo (minimização de massa para modo de

carregamento mecânico barra em flexão) e a figura 4.40 mostra o comparativo destes índices.

Tabela 4.14 - Módulo elástico sob tração e índices de mérito módulo elástico^{1/2} / massa específica e módulo elástico^{1/2} / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para carregamento barra em flexão).

Amostra	Módulo elástico sob tração (MPa)	Módulo elástico ^{1/2} / massa específica	Módulo elástico ^{1/2} / massa específica / custo
Padrão	2.183	34,4	34,4
5PSA	2.402	35,3	35,6
5PSC	2.580	36,6	37,1
5PTA	2.414	33,9	32,7
5PTC	2.439	34,0	33,0
5MSA	2.341	35,0	33,4
5MSC	2.503	36,0	34,4
5MTA	2.410	34,0	32,1
5MTC	2.472	34,2	32,4
20MSA	3.057	37,6	31,6
20MSC	3.324	39,3	33,2
20MTA	3.232	37,2	30,4
20MTC	3.197	37,1	30,6

Figura 4.40 - Índices de mérito módulo elástico^{1/2} / massa específica e módulo elástico^{1/2} / massa específica / custo dos compósitos (minimização de massa para modo de carregamento mecânico barra em flexão).

5. DISCUSSÕES

5.1. Avaliação das amostras dos compostos em pó

5.1.1. Densidade aparente (*Bulk density*)

Observa-se que o fator que mais influencia a densidade aparente (tabela 4.1 ou figura 4.1) é a adição de dióxido de titânio: tanto no caso dos compósitos com 5% de fibra picada (5PSA/5PSC) e de 5% de fibra moída (5MSA/5MSC), a adição de 8pcc de dióxido de titânio eleva em 8% a densidade aparente (5PTA/5PTC e 5MTA/5MTC). Já adição de 5% de fibras picadas (5PSA/5PSC) eleva apenas em 2% a densidade aparente em relação ao composto padrão. Por outro lado, a adição de fibras de vidro moídas praticamente não altera a densidade aparente: os compósitos com 5% (5MSA/5MSC) e 20% (20MSA/20MSC) apresentam a mesma densidade aparente do composto padrão.

Estes efeitos podem ser explicados pela massa específica e formato dos aditivos em questão:

- a) O dióxido de titânio, de massa específica $4,1\text{g/cm}^3$ e tamanho de partícula variando entre $0,2\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$, preenche de forma mais eficiente os vazios existentes entre as partículas de PVC do que a fibra de vidro;
- b) O formato pouco regular da fibra de vidro (diâmetro da fibra $14\mu\text{m}$ e tamanhos de fibra de $6,4\text{mm}$ no caso das fibras picadas e $1,5\text{mm}$ no caso das fibras moídas) não preenche os vazios de forma eficiente, o que não influencia a densidade aparente dos compostos em pó.

Não existem dados de literatura para comparação, uma vez que nenhum dos trabalhos publicados utiliza o processamento por extrusão direto do pó.

5.1.2. Fluxo seco

É possível observar que pequenas quantidades de fibra de vidro (tanto moídas quanto picadas), não influenciam de forma significativa o fluxo seco (tabela 4.2 ou figura 4.2) em relação ao composto padrão: o aumento médio não atinge 1,0 segundo. Dosagens maiores de fibra de vidro moída aumentam o fluxo seco, dificultando o escoamento dos compostos em pó: o aumento do tempo de escoamento, em relação ao composto padrão, atinge entre 3 e 4 segundos. Este efeito provavelmente é mais acentuado nas fibras de vidro picadas, uma vez que

para a dosagem de 20% não foi possível evitar a formação de aglomerados durante o processo de incorporação no resfriador.

Não existem dados de literatura para comparação, uma vez que nenhum dos trabalhos publicados utiliza o processamento por extrusão direto do pó.

5.2. Avaliação do processamento por extrusão

Sabe-se que a densidade aparente influencia diretamente o rendimento do processamento por extrusão para compostos de PVC rígido em pó: como o aumento da densidade aparente significa o aumento da massa de material presente no volume disponível entre a rosca e o cilindro de extrusão, o maior transporte de material e a maior compressão elevam a produtividade do processo. Dividindo-se os valores de produtividade (tabela 4.3 ou figuras 4.3 e 4.4) pela densidade aparente (tabela 4.1 ou figura 4.1), verifica-se que em todos os casos obtêm-se índices cuja média é $13,1 \pm 1,1$, o que é um retrato desta relação direta. Calculando o coeficiente de correlação entre estas 2 variáveis encontra-se o valor de 0,88: pode-se assumir que as variáveis que influenciaram a densidade aparente são as mesmas que influenciam a produtividade. A tabela 5.1 detalha o índice produtividade / densidade aparente para os compósitos estudados.

Também pode ser encontrada uma relação entre a amperagem e a produtividade: dividindo-se os valores de amperagem (tabela 4.3 ou figuras 4.5 e 4.6) pelos valores de produtividade (tabela 4.3 ou figuras 4.3 e 4.4), verifica-se que em todos os casos obtêm-se índices cuja média é $1,06 \pm 0,08$. O coeficiente de correlação entre estas as variáveis citadas é de 0,87, enquanto que o coeficiente de correlação entre a amperagem e a densidade aparente é de 0,88. Desse modo, pode-se assumir que as variáveis que influenciaram a densidade aparente, são as mesmas que influenciaram a produtividade e, conseqüentemente, a amperagem. A tabela 5.1 detalha o índice amperagem / produtividade para os compósitos estudados.

Não existem dados de literatura para comparação, uma vez que nos trabalhos publicados o objetivo era promover apenas a incorporação de fibra de vidro e não possibilitar uma técnica de processamento de fácil aplicação na indústria.

Tabela 5.1 - Relação observada entre a produtividade e a densidade aparente e entre a produtividade e amperagem.

Amostra	Relação Produtividade / Densidade Aparente	Relação Produtividade / Amperagem
Padrão	11,9	1,03
5PSA	14,2	0,99
5PSC	14,5	0,96
5PTA	13,9	1,11
5PTC	14,4	1,00
5MSA	11,9	1,01
5MSC	12,1	0,96
5MTA	14,5	1,17
5MTC	14,7	1,11
20MSA	12,2	1,10
20MSC	12,7	1,04
20MTA	12,5	1,19
20MTC	13,4	1,09

5.3. Avaliação das amostras moldadas

5.3.1. Massa específica

Nota-se que a massa específica (tabela 4.4 ou figuras 4.7 e 4.8) sofre influência das seguintes variáveis:

- Adição de 8,0 pcr de dióxido de titânio: o aumento médio da massa específica varia de 4,0%, no caso dos compósitos com 20% de fibra de vidro moída (ou seja, compósitos 20MTA e 20MTC *versus* compósitos 20MSA e 20MSC, respectivamente), a 4,5%, no caso dos compósitos com 5% de fibra picada ou moída (ou seja, compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA e 5MTC *versus* compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA e 5MSC, respectivamente). Esta variação é devido à massa específica elevada do dióxido de titânio ($4,1\text{g/cm}^3$) em relação ao demais componentes da formulação. Ou seja: cada 1,0 pcr de dióxido de titânio eleva de 0,5% a 0,6% a massa específica do compósito;
- Dosagem de fibra de vidro: influencia de forma menos acentuada a massa específica. A adição de 5% de fibra de vidro moída eleva em média 2,0% a massa específica, enquanto que a adição de 20% de fibra de vidro moída eleva em média 8,1%. Ou seja: convertendo a dosagem de fibra de vidro de percentual para partes por cem de resina, cada 1,0 pcr de fibra de vidro eleva em média 0,3% a massa específica do compósito. Este efeito menos acentuado pode ser

explicado pela massa específica da fibra de vidro ($2,54\text{g/cm}^3$) ser razoavelmente menor do que a massa específica do dióxido de titânio.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC *versus* os compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC, observa-se que a variação se situa entre 0% e 0,5%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra moída apresenta maior massa específica, ora o compósito com fibra picada apresenta maior massa específica). Ou seja: pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na massa específica.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento os resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que variação se situa entre 0,1% e 0,5%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior massa específica, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior massa específica). Ou seja: pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na massa específica.

Comparando-se os resultados obtidos nas amostras 20MSA e 20MSC com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 80520 (compósito de PVC rígido com 20% de fibra de vidro para uso interno - POLYONE, 2007) pode-se verificar que não existe diferença significativa ($\leq 0,3\%$). Na comparação os resultados dos compósitos 20MTA e 20MTC com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 85520 (compósito de PVC rígido com 20% de fibra de vidro para uso externo, com dosagem de titânio adequada para proteção à radiação UV, ou seja, entre 6pcr e 12pcr - POLYONE, 2007), não se verificam também diferenças significativas ($\leq 0,3\%$).

5.3.2. Propriedades mecânicas

Resistência à tração

A resistência à tração (tabela 4.5 ou figuras 4.9 e 4.10) apresentou pequena dispersão de valores, com todos as amostras se situando entre 37 e 47 MPa, sem diferenças significativas entre as amostras.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 0% e 8,6%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior resistência à tração, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior resistência à tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 6%, pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na resistência à tração.

Isolando-se a variável dosagem de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados do compósito 5MSA *versus* o composto padrão e dos compósitos 20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que a variação se situa entre 0% e 9,9%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com 5% de fibra moída apresenta maior resistência à tração, ora o compósito com 20% de fibra moída apresenta maior resistência à tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 6%, pode-se assumir que a variável dosagem de fibra de vidro não exerce influência significativa na resistência à tração.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 3,1% e 7,2%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior resistência à tração, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior resistência à tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 6%, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na resistência à tração.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 0,4% e 10,7%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior resistência à tração, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior resistência à tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 6%, pode-se assumir que a

variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa na resistência à tração.

Deformação no ponto máximo

Em relação à deformação no ponto máximo (tabela 4.6 ou figuras 4.11 e 4.12), pode-se notar que apenas o aumento da dosagem de fibra de vidro exerce influência significativa, sendo este aumento um indicativo que a incorporação da fibra de vidro promoveu reforço da matriz polimérica. Pode-se observar que:

- a) A adição de 5% de fibra de vidro picada ou moída (compósitos 5PSA ou 5MSA *versus* o composto padrão) reduz 15,1% e 14,6%, respectivamente, a deformação no ponto máximo;
- b) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) reduz 45,0% a deformação no ponto máximo. Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observa-se que a deformação no ponto máximo reduz entre 23,8% e 35,6%.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 0,6% e 6,2%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior deformação no ponto máximo, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior deformação no ponto máximo). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 7%, pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na deformação no ponto máximo. Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 0,9% e 8,4%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior deformação no ponto máximo, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior deformação no ponto máximo). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 7%, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na deformação no ponto máximo.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 0,4% e 9,1%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior deformação no ponto máximo, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior deformação no ponto máximo). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 7%, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa na deformação no ponto máximo.

Módulo de elasticidade sob tração

Em relação ao módulo de elasticidade sob tração (tabela 4.7 ou figuras 4.13 e 4.14), pode-se notar que apenas o aumento da dosagem de fibra de vidro exerce influência significativa, sendo indicativo que a incorporação da fibra de vidro promove o reforço da matriz polimérica. Pode-se observar que:

- a) A adição de 5% de fibra de vidro picada ou moída (compósitos 5PSA ou 5MSA *versus* o composto padrão) eleva 10,0% e 7,2%, respectivamente, o módulo elástico sob tração. Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 5%, este aumento pode ser considerado não significativo;
- b) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) eleva 40,0% o módulo elástico sob tração. Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observa-se que o módulo elástico sob tração eleva entre 29,3% e 34,1%.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 0,2% e 3,0%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior módulo elástico sob tração, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior módulo elástico sob tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 5%, pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa no módulo elástico sob tração.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 1,0% e 8,7%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior módulo elástico sob tração, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior módulo elástico sob tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 5%, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa no módulo elástico sob tração.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 0,5% e 5,7%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior módulo elástico sob tração, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior módulo elástico sob tração). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 5%, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa no módulo elástico sob tração.

Comparativo com os dados de literatura

Comparando-se os resultados dos compósitos 20MSA e 20MSC com os obtidos por SILVERMAN (1986), no qual a resistência à tração para compósitos com 20% de fibra de vidro foi de 90MPa e módulo de elasticidade sob tração de 7,2GPa, verifica-se que a resistência à tração e o módulo de elasticidade obtidos no presente estudo foram 55% a 60% menores. Esta diferença significativa pode ser atribuída a 2 fatores principais:

1. Procedimento de preparo das amostras: enquanto os autores citados recorreram à incorporação em rolos de calandra disponíveis em laboratórios (e não utilizadas para esta finalidade na indústria), o que impôs um cisalhamento muito baixo ao composto em pó, o estudo em questão utilizou técnicas convencionais da indústria (incorporação em misturador intensivo e homogeneização em extrusora) o que promoveu maior cisalhamento e, provavelmente, maior quebra da fibra de vidro;

2. A fibra utilizada neste caso foi a fibra moída de 1,5mm de comprimento, diferentemente da utilizada nos estudos citados (fibra picada de 6,4mm; os compósitos com 20% de fibra picada não puderam ser preparados utilizando as técnicas convencionais de mistura). O tratamento da fibra de vidro utilizada neste estudo também pode ser um ponto desfavorável: os autores citados utilizaram fibras de vidro tratadas com agentes de acoplagem específicos para PVC, indisponíveis no mercado brasileiro.

Na comparação dos compósitos 20MSA e 20MSC com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 80520 (resistência à tração 79,3GPa e módulo de elasticidade de 6,2GPa – POLYONE, 2007) e dos compósitos 20MTA e 20MTC com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 85520 (resistência à tração 68,9GPa e módulo de elasticidade de 6,9GPa – POLYONE, 2007), os mesmos resultados se repetem: a resistência à tração e o módulo de elasticidade obtidos no presente estudo foram 50% a 60% menores. Podemos atribuir esta diferença a 2 fatores similares:

1. Procedimento de preparo das amostras: a Polyone utiliza para a obtenção dos compósitos Fiberloc® extrusoras de rosca dupla co-rotacionais interpenetrantes com alimentação da fibra de vidro lateral próxima do final da rosca (geralmente após a degasagem), o que reduz sensivelmente o cisalhamento e a quebra da fibra de vidro em relação à técnica utilizada neste estudo;
2. Tamanho de fibra utilizada no experimento e tratamento superficial desfavorável: idem à análise anterior.

5.3.3. Resistência ao impacto

Resistência ao impacto Charpy com entalhe

A resistência ao impacto Charpy com entalhe (tabela 4.8 ou figuras 4.15 e 4.16) foi fortemente afetada pela dosagem de fibra de vidro. Pode-se observar que:

- a) A adição de 5% de fibra de vidro picada ou moída (compósitos 5PSA ou 5MSA *versus* o composto padrão) reduz a resistência ao impacto Charpy com entalhe 68,9% e 69,1%, de 228J/m para 71J/m e 70J/m, respectivamente;
- b) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) reduz 80,2% a resistência ao impacto Charpy com entalhe;

- c) Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observa-se que a resistência ao impacto Charpy com entalhe reduz entre 28,3% e 35,8%, para valores próximos de 40 J/m a 50 J/m. Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 30%, este aumento pode ser considerado não significativo.

Esta queda significativa na propriedade se deve ao efeito concentrador de tensão que a fibra de vidro exerce na matriz polimérica. Este efeito é um indício da pouca adesão entre fibra de vidro e matriz ocorrida nos compósitos. Outro ponto importante é a dispersão de resultados observada (com desvios padrão de até 30%): como a concentração de tensão provocada pela fibra de vidro na matriz polimérica não está dispersa de forma homogênea, a energia de propagação da trinca pode variar significativamente nos compósitos de PVC rígido com fibra de vidro.

Não existem dados de literatura para comparação, uma vez que nenhum dos trabalhos publicados apresentava a avaliação da resistência ao impacto Charpy com entalhe.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 0,6% e 17,2%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 30%, pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na resistência ao impacto Charpy com entalhe.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 1,9% e 15,3%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 30%, pode-se assumir que

a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na resistência ao impacto Charpy com entalhe.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 1,6% e 13,0%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior resistência ao impacto Charpy com entalhe). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 30%, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa na resistência ao impacto Charpy com entalhe.

Resistência ao impacto Izod sem entalhe

A resistência ao impacto Izod sem entalhe (tabela 4.9 ou figuras 4.17 e 4.18) foi afetada de forma menos significativa do que a resistência ao impacto Charpy com entalhe pela dosagem de fibra de vidro, sendo notado aumento significativo apenas em elevadas dosagens. Pode-se observar que:

- a) A adição de 5% de fibra de vidro picada ou moída (compósitos 5PSA ou 5MSA *versus* o composto padrão) reduz a resistência ao impacto Izod sem entalhe 16,2% e 29,7%, de 988J/m para 828J/m e 695J/m, respectivamente. Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 25%, este aumento pode ser considerado não significativo;
- b) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) reduz 56,8% a resistência ao impacto Izod sem entalhe, para 428J/m. Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observa-se que a resistência ao impacto Charpy com entalhe reduz entre 28,9% e 53,2%, para valores entre 390 J/m e 470 J/m.

Nos ensaios de resistência ao impacto sem entalhe a energia obtida é a soma da energia de iniciação da trinca e da energia de propagação da trinca, enquanto que no ensaio de impacto com entalhe apenas a energia de propagação da trinca é obtida. Como a energia necessária para a iniciação da trinca é razoavelmente maior

do que a energia necessária para a propagação da trinca, a concentração de tensão provocada pela fibra de vidro na matriz polimérica foi menos decisiva na formação da trinca, o que levou a reduções menos efetivas na resistência ao impacto Izod sem entalhe em relação à resistência ao impacto Charpy com entalhe. Ou seja: a fibra de vidro atua de forma mais efetiva na propagação da trinca do que na iniciação da trinca. Outro ponto importante é a dispersão de resultados observada (com desvios padrão de até 25%): como a concentração de tensão provocada pela fibra de vidro na matriz polimérica não está dispersa de forma homogênea, as energias de iniciação e propagação da trinca podem variar significativamente nos compósitos de PVC rígido com fibra de vidro.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 1,0% e 23,6%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior resistência ao impacto Izod sem entalhe, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior resistência ao impacto Izod sem entalhe). Dada a dispersão de resultados (com desvios padrão de até 25%), pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na resistência ao impacto Izod sem entalhe.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 3,2% e 20,8%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior resistência ao impacto Izod sem entalhe, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior resistência ao impacto Izod sem entalhe). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 25%, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na resistência ao impacto Izod sem entalhe.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 9,1% e 23,7%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior resistência ao

impacto Izod sem entalhe, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior resistência ao impacto Izod sem entalhe). Como as amostras apresentaram desvios-padrão de até 25%, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa na resistência ao impacto Izod sem entalhe.

Na comparação dos compósitos 20MSA e 20MSC com o trabalho realizado por DEANIN e MICHAELS (1984), os valores médios encontrados dos compósitos do presente trabalho ficaram, respectivamente, 13% e 3% menores, diferença esta que podemos considerar não significativa, uma vez que os desvios-padrão das amostras alcançaram até 25%.

5.3.4. Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (tabela 4.10 ou figuras 4.19 e 4.20) foi afetada de forma significativa apenas pela elevada dosagem de fibra de vidro. Pode-se observar que:

- a) A adição de 5% de fibra de vidro picada (compósito 5PSA *versus* o composto padrão) aumenta o HDT em apenas 1,3°C. Já a adição de fibra de vidro (compósito 5MSA *versus* composto padrão) moída praticamente não altera o HDT, promovendo aumento de apenas 0,2°C.
- b) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) eleva o HDT em 4,1°C, o que pode ser considerado significativo. Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observam-se os aumentos de HDT obtidos variam entre 2,0°C e 3,8°C.

Este aumento pequeno pode ser explicado pelo fato dos valores de HDT dos compósitos deste estudo se situarem próximos da temperatura de transição vítrea ($T_g=82^\circ\text{C}$): como as movimentações moleculares abaixo desta temperatura estão “congeladas”, a adição de fibras de reforço pouco contribui com a elevação da temperatura de deflexão térmica pela redução das movimentações moleculares. Caso o termoplástico em questão fosse semi-cristalino e estivesse situado à temperatura ambiente entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m), a adição de fibras de reforço conseguiria reduzir as movimentações moleculares da fase amorfa (formando um “esqueleto” rígido),

elevando o HDT a valores próximos da temperatura de fusão cristalina (BRYDSON, 1995).

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observam-se reduções do HDT nos compósitos com fibra de vidro moída de 0,3°C a 1,1°C. Ou seja, pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa na temperatura de deflexão térmica (HDT).

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observam-se variações no HDT de 0°C a 1,1°C, sem uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior HDT, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior HDT). Ou seja, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa na temperatura de deflexão térmica (HDT).

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos 5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observam-se variações no HDT de 0°C a 1,2°C, sem uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior HDT, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior HDT). Ou seja, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa na temperatura de deflexão térmica (HDT).

Na comparação dos compósitos 20MSA e 20MSC com os trabalhos de BALOW e FUCCELLA (1982) e com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 80520, a diferença de valores encontrados atinge, no máximo, 0,7°C, o que pode ser considerado não significativa. Na comparação dos compósitos 20MTA e 20MTC com a especificação do compósito da Polyone Fiberloc® 85520, a diferença também não é significativa: a diferença de valores é de, no máximo, 1,0°C.

5.3.5. Análise térmica dinâmico-mecânica

Comparando-se os resultados de módulo elástico ou armazenamento (tabela 4.11 e figuras 4.21 a 4.24) obtidos nesta análise com o módulo elástico obtido pelo ensaio de tração, pode-se notar que existe uma relação direta. Dividindo-se o módulo

elástico obtido pelo ensaio de tração pelos módulos elásticos ou de armazenamento a 0°C, a 23°C e 50°C obtidos na Análise Térmica Dinâmico-Mecânica, observa-se que são obtidos índices cujas médias são $1,30 \pm 0,08$, $1,40 \pm 0,08$ e $1,55 \pm 0,07$, respectivamente, como é mostrado na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Relações entre módulo elástico obtido pelo ensaio de tração e os módulos elásticos a 0°C, 23°C e 50°C obtidos na análise térmica dinâmico-mecânica.

Amostra	Módulo elástico sob tração / módulo elástico a 0°C obtido no DMTA	Módulo elástico sob tração / módulo elástico a 23°C obtido no DMTA	Módulo elástico sob tração / módulo elástico a 50°C obtido no DMTA
Padrão	1,28	1,37	1,49
5PSA	1,24	1,35	1,50
5PSC	1,38	1,49	1,66
5PTA	1,18	1,28	1,41
5PTC	1,21	1,32	1,49
5MSA	1,31	1,42	1,58
5MSC	1,34	1,45	1,61
5MTA	1,19	1,31	1,49
5MTC	1,23	1,34	1,51
20MSA	1,38	1,47	1,59
20MSC	1,43	1,51	1,63
20MTA	1,36	1,46	1,60
20MTC	1,32	1,44	1,62

Além disso, a correlação entre o módulo elástico obtido pelo ensaio de tração e os módulos a 0°C, a 23°C e 50°C obtidos na análise térmica dinâmico-mecânica apresentam coeficientes de correlação elevados: 0,91, 0,94 e 0,97, respectivamente. Apesar ambos serem denominados módulos elásticos, a diferença entre os valores é devido à característica de cada ensaio: no caso do ensaio de DMTA, a força é aplicada de forma oscilatória em espaços de tempo muito curtos, o que leva a uma resposta muito rápida (ou seja, as cadeias poliméricas não têm tempo suficiente para relaxar, apresentando uma resposta puramente elástica); por outro lado, no ensaio de tração a força é aplicada de forma uniaxial em um espaço de tempo mais dilatado, possibilitando ao polímero uma relaxação mais pronunciada, ou seja, as cadeias poliméricas “emaranhadas” podem se orientar, proporcionando uma resposta de maior intensidade (MURAYAMA, 1978).

Em relação aos resultados obtidos no ensaio do DTMA, pode-se notar que apenas o aumento da dosagem de fibra de vidro exerce influência significativa, sendo este

aumento um indicativo que a incorporação da fibra de vidro promove o reforço da matriz polimérica. Pode-se observar que:

- c) A adição de 5% de fibra de vidro picada ou moída (compósitos 5PSA ou 5MSA *versus* o composto padrão) eleva 11,4% e 3,0%, respectivamente, o módulo elástico a 23°C obtido no DMTA. A pequena diferença do compósito de fibra picada em relação à fibra moída mostra que nesta condição específica (sem a interferência de outros aditivos e considerando apenas a resposta elástica instantânea), o tamanho de fibra de vidro pode influir no aumento do módulo elástico;
- d) A adição de 20% de fibra de vidro moída (compósito 20MSA *versus* o composto padrão) eleva 30,8% o módulo elástico a 23°C obtido no DMTA. Cruzando-se os resultados obtidos dos compósitos com 5% de fibra moída (5MSA, 5MSC, 5MTA e 5MTC) *versus* os compósitos com 20% de fibra moída (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC), observa-se que o módulo elástico sob tração reduz entre 20,0% e 27,0%.

Isolando-se a variável tamanho de fibra de vidro pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5PTA e 5PTC *versus* os compósitos 5MSA, 5MSC, 5MTA, e 5MTC, observa-se que variação se situa entre 0% e 7,5%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com fibra de vidro picada apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA, ora o compósito com fibra de vidro moída apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA). Ou seja: pode-se assumir que a variável tamanho de fibra de vidro não exerce influência significativa no módulo elástico a 23°C obtido no DMTA.

Isolando-se a variável temperatura de processamento pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PTA, 5MSA, 5MTA, 20MSA e 20MTA *versus* os compósitos 5PSC, 5PTC, 5MSC, 5MTC, 20MSC e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 0,3% e 5,4%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito processado a maiores temperaturas apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA, ora o compósito processado a menores temperaturas apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA). Ou seja, pode-se assumir que a variável temperatura de processamento não exerce influência significativa no módulo elástico a 23°C obtido no DMTA.

Isolando-se a variável dosagem de dióxido de titânio pelo cruzamento dos resultados dos compósitos 5PSA, 5PSC, 5MSA, 5MSC, 20MSA e 20MSC *versus* os compósitos

5PTA, 5PTC, 5MTA, 5MTC, 20MTA e 20MTC, observa-se que a variação se situa entre 1,2% e 6,6%, sem apresentar uma ordem característica nesta variação (ora o compósito com dosagem de dióxido de titânio apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA, ora o compósito sem dióxido de titânio apresenta maior módulo elástico a 23°C obtido no DMTA). Ou seja, pode-se assumir que a variável dosagem de dióxido de titânio não exerce influência significativa no módulo elástico a 23°C obtido no DMTA.

5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

Todas as imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (figuras 4.25 a 4.37) mostraram a ocorrência do fenômeno de “pull-out”, ou seja, as fibras se descolaram da matriz. Este efeito pode ser observado tanto nos compósitos de PVC com 5% de fibra de vidro quanto nos compósitos de PVC com 20% de fibra de vidro. São identificados vários vazios nos quais a fibra foi arrancada, evidenciando a baixa adesão da interface fibra de vidro e matriz polimérica. Esta baixa adesão também pode ser evidenciada pelas superfícies das fibras de vidro expostas: todas se apresentam bastante lisas.

A partir desta análise, pode-se concluir que a fibra de vidro utilizada no estudo (Owens Corning 737B) não possui tratamento adequado para permitir boa adesão com a matriz de PVC rígido.

5.3.7. Análise segundo índice de mérito

Custo total estimado

Observa-se que as diferenças de produtividade aproximaram os custos totais estimados (tabela 4.12 e figura 4.38) dos compósitos com 5% de fibra de vidro (tanto os compósitos com fibra picada quanto com fibra moída), com valores entre 3,2% e 5,9% superiores ao custo total do composto padrão, à exceção dos compósitos 5PSA e 5PSC. O menor custo da fibra picada em relação à fibra moída, ausência de dióxido de titânio e boa produtividade em relação aos demais compósitos tornaram o custo total dos compósitos 5PSA e 5PSC menores do que o custo total do composto padrão. Já os compósitos com 20% de fibra moída apresentaram custo total entre 19,0% e 22,4% superiores ao custo total do composto padrão, reflexo da dosagem elevada de fibra de vidro moída, cujo custo é aproximadamente 35% superior ao custo da fibra picada, uma vez que o custo de transformação entre todos os

compósitos não variou de forma significativa (de 14,0% a 18,9% do custo total do composto padrão).

Modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna

Nota-se que o índice de mérito módulo elástico / massa específica (tabela 4.13 e figura 4.39) dos compósitos com 20% de fibra de vidro (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC) são relativamente maiores, em especial o do compósito 20MSC. A diferença de módulo elástico dos compósitos com 20% de fibra de vidro em relação aos demais compósitos influencia de modo mais significativo do que a diferença de massa específica entre os mesmos.

Em uma primeira análise, tais compósitos seriam os mais interessantes para o projeto de produtos cuja condição de carregamento fosse de cilindro com pressão interna. Caso o custo total do produto não fosse uma variável relevante de projeto (produtos cujo custo total representa uma pequena participação no preço final, ou seja, a margem de lucro é expressiva), esta análise estaria correta. Obviamente, para produtos plásticos destinados à construção civil, esta análise não é suficiente.

Incluindo-se o custo total na análise (índice de mérito módulo elástico / massa específica / custo), o índice de mérito do compósito 5PSC fica muito próximo do compósito 20MSC e com valor maior do que os índices de méritos dos demais compósitos com 20% de fibra de vidro.

Ou seja: caso o produto a ser projetado seja um tubo de PVC que trabalhe sob pressão, os compósitos 20MSC e 5PSC produzirão tubos 19,2% e 17,1% mais baratos do que os tubos produzidos com o composto padrão, respectivamente, para o mesmo modo de carregamento mecânico (desconsiderando na análise outros requisitos da norma brasileira NBR 7665:2007, como resistência ao impacto de dardo). Como exemplo, considerando-se a massa típica de um tubo de adução de água DN 150mm de 5,0kg/metro linear (conforme massa sugerida na norma NBR 7665:2007), o custo total seria de R\$ 26,59/metro linear. No caso do compósito 20MSC, para o mesmo modo de carregamento mecânico, a massa deste tubo DN 150mm seria de 3,55kg/metro linear e o custo total seria de R\$ 22,31/metro linear. E no caso do compósito 5PSC, a massa seria de 4,32kg/metro linear e o custo total seria de R\$ 22,71/metro linear.

Modo de carregamento mecânico barra em flexão

Observa-se que Índice de Mérito Módulo Elástico^{1/2} / Massa Específica (tabela 4.14 e figura 4.40) dos compósitos com 20% de fibra de vidro (20MSA, 20MSC, 20MTA e 20MTC) e do compósito 5PSC são relativamente maiores, em especial o compósito 20MSC. Como no cálculo do índice de mérito deste modo de carregamento mecânico é utilizada a raiz quadrada do módulo elástico, a diferença de módulo elástico dos compósitos com 20% de fibra de vidro em relação aos demais compósitos é menos significativa no resultado final do que no modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna.

Da mesma forma que na análise anteriormente feita, tais compósitos seriam interessantes apenas em projetos de produto cujo custo total não fosse variável relevante de projeto, o que não é verdade para os produtos plásticos destinados para a construção civil.

Incluindo-se o custo total na análise (Índice de Mérito Módulo Elástico^{1/2} / Massa Específica / Custo), apenas os compósitos 5PSA e 5PSC apresentam índices de mérito maiores do que o índice de mérito do composto padrão.

Ou seja: caso o produto em questão seja um forro de PVC que trabalhe sob flexão, os compósitos 5PSA e 5PSC produzirão forros 3,5% e 7,7% mais baratos do que os forros produzidos com o composto padrão, respectivamente, para o mesmo modo de carregamento mecânico (desconsiderando na análise outros requisitos da norma brasileira NBR 14285:1999, como resistência ao impacto de dardo). Como exemplo, considerando-se a massa típica de um perfil de forro de PVC de 200mm de largura x 10mm de espessura de 400g/metro linear (a norma NBR 14285:1999 não especifica massa típica, mas apenas desempenho mecânico), o custo total seria de R\$ 2,13/metro linear. No caso do compósito 5PSA, para o mesmo modo de carregamento mecânico, a massa deste perfil de forro seria de 390g/metro linear e o custo total seria de R\$ 2,05/metro linear. E no caso do compósito 5PSC, a massa seria de 376g/metro linear e o custo total seria de R\$ 1,98/metro linear.

6. CONCLUSÕES

A utilização de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira para a incorporação de fibra de vidro em compostos de PVC rígido mostra-se inviável para compósitos com 20% de fibra picada (6,4mm de comprimento), devido à formação de aglomerados, os quais impossibilitam o escoamento do composto em pó preparado pelo funil de processamento da extrusora. Por outro lado, para tamanhos de fibra menores, como o caso da fibra de vidro moída (1,5mm de comprimento), a técnica se apresenta viável para compósitos com até 20% de fibra de vidro moída.

A adição de fibra de vidro moída em dosagens de até 20% em massa modifica a densidade aparente do composto em pó em pequena intensidade, o que torna os compósitos processáveis em equipamentos de extrusão convencional.

O principal ponto de atenção é a utilização de fibras de vidro com agentes de acoplamento específicos para PVC: o aumento médio de 45% no módulo de elasticidade e a grande redução na resistência ao impacto Charpy de aproximadamente 80% para os compósitos com 20% de fibra de vidro moída em relação ao composto padrão ocorreu devido à baixa adesão entre a fibra de vidro e a matriz polimérica. A fibra de vidro escolhida (disponível no mercado brasileiro) não é adequada para compósitos de PVC rígido, o que também pôde ser observado pela superfície lisa das mesmas por meio da microscopia eletrônica de varredura. Para pequenas dosagens de fibra de vidro (adição de 5% de fibra de vidro moída ou picada), as alterações observadas nas propriedades não foram de grande intensidade quando comparadas aos compósitos com 20% de fibra de vidro. A utilização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento adequado promoveria substancial elevação das propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade) e resistência ao impacto, como mostra a literatura pesquisada.

As propriedades densidade aparente (BD), módulo elástico, deformação no ponto máximo, resistência ao impacto Charpy com entalhe, resistência ao impacto Izod sem entalhe, módulos de armazenamento obtidos pelo DMTA a diferentes temperaturas e custo total do compósito sofrem alterações bastante significativas quando são incorporadas elevadas dosagens de fibra de vidro (20% de fibra moída). Por outro lado, a produtividade em extrusão, temperatura de deflexão térmica (HDT)

e a resistência à tração não sofreram alterações significativas quando comparadas aos compósitos com 5% de fibra de vidro (tanto picada quanto moída) e ao composto padrão.

As demais variáveis (tipo de fibra de vidro, dosagem de dióxido de titânio e temperatura de processamento) não influenciaram as propriedades de forma significativa, à exceção da massa específica e densidade aparente, nas quais o dióxido de titânio promoveu alterações significativas devido a sua massa específica, tamanho e formato de partícula.

Por fim, na análise final do custo-benefício dos compósitos estudados por meio dos conceitos de índice de mérito, as propriedades massa específica e custo total do compósito são fatores de extrema importância no projeto de produtos. São estas propriedades que definem a seleção deste ou daquele compósito e não apenas o módulo de elasticidade, quando se trata de materiais destinados à construção civil.

No modo de carregamento mecânico barra em flexão (modo de carregamento mecânico típico de um perfil de forro de PVC), diferentemente do que a análise do módulo de elasticidade indica, o compósito que apresentou o maior módulo de elasticidade (20MSC, 52% maior em relação ao composto padrão) não se mostra interessante do ponto de vista econômico quando comparado com o composto padrão: para o mesmo modo de carregamento mecânico, perfis de forros produzidos com este compósito ficariam 3,4% mais caros do que perfis de forro produzidos com o composto padrão. Nesta análise, destacam-se os compósitos 5PSA e 5PSC: o custo total reduzido (0,9% e 1,2% menores do que o composto padrão, respectivamente) compensou o modesto aumento do módulo de elasticidade (10,0% e 18,2% maiores do que o composto padrão) e pequeno incremento na massa específica (cerca de 2,2% em relação ao composto padrão nos dois casos), tornando-os as melhores opções para este modo de carregamento mecânico.

Por outro lado, para o modo de carregamento mecânico cilindro com pressão interna (condição de carregamento mecânico dos tubos pressurizados de água fria), o compósito 20MSC se apresentou como o de melhor custo-benefício: o grande aumento do módulo de elasticidade compensou a significativa elevação de custo total (18,3% superior ao composto padrão) e da massa específica (7,9% superior ao composto padrão). Ou seja, do ponto de vista econômico, um tubo produzido com este compósito seria 19,2% mais barato do que se fosse produzido com o composto

padrão. Mesmo nesta condição, o compósito 5PSC também se destaca pela combinação de custo total reduzido, pequeno aumento na massa específica e aumento do módulo elástico modesto: um tubo produzido com este compósito seria 17,1% mais barato do que se fosse produzido com o composto padrão.

6.1. Propostas de temas para continuidade da pesquisa

O estudo, o primeiro a ser realizado no Brasil com o objetivo de obter e avaliar o processamento e as propriedades de compósitos de PVC rígido reforçados com fibra de vidro, forneceu algumas evidências que necessitam ser completamente estudadas. Este projeto experimental deixou de abordar pontos relevantes no desenvolvimento desta nova classe de compósitos por conta de limitações de espaço e tempo.

O principal ponto a ser complementado é a identificação de agentes de acoplamento adequados para a adesão entre a matriz de PVC e a fibra de vidro. O aumento da adesão entre as fases possibilitaria uma transferência de tensões mais eficiente entre matriz e reforço, resultando em propriedades mecânicas melhores do compósito. Um futuro estudo poderia abordar a utilização de fibras de vidro já tratadas industrialmente ou o tratamento das fibras de vidro com agentes de acoplamento adequados (dada a facilidade de formulação que os compostos de PVC proporcionam) utilizando as técnicas e equipamentos convencionais utilizados na indústria brasileira. Sugere-se, neste caso, a utilização do misturador intensivo como forma de tratamento de fibras não tratadas previamente na indústria.

Outro ponto importante é o desenvolvimento de incorporação de fibra de vidro picada (de tamanho de 6,4mm) em compósitos de PVC rígido para dosagens elevadas (20% ou mais) utilizando técnicas e equipamentos convencionais da indústria brasileira com uma metodologia diferente da utilizada neste trabalho. Tornar os compostos em pó processáveis, evitando a formação de aglomerados seria o principal ponto de evolução: o menor custo desta fibra de vidro em relação à moída tornaria tais compósitos mais interessantes economicamente para a indústria. Adicionalmente, sugere-se o estudo da obtenção, processabilidade e das propriedades de compósitos de PVC rígido com fibra de vidro moída (tamanho de 1,5mm) em dosagens superiores a 20%, utilizando técnicas e equipamentos

convencionais da indústria brasileira com uma metodologia diferente da utilizada neste trabalho.

Em todos os casos, a melhoria da adesão fibra de vidro matriz incrementaria a resistência ao impacto, requisito importante para várias aplicações do PVC na construção civil.

Por fim, o processamento de compósitos de fibra de vidro em escala industrial na forma de tubos pressurizados de água fria e perfis de forro e avaliação de desempenho conforme os requisitos das normas brasileiras poderiam trazer uma comparação interessante com os produtos de PVC rígido convencionais e com os resultados experimentais deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIQUIM. **Comissão Setorial de Resinas Termoplásticas – Ano 2006**. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química, 2007. 1 CD-ROM.
2. AGNELLI, J. A. M. **Curso de aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros: Módulo 1: Introdução a materiais poliméricos**. São Carlos: Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, 2000. 282p.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2006. 20p.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-618**: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. West Conshohocken, 2005. 4p.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-638**: Standard test method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2003. 15p.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-648**: Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position. West Conshohocken, 2007. 13p.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-792**: Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. West Conshohocken, 2000. 6p.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-883**: Standard Terminology Relating to Plastics. West Conshohocken, 2007. 15p.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-1784**: Standard Specification for Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Compounds and Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Compounds. West Conshohocken, 2007. 4p.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-1895**: Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of plastic materials. West Conshohocken, 2003. 5p.

11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-1921:** Standard test methods for particle size (sieve analysis) of plastic materials. West Conshohocken, 2006. 5p.
12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2115:** Standard practice for oven heat stability of Poly(Vinyl Chloride) compositions. West Conshohocken, 1997. 3p.
13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2287:** Standard Specification for Nonrigid Vinyl Chloride Polymer and Copolymer Molding and Extrusion Compounds. West Conshohocken, 2001. 4p.
14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2396:** Standard Test Methods for Powder-Mix Time of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Resins Using a Torque Rheometer. West Conshohocken, 2004. 7p.
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-2873:** Test Method for Interior Porosity of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) resins by Mercury Intrusion Porosimetry. West Conshohocken, 1999. 3p.
16. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-3030:** Standard Test Method for Volatile Matter (Including Water) of Vinyl Chloride resins. West Conshohocken, 2006. 2p.
17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-3596:** Standard Practice for Determination of Gels (Fisheyes) In General-Purpose Poly(Vinyl Chloride) (PVC) resins. West Conshohocken, 2001. 6p.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4202:** Test Method for Thermal Stability of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) resin. West Conshohocken, 1992. 2p.
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-5023:** Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending). West Conshohocken, 2007. 4p.
20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6110:** Standard test methods for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics. West Conshohocken, 2006. 17p.
21. ASHBY, M.F. On the Engineering Properties of Materials. **Acta Metall**, v. 37, n° 5, p. 1273-1293, 1989.
22. ASHBY, M.F. **Materials Selection in Mechanical Design**, 2^a ed, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 501p.

23. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5688**: Sistemas prediais de água pluvial, esgoto sanitário e ventilação – Tubos e conexões de PVC, tipo DN – Requisitos. Rio de Janeiro, 1999. 12p.
24. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7665**: Sistemas para adução e distribuição de água - Tubos de PVC 12 DEFOFO com junta elástica - Requisitos. Rio de Janeiro, 2007. 44p.
25. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8219**: Tubos e Conexões de PVC – Verificação do efeito sobre a água. Rio de Janeiro, 1999. 2p.
26. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9053**: Tubos de PVC – Determinação da classe de rigidez. Rio de Janeiro, 1999. 3p.
27. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13610**: Resinas de PVC – Determinação do Valor K. Rio de Janeiro, 1996. 8p.
28. AZMAN, H; HAWORTH, B. Impact Properties of acrylate rubber-modified PVC: Influence of temperature. **Journal of Materials Processing Technology**. Nova York: Elsevier, v. 172, p. 341-345, 2006.
29. BALOW, M.J.; FUCCELLA, D.C. Glass-Fiber-Reinforced Poly(Vinyl Chloride), a Valuable Engineering Thermoplastic. **Journal of Vinyl Technology**, v. 4, n. 2, p. 73-75, 1982.
30. BERARD, M.T. Fusion Mechanism in Rigid PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 8, n. 4, p. 246-250, 2002
31. BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of polymer science**. 3^a ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1984. 578p.
32. BOLT, J. D; FENG, A.A.; JOHNSON, R.W. The Role of Titanium Dioxide Pigments in Durability of Exterior PVC. In: The 9th International PVC Conference, 2005, Brighton. **Anais...** Londres: IOM Communications Ltd, 2005, p. 547-556.
33. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: design, innovation and discovery**. 2^a ed .Nova York: Wiley-Interscience, 2005. 633p.
34. BRASKEM. **Folha de dados. Policloreto de vinila – PVC – Norvic® SP 800**. Disponível em <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 30.junho.2007.
35. BRAUN, D. PVC – Origin, growth, and future. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 4, p. 168-176, 2001.
36. BRYDSON, J.A. **Plastics Materials**. 6^a ed. Londres: Butterworth-Heinemann Ltd, 1995. 896p.

37. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução.** 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
38. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183p.
39. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2004. 448p.
40. CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**, 2ª ed, Nova York: Springer-Verlag, 1998. 483p.
41. CHEMSON. **Informativo técnico: Naftosafe® CZ-4004.** Chemson do Brasil Ltda., Rio Claro, [2006], 1 p.
42. CLARK, M. Particle formation. In: BUTTERS, G. (Ed.). **Particulate nature of PVC: formation, nature and processing.** Londres: Applied Science Publishers, 1982. 240p.
43. CMAI. **2005 World Vinyl Analysis.** Houston: Chemical Market Associates, Inc., 2005. 1 CD-ROM.
44. CRAWFORD, R.J. **Plastics Engineering.** 3ª ed. Londres: Butterworth-Heinemann Ltd, 1998. 505p.
45. DAVIDSON, J. A.; WITENHAFFER, D. E. Particle structure of suspension poly(vinyl chloride) and its origin in the polymerization process. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 18, p. 51-69, 1980.
46. DEANIN, R.D.; MICHAELS, G.C. Reinforced Poly(Vinyl Chloride) – The Ultimate Rigid Vinyl. **Journal of Vinyl Technology**, v. 6, n. 1, p. 22-24, 1984.
47. DISSON, J.P.; GIROIS, S. Acrylic Processing Aids for PVC: From Theoretical Concepts to Practical Use. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 4, p. 177-187, 2003.
48. DUPONT. **Technical Datasheets. Dióxido de Titânio Rutilo – Ti-Pure® R-103.** Disponível em <<http://www.titanium.dupont.com>>. Acesso em: 30.outubro.2007.
49. ENDO, K. Synthesis and structure of Poly(vinyl Chloride). **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 2021-2054, 2002.
50. FAULKNER, P. G. The use of a programmable Brabender mixer head for the evaluation of the processing characteristics of poly(vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science – Physics B**, v. 11, n. 2, p. 251-279, 1975.
51. FERRANTE, M. **Seleção de Materiais.** São Carlos: EDUFSCar, 1996. 317p.

52. FUJIYAMA, M.; KONDOU, M. Effect of Degree of Polymerization on Gelation and Flow Processability of Poly(Vinyl Chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1915-1938, 2002.
53. HACHICH, V. C. F. **Critérios mínimos para a avaliação expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edificações**. 1999, 236p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
54. HARPER, C.A. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 4^a ed. Nova York: McGraw-Hill Companies Ltd, 2002. 884p.
55. HATAKEYAMA, T; QUINN, F.X.. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science**. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 158p.
56. HOLLAWAY, L. **Glass Reinforced Plastics in Construction: Engineering Aspects**. Glasgow: Surrey University Press Ltd, 1978. 228p
57. HOLLAWAY, L. **Polymers and Polymers Composites in Construction**. Londres: T. Telford, 1990. 275p.
58. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1163-1**: Unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U) molding and extrusion materials - Part 1: Designation system and basis for specifications. Genebra, 1995. 5p.
59. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1628-2**: Plastics - Determination of viscosity number and limiting viscosity number - Part 2: Poly(vinyl chloride) resins. Genebra, 1998. 14p.
60. ISHII, T.; NARISAWA, S. Fiberglass Reinforced PVC – Characteristics, new fabrication, methods and applications. In: 33rd Annual Technical Conference, 1978, Washington. **Anais...** Washington: The Society of the Plastics Industry, 1978, Sec. 11-F, p.1-7.
61. JIANG, H. *et al.* Mechanical properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/glass fiber hybrid composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 3, p. 138-145, 2003.
62. MURAYAMA M. **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material**. Amsterdã: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 231p.
63. MOGHRI, M.; GARMABI, H; AKBARIAN, M. Effect of processing parameters on fusion and mechanical properties of a twin-screw extruded rigid PVC pipe. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 2, p. 81-89, 2003.

64. MURPHY, J. **The Reinforced Plastics Handbook**. Nova York: Elsevier Advanced Technology, 1994. 451p.
65. NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (Ed.). **Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties**. 2^a ed, Nova York: Marcel Dekker, 1986. 702p.
66. NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (Ed.). **Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound Design and additives**. 2^a ed, Nova York: Marcel Dekker, 1988. 675p.
67. NASS, L. I.(Ed.). **Encyclopedia of PVC – Volume 3**. 1^a ed, Nova York: Marcel Dekker, 1977. 609p.
68. NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (Ed.). **Encyclopedia of PVC – Volume 4: Conversion and Fabrication Processes**. 2^a ed, Nova York: Marcel Dekker, 1998.
69. NIELSEN, L. E. **Mechanical properties of polymers and composites**. Nova York: Marcel Dekker, 1974. 557p.
70. NUNES, L. R. PVC profiles in Brazil – status and opportunities. In: PROFILES 2000, 2000, Neuss/Düsseldorf. **Anais...** Londres: Applied Market Information, 2000, p. 1-7.
71. OWEN, E.D. **Degradation and Stabilisation of PVC**. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, 1984. 320p.
72. OWENS CORNING. **Folha de Dados de Produto: Fibra de Vidro 737B**. Owens Corning Ltda. Rio Claro [2004], 2p.
73. PESSAN, L. A. **Estudo do comportamento mecânico e morfológico de blendas poliméricas constituídas por poli(cloreto de vinila) (PVC) e polímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)**. 1987, 164p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.
74. PETERS, S.T. **Handbook of Composites** .2^a ed. Londres: Chapman & Hall, 1998. 1066p.
75. POLYONE. **Technical Datasheets. Compósitos Fiberloc®**. Disponível em <<http://www.polyone.com>>. Acesso em: 30.junho.2007.
76. PORTINGELL, G. C. Processing properties. In: BUTTERS, G. (ed.). **Particulate nature of PVC: formation, nature and processing**. Londres: Applied Science Publishers, 1982. 240p.
77. RABINOVITCH, E. B.; SUMMERS, J. Poly(vinyl chloride) processing morphology. **Journal of Vinyl Technology**, v. 2, n. 3, p. 165-168, 1980.

78. RAUWENDAAL, C. **Understanding extrusion**. Cincinnati: Hanser/Gardner, 1998. 190p.
79. RODOLFO JR., A. **Estudo da Processabilidade e das Propriedades de PVC Reforçado com Resíduo de Pinus**. 2005, 246p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
80. RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2ª ed, São Paulo: ProEditores Associados, 2006. 447p.
81. ROHM AND HAAS. **Technical Datasheets. Auxiliar de Processamento para PVC – Paraloid® K-120ND**. Disponível em <<http://www.rohmhaas.com>>. Acesso em: 30.outubro.2007.
82. ROHM AND HAAS. **Technical Datasheets. Modificador de Impacto para PVC – Paraloid® KM-334**. Disponível em <<http://www.rohmhaas.com>>. Acesso em: 30.outubro.2007.
83. SAINT GOBAIN VETROTEX REFORÇOS AMÉRICA LATINA. **Dados de Mercado**. Disponível em <<http://www.saintgobain-vetrotex.com.br>>. Acesso em: 30.junho.2007.
84. SILVERMAN, E.M. Short-glass-fiber reinforcement of PVC molding compounds. **Plastics Compounding**, v.1, n.1, p.54-57, 1986.
85. SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 2ª ed. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1992. 594p.
86. SUMMERS, J.W. et al. Vinyl Composites – Fiberglass Reinforced PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 12, n. 2, p. 99-104, 1990.
87. SUMMERS, J.W. A review of vinyl technology. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 3, n. 2, p. 130-139, 1997.
88. TADMOR, Z.; GOGOS, C.G. **Principles of Polymer Processing**. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1979. 736p.
89. TITOW, W. V. (Ed.). **PVC technology**. 4ª ed, Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984. 902p.
90. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. ESCOLA POLITÉCNICA. SERVIÇO DE BIBLIOTECAS. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses – Serviço de Bibliotecas da EPUSP**. 3ª ed, São Paulo, 2006. 103 p.
91. WHITE, J.L. **Twin Screw Extrusion: Technology and Principles**. Nova York, Hanser Gardner Publishers, 1991. 295p.

92. WICKSON, E. J. (Ed.). **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: John Wiley & Sons, 1993. 960p.
93. WILKES, C.E., SUMMERS, J.W., DANIELS, C.A. **PVC Handbook**, 1^a ed, Carl Hanser Verlag, 2005. 723p.
94. WOODS, M.E.; ELLEITHY, R.H. Design with Glass Fiber Reinforced Vinyl Composites. II: Long Term Creep Considerations. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 5, n. 4, p. 195-159, 1999.
95. YUAN, J. et al. The mechanical behavior of PVC short-fibre composites. **Journal of Materials Science**, p. 4377-4386, 1985.
96. ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**. 5^a ed, Munique, Carl Hanser Verlag, 2001. 1148p.

ANEXO A: Informações técnicas dos componentes utilizados nas formulações utilizadas no estudo

Resina de PVC K 61 Norvic® SP 800

Fornecido pela Braskem S/A, trata-se de um homopolímero de PVC de baixo peso molecular obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Possui rápida gelificação, elevada fluidez do fundido, elevada transparência (quando formulada em compostos de PVC rígido transparente) e elevado brilho, excelente estabilidade térmica, boa coloração inicial e baixo teor de *fish eyes* (quando formulada em compostos de PVC flexível e semi-rígido). Destina-se à extrusão de perfis rígidos, extrusão e calandragem de filmes e laminados semi-rígidos, sopro de frascos e embalagens e injeção de conexões. Sua especificação técnica é apresentada na tabela A1.

Tabela A1 - Especificação técnica da resina de PVC Norvic® SP 800 (BRASKEM, 2007).

Propriedade	Valor	Unidade	Método de Análise
Valor K	60,5 - 62,0	-	DIN 53726
Materiais Voláteis	≤ 0,3	%	JIS K-6721
Granulometria > 250µm	≤ 1	%	ASTM D-1921-A
Granulometria > 63µm	≥ 95	%	ASTM D-1921-A
Densidade Volumétrica	0,55 ± 0,02	g/cm ³	ASTM D-1895-A

Complexo estabilizante à base de cálcio/zinco Naftosafe® CZ-4004

Fornecido pela Chemson Ltda., trata-se de uma mistura proprietária de substâncias com características a estabilização de compostos de PVC rígido. Apresenta-se na forma de pó branco e tem como especificação técnica o teor metálico de cálcio e zinco entre 14,0% e 16,5%. É recomendado pelo fabricante na estabilização de perfis rígidos para uso externo, tais como esquadrias, em uma dosagem entre 4,0 e 4,5 pcr (CHEMSON, 2006).

Auxiliar de processamento para compostos de PVC de base acrílica Paraloid™

K-120ND

Fornecido pela Rohm&Haas Company, trata-se de um polímero de base acrílica cuja formulação é proprietária. Apresenta-se na forma de pó branco, proporcionando melhoria da processabilidade, rápida gelificação, elevado brilho em compostos de PVC rígido e flexível. Destina-se à injeção de conexões, sopro de frascos e embalagens, extrusão e calandragem de filmes e laminados semi-rígidos, extrusão de perfis rígidos e aplicações que necessitem de controle reológico do processo de moldagem. Suas propriedades típicas são apresentadas na tabela A2.

Tabela A2 - Propriedades típicas do auxiliar de processamento de base acrílica Paraloid™ K-120ND (ROHM&HAAS, 2007).

Propriedades Típicas	Valor
Densidade Volumétrica (g/cm ³)	0,40 - 0,46
Massa Molar Ponderal Média (Mw)	Aproximadamente 1,5 milhões
Massa Específica a 25°C (g/cm ³)	1,19
Índice de Refração a 25°C	1,49
Temperatura de Transição Vítrea – Tg (°C)	91
Teor de Voláteis típico (%)	0,5

Modificador de impacto para compostos de PVC de base acrílica Paraloid™

KM-334

Fornecido pela Rohm&Haas Company, trata-se de um polímero baseado em acrílico cuja formulação é proprietária. Apresenta-se na forma de pó branco, proporcionando melhoria do acabamento e brilho, retenção da cor do produto final, excelente resistência ao impacto e resistência às intempéries em compostos de PVC rígido. Destina-se à extrusão de tubos, perfis de janelas e outros perfis de construção civil de aplicação externa. Suas propriedades típicas são apresentadas na tabela A3.

Tabela A3 - Propriedades típicas do modificador de impacto de base acrílica Paraloid™ KM-334 (ROHM&HAAS, 2007).

Propriedades Típicas	Valor
Densidade Volumétrica (g/cm ³)	0,41 - 0,63
Massa Específica a 25°C (g/cm ³)	1,19
Teor de Voláteis típico (%)	0,5

Dióxido de titânio rutilo DuPont™ Ti-Pure® R-103

Fornecido pela DuPont S/A, trata-se de um pigmento de dióxido de titânio do tipo rutilo de elevada opacidade e subtom azul. Apresenta-se na forma de pó branco, proporcionando redução da descoloração de compostos termoplásticos durante o processamento e expostos à radiação ultravioleta. Suas propriedades típicas são apresentadas na tabela A4.

Tabela A4 - Propriedades físicas do dióxido de titânio tipo rutilo DuPont™ Ti-Pure® R-103 (DUPONT, 2007).

Propriedades Típicas	Valor
Teor mínimo de Dióxido de Titânio (%)	96
Teor máximo de Alumina (%)	3,2
Tratamento orgânico (% de carbono)	0,2
Massa Específica (g/cm ³)	4,1
pH (em meio aquoso)	6,5

Fibras de vidro 737B

Fornecidas pela Owens Corning, tratam-se de fibras de vidro do tipo E, com diâmetro de 14µm e comprimentos de 6,4mm (fibras picadas) e de 1,5mm (fibras moídas). São recomendadas para compostos termoplásticos e compostos de poliuretano (especialmente para moldagem por injeção reativa – RIM). Possuem tratamento com silanos de formulação proprietária.