

Misleine Aparecida de Castro

**EFEITO DA IRRADIAÇÃO DE FEIXE DE ELÉTRONS SOBRE
AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO
COMPÓSITO POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Joinville
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Castro, Misleine Aparecida de
Efeito da Irradiação de Feixe de Elétrons sobre
as Propriedades Térmicas e Mecânicas do Compósito de
Polipropileno/Fibra de vidro / Misleine Aparecida
de Castro ; orientadora, Derce de Oliveira Souza
Recouvreux, 2017.
103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,
Joinville, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.
Polipropileno. 3. Propriedades Mecânicas e Térmicas.
4. Radiação Ionizante. 5. Feixe Elétrons. I.
Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III.
Título.

Misleine Aparecida de Castro

**EFEITO DA IRRADIAÇÃO DE FEIXE DE ELÉTRONS SOBRE
AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DO
COMPÓSITO DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Joinville, 10 de novembro de 2017.

Prof. Breno Salgado Barra, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências
Mecânicas

Banca Examinadora:

Prof.^a Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.^a

Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Janaina Lisi Leite Howarth, Dr.^a

Centro Universitário SOCIESC - UNISOCIESC

Este trabalho é dedicado à minha família, ao meu esposo e a todas as pessoas que sempre me ajudaram de forma direta ou indireta.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e determinação para realizar este trabalho.

Ao meu esposo Flávio de Oliveira Antunes que está sempre ao meu lado, me apoiando, dando forças nos momentos difíceis e sempre oferecendo uma palavra amiga e de esperança que tudo dará certo.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela qualidade de ensino oferecida durante toda a minha graduação e mestrado.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME - UFSC).

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM - UFSC).

À Professora Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreur que me orientou desde o primeiro momento, me aceitou com sua orientada e me apoiou em minhas decisões, sempre com muita paciência e carinho.

À minha banca que contribuiu com sugestões e críticas para enriquecer o meu trabalho, os professores Claudimir Antonio Carminatti, Alexandre Mikowski e a professora Janaina Lisi Leite Howarth.

Aos meus colegas que estiveram ao meu lado me ajudando em todos os momentos, Fábio Decker de Souza, Diogo Coletto Pfeifer, Rodrigo Michalak.

Aos meus colegas que me ajudaram nos ensaios e me esclarecem todas as minhas dúvidas, Angelita de Araujo Demarchi, Luiz Gustavo Moretto Lise, Carolina Croceta Bombazar, Rodrigo Souza Aguiar.

As minhas amigas queridas da UFSC que sempre me ajudam e que sempre estão prontas a me ajudar, Patrícia Bodanese Prates e Deise Rebelo Consoni.

À minha mãe Doraci por todo o amor e por sempre me apoiar mesmo não sabendo o que realmente estou estudando.

Aos meus sogros que me apoiam e me incentivam a prosseguir em minhas metas estipuladas.

A todos que participaram de alguma forma e me ajudaram nesta etapa que inclui não somente o mestrado, mas também toda a graduação e vida.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

(John F. Kennedy)

RESUMO

Materiais poliméricos são utilizados em uma variedade de aplicações devido suas propriedades como, baixa densidade, elevada resistência química e facilidade de fabricação. No entanto, para aplicações específicas, algumas propriedades dos polímeros precisam ser modificadas para adequá-lo às exigências requeridas para seu uso final. O uso de radiação ionizante, com feixe de elétrons, representa importante alternativa aos processos químicos convencionais, que visam à melhoria das características e propriedades de materiais poliméricos. A radiação ionizante em polímeros provoca reticulação e degradação das cadeias poliméricas, provocando alterações nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas dos polímeros. Desse modo, esta pesquisa tem como objetivo principal avaliar o efeito da irradiação de feixe de elétrons nas propriedades mecânicas e térmicas de polipropileno reforçado com fibras de vidro. Amostras do compósito de polipropileno/fibra de vidro (PP/FV) com retardante de chama foram preparadas por moldagem por injeção e irradiadas com elétrons de alta energia. As amostras não irradiadas e irradiadas foram analisadas por ensaios de tração, calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica varredura (MEV) e fio incandescente. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do compósito de PP/FV foram pouco afetadas pela exposição à irradiação. A maior diferença encontrada foi no alongamento para a amostra irradiada com dose de 150 kGy, apresentando redução da ordem de 48,50%. A análise por FTIR comprovou que a degradação ocorre, preferencialmente, em cisão de cadeias. Os resultados da DSC mostraram alteração na cristalinidade do PP não irradiado em comparação com o irradiado. O ensaio de resistência ao fio incandescente sugeriu que a radiação, além de reticular as cadeias poliméricas, pode ter interagido com a fibra de vidro e possivelmente com os retardantes de chama. As amostras com 100 kGy apresentaram os melhores resultados. Os resultados deste estudo mostraram que não houve grandes perdas das propriedades mecânica e físicas, e as propriedades térmicas apresentaram melhora em relação aos valores oferecidos pelo fornecedor.

Palavras-chave: Polipropileno. Feixe Elétrons. Radiação Ionizante. Propriedades Mecânicas e Térmicas.

ABSTRACT

Polymeric materials are used in a variety of applications due to their properties such as low density, high chemical resistance and ease of manufacturing. However, for specific applications some properties of the polymers need to be modified to suit the requirements required for their end use. The use of ionizing radiation, with electron beam, represents an important alternative to conventional chemical processes, which aim at improving the characteristics and properties of polymeric materials. Ionizing radiation in polymers causes crosslinking and degradation of the polymer chains, causing changes in the physical, chemical, mechanical and thermal properties of the polymers. Thus, this research has as main objective to evaluate the effect of electron beam irradiation on the mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with fibers glass. Samples of the polypropylene/fiberglass composite (PP/FV) and flame retardant were prepared by injection molding and irradiated with high energy electrons. The non-irradiated and irradiated samples were analyzed by tensile tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and incandescent wire. The results showed that the mechanical properties of the PP/PV composite were little affected by exposure to irradiation. The greatest difference found was in the elongation for the sample irradiated with 150 kGy dose, presenting a reduction of the order of 48.50%. FTIR analysis has shown that degradation occurs preferentially in chain scission. The DSC results showed change in the crystallinity of the non-irradiated PP compared to the irradiated. The resistance test to the glow wire suggested that the radiation, in addition to the crosslinking of the polymer chains, may have interacted with the glass fiber and possibly with the flame retardants. Samples with 100 kGy presented the best results. The results of this study showed that there were no major losses of mechanical and physical properties, and the thermal properties showed improvement in relation to the values offered by the supplier.

Keywords: Polypropylene. Electron Beam. Ionizing Radiation. Mechanical and Thermal Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos polímeros sintéticos encontrados na literatura.	27
Figura 2 – Estrutura da molécula do Polipropileno.	28
Figura 3 – Capacidade de produção de polipropileno por região em 2014.	30
Figura 4 – Países com publicações na área de “ <i>Electron Beam of polypropylene</i> ” de 2000 a 2016.	31
Figura 5 – Micrografia de MEV de um compósito PA66/Fibra de vidro.	33
Figura 6 – Comparação da Capacidade de Penetração para Irradiação de Elétrons e de Raios Gama.	35
Figura 7 – Efeito Fotoelétrico.	38
Figura 8 – Efeito Compton.	39
Figura 9 – Produção de Pares.	40
Figura 10 – Comparação entre um acelerador de elétrons e um tubo de imagem de Televisão.	42
Figura 11 – Efeito da Irradiação com “ <i>Electron Beams</i> ” na profundidade de penetração dos Elétrons.	43
Figura 12 – Performance de Irradiação dos diferentes tipos de polímeros.	45
Figura 13 – Resultado do Efeito da Radiação nos Polímeros (reticulação ou degradação)	46
Figura 14 – Pellet de PP30%FV - VAMPLÉN 3026 V0 CB T DF.	49
Figura 15 – Molde dos corpos de prova ASTM Tipo I.	51
Figura 16 – Injetora utilizada para confecção dos corpos de prova.	51
Figura 17 – Acelerador de Elétrons Segunda Geração RHODOTRON.	53
Figura 18 – Processo de Irradiação com Acelerador de Elétrons.	54
Figura 19 – Identificação dos corpos de prova de PP30%FV com e sem irradiação.	55
Figura 20 – Exemplo de funcionamento do ensaio <i>Glow Wire</i> a 960°C.	61
Figura 21 – Equipamento desenvolvido para teste especial de <i>Glow Wire</i> e método para verificar se as amostras foram irradiadas.	62
Figura 22 – Critério de aceitação no ensaio de <i>Glow Wire</i> especial das amostras irradiadas.	63
Figura 23 – Corpo de prova de PP30%FV injetado.	65
Figura 24 – Leve alteração da tonalidade das amostras do compósito de PP30%FV (amarelamento) para as diferentes doses de irradiação.	66

Figura 25 – Espectro de FTIR do compósito de PP30%FV não irradiada.	67
Figura 26 – Espectro de FTIR do compósito de PP30%FV irradiado com dose de 100 kGy.	68
Figura 27 – Comparativo dos espectros FTIR para as amostras do compósito PP30%FV não irradiadas e irradiadas.	70
Figura 28 – Ampliação da região do espectro para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas na banda de 1740 cm^{-1} .	71
Figura 29 – Difractogramas de raios X para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.	72
Figura 30 – Resultado das análises de TGA para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas em relação a massa em função da temperatura.	73
Figura 31 – Resultado das análises de DTGA para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.	74
Figura 32 – Análise DSC para o PP30%FV para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.	75
Figura 33 – Comparação (Tensão em função da Deformação) para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.	78
Figura 34 – Comparação (Tensão em função da Deformação) para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas com deslocamento da curva.	79
Figura 35 – Imagens de MEV mostrando as duas faces de fratura do PP30%FV não irradiado e irradiado, ampliação de 15 vezes.	81
Figura 36 – Imagens de MEV mostrando detalhes da interação fibra/matriz nas fraturas do PP30%FV para as amostras irradiadas e não irradiadas, ampliação 1000x.	82
Figura 37 – Comparação do diâmetro de penetração da ponteira do ensaio de <i>Glow Wire</i> Especial no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.	84
Figura 38 – Resultado dos ensaios de Fio Incandescente no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas com aplicação de 850 °C.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades mecânicas de alguns polímeros termoplásticos.....	29
Tabela 2 – Composição (%) típica das fibras de vidro.....	32
Tabela 3 – Tipos de Emissões radioativas.....	37
Tabela 4 – Propriedades do material compósito de PP30%FV - VAMPLÉN 3026 V0 CB T DF.....	50
Tabela 5 – Parâmetros do processo de injeção dos corpos de prova.....	52
Tabela 6 – Massa das amostras utilizadas nos ensaios de TG.....	58
Tabela 7 – Atribuições das principais bandas do compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.....	69
Tabela 8 – Variação da temperatura de início e final da degradação para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas. ...	74
Tabela 9 – Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas..	76
Tabela 10 – Resultados do ensaio de tração para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.....	77
Tabela 11 – Comparação da profundidade de penetração e diâmetro para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas. ...	83
Tabela 12 – Média dos valores obtidos no Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PP – Polipropileno
PVC – Poli (Cloro de vinila)
TGA – Análise termogravimétrica
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
DRX – Difração de Raios X
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MeV – Mega elétron Volt
RF – Radiofrequência
PA – Poliamida
PE – Polietileno
PS – Poliestireno
ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PET – Politereftalato de etileno
PSU – Polissulfonas
PES – Poliéster Sulfona
PBT – Tereftalato de Polibutileno
SBR – Butadieno Estireno
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural
EMC – Departamento de Engenharia Mecânica
MTS – Máquina de Ensaio Universal
LRT – Limite de Resistência à Tração
E – Módulo Elasticidade
LRE – Limite Resistência ao Escoamento
T – Temperatura
Ch – altura da média chama
 ΔH_f – Entalpia
 $\Delta H_{100\%}$ – Calor de fusão do polímero 100% cristalino
eV – Eletron Volt
 E_o – Energia Total do Fóton
 E_s – Potencial de ionização do elétron no átomo
 E_γ – Energia do Fóton formado
 E_p – Energia pósitron
J – Joule
 t_i – tempo de ignição

t_e – tempo de extinção de chama
 T_{id} – Temperatura de início da degradação
 T_{fd} – Temperatura de final da degradação
 T_{onset} – Temperatura de extrapolação
 T_f – Temperatura de fusão
 ϵ – Taxa de Deformação
 X_c – Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	22
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	25
2.2	POLIPROPILENO COMO MATRIZ EM COMPÓSITO	27
2.3	FIBRA DE VIDRO	32
2.4	RADIAÇÃO IONIZANTE	34
2.4.1	<i>Efeito Fotoelétrico</i>	37
2.4.2	<i>Efeito Compton</i>	39
2.4.3	<i>Pares de Elétrons</i>	40
2.5	EFEITOS DA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS	42
3	PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1	MÉTODOS	50
3.1.1	<i>Processo de moldagem por injeção de corpos de prova PP/FV</i>	51
3.1.2	<i>Tratamento de irradiação com feixe de elétrons em amostras de PP30%FV</i>	52
3.1.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	55
3.1.3.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	56
3.1.3.3	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	56
3.1.3.4	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	57
3.1.3.5	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	58
3.1.3.6	<i>Ensaio de Tração</i>	59
3.1.3.7	<i>Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente – Glow Wire</i>	60
3.1.3.8	<i>Ensaio Especial destrutivo de verificação da irradiação – Glow Wire Especial</i>	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	ANÁLISES DE FTIR	66
4.2	ANÁLISES DE DRX	71
4.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS	72
4.3.1	<i>Análises TGA</i>	72
4.3.2	<i>Análises de DSC</i>	75

4.3.3	<i>Análises das Propriedades Mecânicas</i>	76
4.3.4	<i>Análises Microestrutural do compósito PP30%FV tratado e não tratado por irradiação de feixe de elétrons</i>	79
4.3.5	<i>Análise de Resistência ao Fio Incandescente e Glow Wire Especial</i>	82
5	CONCLUSÃO	87
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais amplamente utilizados no nosso dia-a-dia; tais como em embalagens, brinquedos, eletrodomésticos, aeronaves, carros, nas casas, e em outras tantas aplicações. A utilização de materiais poliméricos pela humanidade não é nova, vem sendo usados desde a antiguidade. Ao longo do tempo, e com a necessidade de materiais que suprissem a deficiência de recursos, foram desenvolvidos polímeros sintéticos, derivados do petróleo e de compostos vegetais.

A partir da 2ª Guerra Mundial, o estudo dos polímeros foi incentivado, levando a melhorias em suas propriedades físico-químicas e mecânicas, alcançando um lugar importante no mercado mundial (HARADA; WIEBECK, 2005).

A produção de materiais poliméricos através da síntese artificial é um processo que requer alta tecnologia. Este processo envolve reações de química orgânica, ciência que começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Os processos estão sendo aperfeiçoados, e desde então, de forma contínua e oferecendo materiais com excelentes propriedades (mecânica, química, elétrica, etc.) e com menor custo (GORNI, 2013).

Alguns polímeros possuem boas propriedades, como estabilidade térmica, elevada resistência química e baixa absorção de água e baixa condutividade elétrica. Um exemplo desses polímeros é o polipropileno (PP) (MONTENEGRO; ZAPORSKI, 1996).

Para melhorar as propriedades (mecânica, elétrica, térmica, etc.) dos polímeros podem ser utilizados tratamentos térmicos, como a radiação ionizante de alta energia.

A radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons “beta”) é um método potencial para a modificação de polímeros e principalmente na esterilização de produtos médicos (GOEL et al., 2013). Ao analisar a radiação por feixe de elétrons verifica-se que a mesma interage com os polímeros, no qual transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações em sua estrutura, mudando assim suas propriedades físico-químicas. Estudos mostram que essas modificações são resultado do processo de reticulação e cisão que ocorre durante a irradiação (KABANOV et al., 2009). As modificações causadas nos polímeros pela irradiação ionizante são de grande interesse para a indústria, pois pode-se irradiar alimentos dentro de embalagens, produtos médicos, automobilísticos, entre outros (ZAGORSKI, 2003).

A utilização da irradiação de feixe de elétrons vem como uma nova tecnologia para melhorar (aumentar) as propriedades dos materiais termoplásticos e seus compósitos perante os metais e termofixos.

Alguns dos polímeros possuem suas propriedades mecânicas e térmicas aumentadas com a colocação de reforços, como as fibras de vidro e retardantes de chama. Contudo a indústria ainda precisa de polímeros mais resistentes (mecanicamente e termicamente) em substituição aos metais e termofixos principalmente nas áreas de eletroeletrônicos e com baixo custo para aumentar a competitividade com mercados como a China.

A utilização da irradiação por feixe de elétrons é utilizada em cabos elétricos de cobre envoltos com policloreto de vinila (PVC), para que ocorra a cura entre os dois. Outros polímeros também são utilizados para a irradiação, porém com a adição de aditivos de reticulação.

O PP vem como um material que apresenta baixo custo e não necessita de aditivos para promover o processo de irradiação.

Por todas estas razões, este trabalho tem a finalidade de avaliar o efeito sobre as propriedades mecânicas e térmicas do compósito de PP reforçado com fibra de vidro e retardante de chama (PP/FV), submetido ao tratamento de irradiação ionizante, através da utilização de feixe de elétrons com diferentes doses de irradiação. O resultado esperado para tal processo é o aumento principalmente das propriedades mecânicas e térmicas do compósito.

1.1 OBJETIVOS

As modificações causadas nos polímeros pela irradiação ionizante são de grande interesse para a indústria. Atualmente é muito utilizada para esterilização de embalagens de alimentos e produtos da área biomédica, porém com grande potencial para as indústrias automobilísticas e eletroeletrônicas onde se deseja obter o aumento das propriedades mecânicas e térmicas principalmente dos compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da irradiação de feixe de elétrons nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito de PP/FV.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Obter corpos de prova do compósito de PP/FV através do processo de injeção para posterior tratamento por irradiação de feixe de elétrons;
- b) Tratar os corpos de prova do compósito de PP/FV através da irradiação de feixe de elétrons sobre a superfície dos mesmos, variando-se as doses de irradiação em 50, 100, 150 e 200 kGy;
- c) Analisar a influência da irradiação do feixe de elétrons sobre as propriedades térmicas do compósito de PP/FV, através dos ensaios físico-químicos de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Fio Incandescente e *Glow Wire* especial;
- d) Analisar as mudanças da estrutura química do compósito de PP/FV, após o tratamento de irradiação de feixe de elétrons através de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e da Difração de Raios X (DRX).
- e) Avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas do compósito de PP/FV, após o tratamento de irradiação de feixe de elétrons através de Ensaio de Tração;
- f) Avaliar a microestrutura dos corpos de prova do compósito de PP/FV após o tratamento por irradiação do feixe de elétrons através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os conceitos e fundamentos sobre materiais compósitos, polipropileno e fibras de vidro, radiação ionizante, aceleradores de elétrons, feixe de elétrons, assim como os efeitos da radiação em polímeros.

2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são de grande importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis. São resultantes da combinação entre dois ou mais materiais formando um novo produto com características que diferem dos seus constituintes. Estes materiais são produzidos através da mistura física de uma fase dispersa (partículas, fibras ou mantas) em uma fase contínua, denominada de matriz (NETO; PARDINI, 2006; SHELDON, 1982).

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, transmitindo as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras e protegendo-as do ambiente exterior (MANO, 1991).

Segundo Mano (1991), os materiais estruturais devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, geralmente, se encontram nas fibras. O seu papel é suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis.

A principal motivação do mercado em produzir materiais compósitos, com altas propriedades mecânicas e baixas densidades, é substituir materiais usualmente utilizados, como o aço e a madeira. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras (cerâmicas ou poliméricas) de alto módulo elástico e resistência mecânica, permite a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas, que podem ser superiores ao aço, alumínio e outros.

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados por fibras (curtas ou longas) dependem de muitos fatores como adesão fibra-matriz, fração volumétrica de fibras, razão de aspecto das fibras e orientação (AGARWAL; BROUTMAN, 1980; GIBSON, 2010).

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos (termofixos), sendo que a principal diferença entre eles é que ao serem aquecidos os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes. O mesmo não ocorre com os termorrígidos, pois não se tornam fluidos, devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação).

Com o desenvolvimento de termoplásticos com resistência a altas temperaturas, houve um crescimento na utilização dos mesmos para a aplicação de materiais compósitos. As poliamidas (PA), polisulfonas (PSU), poliétersulfonas (PES), dentre outros materiais, são exemplos (COLLYER; CLEGG, 1995).

A combinação de baixa densidade, resistência química, custo baixo e um balanço entre rigidez e tenacidade permite que termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes (ELMAJDOUBI; VU-KHANH, 2003).

A utilização de polímeros termoplásticos de uso geral (commodities), como o Polietileno (PE), PP e poliestireno (PS), são de grande interesse por apresentarem baixo custo e propriedades que podem ser melhoradas com a aplicação de fibras de reforço, como a fibra de vidro (MICHALAK, 2016).

As fibras de vidro são as mais utilizadas como reforços, principalmente em termoplásticos para a moldagem por injeção. No caso do PP usa-se as fibras de vidro com agentes de acoplamento com seus copolímeros modificados (anídrico maleico) para melhorar a adesão entre a fibra/matriz. O anídrico maleico pode atuar com a formação de resíduos pró-degradação na matriz polimérica (DE PAOLI, 2008).

Quando o compósito é submetido a processos de degradação (envelhecimento, irradiação, etc.) a degradação da poliolefina pode formar alguns grupos polares, como as carbonilas e hidroxilas, entre outras causando deteriorização da fibra/matriz.

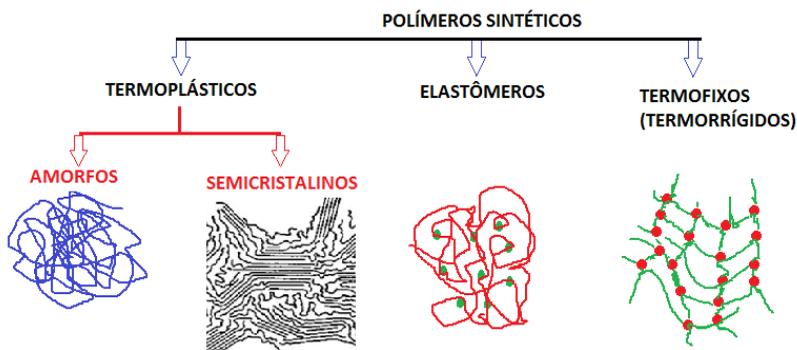
Tancrez; Rietsch e Pabiot, (1994) comentam que o PP é um material muito utilizado na indústria devido às inúmeras qualidades, tais como a facilidade de produção, boas características mecânicas, devido, em grande parte, a sua natureza semicristalina e a sua inércia química, sendo possível sua aplicação mesmo em meios corrosivos.

O uso de PP com fibra de vidro é objeto da investigação científica e tecnológica deste trabalho, em função do grande atrativo deste compósito para aplicações de engenharia, principalmente em relação custo/desempenho mecânico. A maioria dos desenvolvimentos avançados com o PP está concentrada na melhoria das características dos materiais compósitos, ou seja, da interface polímero-reforço (LOPES; SOUZA, 1999; MADDAH, 2016).

2.2 POLIPROPILENO COMO MATRIZ EM COMPÓSITO

Os polímeros são materiais orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam alta massa molecular, ou seja, é uma macromolécula composta por milhões de unidades de repetição (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). Podem ser sintéticos ou naturais. Como exemplos de polímeros naturais têm-se a celulose, o amido e o colágeno, e de polímeros sintéticos tem-se o PP, o PVC, a poliamida (PA) e o PE (MORRISON; BOYD, 1986). Os polímeros são frequentemente classificados em três tipos: termoplásticos, termofixos e elastômeros. A Figura 1 apresenta a classificação dos polímeros sintéticos em termoplásticos, elastômeros e termofixos.

Figura 1 – Classificação dos polímeros sintéticos encontrados na literatura.



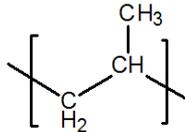
Fonte: Canevarolo Junior (2007).

Os polímeros termoplásticos possuem a capacidade de amolecer e fluir com o aumento da temperatura e da pressão (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). Ao passarem por novas aplicações de temperatura e pressão ocorrem transformações físicas reversíveis (DANTAS, 2005). São polímeros lineares ou ramificados, podendo ou não ser cristalinos (CANEVAROLO JUNIOR, 2007), sendo que suas propriedades mecânicas variam conforme o tipo do termoplástico.

O PP é um polímero ou plástico, sendo suas unidades monoméricas o propeno ou propileno. Ele é abundante com baixo custo de obtenção e reciclável. A sua forma molecular é $(C_3H_6)_n$ e pode ser moldado usando apenas aquecimento. Possui uma estrutura similar ao

PE, sendo que a diferença está no grupo metil ligado ao carbono em substituição ao hidrogênio no PE, mas com ponto de amolecimento mais elevado, alta resistência a produtos químicos e a umidade (CANEVAROLO JUNIOR, 2007). A Figura 2 mostra a estrutura da molécula do PP.

Figura 2 – Estrutura da molécula do Polipropileno.



Fonte: Canevarolo Junior (2007).

O PP é um polímero incolor, atóxico, inodoro e com densidade de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$ e índice de refração 1,45, sendo mais leve do que outros polímeros (sua massa molar geralmente está entre 80.000 e 500.000 g/mol). Sua estrutura é caracterizada por ser apolar, apresentando boa resistência química e somente sendo dissolvido por soluções apolares, apresentando interações com soluções polares (MADDAH, 2016). É um polímero semicristalino, podendo apresentar entre 60 a 70% de cristalinidade. Suas temperaturas de transição vítrea e de fusão estão em torno de -18°C e de 165°C .

Quando comparado com outros polímeros similares, ele apresenta boas propriedades mecânicas independentemente do tipo de grade analisado. Suas propriedades podem ser melhoradas quando incorporado em sua estrutura outros monômeros ou fibras, aumentando, por exemplo, a resistência ao impacto e a rigidez elástica (CALLISTER, 2008). A Tabela 2 mostra a comparação entre as propriedades mecânicas de alguns polímeros termoplásticos.

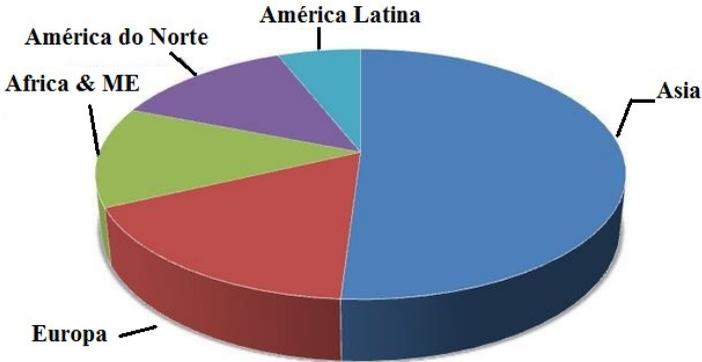
Tabela 1 – Comparação das propriedades mecânicas de alguns polímeros termoplásticos.

	PP	NYLON	PVC	ABS	PEAD	PS
Resistência ao impacto (J/mm²)	0,3–4,3	0,7–2,5	0,7–2,0	2,0–8,1	1,0–8,0	0,1–2,0
Resistência a tração (MPa)	29–38	48–84	60	17–62	21–38	17–84
Resistência a flexão (MPa)	34–55	55–110	93	24–93	14–20	27–117
Elongação sob tração (%)	50–600	60–350	07–40	10–140	50–800	1,0–60
Módulo de elasticidade (GPa)	0,9–1,4	1,0–2,8	2,4–4,1	0,7–3,0	5,5–10,4	1,7–4,1

Fonte: Lieberman; Barbe (1988).

O PP é utilizado em uma ampla variedade de aplicações, que vai desde a área de embalagens até a automobilística. A nível mundial, a produção e a procura do PP foram dominadas pelos países desenvolvidos no início dos anos 2000 (PLASTEMART, 2014). O crescimento é impulsionado pela China, que emergiu como um líder global em produção e consumo, seguida pela Coréia do Sul e Japão (Figura 3). O aumento do consumo de indústrias de embalagens foi o maior em 2011, quando representou cerca de 30% da demanda global. A indústria de equipamentos e instalações demonstrou a segunda maior taxa de crescimento em termos de demanda durante esse período (PLASTEMART, 2014).

Figura 3 – Capacidade de produção de polipropileno por região em 2014.



Fonte: Modificado Mgroup (2014).

Atualmente existem cinco principais fornecedores de PP, que detêm cerca de 35% do mercado global. Entre as principais empresas que dominam o mercado estão a Braskem, a LyondellBasell, a INEOS, a SABIC e a PetroChina. O crescimento prevê um aumento de 42,3 milhões de toneladas em 2011 para 62,4 milhões de toneladas até 2020 (MCGROUP, 2014).

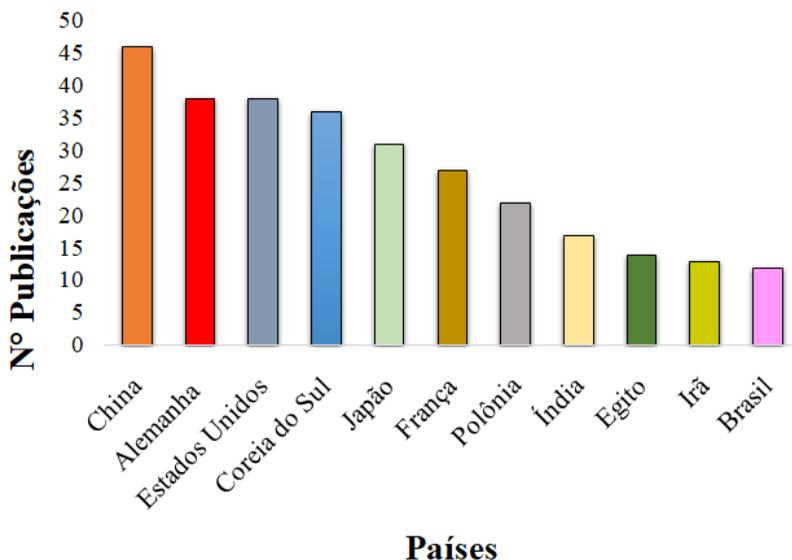
As indústrias de equipamentos elétricos e eletrodomésticos também registraram crescimento substancial no consumo de polipropileno e contribuíram para o crescimento da demanda global entre 2000 e 2011. A indústria de equipamentos e instalações e a indústria elétrica também deverão registrar um crescimento elevado em termos de demanda de polipropileno até 2020, porém com uma demanda menor em relação a de embalagens (PLASTEMART, 2014).

O PP é o segundo polímero mais comercializado no mundo após o PE. A procura global de polímeros atingiu cerca de 218 milhões de toneladas e a quota de PP no consumo total de polímeros é de cerca de 25%. Dentre os vários tipos de PP, o formado por homopolímeros é o utilizado para a moldagem por injeção na construção de componentes para automóveis, eletrodomésticos, elétricos, entre outros (PLASTEMART, 2014). Esta diversidade faz com que o PP tenha um aumento no número de pesquisas e desenvolvimento de novas formulações (grades) para a indústria.

Dentre os polímeros, o PP e o politereftalato de etileno (PET) são os dois materiais mais estudados no processo de irradiação,

principalmente em embalagens alimentícias e médicas. Em pesquisa realizada na base de dados Scopus com a descrição “*electron beam of polypropylene*” verifica-se crescimento nas pesquisas, sendo a China o país que mais apresentou publicações nesta área entre 2000 e 2016 (SCOPUS, 2016), conforme Figura 4. O Brasil aparece com um número de 13 publicações entre 2000 e 2016.

Figura 4 – Países com publicações na área de “*Electron Beam of polypropylene*” de 2000 a 2016.



Fonte: Scopus (2016).

O crescimento do mercado na produção e utilização da resina de PP fez com que houvesse um aumento na produção dos seus compósitos (com utilizações de fibras de vidro, fibras de carbono, etc.). As oportunidades de utilização destes compósitos são nas indústrias de transporte, bens de consumo e eletroeletrônicos. O mercado de compósitos de resina de PP estima atingir um crescimento de 6,0% até 2021 em relação a 2016. Os principais fatores para o crescimento do mercado são o uso crescente de materiais mais leves e o melhoramento no desempenho dos compósitos de polipropileno reforçados sobre metais e plásticos puros. Além disso, outros fatores são o uso crescente de materiais compósitos termoplásticos ambientalmente sustentáveis e a

substituição de metais em diferentes indústrias de uso final como as de eletroeletrônicos (LUNCITEL, 2016).

2.3 FIBRA DE VIDRO

A fibra de vidro começou a ser desenvolvida comercialmente no ano de 1939, no decorrer da 2ª Guerra Mundial, com o intuito de fornecer rigidez e leveza aos equipamentos bélicos (OTA, 2004). Atualmente, as fibras de vidro mais utilizadas são as do tipo E (E-glass), porém ainda existem as do tipo C e S. Na Tabela 2 é possível verificar a composição química de cada um desses tipos. O tipo E apresenta boa resistência elétrica, o tipo C resistência química e o tipo S resistência mecânica. Essas fibras são obtidas a partir da mistura de óxidos de Si, Al, B, Ca e Mg, e são normalmente usadas como reforços para termoplásticos devido ao seu baixo custo (OTA, 2004).

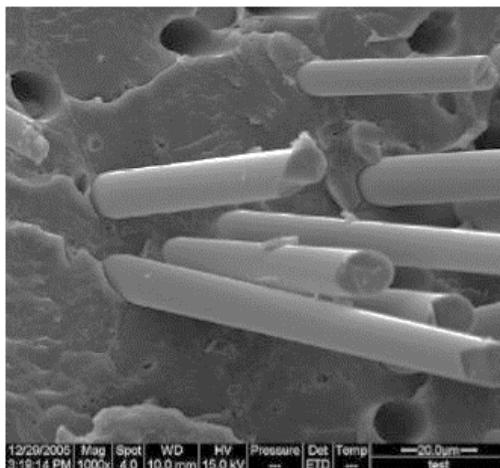
Tabela 2 – Composição (%) típica das fibras de vidro.

Tipos	SiO₂	Al₂O₃	B₂O₃	MgO	CaO	Na₂O
Vidro –E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro –C	65,0	4,0	5,0	3,0	14,7	8,5
Vidro –S	65,0	25,0	-	10,0	-	-

Fonte: Neto e Pardini (2006).

As fibras de vidro possuem boas propriedades mecânicas e são facilmente produzidas, onde são aquecidos os vidros e moldados por forças gravitacionais. Possuem alta resistência à tração, alto módulo de elasticidade, boa estabilidade dimensional e não são inflamáveis (MATTHEUS; RAWLINGS, 1994). A Figura 5 apresenta uma micrografia de MEV de um compósito PA66/Fibra de vidro.

Figura 5 – Micrografia de MEV de um compósito PA66/Fibra de vidro.



Fonte: Li; Li; Tang (2007).

As fibras de vidro são formadas por filamentos muito finos que se agregam por meio de aplicações de resinas, silicones, fenóis e outros compostos solúveis em solventes orgânicos. Também recebe outra substância catalisadora que pode conter óxidos de potássio, ferro, cálcio e alumínio (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003).

As fibras de vidro podem ser classificadas como curtas ou longas, e influenciam diretamente em suas propriedades mecânicas. As fibras curtas variam em torno de 0,3 cm de comprimento, enquanto as fibras longas podem ter de 0,6 a 1,2 cm de comprimento (DE PAOLI; RABELLO, 2013).

Os polímeros com fibras de vidro possuem algumas características que são o aumento da resistência ao calor, redução de custo, aumento da rigidez elástica, alteração nas propriedades elétricas, redução da flamabilidade, aumento da resistência ao impacto, maior estabilidade dimensional (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003). No entanto, o uso dessas fibras pode afetar as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos. Isto depende do tipo de fibra, comprimento da fibra (curta ou longa), orientação e dispersão das fibras, e ainda a interface entre a fibra e o polímero (WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003).

As fibras se caracterizam por apresentarem um comportamento anisotrópico promovendo comportamentos variados aos polímeros

conforme ângulo de ataque do esforço mecânico, podendo ser uma forma de garantir uma estabilidade mecânica em forma de compensação de perdas (DE PAOLI; REBELLO, 2013). Por esse motivo é de longe o reforço mais utilizado (BARCELLOS; SOUZA; SELKE, 2009).

2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE

A radiação ionizante abrange todos os tipos de radiação que contém um nível de energia quântica ou cinética muito superior ao da energia de ligação atômica. Estas radiações são capazes de ionizar moléculas que apresentam potencial de ionização de 10 a 15 elétron Volt (eV) (MOURA, 2006).

Os estudos, para este tipo de tecnologia (efeitos), começaram na época da 2ª Guerra Mundial, durante os trabalhos de desenvolvimento dos primeiros reatores nucleares. Naquela época, os pesquisadores constataram que os nêutrons produzidos no processo de fissão poderiam deslocar átomos de suas posições de equilíbrio na estrutura cristalina dos sólidos, mesmo distantes do combustível nuclear (KHARISOV; KARISSOVA; MENDEZ, 2013).

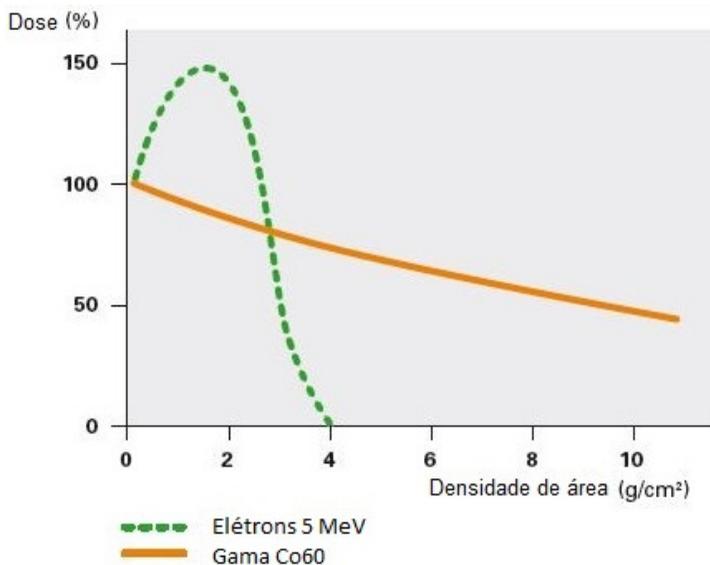
A radiação ionizante é geralmente dividida em dois grupos: a radiação corpuscular, devido às partículas energéticas (nêutrons, íons, elétrons, fragmentos de fissão, etc.), e a radiação eletromagnética, em que estão incluídas todas as radiações que apresentam oscilações elétricas e magnéticas, as quais são ondas que se propagam com a mesma velocidade e se diferenciam somente pelo seu comprimento de onda e possuem diferentes graus de penetração (raios X, raios gama, etc.) (KHARISOV; KARISSOVA; MENDEZ, 2013).

A principal diferença entre os raios gama e de elétrons de alta energia (beta) é a sua capacidade de penetração. A radiação beta é um feixe de partículas possuindo uma profundidade de penetração limitada. Pelo contraste, os raios gama, como forma de onda eletromagnética, têm uma capacidade de penetração muito maior. Em plantas com aceleradores de elétrons, o trabalho é feito com uma profundidade de penetração limitada e altas taxas de dose, enquanto que o trabalho em plantas gama usa alta capacidade de penetração com uma taxa de dose menor (BGS, 2017a).

A profundidade de penetração de elétrons de alta energia e raios gama é função de sua energia e da densidade dos produtos que estão sendo irradiados. A unidade para medir energia é o Joule (J), porém freqüentemente utiliza-se os eV, pois eles produzem dados que são fáceis para trabalhar (BGS, 2017b).

A taxa de dose depende do tipo de radiação, que no caso dos aceleradores de elétrons pode ser realizada em segundos. No caso dos raios gama, o processo pode demorar horas. Na Figura 6 observa-se a capacidade de penetração para os dois tipos de radiação, uma utilizando elétrons com 5 Mega elétron Volt (MeV) e outra com radiação gama de cobalto 60 (BGS, 2017b).

Figura 6 – Comparação da Capacidade de Penetração para Irradiação de Elétrons e de Raios Gama.



Fonte: Modificado de BGS (2017a).

Em termos físicos, a definição de dose é a energia de radiação absorvida por massa, ou seja, a quantidade de energia absorvida pela matéria com a radiação ionizante. Ela é determinada através da unidade de medida Gray (Gy) e quilo Gray (kGy) (FREIRE JUNIOR; VITAL, 2016; BGS, 2017b).

No sistema SI (Sistema Internacional de Unidades), utiliza-se o Gy em homenagem ao nome do físico britânico e pai da radiobiologia, Louis Harald Gray (1905-1965). Anteriormente, utilizou-se a unidade Rad (que representa "dose absorvida por radiação") (BGS, 2017b).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$$
$$10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad}$$

O uso industrial de polímeros que ficam expostos, no campo estrutural, mecânico, elétrico e óptico, aos efeitos de algum tipo de radiação, vem crescendo ao longo dos tempos, pois a radiação ionizante tem encontrado diversas aplicações, tais como, preservação de alimentos, esterilização de produtos médico odontológicos, modificação de estruturas poliméricas, entre outros (KHARISOV; KARISSOVA; MENDEZ, 2013).

A irradiação produz cisão das cadeias poliméricas, criação de radicais livres, formação de gases e produtos de baixa massa molecular, reticulação, etc. Os processos de cisão e reticulação das cadeias podem ocorrer simultaneamente, acompanhados de mudanças na estrutura e nas propriedades físico-químicas dos polímeros. O nível de degradação depende da estrutura química de cada material polimérico, sendo maior quando a exposição é realizada na presença de oxigênio (BUTTAFAVA et al., 2002).

As radiações eletromagnéticas são produzidas no processo de freamento de elétrons de alta energia pela matéria (O'DONNELL, 1989, O'DONNELL; SANGSTER, 1970, KABANOV et al., 2009). Podem ocorrer por efeito fotoelétrico (fótons absorvidos), Compton (interação fótons com o elétron) ou produção de pares (fóton perde energia na colisão com o núcleo do átomo).

As fontes de radiação podem ser divididas em dois grupos: as que empregam isótopos radioativos naturais ou artificiais e as que empregam algum tipo de acelerador de partículas. Para o primeiro grupo as fontes utilizadas são ^{226}Ra (Radio), ^{22}Rn (Radônio), ^{60}Co (Cobalto), ^{137}Cs (Césio) e ^{90}Sr (Estrôncio). No segundo grupo podem ser encontrados tubos de raios X e aceleradores lineares de elétrons, no qual podem ser utilizados os feixes de elétrons (EB, do inglês *Electron Beam*) (SPINKS; WOODS, 1964). Nas indústrias, as fontes mais utilizadas atualmente são as de feixe de elétrons e os raios X. Na Tabela 3 observa-se de modo mais completo os tipos de radiações e algumas características de cada uma.

Tabela 3 – Tipos de Emissões radioativas

Tipo	Grau de penetração	Velocidade	Partícula	Nº de massa	Carga
α	Não-penetrante, mas causa danos	10% de c	núcleo de hélio-4: ${}^4_2\text{He}$, ${}^4_2\alpha$, α	4	+2
β	Moderadamente penetrante	Menos de 90% de c	elétron: ${}^0_1\text{e}$, β^- , β	0	-1
γ	Muito penetrante, frequentemente acompanhada de outra radiação	c	fóton	0	0
β^*	Moderadamente penetrante	Menos de 90% de c	pósitron: ${}^0_{+1}\text{e}$, β^+	0	+1
p	Penetração baixa ou moderada	10% de c	próton: ${}^1_1\text{H}$, p, p	1	+1
n	Muito penetrante	Menos de 10% de c	nêutron: ${}^1_0\text{n}$, n	1	0
EB	Moderadamente penetrante	< 90%	e^-	0	-1
Raios X	Muito penetrante	c	fóton	0	0

Fonte: Atkins; Jones (2006).

2.4.1 Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons de uma superfície de um material quando há interação de uma onda eletromagnética de frequência suficientemente alta. O efeito pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, no qual arranca elétrons da placa. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Heinrich Hertz em 1887 (EISBERG; RESNICK, 1979). O efeito fotoelétrico implica que, normalmente sobre metais, se faça incidir um feixe de radiação com energia superior à energia de remoção dos elétrons do metal, provocando a sua saída das órbitas (EISBERG; RESNICK, 1979).

A interação no efeito Fotoelétrico ocorre quando a energia total do fóton (E_0) é transferida para um elétron atômico simples. Neste caso o elétron é ejetado de um átomo com uma energia igual à diferença entre

a energia do fóton e o potencial de ionização do elétron no átomo (E_s) (Equação 1).

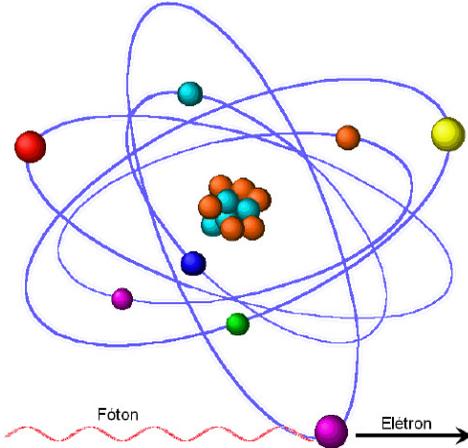
$$E_e = E_o - E_s \quad (1)$$

Através de fótons de baixa energia, a maioria dos elétrons é ejetada perpendicularmente à direção dos fótons incidentes. Ao aumentar a energia, a distribuição varia de modo crescente. A interação fotoelétrica não é possível com elétrons livres, pois a energia e o momento são conservados devido ao recuo dos átomos.

Ao se criar uma vacância devido à perda de um elétron de uma camada atômica interna, o elétron pertencente a camada mais externa ocupará o lugar, com a emissão de radiação X característica (radiação fluorescente) ou de elétrons Auger de baixa energia (Figura 7).

Todo o efeito fotoelétrico ocorre quando se tem materiais de alto número atômico ou quando há fótons de baixa energia (SPINKS; WOODS, 1964).

Figura 7 – Efeito Fotoelétrico.



Fonte: Nogueira (2008).

2.4.2 Efeito Compton

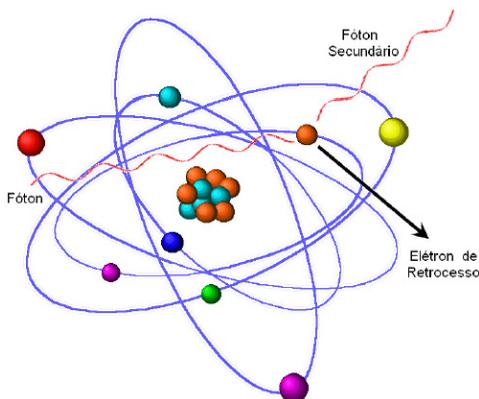
O Efeito Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron fracamente ligado ou livre sendo o mesmo ejetado do átomo pelo fóton, perdendo parte da sua energia (EISBERG; RESNICK, 1979). Na Figura 8 pode-se observar o efeito, onde são gerados elétrons de retrocesso e fótons secundários.

Neste efeito o fóton incidente transmite parte de sua energia ao elétron que é acelerado, com isso a outra parte da energia é utilizada para a criação de outro fóton, no qual apresenta energia menor que a do incidente. A energia do elétron é dada pela Equação 2, em que E_o e E_γ são, respectivamente, a energia do fóton incidente e a do fóton formado.

$$E_e = E_o - E_\gamma \quad (2)$$

Interações Compton são predominantes para fótons com energias entre 1 e 5 MeV, e em materiais com número atômico alto. O efeito Compton é o responsável pelas interações da radiação gama com a matéria no intervalo de energia que vai de alguns keV até 6 MeV (Figura 3). A sua probabilidade de ocorrência é proporcional ao número atômico do absorvedor e varia com o inverso da energia do fóton (EISBERG; RESNICK, 1979).

Figura 8 – Efeito Compton.

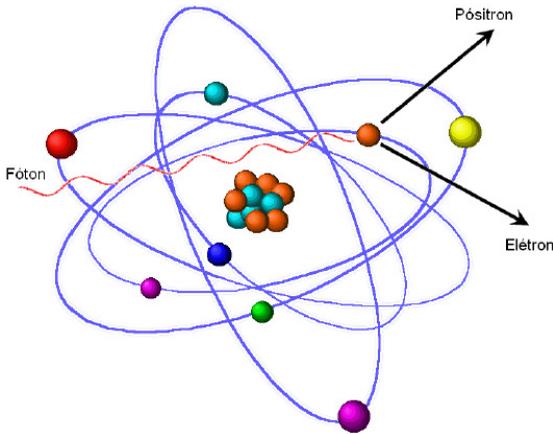


Fonte: Nogueira (2008).

2.4.3 Pares de Elétrons

Na produção de pares de elétrons, um fóton de alta energia perde toda a sua energia quando colide com o núcleo do átomo ou com os elétrons. Quando o fóton é absorvido pelo núcleo gera um elétron e um pósitron (Figura 9) (BOVEY, 1958).

Figura 9 – Produção de Pares.



Fonte: Nogueira (2008).

A Equação 3 representa a energia do fóton incidente (E_o) menos a energia gasta na formação das duas partículas, dividida entre a energia cinética do elétron (E_e) e a do pósitron (E_p).

$$E_o = E_e + E_p + 2m_0c^2 \quad (3)$$

A ocorrência do efeito Fotoelétrico é com fótons de baixa energia, aproximadamente 0,1 MeV, por sua vez, a produção de pares ocorre para fótons com energia superior a 1,02 MeV. O efeito Compton ocorre predominantemente com fótons de média energia (entre 0,5 a 3,5 MeV) (BOVEY, 1958; SPINKS; WOODS, 1964).

2.4.4 Acelerador de Elétrons

A utilização da irradiação com feixe de elétrons começou na década de 1950. Desde 1997, o desenvolvimento ocorreu com maior ênfase e eficácia para os polímeros. No processo com feixe de elétrons são utilizados aceleradores de elétrons, na maioria dos casos lineares como fonte de radiação. Este tipo de equipamento oferece várias vantagens em relação a fontes de radioisótopos. Estas vantagens são apresentadas no baixo custo de operação e na produção de feixe de alta energia. Outra vantagem oferecida é a segurança de manuseio e operação (SWALLOW, 1960).

Os aceleradores de elétrons são muito utilizados no processamento industrial para modificação de polímeros e a polimerização de superfície (FERRO, 2003).

Atualmente, os aceleradores ofertados para os processos industriais produzem elétrons na faixa de energia de 0,5 a 10 MeV oferecidos pelo processo direto ou indireto.

O processo direto é obtido através de um filamento de tungstênio no qual fornece elétrons para um tubo de aceleração a vácuo. O tubo possui eletrodos polarizados com tensões contínuas, no qual os elétrons adquirem energia cinética suficiente para formar um feixe de elétrons (SPINKS; WOODS, 1964).

No processo indireto, os elétrons são ejetados em pequenos pulsos produzindo uma radiação eletromagnética interna de radiofrequência (RF). Este tipo de equipamento fornece elétrons com energias entre 10 e 30 MeV (MIRANDA, 1999).

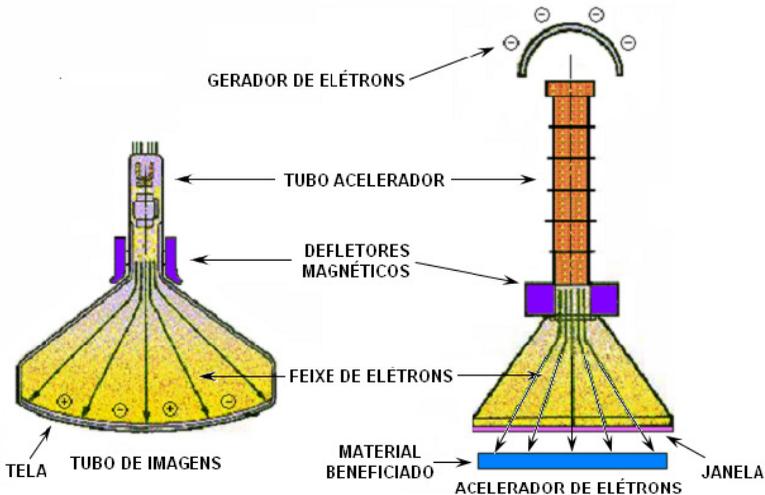
O acelerador de elétrons é um dispositivo que aplica forças nas partículas carregadas com uma combinação de campos magnéticos e elétricos, gerando íons com velocidades e energia cinética altas. Ao oferecer um potencial de alta tensão entre o cátodo e o ânodo, e ainda no vácuo, o cátodo emite o feixe de elétrons que possui energia suficiente para atravessar a janela de saída (SWALLOW, 1960).

Para que o processo seja eficaz, toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo, permitindo que a focalização e a aceleração do feixe em direção a janela sejam adequadas (MIRANDA, 1999).

Segundo MOURA (2006), o acelerador de elétrons pode ser comparado a um tubo de televisão (Figura 10). Na televisão e no acelerador, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial elétrico. O valor do diferencial para a televisão é em torno de 15 mil eV e nos aceleradores da ordem de milhões de eV. O processo em uma

televisão ocorre quando os elétrons atingem uma tela multicolorida que gera a imagem. Nos aceleradores industriais (diferença de potencial é da ordem de 100 vezes superior), há uma passagem (janela de titânio) pelo qual os elétrons são direcionados para a amostra.

Figura 10 – Comparação entre um acelerador de elétrons e um tubo de imagem de Televisão.



Fonte: Moura (2006).

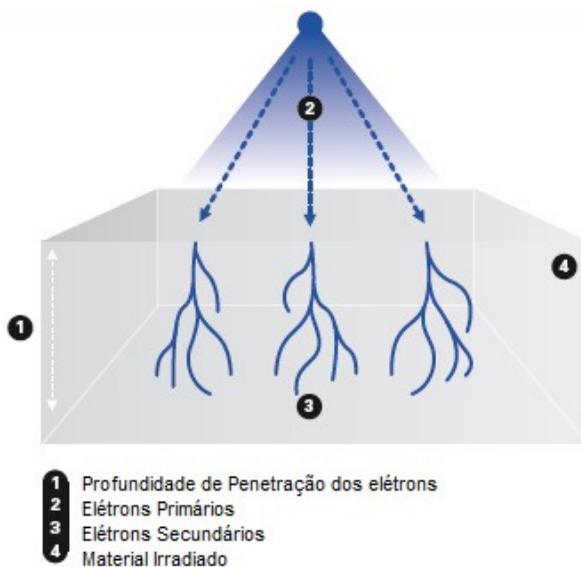
Os elétrons, ao passarem perto do núcleo, podem sofrer espalhamento elástico e inelástico. Quando é inelástico ocorre emissão de radiação eletromagnética de freamento (fótons de “Bremsstrahlung”). Ao interagirem com o núcleo de algumas substâncias em energias mais altas ($E > 8 \text{ MeV}$), os fótons podem promover reações nucleares. A energia gerada em sua maior parte é absorvida pela matéria e convertida em calor, levando a um aquecimento do material quando submetido à radiação (CLEGG; COLLYER, 1991).

2.5 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS

A absorção das radiações de alta energia (ou radiações ionizantes), seja de natureza eletromagnética ou corpuscular, ocorre através de interações da radiação com o núcleo e com a nuvem

eletrônica dos átomos. As mudanças químicas e físicas dependem da composição química do material irradiado e da natureza da radiação. A interação de radiações de alta energia com polímeros envolve a formação de espécies ionizadas e excitadas. Na Figura 11 é mostrado como se comportam os elétrons ao interagirem com o material, pois para a reticulação de polímeros, os feixes de elétrons são usados principalmente por necessitarem de doses de radiação relativamente altas (BGS, 2017a).

Figura 11 – Efeito da Irradiação com “*Electron Beams*” na profundidade de penetração dos Elétrons.



Fonte: Modificado de BGS (2017a).

As mudanças na estrutura molecular e na massa molecular podem provocar nos materiais irradiados a redução ou aumento de propriedades mecânicas, perda de transparência (ocorre amarelamento), microfissuras, entre outros (CLOUGH, 1988).

A caracterização destas modificações pode ser realizada por diversas técnicas de caracterização físico-química, morfológica e mecânica, como FTIR, DSC, resistência à tração; MEV, etc. (CLOUGH, 1988).

A radiação é utilizada para modificar os polímeros por meio das alterações moleculares resultantes das reações induzidas pelas radiações ocorridas devido a um dos seguintes efeitos: (i) cisão (degradação) da cadeia principal do polímero (diminuição do peso molecular), e (ii) formação de ligações cruzadas (reticulação) nas cadeias dos polímeros (aumento da massa molecular). Além desses efeitos, a radiação provoca a oxidação, o aparecimento de cor, a produção de gases, a formação e saturação de duplas ligações, entre outros (CLOUGH, 1988).

A reticulação por radiação é basicamente adequada para todos os tipos de polímeros que podem ser reticulados quimicamente pelo uso de iniciadores radicais (por exemplo, peróxidos). No entanto, ao contrário dos métodos químicos de reticulação, a reticulação de radiação ocorre a baixas temperaturas. Do ponto de vista das quantidades, os polímeros mais importantes para serem reticulados por radiação são o PE, o PA e o PVC. A reticulação de elastômeros termoplásticos, por exemplo o butadieno estireno (SBR), está se tornando cada vez mais importante. O PP também pode ser reticulado por radiação e por se tratar de um polímero de baixo custo é bastante estudado no meio acadêmico (BGS, 2017b).

Segundo CLOUGH (1988), alguns polímeros apresentam cisão das cadeias, enquanto que em outros, como PE, PS, PVC, borracha natural, etc., ocorre a reticulação. A Figura 12 apresenta uma pirâmide de diferentes tipos de polímeros comerciais adequados para radiação.

Figura 12 – Performance de Irradiação dos diferentes tipos de polímeros.



Fonte: Modificado de BGS (2017b).

O efeito produzido depende da estrutura do polímero e da natureza das condições de irradiação (temperatura, dose, ambiente, etc.). A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela sua estrutura molecular. Em qualquer situação, o melhor comportamento sob irradiação tem sido obtido em polímeros ricos em anéis aromáticos (CLOUGH, 1988).

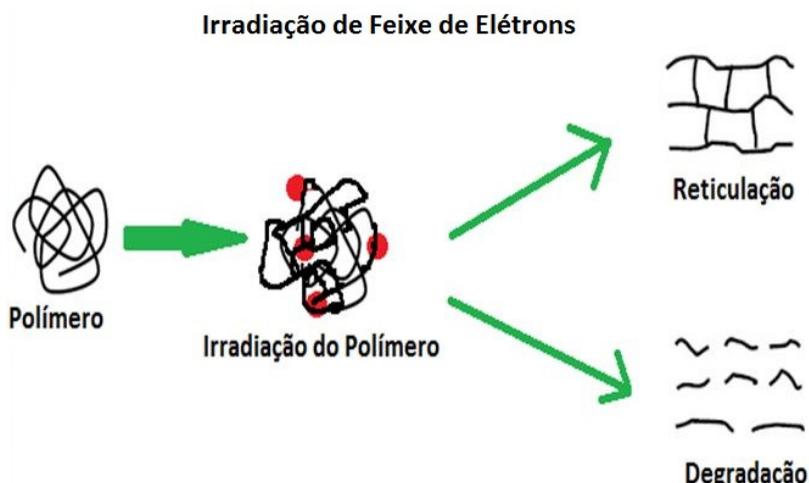
O grau de cristalinidade pode afetar o curso das alterações induzidas por radiação e a cristalinidade pode se alterar de acordo com a dose radioativa. A cristalinidade frequentemente decresce em função da irradiação, especialmente em altas doses e para moléculas que apresentam preferencialmente o mecanismo de reticulação (PEREIRA, 2003, DE PAOLI, 2008).

A reticulação é constatada em sólidos pelo aumento na dureza e fragilidade. O processo de cisão de cadeias resulta em sólidos mais dúcteis. Constatou-se que o processo de reticulação melhora as propriedades dos polímeros, aumentando a massa molecular, a temperatura de fusão e a resistência à tração e diminuindo a solubilidade e o alongamento do polímero (PEREIRA, 2003).

A irradiação de polímeros com radiação de alta energia conduz à formação de intermediários muito reativos na forma de estados

excitados, íons e radicais livres. Estes intermediários são guiados quase instantaneamente, formando novas ligações ou estruturas no arranjo. Os efeitos finais destas reações são a formação de produtos oxidados, enxertos de copolímero, reticulação e cisões das cadeias principais ou secundárias (degradação), conforme ilustra a Figura 13. A cisão e a reticulação podem coexistir, embora a prevalência de um ou outro dependa de muitos fatores, como a estrutura inicial molecular, morfologia do polímero, e as condições de irradiação antes, durante e após o processo (GOEL et al., 2013).

Figura 13 – Resultado do Efeito da Radiação nos Polímeros (reticulação ou degradação)



Fonte: Modificado de Goel et al. (2016).

As reações de reticulação em polímeros são favorecidas pela presença de grupos insaturados, ausência de oxigênio, alta mobilidade e envolvimento das cadeias moleculares. A cisão das cadeias é favorecida por restrições à rotação da cadeia, níveis elevados de cristalinidade e presença de oxigênio (GOEL et al., 2013). A reação de reticulação transforma um polímero com cadeia linear em um tridimensional, onde a estrutura reticulada tem massa molecular ultraelevada, é insolúvel em qualquer solvente e têm as propriedades mecânicas melhoradas. Porém, a degradação resulta numa redução da

massa molecular e perda das propriedades físicas do polímero (CHARLESBY, 1985).

No processo de irradiação dos polímeros pode ocorrer à formação de produtos gasosos, no qual, pode haver liberação de hidrogênio molecular e de hidrocarbonetos de baixa massa molar, como por exemplo, (CH_4). A quantidade e a composição dos gases sempre dependerão da natureza do polímero irradiado. Polímeros reticulados liberam principalmente hidrogênio molecular. A formação e produção de gases é consideravelmente afetada pelo estado físico do polímero, sua permeabilidade aos gases, temperatura de irradiação, entre outros (VERESHCHINSKII; PIKAEV, 1964).

A melhoria nas propriedades térmicas dos polímeros termoplásticos é evidente ao serem analisados por ensaios térmicos como os de *Glow Wire*, devido se tornarem termoelásticos. A reação de reticulação forma uma rede que inibe a tendência do fluxo do polímero, ou seja, em temperaturas mais altas o material se comporta como um elastômero. Com isso as propriedades de resistência térmica e mecânica são melhoradas significativamente (BGS, 2017b). Um exemplo é o PA66, não reticulado, onde os módulos de elasticidade praticamente caem para zero acima da temperatura de fusão do cristalito. Quando reticulado os módulos são superiores, aumentando a resistência, para temperaturas superiores a 350°C . Além disso, o coeficiente de expansão térmica é reduzido. O PA66 reticulado apresenta melhoria do índice de temperatura de 20°C (5.000 h, redução de 60% no alongamento ao intervalo) (MARTINI et al., 2016).

3 PARTE EXPERIMENTAL

O PP reforçado com fibra de vidro foi selecionado para este estudo por se tratar de um material com boas propriedades mecânicas, e também, por apresentar um menor custo em relação a outros materiais como os de engenharia (PA). Outro fator que influenciou na seleção do PP é não necessitar de aditivos com propriedades reticulantes para que ocorra a irradiação do material (PP). Além disso, ele pode ser comprado e injetado na forma do produto final para ser encaminhado para o processo de irradiação.

O material selecionado para o estudo foi o PP reforçado com 30% de fibra de vidro (PP30%FV) (Figura 14), doado pela empresa VAMP TECH S.p.A. com grade VAMPLLEN 3026 V0 CB T DF. Este material é um compósito reforçado com fibra de vidro curta, possuindo também elementos halogenados retardantes de chama. Este material foi desenvolvido para aplicações que necessitam de alta rigidez e alta resistência ao impacto.

Figura 14 – Pellet de PP30%FV - VAMPLLEN 3026 V0 CB T DF.



Fonte: Vamp Tech (2017).

O material compósito utilizado atende as exigências estabelecidas pela diretiva RoHS, (RoHS 2011/65/EU). Esta diretiva estabelece limites para determinados elementos que podem trazer danos a saúde e ao meio ambiente. O material PP30%FV é natural, ou seja, sem cor ou adição de pigmentos (*no color*), e possui as propriedades (químicas,

mecânicas e térmicas) que estão descritas na Tabela 4, de acordo com informações do fabricante (VAMP TECH, 2017).

Tabela 4 – Propriedades do material compósito de PP30%FV - VAMPLN 3026 V0 CB T DF.

PROPRIEDADES	NORMA	UNIDADE	PP30%FV
Densidade	ASTM D-792	g/ml	1,49
Índice de Fluidiez (230°C/2,16kg)	ISO-1133	g/cm ³	5
Absorção água (24h-23°C)	ASTM D-570	%	0,02
Temperatura de amolecimento Vicat	ASTM D-1525	°C	120
Glow wire teste (GWFI)	IEC 60695-2-12	°C/mm	850/1-2
Glow wire teste (GWIT)	IEC 60695-2-13	°C/mm	775/1-2
Resistência a Tração sob Ruptura	ISO 527-1/2	MPa	55
Alongamento sob Ruptura	ISO 527-1/2	%	2
Módulo de Elasticidade	ISO 527-1/2	MPa	8000
Resistência à chama espessura 3,2 mm	UL 94	-	V0
Resistência à chama espessura 1,6 mm	UL 94	-	V0
Resistência à chama espessura 0,8 mm	UL 94	-	V0

Fonte: Vamp Tech (2017).

3.1 MÉTODOS

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento dos estudos realizados neste trabalho.

3.1.1 Processo de moldagem por injeção de corpos de prova PP/FV

Um molde foi projetado de modo a produzir corpos de prova de PP30%FV de acordo com as normas da ASTM-D638, tipo I, para ensaios de tração (Figura 15) (ASTM-D638). Este molde foi acoplado a uma injetora modelo 420C 1000-250, marca Arburg, conforme Figura 16.

Figura 15 – Molde dos corpos de prova ASTM Tipo I.



Fonte: Autora (2017).

Figura 16 – Injetora utilizada para confecção dos corpos de prova.



Fonte: Arburg (2017).

A temperatura é uma variável importante para todas as fases na injeção, incluindo o aquecimento e o resfriamento do material e deve ser controlada, pois se a temperatura for baixa, o material apresentará alta viscosidade e será submetido a tensões de cisalhamento mais intensas, o que levará às fraturas na massa fundida e a um produto de má aparência e baixa homogeneização. Por outro lado, o PP em altas temperaturas de processamento e na presença de O₂ poderá sofrer oxidação e cisão das cadeias causando a degradação do material que se torna mais frágil (BILLIANI; FLEICHMANN, 1990). Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros de processo utilizados para a injeção dos corpos de prova, conforme orientação do fabricante em folha de dados (*datasheet*).

Tabela 5 – Parâmetros do processo de injeção dos corpos de prova.

DESCRIÇÃO	PARÂMETROS	UNIDADES
Temperatura Molde	65	°C
Temperatura Zona Alimentação	200	°C
Temperatura Zona de Compressão	203 e 206	°C
Temperatura Zona de Dosagem	210	°C
Temperatura no Bico	212	°C
Pressão Máxima de Injeção	512	Bar
Tempo de Resfriamento	10	S
Tempo de Recalque	9,15	S
Tempo de Injeção	1,47	S
Tempo de Ciclo	24,87	S

Fonte: Autora (2017).

3.1.2 Tratamento de irradiação com feixe de elétrons em amostras de PP30%FV

Os corpos de prova (tipo tração) do compósito de PP30%FV foram irradiados com doses de 50, 100, 150 e 200 kGy, para analisar o comportamento das propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas submetidas a irradiação com feixe de elétrons. As amostras foram irradiadas com feixe de elétrons em um acelerador de elétrons segunda

geração RHODOTRON com capacidade de até 10 MeV, 60 kV e 5 mA (Figura 17).

As doses foram escolhidas após algumas literaturas mostrarem que valores superiores a 200 kGy a degradação é muito grande para o PP. Desta forma definiu-se valores menores até o limite de 200 kGy (CHARLESBY, 1985, SOUZA; CHINELLATO; MOURA, 2009)

Figura 17 – Acelerador de Elétrons Segunda Geração RHODOTRON.



Fonte: IBA (2017).

O processo de irradiação expõe os produtos a feixes de elétrons acelerados com alta energia. Os elétrons depositam sua energia no produto, provocando a “ionização das moléculas”, essencial para promover a modificação do material irradiado (reticulação ou degradação). A aplicação da irradiação nos polímeros modifica sua estrutura química. Por estes motivos primeiramente é realizado um teste de dosimetria ao qual serão testadas as várias doses desejadas para o material determinando qual o melhor procedimento. Em materiais acabados é levado em conta o tipo de matéria-prima, densidade, peso e tamanho das embalagens (que não interferem no processo, ex: papelão, sacos plásticos, etc.) que acondicionam o produto e dose desejada. A partir destes parâmetros foi desenvolvido o processo de irradiação, (Figura 18).

Figura 18 – Processo de Irradiação com Acelerador de Elétrons.



Fonte: IBA (2017).

As amostras foram encaminhadas para irradiação embaladas em sacos plásticos. Durante o processo as amostras não são retiradas das embalagens. Para saber se o processo ocorreu de forma correta às amostras foram identificadas com as respectivas doses (Figura 19). Antes do processo as amostras receberam os selos radiosensíveis, indicativos de processo (amarelo-não tratado; laranja a vermelho – tratado). Estes selos dão garantia que o material foi realmente tratado pelo processo com as doses determinadas.

Figura 19 – Identificação dos corpos de prova de PP30%FV com e sem irradiação.



Fonte: Autora (2016).

3.1.3 Caracterização dos corpos de prova do compósito de PP30%FV com e sem tratamento por irradiação de feixe de elétrons

3.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste na emissão de feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons que atingem a amostra e interagem com os átomos. O feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado, e através de um tubo de raios catódicos, é exibido. Devido às amostras necessitarem serem condutoras, podem receber um fino revestimento de material condutor, como o ouro, o paládio e o cobre, formando um revestimento homogêneo que não interfere com a superfície analisada. Quando as radiações são captadas corretamente, fornecerão informações características sobre a amostra na forma de imagens. Estas imagens podem refletir a topografia da superfície, a diferença de composição, a cristalografia, etc. (CALLISTER, 2008). Foi utilizado o MEV com o objetivo de analisar a microestrutura da superfície de fraturas das amostras do compósito de

PP30%FV sem e com irradiação e avaliar o comportamento de interface entre matriz e fibra. Para a análise de MEV as amostras previamente secas em estufa foram colocadas sobre um suporte de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro com uma pulverizadora de alto vácuo Leica modelo EM SCD 500.

O um microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um JEOL modelo JSM-6390LV.

3.1.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem o objetivo de identificar e caracterizar os grupos funcionais presentes na amostra que se deseja analisar, através da frequência da vibração dos átomos (BARBOSA, 2013).

Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiação na região do infravermelho, esta energia é suficiente apenas para excitar seus estados rotacionais e vibracionais, e a relaxação desta energia se dá na forma de calor que é transferido para a vizinhança (SILVERSTEIN; WEBSTER; 1998). Esta absorção é quantizada, ocorrendo para comprimentos de onda bem definidos de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes, tal fato permite a identificação das moléculas ou pelo menos dos grupamentos químicos presentes. A região de trabalho para materiais poliméricos, na qual ocorrem às absorções dos grupos funcionais, se situa na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Para caracterizar os grupos funcionais presentes nas amostras não irradiadas e irradiadas com a técnica de transmissão, foram realizados os ensaios de FTIR a temperatura ambiente, utilizando o espectrômetro modelo Spectrum Frontier, marca PerkinElmer com torque de 147 N , resolução 4 cm^{-1} e varredura de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, sob o corpo de prova.

3.1.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas com o intuito de verificar e comparar a cristalinidade nas amostras não irradiadas e irradiadas. Para que um polímero possa ter estrutura cristalina é necessário que este tenha uma boa organização das unidades monoméricas, assim materiais com diversas ramificações e estereoquímica irregular apresentam-se com baixa cristalinidade.

As análises de difração de raios-X foram realizadas com um difratômetro Philips XPert, operado a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), geometria θ -2 θ , monocromador no feixe difratado. As medidas das amostras foram realizadas em corpos de prova cortados na forma de retângulos (21x 13 mm) e espessura de 3 mm. A varredura utilizada foi 0,02° a 2 s, com ângulo de 3 a 118°.

3.1.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A Análise Termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). O termo Análise Termogravimétrica (TG) é comumente empregado, particularmente em polímeros no lugar de TG por seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. O resultado de uma TG, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico, cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual de massa perdido ou ganho,

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares, um programador de temperatura, um sistema de fluxo de gás e um sistema de aquisição de dados computadorizado.

Para a determinação da perda de massa das amostras irradiadas foi usado o equipamento da marca PerkinElmer, modelo TGA 4000, no intervalo da temperatura ambiente 30°C até 800°C em atmosfera inerte (N_2) e de 800°C até 900°C em atmosfera oxidativa (O_2), com taxa de aquecimento de 20°C/min e massa da amostra de acordo com a Tabela 6. Os gases de arraste utilizados foram Nitrogênio 5,0 e Oxigênio 2,8 com fluxo de 20 ml/min.

Tabela 6 – Massa das amostras utilizadas nos ensaios de TG.

AMOSTRA	MASSA (mg)
PP30% FV 0 kGy	16,437
PP30% FV 50 kGy	14,428
PP30% FV 100 kGy	13,855
PP30% FV 150 kGy	14,293
PP30% FV 200 kGy	25,846

Fonte: Autora (2017).

3.1.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica utilizada para caracterizar a estabilidade dos materiais. Consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperatura entre o material de referência e o material em estudo, ou seja, baseada nos processos de troca de calor, que permitem identificar e quantificar reações exotérmicas e endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Os picos endotérmicos são referentes à fusão e cura enquanto os exotérmicos são referentes à cristalização, degradação, etc. Essas reações podem ser associadas a processos de cristalização, fusão, transição vítrea, relaxação térmica, transições de fases, entre outros. A quantificação dessas reações pode ser obtida através do cálculo da variação de entalpia (associada à área do pico da reação) (AVRAMI, 1939; AUGIS; BENNETT, 1978; ALTÚZAR; VALENZUELA, 1991).

Para verificar os efeitos da irradiação com as diferentes doses sobre as temperaturas de transição do PP para as amostras de PP30%FV foi utilizado o DSC. O equipamento foi o Calorímetro marca PerkinElmer, modelo DSC 6000. Para cada medida foram usadas amostras com aproximadamente 10 mg, colocadas em uma panela de Al, sob atmosfera de N₂. A varredura a 20 °C/min foi feita até 210 °C, a fim de não alcançar a temperatura onde o material começa a degradar e conseguir observar os pontos de fusão e cristalização do material, com temperatura de início de 70 °C.

Para calcular a cristalinidade do compósito por DSC foi utilizado a Equação 4 de cristalinidade (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

$$X_c \% = \frac{[\Delta H_f]}{[1-W] \cdot \Delta H_{f100\%}} \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo:

ΔH_f – calor de fusão da amostra em estudo obtido pelo ensaio de DSC;
 $\Delta H_{f100\%}$ – calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino, valor especificado de 209 J g⁻¹ para o PP (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

W – Porcentagem de fibra de vidro incluída no PP

3.1.3.6 Ensaio de Tração

Para a verificação das modificações das propriedades mecânicas de tração do PP30%FV com e sem o processo de irradiação foi utilizado uma Máquina de Ensaio Universal (MTS), a qual possui duas zonas de ensaio, uma na parte inferior (garras fixas), onde são realizados os ensaios de tração, e uma zona superior, onde podem ser modificados os dispositivos, para os ensaios de compressão e flexão. O acionamento principal da máquina é servo-mecânica por meio de fusos nas colunas laterais e a fixação dos corpos de prova nas garras é realizado por meio de uma unidade hidráulica. Uma célula de carga fixa (não intercambiável) é utilizada para mensurar a força durante o ensaio e a deformação dos corpos de prova pode ser medida de duas maneiras: por meio do deslocamento da travessa horizontal ou por meio do vídeoextensômetro.

As amostras foram submetidas ao ensaio de tração conforme norma ASTM D638 (ASTM D 638, 2014). O número de corpos de prova ensaiados correspondeu a 10 (dez). Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios MTS, modelo E45.305, com a ajuda de um vídeo extensométrico para medir a deformação dos corpos de prova. A célula de carga utilizada foi de 300kN e velocidade de 1mm/mim. Foram testadas diversas velocidades e a que apresentou melhor resultado foi a de 1mm/mim.

Com o ensaio de tração foram determinados os valores de Limite de resistência ao escoamento (Tensão de escoamento), alongamento e Limite de resistência a tração (Tensão máxima).

3.1.3.7 Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente – *Glow Wire*.

O ensaio de fio incandescente (*Glow Wire*) tem por objetivo simular a tensão térmica que pode ser produzida por fontes de calor em isolantes elétricos (plásticos) e materiais sólidos utilizados em equipamentos. Desta forma, pode prevenir acidentes e verificar os picos de temperatura que um determinado material pode suportar. É um ensaio muito utilizado para a indústria de eletros-eletrônicos.

A *International Electrotechnical Commission* (IEC) propõe em suas normas alguns ensaios para assegurar a não inflamabilidade dos componentes isolantes, como a norma IEC60695-2, 2008, o qual consiste em um fio resistivo de níquel-cromo aquecido a uma determinada temperatura, que penetra na amostra de material isolante. Para a amostra ser considerada aprovada deverá auto-extinguir a chama e ainda, se ocorrer gotejamento, não deve causar ignição em uma folha de seda localizada abaixo da amostra.

O fio resistivo (*Glow Wire*) é feito de níquel-cromo (80/20), com um diâmetro médio de 4 mm. O equipamento de teste deve ser projetado de maneira que o fio incandescente seja mantido no plano horizontal e que seja aplicada uma força de $(1,0 \pm 0,2)$ N na amostra contra o fio aquecido. A penetração do fio na amostra analisada deverá ser limitada em $(7 \pm 0,5)$ mm, (Figura 20).

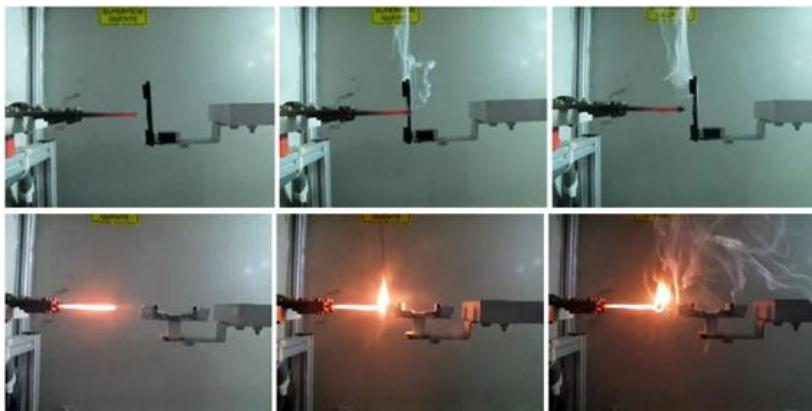
Portanto, a amostra deverá ser levada lentamente até encostar no fio aquecido e permanecer em contato por 30 segundos. A taxa de aproximação entre 10 mm/s e 25 mm/s é considerada satisfatória. Entretanto, a taxa de aproximação deverá ser reduzida a zero, na iminência do contato, para evitar forças excessivas de impacto da amostra com o fio aquecido (IEC 60695-2, 2008).

O Objetivo deste teste foi verificar qual a influência da irradiação sobre as propriedades térmicas, ou seja, possível mudança do grau de flamabilidade em relação ao fornecido pelo fabricante da do PP30%FV.

As amostras foram submetidas às temperaturas de $(850^{\circ}\text{C} \pm 15)$ °C, durante 30 segundos, provocada pelo filamento incandescente. Durante o ensaio, foi aplicada a força de $(0,95 \pm 0,1)$ N entre a amostra e o filamento sem permitir que este penetrasse na amostra mais do que $(7 \pm 0,5)$ mm.

Para os ensaios de resistência ao fio incandescente as amostras foram pré-condicionadas em câmara climática em condições de temperatura e umidade controladas em 25°C e 60% de umidade relativa.

Figura 20 – Exemplo de funcionamento do ensaio *Glow Wire* a 960°C.



Fonte: Autora (2017).

A amostra foi testada a 850 °C, conforme especificação do fornecedor e considerada aprovada (em conformidade) se não houver chama ou gotejamento de material, ou ainda, se estiver dentro das duas situações a seguir:

- a) Se a chama da amostra for auto-extinguida em 30 segundos, depois de ser retirada de contato com o fio aquecido;
- b) Quando o papel de seda não sofrer ignição pelo gotejamento de material da amostra derretida.

3.1.3.8 Ensaio Especial destrutivo de verificação da irradiação – *Glow Wire* Especial

Para verificação das amostras irradiadas foi desenvolvido um ensaio especial destrutivo chamado de *Glow Wire* Especial com um total de 3 peças de cada lote, retirados das embalagens de posições aleatórias.

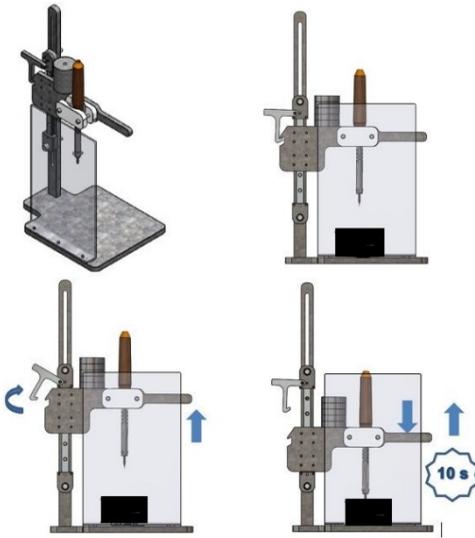
O ensaio consiste em aquecer a ponteira do *Glow Wire* até a temperatura de $(180 \pm 5) ^\circ\text{C}$ para iniciar o ensaio, esperar 1 minuto após atingir a temperatura, para a estabilização da mesma. Este valor de temperatura é específico para cada tipo de material irradiado. Verificar-se a temperatura com o termômetro digital. Após posicionar a amostra

de modo que a região a ser ensaiada fique de acordo com o especificado para cada material. No caso dos corpos de prova, eles foram posicionados na região de maior área.

O ensaio foi realizado o ensaio encostando (cuidando para não bater) a ponteira aquecida na peça por 10 segundos e medindo o diâmetro da marcação e avaliando a penetração da ponteira na amostra (Figura 21).

Após o ensaio, a ponteira foi limpa com a bucha da estação de solda.

Figura 21 – Equipamento desenvolvido para teste especial de *Glow Wire* e método para verificar se as amostras foram irradiadas.



Fonte: Autora (2016).

Os critérios de aprovação do ensaio de *Glow Wire* especial são:

- Reprovar: marcação das peças for superior a 3 mm de diâmetro ou perfurar a amostra, conforme a Figura 22a.
- Aprovar: marcação dos materiais for inferior a 3 mm e não perfurar a amostra, conforme a Figura 22b.

O equipamento deverá estar calibrado para o ensaio, sendo a conferência da temperatura realizada a cada início de verificação por meio de um termômetro digital calibrado pelo setor de metrologia.

Figura 22 – Critério de aceitação no ensaio de *Glow Wire* especial das amostras irradiadas.

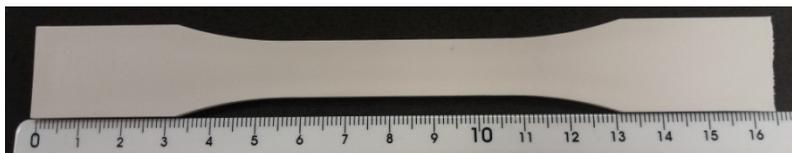


Fonte: Autora (2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras injetadas apresentaram um bom comportamento, sem a presença de empenamento ou deformidades. A Figura 23 mostra um dos corpos de prova preparados e pronto para serem encaminhados ao tratamento de irradiação.

Figura 23 – Corpo de prova de PP30%FV injetado.



Fonte: Autora (2016).

As amostras foram irradiadas em diferentes doses de radiação na faixa de 0-200 kGy. Comparando os resultados visualmente, pode-se observar uma região ligeiramente amarelada (quase que imperceptível), que se intensifica com o aumento das doses de radiação, Figura 24. Este amarelamento é provavelmente devido à reticulação ou cisão das cadeias de polímero. De acordo com o estudo de Clough et al. (1996), a indução de cor em polímeros pela radiação ionizante é devida à formação de dois diferentes tipos de centros de cor, os permanentes, que correspondem a uma aeração estável (pequenos vazios ou poros) da estrutura molecular do material, e os instáveis, que estão associados a radicais livres presos na estrutura polimérica e que podem desaparecer em determinadas condições.

Figura 24 – Leve alteração da tonalidade das amostrasdo compósito de PP30%FV (amarelamento) para as diferentes doses de irradiação.



Fonte: Autora (2017).

4.1 ANÁLISES DE FTIR

Para avaliar os grupos funcionais e tipos de ligações das bandas (mudanças estruturais) ocorridas nos polímeros durante o processo de irradiação utilizou-se a técnica de FTIR.

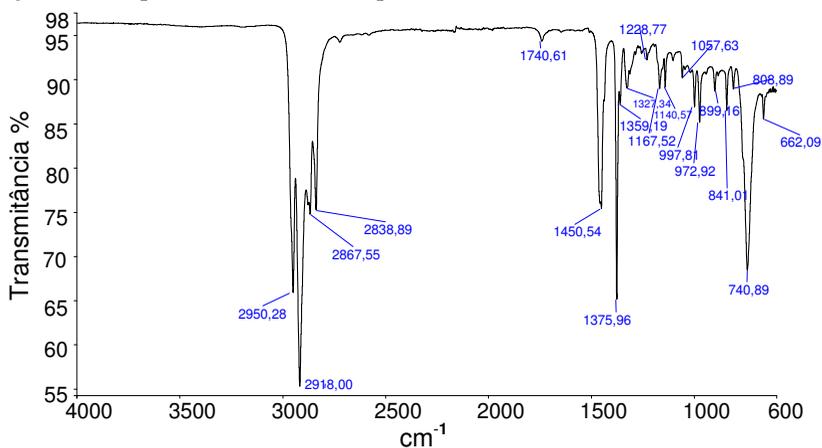
O espectro de FTIR do PP30%FV não irradiado é mostrado na Figura 25, onde todas as bandas dominantes observadas são as bandas características do PP. As bandas de $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ identificadas são características do PP que aparecem devido ao estiramento do grupo -CH, conforme descrito em literatura (LIN-VIEN et. al., 1991).

Avaliando os picos principais percebe-se que o alongamento simétrico e assimétrico, os grupos CH_3 e CH_2 são observados tanto no PP30%FV não irradiado como nos corpos de prova irradiados (100 kGy) conforme, Figura 26.

A presença das mesmas bandas principais no PP30%FV irradiado indica que a nattyureza do PP30%FV não é destruída pela irradiação de elétrons.

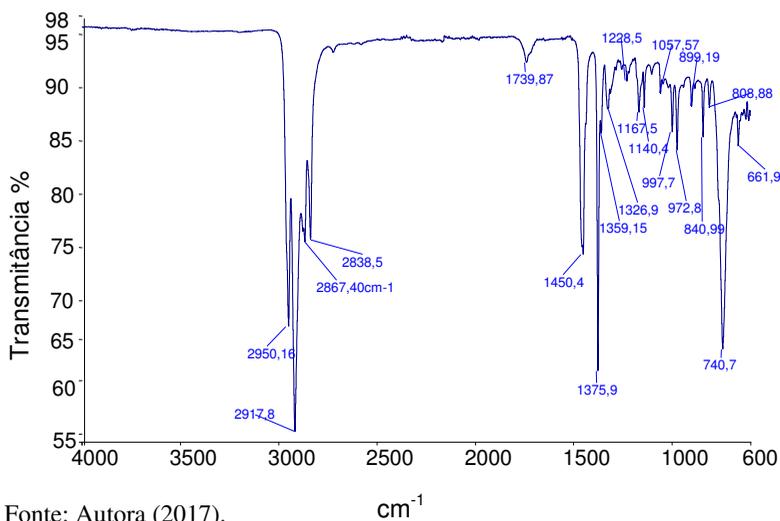
Após a irradiação de elétrons, a maioria das bandas aumentou de intensidade devido aos danos causados pelos elétrons energéticos. Ocorre uma desidrogenação do polímero onde sofre a cisão homolítica dominantes das ligações C-H para formar radicais livres de hidrogênio que se reticulam entre si. Este estudo foi verificado por Mishra et al.,(1994), ao verificarem os efeitos induzidos por radiações no PP.

Figura 25 – Espectro de FTIR do compósito de PP30%FV não irradiada.



Fonte: Autora (2017).

Figura 26 – Espectro de FTIR do compósito de PP30%FV irradiado com dose de 100 kGy.



Fonte: Autora (2017).

Para facilitar o entendimento, na Tabela 7 foram colocados as frequências em que ocorrem os eventos e as suas principais atribuições.

A vibração de estiramento assimétrica de grupos CH₃ e CH₂ é observada nas posições que correspondem as bandas 2950,28 e 2918,00 cm⁻¹, respectivamente.

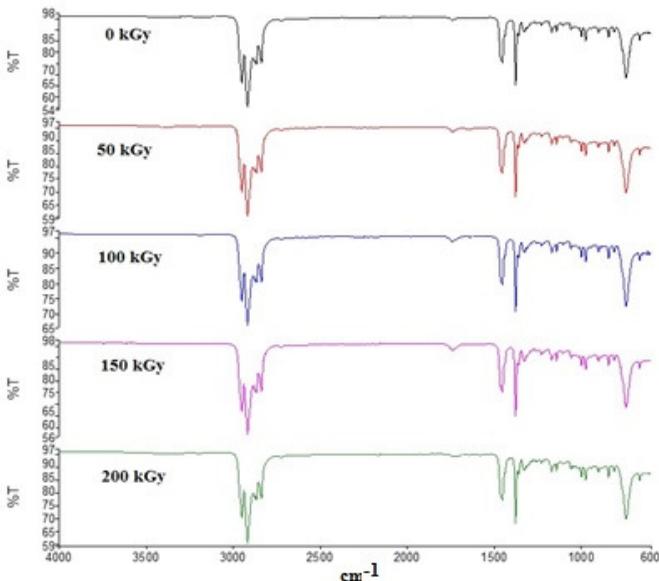
Tabela 7 – Atribuições das principais bandas do compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.

FREQUÊNCIA (cm⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
2950,28	Estiramento axial assimétrico CH ₃
2918,00	Estiramento axial assimétrico CH ₂
2867,55	Estiramento axial simétrico CH ₃
2838,89	Estiramento axial simétrico CH ₂
1740,61	Estiramento C=O
1450,54	Deformação axial assimétrica CH ₃
1375,96	Deformação axial simétrica CH ₃
1359,19 e 1327,34	Deformação angular assimétrica CH ₂ -CH
1167,52	Deformação angular assimétrica CH ₃ , deformação CH ₂ e deformação CH
997,81	Estiramento C-C, CH ₂ , CH ₃ da estrutura α- cristalina do PP
972,92 e 899,16	Deformação CH ₃ , CH ₂ e CH
841,01 e 808,89	Deformação CH ₃ , CH ₂ e CH

Fonte: Autora (2017).

O alongamento simétrico CH₃ e CH₂ é observado na posição 2867,55 e 2838,89 cm⁻¹, tanto nas amostras não irradiadas quanto irradiadas. As vibrações de tesoura simétricas e assimétricas do grupo metilo são observadas nas posições 1450,54 e 1375,96 cm⁻¹, respectivamente. As bandas de absorção que representam a estrutura de hélice de PP são encontradas nos PP não irradiados e irradiados na posição 1167,52 cm⁻¹ e na posição 972,92 cm⁻¹, mostrando que a estrutura da hélice não foi afetada pela irradiação de elétrons com o aumento das doses permanecendo as posições dos picos praticamente inalteradas, Figura 27.

Figura 27 – Comparativo dos espectros FTIR para as amostras do compósito PP30%FV não irradiadas e irradiadas.



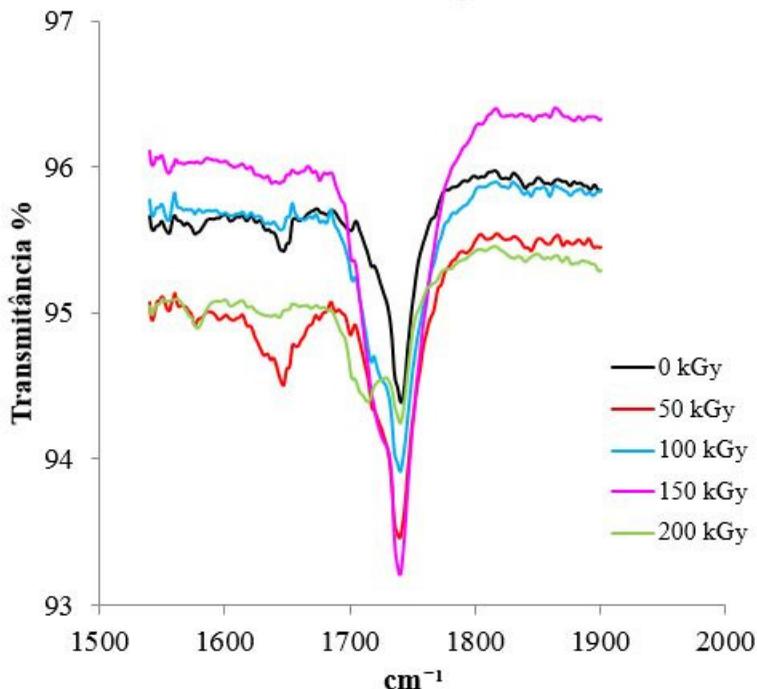
Fonte: Autora (2017).

Analisando os espectros das amostras irradiada em relação a não irradiada, percebe-se que a banda em $1740,61 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma maior intensidade com o aumento da dose de irradiação, assim como um leve deslocamento na banda, Figura 28. Esta banda pode estar associada a aditivos ou ainda a agentes de ancoragem da fibra de vidro. Este evento também pode estar associado a uma oxidação devido a presença de $\text{C}=\text{O}$, onde ocorre a formação dos grupos de carbonila.

Os polímeros reagem na presença de oxigênio molecular (autooxidação) que pode ser causada pelo calor, luz, radiação ionizante, etc. Neste tipo de oxidação é gerado radicais livres que podem causar a degradação do polímero.

Avaliando ainda os espectros de FTIR existe da Figura 28, esses grupos localizam-se na faixa entre 1800 e 1600 cm^{-1} (KHABBAZ; ALBERTSSON, 2001). Com o aumento da dose de irradiação, observa-se um aumento significativo na intensidade da banda do grupo $\text{C}=\text{O}$, quando comparado com a intensidade da referida banda no PP30%FV sem irradiação.

Figura 28 – Ampliação da região do espectro para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas na banda de 1740 cm^{-1} .



Fonte: Autora (2017).

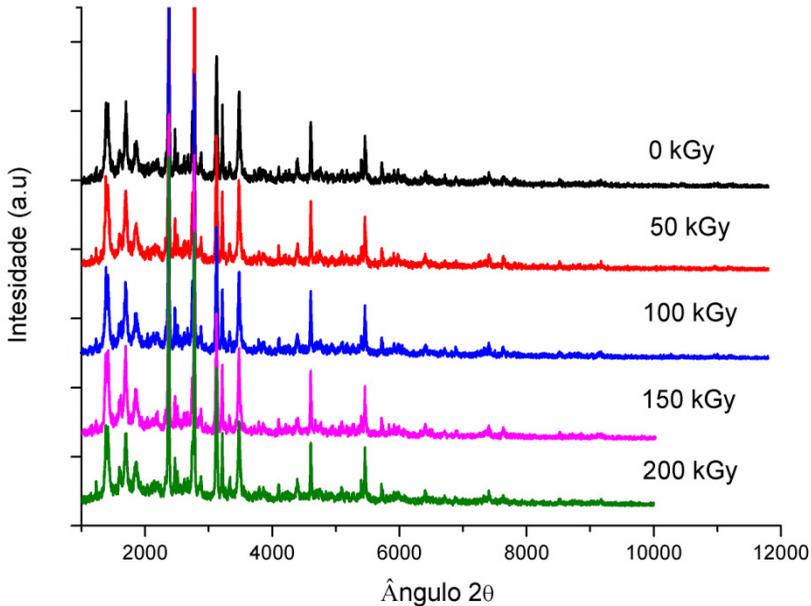
4.2 ANÁLISES DE DRX

Os difratogramas de raios X apresentaram um comportamento semelhante para as amostras não irradiadas e irradiadas. Mostraram características de materiais semicristalinos, com picos bem definidos nas mesmas posições das amostras não irradiadas (Figura 29). Este fato indica que a irradiação e a incorporação de fibra de vidro não modificaram as estruturas cristalinas da célula de polipropileno. Percebe-se que com o aumento da irradiação houve um pequeno aumento na intensidade dos picos para as irradiações de 50, 100 e 150 kGy, caracterizando um pequeno aumento na cristalinidade das amostras. Isso pode ser comprovado com os ensaios de DSC apresentados neste trabalho. Porém a amostra de 200 kGy apresentou

intensidade menor em comparação as demais irradiações indicando que houve uma diminuição da cristalinidade.

Não houve alteração no número de picos das curvas para as diferentes doses de irradiação, onde este comportamento pode estar associado à viscosidade do material, aliado a presença das fibras de vidro.

Figura 29 – Difratomogramas de raios X para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas



Fonte: Autora (2017).

4.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.3.1 Análises TGA

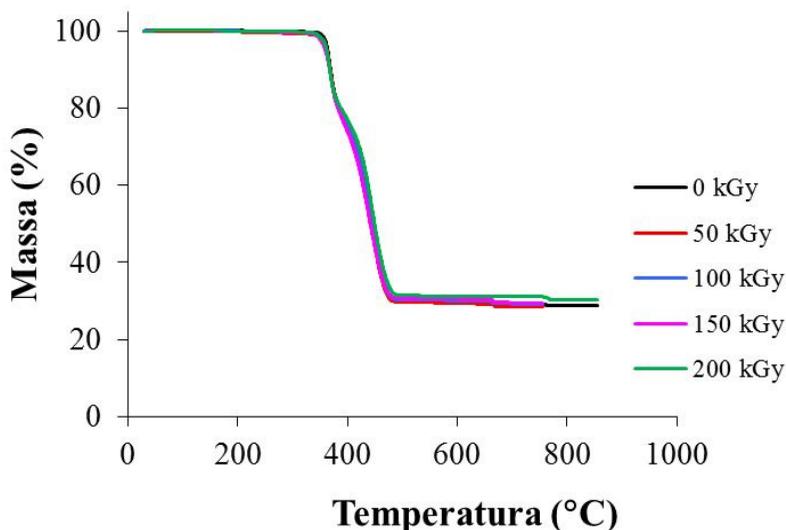
O objetivo principal para a utilização da técnica de TGA neste trabalho foi verificar a influência da dose de irradiação de feixe de elétrons na estabilidade térmica do PP30%FV.

A Figura 30 mostra os resultados de TGA obtidos para as amostras de compósito de PP30%FV tratados com diferentes doses de irradiação. Nota-se que as curvas são praticamente iguais, apresentando

uma leve diferença para a dose de 200 kGy na decomposição final do PP30%FV.

O início do evento térmico (t_{onset}) e o final (t_{endset}) é praticamente o mesmo para todas as amostras analisadas, ou seja, com pouca variação

Figura 30 – Resultado das análises de TGA para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas em relação a massa em função da temperatura.

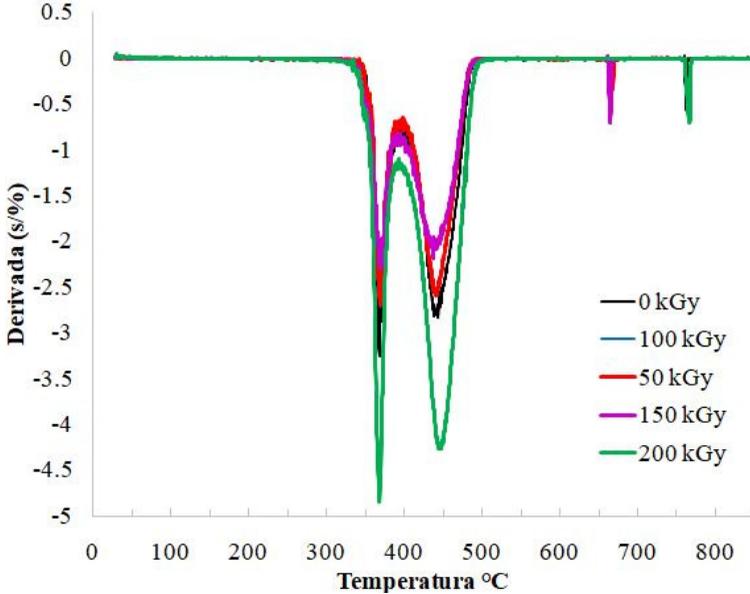


Fonte: Autora (2017).

A diferença encontrada na curva para a dose de 200 kGy indica que ocorreu uma cisão das cadeias poliméricas, ou seja, uma degradação da cadeia molecular com a perda de massa, como pode ser observado na Figura 31 de DTGA.

Com base nos gráficos das Figuras 30 e 31 a Tabela 8 mostra a variação da temperatura de degradação (perda de massa) para as diferentes doses de irradiação. Percebe-se que para a irradiação com dose de 200 kGy a temperatura de término da degradação é mais alta em relação as outras doses, porém o início da perda de massa é praticamente o mesmo. Estas variações não foram significativas para a mudança da estabilidade térmica das amostras não irradiadas e irradiadas.

Figura 31 – Resultado das análises de DTGA para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas



Fonte: Autora (2017).

Tabela 8 – Variação da temperatura de início e final da degradação para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.

DOSE (kGy)	*T _{id} (°C)	**T _{fd} (°C)	***T _{onset} (°C)
0	369,96	441,74	357,77
50	369,24	442,06	358,85
100	368,56	441,42	357,25
150	369,20	439,36	356,19
200	368,37	446,53	358,43

Temperatura de início da degradação (T_{id}), **Temperatura final da degradação (T_{fd}), ***Temperatura de extrapolação para início do evento térmico (T_{onset})

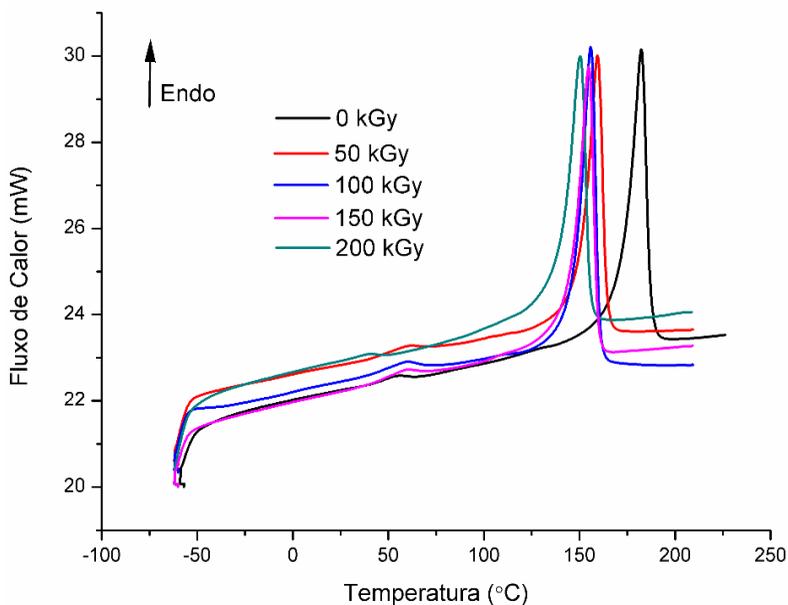
Fonte: Autora (2017).

4.3.2 Análises de DSC

O perfil de fusão e a cristalinidade em relação às propriedades térmicas do PP não irradiado e irradiado foram estudados usando DSC.

O termograma DSC do PP30%FV não irradiado exibiu uma temperatura de pico de fusão a 162,02 °C e verificou-se que diminuiu à medida que as doses de irradiação aumentaram (Figura 32).

Figura 32 – Análise DSC para o PP30%FV para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.



Fonte: Autora (2017).

Ao comparar a cristalinidade do PP não irradiado com o irradiado percebe-se que houve uma reticulação do material para as doses de 50, 100 e 150 kGy, pois aumentou o grau de cristalinidade, conforme pode ser observado na Tabela 9. Para a determinação da cristalinidade foi utilizado a equação 4, descontado o valor de fibra que estava presente na matriz de PP, ou seja, valor de 30%.

Porém, em 200 kGy a cristalinidade diminuiu em relação a todas as outras amostras. A diminuição da cristalinidade é o resultado de atividades de degradação, que reduz o tamanho dos cristalitos dos materiais e, eventualmente, aumenta a região amorfa. Desta forma,

pode-se dizer que em 200 kGy houve a cisão das cadeias e que este resultado é coerente com os resultados encontrados na Difração de raios X vistos anteriormente.

A maioria dos polipropileno isotático (iPP) comerciais são geralmente misturas de diferentes espécies de cristal de PP (LU et al., 2002) e aditivos que poderiam servir como agentes de nucleação (DURMUS; YALCINNYUVA, 2008). Portanto, a combinação de doses mais elevadas e a presença de aditivos que servem de agentes de nucleação podem ter favorecido a cristalização (reticulação) nas doses de 50, 100 e 150 kGy.

Comparado ainda o não irradiado com o irradiado há uma pequena variação na entalpia com o aumento das doses.

Tabela 9 – Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas..

DOSES (kGy)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
0	162,02	34,86	23,82
50	159,29	38,27	26,16
100	155,75	36,64	25,04
150	154,70	40,10	27,41
200	150,35	31,64	21,62

Temperatura de fusão (T_f), Entalpia (ΔH_f) e Grau de cristalinidade (X_c)

Fonte: Autora (2017).

4.3.3 Análises das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram estudadas através da realização de ensaios de tração em amostras não irradiadas e irradiadas.

A Tabela 10 mostra os valores encontrados para testes de tração. Os resultados dos testes mostraram uma pequena diminuição do Limite de resistência à tração (LRT) na dose de 200 kGy, em torno de 4,83% e, inversamente, um aumento em seu Módulo de Elasticidade (E) que foi de 2,08%. Houve alteração no módulo elástico quando se aplicou irradiação, mantendo-se estável até 100 kGy.

A maior diferença encontrada foi na deformação que variou de 3,01% para a amostra sem irradiação e de 1,55% para a amostra de 150

kGy, uma redução da ordem de 48,50%. Uma redução expressiva quando comparada com o valor de 2% definido na folha de dados mostrada pelo fornecedor. Essas mudanças podem estar relacionadas à degradação da matriz PP causada pela cisão da cadeia induzida por EB (RIQUEST et al., 2013).

Tabela 10 – Resultados do ensaio de tração para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.

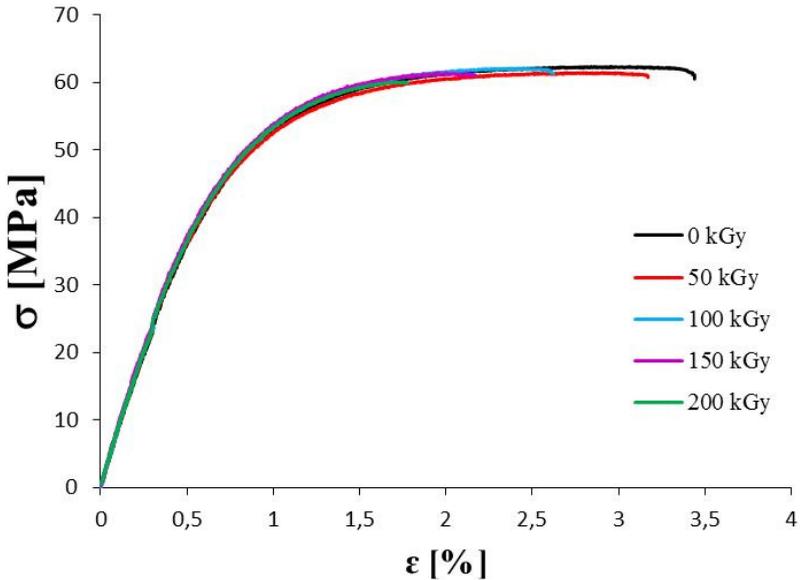
DOSE (kGy)	E [GPa]	LRT [MPa]	LRE [MPa]	ε [%]
0	7,59 ± 62,34	62,00 ± 0,27	47,90 ± 0,48	3,01 ± 0,10
50	7,79 ± 58,23	62,00 ± 1,17	48,10 ± 0,68	2,49 ± 0,59
100	7,83 ± 45,95	62,00 ± 0,24	48,70 ± 0,31	2,38 ± 0,10
150	7,81 ± 85,92	61,00 ± 0,40	48,60 ± 0,28	1,55 ± 0,91
200	7,81 ± 97,63	59,00 ± 1,26	48,90 ± 0,18	1,72 ± 0,25

Limite de resistência a Tração – LRT, Módulo de Elasticidade – E, Limite de resistência ao Escoamento – LRE, Taxa de Deformação – ε.

Fonte: Autora (2017).

A Figura 33 mostra uma comparação dos resultados da resistência à tração (curvas Tensão em função da Deformação) das amostras não irradiadas e irradiadas do compósito de PP30%FV. Observa-se na figura que o alongamento diminui quando as doses de irradiação aumentam.

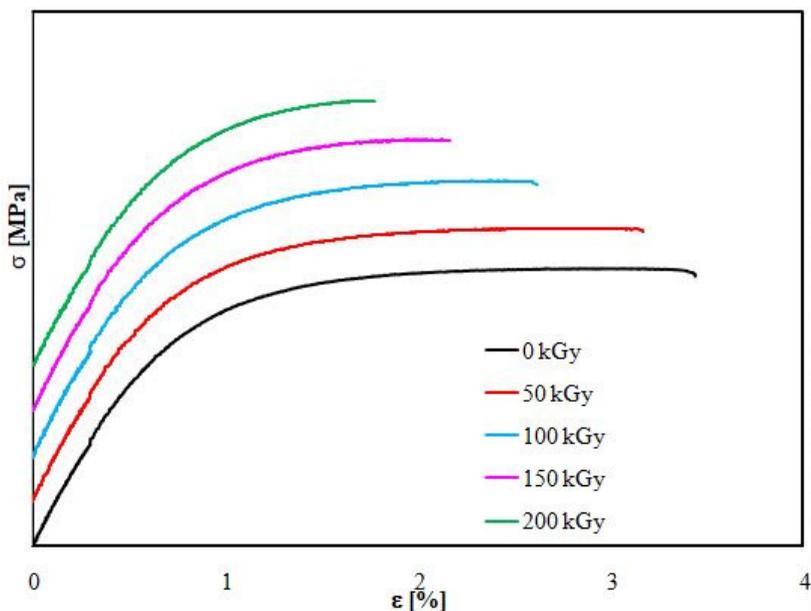
Figura 33 – Comparação (Tensão em função da Deformação) para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.



Fonte: Autora (2017).

A Figura 34 é um gráfico deslocado no eixo y para uma melhor visualização da diferença nas curvas de Tensão em função da Deformação. Percebe-se claramente uma redução no alongamento à medida que a dose de irradiação aumenta podendo ser influenciada além da degradação das cadeias pela presença de aditivos e os reforços da fibra de vidro.

Figura 34 – Comparação (Tensão em função da Deformação) para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas com deslocamento da curva.



Fonte: Autora (2017).

4.3.4 Análises Microestrutural do compósito PP30%FV tratado e não tratado por irradiação de feixe de elétrons

Para as análises das fraturas das amostras não irradiadas e irradiadas utilizou-se a técnica de MEV por ser uma das mais adequadas para análise de superfícies de materiais. Como pode ser visto na Figura 35, são colocados as fraturas do lado esquerdo (a) e as do lado direito (b) obtidas em ensaio de tração para as amostras não irradiadas e irradiadas. O comparativo das fraturas mostram que não houve grandes arrancamentos durante o ensaio de tração. As observações realizadas em menor ampliação (15 vezes) mostram que todas as amostras estudadas seguem um mesmo tipo de, fratura frágil.

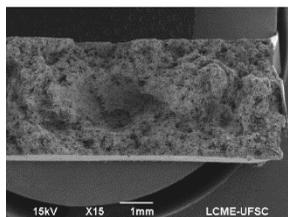
Para este estudo não foram avaliadas as superfícies não irradiadas e irradiadas, pois os ensaios mecânicos e térmicos foram considerados os mais relevantes para o estudo.

Na Figura 36 percebe-se que ao aumentar a dose de bombardeamento de elétrons, a superfície das amostras apresenta interação com as fibras, deixando-as mais ásperas em comparação com as amostras não irradiadas. Este mesmo comportamento foi encontrado por Ghoranneviss et al. (2014) ao estudar as modificações ocorridas por irradiação de feixe de elétrons em tecidos de polipropileno. Pode-se dizer que as fraturas das amostras com irradiação sofreram falhas frágeis em comparação com as amostras não irradiadas. Isto é verificado nas regiões de interface do polímero com a fibra de vidro.

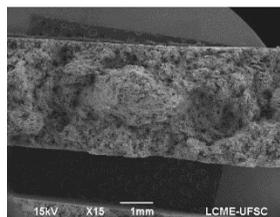
Segundo Abraham et al. (2010), que estudou as irradiações de feixe de elétrons em seringas de PP e as mudanças das propriedades físicas e químicas, as amostras não irradiadas apresentaram deformação e estreitamento plástico antes da falha, no que não aconteceu com as amostras de 80 kGy, que apresentaram sinais de falha frágil.

Observa-se ainda que não há vazios em torno da interface polímero e fibra, sugerindo que mesmo após a incidência da dose aplicada de radiação, a afinidade química entre as fibras e a matriz de polipropileno é mantida.

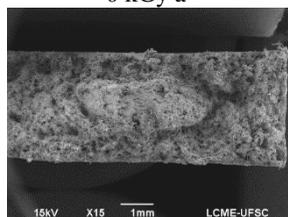
Figura 35 – Imagens de MEV mostrando as duas faces de fratura do PP30%FV não irradiado e irradiado, ampliação de 15 vezes.



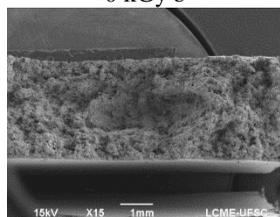
0 kGy a



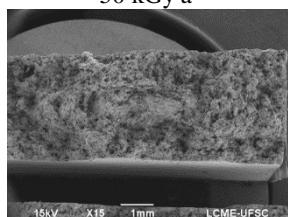
0 kGy b



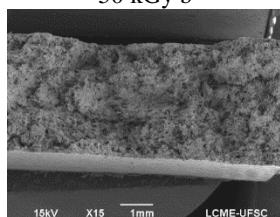
50 kGy a



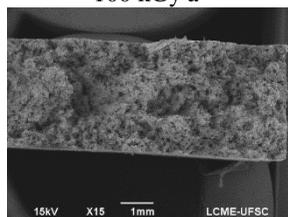
50 kGy b



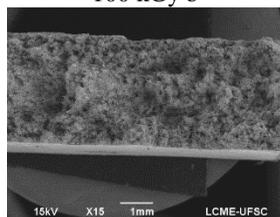
100 kGy a



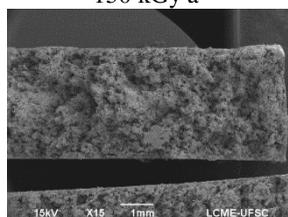
100 kGy b



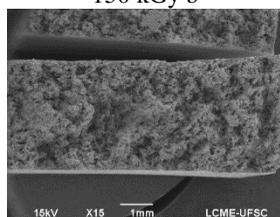
150 kGy a



150 kGy b



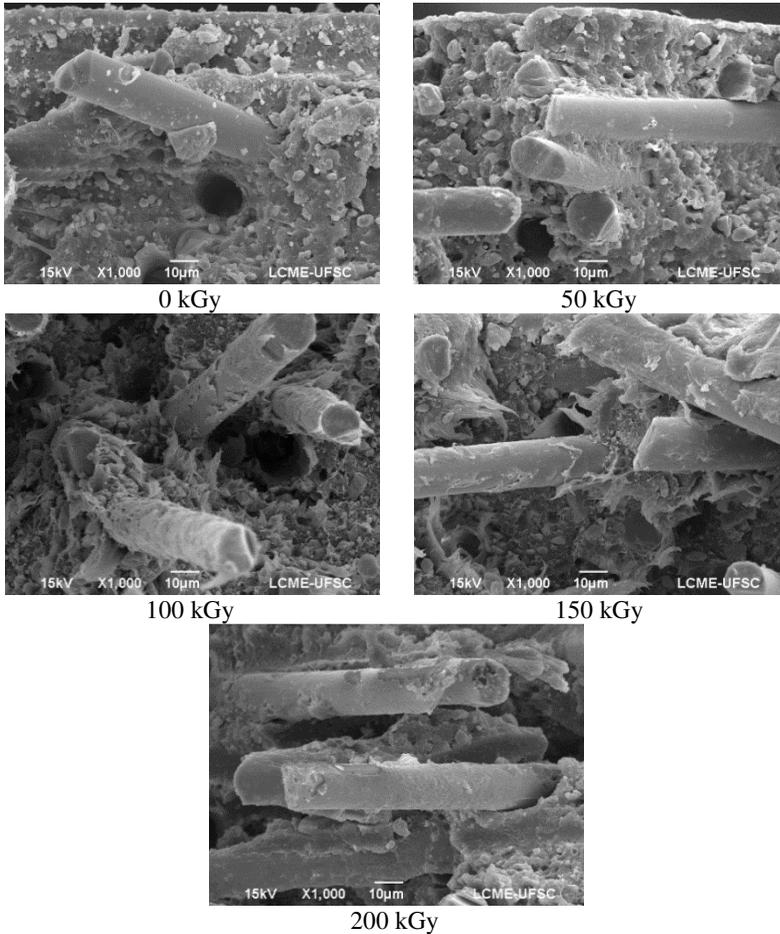
200 kGy



200 kGy

Fonte: Autora (2017).

Figura 36 – Imagens de MEV mostrando detalhes da interação fibra/matriz nas fraturas do PP30%FV para as amostras irradiadas e não irradiadas, ampliação 1000x.



Fonte: Autora (2017).

4.3.5 Análise de Resistência ao Fio Incandescente e *Glow Wire* Especial

Na Tabela 11 estão os valores encontrados para a profundidade de penetração das amostras não irradiadas e irradiadas medidas através

de uma máquina de medição de coordenadas tridimensional (MMC Crysta Plus M 574, Mitutoyo).

Tabela 11 – Comparação da profundidade de penetração e diâmetro para as amostras do compósito de PP30%FV não irradiadas e irradiadas.

DOSE (kGy)	PENETRAÇÃO [mm]	DIÂMETRO [mm]
0	1,48	1,25
50	1,58	1,20
100	1,67	1,20
150	1,67	1,47
200	2,21	1,55

Fonte: Autora (2017).

No teste de resistência ao fio incandescente *Glow Wire* especial, as amostras irradiadas apresentaram melhor desempenho a 180 °C em relação à amostra não irradiada (0 kGy) e com as doses de 50 e 100 kGy.

Na amostra não irradiada (0 kGy) percebeu-se que houve um maior deslocamento do material ao redor da ponteira, sentido ascendente em relação a superfície da amostra, durante a realização do ensaio. Ao final do ensaio, este fato é assimilado ao maior diâmetro da marca na amostra. Em relação a penetração, a amostra sem irradiação apresentou menor profundidade. Este fenômeno ocorre devido ao material não irradiado possuir maior facilidade de movimentação das cadeias durante sua fusão, pois não existe o *crosslinking* entre suas moléculas (TABATA, 1981).

A medida que a radiação aumenta para 50 kGy e 100 kGy, ocorre maior degradação, conferindo ao material maior resistência a temperatura, refletido no resultado.

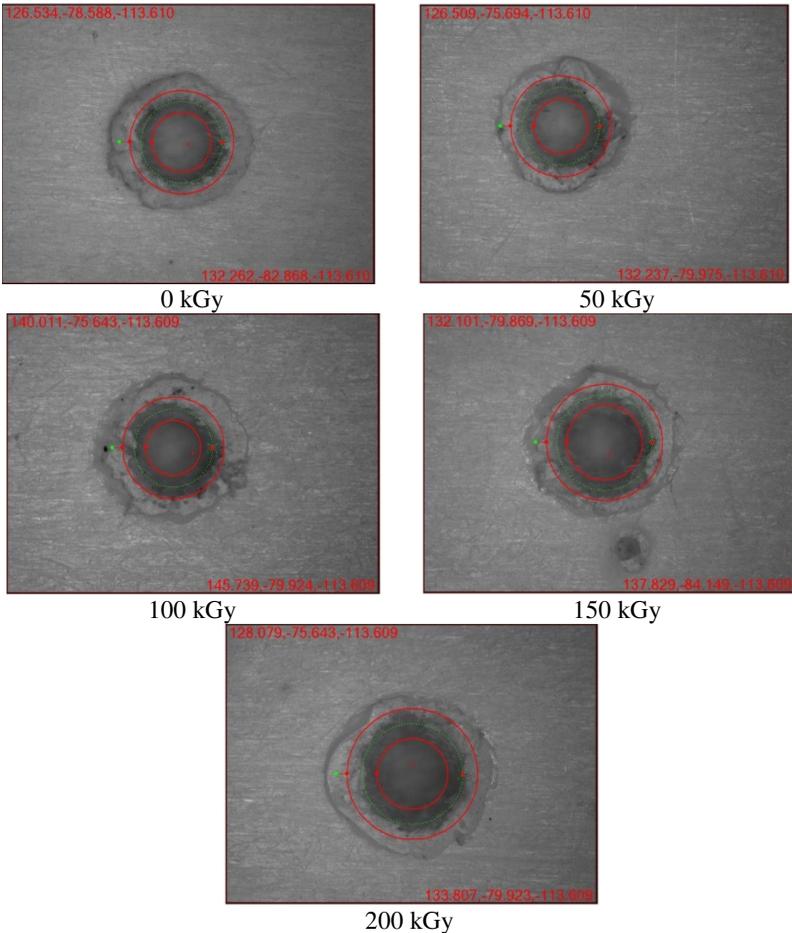
Nas doses de 150 e 200 kGy percebeu-se que a penetração da ponteira foi maior. Este efeito deve-se a degradação ocorrida no material devido a maior exposição do material sob a irradiação ionizante. O nível de degradação depende da estrutura química de cada material polimérico, sendo maior quando a exposição é realizada na presença de oxigênio ou em maiores doses de irradiação (BUTTAFAVA et al., 2002). Contudo, a degradação resulta numa redução da massa molecular e perda das propriedades físicas do polímero (CHARLESBY, 1985).

Dentro das regras estabelecidas para o ensaio, todas as irradiações foram aprovadas, conforme pode ser observado na Figura 22. As perfurações (diâmetro) foram comparadas através de um multisensor 3D

(Optiv Performance, com Software de medição PC-DMIS Vision, HEXAGON Manufacturing Intelligence).

Observando a Figura 37, percebe-se que o diâmetro de penetração na amostra sem irradiação é maior do que nas amostras irradiadas com 50 e 100 kGy, conforme mostra os valores apresentados na Tabela 11.

Figura 37 – Comparação do diâmetro de penetração da ponteira do ensaio de *Glow Wire* Especial no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.



Fonte: Autora (2017).

Na Tabela 12 está apresentado os resultados provenientes do ensaio de fio incandescente normalizado onde pode-se verificar os valores obtidos de temperatura utilizadas, tempo de início da ignição, tempo de extinção da chama que deve ser menor que 30 segundos ($t_e \leq 60s$) e altura média da chama durante o ensaio. Para este ensaio todas as amostras foram aprovadas, estando dentro dos tempos estabelecidos em norma da IEC. Percebe-se que os valores ficaram muito próximos e que a variação está na altura da chama na qual a amostra de 200 kGy apresentou uma altura de 7,0 cm podendo estar relacionada com a quantidade de degradação ocorrida durante a irradiação.

Tabela 12 – Média dos valores obtidos no Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas.

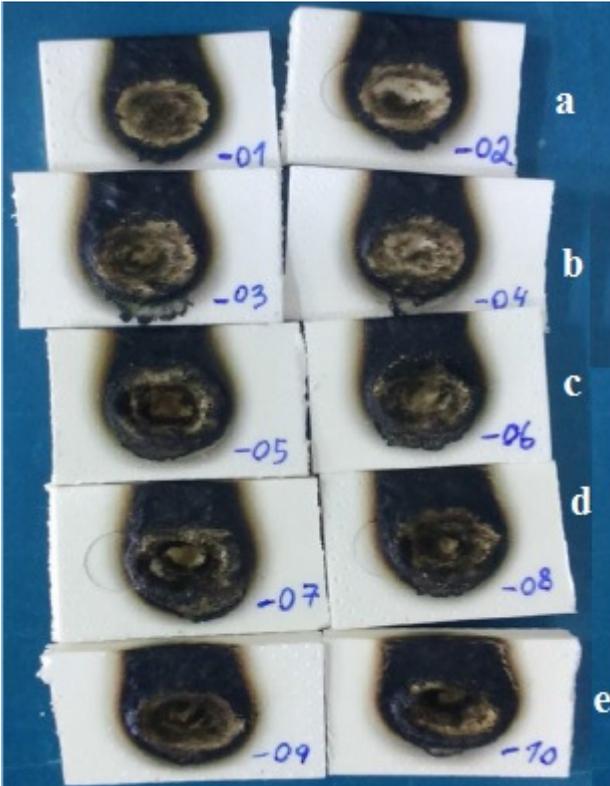
DOSE (kGy)	T (°C)	t_i (s)	t_e (s)	Ch (cm)
0	852	3	32	5,0
50	851	2	31	6,0
100	850	2	30	6,0
150	851	2	30	6,0
200	850	2	30	7,0

* Temperatura do filamento incandescente (T), tempo de ignição da chama (t_i), tempo de extinção da chama (t_e), altura média da chama (Ch).

Fonte: Autora (2017).

Foram avaliados dois pontos distintos de cada amostra, Figura 38, na qual apresenta a perfuração ocorrida durante o ensaio. Nota-se que o diâmetro das perfurações foi aumentando conforme o aumento da dose de irradiação. Este aumento pode ser causado pela degradação ocorrida durante o processo de irradiação, na qual interagiu com a matriz de polímero e as fibras de vidro, além da interação com o retardante de chama que está atuando no compósito de polipropileno/fibra de vidro.

Figura 38 – Resultado dos ensaios de Fio Incandescente no compósito de PP30%FV para as amostras não irradiadas e irradiadas com aplicação de 850 °C.



* a - 0 kGy, b - 50 kGy, c - 100 kGy, d - 150 kGy, e - 200 kGy.

Fonte: Autora (2017).

5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho é embasada nas informações pesquisadas em referências bibliográficas e em resultados práticos industriais permitindo concluir que:

O compósito de polipropileno irradiado mostrou uma leve mudança de cor, passando de um branco para um tom levemente amarelado devido a degradação da superfície das amostras.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho comprovou que a degradação ocorre, preferencialmente, pelo mecanismo de cisão de cadeias. A banda em $1740,61 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma maior intensidade com o aumento da dose de irradiação, assim como um leve deslocamento na banda, estando associada a aditivos ou ainda a agentes de ancoragem da fibra de vidro.

Os resultados obtidos pelas análises térmicas DSC, mostram que ao comparar a cristalinidade do PP não irradiado com o irradiado houve a reticulação do material para as doses de 50, 100 e 150 kGy, pois aumentou o grau de cristalinidade. Em 200 kGy a cristalinidade diminuiu em relação a todas as outras amostras, havendo a cisão das cadeias e não a sua reticulação. Estes resultados foram comprovados ao analisar os difratogramas de DRX que apresentaram uma diminuição da cristalinidade para a amostra de 200 kGy com a diminuição da intensidade de seu pico.

As propriedades mecânicas do compósito de polipropileno/fibra de vidro são pouco afetadas pela exposição à radiação de feixe de elétrons. A maior diferença encontrada foi no alongamento para a amostra de 150 kGy, que apresentou uma redução da ordem de 48,50%, uma redução expressiva comparada com o valor teórico oferecido pelo fornecedor, que é da ordem de 2%.

Os ensaios de MEV realizados após os de tração mostraram que a interação da matriz com as fibras permaneceu ligadas quimicamente mesmo depois do aumento de intensidade das doses de irradiação

Nos ensaios térmicos houve um bom desempenho na resistência ao fio incandescente (*Glow Wire* especial) sugerindo que a radiação, além de reticular as cadeias poliméricas do compósito, de alguma forma pode ter interagido com a fibra de vidro e, possivelmente, com os retardantes de chama. Os melhores resultados foram para as amostras com 100 kGy.

Nos ensaios de fio incandescente conforme norma, nota-se que o diâmetro das perfurações foram aumentando com o aumento da dose de irradiação. Este aumento pode ser causando pela degradação ocorrida

durante o processo de irradiação na qual interagiu com a matriz de polímero e as fibras de vidro, além da interação com o retardante de chama que está atuante no compósito de PP30%FV.

Para tanto os resultados mostram que não houve grandes perdas das propriedades mecânicas e que nas propriedades térmicas houve uma melhora em relação à amostra não irradiada.

Outro detalhe verificado durante este estudo é que a degradação e a reticulação são processos competitivos, ou seja, os dois atuam simultaneamente no processo e depende do tipo de polímero, profundidade de penetração e da dose de irradiação.

Mais estudos são necessários para entender o comportamento do compósito de PPFV, esclarecendo as alterações causadas nas propriedades (físicas, mecânicas e térmicas) após a irradiação com as diferentes doses (alta energia) de elétrons.

Este estudo mostra que é possível utilizar a irradiação com feixe de elétrons para o PPFV, porém em doses menores. As doses que melhor se enquadrariam seria a de 50 e 100 kGy que obtiveram uma menor degradação em todos os ensaios.

Para implantação deste processo seria necessário avaliar o custo da matéria-prima e de processamento. Dependendo do tipo de aplicação ainda é mais viável utilizar polímeros de alta performance ou de Engenharia como as poliamidas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar as propriedades mecânicas e térmicas do compósito de polipropileno/fibra de vidro sem a adição de retardante de chama e submetido a diferentes doses de radiação.

- Irradiar os grãos de polipropileno/fibra de vidro e verificar o seu desempenho no seu processamento por injeção e analisar suas propriedades mecânicas e térmicas.

- Estudar o efeito da radiação de feixe de elétrons sobre as propriedades mecânicas e térmicas de outros polímeros, com e sem a presença de fibra de vidro.

- Analisar o custo na utilização da radiação com feixe de elétrons em comparação com materiais aditivados.

- Analisar a rugosidade polipropileno/fibra de vidro após a irradiação para verificar o desgaste entre os materiais irradiados com não irradiados.

- Avaliar a superfície das amostras com e sem irradiação para verificar as possíveis mudanças ocorridas.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-HAMID, H.M.; **Effect of electron beam irradiation on polypropylene films-dielectric and FT-IR studies.** Solid-State Electronics. v.49, p. 1163-1167, 2005.
- ABRAHAM, A.C.; CZAYKA, M.A; FISCH, M.R. **Electron beam irradiations of polypropylene syringe barrels and the resulting physical and chemical property changes.** Radiation Physics and Chemistry, v.79, p. 83-92, 2010.
- AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and Performance of Fiber Composites.** John Wiley & Sons, ed. 1, New York, USA, 1980.
- ALTÚZAR, P.; VALENZUELA, R. **Avrami and Kissinger theories for crystallization of metallic amorphous alloys.** Materials Letters, v. 11, p. 101-104, 1991.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** In: Annual Book of ASTM Standards, 2014.
- ARBURG. **Products Injection moulding machines.** Disponível em: <https://www.arburg.com/en/products-and-services/injection-moulding/injection-moulding-machines/cube-mould-machines/>. Acesso em 06 de junho de 2017.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. **Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method.** Journal of Thermal Analysis, v.13, p. 283-292, 1978.
- AVRAMI, M. **Kinetics of Phase Change. I General Theory.** The Journal of Chemical Physics, v. 7,p. 1103, 1939.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**, 1 Ed. Editora UFV, Viçosa. 2007.

BARCELLOS, I. O.; SOUZA, A. C.; SELKE, A. E.; **Incorporação de Lodo Industrial em Compósitos de Resina Poliéster**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, n.2, p. 155-159, 2009.

BILLIANI, J.; FLEICHMANN, F. **Influence of injection rate and melt temperature on polypropylene during injection moulding without packing**. *Polymer Degradation and Stability*, v.28, p.67-75, 1990.

BGS – Beta-Gamma-Service GmbH & Co KG, **Process Technology Product Enhancement by Irradiation**. Disponível em: <http://en.bgs.eu/how-it-works/gamma-beta-rays/>. Acesso em 10 de abril de 2017a.

BGS – Beta-Gamma-Service GmbH & Co KG, **Radiation Crosslinking Enhancing Plastics Properties by Irradiation**. Disponível em http://en.bgs.eu/wp-content/uploads/2017/02/BGS_radiation_crosslinking_en-1.pdf. Acesso em 10 de abril de 2017b.

BOVEY, F.A. **The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers..** New York: Ed. Interscience Publishers, 1958.

BUTTAFAVA, A, CONSOLATI, G; DI LANDRO, L; MARIANI, M. **γ -Irradiation effects on polyethylene studied by positron annihilation lifetime spectroscopy**. *Polymer*. v.43, p. 7477-7481, 2002.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 6 Ed, LTC, São Paulo, 2008.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo. Editora Artliber, 2007.

COLLYER, A. A.; CLEGG, D. W. **An introduction to fiber reinforced thermoplastics**, Sheffield City Polytechnic, Sheffield, UK, 1995.

CHARLESBY, A. **Radiation processing of polymers: Progress in Rubber and Plastics Tecnology**. Silver Spring. v. 1, n. 2. 1985.

CLOUGH, R.L., **Radiation Resistant Polymers**: In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; John Willey & Sons: New York, 1988; Vol. 13, 2 ed.

CLOUGH, R. L., GILLEN, K. T., Malone, G. M., Wallace, J. S.1996. **Color formation in irradiated polymers**. Radiat. Phys. Chem. v. 48, n.5, p. 583-594, 1996.

DANTAS, S.T; KIYATA, P.H. **Relatório de Ensaios de Embalagens Plásticas Flexíveis da Unipac – CETEA/ITAL**. Campinas, 2005.

DE PAOLI, M.C. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2008.

DE PAOLI, M.C; RABELLO, M. **Aditivação de Termoplásticos**. 2 Ed. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2003.

DURMUS A, YALCINNYUVA, T. **Effects of Additives on Non-Isothermal Crystallization kinetics and morphology of Isotactic Polypropylene**. Journal Polym Res, p. 489-498, DOI 10.1007/s10965-008-9252-9, 2008.

EISBERG, R. M., RESNICK, R., **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**, Editora Campus, 1979.

ELMAJDOUBI, M; VU-KHANH, T. **Efect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene**, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, v.39, p.117-126, 2003.

FERRO, W. P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem reforço fibra de vidro**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

FOCHER, B.; PALMA, M.T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; COSENTINO, C. & GASTALDI, G. **Structural differences between non-wood plant celluloses**: evidence from solid state NMR, vibrational

spectroscopy and X-ray diffractometry. *Industrial Crops and Products*, v. 13, p.193-208, 2001.

FREIRE JUNIOR, M.; VITAL, H. C. **Irradiação. Embrapa Agroindústria de Alimentos**. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000fjlb22hl02wyiv80sq98yq94hs31y.html. Acesso em 09 de novembro de 2016.

CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. *Irradiation Effects on Polymers*. London: Elsevier Applied Science (Publishers), 1991.

GIBSON, R. F. **A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures**. *Composite Structures*, v. 92, p. 2793-2810, 2010.

GOEL, N.K.; KUMAR, V.; DUBEY, K.A.; BRARDWAJ, Y.K.; ARSHNEY, L. **Developmnet of functional adsorbent from PU foam waste via radiation induced grafting I: Process parameter standardization**, *Radiation Physics and Chemistry*, v.82, p.85-91, 2013.

GHORANNEVISS, M.; SHAHIDI, S.; MOAZZENCHI, B.; RASHIDI, A.; DORRANIAN, D.; SARI, A.H., **Electron Beam Modification of Polypropylen Fabrics**, 3rdInternacional Conference on the Frontiers of Plasma Physics and Technology. Thailand, 2014.

GORNI, A. A. **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo**. Disponível em: <http://www.gorni.eng.br/>. Acesso em 30 de outubro de 2015.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber Editora Ltda,2005.

IBA – Ion Beam Applications, **Accelerators E-Beam**. Disponível em <http://www.iba-industrial.com/accelerators#rhodotron-e-beam-accelerator>. Acesso em 31 de janeiro de 2017.

IEC – INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC60695-2: Fire hazard testing - Part 2-11: Glowing/hot-wire based test methods - Glow-wire flammability test method for end-products**. 2014.

KABANOV, V. Ya; FELDMANB, V. I.; ERSHOVA, B. G.; POLIKARPOVC, A. I.; KIRYUKHIND, D. P.; APEL, P. YU. **Radiation Chemistry of Polymers**¹. High Energy Chemistry, v.43, n.1, p.1-18, 2009.

KHARISOV, B.I.; KARISSOVA, O.V.; MENDEZ U.O.; **Radiation Synthesis of materials and compounds**. CRC Press, 2013. ISBN 9781466505223.

KHABBAZ, F., ALBERTSSON, A.C.; **Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system**. Journal of Applied Polymer Science, 79 (12), 2309-2316, 2001.

LI, L.; LI, B.; TANG, F.: **Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66**. European Polymer Journal, v.43, p.2604-2611, 2007.

LIEBERMAN, R.B.; BARBE, P.C. Propylene Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2Ed., John Willey & Sons, NY, 1988.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELY, W.G.; GRASELLI, J.G.; **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, Academic Pr, 1991.

LUNCITEL. **Growth Opportunities for Polypropylene Resin in the Global Composites Industry**. Disponível em: <http://www.lucintel.com/polypropylene-resin-in-composites-industry.aspx>. Acessado em 20 de novembro 2017.

LOPES, P. E.; SOUZA, J. A. **A influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan/Mar, 1999.

LU H, QIAO J, XU Y, Yang Y. **Effects of Isotacticity Distribution on the Crystallization and Melting Behaviour of polypropylene**, Journal Applied Polymer Science., v.85, p. 333-341, 2002.

MADDAH, A. H.; **Polypropylene as a Promising Plastic: A Review.**

American Journal of Polymer Science, v. 6, p. 1-11, 2016.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia.** São Paulo: Blucher, 1991.

MARTINI, H., ZHAO, S., FRIBERG, A., JABRI, Z., **Influence of Electron Beam Irradiation on Electrical Properties of Engineering Thermoplastics,** Electrical Insulation Conference (EIC), Montreal, Canada, p. 305-308, 2016.

MATTHEUS, F. L.; RAWLINGS, R.D. **Composite Materials: Engineering and Science.** Chapman and Hall, UK, 1994.

MICHALAK, R. **Estudo da utilização de Compósito de Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro em disjuntores de alta amperagem.** Trabalho de conclusão de curso, Curso de Engenharia de Plásticos, UNISOCIESC, Joinville, 2016.

MIRANDA, L. F. **Estudo de parâmetros de processo para síntese de membranas hidrofílicas a base de poli (N-Vinil-2- Pirrolidona).** Tese de (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999.

MISHRA, R.; TRIPATHY, S.P.; DWIVEDI, K.K.; KHATHING, D.T; GHOSH, S; ,MULLER, M.; FINK, D. **Electron induced modification in polypropylene.** Radiation Measurements, vol. 33, p. 845-850. 2001.

MONTENEGRO, R. S. P.; ZAPORSKI, J. **Situação atual e futura da indústria de polipropileno.** Petroquímica. Biblioteca Digital BNDES. 1996. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/3522>. Acesso em 14 de novembro de 2016.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** Lisboa; Fundação Calouste Gulbenkian, 8, ed., p.545-548, 1986.

MOURA, E.A.B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidos a tratamento por irradiação**

ionizante. Tese de Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear – Aplicação. IPEN. São Paulo, 2006.

MCGROUP. Market Global PP. Disponível em:<https://mcgroup.co.uk/news/20150805/asia-pacific-continue-hold-dominance-global-polypropylene-market.html>. Acesso em 08 de fevereiro de 2017.

NETO, F.L; PARDINI, L.C. Compósitos Estruturais. 1. Ed., Ed Edgar Blucher. São Paulo. 2006

NOGUEIRA, B.R. Efeitos da radiação ionizante por feixes de elétrons nas propriedades do copolímero de etileno e álcool vinílico. (Graduação) Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2008.

O'DONNELL, J.H. Radiation Chemistry of Polymers. In: The Effects of Radiation on High-Technology Polymers. American Chemical Society, 1989.

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D.F. Principles of radiation chemistry. London: Edward Arnold, 1970.

OTA, W. N.; Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, PR, 2004.

PEREIRA, F. F., Efeito da Irradiação Gama no Polietileno de Altíssimo Peso Molecular (UHMWPE), dissertação de mestrado, IME, 2003.

PERKINELMER, Produtos. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com.br/produtos.htm>. Acesso em 06 de julho de 2017.

PLASTEMART. Global Polypropylene market is expected to cross US\$124 bln in 2019, Disponível em:<[http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=2072&Paper=global-polypropylene-PP-market-expected-to-cross-US\\$124-billion-in-2019](http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=2072&Paper=global-polypropylene-PP-market-expected-to-cross-US$124-billion-in-2019)>. Acesso em 08 de abril de 2017.

RIQUET, A.M., DELLATRE, J., V, O., GUINAULT, A. **Design of modified plastic surfaces for antimicrobial applications: impact of ionizing radiation on the physical and mechanical properties of polypropylene.** Radiat. Phys. Chem. 91, 2013.

ROHS, DIRECTIVA 2011/65/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO: Relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE), Geneva, SW, 2011.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.X. **Spectrometric identification of organics compounds.** 6 Ed. New York: John Wiley, 1998.

SOUZA, C.M., CHINELLATO, A., MOURA, E.A.B. **Avaliação dos efeitos da irradiação por feixes de elétrons nas propriedades mecânicas do polipropileno.** Internacional Nuclear Atlantic Conference – ABEN. Rio de Janeiro, Brasil. 2009.

SCOPUS. **Electron Beam of Polymers.** Disponível em: <https://www.scopus.com/home.uri?zone=header&origin=searchbasic>. Acesso em 16 de novembro de 2016.

SHELDON, R.P., **Composite Polymeric Materials**, ed.1, Applied Sci. Pub., England, 1982.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis.** Saunders College. 1998.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**, 3 Ed. John Wiley & Sons, 1964.

SWALLOW, A.J. **Radiations chemistry of organic compounds.** Cambridge: Pergamon Press, 1960.

TABATA, Y. **Fundamentals in radiation chemistry**, Radiat. Phys. Chem. v.18, n.1-2, p.43-58, 1981.

TANCREZ, J. P; RIETSCH, F; PABIOT, J. **Characterization of fiber length indifferent types of short-glass-fiber-reinforced**

polypropylene composites. 1. Methodology, study on materials before injection, European Polymer Journal, p. 803- 808, 1994.

VAMP TECH, **Polypropylene.** Disponível em: <http://www.vamptech.com/it/>. Acesso 25 de maio de 2017.

VERESHCHINSKII, I. V.; PIKAEV, A. K. **Introduction to radiation chemistry**, 5 Ed. S. Monson, 1964.

ZAGORSKI Z.P., **Radiation Chemistry of spurs in polymers.** Advances in radiation chemistry of polymers International Atomic Energy Agency, Austria, 2004.

WAMBUA, P, IVENS, J, VERPOEST, I. **Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?** Composites Science and Technology, v.63, p. 1259-1264, 2003.