



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

THALITA DOS SANTOS FRANÇA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS
DE MATRIZ POLIMÉRICA À BASE DE PHB REFORÇADOS COM
QUASICRISTAL**

JOÃO PESSOA - PB

2019

THALITA DOS SANTOS FRANÇA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS
DE MATRIZ POLIMÉRICA À BASE DE PHB REFORÇADOS COM
QUASICRISTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca examinadora do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria Roseane de Pontes Fernandes

JOÃO PESSOA - PB

2019

F814c França, Thalita Dos Santos.

Caracterização mecânica e térmica de compósitos de matriz polimérica à base de PHB reforçados com quasicristal / Thalita Dos Santos França. - João Pessoa, 2019.

54 f. : il.

Orientação: Maria Roseane de Pontes Fernandes.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Caracterização mecânica. 2. Caracterização térmica.
3. Compósito. 4. Polihidroxibutirato. 5. Quasicristal.
I. Fernandes, Maria Roseane de Pontes. II. Título.

UFPB/BC

THALITA DOS SANTOS FRANÇA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS
DE MATRIZ POLIMÉRICA À BASE DE PHB REFORÇADOS COM
QUASICRISTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC, apresentado à banca examinadora do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, tendo obtido o conceito **APROVADO** conforme a apreciação da banca examinadora:

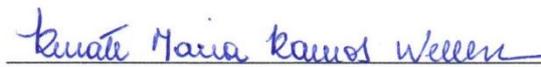
João Pessoa, 08 de maio de 2019.

BANCA EXAMINADORA



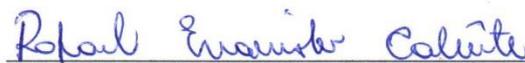
Prof.ª Dr.ª Maria Roseane de Pontes Fernandes

Departamento de Engenharia dos Materiais / Centro de Tecnologia / UFPB



Prof.ª Dr.ª Renate Maria Ramos Wellen

Departamento de Engenharia dos Materiais / Centro de Tecnologia / UFPB



Prof. Dr. Rafael Evaristo Caluête

Departamento de Engenharia Mecânica / Centro de Tecnologia / UFPB

Dedico essa nova realização aos meus familiares, sobretudo aos meus amados pais, a meu irmão e meu noivo, que tanto me deram forças e incentivo ao longo da graduação.

AGRADECIMENTOS

Quero, em primeiro lugar, agradecer a Deus, pela força e a capacitação que iluminou meu caminho durante esta trajetória.

À minha família, em especial aos meus pais Adailza Afonso dos Santos e José França da Silva Junior por contribuir na minha educação, me apoiar em todos os momentos e ao meu querido irmão Thiago dos Santos França.

Ao meu noivo Igor Xavier Queiroz por sempre incentivar no meu projeto de vida, por estar sempre ao meu lado confortando e torcendo.

Sou grata a esta universidade e seu corpo docente, em especial a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Roseane Fernandes, pela orientação, sugestões, suporte teórico ao longo da elaboração desse trabalho. Como também por ter acreditado na minha capacidade para imersão no mundo da pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

À Propesq (Pró-Reitoria de Pesquisas) pela oportunidade na área da pesquisa.

Aos meus queridos amigos de curso, Genilton Filho, Thalles Emmanuel e Robson Guimarães por suas contribuições acadêmicas, apoio e amizade.

Aos técnicos do LSR, Breno, André, Meyson e Joelma por sua disponibilidade, paciência e compreensão.

RESUMO

Os compósitos são materiais projetados para conjugar as características desejáveis de dois ou mais materiais de natureza distinta. Estes são constituídos por uma fase de reforço constituída por fibras ou partículas dispersas numa matriz ou fase contínua. O polihidroxi-butirato (PHB) apresenta um forte potencial industrial, mas a sua instabilidade térmica e fragilidade restringe suas aplicações. Portanto, para corrigir o comprometimento dessas propriedades, pode ser acrescentada uma fase de reforço como a liga quasicristalina ($Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$) na matriz polimérica. Pois, essa liga apresenta propriedades de elevada dureza, baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão e elevada resistência ao desgaste. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar mecanicamente e termicamente os compósitos de PHB reforçados com a liga quasicristalina. Os compósitos foram elaborados variando a porcentagem da fase quasicristalina em 2%, 4% e 6% em volume na matriz polimérica do PHB. Os corpos de prova foram obtidos por prensagem a quente e realizados os ensaios mecânicos de resistência à flexão, resistência à tração e dureza Shore D. Também, foram realizadas análises térmicas por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Ainda, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Houve aumento na dureza Shore D à medida que se aumentou a concentração da fase quasicristalina no compósito. Mas, não houve aumento na tensão máxima e alongamento dos corpos de prova ensaiados em tração e flexão. Apenas o módulo de elasticidade em flexão aumentou. Na caracterização térmica por TG e DSC, a adição da fase quasicristalina não interferiu na degradação térmica do PHB. Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) observou-se que, mesmo para diferentes taxas de aquecimento, as amostras apresentaram um comportamento similar, tendo dois picos endotérmicos de fusão. Assim, foi possível obter os compósitos de matriz polimérica à base de PHB com melhores propriedades de dureza e com estabilidade térmica.

Palavras-chave: Caracterização térmica. Caracterização mecânica. Compósito. Polihidroxi-butirato. Quasicristal.

ABSTRACT

Composites are materials designed to match the desirable characteristics of two or more materials of a different nature. These are constituted by a reinforcing phase consisting of fibers or particles dispersed in a matrix or continuous phase. Polyhydroxybutyrate (PHB) has a strong industrial potential, but its thermal instability and fragility restrict its applications. Therefore, to correct the impairment of these properties, a reinforcing phase such as the quasicrystalline alloy (Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}) can be added in the polymer matrix. This alloy exhibits properties of high hardness, low surface energy and low coefficient of friction, good resistance to oxidation and corrosion and high resistance to wear. Therefore, the aim of the present work was to characterize mechanically and thermally PHB composites reinforced with quasicrystalline alloy. The composites were prepared by varying the percentage of the quasicrystalline phase in 2%, 4% and 6% by volume in the PHB polymer matrix. The specimens were obtained by hot pressing and the mechanical tests of flexural strength, tensile strength and Shore D hardness were performed. Thermal analysis was also performed by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Further, the samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). There was an increase in Shore D hardness as the concentration of the quasicrystalline phase in the composite was increased. However, there was no increase in the maximum stress and elongation of the specimens tested in traction and flexion. Only the flexural modulus of elasticity increased. In the thermal characterization by TG and DSC, addition of the quasicrystalline phase did not interfere in the thermal degradation of PHB. In differential scanning calorimetry (DSC) it was observed that, even at different heating rates, the samples had a similar behavior, having two endothermic melting peaks. Thus, it was possible to obtain PHB-based polymer matrix composites with better hardness and thermal stability properties.

Keywords: Mechanical characterization. Thermal characterization. Composite. Polyhydroxybutyrate. Quasicristal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.....	20
Figura 2 - Diagrama de fase ternário da liga de AlCuFe em alumínio.....	23
Figura 3 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada no trabalho.....	24
Figura 4 - Forno de indução modelo Politron.	26
Figura 5 - Fundição dos elementos da liga QC.	27
Figura 6 - Tratamento térmico no forno radiante.	27
Figura 7 - Dispositivo de quebra das amostras esféricas.....	28
Figura 8 - Homogeneização dos pós.	29
Figura 9 - Prensa hidráulica utilizada para moldagem dos corpos de prova.	30
Figura 10 - Confeção do corpo de prova para ensaio de tração.....	30
Figura 11 - Corpos de prova para ensaio de flexão.	31
Figura 12 - Corpos de prova para ensaio de tração.	31
Figura 13 - Teste de flexão de 3 pontos.....	34
Figura 14- Gráfico de distribuição de tamanhos de partículas do pó de quasicristal.	36
Figura 15- Gráfico de distribuição de tamanhos de partículas do pó de PHB.	37
Figura 16- Difratoograma de raios-X da liga $Al_{65}Fe_{12}Cu_{23}$ tratada termicamente.	38
Figura 17- Micrografia da liga $Al_{65}Fe_{12}Cu_{23}$ em pó.	38
Figura 18- Microscopia Eletrônica de Varredura a) PHB puro b) 2% em volume PQC c) 4% em volume PQC d) 6% em volume PQC.....	39
Figura 19- Gráfico de termogravimétrica dos compósitos PHB, PQ2, PQ4 e PQ6 em volume para taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$	40
Figura 20 - Curvas de DSC obtida para taxa de aquecimento a) $10^{\circ}C/min$ b) $15^{\circ}C/min$ e c) $20^{\circ}C/min$	42
Figura 21- Gráfico de dureza Shore D em função da porcentagem de quasicristal.	44
Figura 22 - Gráfico tensão de flexão versus a porcentagem de quasicristal.....	45

Figura 23 - Gráfico de deflexão versus a porcentagem de quasicristal.	45
Figura 24 - Módulo de elasticidade versus a porcentagem de quasicristal.	46
Figura 25 – Gráfico da tensão máxima de tração pela variação de adição Quasicristal.	47
Figura 26 - Gráfico de alongamento à tração pela variação de adição Quasicristal.....	48
Figura 27 - Gráfico do módulo de elasticidade pela variação de adição Quasicristal....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição das propriedades físicas do PHB.....	25
Tabela 2 - Concentração da liga quasicristal.....	26
Tabela 3 - Proporção de pós utilizados para confecção do compósito.....	28
Tabela 4 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão (ASTM D790).....	34
Tabela 5 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração (ASTM D638).....	35
Tabela 6- Temperaturas obtidas através do DSC para PHB, PQ2, PQ4 e PQ6 em diferentes taxas de aquecimento.....	43
Tabela 7 - Valores do limite de tensão máxima à flexão, deflexão e módulo de elasticidade.....	44
Tabela 8 - Valores de Tensão Máxima à Tração, da Tensão de Ruptura e do Módulo de Elasticidade para cada tipo de amostra.....	47

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CMP'S – Compósitos de matrizes poliméricas

DRX – Difração de Raios -X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PHA - Polihidroxialcanoatos

PHB – Polihidroxibutirato

PQ2 – PHB com 2% em volume de quasicristal

PQ4 – PHB com 4% em volume de quasicristal

PQ6 – PHB com 6% em volume de quasicristal

PQC – PHB com quasicristal

QC - Quasicristal

T_f – Temperatura de fusão

TG – Análise termogravimétrica

WD – Distância focal

β – Fase cristalina

ΔT – Diferença de temperatura

λ – Comprimento de onda

Ψ – Fase quasicristalina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivo geral.....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1. Compósitos	17
3.2. Compósitos poliméricos	17
3.3. Polihidroxibutirato (PHB)	20
3.4. Quasicristal	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Materiais.....	24
4.1.1. Polihidroxibutirato.....	24
4.1.2. Quasicristal	25
4.2. Métodos	25
4.2.1 Liga quasicristal $Al_{65}Fe_{12}Cu_{23}$	25
4.2.2. Composição volumétrica e mistura dos compósitos.....	28
4.2.3. Moldagem dos compósitos	29
4.3. Caracterização dos pós de PHB e de quasicristal.....	32
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX) da liga quasicristalina	32
4.3.2. Análise do tamanho de partículas.....	32
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.4. Caracterização dos compósitos de PHB reforçados com a fase quasicristal	32
4.4.1. Análise Termogravimétrica (TG)	32

4.4.2. Análise Calorimétrica Diferencial (DSC).....	33
4.4.3. Dureza Shore D	33
4.4.4. Ensaio de Flexão.....	33
4.4.5. Ensaio de Tração	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Análise de tamanhos de partículas.....	36
5.2. Difratoograma de Raios-X e MEV da liga Al₆₅Fe₁₂Cu₂₃.....	37
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura dos corpos de prova.....	39
5.4. Análise termogravimétrica (TG).....	39
5.5. Análise Calorimétrica Diferencial (DSC).....	40
5.6. Dureza Shore D.....	43
5.7. Ensaio de Flexão	44
5.8. Ensaio de Tração	46
6. CONCLUSÕES.....	50
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos são materiais projetados para conjugar as características desejáveis de dois ou mais materiais de natureza distinta. Estes são constituídos por uma fase de reforço constituída por fibras ou partículas dispersas numa matriz ou fase contínua (LOPES, 2011).

Também, os compósitos são amplamente utilizados em virtude de suas diferentes aplicações científicas e industriais, principalmente quando aliado aos reforços das matrizes que podem ser de material cerâmico, polimérico ou metálico. Dentre esses três últimos, os compósitos de matrizes poliméricas (CMP'S) tem sido desenvolvidos para satisfazer a demanda para uma alta resistência e dureza do material, capaz de operar efetivamente sob condições adversas (LYUKSHIN, 2015). Tendo diversas aplicações tais como: elementos de vedação, engrenagens e rolamentos (MOHAN, 2013).

Adicionalmente, os materiais poliméricos vêm se destacando pela grande aplicabilidade como matriz na maior diversidade de aplicações de compósitos em virtude de suas propriedades e facilidade de fabricação. O polímero polihidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico biodegradável com um forte potencial industrial, mas a sua instabilidade térmica e fragilidade limita suas aplicações (PACHEKOSKI, 2009). Ainda, o PHB destaca-se entre os outros polímeros pela sua produção, cujo processo ocorre por fermentação bacteriana, além de seus inúmeros benefícios ao meio ambiente (CHANDRA, 1998; ZIAEE, 2006). Pois, a sua velocidade de degradação depende de vários fatores químicos e físicos, tais como: cristalinidade, massa molecular, umidade e temperatura.

Os CMP'S são promissores nas aplicações que envolvam aumento da dureza e da resistência ao desgaste, uma vez que possuem capacidade de se inserir partículas de reforço, que podem ser: CuO, CuS, Al₂O₃, Gr, WC, Ta, Nb e SiC (BAILLE, 1989; LUBIN, 1969).

O estudo do efeito de cargas particuladas em materiais poliméricos tem emergido recentemente como um dos importantes campos da investigação nas atividades em ciência dos polímeros. As cargas são adicionadas aos polímeros em quantidade suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e/ou mecânicas. As mesmas influenciam fortemente nas propriedades mecânicas e térmicas em compósitos de matriz polimérica (FIGUEIREDO, 2013).

Dentre essas cargas metálicas, os quasicristais de Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} representam uma nova classe de ligas metálicas que diferem dos sólidos conhecidos, amorfos e cristalinos, por apresentarem características estruturais distintas e, portanto, propriedades incomuns. São

atômica bem ordenados, porém, não se repetem a intervalos regulares, ou melhor, não apresentam periodicidade sendo, por isto, chamadas de quasiperiódicas (SCHECHTMAN, 1984).

Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais ao invés de células unitárias comuns aos cristais (SAARIVIRTA, 2004). Apresentando propriedades singulares, tais como: elevada dureza, baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão e elevada resistência ao desgaste.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento mecânico e térmico de compósitos de PHB com adição de partículas quasicristalinas de $Al_{65}Fe_{12}Cu_{23}$.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter e caracterizar o compósito de PHB com a liga quasicristal $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$.

2.2. Objetivos específicos

O trabalho desenvolvido no âmbito dessa pesquisa apresenta os seguintes objetivos específicos:

1. **Obter** a liga quasicristalina $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$;
2. **Homogeneizar** os pós de PHB com a liga quasicristal;
3. **Confeccionar** os corpos de prova;
4. **Caracterizar** as propriedades térmicas: TG e DSC,
5. **Caracterizar** as propriedades mecânicas: dureza Shore D, resistência à tração e resistência à flexão.
6. **Verificar** a morfologia dos pós e compósito através do MEV.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Compósitos

Desde de tempos remotos pode-se mencionar a utilização de compósitos pelo homem. Na atualidade, a utilização de um compósito estende-se de nosso cotidiano até a indústria. E com a crescente exigência das novas tecnologias, sobretudo no que respeita à combinação de propriedades incompatíveis de variados materiais, como a resistência mecânica e tenacidade, levou ao aparecimento de novos materiais. Os compósitos são uma classe que possuem diversas aplicações na indústria e são utilizados a fim de melhorar a produtividade, diminuir os custos e facultar diferentes propriedades. São cada vez mais utilizados como substitutos dos elementos convencionais tais como polímeros cerâmicos e ligas metálicas; dado que apresentam vantagens como: elevada rigidez e módulo específico, elevada resistência à corrosão e condutividade térmica, boa fluidez, estabilidade estrutural e fácil moldagem (VENTURA, 2009).

Os compósitos são materiais que apresentam excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, quando comparados com os seus componentes isolados (LOPES, 2011).

A maioria dos materiais compósitos consiste numa mistura de um material de reforço ou de fase dispersa, devidamente selecionado, com outro material compatível denominado de matriz, de modo a obterem-se determinadas características e propriedades. Geralmente, os componentes não se dissolvem uns nos outros e podem ser fisicamente identificados pelas interfaces que os separam. Os diferentes constituintes dos compósitos podem estar presentes em fases macroscopicamente distintas, como no caso de materiais laminados, ou podem estar misturados em uma escala microscópica, como no caso de dispersões e particulados (FARIA, 2007).

3.2. Compósitos poliméricos

No que se refere à fase matriz, um compósito pode ser classificado em três grupos: metálico, cerâmico e polimérico. Dentre esses três últimos, os compósitos de matrizes poliméricas (CMP'S) tem sido desenvolvidos para satisfazer a demanda de uma resistência e dureza do material, capaz de operar efetivamente sob condições adversas (LYUKSHIN, 2015). Tendo diversas aplicações tais como: elemento de vedação, engrenagens e rolamentos (MOHAN,2013).

Polímeros são materiais formados pela combinação de várias unidades repetitivas, denominadas meros. A união das unidades repetitivas leva a formação das macromoléculas, que constituem os polímeros. A grande maioria dos polímeros é formada a partir de hidrocarbonetos, além de outros átomos como O, N e S, mostrando a característica orgânica desse tipo de material. As macromoléculas podem interagir umas com as outras e formar ligações intermoleculares, atrações entre as macromoléculas que se dão em função da diferença de eletronegatividade dos átomos presentes, ou ainda ligações cruzadas (para polímeros termofixos), que são de fato ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Os polímeros possuem duas classificações quanto ao seu comportamento frente a temperatura: termoplásticos e termofixos. Os polímeros termoplásticos ainda podem ser classificados quanto a organização das cadeias macromoleculares: semicristalinos e amorfos. Os semicristalinos formam estruturas denominadas esferulitos, as quais são altamente organizadas, ao contrário dos amorfos, que não possuem organização estrutural (SOUSA, 2016).

Os termoplásticos apresentam a vantagem de amolecerem, em vez de fundirem durante o seu aquecimento, voltando a endurecer após o seu resfriamento. Estes processos são totalmente reversíveis e podem ser repetidos um determinado número de vezes. Esta propriedade dos termoplásticos facilita aplicações em técnicas convencionais de compressão para moldar compostos. Além disso, os termoplásticos são relativamente moles e dúcteis, e podem ficar num determinado estado durante longos períodos de tempo, o que torna estes materiais muito flexíveis (VENTURA, 2009).

Os termofixos possuem uma estrutura mais rígida, tudo se explica pela estrutura que os compõem ligações cruzadas (aumentam a resistência e rigidez) quando aquecidos pela primeira vez para conformação, contudo, em um aquecimento posterior, esses irão se degradar e se decompor ao invés de fundir. Os termofixos são ligados por meio de fortes ligações covalentes entre todos os átomos e por isso, permitem pouca deformação antes da fratura. Utiliza-se métodos de moldagem por compressão, por transferência e fundição para processar os termofixos. Exemplos: fenólicos, poliéster insaturado, melamina e epóxis. Os mais utilizados são as resinas epóxis (80% de todos os plásticos reforçados) e os poliésteres, que são mais econômicos que os epóxis (MACIEL, 2017).

Além da classificação quanto ao comportamento frente à temperatura, os polímeros podem ser classificados também quanto a origem e quanto a biodegradabilidade. Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais foram descobertos há relativamente pouco tempo e tem grande potencial para aplicação como material industrial, como a aplicação

em cápsulas para liberação de medicamentos durante certos períodos de tempo. Esse tipo de polímero, para ser utilizado como material industrial, deve possuir propriedades semelhantes aos polímeros sintéticos os quais substituirão e ainda devem ser biodegradáveis. A biodegradabilidade confere um aspecto importante para esse tipo de material atualmente, visto que cada vez mais busca-se utilizar materiais que possam ser reciclados ou descartados de forma correta na natureza. A biodegradabilidade traz para o material polimérico uma preocupação menor no que diz respeito ao descarte incorreto, visto que eles se degradam em um tempo muito menor que os polímeros sintéticos convencionais. Os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de matéria orgânica, através de micro-organismo ou ainda produzidos a partir da biotecnologia (SOUSA, 2016).

A utilização de polímeros sintéticos em substituição aos materiais tradicionais como madeira e metais revolucionou a engenharia, pois os polímeros conferem leveza às estruturas devido a sua baixa densidade, quando comparado a outros materiais, confere resistência mecânica comparável ao material que pretendem substituir. Sua produção é de baixo custo frente a outros materiais e ainda pode-se controlar a produção para que o polímero tenha as propriedades mecânicas desejadas. Nesse contexto, a substituição por polímeros sintéticos foi excepcional para a época. Hoje, diferentemente, busca-se materiais com resistência mecânica superior aos polímeros convencionais como o polipropileno (PP), materiais mais leves, de menor custo e ecologicamente corretos. Nesse sentido, a utilização de reforço nos polímeros tem por objetivo suprir a demanda que se tem sobre esses materiais. Os compósitos poliméricos surgem como alternativas para elevar a qualidade dos polímeros que estão sendo utilizados, ao mesmo tempo diminuir sua quantidade utilizada com a adição de outro material. Os compósitos buscam apresentar as melhores características da matriz e do reforço, a fim de ter um material com características melhores que os dois que o formam (SOUSA, 2016).

Sendo a matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada com frequência de fase dispersa (CALLISTER, 2012) ou reforço podendo ser constituída por fibras ou partícula dispersas. Na figura 1, ilustra os tipos de reforço.



Figura 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.

Fonte: CALLISTER (2012, p. 537).

Ainda, os corpos de prova de matriz polimérica (CMP'S) são promissores nas aplicações que envolvam aumento da dureza e da resistência ao desgaste, uma vez que possuem capacidade de se inserir partículas de reforço, que podem ser: CuO, CuS, Al₂O₃, Gr, WC, Ta, Nb e SiC (BAILLE, 1989; LUBIN, 1969).

O estudo do efeito de cargas particuladas em materiais poliméricos tem emergido recentemente como um dos importantes campos da investigação nas atividades em ciência dos polímeros. As cargas são adicionadas aos polímeros em quantidade suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e/ou mecânicas. As mesmas influenciam fortemente nas propriedades mecânicas e térmicas em compósitos de matriz polimérica (FIGUEIREDO, 2013).

3.3. Polihidroxibutirato (PHB)

O polihidroxibutirato é um poliéster que é produzido através de processos biossintéticos da sacarose por meio de bactérias específicas, microrganismos procarióticos e eucarióticos ou por uma cepa delas. Sendo um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono (SILVA, 2007); que possui propriedades físicas (densidade: 1,25 g.cm³) e de processabilidade de um polímero termoplástico convencional (temperatura de fusão: 175°C; temperatura de transição vítrea: 5°C) (MOURA, 2014).

Estudos desse polímero no Brasil iniciaram em meados da década de 90, deu-se início ao desenvolvimento de tecnologia para a produção de plásticos biodegradáveis e biocompatíveis empregando matéria-prima renovável pela agricultura, em especial derivados da cana-de-açúcar. Após um levantamento de oportunidades, selecionou-se um grupo de polímeros da família dos polihidroxialcanoatos (PHA) que podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de carboidratos (COUTINHO et al, 2004).

Os PHAs são polímeros lineares obtidos através da fermentação de lipídios e açúcares por bactérias. As famílias de PHAs podem produzir mais de cem diferentes polímeros, dentre eles, o polihidroxibutirato (PHB). A síntese do polímero orgânico dá-se no interior da parede celular do microrganismo. Ocorre sob a forma de grânulos citoplasmáticos de reserva, que constituem uma fonte de carbono e de energia, em resposta ao estresse ambiental. (MOURA, 2014).

É através da bactéria *Ralstonia eutropha* que se é produzida o PHB, pois é um dos micro-organismos que apresenta as condições mais favoráveis à produção industrial. O processo de produção do PHB é normalmente conduzido em duas fases: uma fase de crescimento não limitado para o acúmulo de biomassa em um meio de cultura balanceado e, na sequência, uma fase de limitação ou exaustão de um ou mais elementos nutritivos (N, P, S ou O) associados ao fornecimento de excesso de fonte de carbono para favorecer o acúmulo intracelular do polímero (MAIA, 2016).

Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura regular tornando-o cristalino e quebradiço. Sua temperatura de cristalização faz com que o grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo assim a mobilidade da fase amorfa. Entretanto essas características podem proporcionar melhorias no material quando recebem cargas ou reforços, na formação de compósitos (MOURA, 2014).

O PHB apresenta propriedades mecânicas similares às do polipropileno, tais como elevada cristalinidade, pureza óptica, boa estabilidade a radiação ultravioleta, barreira à permeabilidade de gases, biocompatibilidade, alta regularidade da cadeia carbônica e elevada massa molecular, embora tenha duas características que o limitam a certas aplicações, que são a sua característica quebradiça e a reduzida faixa de condições de processamento (TELLES et al, 2011).

3.4. Quasicristal

Shechtman *et al.* em um artigo publicado em 1984 os quasicristais de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ representam uma nova classe de ligas metálicas que diferem dos sólidos conhecidos como amorfos e cristalinos, por apresentarem características estruturais distintas e, portanto, propriedades incomuns. São atômicamente bem ordenados, porém não se repetem a intervalos regulares, ou melhor, não apresentam periodicidade sendo, por isto, chamadas de quasiperiódicas. Segundo Barros (2015) embora os quasicristais fossem apresentados ao mundo em 1984, eles foram descobertos por Daniel Shechtman em 1982. Devido a sua persistência e sua descoberta que revolucionou as leis da cristalografia clássica e da ciência e engenharia dos materiais. Daniel Shechtman recebeu o prêmio Nobel em Química no ano de 2011.

Após a descoberta dos quasicristais, muitas pesquisas se voltaram para o estudo desses materiais. Atualmente, centenas de ligas quasicristalinas são conhecidas, sendo a maioria de base de alumínio. As ligas do sistema Al-Cu-Fe tem atraído os pesquisadores e se destacado devido a vários fatores, dentre eles, a facilidade de obtenção desses elementos, baixa toxicidade e também pelo custo do processamento ser relativamente baixo, ao contrário de muitos elementos que são utilizados na obtenção de outras ligas quasicristalinas (SOUSA, 2013).

A liga quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe é termodinamicamente estável e sua estrutura podem ser previstas utilizando o diagrama de fase de equilíbrio como o representado na Figura 2. Tendo os primeiros estudos em relação a composição e formação da fase quasicristalina icosaedral do sistema Al-Cu-Fe de Bradley e Goldschmidt, em 1939. Eles identificaram uma fase Ψ que seria de composição AlCu_2Fe e estaria na região de monofásica de composição $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{22,5}$ formada pela reação peritética da fase β_2 - AlFe_3 com o líquido remanescente (SOUSA, 2013).

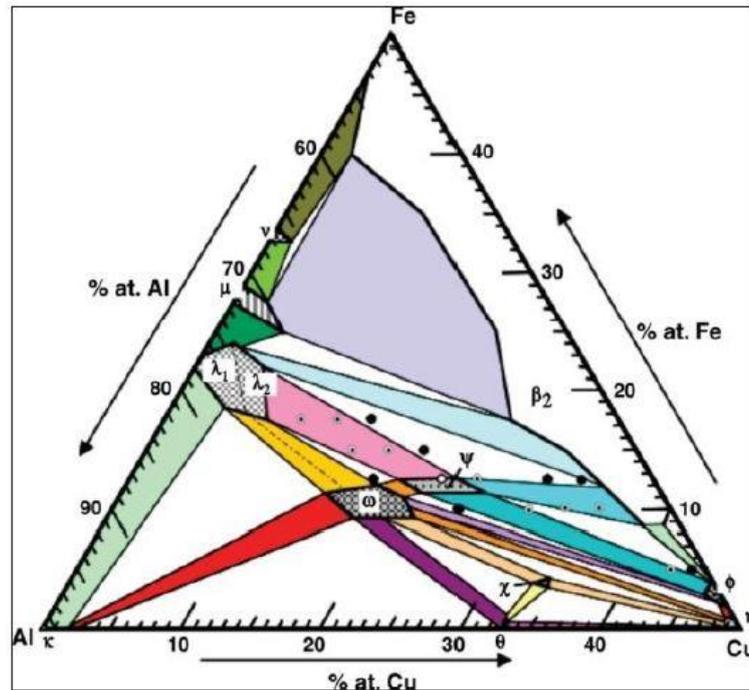


Figura 2 - Diagrama de fase ternário da liga de AlCuFe em alumínio.

Fonte: SOUSA, 2013, p.30.

Os quasicristais são constituídos por unidades estruturais como: icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais ao invés de células unitárias comuns aos cristais (SAARIVIRTA, 2004). Apresentando propriedades singulares, tais como: elevada dureza, baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão e elevada resistência ao desgaste.

Um dos métodos mais utilizados para a obtenção do quasicristal AlCuFe é a técnica de melt-spinning, na qual um material fundido é vazado sobre um volante de cobre em rotação, para obtenção de altas taxas de resfriamento. Os estudos através dessa técnica mostraram que a estrutura quasicristalina é facilmente alcançada. Outras técnicas também são utilizadas, mas não com a mesma eficiência do melt-spinning são elas: fundição, moagem de alta energia, eletrodeposição entre outros (FIGUEIREDO, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada abordará os procedimentos experimentais para confecção da liga quasicristal e dos compósitos. E na Figura 3, apresenta-se o fluxograma representativo do estudo realizado neste trabalho, envolvendo aspectos relacionados a obtenção dos corpos de prova e suas caracterizações térmicas e mecânicas.

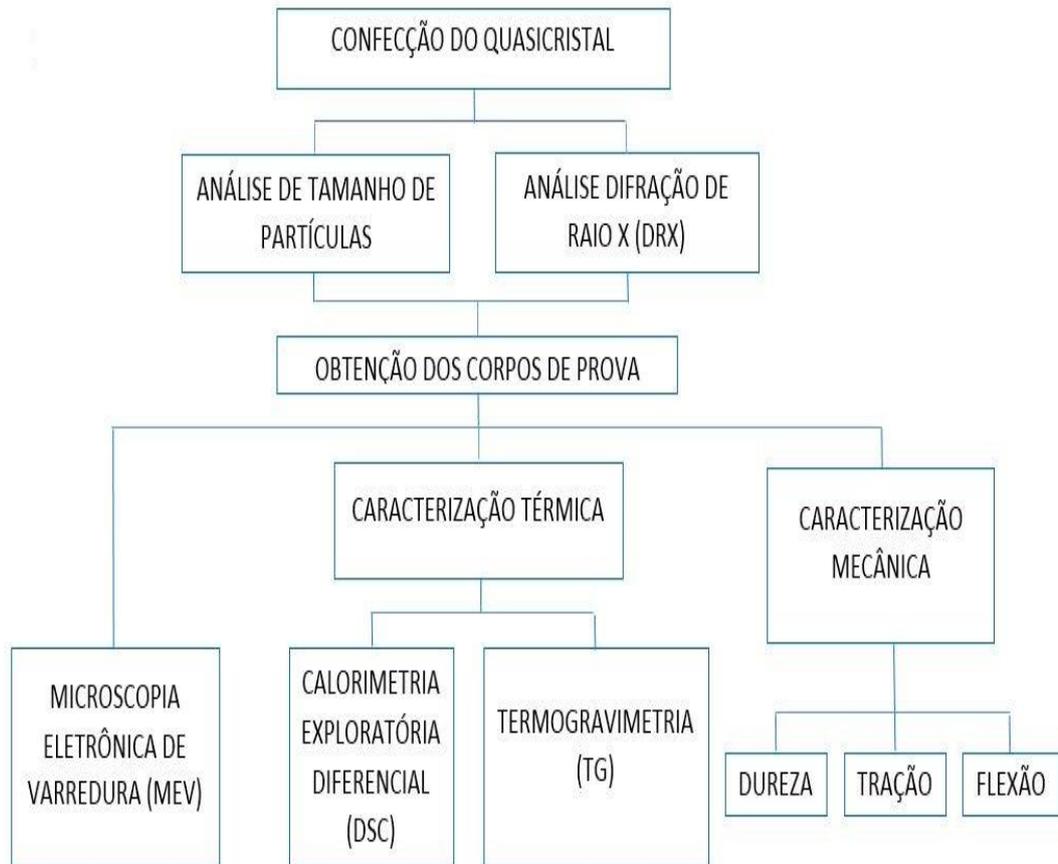


Figura 3 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada no trabalho.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.1. Materiais

4.1.1. Polihidroxibutirato

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado como matriz o polihidroxibutirato (PHB), fornecido em pó, pela PHB Brasil. Moura (2014, p.44), descreve algumas propriedades físicas do material, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das propriedades físicas do PHB.

PROPRIEDADES	VALORES
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,25
Massa Molar Ponderal Media (g/mol)	250000 a 600000
Ponto de fusão (°C)	169 a 172
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	1 a 5
Temperatura de decomposição (°C)	250
Cristalinidade (%)	50 a 70
Calor específico (J/Kg°C)	1,35 a 1,4

Fonte: MOURA, 2014, p. 44.

4.1.2. Quasicristal

Os elementos constituintes da liga (Cu, Al, Fe) foram cedidos pelo laboratório de Solidificação Rápida e detinham pureza superior a 99,9% (BARROS, 2015).

4.2. Métodos

4.2.1 Liga quasicristal Al₆₅Fe₁₂Cu₂₃

Na aquisição da liga quasicristal de Al₆₅Fe₁₂Cu₂₃, emprega-se os seguintes elementos: Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Cobre (Cu), com as respectivas concentrações na Tabela 2. Para a obtenção dos valores da liga em peso, para 10 gramas empregou-se uma balança de modelo Shimadzu Aux com carga máxima de 220 gramas.

Tabela 2 - Concentração da liga quasicristal.

ELEMENTOS	PESO ATÔMICO	PESO (g)	PESO PARA 10g DE LIGA
Al	62,2	42,1083	4,2108
Fe	12,5	17,2349	1,7234
Cu	25,5	40,6567	4,0656

Fonte: Elaborado pela autora.

Em seguida utilizou-se o forno de indução, modelo Politron, tendo um cadinho de cobre de soleira fria para a fusão da liga. Com duração de 60 minutos usa-se apenas uma atmosfera de argônio para evitar alguns elementos, tais como: oxigênio e nitrogênio causadores da contaminação da liga. Antes da liga ser fundida foi realizado duas lavagens de 20 minutos, que é uma técnica de garantir a expulsão do oxigênio do forno. Na Figura 4 apresenta o forno de indução e a Figura 5 o material fundido.



Figura 4 - Forno de indução modelo Politron.

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 5 - Fundição dos elementos da liga QC.

Fonte: Elaborado pela autora.

Posteriormente, submete-se a liga a um tratamento térmico no forno radiante, cujo modelo AN8000 da Analógica, conforme a Figura 6. Empregando a temperatura de trabalho a 750°C durante 24 horas, sendo mantida em atmosfera de gás hélio para evitar oxidação e o resfriamento em temperatura ambiente.



Figura 6 - Tratamento térmico no forno radiante.

Fonte: Elaborado pela autora.

E assim, as amostras que estavam na forma esférica, em virtude da geometria do cadinho, são quebradas mecanicamente pelo impacto de um dispositivo, chamado de almofariz, sendo um utensílio que serve para quebrar pequenas quantidades de produtos. Trata-se de uma tigela de paredes grossas na qual se coloca o material a ser moído por uma outra peça, chamada pistilo ou “mão de almofariz”, que é um bastão com ponta semiesférica, geralmente feito do

mesmo material que o almofariz (Figura 7). Em seguida o refinamento dos pós, realizado em uma peneira, tendo a seguinte descrição: ABNT malha 200# (mesh).



Figura 7 - Dispositivo de quebra das amostras esféricas.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2. Composição volumétrica e mistura dos compósitos

Para adquirir o compósito é necessário conhecer as proporções dos dois materiais a serem trabalhados. Sendo assim, na Tabela 3 são exibidos as porcentagens em volume do quasicristal, bem como os pesos em grama e do Polihidroxitirato, valores relacionados para 10g do compósito.

Tabela 3 - Proporção de pós utilizados para confecção do compósito.

Siglas	Porcentagem de QC (% em volume)	QC (g)	Polihidroxitirato (g)
PHB	-	-	10
PQ2	2	0,62	9,38
PQ4	4	1,19	8,81
PQ6	6	1,72	8,28

Fonte: Elaborado pela autora.

Os pós dos compósitos foram homogeneizados em um aparelho desenvolvido para tal finalidade, conforme a Figura 8. Onde coloca-se os pós em um recipiente fechado no centro rotatório para cada amostra sendo misturada mecanicamente durante 10 minutos a 110 rpm.



Figura 8 - Homogeneização dos pós.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3. Moldagem dos compósitos

Os pós dos componentes, após terem sido misturados nas proporções da Tabela 3, foram submetidos à secagem em estufa de modelo Ethik technology por 6 horas à 60°C.

Os corpos de prova foram moldados em uma prensa hidráulica MARCONI, Figura 9, à 180°C. Havendo as seguintes etapas para moldagem: 2 minutos para aquecer as placas com os pós; uma pré-prensagem com 3 toneladas durante 3 minutos, e quando se atinge o tempo a pressão é reduzida a zero durante 60 segundos, para deixar escapar o ar aprisionado no molde. Em seguida, aplica-se uma pressão de 3 toneladas durante 5 minutos. Retira-se a placa da estufa e com o auxílio do ar comprimido por 3 minutos ocorre o resfriamento.



Figura 9 - Prensa hidráulica utilizada para moldagem dos corpos de prova.

Fonte: Elaborado pela autora.

Os corpos de prova foram obtidos utilizando moldes de aço inoxidável, conforme as dimensões apresentadas nas normas ASTM D-638 e ASTM D-790 para os ensaios de tração e flexão respectivamente. Para facilitar a retirada deles, utilizou-se um spray desmoldante KR. Na Figura 10, é possível verificá-los ainda no molde.



Figura 10 - Confecção do corpo de prova para ensaio de tração.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 11, expõe-se os compósitos para realização do ensaio de flexão. E na Figura 12, os corpos de prova para o ensaio de tração.

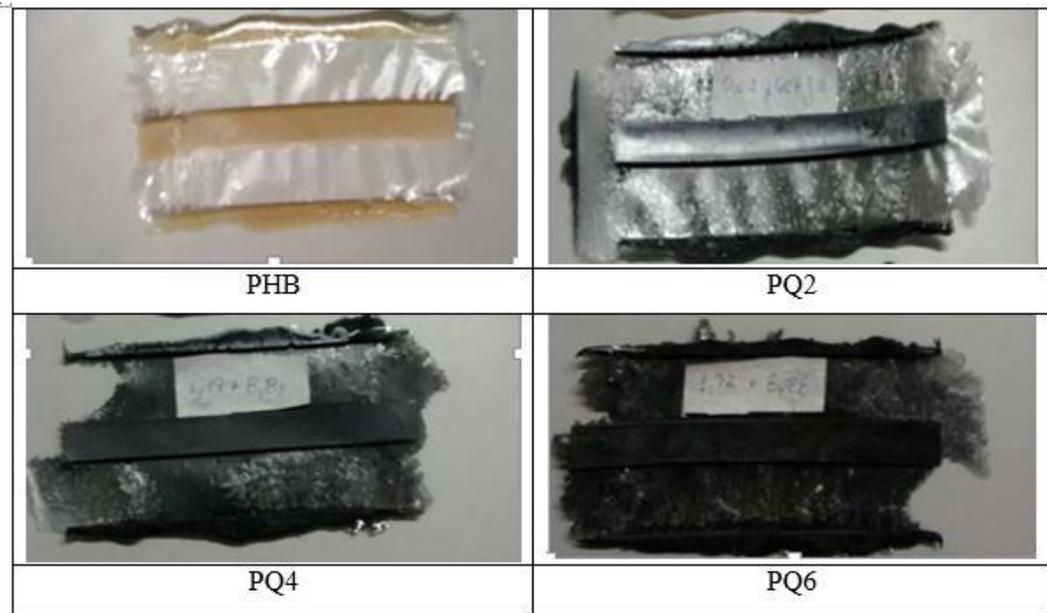


Figura 11 - Corpos de prova para ensaio de flexão.

Fonte: Elaborado pela autora.



Figura 12 - Corpos de prova para ensaio de tração.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3. Caracterização dos pós de PHB e de quasicristal

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX) da liga quasicristalina

A difração de Raio X (DRX) foi empregada para acompanhar a evolução das fases quasicristalinas, após o tratamento térmico de 24 horas.

Utilizando-se, o difratômetro D 500 da SIEMENS, aplicando a radiação Cu, tendo comprimento de onda $\lambda = 1,54\text{\AA}$. Os ensaios foram realizados à temperatura de 298 K (ambiente), com tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 35 e o ângulo 2θ variando de 20 a 50 graus.

4.3.2. Análise do tamanho de partículas

A análise das dimensões granulométricas do Quasicristal e PHB foram realizadas no laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPB. O equipamento utilizado foi o CILAS DBI.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por MEV da liga quasicristalina foi realizada para verificar a morfologia dos pós. Para averiguação das imagens utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura LEO 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB. Tendo uma distância focal (WD) entre 10, 14, 15 e 16 mm e uma tensão de 5 KV.

As amostras foram preparadas, sendo submersas em nitrogênio líquido por 1 minuto e em seguida quebradas, porém deve-se ter atenção para que não ocorra uma fratura dúctil no ato da quebra e em seguida recobertos com ouro em um EMITEC K550X.

4.4. Caracterização dos compósitos de PHB reforçados com a fase quasicristal

4.4.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, seja ela de perda ou ganho de massa, em função da programação de temperatura.

Para análise, usou-se um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600 o fabricante TA Instruments. Colocou-se as amostras numa panela de alumina com uma vazão de nitrogênio de 50 ml/ min, para evitar a oxidação. Tendo como razão de aquecimento 5,10, 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura final de 700°C .

4.4.2. Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

É uma técnica de análise térmica diferencial que fornece a diferença de temperatura entre uma amostra a ser analisada e outra como referência, durante um aquecimento (ou resfriamento) em diferentes taxas. A diferença de temperatura, que é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico, é medida por meio de termopares. Com isso, se algum evento endotérmico ou exotérmico ocorre na amostra, os termopares detectam a variação e o resultado é apresentado por meio de um gráfico. No gráfico, os picos que apresentam crescimento (ascendentes) são característicos de comportamentos endotérmicos, caso contrário, exotérmicos (LIMA JUNIOR, 2015).

Nesse trabalho, para a realização das análises utilizou-se um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo, modelo SDTQ600 o fabricante TA Instruments. Colocou-se as amostras numa panela de alumina com uma vazão de nitrogênio de 50 ml/ min, para evitar a oxidação. Tendo como razão de aquecimento 10, 15 e 20°C/min e a temperatura final de 700°C.

4.4.3. Dureza Shore D

Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Tribologia da UFRN utilizando um durômetro marca KORI-SEIKE, com escala de 0 a 100 Shore D. Neste ensaio utilizou-se 4 corpos de prova realizando 5 medições em cada um.

4.4.4. Ensaio de Flexão

O teste do ensaio de flexão mede a força requerida para dobrar um material sob a carga de três pontos (Figura 13). O dado é usado frequentemente para selecionar quais partes do material irão suportar peso sem flexionar. O módulo de flexão é usado para indicar a rigidez do material quando flexionado (MACIEL, 2017).

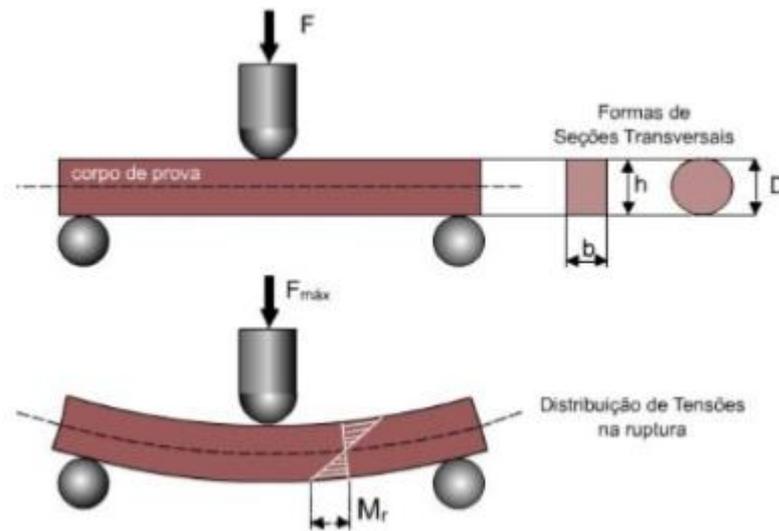


Figura 13 - Teste de flexão de 3 pontos

Fonte: MACIEL, 2017, p. 73.

Os ensaios de flexão procederam de acordo com a Norma ASTM D790 (Tabela 4), para determinar as propriedades mecânicas. Sendo realizados em um equipamento universal SHIMADZU AG- X, usando uma célula de carga de 10 KN a velocidade de deformação de 5 mm/min, operando em temperatura ambiente, com uma deformação máxima de 5%. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova por ensaio.

Tabela 4 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão (ASTM D790).

CORPO DE PROVA PADRÃO MOLDADO	
COMPRIMENTO	127 mm
LARGURA	$12,7 \pm 0,2$ mm
ESPESSURA	$3,2 \pm 0,2$ mm

4.4.5. Ensaio de Tração

Consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material (DALCIN, 2007).

Os ensaios de tração procederam de acordo com a Norma ASTM D638 (TABELA 5) para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade, resistência a tração e alongamento até a ruptura. Os ensaios foram realizados em um equipamento universal SHIMADZU AG-X, usando uma célula de carga de 10 KN a velocidade de deformação de 5 mm/min, operando em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova por ensaio.

Tabela 5 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração (ASTM D638).

CORPO DE PROVA PADRÃO MOLDADO	
COMPRIMENTO	115 ± 0,5
COMPRIMENTO ÚTIL	33 mm
LARGURA	6,0 ± 0,5 mm
ESPESSURA	3,2 ± 0,4 mm

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de tamanhos de partículas

A Figura 14 apresenta o histograma de distribuição de partículas dos pós da fase quasicristalina que por meio do gráfico, pode-se perceber que o pó apresentou 2 faixas de distribuição granulométrica com partículas variando de 0,1 e 20 μm . Tendo o diâmetro médio da partícula de 5,67 μm .

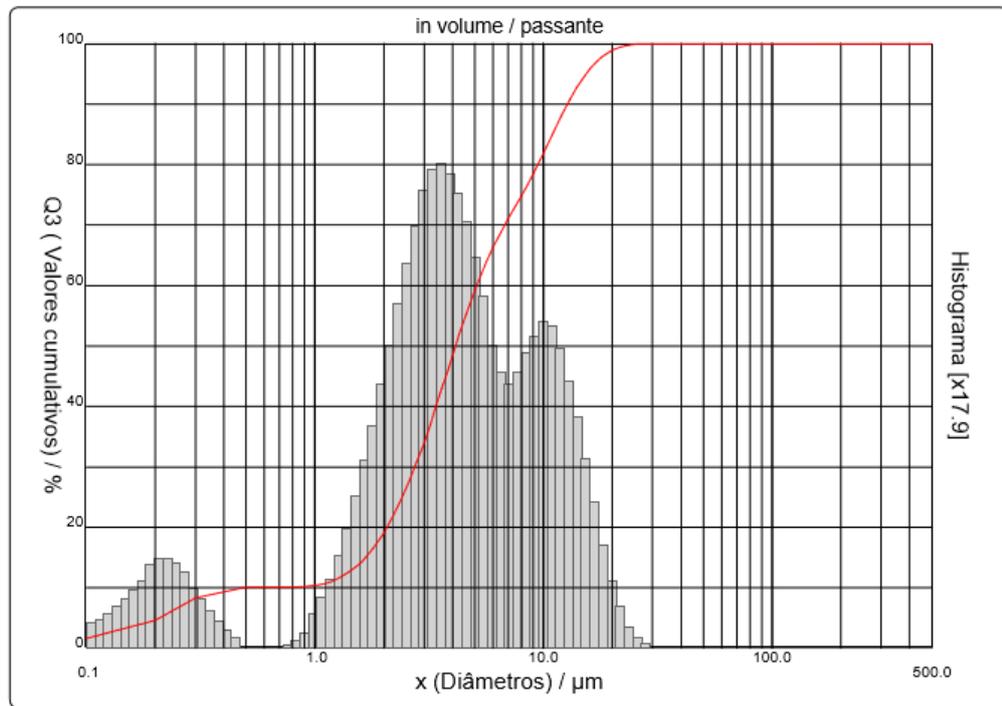


Figura 14- Gráfico de distribuição de tamanhos de partículas do pó de quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 15 tem-se o histograma de distribuição de tamanhos de partículas do pó de PHB. Onde as partículas variam entre 0,1 e 500 μm . O tamanho médio das partículas foi de 396,87 μm .

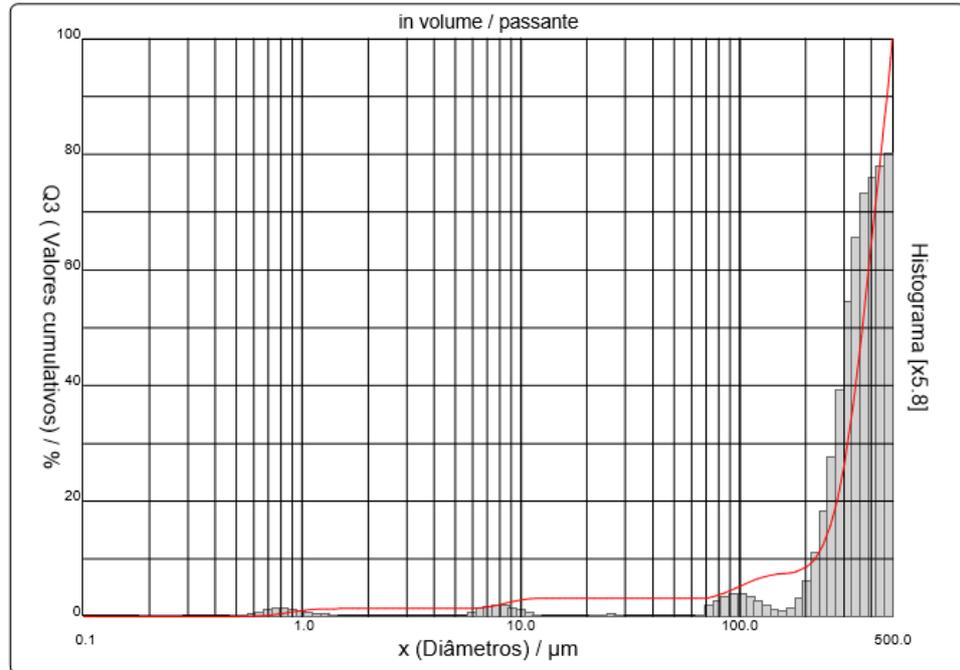


Figura 15- Gráfico de distribuição de tamanhos de partículas do pó de PHB.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.2. Difratoograma de Raios-X e MEV da liga $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$

O difratograma de raios-X da amostra de $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$ (Figura 16) tratada termicamente, revela a presença de duas fases, que com base no trabalho de Figueiredo (2013), pode-se observar a fase cristalina β , e a fase quasicristalina Ψ de estrutura icosaédrica. Sendo notório uma maior presença da quantidade de fase quasicristalina devido ao tratamento térmico realizado a temperatura de 750°C a 24 h e uma pequena quantidade de fase β , identificada a partir do pico $2\theta = 43$ do DRX.

Segundo Barros (2015), a fase quasicristalina β e a quasicristalina Ψ são fases próximas e quando se encontra em pequena quantidade, menos de 1%, de modo geral não interfere nas propriedades quasicristalinas da liga.

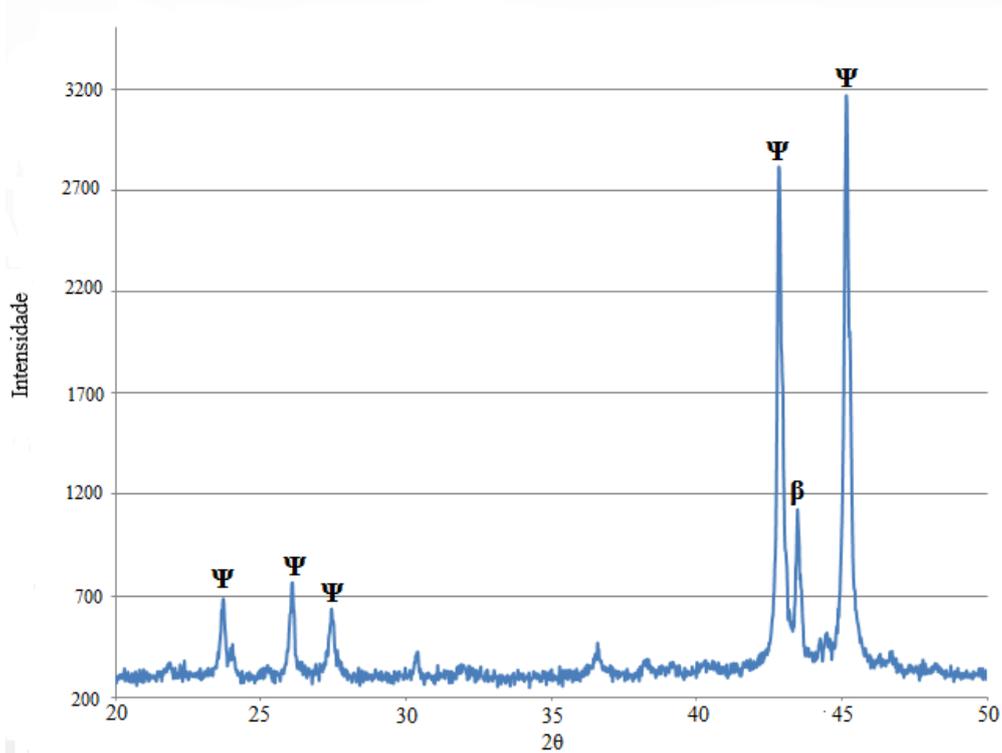


Figura 16- Difratoograma de raios-X da liga $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$ tratada termicamente.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 17 é mostrada uma imagem obtida por MEV da liga em pó. Na ilustração é possível a identificação de partículas esféricas com formatos bem similares aos encontrados na literatura referente a QC. Como no trabalho de Cavalcante (2007) em que o pó de quasicristal moído por 20 h, tem larga distribuição de tamanho e apresentam tendência a aglomeração.

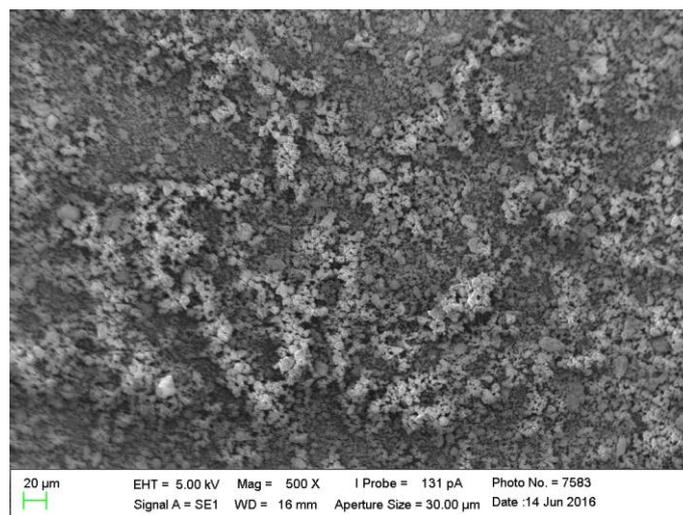


Figura 17- Micrografia da liga $\text{Al}_{65}\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{23}$ em pó.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura dos corpos de prova

Na Figura 18, tem-se as imagens obtidas por MEV da amostra de PHB puro e dos compósitos. Observando uma boa dispersão do reforço na matriz, não ocorrendo concentração da fase metálica e comprovando que a metodologia aplicada de tempo e velocidade na homogeneização foram eficazes.

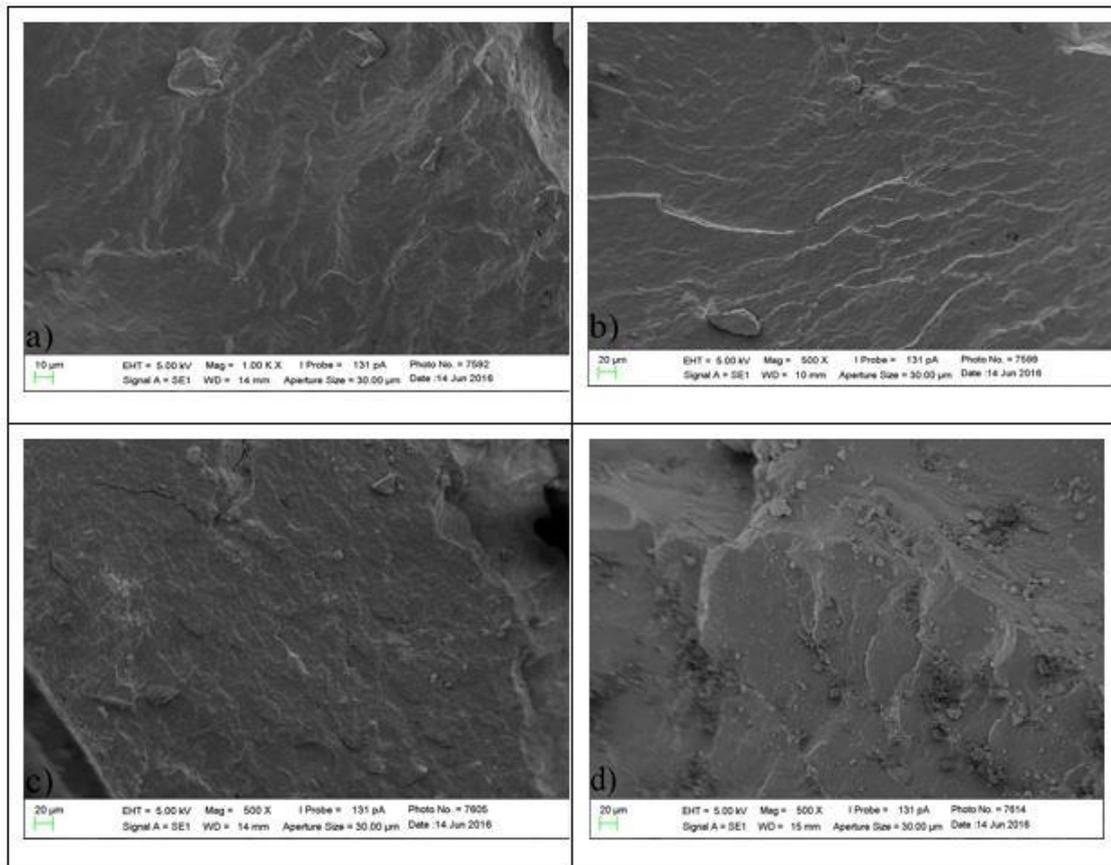


Figura 18- Microscopia Eletrônica de Varredura a) PHB puro b) 2% em volume PQC c) 4% em volume PQC d) 6% em volume PQC.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.4. Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 19, analisa-se as curvas de TG para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, onde ocorre uma estabilidade térmica em torno de 240°C tanto para o PHB puro quanto para os compósitos com 2%, 4% e 6% em volume de quasicristal. Portanto, constatou-se que a partir da temperatura de 250°C, tem-se uma perda de massa em uma única etapa e depois a estabilidade térmica diminui com o aumento da temperatura, próximo de 300°C.

O comportamento térmico de degradação do PHB puro foi alterado com a adição da fase quasicristalina. Segundo Moura (2014), essa perda de massa do PHB está relacionada por ser um biopolímero, degrada-se em CO_2 e água, sem resíduos sólidos. Percebe-se que com o aumento do percentual da fase quasicristalina há um aumento do percentual de material que não foi degradado, como esperado. As massas remanescentes dos quasicristais para os compósitos PQ6, PQ4 e PQ2 foram de 19%, 14% e 9%, respectivamente a partir de 300°C .

Machado et al, (2009) abordaram em seu trabalho uma pesquisa do compósito PHB/pó de madeira, apresentando uma degradação semelhante ao estudo do quasicristal porém, ocorrendo em dois estágios. Onde no primeiro estágio a degradação foi de cerca de 75% da massa da amostra até 305°C e, a partir dessa temperatura ocorreu segundo estágio com velocidade menor, até cerca de 390°C , permanecendo um resíduo de 9% da massa inicial da amostra.

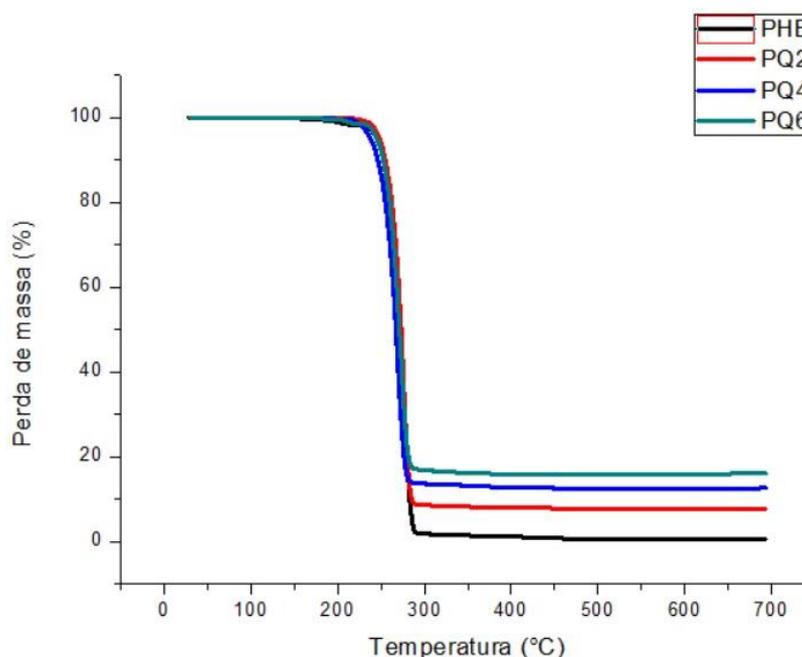


Figura 19- Gráfico de termogravimétrica dos compósitos PHB, PQ2, PQ4 e PQ6 em volume para taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

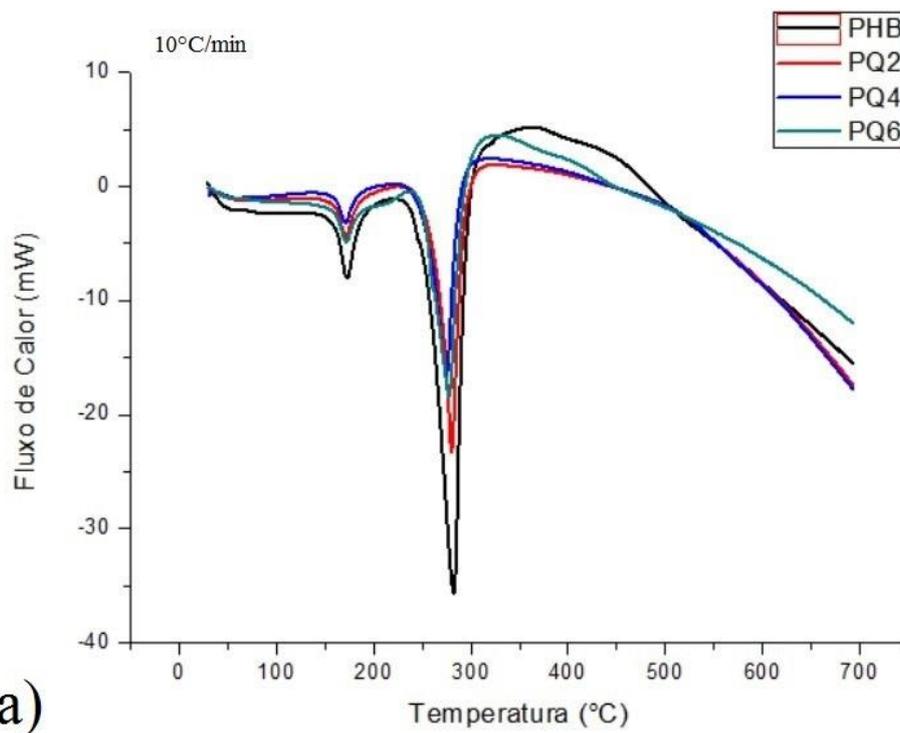
Fonte: Elaborado pela autora.

5.5. Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

Na Figura 20 podem ser visualizadas as curvas de DSC do PHB puro e dos seus compósitos, obtidas para as seguintes taxas de aquecimento: 10, 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

A partir dos gráficos para diferentes taxas de aquecimento tem-se um comportamento similar entre as curvas, pois apresentam na primeira curva um pico endotérmico de fusão e o outro pico endotérmico de degradação. E tendo-se a formação do primeiro pico em torno de 160°C, e um segundo aproximadamente entre 260°C e 300°C.

Observa-se nos resultados que a partir de 280°C tem-se a fusão completa de todas as amostras. Segundo Barbosa Neto, et al (2016) com a adição de TiO₂, o comportamento de fusão do PHB não foi alterado. Tanto as taxas de aquecimento empregadas como também a adição de TiO₂ não promoveram alterações consideráveis no comportamento de fusão do PHB. Com essa análise, também é verificado nesse trabalho que mesmo com a inserção de partículas quasicristalinas e o aquecimento variado o comportamento de fusão do PHB não sofre perturbações.



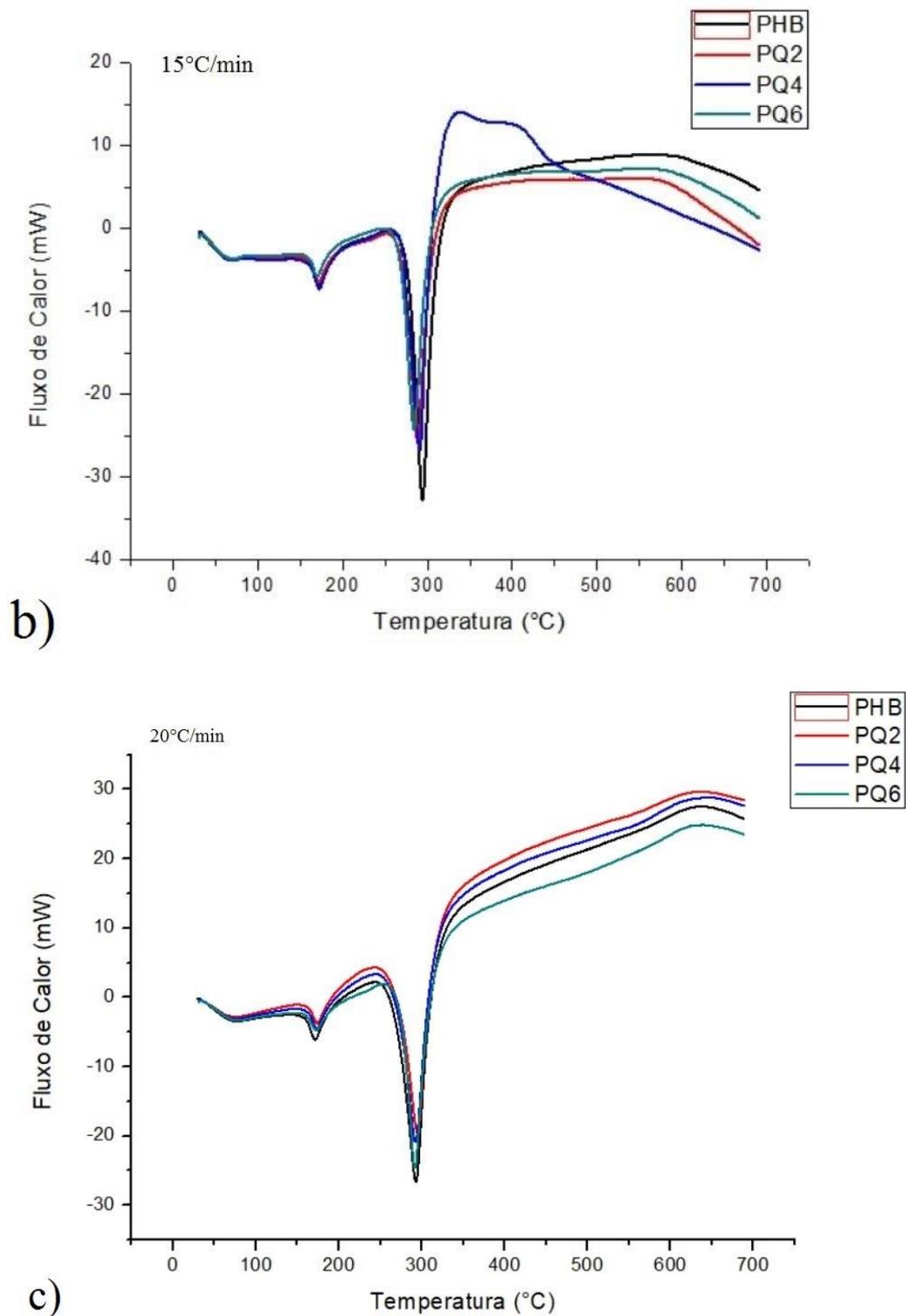


Figura 20 - Curvas de DSC obtida para taxa de aquecimento a) 10°C/min b) 15°C/min e c) 20°C/min.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 6 mostra os valores da temperatura de fusão (T_f) e diferença de temperatura (ΔT) para o polímero PHB e os compósitos PQ2, PQ4 e PQ6 em diferentes taxas de aquecimento. Observa-se que à medida que aumenta a taxa de aquecimento e o percentual de

quasicristal, não há grandes variações nos valores da temperatura dos picos endotérmicos de fusão e de degradação das amostras.

Tabela 6- Temperaturas obtidas através do DSC para PHB, PQ2, PQ4 e PQ6 em diferentes taxas de aquecimento.

Φ	PHB				PQ2			
	T_{f1}	T_{f2}	ΔT_1	ΔT_2	T_{f1}	T_{f2}	ΔT_1	ΔT_2
(°C/min)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
5	—	—	—	—	172	265	33	52
10	175	282	15	70	175	282	78	52
15	175	294	10	45	175	292	33	48
20	176	290	15	65	176	290	78	38
	PQ4				PQ6			
5	172	260	27	36	172	260	26	41
10	175	278	27	34	175	278	26	41
15	175	292	27	34	170	292	26	41
20	176	290	22	34	176	290	26	40

Fonte: Elaborado pela autora.

5.6. Dureza Shore D

Com os valores de dureza Shore D representados na Figura 21, percebeu-se um aumento da dureza do compósito, sendo proporcional ao aumento da porcentagem da liga quasicristalina, em torno de 36,90% do PQ6 em relação ao PHB puro. E o pequeno desvio padrão está em concordância com as imagens obtidas por MEV do item 4.3, em virtude da boa distribuição da fase de reforço na matriz polimérica.

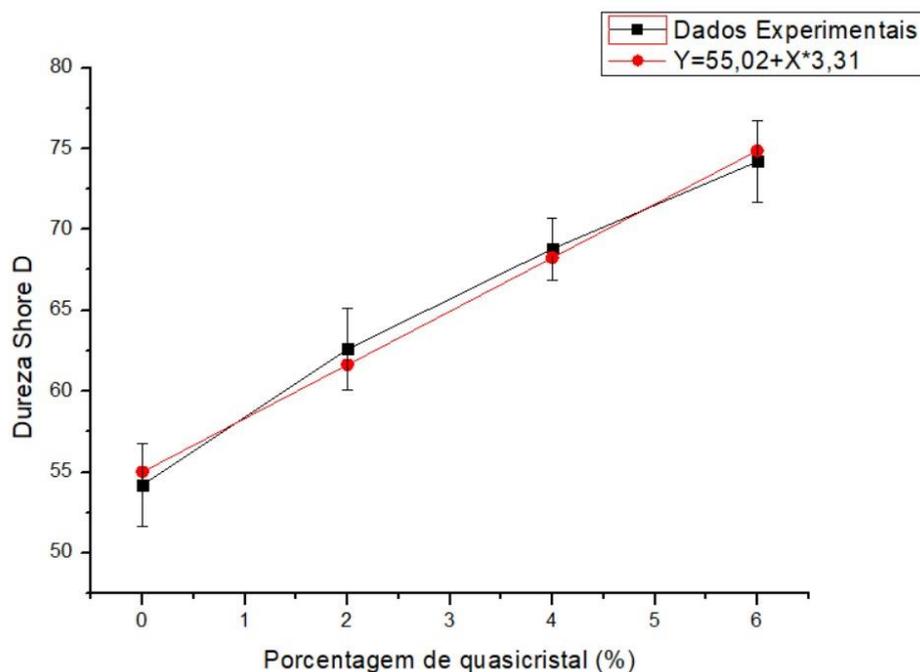


Figura 21- Gráfico de dureza Shore D em função da porcentagem de quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.7. Ensaio de Flexão

Na Tabela 7 é mostrado o valor médio e o desvio padrão correspondente a tensão máxima de flexão, deflexão e módulo de elasticidade para os diferentes compósitos e nas Figuras 22, 23 e 24 seus respectivos gráficos.

Analisando o gráfico da Figura 22 é perceptível uma pequena redução nos valores de tensão de flexão com o aumento da concentração do quasicristal. Dentre os compósitos, o PQ2 teve um valor de tensão de flexão bem próxima ao do PHB puro. Também é notório que devido a margem de erro, as amostras PQ4 e PQ6 se coincidem.

Tabela 7 - Valores do limite de tensão máxima à flexão, deflexão e módulo de elasticidade.

Amostra	Tensão Máxima à Flexão (KPa)	Deflexão (mm)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PHB	58,43 ± 1,11	4,30 ± 0,15	3,73 ± 0,06
PQ2	55,64 ± 0,79	3,37 ± 0,09	4,35 ± 0,16
PQ4	45,89 ± 2,04	3,22 ± 0,19	4,80 ± 0,29
PQ6	47,99 ± 0,50	3,53 ± 0,10	4,56 ± 0,11

Fonte: Elaborado pela autora.

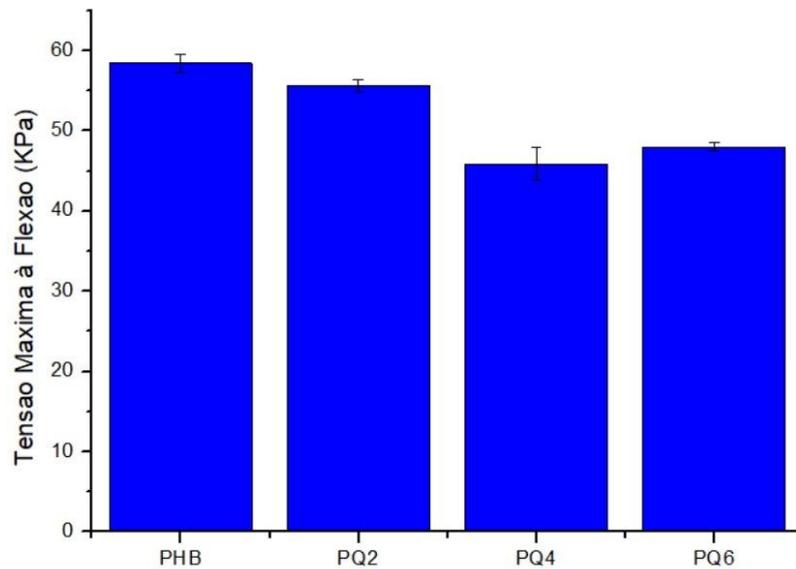


Figura 22 - Gráfico tensão de flexão versus a porcentagem de quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

E na Figura 23, tem-se o gráfico de deflexão que também diminui à medida que aumenta a porcentagem de quasicristal na matriz polimérica, tendo uma diminuição de 25,12% do deslocamento vertical. O menor valor ocorreu em PQ4 e os valores de PQ2, PQ4 e PQ6 também se coincidem, mostrando novamente um comportamento semelhante entre eles.

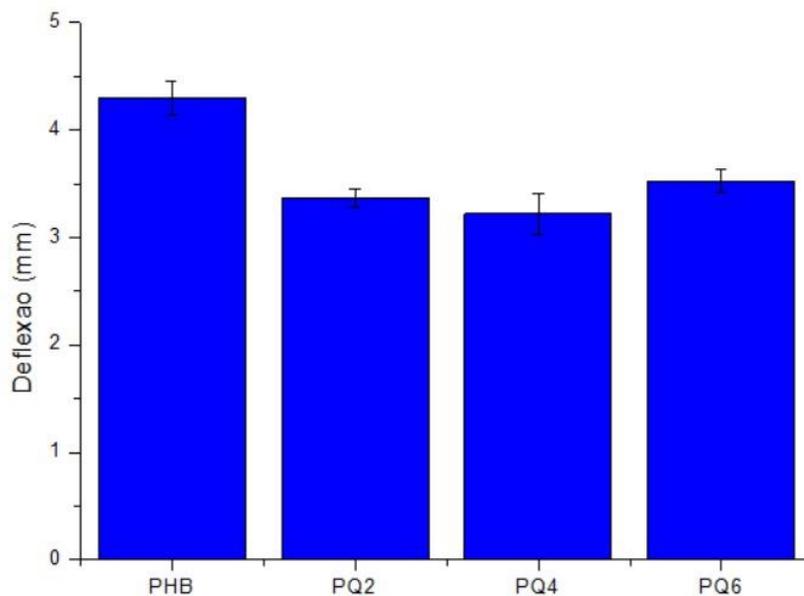


Figura 23 - Gráfico de deflexão versus a porcentagem de quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 24, tem-se que o módulo de elasticidade aumentou à medida que acrescenta a quantidade de partículas de quasicristal. Sendo o maior valor em PQ4, tendo um aumento de 28,7% em relação ao PHB puro. Esse maior aumento da rigidez dos compósitos ensaiado em flexão pode ser o responsável pelo aumento na dureza como foi visto no item 4.6.

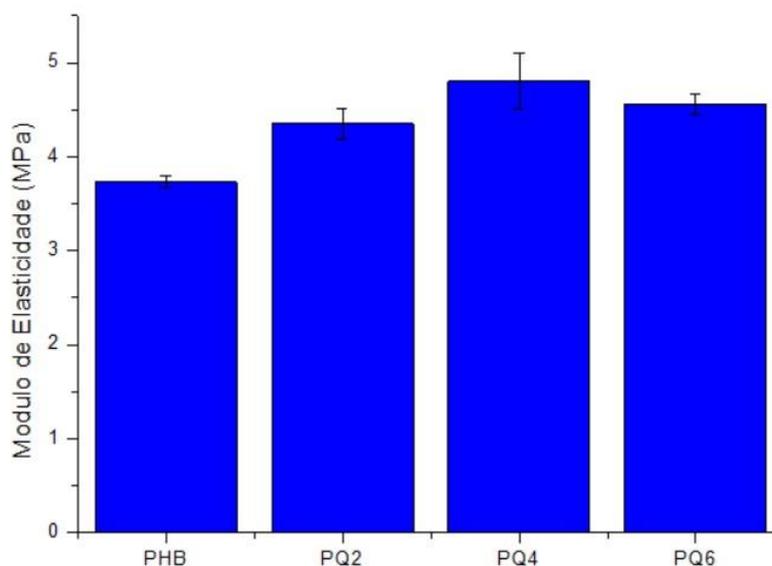


Figura 24 - Módulo de elasticidade versus a porcentagem de quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.8. Ensaio de Tração

Na Tabela 8 e nos gráficos das Figuras 25, 26 e 27 são mostrados os valores médios e o desvios-padrões correspondente para a tensão máxima à tração, módulo de elasticidade e alongamento na tração para os diferentes compósitos investigados.

Para o gráfico da Tensão Máxima à Tração (Figura 25), pode ser visto que a tensão dos corpos de prova diminui com a adição do quasicristal, quando comparado a dos corpos de prova com PHB puro, tendo um menor valor dessa tensão à tração ocorrendo em PQ4, uma diminuição de 30,55%. Porém, pode-se observar que devido a margem de erro, as amostras PQ4 e PQ6 se coincidem, logo pode-se notar que a partir da porcentagem de 4 e 6 de quasicristal há uma apresentação de comportamento semelhante.

Tabela 8 - Valores de Tensão Máxima à Tração, da Tensão de Ruptura e do Módulo de Elasticidade para cada tipo de amostra.

Amostra	Tensão Máxima à Tração (KPa)	Alongamento à Tração (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PHB	248,03 ± 6,71	1,264 ± 0,052	32,80 ± 0,32
PQ2	209,42 ± 9,77	1,010 ± 0,046	30,83 ± 0,25
PQ4	172,26 ± 13,13	0,820 ± 0,056	30,53 ± 0,39
PQ6	185,20 ± 6,42	0,926 ± 0,056	31,21 ± 0,32

Fonte: Elaborado pela autora.

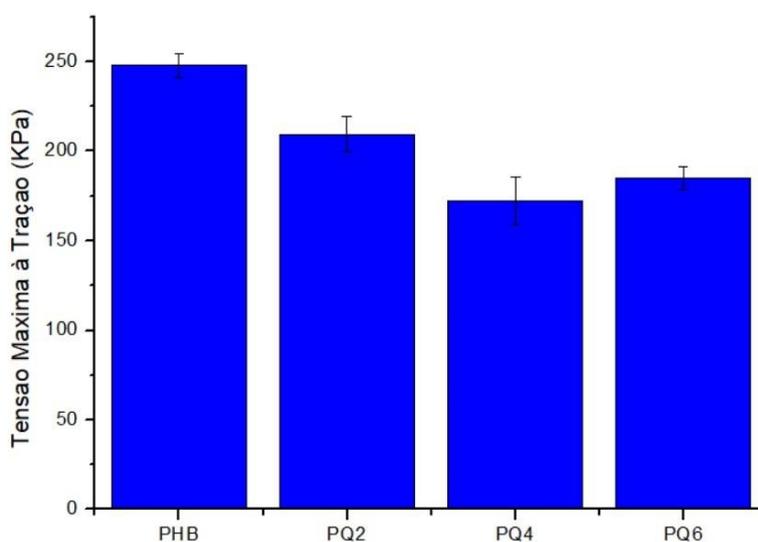


Figura 25 – Gráfico da tensão máxima de tração pela variação de adição Quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 26 tem-se o gráfico de alongamento à tração, os valores também diminuem à medida que aumenta a quantidade de partículas de quasicristal no compósito. Configurando uma diminuição de 35,13% do alongamento à tração. Também é notório que o menor valor ocorreu em PQ4 e considerando o desvio padrão, os valores de PQ4 e PQ6 coincidem.

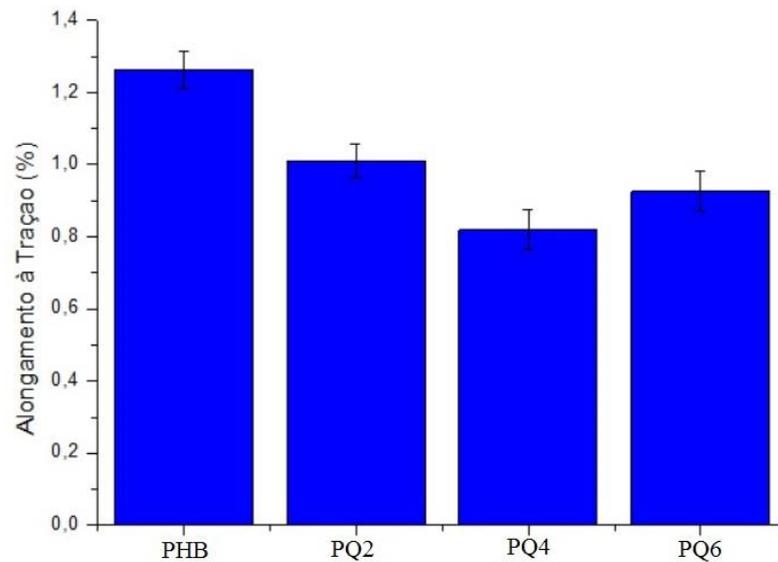


Figura 26 - Gráfico de alongamento à tração pela variação de adição Quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o gráfico da Figura 27 pode-se constatar que há uma pequena redução no valor do módulo de elasticidade com a inserção das partículas quasicristalinas quando comparado a dos corpos de prova com PHB puro. O menor valor do módulo de elasticidade é em PQ4, tendo uma redução de 6,95%. Porém, pode ser visto que devido a margem de erro as amostras PQ2, PQ4 e PQ6 se coincidem.

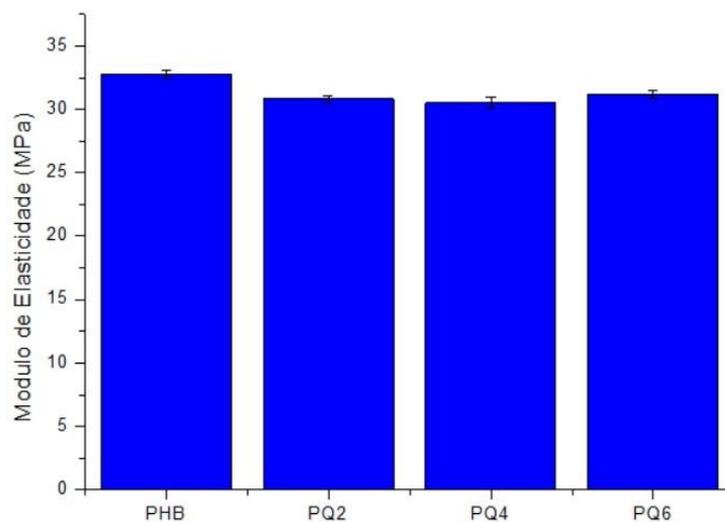


Figura 27 - Gráfico do módulo de elasticidade pela variação de adição Quasicristal.

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme Figueiredo (2013), essa diminuição na resistência e alongamento ocorre devido a presença do quasicristal, pois atua como ponto de concentrador de tensão, dado que a interface entre os constituintes pode ser fraca.

6. CONCLUSÕES

Com a adição das porcentagens em volume da fase quasicristalina de 2%, 4% e 6% do compósito, tem-se as seguintes conclusões:

- ✓ Foi possível a obtenção da fase quasicristalina após o tratamento térmico de 24 h e dos compósitos;
- ✓ A análise realizada por MEV atestou uma boa dispersão da fase de reforço na matriz polimérica;
- ✓ Houve um aumento da dureza do compósito PQ6 da ordem de 36,90% em relação ao PHB puro;
- ✓ Foi percebido nas curvas de análise termogravimétrica (TG) que todo o PHB foi degradado e que a adição das fases quasicristalinas não interferiram na temperatura dessa degradação.
- ✓ As massas residuais após análise TG para as amostras PQ6, PQ4 e PQ2 foram de 19%, 14% e 9% respectivamente;
- ✓ Por intermédio das curvas de DSC observou-se que, mesmo para diferentes taxas de aquecimento, as amostras apresentaram um comportamento similar, tendo um pico endotérmico de fusão e outro pico de degradação. E que inserções de partículas QC não variaram o comportamento dos picos endotérmicos de fusão e de degradação do PHB.
- ✓ Através do ensaio de flexão ocorreu uma redução de 21,43% da tensão máxima de flexão, 25,12% de deflexão e 28,7% no módulo de elasticidade em relação ao PQ4;
- ✓ Ocorreu no ensaio de tração uma redução de 30,55% da tensão máxima de tração, alongamento à tração de 35,13% e módulo de elasticidade de 6,95%, em relação ao PQ4.
- ✓ Verificou-se que após se homogeneizar 2% da liga quasicristal no PHB puro a resistência a tração e o alongamento tendem-se a diminuir. Porém, após isso, essas propriedades tendem-se a se manterem constantes.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar o desgaste por abrasão tipo pino-sobre-disco;
- ✓ Utilizar os dados da caracterização térmica e mecânica do compósito para aplicar em Softwares de simulação numérica, afim de analisar o seu comportamento mecânico e, assim, projeta-lo para que seja possível sua aplicação.

REFERÊNCIAS

- BAILLE, J.A., Woven fabric in aerospace structures, **Handbook of composites**, North-Holland, Amsterdam, p. 353, 1989.
- BARBOSA NETO, M.C.; SILVA, I.D.S.; JAQUES, N.G.; WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L. Efeito da adição de TiO₂ na fusão de PHB. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 22. 2016, Natal. 2016, p. 3663-3670.
- BARROS, T.P.S., **Estudo de dureza e de propriedades superficiais do compósito Epóxi/Quasicristal**. 2015. 72f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.
- CALLISTER JR, W.D; in: SOARES, S.M.S (trad.), **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAVALCANTE, D.G.L. **Estabilidade de pós quasicristalinos de uma liga de Al₆₂,₂Cu₂₅,₅Fe₁₂,₃ obtidos por Moagem de alta energia**. 2007.53f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R., Biodegradable polymers, **Prog. Polym. Sci.**, v.23, p.1273-1335, 1998.
- COUTINHO, B.C.; MIRANDA, G.B.; SAMPAIO, G.R.; SOUZA, L.B.S.; SANTANA, W.J.; COUTINHO, H.D.M. A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, ano 20, dez.2004.
- DALCIN, G.B. **Ensaio dos Materiais**. 2007. 41f. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Santo Ângelo, 2007.
- FARIA, P.E., **Estudo sobre a Furação de Compósito de Resina Epóxi Reforçado com Fibras de Vidro**. 2007. 204f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- FIGUEIREDO, L. R. F., **Compósito de Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e quasicristal (AlCuFe): Comportamento térmico e mecânico**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

- LIMA JUNIOR, R. G., **Síntese e caracterização de nanocompósitos de Poli (3-hidroxibutirato) – PHB/ZnO e Poli (tereftalato de etileno) – PET/ZnO**. 2015. 111f. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- LOPES, F. P. D., **Estudos adicionais dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de curauá**. 2011, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 2011, disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wpcontent/uploads/sites/2/2013/07/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Felipe-Periss%C3%A9-Duarte-Lopes.pdf>, acesso em: 07 ago. 2016.
- LUBIN, G., Handbook of fiber glass and advanced plastics composites, Polymer Technology series, **Van Nostrand Reinhold company**, p. 46-47, 1969.
- LYUKSHIN, B.A.; PANIN S.V.; BOCHKAREVA S.A.; GRISHAEVA N. Y.; LYUKSHIN P.A. REUTOV Y.A., Modeling of filled polymeric composite materials in view of structural features, **Procedia Engineering**, v. 113, p.474-478, 2015.
- MACHADO, M.L.C.; PEREIRA, N.C.; MIRANDA, L.F.; TERENCE, M.C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.XX, n°X, p.XX-XX, 2009.
- MACIEL, N.O.R., **Análise Mecânica Comparativa de tração, flexão e impacto entre compósitos reforçados com fibras de curauá e compósitos reforçados com fibras de vidro**. 2017.119f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2017.
- MAIA, N.V.L.P., **Produção e caracterização de blendas poliméricas com Poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e amido para a produção de plástico biodegradável**. 2016. 128f. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- MOHAN, N.; MAHESHA, C.R.; SHIVARUDRAIAH; MATHIVANAN, N.R.; SHIVAMURTHY, B., Dry sliding wear behaviour of Ta/NbC filled glass-epoxy composites at elevated temperatures, **Procedia Engineering**, v.64, p.1166-1172, 2013.
- MOURA, A. S., **Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibra de**

Coco. 2014. 90f. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais - Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

- PACHEKOSKI, W.M., AGNELLI, J. A.M.; BELEM, L.P., 2009, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly(Hidroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, **Materials Research**. v.12, p.159-164.

- SAARIVIRTA, E. H., Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review, **Journal of alloys Compounds**, v. 363, p. 154-178, 2004.

- SCHECHTMAN, D.; BLENCH, I.; GRATIAS, D.; CAHN, J. W., Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, **Physical Review Letters**, v.53, p.1951, 1984.

- SILVA, L.F.; GOMEZ, J. G. C. Produção biotecnológica de polihidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p.1732-43, 2007.

- SOUSA, F.L.V., **Estudo das variáveis do processo de produção de compósito alumínio quasicristal por extrusão a quente**. 2013. 128f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

- SOUSA, V. M. Z. **Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com fibras de curauá**. 2016. 106 f. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia,- Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

- TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, v.2, n.1, p. 52-63, 2011.

- VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 1–14, julho, 2009.

- ZIAEE, Z.; SUPAPHOL, P., Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate), **Polym. Test.**, v.25, p.807-818, 2006.