

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna  
in cotutela con Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DOTTORATO DI RICERCA IN  
MECCANICA E SCIENZE AVANZATE DELL'INGEGNERIA

Ciclo XXXV

**Settore Concorsuale:** 09/A3

**Settore Scientifico Disciplinare:** ING-IND/14

RELATIONSHIP BETWEEN IN-PLANE SHEAR RESISTANCE AND CO-CURE  
PROCESSING PARAMETERS OF JOINTS IN SELF-REINFORCED  
POLYETHYLENE COMPOSITE WITH REPROCESSED MATRIX

**Presentata da:** Felipe Vannucchi de Camargo

**Coordinatore Dottorato**

Prof. Marco Carricato

**Supervisore**

Prof. Carlos Pérez Bergmann

**Supervisore**

Prof. Giangiacomo Minak

**Esame finale anno 2020**

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais

Felipe Vannucchi de Camargo

**RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO NO PLANO E  
PARÂMETROS PROCESSUAIS DE CO-CURA DE JUNTAS EM  
COMPÓSITOS AUTO-REFORÇADOS DE POLIETILENO DE MATRIZ  
REPROCESSADA**

Tese

Porto Alegre  
2020

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais

Felipe Vannucchi de Camargo

**RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO NO PLANO E  
PARÂMETROS PROCESSUAIS DE CO-CURA DE JUNTAS EM  
COMPÓSITOS AUTO-REFORÇADOS DE POLIETILENO DE MATRIZ  
REPROCESSADA**

Tese para a obtenção dos títulos de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e de Doutor em Mecânica e Ciências Avançadas da Engenharia do Departamento de Engenharia Industrial da Universidade de Bologna.

Orientador:

Porto Alegre  
2020

Felipe Vannucchi de Camargo

**RELAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO NO PLANO E  
PARÂMETROS PROCESSUAIS DE CO-CURA DE JUNTAS EM  
COMPÓSITOS AUTO-REFORÇADOS DE POLIETILENO DE MATRIZ  
REPROCESSADA**

Tese para a obtenção dos títulos de  
Doutor em Ciência e Tecnologia de  
Materiais da Escola de Engenharia da  
Universidade Federal do Rio Grande do  
Sul, e de Doutor em Mecânica e Ciências  
Avançadas da Engenharia do  
Departamento de Engenharia Industrial  
da Universidade de Bologna.

---

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

---

Coorientador: Prof. Dr. Giangiacomo Minak

Aprovado em Porto Alegre, 13/10/2020

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Annelise Kopp Alves  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Pavlovic  
Universidade de Bologna

## RESUMO

Este estudo investiga a otimização da resistência ao cisalhamento no plano de juntas de sobreposição co-curadas de fitas de compósito termoplástico unidirecionais auto-reforçadas feitas com polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado e reforçadas por fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) através da relação desta resistência com os parâmetros processuais de prensagem a quente para a conformação da junta (pressão, temperatura, tempo e comprimento). A matriz teve sua estrutura química analisada para verificar potenciais degradações devidas à sua origem de reciclagem. Matriz e reforço foram caracterizados termicamente para definir a janela de temperatura de processamento de junta a ser estudada, condizente com o intervalo entre as temperaturas de fusão dos materiais ( $T_f$ ). Com base nestes experimentos, em uma extensa revisão da literatura e em conformações preliminares, os espectros dos parâmetros processuais a serem estudados de temperatura (90, 100, 110, 120 e 130°C), pressão (1, 2, 3, 4 e 5 bar), tempo (1, 2, 3, 4 e 5 min) e comprimento de junta (12, 24, 36, 48 e 60 mm) foram definidos reunindo condições de cura intermediárias aos extremos nos quais as juntas podiam se formar sem que fossem degradadas estruturalmente durante sua cura. A elaboração das condições de cura dos corpos de prova foi feita de acordo com a metodologia de Projeto de Experimento de Superfície de Resposta de modo a gerar resultados estatisticamente significativos através de um número viável de experimentos, e a relação entre a resistência ao cisalhamento das juntas e os respectivos parâmetros de cura foi obtida através de equação de regressão gerada pelo método dos Mínimos Quadrados Ordinários, e otimizada através do método estatístico de Previsão de Múltiplas Respostas. Os mecanismos de fratura das juntas foram investigados. Devido ao caráter inovador do compósito estudado, a caracterização mecânica em tração do material também foi analisada, tanto micro quanto macromecanicamente. Devido às respectivas ineficiência e inexistência de normas técnicas para os ensaios de tração e de cisalhamento no plano de juntas co-curadas, metodologias de ensaio foram desenvolvidas. A análise química da matriz não demonstrou a presença de grupos carboxílicos que evidenciassem degradação por ramificações de cadeia e reticulação advindos da reciclagem do material, o que foi correspondido por sua caracterização mecânica revelando propriedades em tração iguais às do material virgem. As metodologias de ensaio propostas demonstraram ser eficazes, podendo servir futuramente como base para a constituição de novas normas de técnicas. Foi demonstrado que é possível obter juntas com resistência ótima ao cisalhamento de 6,88 MPa quando processadas a 1 bar, 115°C, 5 min e com 12 mm. A análise da fratura revelou que a ruptura por cisalhamento das juntas foi precedida por múltiplas fissuras longitudinais induzidas por sucessivos *debondings*, tanto dentro quanto fora da junta, devido à tensão transversal acumulada na mesma, proporcional a seu comprimento. A temperatura demonstrou ser o parâmetro de processamento mais relevante para a performance da junta, a qual é pouco afetada por variações na pressão e tempo de cura. O compósito de PEUAPM/PEBD se mostrou um material estrutural interessante a ser amplamente aplicado na indústria, com propriedades mecânicas específicas elevadas (em casos, maiores que as de carbono/epóxi), possibilidade de dano progressivo de juntas co-curadas (evitando falhas catastróficas repentinas) que podem ter uma resistência ao cisalhamento tão alta quanto aproximadamente 70% da resistência à tração da matriz, e reciclabilidade final.

**Palavras-chave:** Análise de tensões. Propriedades mecânicas. Compósitos termoplásticos. PEUAPM. PEBD.

## ABSTRACT

This study investigates the optimization of in-plane shear strength of co-cured overlap joints of unidirectional self-reinforced thermoplastic composite tapes made with recycled low density polyethylene (LDPE) and reinforced by ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) through the relationship of this resistance with the hot-press processing parameters for the conformation of the joint (pressure, temperature, time and length). The matrix had its chemical structure analyzed to check for potential degradation due to its recycled origin. Matrix and reinforcement were thermally characterized to define the joint processing temperature window to be studied, consistent with the interval between the melting temperatures of the materials. Based on these experiments, on an extensive literature review and on preliminary conformations, the spectra of the process parameters to be studied for temperature (90, 100, 110, 120 and 130°C), pressure (1, 2, 3, 4 and 5 bar), time (1, 2, 3, 4 and 5 min) and joint length (12, 24, 36, 48 and 60 mm) were defined considering intermediate curing conditions between the extremes at which the joints were able to be formed but without being structurally degraded during curing. The elaboration of the curing conditions of the specimens was done according to the Design of Experiment approach of Response Surface methodology in order to generate statistically significant results through a viable number of experiments, and the relationship between the shear strength of the joints and the respective cure parameters was obtained through a regression equation generated by the method of Ordinary Least Squares, and optimized through the statistical method of Multiple Response Prediction. The fracture mechanisms of the joints were investigated. Due to the innovative character of the studied composite, the tensile characterization of the material was also conducted, both micro and macromechanically. Due to the respective inefficiency and inexistence of technical standards for tensile and in-plane shear tests for co-cured joints, new test methodologies were developed. The chemical analysis of the matrix did not demonstrate the presence of carboxylic groups that could account for degradation by chain-scission and cross-linking resultant from the recycling of the material, which was matched by its mechanical characterization showing tensile properties equal to those of the virgin material. The proposed test methodologies have proven to be effective and may serve in the future as a basis for the constitution of new technical standards. It has been shown that it is possible to obtain joints with optimum in-plane shear strength of 6.88 MPa when processed at 1 bar, 115 ° C, 5 min and 12 mm. The fracture analysis revealed that the shear rupture of the joints was preceded by multiple longitudinal cracks induced by successive debondings, both inside and outside the joint, due to the accumulated transverse tension, proportional to its length. Temperature proved to be the most relevant processing parameter for the performance of the joint, which is little affected by variations in pressure and curing time. The UHMWPE/LDPE composite proved to be an interesting structural material to be widely applied in industry, with high specific mechanical properties (in cases, greater than those of carbon/epoxy), possibility of progressive damage of co-cured joints (avoiding catastrophic failures) that can have a shear strength as high as approximately 70% of the matrix tensile strength, and ultimate final recyclability.

**Keywords:** Stress analysis. Mechanical properties. Thermoplastic composites. UHMWPE. LDPE.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Demanda global por compósitos termofixos reforçados por fibra de carbono.....	1
Figura 1.2 - <i>Market share</i> de compósitos.....	2
Figura 1.3 - Número de publicações por ano de 2000 até 2020.....	3
Figura 1.4 - Exemplo de aplicação de compósitos auto-reforçados de PE na indústria com necessidade de união por junta de sobreposição .....	4
Figura 3.1 - Possíveis mecanismos de falha mecânica de polímeros reforçados por fibras.....	16
Figura 3.2 - Tipos de junta de sobreposição.....	16
Figura 3.3 - Representação gráfica de superfície de resposta e gráfico de contorno hipotéticos.....	20
Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento da tese.....	21
Figura 4.2 - Amostras de PEBD (a), PEUAPM (b) e fita de compósito (c) em detalhe. Dimensões em milímetros (fora de escala).....	24
Figura 4.3 - Representação gráfica do aparato de conformação de juntas .....	28
Figura 4.4 – Configuração da junta de sobreposição de volta única co-curada.....	29
Figura 5.1 - Definição da janela de temperatura para o processamento de juntas co-curadas através de análise de DSC .....	31
Figura 5.2 - Análise química do PEBD por FTIR .....	32
Figura 5.3 - Resultados dos ensaios de tração de PEBD (a) amostras 1 a 4 (da esquerda para a direita) e multifilamentos de PEUAPM (b) amostras de 1 a 10 (esquerda para a direita), plotadas em offset .....	34
Figura 5.4 - Fratura típica do compósito por tração .....	35
Figura 5.5 - Resultados dos ensaios de tração dos compósitos de PEUAPM/PEBD (a) amostras 1 a 5 (da esquerda para a direita) em offset; e zona pós-folga considerada para cálculo do módulo (b) sem <i>offset</i> .....	36
Figura 5.6 – Metodologias de ensaio com confecção de corpos de prova para garras de aperto (a) e para garras de rolete (b).....	37
Figura 5.7 - Medição das áreas das juntas dos corpos de prova 26 (a) e 9 (b) (fora de escala).....	40
Figura 5.8 - Progressão de falha de juntas co-curadas curtas (a) e longas (b) .....	43

Figura 5.9 - Fraturas longitudinais típicas induzidas por <i>debonding</i> fora (cima) e dentro da região da junta (baixo) .....	44
Figura 5.10 - Gráficos de superfície de resistência ao cisalhamento no plano em função dos parâmetros de cura da junta. ....	47
Figura 5.11 - Gráficos de contorno de resistência ao cisalhamento no plano em função dos parâmetros de cura da junta .....	48
Figura 5.12 - Otimização da resistência ao cisalhamento e respectivos parâmetros de cura obtidos através de Predição de Múltiplas Respostas .....	50
Figura A.1 - Área das juntas co-curadas (CP 1 a CP 10) .....	66
Figura A.2 - Área das juntas co-curadas (CP 11 a CP 20) .....	67
Figura A.3 - Área das juntas co-curadas (CP 21 a CP 30) .....	68
Figura B.1 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 1 a CP 10) .....	69
Figura B.2 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 11 a CP 20) .....	70
Figura B.3 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 21 a CP 30) .....	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Parâmetros de processamento de cura para cada corpo de prova obtidos através de MSR.....	30
Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de tração de PEBD.....	33
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de tração de PEUAPM.....	33
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de tração do compósito PEUAPM/PEBD.....	36
Tabela 5.4 - Comparação dos resultados dos ensaios de tração a partir de diferentes metodologias de ensaio.....	37
Tabela 5.5 - Dimensões dos corpos de prova após a conformação das juntas.....	41
Tabela 5.6 - Força ( $F$ ) e tensão de ruptura ( $\tau$ ) por cisalhamento e energia de deformação ( $U$ ).....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Calorimetria diferencial de varredura
CAR	Compósito auto-reforçados
CP	Corpo de prova
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MPMR	Método de predição de múltiplas respostas
MSR	Método de superfícies de resposta
MMQO	Método dos mínimos quadrados ordinários
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
PdE	Planejamento de experimento
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
P	Pressão
PCSO	Projeto composto de segunda ordem
T	Temperatura
t	Tempo

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_J$	Área nominal da junta
$A_{J,REAL}$	Área real da junta
$r^2$	Coefficiente de correlação
$\Delta t_J$	Compressão da junta fora do plano
$L_J$	Comprimento da junta
$L_T$	Comprimento nominal de ensaio do corpo de prova
$\varepsilon_{max}$	Deformação em ruptura
$U$	Energia de deformação
$t_J$	Espessura da junta
$\Delta A_J$	Expansão da junta no plano
$F_{max}$	Força de ruptura
$w$	Largura do compósito
$\rho_f$	Massa específica da fibra
$\rho_m$	Massa específica da matriz
$E_m$	Módulo de elasticidade da matriz
$E_{1,f}$	Módulo de elasticidade longitudinal da fibra
$E_{1,c}$	Módulo de elasticidade longitudinal do compósito
$\Omega$	Ohm
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$\sigma_{u,m}$	Tensão de ruptura da matriz por tração

$\sigma_{u,f}$	Tensão de ruptura das fibras por tração
$\sigma_{u,c}$	Tensão de ruptura do compósito por tração
$\tau_{max}$	Tensão de ruptura por cisalhamento
$\sigma_{max}$	Tensão de ruptura por tração
$k$	Variável de entrada do projeto composto de segunda ordem
$V$	Volt
$v_f$	Volume de fibra
$W$	Watt

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS .....	x
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	5
2.1 Objetivos específicos .....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1 Compósitos termoplásticos e reciclagem .....	6
3.2 Polietileno.....	10
3.3 Compósitos de polietileno auto-reforçados .....	11
3.4 Juntas de sobreposição co-curadas.....	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Métodos .....	22
4.2.1 Métodos de caracterização dos materiais.....	22
4.2.1.1 Caracterização térmica.....	22
4.2.1.2 Caracterização química .....	22
4.2.1.3 Caracterização mecânica das propriedades de tração.....	22
4.2.1.4 Caracterização das propriedades de cisalhamento no plano de juntas.....	25
4.2.2 Métodos de análise estatística.....	29
5 RESULTADOS .....	31
5.1 Caracterização térmica .....	31
5.2 Caracterização química.....	31
5.3 Caracterização mecânica das propriedades de tração .....	32
5.3.1 Análise micromecânica das propriedades de tração.....	38
5.4 Cisalhamento no plano de juntas .....	39
5.4.1 Conformação das juntas .....	39
5.4.2 Mecanismos de fratura .....	42
5.4.3 Análise estatística .....	44
6 CONCLUSÕES .....	52
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	54

8 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	56
REFERÊNCIAS .....	58
APÊNDICE A – Áreas das juntas co-curadas.....	66
APÊNDICE B – Curvas de cisalhamento no plano de juntas.....	69

# 1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos são amplamente conhecidos por serem capazes de oferecer propriedades mecânicas em tração elevadas como resultado da interação de seus materiais constituintes, que teriam um desempenho menos eficiente se considerados isoladamente. Este conceito pode ser aplicado envolvendo matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas e, geralmente, faz uso de reforços fibrosos devido à sua forma delgada vantajosa, defeitos inerentes à fabricação de tamanho reduzido e possibilidade de orientação que permite projetos com massa e custo reduzidos.

Tendo em vista tais vantagens, a demanda por materiais compósitos tem crescido exponencialmente nas últimas décadas, de modo que a produção anual prevista de compósitos termofixos de fibra de carbono, por exemplo, deve atingir o nível de 199.000 toneladas no ano de 2022 (WITTEN *et al.*, 2018) (Figura 1.1) Por outro lado, o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem destes materiais não tem resultado em processos eficazes (GIORGINI *et al.*, 2015) ou que valham a pena do ponto de vista econômico.

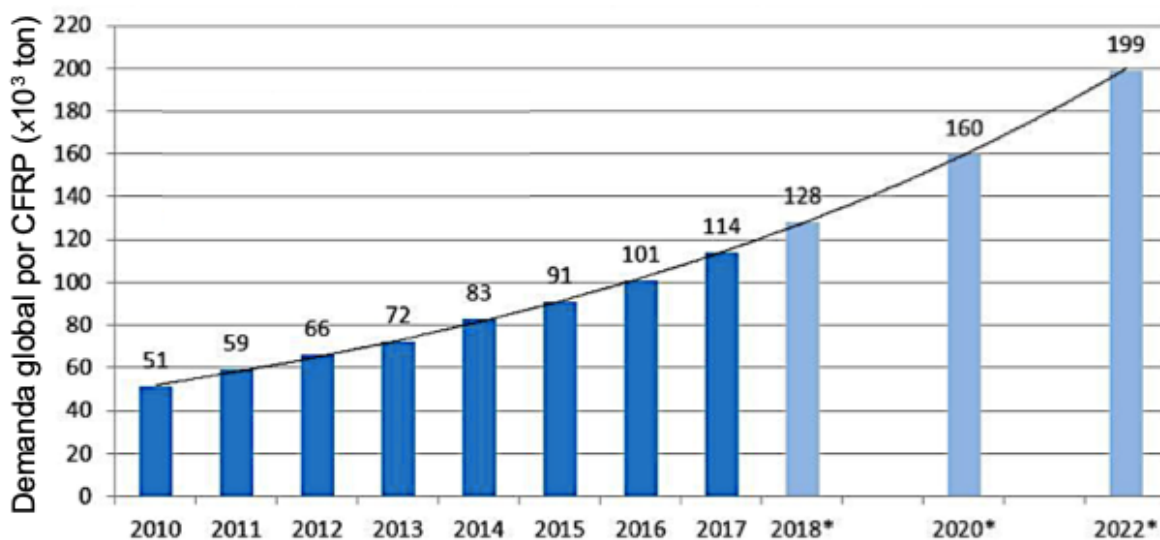


Figura 1.1 - Demanda global por compósitos termofixos reforçados por fibra de carbono

Fonte: Adaptado de WITTEN *ET AL*, 2018.

Por isso, atualmente, grandes esforços em atividades de pesquisa, tanto da indústria quanto da academia, estão dedicados a encontrar soluções adequadas para minimizar o impacto ambiental na produção e uso de materiais compósitos (WITTEN *et al.*, 2018). Congruentemente com a maioria dos segmentos industriais da atualidade, neste setor a sustentabilidade representa um aspecto fundamental para o desenvolvimento de novos produtos e processos, cenário no qual o uso de compósitos termoplásticos, que representam aproximadamente 29% do mercado de compósitos poliméricos (Figura 1.2), demonstram um alto potencial de crescimento devido à possibilidade de reciclagem e reprocessamento.

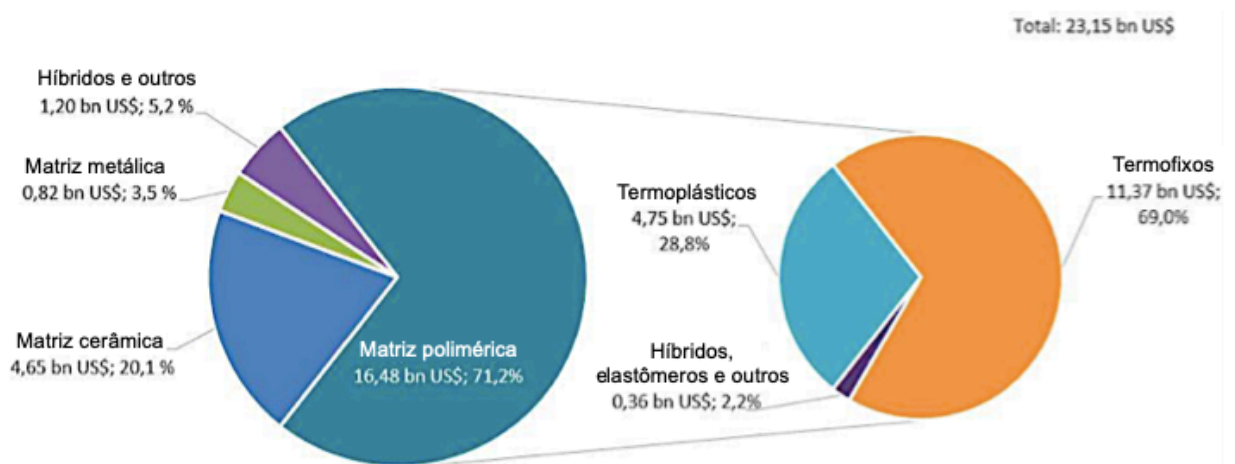


Figura 1.2 - *Market share* de compósitos  
 Fonte: Adaptado de WITTEN *ET AL*, 2018.

Dentre os termoplásticos, o Polietileno (PE) se destaca por ser o polímero de uso geral mais consumido (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011) e, conseqüentemente, o maior resíduo plástico produzido mundialmente (SHAHI *et al.*, 2012). Isso faz com que compósitos auto-reforçados (CAR) de PE (com mesmo material para matriz e reforço, ou seja, que podem ser fundidos quando reciclados) se tornem particularmente interessantes, especialmente pela possibilidade de produzir compósitos de alta rigidez e resistência à tração quando reforços de PE de ultra alto peso molecular (PEUAPM) são considerados (V. LACROIX; LOOS; SCHULTE, 1999).

O crescente interesse por tecnologia envolvendo compósitos auto-reforçados é ilustrado pela Figura 1.3, descrevendo o aumento no número de publicações a



respeito do tema nas últimas duas décadas. Dentre estas publicações, pesquisas envolvendo compósitos de polietileno têm representado uma consistente parcela que flutua entre 12% e 19%. Embora sejam números relevantes, podem ser considerados baixos devido ao potencial de impacto ambiental, mecânico e tecnológico pertinente ao PE. Por isso, pesquisas na área são encorajadas.

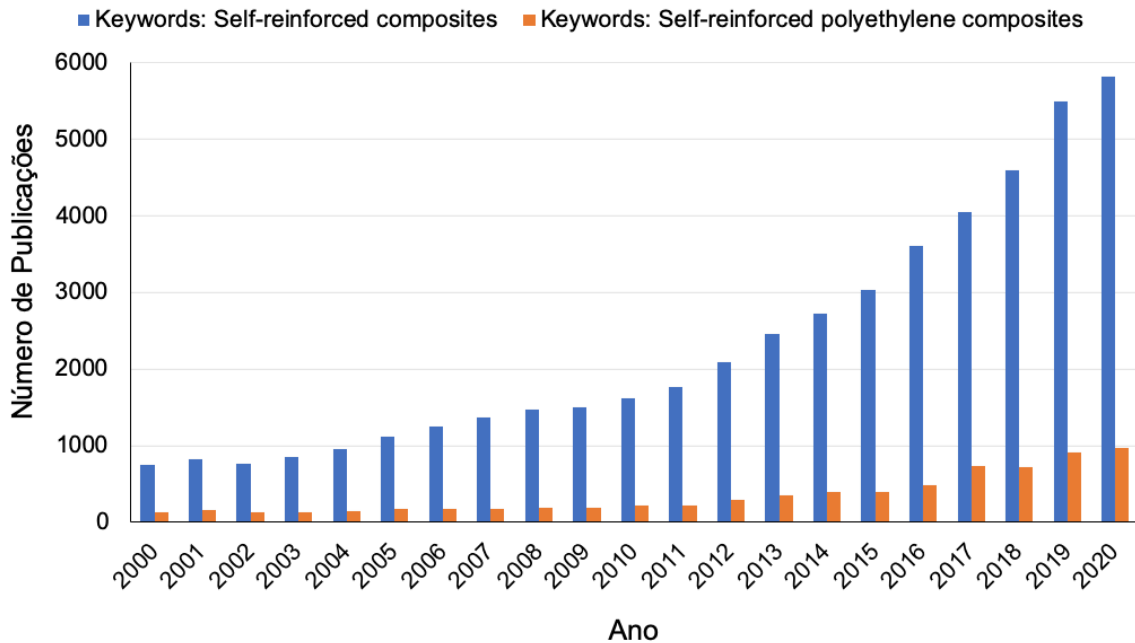


Figura 1.3 - Número de publicações por ano de 2000 até 2020

Fonte: Elaboração própria com dados de <http://www.sciencedirect.com>, acessado em 24.08.2020.

Para estimular a aplicação industrial de CAR de PE, especialmente como elemento mecânico estrutural, é importante que haja o entendimento do método mais apropriado de união destes compósitos para a formação de juntas, o que leva a mais uma vantagem destes compósitos: a possibilidade de realizar juntas através da união dos aderentes por aplicação de pressão e temperatura (*i.e.*, co-curadas), sem a necessidade de um segundo componente adesivo, o que dificultaria a reciclagem e aumentaria o custo do processo. Um exemplo do uso de juntas co-curadas na indústria é ilustrado na Figura 1.4, na qual uma fita de CAR de PE é aplicada como reforço a um tambor também de PE através da aplicação de calor e temperatura com a formação de uma junta de sobreposição unindo as duas extremidades da fita.

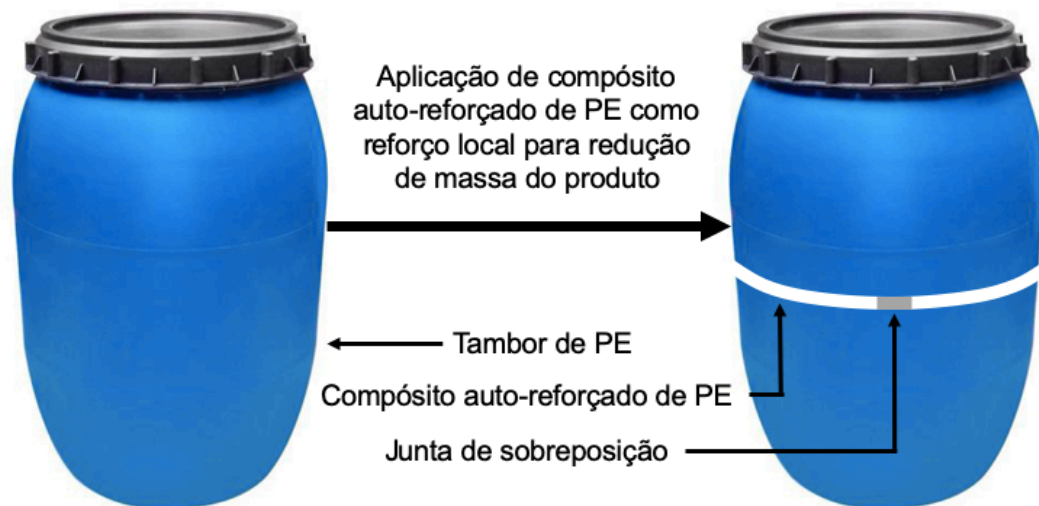


Figura 1.4 - Exemplo de aplicação de compósitos auto-reforçados de PE na indústria com necessidade de união por junta de sobreposição

Fonte: Elaboração própria.

Sabendo que juntas são inerentemente pontos de concentração de tensão, justifica-se o estudo do processo de otimização destas com o objetivo de aferir maior segurança, economia de material e melhor custo-benefício a *designs* que a incorporem. Afinal, o desempenho estrutural do PE é altamente sensível aos efeitos de seu processamento (CLINE; BOGETTI; LOVE, 2017). O tema da presente pesquisa torna-se especialmente interessante devido à natureza dos constituintes do compósito objeto de estudo: matriz de PE de baixa densidade (PEBD) proveniente de reciclagem e reforço de PEUAPM (resistência específica à tração 10 vezes maior que a do aço, mais leve que a água e altamente recomendado para aplicações extremas como balística (WANG *et al.*, 2017)). Com a intenção de suprir a falta de modelos de materiais confiáveis para aplicações estruturais de suporte de carga para este tipo de junta e material (BANEJA; DA SILVA, 2009), o presente estudo apresenta uma equação de regressão para estimar a resistência da junta em função dos parâmetros de processo, analisando o também os mecanismos de fratura predominantes.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese é determinar quais são as condições de processamento de juntas co-curadas de compósitos unidirecionais auto-reforçados de polietileno por prensagem a quente que geram a maior resistência à falha mecânica por cisalhamento no plano possível, investigando qual fenômeno mecânico de fratura atua na falha destas juntas.

### 2.1 Objetivos específicos

Para o êxito desta investigação, devem ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Investigação de possível degradação da matriz devido à sua origem reprocessada;
- Investigação da eficácia de corpos de prova com terminações sanduíche para ensaios de tração de fibras e compósito e de cisalhamento no plano de juntas;
- Caracterização das propriedades mecânicas de tração do reforço, da matriz e do compósito;
- Determinação dos espectros dos parâmetros de processamento de juntas a serem analisados (pressão, temperatura, tempo e comprimento de junta);
- Investigação do mecanismo de fratura predominante na ruptura de juntas co-curadas;
- Quantificação da relação entre a resistência ao cisalhamento no plano de juntas em função dos parâmetros de processamento adotados na co-cura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Compósitos termoplásticos e reciclagem

Compósitos poliméricos podem ter matrizes termoplásticas ou termofixas que diferem em muitos aspectos, desde as propriedades mecânicas aos processos de fabricação. A capacidade de sofrer reprocessamento, muitas vezes sem degradação resultante, está entre as características mais interessantes dos termoplásticos, que têm sido amplamente estudadas por diversos autores, principalmente para o polipropileno (PP) (BÁRÁNY; IZER; MENYHÁRD, 2010; BEG; PICKERING, 2008) e o polietileno (PE) (ABAD *et al.*, 2004; KARTALIS *et al.*, 1999; MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011; PATTANAKUL *et al.*, 1991; PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016; SHAHI *et al.*, 2012; SPINACE; DE PAOLI, 2001), respectivamente os principais polímeros utilizados no setor automotivo e na indústria em geral.

Em relação ao PP, Barany *et al.* (BÁRÁNY; IZER; MENYHÁRD, 2010) estudaram a reprocessabilidade de compósitos auto-reforçados (CAR) de PP por moldagem por compressão após retificação e extrusão da matriz e do reforço separadamente 5 vezes. O autor constatou que não há degradação significativa do material. Na verdade, a rigidez do compósito aumenta devido à cristalização do reforço de PP. Beg *et al.* (BEG; PICKERING, 2008) notaram alguma diminuição na resistência à tração, flexão e impacto de compósitos de PP reforçados com fibra de *pinus radiata*, que estavam na verdade ligados à diminuição no comprimento da fibra após vários estágios de reprocessamento. A matriz demonstrou aumentar sua estabilidade térmica devido a uma melhora na ligação interfacial e aumento da cristalinidade como resultado da diminuição do peso molecular.

O PE é um polímero com diversas graduações, diferenciadas dependendo de sua estrutura molecular. Pesquisas anteriores abordaram sua reprocessabilidade nos casos de polietileno de alta densidade (PEAD) (ABAD *et al.*, 2004; KARTALIS *et al.*, 1999; MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011; PATTANAKUL *et al.*, 1991; SHAHI *et al.*, 2012) e de baixa densidade (PEBD) (ABAD *et al.*, 2004; MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011; PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016). O processo de reciclagem

mais utilizado atualmente para PE é o mecânico. Este consiste na moagem dos polímeros em pequenos pedaços, seguida pela limpeza para remoção de contaminantes, fusão, extrusão e corte do material em pequenos grãos, chamados *pellets*, que podem ser utilizados para a fabricação de novos produtos. Quanto maior for a temperatura na etapa de fusão, maior a redução da viscosidade do polímero, gerando assim uma economia de energia no processo de extrusão. Contudo, este aumento de temperatura somado à presença de oxigênio e à tensão de cisalhamento inerente da extrusão favorecem a ocorrência de reações químicas que podem causar a diminuição de propriedades mecânicas do material reprocessado (MOSS; ZWEIFEL, 1989). O processo termo-oxidativo ocorre com a cisão de cadeias mais longas, gerando cadeias mais curtas que têm maior mobilidade e se ligam a macro radicais presentes no fundido através de ramificações de cadeia, aumentando assim o peso molecular do material (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011).

Dentre os indicativos de degradação pós-reprocessamento de PEs, o PEAD, por exemplo, geralmente mostra algum enrijecimento e fragilização devido a um aumento do módulo, caso no qual um consequente alongamento diminuído na ruptura se torna a propriedade mecânica mais afetada (PATTANAKUL *et al.*, 1991) se nenhum estabilizador de luz ultravioleta for adicionado durante o reprocessamento (KARTALIS *et al.*, 1999). Além disso, pode ser possível notar uma redução na resistência à tração, módulo de flexão, absorção de água e diminuições tanto na temperatura de fusão quanto no grau de cristalinidade (SHAHI *et al.*, 2012) devido ao mecanismo de degradação de cisão de cadeia predominante neste grau de PE (ABAD *et al.*, 2004).

Com relação à alteração da estrutura química do PEBD, trabalhos anteriores demonstraram que é possível notar indícios de degradação através da identificação de grupos funcionais carboxílicos com o uso de espectroscopia de infravermelho (FTIR), que indica decaimentos de transmitância entre os números de onda 1700 e 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Estes decaimentos são mais proeminentes quanto maior for o número de reprocessamentos aos quais o PE foi submetido (ABAD *et al.*, 2004; CRUZ; ZANIN, 2003; JAKUBOWICZ; ENEBRO, 2012; JEEVA JOTHI *et al.*, 2014). Outras metodologias de identificação de degradação são reometria rotacional, tempo de indução de oxidação e índice de fluxo de fusão.

A reometria rotacional submete o material fundido a um fluxo de arrasto para medir propriedades viscoelásticas como armazenamento de cisalhamento e módulo de perda, que podem variar com a massa molar e com a distribuição da massa molar. Por sua vez, a massa molar tende a aumentar em PEs reprocessados devido à formação de reticulações, e a distribuição da massa molar tende a se ampliar refletindo um aumento de heterogeneidade do sistema (CRUZ; ZANIN, 2003).

A análise do tempo de indução de oxidação é uma técnica que expõe o material a uma atmosfera oxidante em altas temperaturas verificando o tempo necessário para que ocorra sua oxidação enquanto o fluxo de calor varia. Quanto maior o tempo de indução, menos suscetível a degradação por oxidação o material é. É importante ressaltar que um material pode apresentar os mesmos tempos de indução antes e depois do reprocessamento, contudo, o fator que indica a maior degradação do mesmo após o reprocessamento é uma maior variação do fluxo de calor logo no início do ensaio, que indica uma maior quantidade de material suscetível à oxidação (CRUZ; ZANIN, 2003).

Por último, o índice de fluxo de fusão do material quantifica o escoamento do polímero fundido em termos de massa por tempo. Neste caso, quanto menor for o índice, maior é a viscosidade do material; consequência de uma maior massa molar que por sua vez é indicativo de degradação (CRUZ; ZANIN, 2003).

PEs com baixa massa molecular e maior grau de ramificação, como o PEBD, têm uma sensibilidade baixa à degradação (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011; PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016), sendo pouco afetados pelos mecanismos de ramificação da cadeia e de reticulação (ABAD *et al.*, 2004). Esta degradação é especialmente desprezível se antioxidantes (*e.g.* fenólicos, fosfitos) forem adicionados durante o reprocessamento, aumentando o alongamento na ruptura do polímero após 5 ciclos (o que, por sua vez, é uma das principais propriedades afetadas no reprocessamento de PE (ABAD *et al.*, 2004)). Mesmo assim, em ambos os casos de reprocessamento de PEAD e PEBD, a diminuição das propriedades não é drástica, pois estes não se deterioram até o segundo ciclo e podem se estabilizar após o sétimo ou oitavo (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011), demonstrando que procedimentos

de reciclagem bem controlados de PE tendem a afetar as propriedades do material de maneira branda. Uma das aplicações de termoplásticos reciclados é exemplificada por (HAMOD, 2014; STOOF; PICKERING, 2017) que consideram PP e PE reciclados para impressão 3D.

Ao contrário dos polímeros termoplásticos que podem ser fundidos novamente, os termofixos não podem devido à sua natureza reticulada (PICKERING, 2006; YU *et al.*, 2014). Mesmo que alguns polímeros termofixos como o poliuretano (PU) possam ser convertidos em seus monômeros originais, os mais comuns (*e.g.* poliéster e epóxi) não são práticos de despolimerizar (PICKERING, 2006). Nesse caso, torna-se mais barato descartar esses materiais em aterros, degradá-los com produtos químicos tóxicos ou com alta temperatura (YU *et al.*, 2014), sendo que nenhuma destas alternativas é ambientalmente correta. A ineficiência na reciclagem de polímeros termofixos é descrita em detalhes com revisões abrangentes da literatura por Yu *et al.* (YU *et al.*, 2014) e Pickering (PICKERING, 2006). Cunliffe *et al.* (CUNLIFFE; JONES; WILLIAMS, 2003) abordaram a pirólise, processo principalmente voltado para a recuperação de fibras, que possuem propriedades muito inferiores após o referido processo (GIORGINI *et al.*, 2015) limitando seu uso e ainda gerando emissões devido à queima da resina. Pickering *et al.* (PICKERING *et al.*, 2000) estudaram a recuperação de fibras de vidro de resíduos de compósitos termofixos por um processo de combustão em leito fluidizado, que também tem como foco a recuperação da fibra em detrimento da resina. Gong *et al.* (GONG *et al.*, 2016) descreve uma termólise otimizada de *refib* também com foco apenas a recuperação de fibras, que acabam apresentando 26% e 34-40% menos resistência à tração para carbono e vidro, respectivamente, em relação ao material virgem. Assim, dado que termofixos como epóxi e poliéster constituem a maior parcela do mercado de resinas na indústria de compósitos, a dificuldade em criar um ciclo de vida sustentável para esses produtos torna-se um motivo de preocupação; o que incentiva o uso de termoplásticos, como o PE, em maior escala.

### 3.2 Polietileno

PE é uma poliolefina termoplástica, flexível, leve, translúcida e impermeável (PEACOCK, 2000), sendo a classe de polímeros mais amplamente aplicada em volume em todo o mundo (NWABUNMA; KYU, 2008). Pode ser polimerizado via radical livre, resultando em uma estrutura ramificada (PEBD), ou ionicamente, resultando em cadeias de carbono lineares pouco ramificadas que atribuem alto grau de cristalinidade ao material (PEAD) (DEITZEL; MCDANIEL; GILLESPIE, 2017). Quanto maior o peso molecular, maiores são a resistência à tração e a estabilidade térmica devido ao aumento do emaranhamento molecular entre os cristalitos (ODIAN, 2004). PEs com pesos moleculares superiores a  $1 \times 10^6$  Da entram na classe de peso molecular ultra-alto (PEUAPM), produzido com catalisadores *Ziegler-Natta* e conhecido pela resistência química e desempenho mecânico elevados, em alguns casos superando até mesmo fibras de carbono em termos de resistência específica.

A relação força-peso única e as propriedades de resistência ao corte dessas fibras permitem que sejam adotadas com sucesso em várias aplicações industriais críticas, como armadura corporal, capacetes, cabos de amarração offshore (DE CAMARGO *et al.*, 2016), suspensões de veículos (MINAK; BRUGO; FRAGASSA, 2019), luvas de proteção, velas e paraquedas (DEITZEL; MCDANIEL; GILLESPIE, 2017). No entanto, as aplicações potenciais do PE estão estritamente relacionadas à sua temperatura, uma vez que, como a maioria dos materiais termoplásticos, o ponto de fusão ( $T_f$ ) do PE não o adequa para uso em altas temperaturas. Os limites de temperatura mais significativos são  $T_g$  (transição vítrea),  $T_c$  (cristalização) e  $T_f$  (fusão), tal que  $T_g < T_c < T_f$ . Para temperaturas acima da  $T_g$ , as propriedades térmicas e mecânicas podem variar significativamente e torna-se possível moldar o material uma vez que este adquire energia interna suficiente para que suas cadeias poliméricas sejam deslocadas (FREITAS, 2014). Em  $T_f$ , os cristalitos fundem, as regiões cristalinas desaparecem e o polímero pode degradar. Se a temperatura ultrapassar a  $T_c$ , que geralmente se encontra na faixa entre  $T_g + 30^\circ\text{C}$  e  $T_f - 10^\circ\text{C}$ , já é possível controlar a cristalização do polímero através da taxa de resfriamento (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014). Maior cristalinidade, observada junto com maior



densidade, resulta em maior resistência mecânica e pode ser alcançada por menores taxas de resfriamento (DOAK, 1996; YU; YU, 2020).

PEUAPM é especialmente interessante para aplicações balísticas e de impacto (IANNUCCI *et al.*, 2018; VAN DER WERFF; HEISSERER, 2016) por sua alta tenacidade específica, alto módulo e baixa densidade, todos ótimos atributos para dissipação de energia. Além disso, a resistência à tração das fibras é geralmente proporcional ao seu desempenho balístico (HEISSERER; VAN DER WERFF, 2016), o que foi corroborado por Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2017) que avaliaram o desempenho dinâmico de compósitos reforçados com PEUAPM em 4 matrizes termofixas diferentes, descobrindo que em todos os casos o mecanismo de falha predominante é a falha da fibra em tração. As propriedades de cisalhamento no plano de compósitos PEUAPM foram estudadas por alguns autores. Cline *et al.* (CLINE; BOGETTI; LOVE, 2017), do exército dos EUA, demonstraram que capacetes de proteção reforçados com PEUAPM em vez de poliaramida tornam-se mais leves e resistentes, ressaltando a importância do estudo dos efeitos da temperatura, pressão e tempo de prensagem a quente durante o processamento de compósitos de PE, dada sua alta sensibilidade aos efeitos do processamento. Hazzard *et al.* (HAZZARD *et al.*, ) mostraram que as baixas propriedades de cisalhamento encontradas em laminados de PEUAPM/PU são causadas principalmente pela ineficiência em transferir cargas entre as fibras, o que pode ser melhorado em taxas de deformação mais elevadas. Russel *et al.* (RUSSELL *et al.*, 2013) estudaram o efeito da taxa de deformação dessas fibras, demonstrando que tanto a resistência à ruptura quanto a deformação são menos afetadas pela taxa de deformação quando as fibras são orientadas a 0 ° em um compósito.

### 3.3 Compósitos de polietileno auto-reforçados

Compósitos auto-reforçados (CAR) (também conhecidos como monopolímero, monofásico, homogêneo ou monomaterial (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014)) são compósitos onde a matriz e o reforço pertencem à mesma família de polímeros, mas com propriedades mecânicas e térmicas distintas. O primeiro estudo sobre CAR foi publicado em 1975 por Capiati *et al.* (CAPIATI; PORTER, 1975) analisando filamentos

de PE orientados em uma matriz de PE de ponto de fusão inferior. No entanto, CAR não se restringem a poliolefinas (PE, PP), mas também a poliésteres (PLA, PET, PMMA) e polímeros naturais (proteína, celulose e à base de amido) (GAO *et al.*, 2012). A janela de temperatura de processamento de tais compósitos é selecionada entre a  $T_f$  da matriz e a  $T_f$  do reforço, sendo que a primeira é menor que a última para permitir a moldagem sem afetar as propriedades do reforço. Mesmo que ambos sejam do mesmo material, o reforço é responsável por grande parte da capacidade de carga, o que é possível devido ao seu caráter anisotrópico e certo grau de cristalinidade atribuído durante o processo de fabricação, ao contrário da matriz que geralmente é isotrópica e amorfa, sendo principalmente responsável pela transferência de tensão e proteção das fibras (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014). A principal vantagem mecânica dos CAR baseia-se na adesão de fibra-matriz aprimorada favorecida por emaranhamentos moleculares proporcionando transferência de tensão elevada por meio de propriedades diretamente relacionadas à ligação interfacial, como resistência à tração e à compressão, energia de fratura, fluência e fadiga (CAPIATI; PORTER, 1975). CAR de PE são ainda mais interessantes devido à sua baixa densidade, uma vez que outras fibras como carbono, aramida e vidro são mais densas (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014).

Além disso, a vantagem mais atraente dos CAR é a sustentabilidade. Afinal, dadas as barreiras tecnológicas existentes para reciclar com eficiência os compósitos termofixos, os CAR abrem a possibilidade de desconsiderar a preocupação com tecnologias inovadoras de reciclagem, uma vez que o material em si não requer processos complexos além da fusão de seus componentes. Karger-Kocsis *et al.* (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014) sublinham que os CAR estão estritamente ligados à necessidade de desenvolver compósitos de baixa densidade com reciclabilidade final. Gao *et al.* (GAO *et al.*, 2012) afirmam que os CAR constituem uma classe de compósitos poliméricos com alto valor como produto reciclável em função de sua homogeneidade, o que é particularmente interessante pelo fato de que aditivos químicos não são necessários para aumentar a sinergia mecânica dos constituintes que são feitos a partir do mesmo material de base, aumentando ainda mais a biodegradabilidade. Ambas as obras fornecem extensas revisões da literatura sobre o assunto. Por suas elevadas propriedades mecânicas dentre os CAR, a maioria

dos trabalhos na literatura considera o PE (AMER; GANAPATHIRAJU, 2001; ARAZI; HAREL; MAROM, 1997; CHUKOV *et al.*, 2018; DENG; SHALABY, 1997; GUAN *et al.*, 1997; HEES *et al.*, 2018; LACROIX; WERWER; SCHULTE, 1998; POULIKIDOU *et al.*, 2016; V. LACROIX; LOOS; SCHULTE, 1999; ZHANG *et al.*, 1999; ZHONG *et al.*, 2018; ZHONG; THOMANN; MÜLHAUPT, 2018; ZHUANG; YAN, 2006) ou o PP (BÁRÁNY; IZER; MENYHÁRD, 2010; BORJA; SCATTINA; BELINGARDI, 2017; HASSANI; MARTIN; FALZON, 2018; IZER; BÁRÁNY; VARGA, 2009).

Capiati *et al.* (CAPIATI; PORTER, 1975) foram pioneiros no estudo de CAR de PE, verificando por meio de testes de *pull-out* de compósitos prensados a quente a formação de uma fase transcristalina entre os componentes orientada perpendicularmente à direção da fibra, avaliando uma resistência ao cisalhamento interfacial avançada para este compósito devido a uma ligação epitaxial singular que está entre as resistências de vidro/poliéster e vidro/epóxi. Uma vez que o módulo de elasticidade do reforço é diretamente proporcional ao do compósito; e quanto maior seu peso molecular, mais ampla se torna a janela de processamento de temperatura; naturalmente, vários trabalhos avaliaram o uso de PEUAPM como reforço em matrizes de PEBD ou PEAD, o que comprovou aumentar a resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência à fluência de CARs de PE (DENG; SHALABY, 1997). Arazi *et al.* (ARAZI; HAREL; MAROM, 1997) demonstraram as propriedades balísticas elevadas de CAR de PEUAPM/PEAD, de forma que o amortecimento viscoelástico deste compósito contribui para a absorção de energia. Zhuang *et al.* (ZHUANG; YAN, 2006) mostraram que a emissão acústica é uma técnica eficaz para investigar os mecanismos de *debonding*, fissura da matriz, *pull-out*, delaminação e danos por quebra da fibra nestes compósitos. Hees *et al.* (HEES *et al.*, 2018) demonstraram que CARs de PE com nanofases de PEUAPM formadas durante o processamento são capazes de aumentar a resistência ao desgaste, tenacidade e rigidez desta classe de compósito. Poulidikou *et al.* (POULIKIDOU *et al.*, 2016) apresentaram um estudo de caso em que um CAR de PE é usado para a produção de painéis externos de caminhões, resultando em um impacto ambiental 25% menor do que a solução anterior com compósitos reforçados com fibra de vidro.

Um dos aspectos mais críticos para o desempenho de CAR de PE é o processamento, uma vez que temperatura, taxa de resfriamento, pressão e tempo são cruciais para determinar o comportamento mecânico e a interação entre os constituintes, evitando danos estruturais relacionados ao superaquecimento e controlando o grau e a forma de cristalização na interfase. A temperatura de fusão do PE varia entre aproximadamente 110°C para PEBD, 130°C para PEAD e 135°C para PEUAPM (KARGER-KOCSIS; BÁRÁNY, 2014). De acordo com Amer *et al.* (AMER; GANAPATHIRAJU, 2001), os parâmetros de processamento podem ser aliados em uma configuração que resulte em um elevado módulo de elasticidade para CARs de PE, tal que quanto mais lenta a taxa de resfriamento, maior o módulo de elasticidade resultante para o compósito. Lacroix *et al.* (LACROIX; WERWER; SCHULTE, 1998) mostraram que, ao contrário da resistência à tração que é menos sensível, o módulo de elasticidade pode diminuir com o aumento da temperatura de processamento. Guan *et al.* (GUAN *et al.*, 1997) relataram os efeitos da temperatura do molde na microestrutura de CARs de PEAD, afirmando que ela é capaz de favorecer a formação de cristais *shish-kebab* responsáveis por atribuir rigidez ao compósito. Alinhados às particularidades da fabricação, os efeitos dos parâmetros de processamento também são cruciais na união de duas fitas, uma situação comum na indústria. Neste caso, os compósitos termoplásticos destacam-se pela possibilidade de criar uma junta co-curada induzida por temperatura através da fusão da matriz de ambas as extremidades da fita sem a necessidade de adesivos.

### 3.4 Juntas de sobreposição co-curadas

Formar estruturas pela montagem de duas ou mais peças é um método muito comum para superar a inviabilidade de fabricação de estruturas inteiras em uma única peça devido às limitações de processamento e custo (ÁVILA; DE O BUENO, 2004). As juntas resultantes são responsáveis por garantir a transferência de carga entre as peças de maneira eficaz, mantendo a integridade dos componentes interligados (AKRAMI *et al.*, 2019). Para compósitos, existem dois métodos principais de união: fixação mecânica (que infere pontos de concentração de tensão indesejados e prejudiciais e aumento de peso geral causado por fixadores adicionais como parafusos e rebites (BOLOURI; FOTOUHI; MOSELEY, 2020)) e colagem adesiva (que

fornece transferência de carga com distribuição mais uniforme em áreas maiores) (KIM *et al.*, 2008). A ligação adesiva pode ser realizada por ligação secundária envolvendo o uso de adesivos entre as peças, ou por co-cura, onde a matriz do compósito é curada em contato com o aderente desejado, portanto, cura e colagem acontecem simultaneamente. Para termofixos, a co-cura deve ser realizada durante a cura do aderente, seja ele curado junto a outro compósito (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; CAO; DANCILA, 2005; KIM *et al.*, 2006; TAN *et al.*, 2010; TAN; ARMANIOS, 2007a, 2007b) ou a um metal (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017; REBURN, 2016; SHIN; LEE, 2003a, 2003b). Kim *et al.* (KIM *et al.*, 2006) evidenciaram a resistência superior à falha de juntas co-polimerizadas sem adesivo para laminados de carbono/epóxi em relação àquelas com colagem ou ligação secundária. Essas juntas também são vantajosas quando o compósito é submetido a cargas térmicas, uma vez que a junta e os aderentes possuem a mesma condutividade térmica e coeficientes de expansão, ao contrário do que ocorre quando se trata de adesivos feitos de um segundo (ou terceiro) material (BANEJA; DA SILVA, 2009).

A falha mecânica de juntas pode se dar pela fratura da região de adesão entre os polímeros em questão, ou pela falha dos próprios aderentes. Esta falha pode ocorrer por diversos mecanismos (BARBERO, 2010), conforme ilustrado na Figura 3.1:

- *pull-out*, quando a adesão interfacial entre fibra e matriz cede frente a um esforço no sentido axial da fibra;
- *bridging*, quando a matriz sofre uma fratura transversal ao sentido axial da fibra, deixando o reforço exposto;
- *debonding*, quando a adesão interfacial entre fibra e matriz cede frente a um esforço no sentido transversal ao axial da fibra;
- fratura da fibra;
- fratura da matriz.

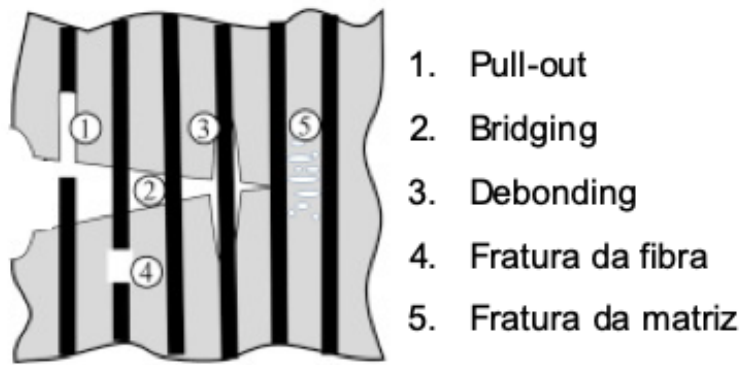


Figura 3.1 - Possíveis mecanismos de falha mecânica de polímeros reforçados por fibras  
 Fonte: Elaboração própria.

O projeto adequado de juntas co-curvadas em compósitos é um campo de estudo desafiador (BANEIA; DA SILVA, 2009) abordado por vários autores, no qual conjuntos específicos de temperatura, pressão e tempo devem ser aperfeiçoados para cada tipo de material colado para alcançar uma adesão melhorada, não prejudicando as propriedades do polímero e permitindo uma previsão confiável de falhas por mecanismos específicos. Uma vez que as juntas são, naturalmente, regiões com maior concentração de tensão, elas devem ser projetadas para minimizar as tensões de *peeling* e *cleavage* e melhorar as resistências ao cisalhamento e à compressão. Entre os tipos de junta analisados na literatura de volta única, volta dupla, duplo cachecol e volta escalonada dupla; as de volta única são as mais comuns por seu layout simples e eficiente, conforme ilustrado na Figura 3.2 (BANEIA; DA SILVA, 2009).

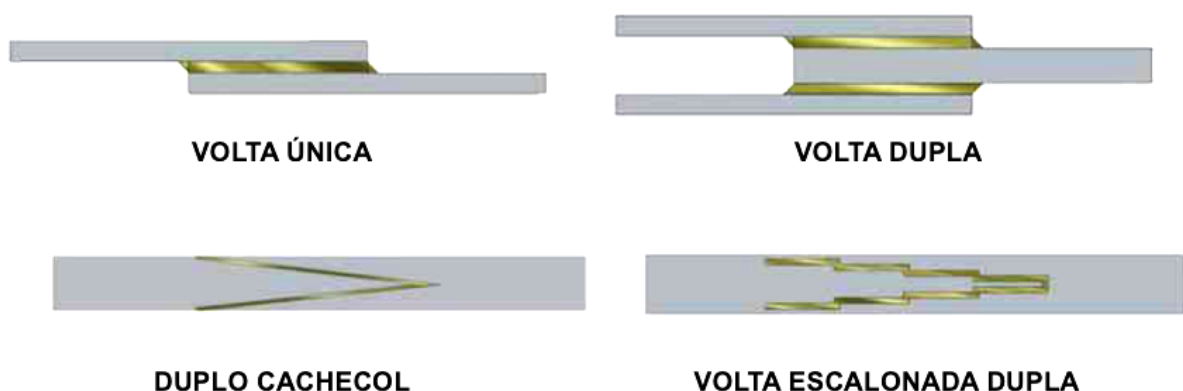


Figura 3.2 - Tipos de junta de sobreposição  
 Fonte: Adaptado de BANEIA; DA SILVA, 2009.

No atual cenário industrial onde matrizes termofixas detêm maior participação no mercado de compósitos, pesquisas sobre seu desempenho em co-cura são bastante comuns, embora poucas analisem adequadamente a otimização dos parâmetros de processamento. Neste contexto, é inevitável sublinhar as vantagens dos termoplásticos para esta técnica de união: suas temperaturas de fusão inerentemente mais baixas e a possibilidade de serem novamente fundidos permitem procedimentos de ligação induzida por temperatura mais simples, dispensando longos ciclos térmicos em atmosferas controladas. Ainda assim, a disponibilidade de estudos sobre processos de co-cura para unir dois aderentes de compósitos termoplásticos é bastante escassa. Um dos estudos mais representativos sobre a otimização de processos de união de termoplástica por co-cura foi realizado por Hussein *et al.* (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017) que determinou valores de pressão, temperatura e tempo para unir placas de PE a uma liga de alumínio por prensa a quente de modo a aumentar a resistência ao cisalhamento da junta. Embora conclusões interessantes tenham sido tiradas, uma vez que esta pesquisa adotou uma interação polímero-metal, estas conclusões são apenas parcialmente aplicáveis a um caso polímero-polímero. Por exemplo, a pressão foi o parâmetro de processamento mais eficaz para aumentar a resistência ao cisalhamento da junta sobreposta, atingindo seu máximo em 10 bar; entretanto, essa tendência dificilmente funcionaria, especialmente na união de fitas termoplásticas reforçadas com fibras, uma vez que as fibras seriam danificadas e sua orientação seria alterada.

Apesar do alto potencial industrial e ambiental das juntas termoplásticas co-curadas, particularmente no caso de compósitos reforçados com fibras de alto desempenho, não há um acordo geral sobre os métodos de previsão de falha (uma vez que o modo de falha varia dependendo dos parâmetros de processamento (BANEJA; DA SILVA, 2009)), nem uma norma técnica apropriada que cubra a avaliação mecânica de tais juntas. ASTM D5868 (D5868, 2014), D3163 (D3163, 2014), D4896 (D4896, 2016) e D5573 (ASTM D5573, 2019) são as normas mais próximas deste caso, mas todas consideram juntas coladas, que geralmente têm um desempenho muito diferente das co-curadas. ASTM D3163 (D3163, 2014) aborda especificamente que o método não se destina ao uso em aderentes anisotrópicos, como plásticos reforçados. Além disso, os parâmetros de processamento para a

colagem são abertos: a temperatura está em função das condições prescritas pelo fabricante do adesivo (D5868, 2014), pressão adicional é opcional (D5868, 2014), e até mesmo os comprimentos de sobreposição da junta são definidos pelo usuário (D3163, 2014).

Estes fatores encorajam estudos como o presente sobre otimização de processamento de juntas, especialmente em fitas compostas de PEUAPM que impõem rotinas de avaliação mecânica desafiadoras devido ao seu coeficiente de atrito inerentemente baixo, inércia química e ausência de polaridade (PANIN *et al.*, 2020; VAN DER WERFF; HEISSERER, 2016). Ensaiar fitas de CAR de PE simples em vez de laminados é aconselhável justamente por causa da combinação entre alta rigidez e resistência com baixa resistência ao cisalhamento interlaminar que leva a carregamentos para toda a seção transversal, produzindo resultados enganosos, por exemplo, no caso de corpos de prova em forma de osso (VAN DER WERFF; HEISSERER, 2016). Para superar esse obstáculo, Zhou *et al.* (ZHOU *et al.*, 2018) se concentraram na criação de um aparelho de testes mais eficiente baseado em um toróide expansível que sujeita fios e fitas em forma de anel à tração, obtendo resultados bem-sucedidos. Da mesma forma, Heisserer *et al.* (HEISSERER; VAN DER WERFF, 2016) consideraram uma garra de rolo para testar as fitas. Embora interessantes, esses procedimentos de teste podem não ser viáveis na maioria dos laboratórios do mundo que não possuem tais acessórios específicos. Por outro lado, a preparação simplista de corpos de prova descrita por de Camargo *et al.* (DE CAMARGO *et al.*, 2016) com terminações sanduíche de cianoacrilato para fios de PEUAPM, foi testada no presente trabalho e provou ser eficaz.

### 3.5 Projetos de Experimento

Em pesquisas experimentais acerca da caracterização mecânica de materiais, é comum observar na literatura a abordagem de metodologias indicadas por normas técnicas que se baseiam na repetição de ao menos 3 ensaios idênticos entre si para cada variação de parâmetro estudado, seguido pelo cálculo dos valores médios, de desvio padrão e do coeficiente de variância das propriedades estudadas (ASTM D5573, 2019; D4896, 2016). Mesmo sendo válido, este procedimento estatístico pode



se tornar impraticável caso um número maior de parâmetros de ensaio e de variações dentro de cada um destes parâmetros seja analisado, possivelmente resultando em números exponencialmente impraticáveis de ensaios.

Por isso, nestes casos, é aconselhável a adoção de procedimentos de cálculos estatísticos que permitam a realização da análise em questão a partir de amostragens menores, chamados de Projetos de Experimento (PdE). Sabendo que estudos de otimização processual da fabricação de juntas de compósitos envolvem a variação de ao menos 3 parâmetros (*i.e.* pressão, temperatura e tempo) em diversas possíveis combinações para a obtenção da resistência resultante da junta, dentre as técnicas de PdE, destaca-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR): uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise de problemas em que uma resposta de interesse é influenciada por várias variáveis e o objetivo é otimizar essa resposta (MONTGOMERY, 2012).

Estudos anteriores já utilizaram PdE para a otimização da performance mecânica de juntas envolvendo polímeros. Ávila *et al.* (ÁVILA; DE O BUENO, 2004) analisou a resistência ao carregamento axial de juntas variando duas configurações de junta (volta-única e de volta ondulada) de compósitos de epóxi reforçados por fibra de vidro, considerando 2 tipos de adesivos, com 4 diferentes processos de fabricação cada através do ensaio de 20 amostras. Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2018) analisou a resposta de compósitos sanduíche ao impacto variando o ângulo de impacto e a construção do compósito impactado em termos de profundidade do núcleo e espessura da célula utilizando MSR. Hussein *et al.* (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017) também utilizou PdE para estudar a resistência mecânica de juntas de PE e alumínio quando variados os parâmetros processuais de co-cura de pressão, temperatura e tempo através de 30 experimentos.

Deste modo, MSR é basicamente um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas usadas para modelagem de problemas em que variáveis dependentes (*i.e.* variáveis de resposta, *e.g.* força, tensão) são influenciadas por variáveis independentes controláveis (*i.e.* parâmetros de entrada, *e.g.* pressão, temperatura, tempo e comprimento da junta) sendo o objetivo a otimização desta resposta. A

superfície de resposta é representada por meio de gráficos tridimensionais para cada combinação possível de duas variáveis independentes vs. uma dependente, atendendo aos 3 eixos cartesianos. Os valores da variável dependente analisada podem ser representados também por gráficos de contorno, que nada mais são do que a projeção das superfícies de resposta no plano, conforme ilustrado na Figura 3.3.

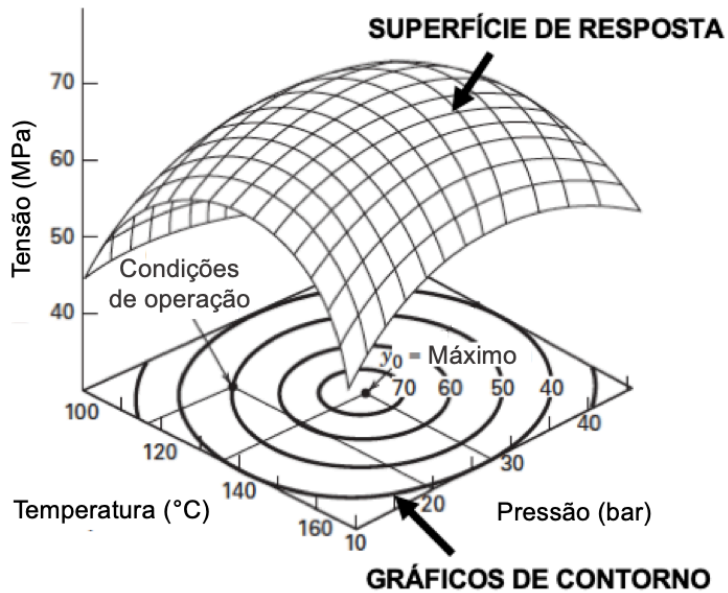


Figura 3.3 - Representação gráfica de superfície de resposta e gráfico de contorno hipotéticos  
Fonte: Adaptado de MONTGOMERY, 2012.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta de desenvolvimento deste trabalho está representada no fluxograma da Figura 4.1.

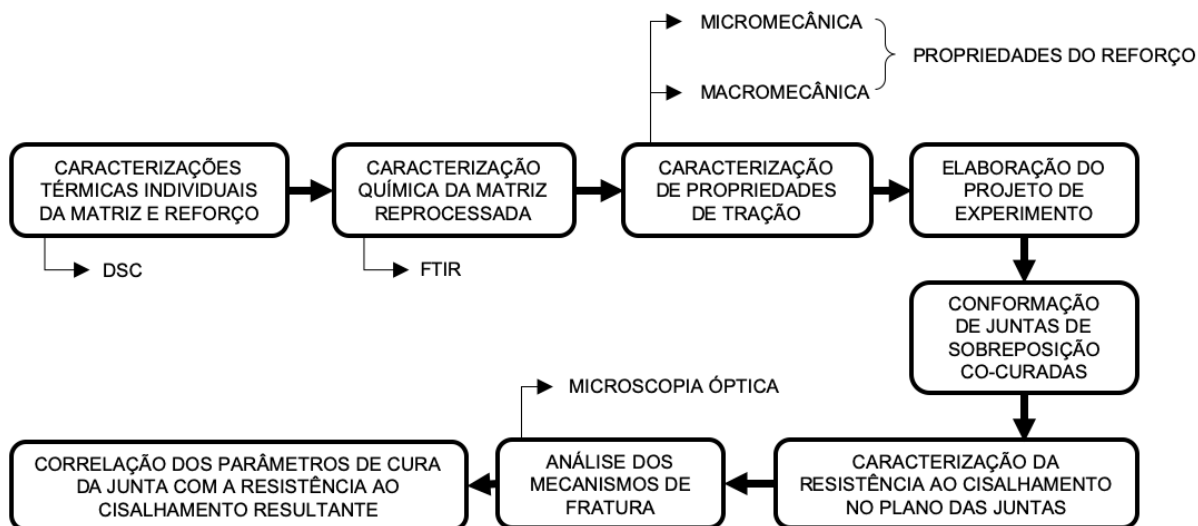


Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento da tese

Fonte: Elaboração própria.

### 4.1 Materiais

Todos os materiais utilizados neste trabalho (matriz, fibra e compósito) foram fornecidos pela empresa A+ Composites GmbH. Segundo dados fornecidos pelo fabricante, as massas específicas do PEBD e PEUAPM são respectivamente  $913 \text{ kg/m}^3$  e  $975 \text{ kg/m}^3$ .

O compósito foi fornecido com uma largura constante de 12 mm e com 65,6% de volume de fibra em duas espessuras distintas: 0,092 mm e 0,288 mm. As fitas mais finas foram utilizadas para as caracterizações mecânicas de tração, de modo a requerer uma menor carga de ruptura e, logo, exercer uma menor sollicitação sobre as terminações dos corpos de prova durante o ensaio. Por sua vez, as fitas mais espessas foram utilizadas para os ensaios de cisalhamento no plano das juntas, com o objetivo de submeter fitas mais robustas às variações extremas de pressão e temperatura adotadas nos processos de prensagem a quente das juntas.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Métodos de caracterização dos materiais

#### 4.2.1.1 Caracterização térmica

Ambos os constituintes do compósito estudado, matriz de PEBD reprocessado e fibras de reforço de PEUAPM, foram caracterizados por DSC no equipamento Netzsch 404 F1 Pegasus, visando determinar suas respectivas  $T_f$  e a consequente janela de temperatura disponível entre as mesmas para o estudo de otimização do processamento da junta co-curada.

#### 4.2.1.2 Caracterização química

Com o intuito de identificar indícios da possível existência de grupos funcionais que demonstrassem uma degradação estrutural do PEBD reprocessado, este foi caracterizado por FTIR no equipamento Shimadzu IRAffinity-1.

#### 4.2.1.3 Caracterização mecânica das propriedades de tração

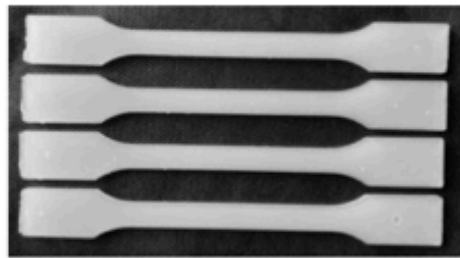
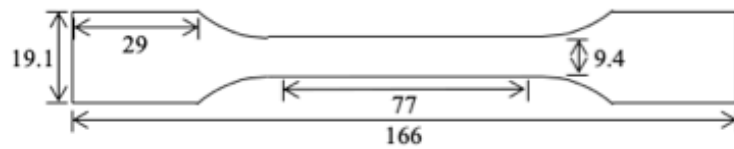
A resistência mecânica à tração dos constituintes individuais e da fita também foi avaliada. Para a matriz, a norma técnica ASTM D638 (INTERNATIONAL, 2014) foi adotada para quatro corpos de prova (CPs) moldados por injeção em formato de osso com 3,65 mm de espessura semelhantes ao tipo I. As dimensões dos CPs são mostradas na Figura 4.2a. Foram dispensadas as medidas de média e desvio padrão de suas dimensões, conforme indicado por esta norma ASTM, devido ao método de fabricação considerado capaz de produzir CPs idênticos. O teste foi realizado em uma máquina de ensaios universal hidráulica MTS 810 com velocidade de 500 mm/min.

Para superar as dificuldades técnicas inerentes ao teste da fibra de PEUAPM devido ao seu coeficiente de atrito muito baixo, conforme recomendado pelo fabricante (HEISSERER; VAN DER WERFF, 2016), um acessório especialmente projetado foi considerado. A preparação do CP de multifilamento (Figura 4.2b) foi reproduzida a partir do método demonstrado por de Camargo *et al.* (DE CAMARGO *et al.*, 2016), adotando extremidades com terminação em sanduíche com união por cola de cianoacrilato. O comprimento total do CP é de 310 mm, no qual cada garra da máquina

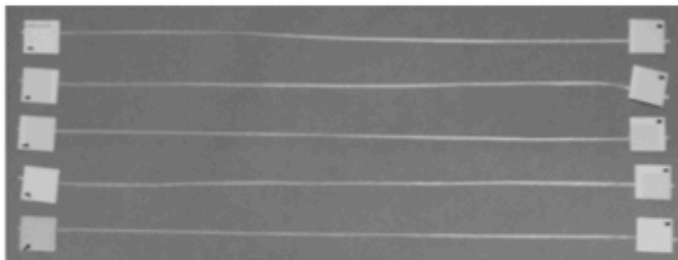
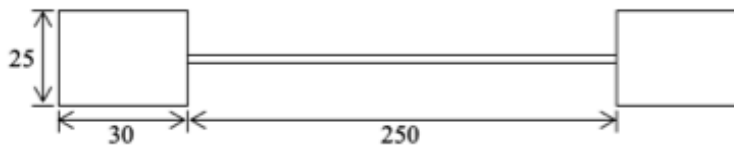
de ensaio segura integralmente as terminações de 30 mm de comprimento, fazendo com que o comprimento útil do CP seja de 250 mm. O teste foi realizado de acordo com a ASTM D885 a uma velocidade de 250 mm/min, ou seja, o valor absoluto do comprimento nominal do CP (ASTM D885, 2015) em uma máquina de ensaios REMET TC10 pneumática equipada com garras de aperto pneumáticas. Não houve escorregamento das terminações durante os testes. Uma pré-carga de 10 N foi adotada.

Para os ensaios de tração dos compósitos, foram preparados 5 CPs pelo mesmo método adotado para os multifilamentos, porém com 300 mm de comprimento. Houve perfeita aderência entre terminações e garras e nenhum deslizamento ocorreu durante o ensaio (Figura 4.2c). Estes CPs foram ensaiados na mesma máquina de teste usada para os multifilamentos. A velocidade de teste de 100 mm/min foi considerada após uma pré-carga de 10 N atingida a 50 mm/min.

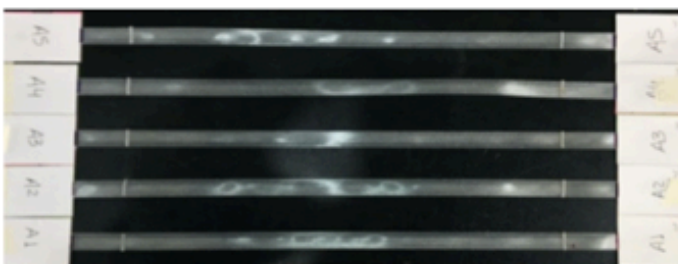
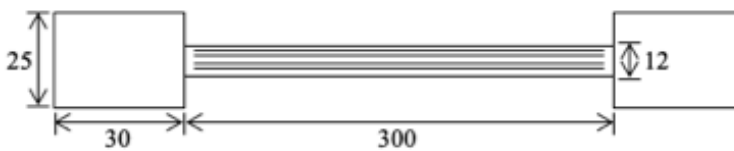
Os ensaios do compósito foram realizados com CPs de fita única (sem empilhamento de camadas) para evitar deslizamento devido à influência de problemas de transferência de tensão interlaminar deste material em particular (IANNUCCI *et al.*, 2018), conforme explicado na seção acima. A rotina de ensaios descrita está de acordo com a norma ASTM D882 (ASTM INTERNATIONAL, 2018) para lâminas finas de plástico, que também abrange materiais anisotrópicos. As únicas divergências são o comprimento de 300 mm que foi adotado em vez de 250 mm para permitir testes mais conservadores e garantir a minimização de qualquer efeito de potenciais escorregamentos entre terminação e garra; e a velocidade de 100 mm/min com taxa de deformação de  $0,3 \text{ min}^{-1}$  em vez de 30 mm/min e  $0,1 \text{ min}^{-1}$  para possibilitar a comparação com testes do mesmo material que utilizaram garras de rolete realizadas pelo fabricante da fita, a fim de verificar a validade de usar as terminações adotadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 - Amostras de PEBD (a), PEUAPM (b) e fita de compósito (c) em detalhe. Dimensões em milímetros (fora de escala)

Fonte: Elaboração própria.

#### 4.2.1.4 Caracterização das propriedades de cisalhamento no plano de juntas

Ciente de que juntas representam uma das características de projeto mais desafiadoras para lidar com compósitos em função da descontinuidade da geometria e conseqüente alta concentração de tensão local (BANEJA; DA SILVA, 2009), os testes de cisalhamento de junta de volta única são conduzidos com base em um estudo de otimização para os parâmetros de processamento da união de pressão, temperatura e tempo por prensagem a quente.

A faixa de valores para cada parâmetro foi selecionada com base em estudos semelhantes (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; FREITAS, 2014; HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017; KIM *et al.*, 2006; REBURN, 2016; SHIN; LEE, 2003b; YE *et al.*, 2018), mas também em observações do compósito por suas propriedades térmicas e avaliações preliminares de co-cura. Os CPs considerados são idênticos em dimensões aos dos ensaios de tração. O comprimento mínimo de 25,4 mm de cada terminação dentro de cada garra de teste recomendado pela norma de finalidade semelhante ASTM D5868 (D5868, 2014) foi cumprido pela geometria de CP proposta. Marcas de tinta foram feitas próximo a cada terminação para verificação de escorregamento, o que não ocorreu em nenhum dos ensaios realizados. A única diferença na geometria do CP é que uma fita mais espessa de 0,288 mm de espessura foi usada com a intenção de submeter um compósito um pouco mais robusto ao estudo de processamento de parâmetros que, para ser estatisticamente significativo, precisa atingir valores de temperatura e pressão relativamente extremos.

As observações preliminares permitiram compreender que uma pressão de 1 bar é suficiente para garantir a aderência, enquanto valores acima de 5 bar inferem achatamento excessivo da região aderida (principalmente em altas temperaturas), portanto, juntas feitas com pressões de 1, 2, 3, 4 e 5 bar foram analisadas. Faixas de pressão semelhantes foram adotadas em estudos anteriores (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017; SHIN; LEE, 2003b; SHIN; LEE; LEE, 2000) para compósitos mais espessos, tornando a adoção deste critério para fitas finas uma premissa conservadora para gerar dados estatisticamente significativos. Quanto à temperatura, os testes de DSC (Figura 5.1) demonstraram que a janela de

processamento varia entre aproximadamente 90°C ( $T_f$  da matriz) e 135°C ( $T_f$  do reforço). Assim, foram estudadas amostras preparadas dentro desta faixa (HASSANI; MARTIN; FALZON, 2018) nas temperaturas de 90, 100, 110, 120 e 130°C. Observou-se também que 1 min foi suficiente para permitir uma aparente adesão total dos compósitos e, dado que as aplicações industriais em potencial do presente estudo geralmente preferem processos rápidos e eficientes, este valor foi adotado como limite de tempo inferior. Foram considerados os tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 min. Este intervalo de tempo exato e temperaturas semelhantes também foram adotados em um estudo anterior (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017) envolvendo PE e demonstrando bons resultados. Após cada colagem, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente (D5868, 2014) por convecção natural de ar para garantir uma baixa taxa de resfriamento e um consequente desempenho do compósito mais próximo do ideal (FREITAS, 2014).

Ao contrário de Ye *et al.* (YE *et al.*, 2018), as terminações não foram utilizadas para alinhar as amostras coladas na direção do carregamento, pois as fitas estudadas são flexíveis e tão finas que não há um desalinhamento capaz de influenciar nos resultados, principalmente porque as terminações em sanduíches utilizadas são de papel e são tão finas quanto a própria fita.

Dada a falta de uma norma técnica adequada para testar juntas co-curadas de volta única em compósitos de PEUAPM/PEBD, os métodos descritos neste trabalho foram cuidadosamente selecionados analisando a convergência de autores e adaptações das normas ASTM existentes. Uma velocidade de teste de 1 mm/min foi adotada para garantir um carregamento quase-estático, em consonância com pesquisas anteriores que consideraram valores similares variando de 0,4 a 2 mm/min (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; D3163, 2014; HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017; KIM *et al.*, 2006; SHIN; LEE, 2003b, 2003a; YE *et al.*, 2018). A resistência ao cisalhamento ( $\tau_{max}$ ) é calculada pelo quociente entre a carga máxima ( $F_{max}$ ) e a área da junta (KIM *et al.*, 2006; SHIN; LEE; LEE, 2000) seguindo a Equação 4.1.  $L_J$  e  $w$  representam o comprimento da junta e a largura da fita, respectivamente. Os ensaios de cisalhamento foram realizados em uma máquina de ensaios universal hidráulica MTS 810 com 5 MPa de pressão de aperto.



$$\tau = F_{max}/(L_j w) \quad (4.1)$$

Amostras com 12, 24, 36, 48 e 60 mm de comprimento de junta foram testadas (*i.e.* 1, 2, 3, 4 e 5 vezes a largura da fita) com o objetivo de aumentar a significância estatística dos dados obtidos neste estudo e identificar potenciais variações no mecanismo de fratura da junta em função de seu comprimento. Afinal, embora o aumento da área aderida deva causar um aumento na carga máxima, a tensão máxima analisada idealmente permaneceria a mesma. O comprimento mínimo de junta avaliado é igual à largura da fita, conforme recomendado pela ASTM D5868 (D5868, 2014) e outros autores (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017). A proporção do comprimento colado para a distância entre as garras na literatura varia de 16% a 25% (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; D5868, 2014; KIM *et al.*, 2006). Os valores adotados neste estudo que variam de 4% a 20% em um comprimento constante de 300 mm são uma abordagem conservadora para manter o comprimento colado longe das garras, tornando a influência de seu aperto desprezível.

A conformação das juntas por prensagem a quente ocorreu através da compressão de dois compósitos sobrepostos alinhados no sentido das fibras contra uma placa plana de aquecimento por efeito Joule com resistor elétrico de resistência nominal 14,7  $\Omega$ , tensão 127 V e potência 1100 W. As temperaturas de co-cura desejadas foram mantidas com um desvio padrão de  $\pm 1^\circ\text{C}$  a partir de um termostato digital Full Gauge MT-512E 2HP e um sensor térmico SB59 acoplado à face da placa de aquecimento próximo à região da prensagem dos corpos de prova. A prensagem foi realizada entre a placa, por cima, e 5 suportes de comprimentos diferentes revestidos por alumínio, por baixo, nos quais as juntas foram formadas (referentes aos 5 comprimentos desejados de junta). As pressões de prensagem pré-definidas para cada corpo de prova foram mantidas constantes durante as co-curas através do acoplamento da placa aquecida à máquina de ensaios universal Shimadzu AG-X equipada com uma célula de carga de 50 kN.

Os suportes foram projetados de modo a garantir que apenas a área pré-determinada para cada junta recebesse calor e pressão, afastando a porção externa

às juntas da placa aquecida. Para assegurar este isolamento térmico, as porções imediatamente externas às juntas foram revestidas com fita adesiva de poliamida (Kapton), e as sobreposições de fita além do comprimento da junta foram separadas por manta de alumina. Após atingir o tempo proposto para a cura de cada CP, o conjunto foi resfriado por convecção forçada até a estabilização em temperatura ambiente para que a junta estivesse completamente solidificada antes da remoção do CP da prensa. O aparato para prensagem é ilustrado na Figura 4.3.

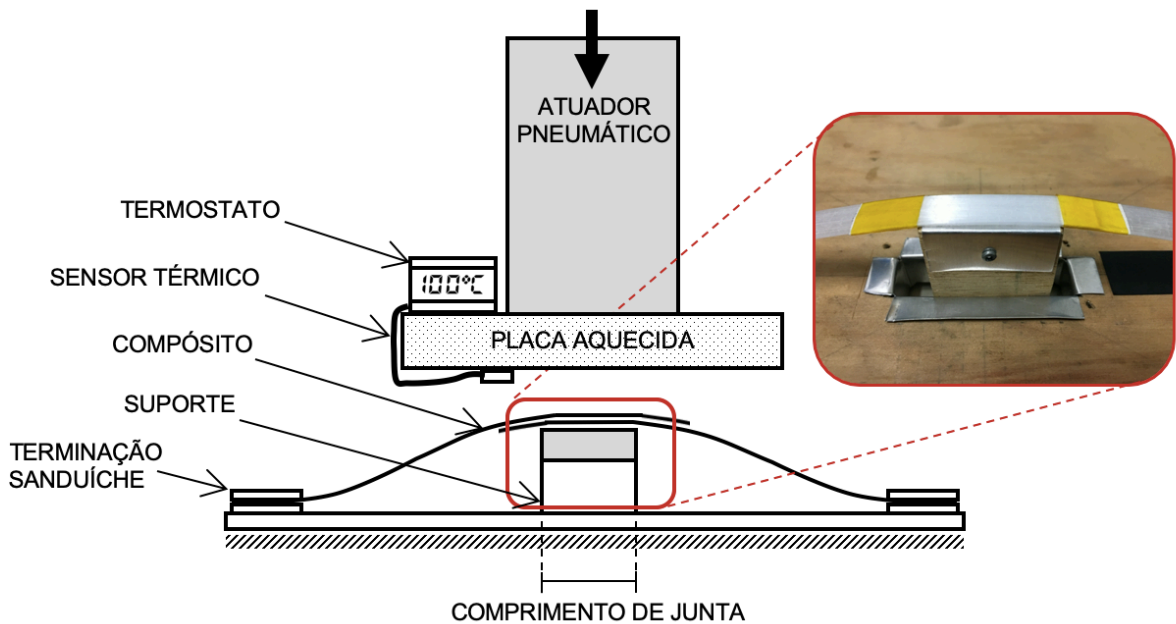


Figura 4.3 - Representação gráfica do aparato de conformação de juntas

Fonte: Elaboração própria.

Portanto, seguindo recomendações da literatura e do fabricante (HEISSERER; VAN DER WERFF, 2016; IANNUCCI *et al.*, 2018), amostras de uma camada com terminações especialmente projetadas foram preparadas para os ensaios de cisalhamento da junta, conforme mostrado na Figura 4.4. Nenhum extensômetro foi usado devido à mecânica de falha do compósito ligado, como será explicado detalhadamente na próxima seção. As juntas foram examinadas por Microscopia Óptica (MO) com um microscópio Olympus BXS1M após os ensaios.

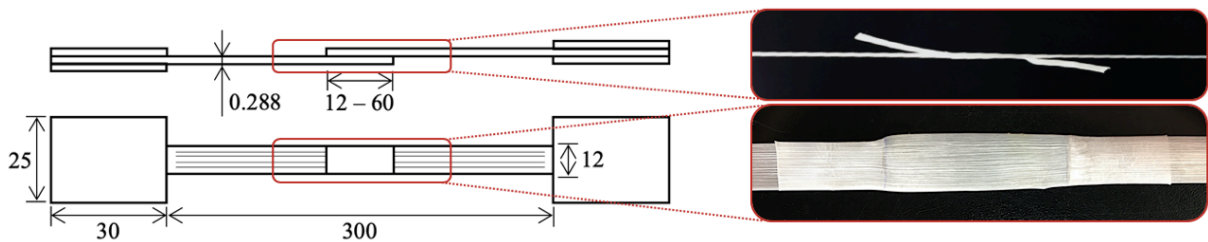


Figura 4.4 – Configuração da junta de sobreposição de volta única co-curada

Fonte: Elaboração própria.

Como esperado, devido à alta pressão e temperatura, a redução da viscosidade da matriz tornou as juntas mais finas que o dobro da espessura da fita e mais largas que os 12 mm originais. Uma vez que o cálculo das tensões depende da área real da junta, com o objetivo de fornecer uma análise mais conclusiva e precisa da influência dos parâmetros de processamento na resistência ao cisalhamento, as áreas co-curadas foram medidas individualmente para cada corpo de prova por meio do software SketchAndCalc. As espessuras das juntas foram medidas com paquímetro digital Mitutoyo 500-196-20B com resolução de  $1 \times 10^{-2}$  mm em três pontos distintos para calcular os valores de média e desvio padrão em cada caso.

#### 4.2.2 Métodos de análise estatística

Tendo em mente que, se a combinação de 5 valores de cada parâmetro de processamento (pressão, temperatura, tempo e comprimento da junta) formassem todas as combinações possíveis, e então repetidas pelo menos 3 vezes cada para a obtenção dos valores de média e desvio padrão, o estudo abrangeria ao menos 625 configurações de cura para um total de 1875 CPs e ensaios, o que é claramente inviável. Assim, ao invés de adotar uma rotina experimental tradicional, este estudo faz uso da técnica de modelagem de Projeto de Experimento (PdE) de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para permitir a realização de uma análise abrangente, porém com número de CPs reduzido. Modelos experimentais estatisticamente aprimorados propostos por Montgomery (MONTGOMERY, 2012), como este, já foram adotados no passado em estudos semelhantes sobre a resposta ao cisalhamento de juntas de sobreposição de volta única em materiais compósitos (ÁVILA; DE O BUENO, 2004; HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017).

A primeira etapa da análise de MSR é definir um modelo de regressão que relaciona adequadamente todas as variáveis independentes a uma dependente. O ajuste desta equação é melhorado se um modelo polinomial de segunda ordem for usado. Após os coeficientes da equação de regressão serem estimados pelo método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO) (MONTGOMERY, 2012), é possível entender a relação entre as variáveis por meio de gráficos tridimensionais de superfície e então representá-los por gráficos de contorno bidimensionais (que são essencialmente projeções dos gráficos de superfície) e até mesmo otimizar as variáveis de resposta desejadas em função dos parâmetros de entrada por meio de uma Previsão de Múltiplas Respostas (PMR) (MONTGOMERY, 2012). A fim de fornecer uma estimativa mais eficiente dos coeficientes do modelo de regressão, é importante realizar o planejamento do experimento de acordo com um Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO). A interação quadrática entre as variáveis de entrada ( $k$ ) é definida pelos pontos axiais de um planejamento fatorial  $2^k$ , em que os pontos centrais detectam a falta de ajuste do modelo.

Então, a partir do modelo de regressão calculado, é possível otimizar a variável de saída para um valor mínimo, específico ou máximo por uma rotina de pesquisa operacional que identifica o ajuste do fator controlável para atingir o valor de saída desejado. A análise foi feita usando o *software* Minitab, que realizou o planejamento experimental baseado em PCSO descrito na Tabela 4.1 envolvendo 30 CPs.

Tabela 4.1 - Parâmetros de processamento de cura para cada corpo de prova obtidos através de MSR.

<b>CP</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>P (bar)</b>	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2
<b>T (°C)</b>	100	100	120	120	100	100	120	120	100	100	120	120	100	100	120
<b>t (min)</b>	2	2	2	2	4	4	4	4	2	2	2	2	4	4	4
<b>L<sub>J</sub> (mm)</b>	24	24	24	24	24	24	24	24	48	48	48	48	48	48	48
<b>CP</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>P (bar)</b>	4	3	3	3	3	1	5	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>T (°C)</b>	120	110	110	110	110	110	110	90	130	110	110	110	110	110	110
<b>t (min)</b>	4	3	3	3	3	3	3	3	3	1	5	3	3	3	3
<b>L<sub>J</sub> (mm)</b>	48	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	12	60	36	36

Fonte: Elaboração própria.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização térmica

A análise por DSC revelou que as  $T_f$  do PEBD e PEUAPM são de aproximadamente 90°C e 135°C (Figura 5.1), respectivamente. Por isso, os valores de temperatura de processamento de junta analisados entre 90°C e 130°C são vistos como extremos apropriados, uma vez que consideram desde o ponto em que o deslocamento de cadeias poliméricas da matriz começa a ser suficiente para garantir a adesão dos compósitos, até o ponto em que a matriz é completamente fundida e há a garantia de que a integridade das fibras não chegou a ser afetada. A curva de pico triplo de PEUAPM após  $T_f$ , conforme explicado por Lacroix *et al.* (V. LACROIX; LOOS; SCHULTE, 1999), é devida à sua cristalinidade na qual os picos referem-se à fusão de uma parte da fase ortorrômbica, uma transição da rede ortorrômbica para hexagonal e fusão da fase hexagonal, respectivamente.

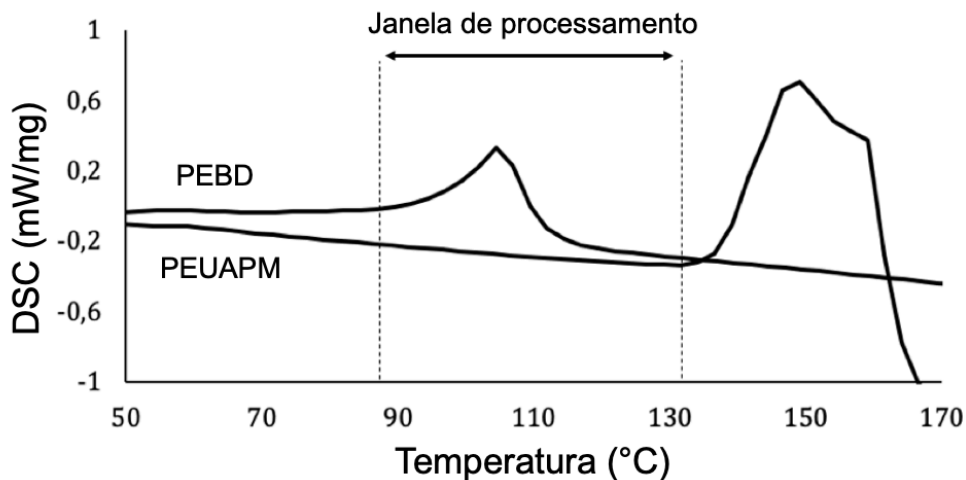


Figura 5.1 - Definição da janela de temperatura para o processamento de juntas co-curadas através de análise de DSC

Fonte: Elaboração própria.

### 5.2 Caracterização química

Durante o reprocessamento, o polímero passa por etapas termo-oxidativas e termomecânicas que podem degradá-lo dependendo de fatores como o catalisador

utilizado, as condições de processamento e o nível de oxigênio (KARTALIS *et al.*, 1999). No caso do PEBD, os mecanismos de degradação predominantes são ramificação de cadeias e reticulação. Uma das técnicas de investigação de indícios destes mecanismos de degradação é a presença de grupos carboxílicos em um espectro de FTIR do material, sendo caracterizados a partir de decaimentos de transmitância em números de onda entre 1700 e 1730  $\text{cm}^{-1}$  (ABAD *et al.*, 2004; JEEVA JOTHI *et al.*, 2014). O espectro de FTIR do PEBD estudado (Figura 5.2) não demonstrou presença significativa de grupos carboxílicos. Logo, pode-se concluir que o PEBD foi originado a partir de no máximo dois reprocessamentos (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011) e/ou foram utilizados antioxidantes no seu reprocessamento que impediram a formação de grupos carboxílicos (CRUZ; ZANIN, 2003).

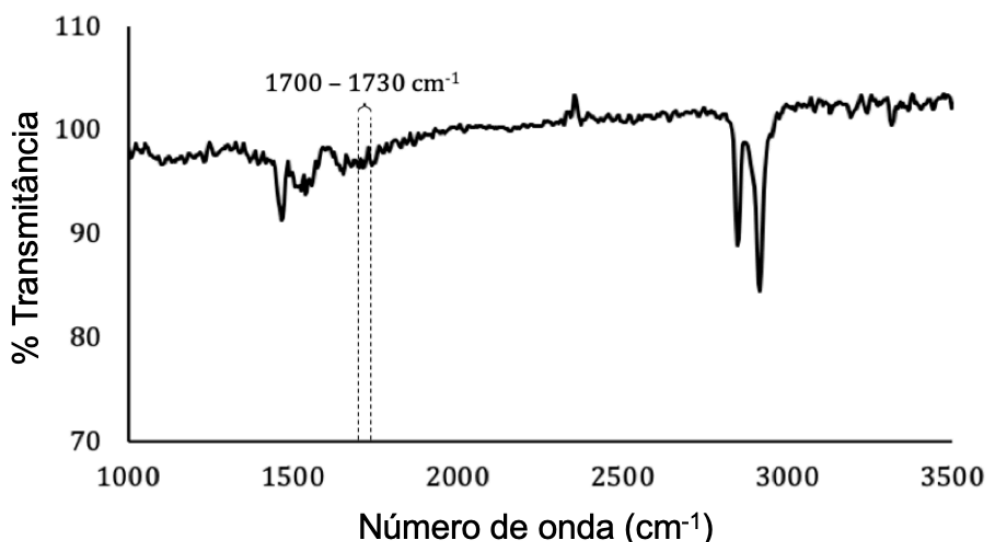


Figura 5.2 - Análise química do PEBD por FTIR

Fonte: Elaboração própria.

### 5.3 Caracterização mecânica das propriedades de tração

O comportamento de tração de ambos PEBD e PEUAPM demonstrou ser muito consistente entre as amostras, como é possível perceber pelos pequenos desvios-padrão nas Tabelas 5.1 e 5.2, e pelas curvas da Figura 5.3 que tiveram que ser plotadas em *offset*, pois a semelhança entre elas é tão acentuada que se sobreporiam se representadas de outra forma. Para o PEBD, o módulo de elasticidade foi calculado

entre 1% e 3% da deformação, uma região de deformação alta o suficiente para eliminar os potenciais efeitos de folga do CP e baixa o suficiente para garantir que nenhuma deformação plástica ocorra. Dado que não é possível medir com precisão a área transversal de cada multifilamento testado, a resistência à tração do PEUAPM é plotada em termos de força, que, através do volume da fibra, pode ser convertida em tensão após a análise de tração na fita de compósito. A deformação dos fios demonstrou um comportamento linear até a ruptura.

Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios de tração de PEBD

PEBD						
CP	1	2	3	4	$\bar{x}$	$\Sigma$
$\sigma_{max}$ (MPa)	10,6	10,6	10,7	10,7	10,6	0,1
$\epsilon_{max}$ (%)	124	106	118	104	113	9
E (MPa)	135	114	126	132	127	9

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios de tração de PEUAPM

PEUAPM												
CP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	$\Sigma$
$F_{max}$ (N)	517	525	587	550	516	525	525	524	567	568	540	25
$\epsilon_{max}$ (%)	3,75	3,75	4,25	4,00	3,66	3,83	3,75	3,75	4,08	4,17	3,90	0,21

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a seção de Precisão e Tendência da ASTM D638 (INTERNATIONAL, 2014), a tensão de ruptura de tração de um PEBD virgem deve ser de aproximadamente  $10,97 \pm 0,36$  MPa. Por sua vez, o PEBD reprocessado estudado apresenta uma tensão de ruptura à tração de  $10,63 \pm 0,09$  MPa. Portanto, através dos ensaios mecânicos e da análise química do PEBD (Figura 5.2), é possível confirmar a integridade estrutural do material.

A análise mecânica realizada demonstrou que o PEBD pode ser um forte candidato a aplicações estruturais de produtos reprocessados, mantendo uma resistência equivalente a um PEBD virgem, principalmente por ser uma graduação de PE que é menos sensível à degradação térmica (MENDES; CUNHA; BERNARDO, 2011).

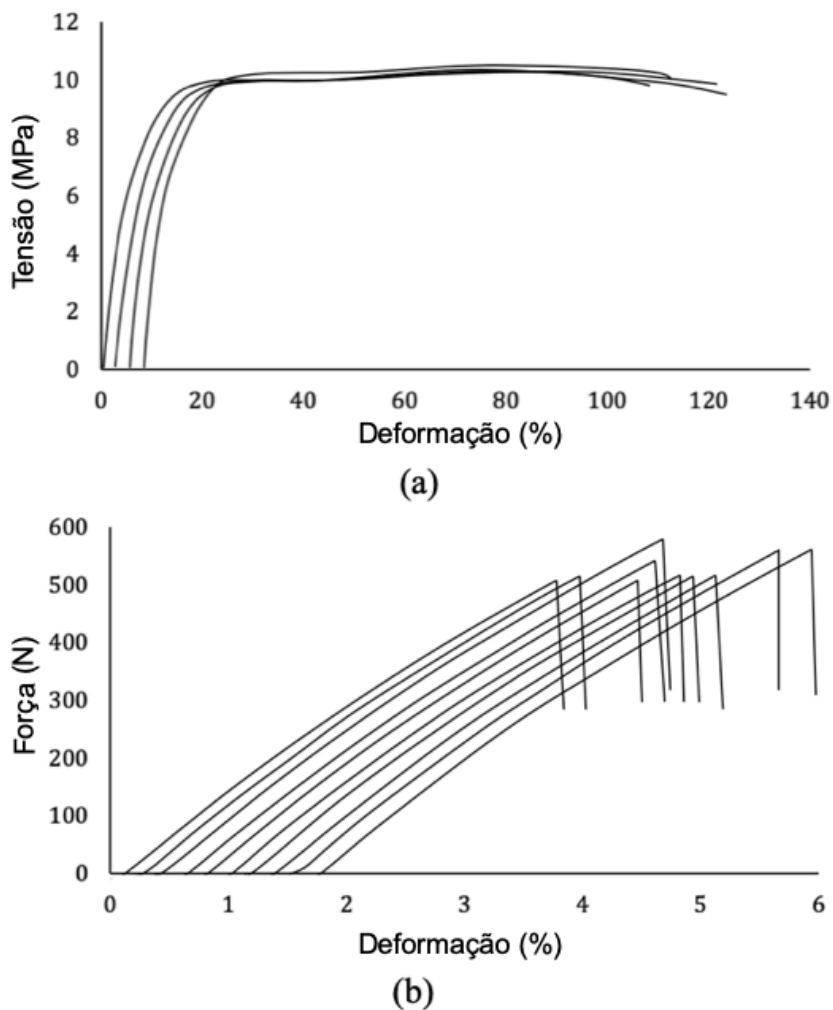


Figura 5.3 - Resultados dos ensaios de tração de PEBD (a) amostras 1 a 4 (da esquerda para a direita) e multifilamentos de PEUAPM (b) amostras de 1 a 10 (esquerda para a direita), plotadas em offset

Fonte: Elaboração própria.

Com o intuito de certificar o volume de fibra do compósito especificado pelo fabricante, cinco medições de densidade linear foram feitas resultando em  $10.646,67 \pm 122,66$  dtex. Assim, de acordo com o valor do volume de fibra fornecido de 65,6% e a regra de mistura envolvendo as massas específicas dos constituintes ( $\rho_{fibra} = 975 \text{ kg/m}^3$  e  $\rho_{matriz} = 913 \text{ kg/m}^3$ ), a espessura esperada seria de aproximadamente 0,093 mm, concordando bem com o dado do fabricante de 0,092 mm. Ou seja, o volume de fibra informado pelo fabricante é confirmado, e, dada a largura da fita de 12 mm, a área da seção transversal pode então ser calculada como  $1,116 \text{ mm}^2$  para o cálculo da tensão de tração.



As fraturas ocorreram conforme o esperado: longe das garras e sem escorregamento do material (demonstrando a eficiência da terminação) (Figura 5.4). As falhas foram repentinas, resultando em uma queda imediata da força a zero, indicando que todas as fibras da fita falharam aproximadamente juntas, pois o eixo longitudinal da fita estava próximo o suficiente da direção de carregamento para que as fibras estivessem sob a mesma tensão.



Figura 5.4 - Fratura típica do compósito por tração

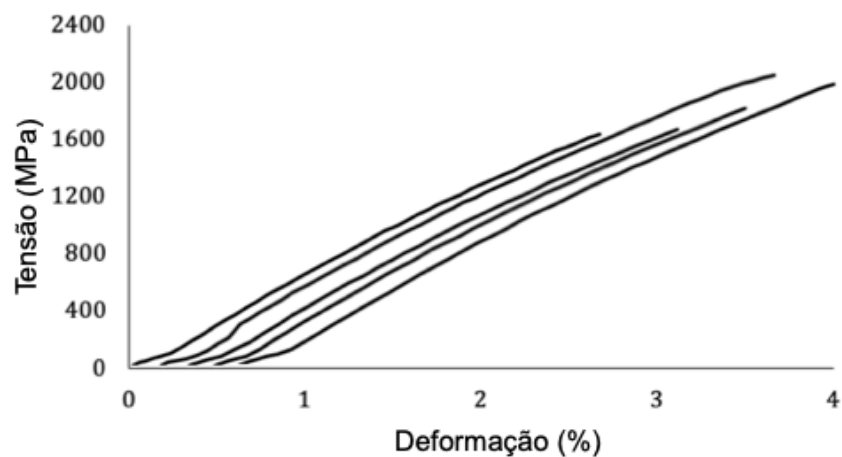
Fonte: Elaboração própria.

Força de ruptura por tração, tensão e deformação são relatadas na Tabela 5.3. Os resultados demonstraram ser 38% superiores em resistência à tração e 16% em módulo do que os CAR de PEUAPM com matriz de cera de PE estudados recentemente (DAYYOUB *et al.*, 2020). Os módulos elásticos de cada corpo de prova foram determinados eliminando o erro inferido pela folga no início dos testes, considerando a região entre 500 e 1000 MPa para cálculo do módulo. Nesse intervalo, a regressão linear de todas as curvas resultou em equações com mais de 99,9% de correlação. Assim, os coeficientes angulares dessas equações, ou seja, a inclinação das curvas, foram considerados como os módulos corretos. A Figura 5.5 exhibe as curvas tensão-deformação dos compósitos plotados em *offset* devido à sua forma quase idêntica.

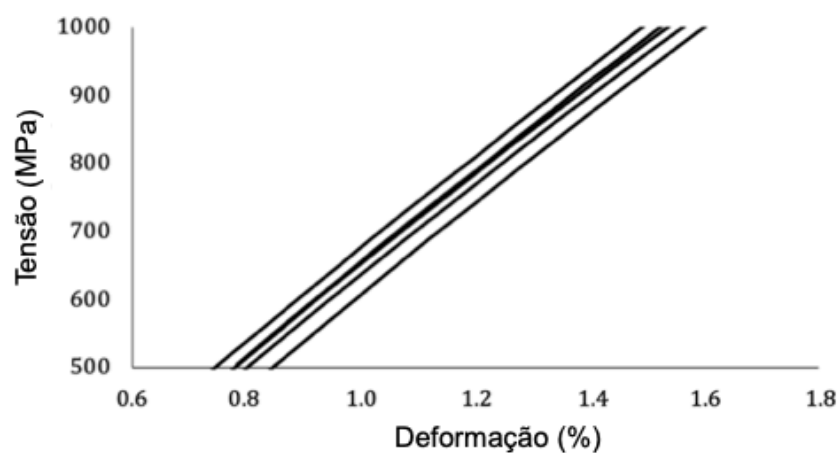
Tabela 5.3 - Resultados dos ensaios de tração do compósito PEUAPM/PEBD

PEUAPM/PEBD							
CP	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	$\Sigma$
$F_{max}$ (N)	1824	2293	1868	2026	2202	2043	203
$\sigma_{max}$ (MPa)	1635	2055	1674	1815	1973	1830	182
$\varepsilon_{max}$ (%)	2,67	3,51	2,80	3,04	3,39	3,08	0,36
$E$ (GPa)	66,5	66,9	65,6	65,8	66,4	66,2	0,5

Fonte: Elaboração própria.



(a)



(b)

Figura 5.5 - Resultados dos ensaios de tração dos compósitos de PEUAPM/PEBD (a) amostras 1 a 5 (da esquerda para a direita) em offset; e zona pós-folga considerada para cálculo do módulo (b) sem *offset*

Fonte: Elaboração própria.

A metodologia de ensaio por garra de aperto pneumática e terminações dos corpos de provas confeccionadas com cola de cianoacrilato demonstrou uma maior resistência à fratura por tensão do material quando comparada com ensaios em garras de rolete realizados pelo fornecedor (Figura 5.6). Conforme demonstrado na Tabela 5.4, através de dados cedidos pelo fabricante do material, compósitos de área de seção transversal maiores ensaiados em garras de rolete apresentaram uma tensão de ruptura por tração média menor do que a dos CPs ensaiados no presente estudo. Ao mesmo tempo, as deformações em ruptura nos dois casos podem ser até mesmo iguais levando em conta os respectivos desvios-padrão das amostras testadas. As diferenças nos valores de deformação em ruptura podem se dar pelo fato de terem sido calculadas através do deslocamento do atuador no CP sanduíche, e por extensômetro óptico no CP de rolete.

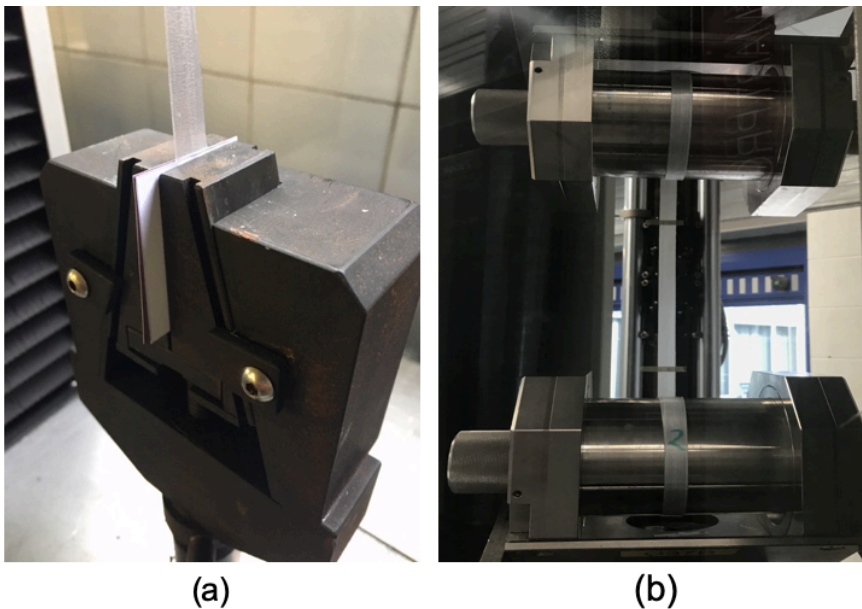


Figura 5.6 – Metodologias de ensaio com confecção de corpos de prova para garras de aperto (a) e para garras de rolete (b)

Tabela 5.4 - Comparação dos resultados dos ensaios de tração a partir de diferentes metodologias de ensaio

	Área (mm <sup>2</sup> )	$F_{max}$ (kN)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\varepsilon_{max}$ (%)
Garra de aperto e terminações sanduíche	1,116	2,04±0,20	1830±182	3,08±0,36
Garra de rolete e terminações enroladas	4,485	5,83±0,57	1298±124	2,65±0,14

Fonte: Elaboração própria.

### 5.3.1 Análise micromecânica das propriedades de tração

É sabido que as propriedades dos compósitos podem variar na literatura, dadas as condições particulares de processamento a que a matriz, a fibra e o próprio compósito forem submetidos em cada estudo (FRAGASSA *et al.*, 2018); nos quais extra/interpolações de propriedades através de revisão bibliográfica são frequentemente as abordagens mais confiáveis para estimar o comportamento mecânico de compósitos. Além disso, estudos de cunho micromecânico em materiais compósitos são raros na literatura, enquanto a maioria dos autores realiza testes macromecânicos e confia nas propriedades comerciais dos constituintes fornecidas pelos fabricantes para uma análise mais detalhada. Por este motivo, aproveitando o fato de que o presente trabalho estuda os componentes do compósito individualmente, a determinação analítica das principais propriedades é conduzida. Isso inclui a área da seção transversal média dos multifilamentos (que não pode ser medida por instrumentos de metrologia convencionais, a não ser pelo custoso procedimento de medir o diâmetro de uma única fibra por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e multiplicá-lo pelo número de fibras, assumindo a premissa de que todas as fibras têm diâmetro idêntico); a tensão de ruptura por tração do multifilamento; e seu o módulo de elasticidade. Essas propriedades raramente estão disponíveis na literatura e podem contribuir para estudos futuros. Uma condição de *isostrain* e a regra da mistura são usadas para esses cálculos, por sua simplicidade e, ainda assim, precisão extremamente elevada neste caso específico de compósitos unidirecionais (BARBERO, 2010).

Com os valores de resistência à tração do compósito ( $\sigma_{u,c}$ ) e da matriz ( $\sigma_{u,m}$ ) de respectivamente 1.830 MPa e 10,6 MPa encontrados nos experimentos acima e o volume de fibra ( $v_f$ ) fornecido por o fabricante do compósito de 65,6%, é então possível calcular a tensão de tração última das fibras ( $\sigma_{u,f}$ ) de acordo com a Equação 5.1, resultando em 2.785 MPa. O produto *Hookeano* da carga de tração máxima do multifilamento de 540,8 N mostrado na Tabela 5.2 pela tensão de tração final das fibras resulta em uma área transversal de 0,194 mm<sup>2</sup> para cada multifilamento que foi testado isoladamente.

$$\sigma_{u,f} = [\sigma_{u,c} - \sigma_{u,m}(1 - v_f)]/v_f \quad (5.1)$$

É importante notar que a força de ruptura das fibras no compósito, produto de  $\sigma_{u,f}$  e 65,6% da área transversal (*i.e.* 0,732 mm<sup>2</sup>) é 2038 N: este valor pode ser considerado igual à força de tração do próprio compósito de 2043±203 N, demonstrando numericamente que o compósito falha assim que ocorre a falha das fibras.

$$E_{1,f} = [E_{1,c} - E_m(1 - v_f)]/v_f \quad (5.2)$$

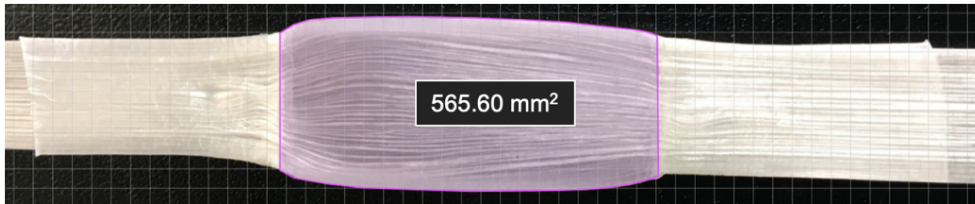
A mesma regra da mistura pode ser usada para calcular o módulo de tração longitudinal da fibra ( $E_{1,f}$ ) a partir dos módulos do compósito ( $E_{1,c}$ ) e da matriz ( $E_m$ ) encontrados experimentalmente (Equação 5.2), resultando em um valor de 101 GPa.

## 5.4 Cisalhamento no plano de juntas

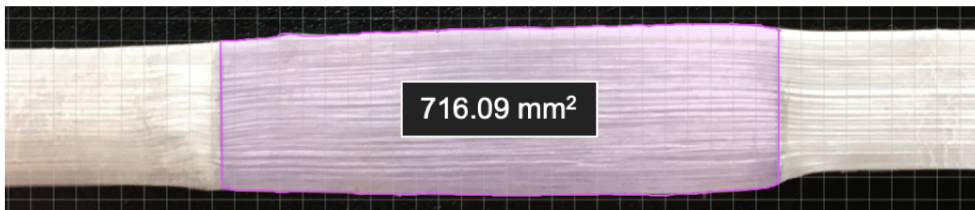
### 5.4.1 Conformação das juntas

Primeiramente, a cura das juntas foi feita de acordo com a Tabela 4.1 na ordem especificada. Após a cura das juntas, o comprimento total de todos os CPs ( $L_T$ ) foi medido para garantir que nenhuma deformação longitudinal indesejada ocorresse devido a potenciais encolhimentos das regiões curadas. O valor médio de 299,6±0,65 mm foi encontrado, concluindo que qualquer deformação longitudinal que possa ter ocorrido é desprezível. Cada espessura de junta individual ( $t_j$ ) foi medida em três porções diferentes, com o objetivo de entender como os parâmetros de processamento, principalmente pressão e temperatura, afetam a compressão fora do plano da junta ( $\Delta t_j$ ) que é mais fina do que duas fitas sobrepostas antes da cura. A área curada foi sempre maior do que meramente o produto da largura da fita pelo comprimento projetado da junta ( $A_J$ ), pois a matriz flui além da largura original de 12 mm quando calor e pressão são aplicados. Uma vez que essa área deve ser a adotada para o cálculo da tensão para fornecer uma análise precisa, cada área individual da junta após a cura foi medida ( $A_{J,real}$ ) e as consequentes expansões no plano ( $\Delta A_J$ ) determinadas. Exemplos de medição da área de junta real são exibidos na Figura 5.7, na qual se torna evidente o achatamento mais proeminente da amostra 26 (Figura 5.7a) que foi curada a 3 bar, 110°C e 3 min do que a amostra 9 (Figura 5.7b) a 2 bar,

100°C e 2 min. Todas essas dimensões são fornecidas em detalhes para todos os CPs na Tabela 5.5 e as imagens das áreas de todas as 30 juntas são exibidas no Apêndice A.



(a)



(b)

Figura 5.7 - Medição das áreas das juntas dos corpos de prova 26 (a) e 9 (b) (fora de escala)

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.5 - Dimensões dos corpos de prova após a conformação das juntas

CP	$L_T$ (mm)	$t_J$ (mm)	$\Delta t_J$ (%)	$A_J$ (mm <sup>2</sup> )	$A_{J,real}$ (mm <sup>2</sup> )	$\Delta A_J$ (%)
1	299,5	0,58±0,01	0,69	288	387,24	34,46
2	300,6	0,57±0,03	1,62	288	409,97	42,35
3	299,3	0,49±0,03	14,35	288	394,54	36,99
4	300,0	0,39±0,04	31,71	288	375,13	30,25
5	299,4	0,54±0,02	5,67	288	376,54	30,74
6	299,9	0,54±0,01	6,25	288	400,91	39,20
7	299,1	0,51±0,04	11,46	288	388,81	35,00
8	300,1	0,43±0,02	25,93	288	400,58	39,09
9	299,8	0,43±0,02	24,77	576	716,09	24,32
10	300,5	0,46±0,02	19,56	576	754,37	30,97
11	299,1	0,44±0,02	24,19	576	850,49	47,65
12	299,2	0,39±0,04	31,71	576	804,66	39,70
13	300,8	0,47±0,01	18,40	576	711,38	23,50
14	299,2	0,47±0,03	18,40	576	844,98	46,70
15	298,9	0,51±0,04	11,46	576	838,14	45,51
16	297,9	0,42±0,03	26,50	576	831,01	44,27
17	300,0	0,45±0,02	21,88	432	593,68	37,43
18	300,2	0,47±0,02	18,98	432	552,15	27,81
19	299,5	0,48±0,01	17,25	432	582,60	34,86
20	300,0	0,41±0,01	28,24	432	657,73	52,25
21	300,2	0,44±0,03	23,61	432	608,05	40,75
22	299,8	0,44±0,02	24,19	432	601,55	39,25
23	300,0	0,57±0,04	0,46	432	496,27	14,88
24	298,5	0,50±0,03	13,77	432	683,68	58,26
25	299,5	0,46±0,04	20,72	432	555,63	28,62
26	300,6	0,38±0,02	33,45	432	565,60	30,93
27	299,9	0,42±0,04	27,08	144	209,80	45,69
28	299,0	0,36±0,04	36,92	720	1014,54	40,91
29	299,2	0,45±0,03	22,45	432	589,90	36,55
30	299,3	0,53±0,01	8,56	432	581,56	34,62

Fonte: Elaboração própria.

#### 5.4.2 Mecanismos de fratura

Dois principais mecanismos de progressão de dano foram observados. Para juntas mais curtas ( $L_J = 12$  ou  $24$  mm), carregamentos lineares até a falha são mais comuns, nos quais a junta permanece quase totalmente plana durante o ensaio enquanto fissuras longitudinais surgem progressivamente fora da junta. Para juntas mais longas ( $L_J = 36, 48$  e  $60$  mm), geralmente, a carga aumenta a ponto de se tornarem onduladas transversalmente, o que aumenta a tensão local na junta e permite com que ocorram fissuras longitudinais no seu interior. Este efeito pode ser explicado pensando nos corpos de prova como três molas em série, onde as porções fora da junta têm um módulo particular definido pelos testes de tração na fita, e a junta no meio tem propriedades diferentes principalmente devido a duas vezes a quantidade de fibras. À medida que o teste avança, a junta tende a se deformar menos do que as porções externas, e a concentração de tensões inferida a ela causa essa deformação ondulada e consequentes trincas longitudinais. Dada a resistência significativamente mais fraca do material no eixo transversal, isto leva a múltiplas fraturas longitudinais subsequentes em todo o comprimento do CP, fazendo com que a carga caia várias vezes antes da falha terminal. A Figura 5.8 ilustra esses mecanismos para a amostra 7 (CP 7, Figura 5.8a) e a amostra 9 (CP 9, Figura 5.8b), com  $L_J = 24$  mm e  $48$  mm, respectivamente. As curvas de força vs. deslocamento de todos os 30 CPs são exibidas no Apêndice B.

Naturalmente, este fenômeno é mais pronunciado em CPs com juntas longas por sua menor capacidade de deformar longitudinalmente e seu maior achatamento durante a cura, no qual uma maior quantidade da matriz é deslocada para as bordas da fita, deixando uma área central maior com rigidez transversal prejudicada. Nenhuma deflexão da junta foi observada nos testes, provavelmente porque os CPs são muito finos.



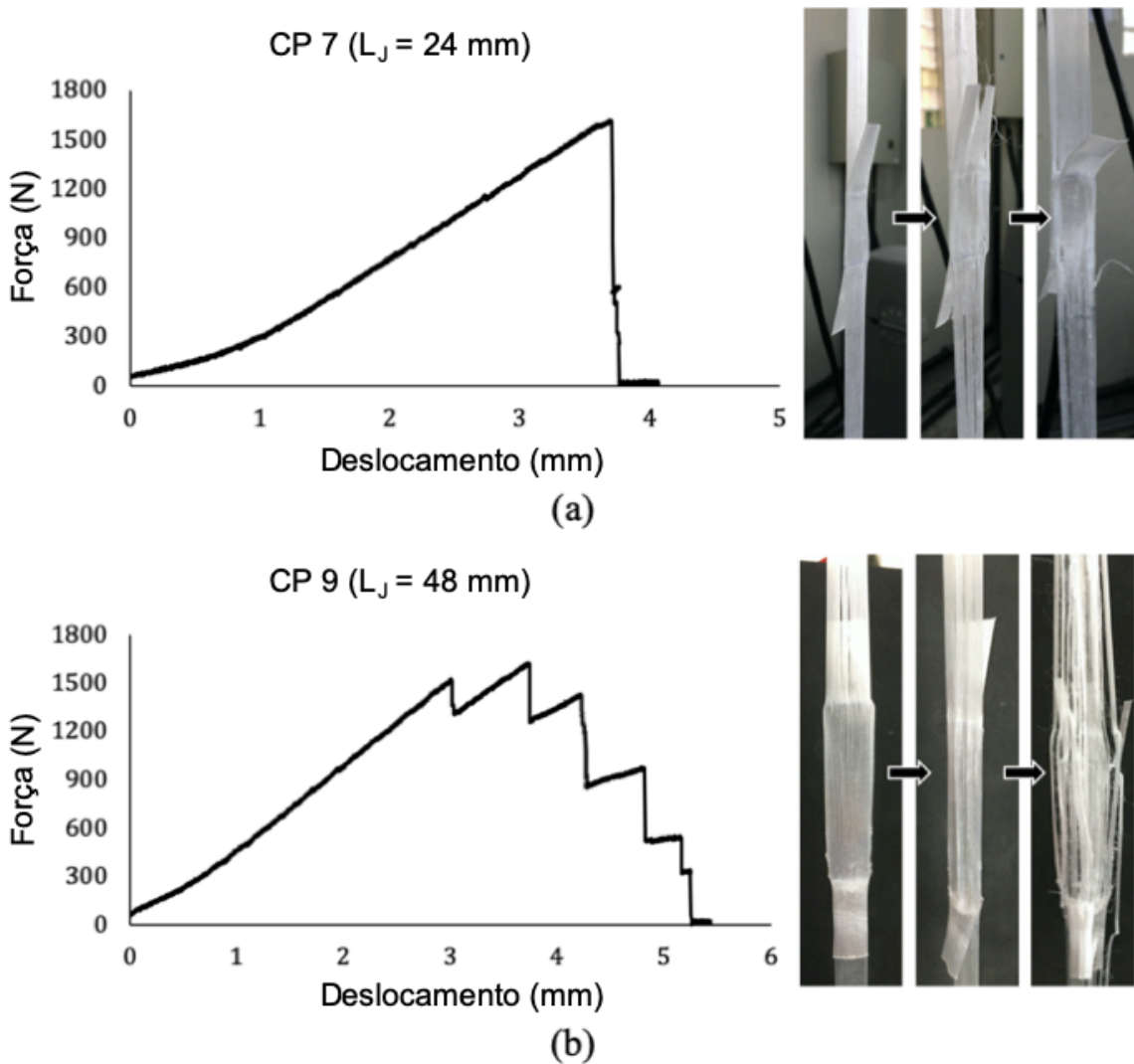


Figura 5.8 - Progressão de falha de juntas co-curadas curtas (a) e longas (b)

Fonte: Elaboração própria.

Com o objetivo de aprofundar a investigação da mecânica da fratura deste compósito unidirecional, as imagens obtidas por MO revelaram que as fissuras longitudinais que precediam a ruptura terminal da junta por cisalhamento, mais presentes em comprimentos maiores de junta devido aos níveis de força mais elevados e consequente aumento da tensão transversal, foram causadas pelo fenômeno de *debonding*, no qual a trinca ocorre na interface entre fibra e matriz sem indicação de fratura coesiva. Como pode ser visto na Figura 5.9, esta falha é típica de regiões tanto dentro quanto fora da junta, o que significa que o processamento da cura não foi um fator determinante. Este achado faz sentido, dada a baixa adesão

intrínseca do PEUAPM, é lógico que o nível de tensão necessário para provocar o *debonding* seja menor do que aquele para uma falha coesiva. Isso é entendido como uma característica positiva do compósito, proporcionando falhas progressivas visualmente nítidas antes da quebra terminal da junta ao invés de uma falha catastrófica, uma vantagem importante para compósitos estruturais por apontar a eventual necessidade de manutenção corretiva.

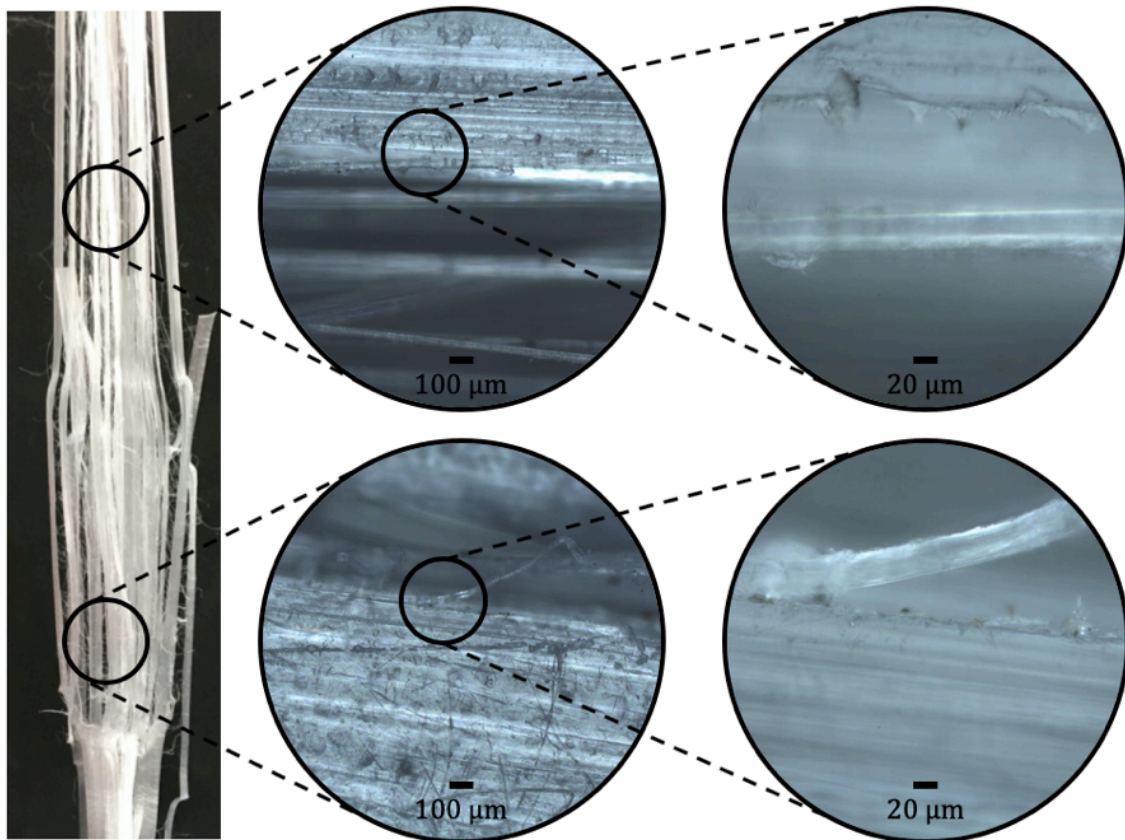


Figura 5.9 - Fraturas longitudinais típicas induzidas por *debonding* fora (cima) e dentro da região da junta (baixo)

Fonte: Elaboração própria.

#### 5.4.3 Análise estatística

A partir do Projeto de Experimento conduzido, a influência dos parâmetros de processamento foi calculada para a tensão de cisalhamento média no plano ( $\tau$ ) como variável de saída. Esta avaliação é importante para preencher a lacuna literária existente a respeito de fitas termoplásticas co-curadas que normas técnicas de avaliação de cisalhamento em juntas de volta única falham ao não abordar. Desta

forma, se torna possível entender quais são as condições de co-cura de junta que permitem com que uma amostra demonstre um valor de tensão de cisalhamento média no plano o mais próximo possível de seu valor máximo, e que os respectivos fenômenos de fratura envolvidos possam ser analisados. Em segundo lugar, a otimização do cisalhamento é interessante para o desempenho operacional de juntas para fins industriais, nos quais o suporte de carga é a característica prática mais importante do material a ser analisado.

Sabendo que a tensão de cisalhamento máxima pode coincidir com a primeira queda de carga do ensaio (Figura 5.8a) ou com um pico encontrado várias quedas de carga depois (Figura 5.8b), para fins conservadores, o estudo da influência dos parâmetros de processamento foi feito levando em consideração a primeira queda, sendo ela coincidente com uma falha terminal do CP ou não. Esta tensão pode ser a carga de ruptura real ou uma falha precoce induzida por *debonding*, típica de juntas com áreas maiores, a partir das quais a integridade estrutural do compósito já estaria comprometida. Além disso, a análise adotando todas as tensões máximas fornece os mesmos parâmetros de cura finais e o mesmo coeficiente de correlação para a equação de regressão que aquela com as tensões de primeira falha. Os resultados experimentais de tensão, força e energia de deformação ( $U$ ) são mostrados na Tabela 5.6. Essas tensões foram calculadas considerando a área real da junta (Tabela 5.5) para fornecer maior precisão. As energias de deformação foram calculadas a partir das áreas sob as curvas de força vs. deslocamento de cada ensaio, conforme mostrado no Apêndice B.

Tabela 5.6 - Força ( $F$ ) e tensão de ruptura ( $\tau$ ) por cisalhamento e energia de deformação ( $U$ )

CP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$F$ (kN)	1,18	1,39	0,96	1,61	1,42	1,36	1,62	1,38	1,53	2,33	2,11	1,26	2,09	1,86	1,19
$\tau$ (MPa)	3,05	3,39	2,42	4,28	3,78	3,39	4,17	3,44	2,13	3,09	2,48	2,52	2,94	2,20	1,42
$U$ (J)	3,07	2,37	3,09	2,75	2,78	2,48	2,78	3,21	4,32	5,24	4,14	2,40	5,05	4,31	3,08
CP	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$F$ (kN)	0,91	1,92	1,76	1,47	1,94	2,16	1,84	0,91	1,05	1,75	1,92	0,91	3,10	2,07	1,76
$\tau$ (MPa)	1,10	3,24	3,20	3,37	2,94	3,55	3,07	1,83	1,54	3,15	3,40	4,33	3,06	3,50	3,03
$U$ (J)	1,65	5,70	4,43	2,43	6,01	6,72	5,88	1,51	2,49	5,08	6,10	1,16	6,57	5,50	4,35

Fonte: Elaboração própria.

Uma primeira equação de regressão de cisalhamento foi então determinada por MMQO abrangendo todas as combinações lineares e quadráticas possíveis dos parâmetros de processamento em pares, com um coeficiente de correlação ( $r^2$ ) de 87,43%. No entanto, foi possível estreitar a influência desses parâmetros na tensão de cisalhamento selecionando apenas as interações entre eles com p-valores (MONTGOMERY, 2012) inferiores a 5%, a saber  $L_J$ ,  $T^2$ ,  $P.t$ ,  $T.L_J$  e  $t.L_J$ , gerando a Equação 5.3, na qual  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (MPa),  $P$  é pressão (bar),  $T$  é temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $t$  é tempo (s) e  $L_J$  é o comprimento da junta (mm). Mesmo que o novo coeficiente de correlação tenha se tornado 81,99%, estreitar o modelo de regressão para seus termos significativos é a abordagem recomendada para tornar o modelo mais simples e confiável (MONTGOMERY, 2012). As Figuras 5.10 e 5.11 mostram os gráficos de superfície de resposta e de contorno do modelo, respectivamente, sendo o segundo a projeção no plano do primeiro.

$$\tau = 3.3181 - 0.5242L_J - 0.4142T^2 - 0.3363Pt - 0.2213TL_J - 0.2625tL_J \quad (5.3)$$

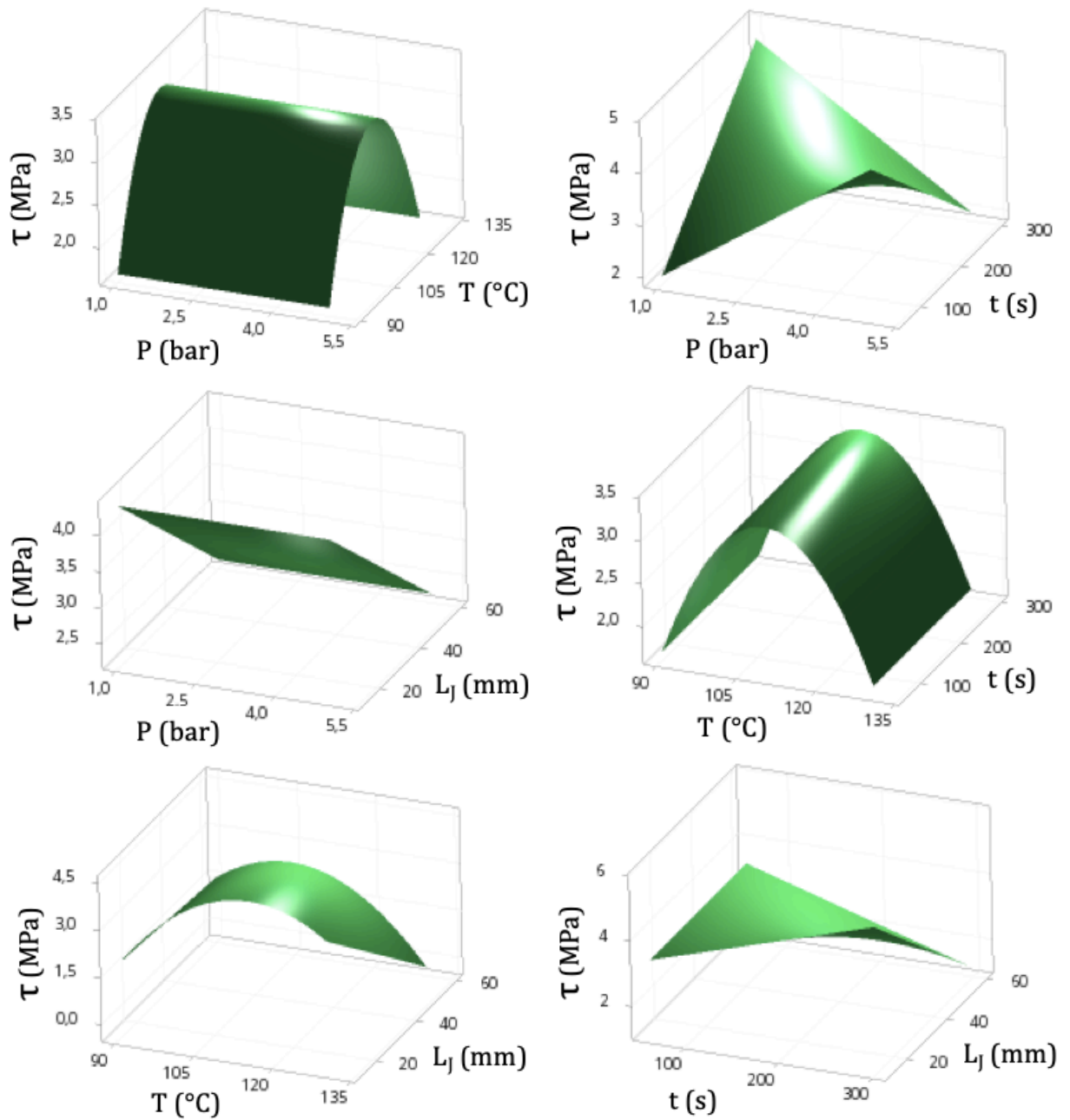


Figura 5.10 - Gráficos de superfície de resistência ao cisalhamento no plano em função dos parâmetros de cura da junta.

Fonte: Elaboração própria.

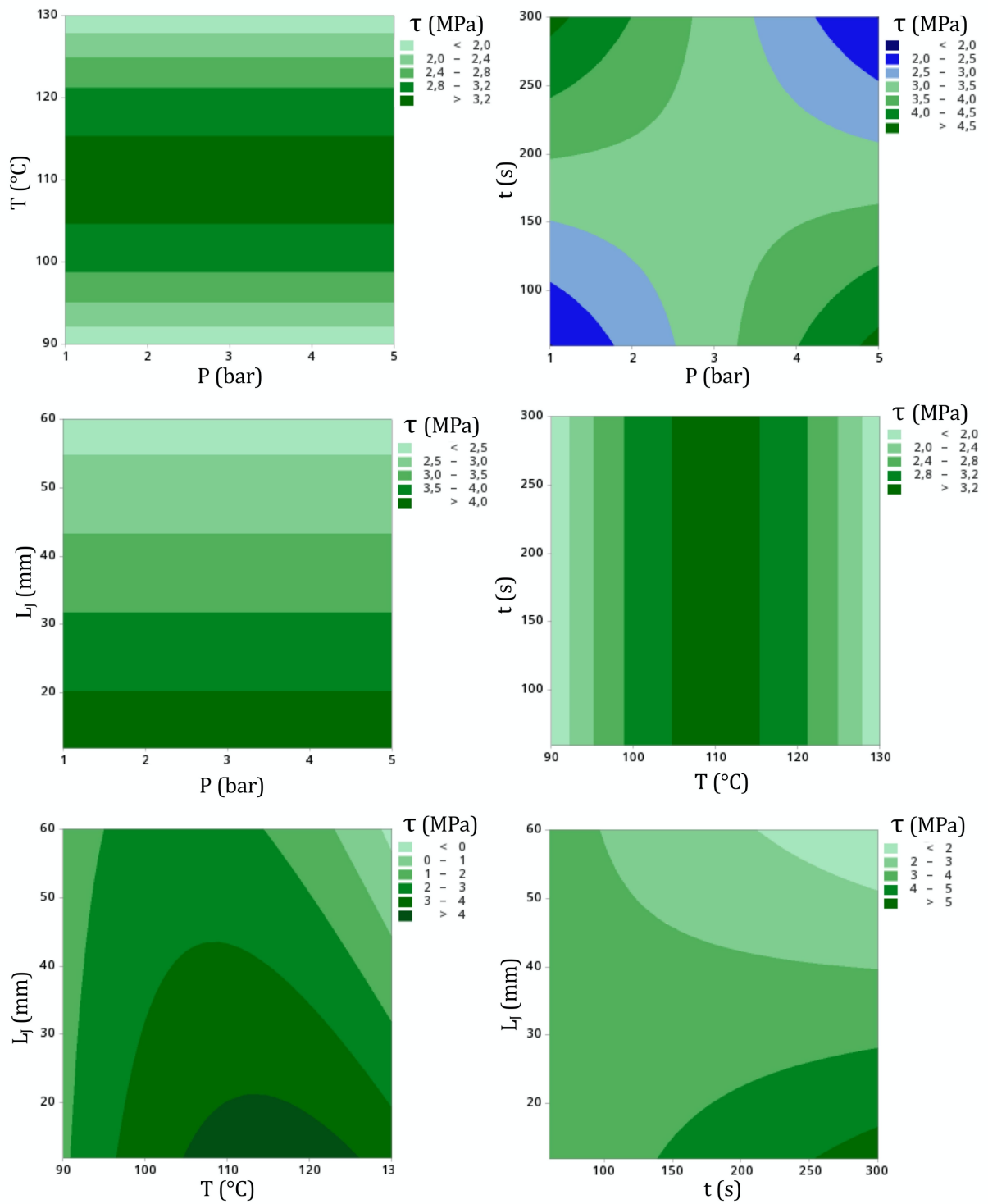


Figura 5.11 - Gráficos de contorno de resistência ao cisalhamento no plano em função dos parâmetros de cura da junta

Fonte: Elaboração própria.

Analisando a influência dos parâmetros de processamento aos pares, é interessante destacar a grande relevância da temperatura frente às demais variáveis. Quando confrontados com a pressão e o tempo, esses parâmetros tornam-se praticamente indiferentes para a tensão resultante, que é visivelmente maior quando a temperatura está mais próxima de 110°C e menor quanto tende a 90°C ou 130°C. O papel principal da temperatura na definição da resistência à tensão final pode ser visto na Equação 5.3, onde ela é elevada ao quadrado e é ligada a uma constante relativamente alta de 0,4.

Quando a pressão e o tempo são comparados, é mostrado que uma tensão média de 3,0 a 3,5 MPa pode ser alcançada na maioria das combinações, mas pode ser maximizada se altas pressões (4 a 5 bar) forem aplicadas por um tempo pequeno o suficiente para não permitir com que a junta sofra de achatamento excessivo (menos de 100 s); ou se a cura adotar uma pressão baixa (abaixo de 2 bar) por um tempo alto o suficiente para garantir adesão entre as fitas.

O aumento no comprimento da junta está ligado a uma diminuição na tensão de cisalhamento em todos os gráficos de contorno. Da perspectiva *Hookeana* da Equação 4.1, isso significa que, embora a força aumente com áreas maiores de junta (Tabela 5.6), esse aumento não é proporcional. Em outras palavras, um aumento constante no comprimento da junta leva a um aumento progressivamente menor na força, resultando em tensões decrescentes. Este aspecto pode ser explicado pelo fato de que a concentração de tensões e imperfeições estruturais inerentes à junta (como maior quantidade de material deslocado para fora da linha de centro longitudinal e fibras mais dispersas e menos alinhadas) tornam-se mais proeminentes com áreas de junta maiores, diminuindo assim a tensão mesmo com o aumento da força. O parâmetro  $L_J$  representa todas essas falhas estruturais de forma quantitativa no Projeto do Experimento. Portanto, valores de  $L_J$  aproximadamente iguais ou menores que 2 vezes a largura aderida são ideais para produzir tensões de cisalhamento mais altas (o que pode ser uma base interessante para o projeto de uma norma técnica padrão de ensaio adequada no futuro). A mencionada relação inversamente proporcional para força e tensão também foi observada para juntas em compósitos reforçados com carbono co-curadas com aço (SHIN; LEE; LEE, 2000).

Levando em consideração a equação de regressão (Equação (5.3)), uma abordagem de Predição de Múltiplas Respostas foi usada para analisar todas as combinações de variáveis de entrada a fim de estimar a tensão de cisalhamento máxima possível (representado por uma desejabilidade composta de 1,0) (MONTGOMERY, 2012). Conforme mostrado na Figura 5.12, estima-se que uma força de cisalhamento de aproximadamente 6,88 MPa poderia ser alcançada com uma junta de 12 mm de comprimento curada a 1 bar, 115,45°C e 300s. Mais precisamente, o cisalhamento máximo aproximado é dado em um valor médio de  $6,88 \pm 0,58$  MPa dentro de um intervalo de confiança de 95% relativamente estreito entre 5,68 e 8,08 MPa. Este valor é considerado aproximado da resistência à tração final da matriz não-reforçada (Tabela 5.1). Portanto, sabendo que a resistência ao cisalhamento de volta única depende principalmente da matriz, este resultado é visto como adequado.

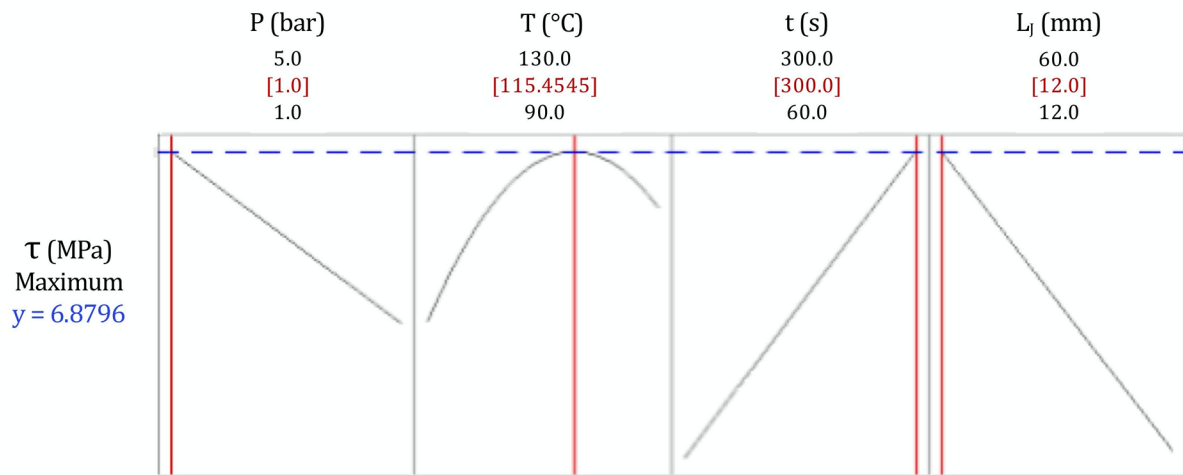


Figura 5.12 - Otimização da resistência ao cisalhamento e respectivos parâmetros de cura obtidos através de Predição de Múltiplas Respostas

Fonte: Elaboração própria.

Os valores de entrada revelados por esta análise evidenciam que, para obter uma alta tensão de cisalhamento no plano, a junta deva ser curada logo após a transformação endotérmica do PEBD observada na análise por DSC (Figura 5.1), que ocorre entre a  $T_f$  do polímero e 115°C; o que significa que o material foi totalmente derretido. Em outras palavras, esta temperatura é o valor mais favorável para proporcionar simultaneamente a fusão total da matriz e causar o menor dano possível ao reforço, devendo ser aplicada por um tempo longo o suficiente para garantir que a



ligação esteja bem feita, e sob um pressão suficientemente pequena para evitar deformação excessiva da junta e desalinhamento das fibras.

Um processamento de junta sobreposta a 115°C para obtenção de maior resistência ao cisalhamento já havia sido relatado na literatura ao co-curar PE com alumínio (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017), ocasião em que o tempo também foi relatado como tendo baixa influência na resistência resultante da junta. O baixo efeito da pressão na fabricação de compósitos termoplásticos reforçados com PEUAPM foi relatado por Hazzard *et al.* (HAZZARD *et al.*), afirmando que pressões mais elevadas levam apenas a um pequeno aumento da resistência ao cisalhamento e a um efeito desprezível na rigidez do laminado. É importante sublinhar que o baixo efeito da pressão está presente no estudo atual de CARs de PE finos, mas pode ser importante ao co-curar PP (HASSANI; MARTIN; FALZON, 2018) ou ao unir PE a alumínio (HUSSEIN; MHESSAN; ALWAN, 2017).

É interessante notar que a resistência ao cisalhamento máxima aproximada encontrada tanto na análise por PdE quanto em alguns dos experimentos conduzidos é superior até mesmo à resistência ao cisalhamento de volta única de CARs PEUAPM/PEUAPM (ZHEREBTSOV *et al.*, 2020) que varia de 1,1 a 3,8 MPa dependendo dos parâmetros de processamento, demonstrando a alta resistência ao cisalhamento das juntas do CAR de matriz reprocessada aqui estudado.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos no presente trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

- A análise química da matriz de PEBD reprocessado demonstrou a baixa presença de grupos carboxílicos no material, indicando a provável ausência de ramificações de cadeia e/ou reticulações que configurem uma degradação estrutural significativa do polímero.

- Foi possível notar que a confecção de corpos de prova com terminações em sanduíche unidas por cola de cianoacrilato para ensaio em garras de aperto foi uma metodologia eficaz para a determinação das propriedades mecânicas de tração para multifilamentos e compósitos e de cisalhamento no plano para juntas co-curadas de compósitos, não havendo escorregamento dos corpos de prova nas garras e com a fratura ocorrendo longe das mesmas. É importante ressaltar que, para ensaios de juntas, o presente trabalho observou como adequado o comprimento útil dos corpos de prova de 300 mm para valores de comprimentos de junta centralizada menores ou iguais a 60 mm.

- Foi possível caracterizar as principais propriedades mecânicas de tração do compósito e de seus constituintes através de ensaios e de análise micromecânica. Verificou-se que o comportamento mecânico da matriz reprocessada é o mesmo do PEBD virgem, corroborado pela ausência de grupos funcionais típicos de degradação prevista pela análise química da matriz, e pela literatura no que diz respeito ao alto potencial de reciclabilidade final do polietileno. Além disso, as propriedades de tensão de ruptura por tração e módulo elástico dos multifilamentos de PEUAPM foram obtidas analiticamente através dos valores dos experimentos conduzidos, os quais são raramente vistos na literatura devido à dificuldade em medir o diâmetro de multifilamentos.

- Foi possível determinar o espectro dos parâmetros de processamento de juntas a serem analisados, com valores mínimos para garantir a aderência dos compósitos na junta de 1 bar, 90°C e 1 min; e máximos para não causar danos

estruturais às juntas de 5 bar, 130°C e 5 min. Assim, os valores destes parâmetros considerados para o estudo foram de 1, 2, 3, 4 e 5 bar, 90, 100, 110, 120 e 130°C e 1, 2, 3, 4 e 5 min. Além disso, o comprimento mínimo de junta equivalente à largura do compósito de 12 mm foi adotado, e os valores analisados foram definidos como sendo 1, 2, 3, 4 ou 5 vezes esta largura, portanto, 12, 24, 36, 48 e 60 mm.

- Foi possível verificar que os mecanismos de fratura predominantes na ruptura das juntas estudadas varia em função de seu comprimento. Quanto maior o comprimento, maior a rigidez da porção central do corpo de prova que resulta em acúmulo de tensão transversal e provoca progressivas fraturas longitudinais por *debonding* (atribuído à conhecida baixa adesão superficial do PEUAPM) antes da falha final por cisalhamento da junta. Em juntas com comprimento menor ou igual a 24 mm (*i.e.* 2 vezes a largura do compósito), a deformação tende a ser linear até a ruptura repentina por cisalhamento.

- Foi possível quantificar a resistência ao cisalhamento no plano de juntas em função dos parâmetros de processamento da co-cura através de uma equação de regressão com coeficiente de correlação de 82%. A temperatura demonstrou ser o parâmetro mais influente na determinação do comportamento da junta, sendo o único termo quadrático desta equação.

- Por fim, foi possível concluir que juntas co-curadas processadas a 1 bar, 115°C, 5 min e com 12 mm de comprimento geram a maior resistência à falha mecânica por cisalhamento no plano possível de  $6,88 \pm 0,58$  MPa dentro de um intervalo de confiança de 95% entre 5,68 e 8,08 MPa.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Encoraja-se que haja mais pesquisas com este compósito devido às suas elevadas propriedades mecânicas em tração, baixa densidade e reciclabilidade dentre os compósitos poliméricos; mostrando alto potencial para atender às crescentes necessidades industriais e levando a um uso mais inteligente de materiais e recursos. Particularmente, destacam-se os seguintes tópicos de estudo:

- Replicação da presente análise com compósitos de diferentes espessuras, a fim de averiguar a relação deste fator geométrico com a necessidade de alterações nos parâmetros processuais de co-cura, especialmente pressão e tempo, para obtenção de elevada resistência ao cisalhamento no plano.

- Análise de possíveis tratamentos superficiais químicos, térmicos e/ou mecânicos nas faces dos compósitos a serem sobrepostas para formar uma junta que tenham o potencial de promover uma maior adesão entre eles após a co-cura, por exemplo, através do aumento da rugosidade.

- Análise da resistência de juntas frente a esforços de tração em fluência, tendo em vista que aplicações do presente compósito como reforço estrutural podem inferir tal tipo de carregamento às juntas. Afinal, uma das desvantagens estruturais do PEUAPM é apresentar menor resistência à carregamentos mecânicos em fluência quando comparado com outros reforços como fibras de carbono, aramida e poliéster. Recomenda-se ainda o estudo do comportamento em fluência do material quando exposto a elevadas temperaturas.

- Análise da resistência de juntas co-curadas com diferentes volumes de fibra. Afinal, como a resistência de fitas unidas por juntas reside no gargalo da própria junta, cuja resistência pode depender principalmente da matriz, pode ser possível identificar um volume de fibra de PEUAPM menor que possibilite a mesma resistência ao cisalhamento encontrada no presente trabalho (com compósito de 65,6% de volume de fibra), resultando em um compósito com menor teor de material nobre tendo menor custo e maior teor de material proveniente de reciclagem.

- Condução de mais estudos experimentais a respeito de aplicações práticas de compósitos auto-reforçados termoplásticos, sejam eles de PE ou PP, para viabilizar sua utilização em maior escala estimulando a realização de *designs* envolvendo compósitos que prezem pela sustentabilidade, não necessariamente em detrimento da performance mecânica.

## 8 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Embora a abordagem da presente investigação acerca do efeito dos parâmetros processuais de co-cura de juntas de compósitos auto-reforçados de polietileno sob sua resistência ao cisalhamento no plano tenha gerado resultados válidos, é necessário ressaltar que os materiais e métodos considerados, a princípio, permitem a obtenção de um entendimento parcial dos fenômenos estudados.

Dentre as considerações com potencial de ampliação deste entendimento, destaca-se a metodologia de prensagem a quente, que poderia ser realizada em ambas as faces da junta em prensa hidráulica aquecida apropriada com termostato embutido. No presente trabalho, o fornecimento de energia térmica para a formação da junta ocorre em apenas uma face da junta e é medido através de um termopar acoplado à face externa de uma placa aquecida, havendo o potencial de influência das condições do ambiente laboratorial (*e.g.* temperatura e fluxos de ar) sob o valor de medição obtido pelo sensor.

Ainda com relação à prensagem a quente, é possível que este processamento de junta, por fornecer as energias de ativação típicas de degradação de polímeros de alta temperatura e pressão, possa ter causado certo dano estrutural na porção co-curada dos compósitos. No presente trabalho, a investigação da presença de grupos funcionais indicativos de degradação através de FTIR foi conduzida apenas antes do processamento das juntas.

Além disso, não é possível afirmar com certeza que juntas feitas em diferentes configurações (*e.g.* volta dupla, duplo cachecol) apontariam para os mesmos valores de parâmetros processuais de co-cura que favorecessem a maior resistência ao cisalhamento possível. Do mesmo modo, é possível que compósitos de diferentes espessuras possam requerer diferentes valores de pressão, temperatura e tempo para a obtenção dos mesmos valores de resistência ao cisalhamento dos compósitos considerados neste estudo.

Com relação à metodologia de ensaio de tração com terminações em sanduíche, resultados adequados foram obtidos apenas com compósitos de 0,092 mm de espessura. Por sua vez, os mais robustos (0,288 mm de espessura) apresentaram uma força necessária para fratura mais elevada do que a resistência da

ancoragem dos corpos de prova em suas terminações, provocando escorregamento nas garras. Ou seja, esta metodologia pode não ser aplicável a compósitos com carga de ruptura elevada a partir de certo ponto.

Por fim, sabendo que o comportamento mecânico de compósitos poliméricos está diretamente relacionado com o seu método de fabricação, e que informações a respeito da manufatura são motivo de sigilo industrial ao fabricante do material estudado, não é possível afirmar que compósitos constituídos pelos mesmos materiais e em um mesmo teor tenham o mesmo comportamento mecânico em tração e em cisalhamento de juntas co-curadas se forem produzidos por outro fabricante, possivelmente por outro processo. Uma vez que o processo de fabricação possa ser estudado a fundo, será possível analisar a viabilidade do aumento da resistência à falha por *debonding*, por exemplo, dependendo do uso de aditivos e do tratamento superficial da fibras (*i.e. sizing*) antes da impregnação.

## REFERÊNCIAS

ABAD, M. J. *et al.* Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 92, n. 6, p. 3910–3916, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.20420>

AKRAMI, Roya *et al.* High-performance bio-inspired composite T-joints. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 184, n. August, p. 107840, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107840>

AMER, Maher S.; GANAPATHIRAJU, Sunil. Effects of processing parameters on axial stiffness of self-reinforced polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 81, n. 5, p. 1136–1141, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1536>

ARAZI, Z. S.; HAREL, H.; MAROM, G. Polyethylene/polyethylene composite materials for ballistic protection. **SAMPE Journal**, [S. l.], v. 33, n. 4, p. 72–75, 1997.

ASTM D5573. Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints. **ASTM International**, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D5573-99R12.2>

ASTM D885. ASTM D885 - Standard Test Methods for Tire Cords , Tire Cord Fabrics , and Industrial Filament Yarns Made from Manufactured Organic-Base Fibers. **ASTM International**, [S. l.], n. June, p. 1–39, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D0885>

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **ASTM International**, [S. l.], p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D0882-18>

ÁVILA, Antonio F.; DE O BUENO, Plínio. Stress analysis on a wavy-lap bonded joint for composites. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [S. l.], v. 24, n. 5, p. 407–414, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2003.12.001>

BANEA, M. D.; DA SILVA, L. F. M. Adhesively bonded joints in composite materials: An overview. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, [S. l.], v. 223, n. 1, p. 1–18, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/14644207JMDA219>

BÁRÁNY, Tamás; IZER, András; MENYHÁRD, Alfréd. Reprocessability and melting behaviour of self-reinforced composites based on PP homo and copolymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 101, n. 1, p. 255–263, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0741-9>

BARBERO, E. J. **Introduction to Composite Materials Design**. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2010. *E-book*.



BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. I.], v. 39, n. 7, p. 1091–1100, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.04.013>

BOLOURI, Amir; FOTOUHI, Mohamad; MOSELEY, William. A New Design for Friction Stir Spot Joining of Al Alloys and Carbon Fiber-Reinforced Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S. I.], n. Ref 13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04998-1>

BORIA, S.; SCATTINA, A.; BELINGARDI, G. Impact behavior of a fully thermoplastic composite. **Composite Structures**, [S. I.], v. 167, n. February, p. 63–75, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.083>

CAO, Caihua; DANCILA, D. Stefan. Characterization of damage and failure mechanisms of Co-cured fiber-reinforced composite joints under quasi-static, tensile loading. **Journal of ASTM International**, [S. I.], v. 2, n. 8, p. 1–25, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/JAI12773>

CAPATI, Numa J.; PORTER, Roger S. The concept of one polymer composites modelled with high density polyethylene. **Journal of Materials Science**, [S. I.], v. 10, n. 10, p. 1671–1677, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00554928>

CHEN, Yuan *et al.* Multi-objective optimization for designing a composite sandwich structure under normal and 45° impact loadings. **Composites Part B: Engineering**, [S. I.], v. 142, n. December 2016, p. 159–170, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.020>

CHUKOV, D. I. *et al.* Structure and mechanical properties of self-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene. **Journal of Composite Materials**, [S. I.], v. 52, n. 12, p. 1689–1698, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0021998317728781>

CLINE, Julia; BOGETTI, Travis; LOVE, Bryan. Comparison of the In-plane shear behavior of UHMWPE fiber and highly oriented film composites. **32nd Technical Conference of the American Society for Composites 2017**, [S. I.], v. 1, n. August, p. 231–246, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.12783/asc2017/15182>

CRUZ, S. A.; ZANIN, M. Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, [S. I.], v. 80, n. 1, p. 31–37, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00379-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00379-8)

CUNLIFFE, Adrian M.; JONES, Nicola; WILLIAMS, Paul T. Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: Thermo-gravimetric and bench-scale investigations. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. I.], v. 70, n. 2, p. 315–338, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00161-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00161-4)

D3163, ASTM. Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading. **ASTM International**, [S. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D3163-01R14.2>

D4896, ASTM. Standard Guide for Use of Adhesive-Bonded Single Lap-Joint Specimen Test Results. **ASTM International**, [S. l.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D4896-01R08E01.2>.

D5868, ASTM. ASTM D5868 Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic ( FRP ). **ASTM International**, [S. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D5868-01R14.2>

DAYYOUB, Tarek *et al.* The Structural and Mechanical Properties of the UHMWPE Films Mixed with the PE-Wax. **Materials**, [S. l.], v. 13, p. 3422, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13153422>

DE CAMARGO, F. V. *et al.* Cyclic stress analysis of Polyester, Aramid, Polyethylene and Liquid Crystal Polymer yarns. **Acta Polytechnica**, [S. l.], v. 56, n. 5, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.14311/AP.2016.56.0402>

DEITZEL, J. M.; MCDANIEL, P.; GILLESPIE, J. W. High performance polyethylene fibers. **Structure and Properties of High-Performance Fibers**, [S. l.], p. 167–185, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100550-7.00007-3>

DENG, Meng; SHALABY, Shalaby W. Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites. **Biomaterials**, [S. l.], v. 18, p. 645–655, 1997.

DOAK, K. W. **Ethylene Polymers - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 6. ed. New York: John-Wiley & Sons, 1996. *E-book*.

FRAGASSA, Cristiano *et al.* Experimental evaluation of static and dynamic properties of low styrene emission vinylester laminates reinforced by natural fibres. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 69, p. 437–449, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.050>

FREITAS, Rafael Luiz Menezes. **Effects of Cooling Temperature on Amorphous and Semicrystalline Polymers Properties**. 2014. - Federal University of Rio de Janeiro, [s. l.], 2014.

GAO, Chengcheng *et al.* Development of self-reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 37, n. 6, p. 767–780, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.005>

GIORGINI, L. *et al.* Recovery of Carbon Fibers From Cured and Uncured Carbon Fiber Reinforced Composites Wastes and Their Use as Feedstock for a New Composite Production. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 36, n. 6, p. 1084–1095, 2015.

GONG, Guan *et al.* Experimental verification of Re-Fib method for recycling

fibres from composites. **Advanced Manufacturing: Polymer and Composites Science**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 27–33, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20550340.2016.1165439>

GUAN, Qing *et al.* Morphology and properties of self-reinforced high density polyethylene in oscillating stress field. **Polymer**, [S. l.], v. 38, n. 20, p. 5251–5253, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00182-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00182-1)

HAMOD, Haruna. **Suitability of recycled HDPE for 3D printing filament**. 2014. - Arcada University of Applied Science Degree, [s. l.], 2014. Disponível em: [https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/86198/Thesis final.pdf?sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/86198/Thesis%20final.pdf?sequence=1)

HASSANI, Farzaneh; MARTIN, Peter J.; FALZON, Brian G. The effect of processing on the mechanical properties of self-reinforced composites. *In*: 2018, **AIP Conference Proceedings**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5034811>

HAZZARD, Mark K. *et al.* An investigation of in-plane performance of ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *In*: **20th ICCM - International Conferences on Composite Materials**. [S. l.: s. n.]

HEES, Timo *et al.* Wear resistant all-PE single-component composites via 1D nanostructure formation during melt processing. **Polymer**, [S. l.], v. 151, p. 47–55, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.057>

HEISSERER, Ulrich; VAN DER WERFF, Harm. Strength matters: Which strength of Dyneema® fiber composites to use in hydrocode models?-a discussion. *In*: 2016, Edinburg. **29th International Symposium on Ballistics**. Edinburg: [s. n.], 2016. p. 2200–2204.

HUSSEIN, Sabah Khammass; MHESSAN, Abdulmuhssan N.; ALWAN, Mustafa Ahmed. Hot press joining optimization of polyethylene to aluminium alloy AA6061-T6 lap joint using design of experiments. **Engineering Journal**, [S. l.], v. 21, n. 7, p. 157–169, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4186/ej.2017.21.7.157>

IANNUCCI, Lorenzo *et al.* Understanding the thickness effect on the tensile strength property of Dyneema®HB26 laminates. **Materials**, [S. l.], v. 11, n. 8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11081431>

INTERNATIONAL, ASTM. **ASTM D638-14 - Standard Practice for Tensile Properties of Plastics** **ASTM International**, [S. l.: s. n.]p. 1–17. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D0638-14.1>

IZER, András; BÁRÁNY, Tamás; VARGA, József. Development of woven fabric reinforced all-polypropylene composites with beta nucleated homo- and copolymer matrices. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 69, n. 13, p. 2185–2192, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.06.002>

JAKUBOWICZ, Ignacy; ENEBRO, Jonas. Effects of reprocessing of

oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 97, n. 3, p. 316–321, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011>

JEEVA JOTHI, K. *et al.* Thermally Sprayable Anti-corrosion Marine Coatings Based on MAH-g-LDPE/UHMWPE Nanocomposites. **Journal of Thermal Spray Technology**, [S. l.], v. 23, n. 8, p. 1413–1424, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0153-7>

KARGER-KOCSIS, J.; BÁRÁNY, T. Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 92, p. 77–94, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>

KARTALIS, C. N. *et al.* Mechanical recycling of post-used HDPE crates using the restabilization technique. I: influence of reprocessing. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 73, p. 1775–1785, 1999.

KIM, Kwang Soo *et al.* Failure mode and strength of uni-directional composite single lap bonded joints with different bonding methods. **Composite Structures**, [S. l.], v. 72, n. 4, p. 477–485, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.01.023>

KIM, Kwang Soo *et al.* Failure prediction and strength improvement of uni-directional composite single lap bonded joints. **Composite Structures**, [S. l.], v. 82, n. 4, p. 513–520, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2007.02.005>

LACROIX, F. V.; WERWER, M.; SCHULTE, K. Solution impregnation of polyethylene fibre/polyethylene matrix composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 371–376, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(97\)00101-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00101-2)

MENDES, A. A.; CUNHA, A. M.; BERNARDO, C. A. Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 96, n. 6, p. 1125–1133, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.015>

MINAK, Giangiacomo; BRUGO, Tommaso M.; FRAGASSA, Cristiano. Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Rods as an Effective Design Solution for the Suspensions of a Cruiser-Class Solar Vehicle. **International Journal of Polymer Science**, [S. l.], p. 8317093, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/8317093>

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8th. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2012. *E-book*.

MOSS, Serge; ZWEIFEL, Hans. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 25, n. 2–4, p. 217–245, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(89\)81009-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(89)81009-2)

NWABUNMA, Domasius; KYU, Thein. **Polyolefin composites**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2008. *E-book*.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. [S. l.]: John Wiley and Sons, 2004. *E-book*.

PANIN, Sergey V *et al.* Effect of Adhesion on Mechanical and Tribological Properties of Glass Fiber Composites, Based on Ultra-High MolecularWeight Polyethylene Powders with Various Initial Particle Sizes. **Materials**, [S. l.], v. 13, p. 1602, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13071602>

PATTANAKUL, C. *et al.* Properties of recycled high density polyethylene from milk bottles. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 43, n. 11, p. 2147–2150, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1991.070431122>

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene, Structures, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2000. *E-book*.

PERES, Anderson M.; PIRES, Ruthe R.; ORÉFICE, Rodrigo L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 136, p. 210–215, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.047>

PICKERING, S. J. *et al.* A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 60, n. 4, p. 509–523, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00154-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00154-2)

PICKERING, S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials-current status. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 1206–1215, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>

POULIKIDOU, S. *et al.* Environmental performance of self-reinforced composites in automotive applications - Case study on a heavy truck component. **Materials and Design**, [S. l.], v. 103, p. 321–329, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.090>

REBURN, Ashley. Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium/GFRP co-cured and adhesively bonded single-lap joints. **The Plymouth Student Scientist**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 195–230, 2016.

RUSSELL, B. P. *et al.* The high strain rate response of Ultra High Molecular-weight Polyethylene: From fibre to laminate. **International Journal of Impact Engineering**, [S. l.], v. 60, p. 1–9, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2013.03.010>

SHAHI, Peyman *et al.* Experimental Investigation on Reprocessing of Extruded Wood Flour/HDPE Composites. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 33, p. 753–

763, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc>

SHIN, Kum Cheol; LEE, Jung Ju. Effects of Manufacturing Parameters on the Tensile Load Bearing Capacity of a Co-Cured Single Lap Joint. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 138, n. 1–3, p. 89–96, 2003 a.

SHIN, Kum Cheol; LEE, Jung Ju. The manufacturing process of co-cured single and double lap joints and evaluation of the load-bearing capacities of co-cured joints. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 138, n. 1–3, p. 89–96, 2003 b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00054-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00054-2)

SHIN, Kum Cheol; LEE, Jung Ju; LEE, Dai Gil. A study on the lap shear strength of a co-cured single lap joint. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 123–139, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856100742140>

SPINACE, M. A. Silva; DE PAOLI, M. A. Characterization of Poly (ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 80, p. 20–25, 2001.

STOOF, David; PICKERING, Kim. 3D Printing of Natural Fibre Reinforced Recycled Polypropylene. **Processing and Fabrication of Advanced Materials**, [S. l.], p. 668–691, 2017. Disponível em: <http://researchcommons.waikato.ac.nz/handle/10289/11095>

TAN, Xinyuan *et al.* Influence of Free-edge Delamination on the Strength of Composite Joints. *In*: 2010, Orlando. **51st AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference**. Orlando: [s. n.], 2010. p. 1–17.

TAN, Xinyuan; ARMANIOS, Erian. Damage assessment of Co-cured composite joint strength under quasi-static and fatigue loading. *In*: 2007a, Honolulu. **48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference**. Honolulu: [s. n.], 2007. p. 1–31. Disponível em: <https://doi.org/10.2514/6.2007-2188>

TAN, Xinyuan; ARMANIOS, Erian. Strength of Quasi-Isotropic Co-Cured Composite Joints Under Quasi-static and Fatigue Loading. **Journal of ASTM International**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 1–25, 2007 b.

V. LACROIX, F.; LOOS, J.; SCHULTE, K. Morphological investigations of polyethylene fibre reinforced polyethylene. **Polymer**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 843–847, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00309-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00309-7)

VAN DER WERFF, Harm; HEISSERER, Ulrich. **High-performance ballistic fibers: ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)**. [S. l.: s. n.]. v. 1E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-461-1.00003-0>

WANG, Hongxu *et al.* Impact behaviour of Dyneema® fabric-reinforced composites with different resin matrices. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 61, p. 17–26,

2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.026>

WITTEN, Elmar *et al.* **Composites Market Report 2018**. Frankfurt: [s. n.], 2018. Disponível em: [https://www.avk-tv.de/files/20181115\\_avk\\_ccev\\_market\\_report\\_2018\\_final.pdf](https://www.avk-tv.de/files/20181115_avk_ccev_market_report_2018_final.pdf).

YE, Jinxin *et al.* 3D explicit finite element analysis of tensile failure behavior in adhesive-bonded composite single-lap joints. **Composite Structures**, [S. l.], v. 201, p. 261–275, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.134>

YU, Guang; YU, Boyang. The Effect of the Cooling Process on the Crystalline Morphology and Dielectric Properties of Polythene. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 12, p. 2791, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13122791>

YU, Kai *et al.* Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 20, p. 10108–10117, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra47438k>

ZHANG, Gong *et al.* Self-reinforcement of high-density polyethylene/low-density polyethylene prepared by oscillating packing injection molding under low pressure. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 71, p. 799–804, 1999.

ZHEREBTSOV, Dmitry *et al.* Hybrid Self-Reinforced Composite Materials Based on Ultra-High MolecularWeight Polyethylene. **Materials**, [S. l.], v. 13, p. 1739, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13071739>

ZHONG, Fan *et al.* All-polyethylene composites reinforced via extended-chain UHMWPE nanostructure formation during melt processing. **Polymer**, [S. l.], v. 140, p. 107–116, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.027>

ZHONG, Fan; THOMANN, Ralf; MÜLHAUPT, Rolf. Processing–Nanostructure–Property Relationships of All-Polyethylene Composites Reinforced by Flow-Induced Oriented Crystallization of UHMWPE. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], v. 303, n. 5, p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mame.201800022>

ZHOU, J. *et al.* An Apparatus for Tensile Testing of Engineering Materials. **Experimental Mechanics**, [S. l.], v. 58, n. 6, p. 941–950, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11340-018-0393-4>

ZHUANG, Xingmin; YAN, Xiong. Investigation of damage mechanisms in self-reinforced polyethylene composites by acoustic emission. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 66, n. 3–4, p. 444–449, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.013>

## APÊNDICE A – Áreas das juntas co-curadas

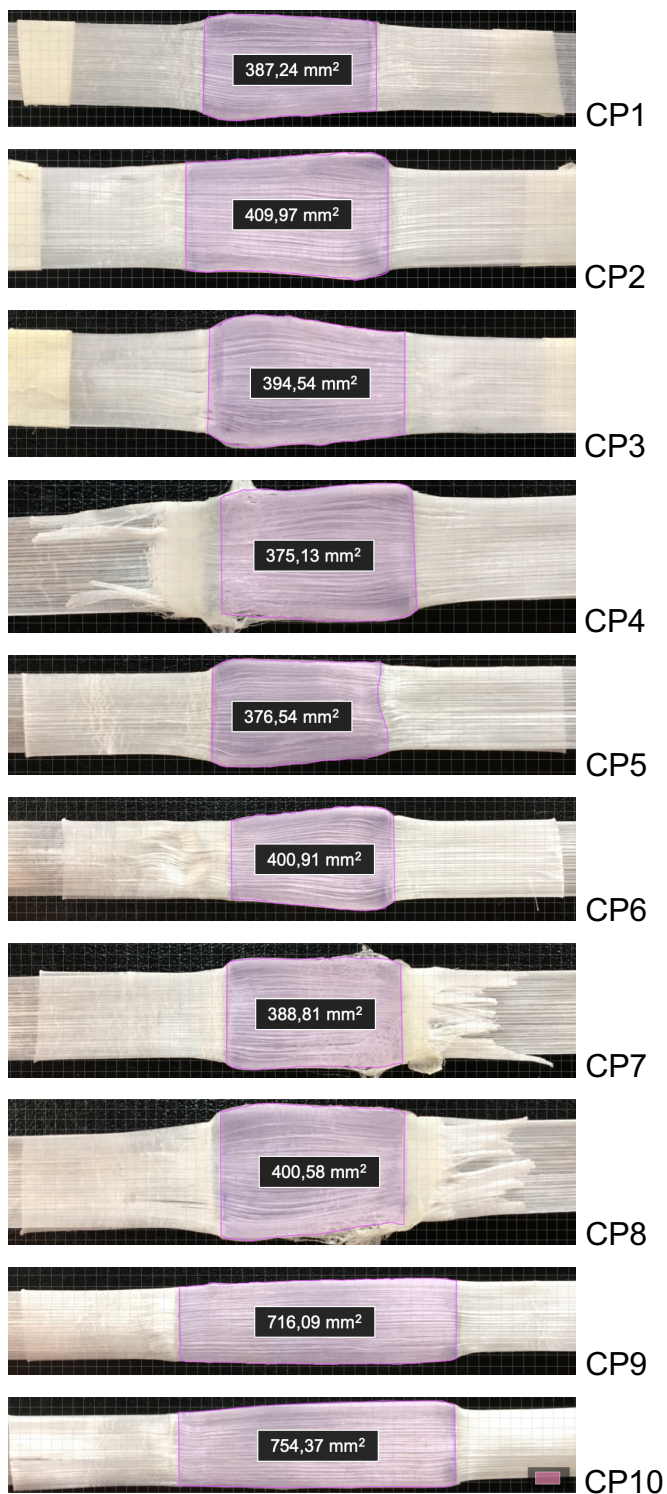


Figura A.1 - Área das juntas co-curadas (CP 1 a CP 10)

Fonte: Elaboração própria.



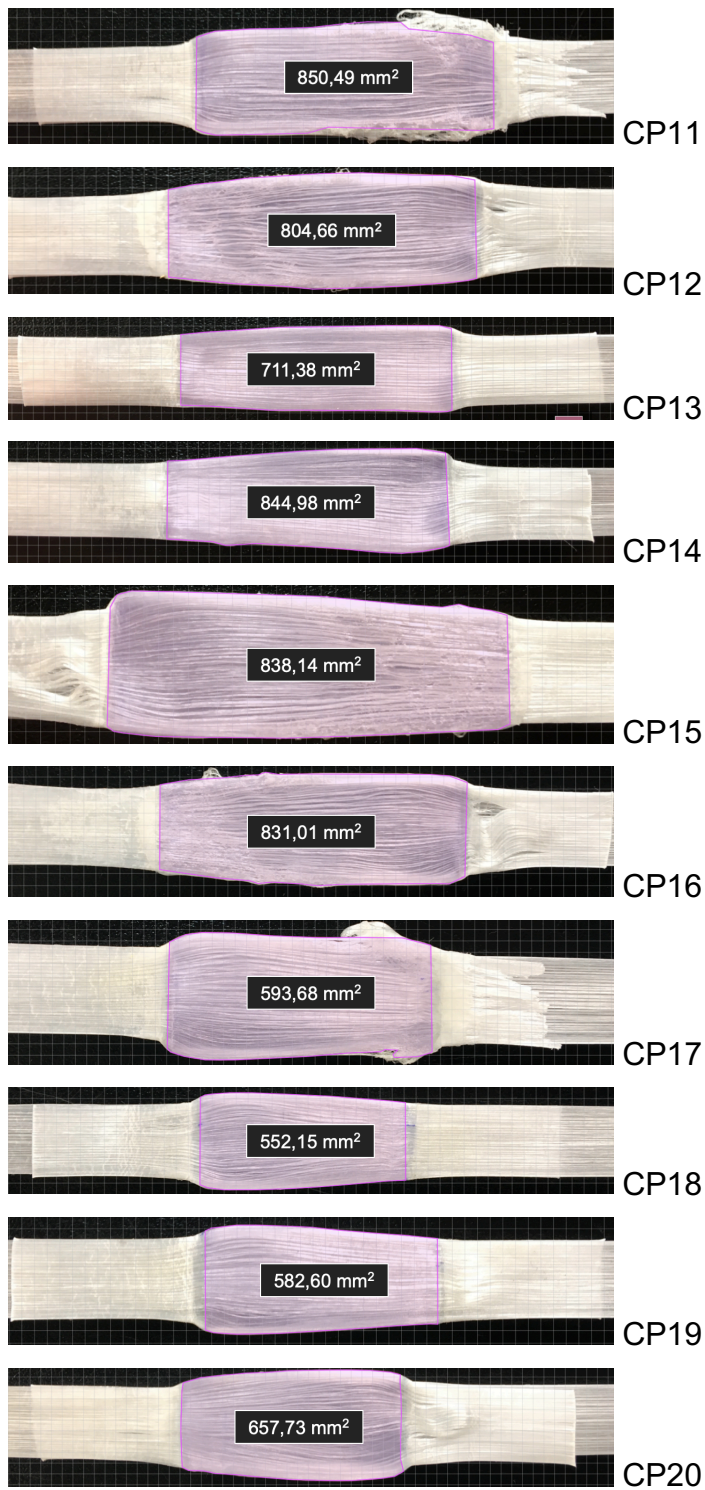


Figura A.2 - Área das juntas co-curadas (CP 11 a CP 20)

Fonte: Elaboração própria.

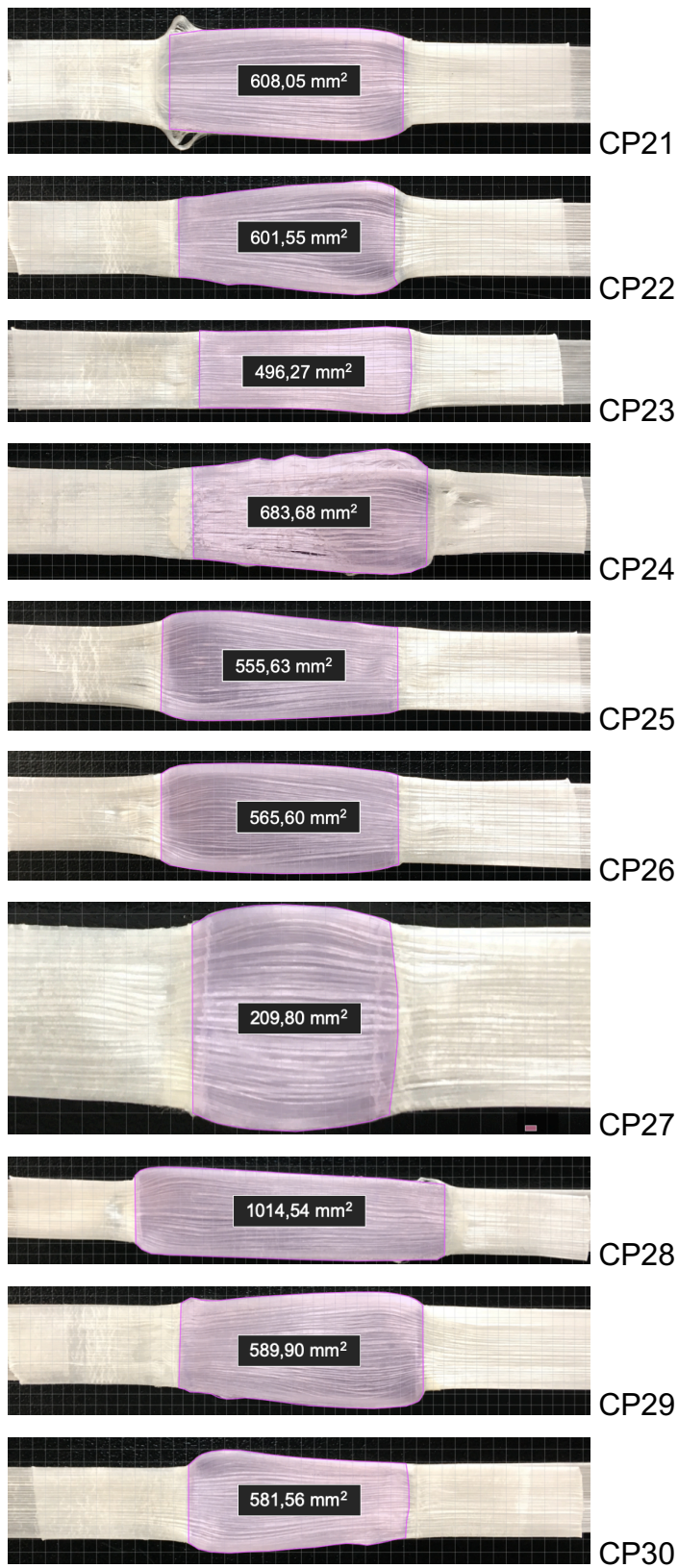


Figura A.3 - Área das juntas co-curadas (CP 21 a CP 30)

Fonte: Elaboração própria.

## APÊNDICE B – Curvas de cisalhamento no plano de juntas

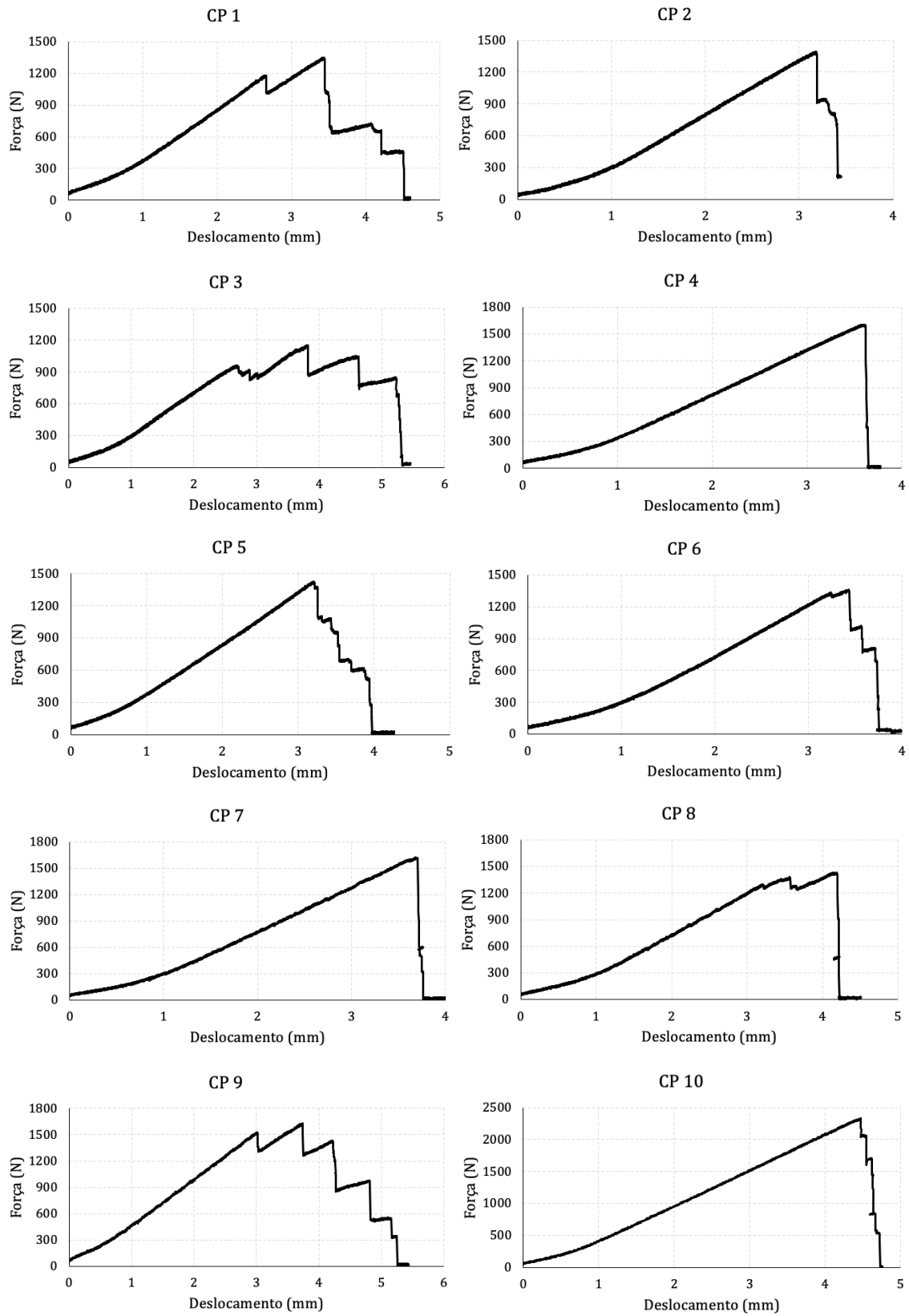


Figura B.1 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 1 a CP 10)

Fonte: Elaboração própria.

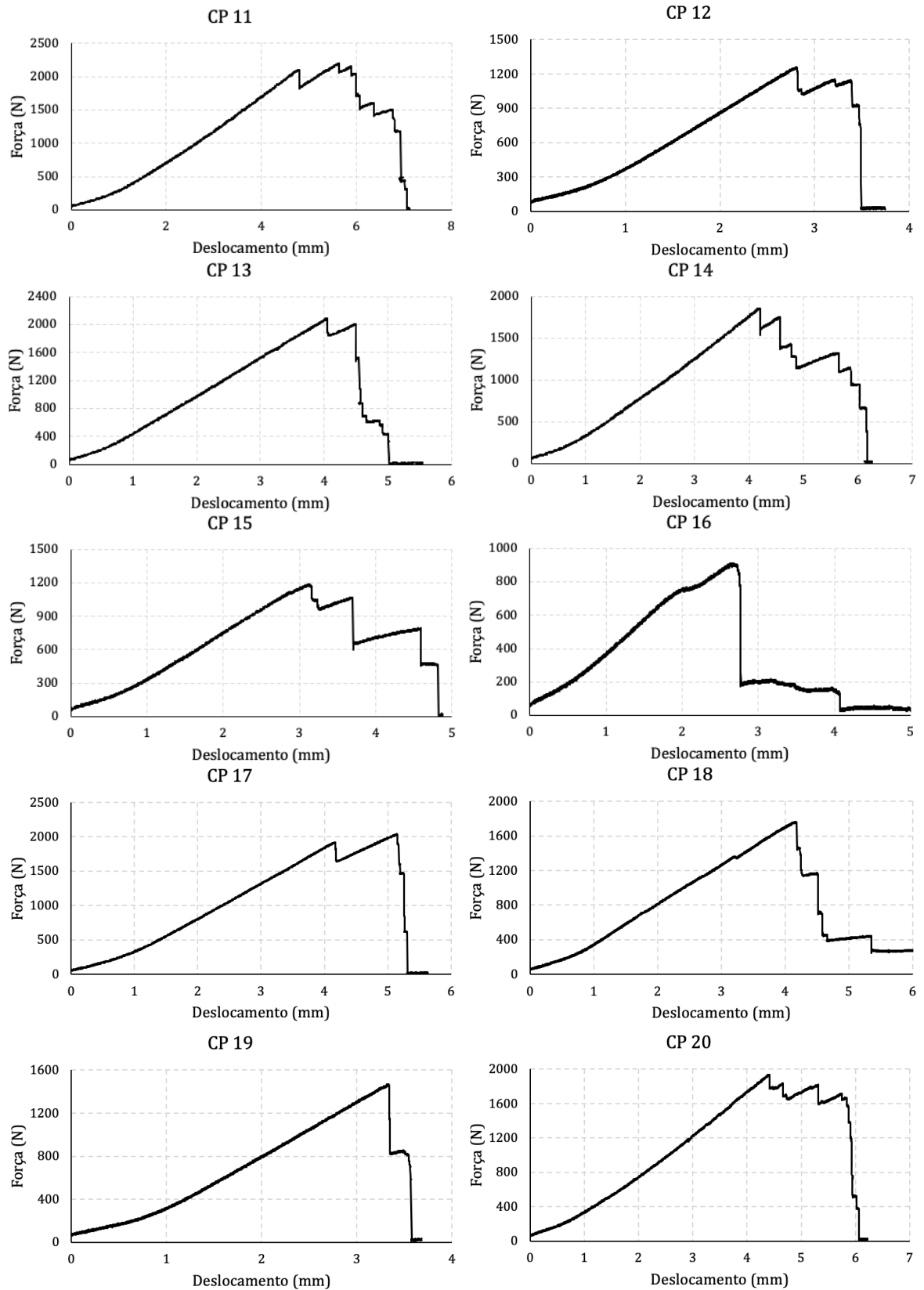


Figura B.2 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 11 a CP 20)

Fonte: Elaboração própria.

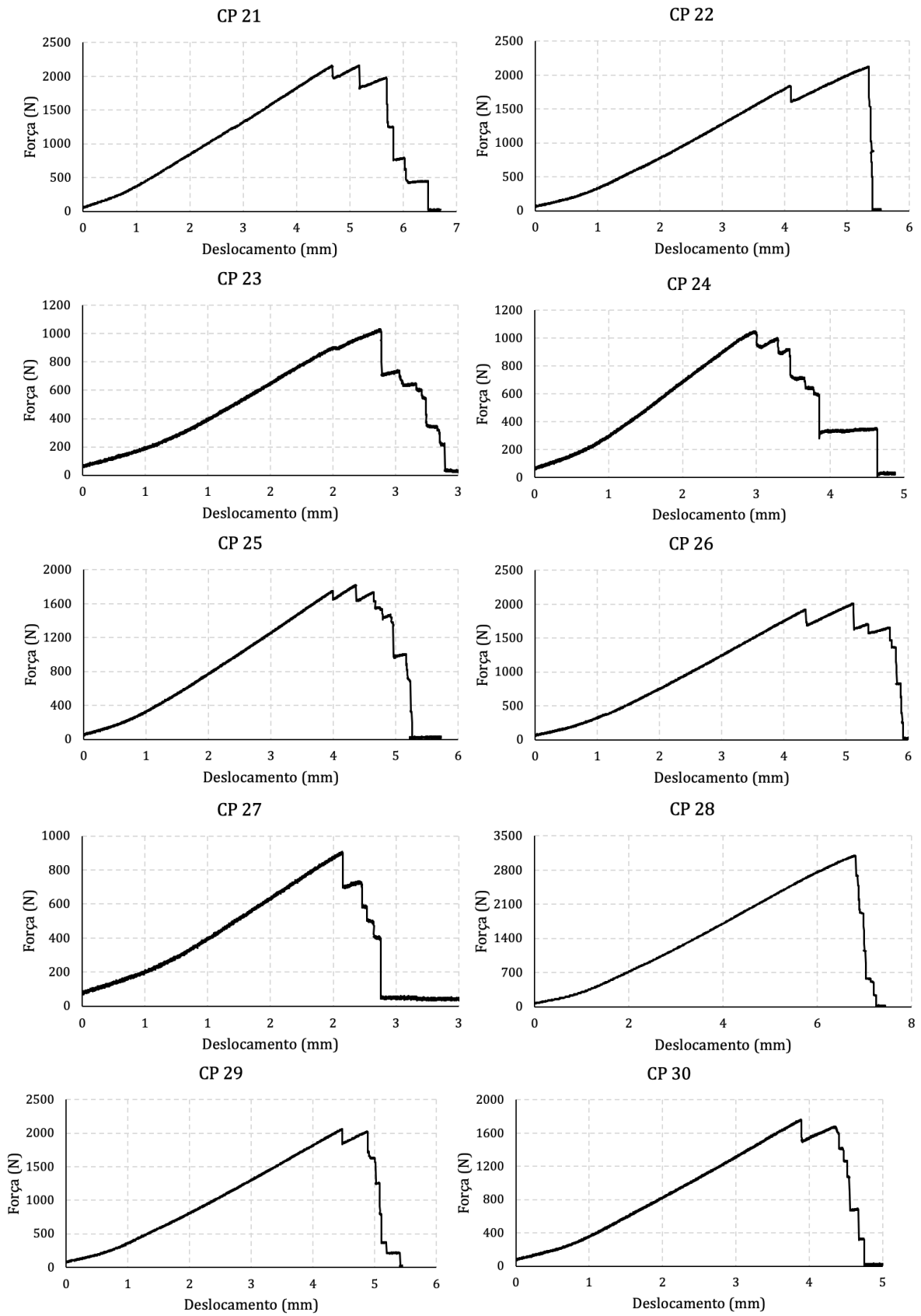


Figura B.3 - Curvas de cisalhamento no plano de juntas (CP 21 a CP 30)

Fonte: Elaboração própria.