

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO DE POLIPROPILENO
REFORÇADO COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA**

PATRÍCIA SOUSA NILO MENDES

Volta Redonda
2019

PATRÍCIA SOUSA NILO MENDES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO DE
POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRAS DA CASCA DE
NOZ MACADÂMIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: LADÁRIO DA SILVA, D. Sc.

Volta Redonda

2019

XXX

Mendes, Patrícia Sousa Nilo.

Síntese e caracterização de um compósito de polipropileno reforçado com fibras da casca de noz macadâmia/ Patrícia Sousa Nilo Mendes – Volta Redonda, 2019.

XX fil.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) –
Universidade Federal Fluminense.

Orientador: Ladário da Silva.

CDD XXX

PATRÍCIA SOUSA NILO MENDES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM
COMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM
FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA**

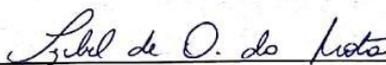
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 28 de Agosto de 2019

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Ladário, da Silva, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense - UFF



Profª. Izabel de Oliveira Mota, D. Sc.
Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA



Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense– UFF

Volta Redonda

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, ao meu querido marido e filha, e principalmente a minha irmã Priscila por toda ajuda e paciência, pelo amor incondicional em todos os momentos da minha vida!

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, por ter me dado forças para enfrentar as dificuldades encontradas ao longo desta caminhada.

Aos meus pais Licério Ferreira Mendes e Ana Lúcia Sousa Nilo Mendes pelo carinho, apoio e incentivo não só durante a pós-graduação, mas a minha vida toda. Sem o apoio de vocês não estaria hoje realizando esta grande conquista. Em especial a minha irmã Priscila Sousa Nilo Mendes que sempre esteve ao meu lado, ajudando nos meus estudos, dando conselhos, sempre me ajudando em ficar com minha filha, sempre com palavras de incentivo e gestos de carinho.

Agradeço ao meu marido Rafael Raider Leoni por sempre estar ao meu lado, pela ajuda aos estudos, pela compreensão e carinho durante estes dois anos tão intensos. A minha filha Manuela Venzel Nilo Raider, afinal tudo que fiz e faço é por ela.

Ao grande professor e orientador Ladário da Silva pela dedicação, apoio, paciência e carinho durante a realização deste trabalho. A professora Daniela Mulinari quem forneceu o material para estudo. Ao colega e amigo Claudio Faria por toda ajuda, contribuição e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos dos Laboratórios da Universidade Federal Fluminense (UFF), agradeço a todos pelo suporte e colaboração para a realização deste trabalho.

Agradeço aos amigos da faculdade que estiveram sempre juntos nessa caminhada, apoiando e contribuindo para essa conquista.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pró Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado do Rio de Janeiro Carlos Chagas Filho (FAPERJ) pelo comprometimento e suporte financeiro. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

Enfim, a todos que de forma direta e indireta colaboraram para a realização deste trabalho, fica o meu muito obrigada!

RESUMO

Materiais compósitos têm sido utilizados em variados ramos da Engenharia. Esse fato justifica a necessidade de pesquisas com o intuito caracterizar diversas propriedades destes materiais. Dentre as propriedades de interesse destacam-se as relativas às propriedades de sua superfície, como as ópticas, rugosidade, topografia do material, dureza e também a caracterização térmica que permite avaliar entre outros parâmetros a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar. O presente trabalho tem como objetivo principal aplicar técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal, análise termogravimétrica, calorimetria de varredura diferencial, dureza e elipsometria de forma a revelar as propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com fibras da casca de noz de macadâmia. As amostras analisadas são de um polímero puro, polipropileno e também amostras de compósitos com matriz de polipropileno revestidos com cascas de noz macadâmia com porcentagens de 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente. A microscopia óptica mostrou uma distribuição homogênea das fibras dentro da matriz. No entanto, as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória. Percebe-se que a maior concentração em massa, ou seja, o compósito com 25% de macadâmia alterou significativamente a superfície do material, que foi confirmado na microscopia confocal. A microscopia eletrônica de varredura foi possível obter o tamanho médio das fibras após a mistura com a matriz, concluindo que houve uma diminuição do tamanho das fibras de 250 μ m para 91 μ m. A curva DSC mostrou uma redução da entalpia mediante adição de fibras de noz macadâmia na matriz polimérica. A diminuição do ΔH indicam uma diminuição do grau de cristalinidade com o aumento de reforço de casca de noz macadâmia na matriz. Com o teste de dureza conclui-se que a dureza diminuiu ao inserir o reforço de noz macadâmia comparando os valores dos compósitos com o polipropileno puro. O índice de refração dos compósitos aumentou quando comparados com o do polipropileno puro, mostrando que ao inserir o reforço na matriz houve uma melhora nas propriedades ópticas do material. O coeficiente de extinção para cada amostra foi muito baixo, próximo de zero, o que indica que os materiais são pouco absorventes.

Palavras-chave: elipsometria; propriedades; fibras, superfícies.

ABSTRACT

Composite materials have been used in various branches of engineering. This fact justifies the need for research in order to characterize several properties of these materials. Among the properties of interest are those related to its surface properties, such as optics, roughness, material topography, hardness and also the thermal characterization that allows to evaluate among other parameters the temperature at which the composites and chemically modified materials begin. to degrade. The main objective of the present work is to apply techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy, confocal microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, hardness and ellipsometry to reveal the properties of fiber-reinforced polypropylene composites of nutshell. Macadamia nuts. The samples analyzed are of pure polymer, polypropylene and also samples of polypropylene matrix composites coated with macadamia nut shells with percentages of 10%, 15%, 20% and 25%, respectively. Optical microscopy showed a homogeneous distribution of fibers within the matrix. However, the fibers are of different sizes and the distribution of fibers within the matrix is random. The higher mass concentration, that is, the 25% macadamia composite significantly altered the surface of the material, which was confirmed by confocal microscopy. Scanning electron microscopy was able to obtain the average fiber size after mixing with the matrix, concluding that there was a decrease in fiber size from 250 μ m to 91 μ m. The DSC curve showed a reduction in enthalpy by adding macadamia nut fibers to the polymer matrix. The decrease in ΔH indicates a decrease in the degree of crystallinity with the increase of macadamia nut shell reinforcement in the matrix. With the hardness test it was concluded that the hardness decreased by inserting the macadamia nut reinforcement comparing the values of the composites with the pure polypropylene. The refractive index of composites increased when compared to that of pure polypropylene, showing that the insertion of the reinforcement in the matrix improved the optical properties of the material. The extinction coefficient for each sample was very low, close to zero, indicating that the materials are poorly absorbent.

Keywords: *ellipsometry; properties; fibers, surfaces.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos; (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.	23
Figura 2- Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.	23
Figura 3 - Unidades repetidas e estruturas da cadeia para o PP.	25
Figura 4 - Estrutura do fruto da Macadâmia.	27
Figura 5 - Classificação das fibras.	27
Figura 6 - Fluxograma para obtenção dos compósitos.	28
Figura 7 - Propagação da onda eletromagnética nas direções E e B	30
Figura 8 - (a) luz não polarizada com o campo elétrico modificando aleatoriamente e (b) luz linearmente polarizada, oscilando nos quadrantes.	30
Figura 9 - Luz Linearmente Polarizada.	31
Figura 10 - Luz Circularmente Polarizada.	32
Figura 11 - Luz Elipticamente Polarizada.	32
Figura 12 - Interação da luz incidente sobre uma interface entre o ar e o material, onde cada ponto representa as componentes perpendiculares ao plano de incidência e as setas representam as componentes polarizadas paralelas ao plano de incidência.	34
Figura 13 - Incidência de um feixe de luz em uma amostra havendo mudança do estado de polarização desse feixe.	36
Figura 14 - Arranjo tradicional de um Elipsômetro (Acervo pessoal).	38
Figura 15 - Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D.	40
Figura 16 - Contato superficial entre duas superfícies distintas.	41
Figura 17 - Esquema de uma impressão feita no ensaio de dureza Vickers.	43
Figura 18 – Fluxograma.	44
Figura 19 - Amostras como recebidas e detalhadas com suas composições.	45
Figura 20 - Resina Acrílica, catalisador mais molde de silicone.	47
Figura 21 - Amostras de polipropileno in natura mais PP revestidos em casca de noz macadâmia com porcentagens de 10, 15, 20 e 25% embutidas à frio.	47
Figura 22 - Reprodução esquemática do procedimento de lixamento.	48
Figura 23 - Máquina para realização do lixamento.	48
Figura 24 - Máquina para realização do polimento.	49

Figura 25 - Medições Elipsômetro.....	50
Figura 26 - Representação empregada na modelagem dos dados.	51
Figura 27 - Microscópio Confocal.....	51
Figura 28 - MO do PP puro a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.	53
Figura 29 - MO do PP+10% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.	54
Figura 30 - MO do PP+15% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.	54
Figura 31 - MO do PP+20% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.	55
Figura 32 - MO do PP+25% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.	55
Figura 33 - Análise da superfície da amostra PP puro com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.....	56
Figura 34 - Perfil de uma linha da superfície da amostra PP puro ao longo da área central.	56
Figura 35 - Análise da superfície do compósito com 10% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.....	57
Figura 36 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 10% de macadâmia ao longo da área central.	57
Figura 37 - Análise da superfície do compósito com 15% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.....	58
Figura 38 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 15% de macadâmia ao longo da área central.	58
Figura 39 - Análise da superfície do compósito com 20% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.....	59
Figura 40 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 20% de macadâmia ao longo da área central.	59
Figura 41 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 20% de macadâmia ao longo da área central com alteração significativa.	60
Figura 42 - Análise da superfície do compósito com 25% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.....	61
Figura 43 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 25% de macadâmia ao longo da área central.	61
Figura 44 - Rugosidade Média e Desvio Padrão.	62
Figura 45 – Medida do comprimento das fibras.....	63
Figura 46 - Comprimento das fibras após a mistura C-10%.	63
Figura 47 - Comprimento das fibras após a mistura C-15%.	64
Figura 48 - Comprimento das fibras após a mistura C-20%.	64

Figura 49 - Comprimento das fibras após a mistura C-25%.	65
Figura 50 - Micrografias do compósito com 10% de macadâmia.	66
Figura 51 - Micrografias do compósito com 15% de macadâmia.	66
Figura 52 - Micrografias do compósito com 20% de macadâmia.	67
Figura 53 - Micrografias do compósito com 25% de macadâmia.	67
Figura 54 - Curvas termogravimétricas da matriz, PP.	68
Figura 55 - Curvas termogravimétricas do compósito com 10% de reforço.	69
Figura 56 - Curvas termogravimétricas do compósito com 15% de reforço.	69
Figura 57 - Curvas termogravimétricas do compósito com 20% de reforço.	70
Figura 58 - Curvas termogravimétricas do compósito com 25% de reforço.	70
Figura 59 - Curvas de TG dos materiais.	71
Figura 60 - Curva de DSC do PP.	73
Figura 61 - Curva de DSC do compósito com 10% de reforço.	74
Figura 62 - Curva de DSC do compósito com 15% de reforço.	74
Figura 63 - Curva de DSC do compósito com 20% de reforço.	75
Figura 64 - Curva de DSC do compósito com 25% de reforço.	75
Figura 65 - Dureza Média e Desvio Padrão.	77
Figura 66 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra PP.	79
Figura 67 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra PP.	79
Figura 68 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C-10%.	80
Figura 69 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-10%.	80
Figura 70 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C-15%.	81
Figura 71 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-15%.	81
Figura 72 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C-20%.	82
Figura 73 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-20%.	82
Figura 74 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C-	

25%.	83
Figura 75 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-25%.	83
Figura 76 - Índice de refração médio de cada amostra em função do λ	85
Figura 77 - Coeficiente de extinção médio de cada amostra em função do λ	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.	25
Tabela 2 - Dados do polipropileno.....	45
Tabela 3 - Descrição dos Compósitos	46
Tabela 4 - Rugosidade média através do microscópio confocal.....	62
Tabela 5 - Comparação das médias das medidas das fibras de todas as porcentagens.	65
Tabela 6 - Resultados das curvas TGS-DTG.....	72
Tabela 7 - Resultados da curva DSC.....	73
Tabela 8 - Dureza Média.	76
Tabela 9 - Confiabilidade dos parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para cada amostra.....	78
Tabela 10 - Índice de refração médio para cada amostra.	85
Tabela 11 - Coeficiente de extinção médio para cada amostra.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PP	Polipropileno.
MC	Microscopia Confocal.
R ²	Coefficiente de determinação.
MSE	Erro médio quadrado.
SEA	Analisador Elipsométrico Espectroscópico (<i>Spectroscopic Ellipsometer Analyzer</i>).
TGA	Termogravimetria (<i>Thermogravimetric Analysis</i>).
MO	Microscopia Óptica.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).
DTG	Primeira Derivada.
TD	Teste de Dureza.
SE	Elipsometria-Espectral (<i>Spectral Ellipsometry</i>).
<i>G</i>	Giga.
<i>Pa</i>	Pascal.
<i>g</i>	Grama.
EMA	Média de Aproximação Efetiva (<i>Effective Medium Approximation</i>).
<i>m</i>	Metro.
<i>nm</i>	Nanômetro.
μm	Micrometro.
°C	Graus Celsius.
<i>N</i>	Índice de refração complexo.
<i>n</i>	Índice de refração.
<i>k</i>	Coefficiente de extinção.
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo.
<i>s</i>	Velocidade da luz no material.
<i>t</i>	Tempo.
<i>w</i>	Frequência angular.
<i>z</i>	Posição de propagação da onda.
<i>K</i>	Número de onda.
λ	Comprimento de onda.

Ψ	Varição do ângulo de polarização.
Δ	Ângulo de fase entre as componentes de uma onda.
ρ	Parâmetro elipsométrico.
\vec{E}	Vetor campo elétrico.
\vec{B}	Vetor campo magnético.
θ	Ângulo.
θ_i	Ângulo de incidência.
θ_r	Ângulo de reflexão.
θ_t	Ângulo de refração (transmissão).
N_i	Índice de refração complexos ao meio de incidência.
N_t	Índice de refração complexos ao meio de refração.
δ_x	Componente x da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
δ_y	Componente y da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
r_{it}^p	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente paralela.
r_{it}^s	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente perpendicular.
t_{it}^p	Coefficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente paralela.
t_{it}^s	Coefficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente perpendicular.
E_{ip}	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção paralela ao plano de incidência.
E_{is}	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção perpendicular ao plano de incidência.
E_{rp}	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção paralela ao plano de incidência.
E_{rs}	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção perpendicular ao plano de incidência.
E_{tp}	Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção paralela ao plano de incidência.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo Geral.....	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	Compósitos	22
3.1.1	Breve Histórico	22
3.1.2	Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.....	22
3.1.3	Matriz Polipropileno.....	24
3.1.4	Fibra da casca de noz macadâmia	26
3.1.5	Obtenção dos compósitos	28
3.2	Princípios de Óptica	29
3.2.1	Ondas Eletromagnéticas	29
3.2.2	Polarização.....	30
3.2.2.1	Polarização Linear.....	31
3.2.2.2	Polarização Circular	31
3.2.2.3	Polarização Elíptica.....	32
3.2.3	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k)	33
3.2.4	Coeficiente de Fresnel	33
3.3	Elipsometria	35
3.3.1	Princípios da Técnica.....	35
3.3.2	Equipamento	37
3.3.3	Fonte de Luz	38

3.3.4	Modelagem Computacional	39
3.4	Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D	39
3.5	Rugosidade.....	40
3.6	Técnicas Termo analíticas.....	41
3.7	Morfologia e distribuição das fibras na matriz	42
3.8	Dureza.....	42
4	METODOLOGIA	44
4.1	Fluxograma	44
4.2	Material.....	45
4.3	Métodos	46
4.2.1	Preparação Metalográfica	46
4.2.1.1	Corte	46
4.2.1.2	Embutimento.....	46
4.2.1.3	Lixamento	47
4.2.1.4	Polimento	48
4.3	Microscopia Óptica (MO).....	49
4.4	Elipsômetro	49
4.5	Modelagem Computacional	50
4.6	Microscópio Confocal (MC).....	51
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.8	Análise Térmica (TGA/DSC).....	52
4.9	Teste de Dureza	52
5	RESULTADOS	53
5.1	Microscopia Óptica (MO).....	53
5.2	Microscopia Confocal (MC)	56
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
5.4	Termogravimetria (TGA-DTG)	68

5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	72
5.6	Dureza.....	76
5.7	Elipsometria (SE).....	77
5.8	Modelamento	78
5.9	Propriedades Ópticas (coeficiente de extinção k e índice de refração n).....	84
6	CONCLUSÃO	87
7	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

A utilização da reciclagem de polímeros faz-se cada vez mais indispensável devido ao intenso uso desses materiais. A forma mais simples de reaproveitamento é a reutilização desses materiais, com ajustes para manter suas propriedades e atender às aplicações desejadas. Contudo, existem muitos métodos de reciclagem em desenvolvimento e disponíveis para as empresas recicladoras. Basta apenas escolher o mais recomendado de acordo com os objetivos, a legislação vigente, a tecnologia disponível e a viabilidade econômica (CURRY; EHRIG, 1992).

Devido esta consciência ambiental, o desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem sido extensamente estudado, devido aos benefícios que as fibras naturais oferecem quando comparado aos materiais sintéticos (ARRAKHIZ, 2013; NUTHONG, 2013; RAMESH, 2013).

Introduzir materiais sustentáveis nos componentes utilizados para a fabricação de automóveis, revestimentos internos de aeronaves e carros, na construção civil e em peças para jardinagem (cadeiras e mesas) é o principal objetivo das pesquisas conduzidas por vários pesquisadores.

Os compósitos são obtidos por meio da combinação de dois ou mais materiais com diferentes propriedades, no qual um dos componentes é o matricial e os demais o reforço. Este ajuste confere ao produto características particulares e propriedades específicas.

Nos últimos anos (ABMACO) ocorreu um acelerado crescimento no emprego de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, produzindo uma combinação de alta performance, versatilidade e vantagens a custos favoráveis.

A indústria automotiva começou a usar compósitos com fibras vegetais por razões técnicas e comerciais. As fibras vegetais aparecem como uma valiosa alternativa aos materiais sintéticos e sua utilização tem crescido drasticamente nos últimos anos. As fibras vegetais apresentam ainda um potencial de redução do peso do veículo em até 40% quando comparado com as fibras de vidro, que estão presentes na maioria dos compósitos da indústria automotiva. A indústria automotiva alemã tem aumentado o seu uso de 4.000 toneladas em 1996 para 15.500 toneladas em 1999 enquanto que o resto da Europa teve seu consumo aumentado de 300 toneladas para 6.900 toneladas no mesmo período. Projeções para os próximos anos sugerem que o consumo de fibras vegetais na indústria automotiva europeia cresça de 50 a 70 mil toneladas (SUDELL, 2002).

O emprego de recursos renováveis e o aproveitamento de rejeitos no desenvolvimento de materiais alternativos que agregam valor aos materiais precursores permitem a preservação do meio ambiente, e propiciam um desenvolvimento sustentável. Permitem também aproveitar a ampla disponibilidade de resíduos vegetais, em particular a casca de noz macadâmia encontrada na região

Sul Fluminense.

Sanadi (2002) afirma em seu trabalho que o uso de fibras vegetais traz como vantagens primárias à introdução de propriedades desejáveis ao material final, além de baixo custo de processo e dos efeitos socioeconômicos. O contato interfacial entre as fibras e a matriz tem que ser adequado para que possam atuar conjuntamente em uma determinada aplicação.

Segundo Gomes (2011) a modificação superficial da fibra diminui o seu caráter hidrofílico e aumenta na maioria das vezes a adesão com a matriz polimérica. Trabalhos indicam que a alteração superficial das fibras naturais antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas reduz a diferença de polaridade e melhora a compatibilidade entre fibra e matriz.

A motivação do estudo deste compósito é o atual cenário, que incentiva a realização de pesquisas mais detalhadas em relação as suas propriedades físicas. Sendo assim, para ampliar o uso de aplicações desses compósitos foram estudadas as propriedades ópticas através da técnica de elipsometria, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura para conhecer informações sobre aspectos como o comprimento e a distribuição das fibras na matriz. Microscopia confocal para analisar a topografia de superfície e rugosidade dos materiais. Foram também analisadas as propriedades térmicas e por fim uma análise de dureza destes compósitos.

Portanto, a aplicação dessas técnicas para o estudo de compósitos para a aplicação por exemplo no interior de carros é interessante, pois fortalece a obtenção de informações quanto às propriedades dos materiais, permitindo uma extensa visão a respeito da estrutura durante diferentes etapas de sua produção.

Neste trabalho pretende-se caracterizar compósitos de polipropileno PP reforçados com fibras da casca de noz de macadâmia com porcentagens de 10, 15, 20 e 25% de reforço e o polímero (polipropileno PP) para comparação dos mesmos.

Esta dissertação está organizada como segue. No capítulo 2 serão apresentados os objetivos gerais e específicos deste estudo. No capítulo 3 serão elucidadas as características principais dos materiais compósitos e particularidades das técnicas de avaliação superficial, estrutural, térmica e óptica empregadas para determinar as propriedades e efetuar a caracterização dos materiais obtidos.

O capítulo 4 se reserva a apresentar como foi efetuado o projeto, a síntese e a caracterização das amostras, relatando características da operação dos equipamentos. Já no capítulo 5 serão apresentados os resultados das composições testadas e das análises, onde estes serão discutidos e defendidos por resultados de outros pesquisadores quando aceitável. O capítulo 6 aponta as principais conclusões obtidas com a realização deste estudo, e o capítulo 7 comporta o referencial bibliográfico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades de compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras da casca de noz de macadâmia e o polímero (PP).

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos consistem em:

- Caracterizar a microestrutura do polímero de polipropileno e do compósito de polipropileno reforçado com a casca de noz macadâmia por meio de análise de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a topografia e medir a rugosidade da superfície por microscopia confocal (MC);
- Realizar ensaios termogravimétricos (TGA), a fim de determinar a temperatura de início de degradação e caracterizar a composição a partir das perdas de massa em cada evento térmico.
- Aplicar a técnica de Calorimetria exploratória diferencial (DSC), para identificar a temperatura de fusão, definida pela posição do pico, e grau de cristalinidade, definida pela entalpia de fusão.
- Avaliar e comparar o efeito da inserção das fibras de macadâmia sobre a propriedade mecânica do compósito, empregando-se técnica de caracterização mecânica (Ensaio de dureza Vickers -TD).
- Obter os índices de refração (n) e coeficiente de extinção (k) através de elipsometria;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Compósitos

3.1.1 Breve Histórico

Callister (2016), declara que o aparecimento dos compósitos como uma classe de materiais diferentes deu-se na metade do século XX, com a produção de compósitos deliberadamente projetados e engenheirados, tais como os polímeros reforçados com fibras de vidro. Apesar de materiais multifásicos, como madeira, tijolos de argila reforçada com palha, conchas marinhas e mesmo ligas, como o aço, fossem conhecidos há milênios, o reconhecimento desse novo conceito de ajustar materiais diferentes durante a fabricação levou à identificação dos compósitos como uma nova classe distinta de metais, cerâmicas e polímeros tradicionais. Tal conceito de compósitos fornece oportunidades importantes para o projeto de uma variedade muito grande de materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas por qualquer liga metálica, cerâmica ou material polimérico monolítico convencional.

3.1.2 Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais

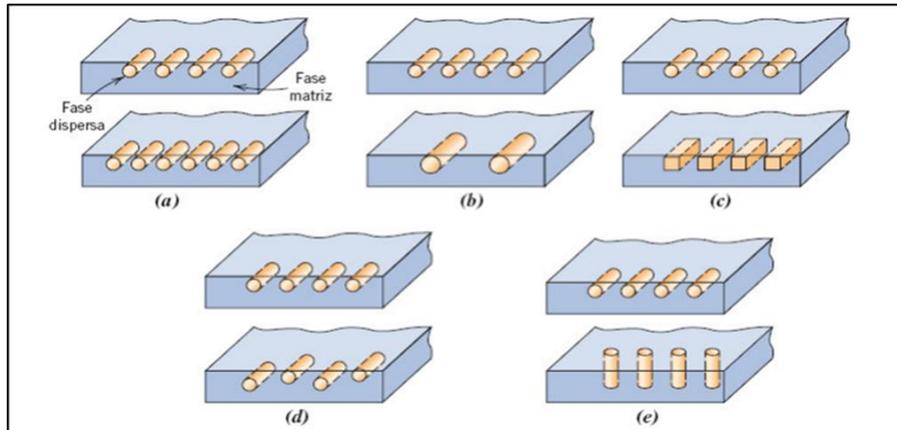
Os compósitos envolvem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica, sua preparação dirige imprimir melhores propriedades aos materiais. Um material quando é preparado usando dois ou mais materiais diferentes são denominados compósitos. Uma prancha de surfe é um exemplo simbólico de um compósito onde fibras de vidro são embebidas em um polímero. O concreto que apresenta uma boa resistência à compressão e baixa resistência à tração pode formar um compósito com o aço, que tem boa resistência à tração (BLEDZKI, 2001).

O alto índice de poluição no mundo, a expectativa de escassez e aumento do preço do petróleo tem colaborado para o desenvolvimento de pesquisas e técnicas que possam substituir materiais não renováveis pelos chamados biodegradáveis (BAIMA, 2010). Desta forma, os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais têm recebido destaque, pois diminuem a quantidade de plástico a ser utilizado e melhoram suas propriedades quando comparadas aos plásticos puros (ALSAEED; YOUSIF; KU, 2013; CHANDRAMOHAN; BHARANICHANDAR, 2013; CHAUHAN; CHAUHAN, 2013; FERNANDES, 2013).

Segundo Callister (2016), muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases sendo que uma é denominada matriz, na qual é contínua e envolve a outra fase, frequentemente chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, de sua quantidade relativa e da geometria da fase dispersa. Estas subentendem-se por

geometria da fase dispersa, a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas conforme mostrado na Figura 1.

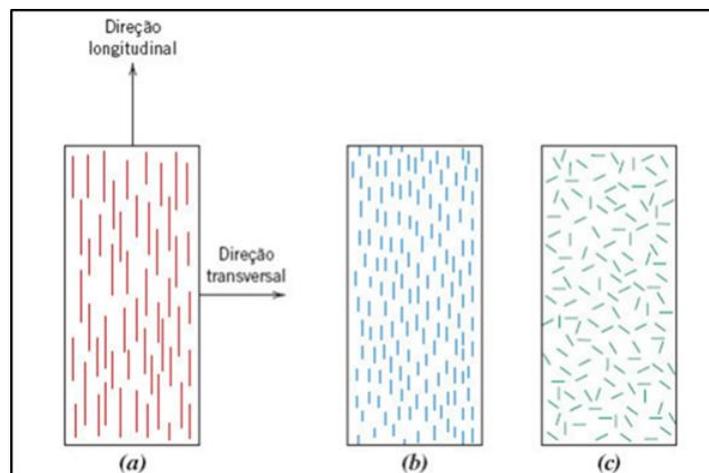
Figura 1 - Representações esquemáticas das várias características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos; (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.



Fonte: (CALLISTER, 2016)

A maneira como as fibras se orientam, possuem duas situações extremas que pode ser um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras em uma única direção e um alinhamento totalmente aleatório. Na Figura 2 estão representadas as fibras contínuas, normalmente alinhadas (a), enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas (b), orientadas aleatoriamente, ou parcialmente orientadas (c). As propriedades de um compósito cujas fibras estão alinhadas são altamente anisotrópicas, ou seja, dependem da direção na qual são medidas (CALLISTER, 2016).

Figura 2- Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.



Fonte: (CALLISTER, 2016)

3.1.3 Matriz Polipropileno

Nos compósitos a fase matriz pode ser um metal, um polímero ou um cerâmico. E geralmente, os metais e polímeros são empregados como matrizes, pois alguma ductilidade é desejável. A fase matriz tem várias funções sendo que a principal é ligar as fibras umas às outras e atuar como o meio pelo qual uma tensão externa aplicada é transmitida e distribuída às fibras (CALLISTER, 2016).

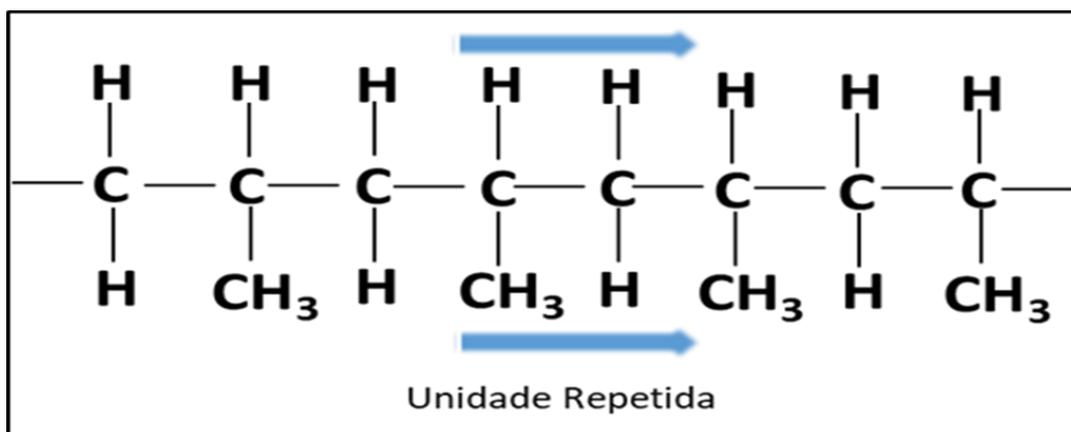
Outra especialidade importante da matriz é a de proteger as fibras contra danos superficiais decorrentes de abrasão mecânica ou de intemperismo e por fim, a matriz separa as fibras umas das outras e, em virtude de sua relativa plasticidade, previne o desenvolvimento de trincas frágeis de uma fibra para outra, o que poderia proceder em uma falha (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Segundo Mulinari (2009) a escolha da matriz polimérica se dá de acordo com sua aplicação final, avaliando propriedades térmicas e físicas, bem como o processo e estrutura de fabricação. Então, considerando o processo para obtenção do compósito, as propriedades mecânicas, a disponibilidade e o custo, a matriz polimérica escolhida foi o polipropileno.

De acordo com Mano e Mendes (2004), o PP com sua baixa densidade, baixo custo e a facilidade de moldagem têm proporcionado o crescente uso na indústria automobilística. O polipropileno (PP) é um termoplástico, semicristalino, pertencentes ao grupo das poliolefinas e muitos são os fatores que podem alterar suas propriedades, entre elas o grau de cristalinidade, a tenacidade e a massa molar.

O Polipropileno (PP) pertence à família das poliolefinas e é obtido por meio da polimerização do monômero propileno utilizando-se sistemas catalíticos estéreo específicos. Em 1954, foi polimerizado pela primeira vez por Natta, contudo sua aplicação industrial e a viabilidade de sua produção, em larga escala, tornaram-se admissíveis somente a partir de 1957 com o desenvolvimento dos catalisadores *Ziegler-Natta*, os quais permitem a obtenção do polipropileno estéreo regular (configuração isotáctica). Este polímero pôde logo ser explorado comercialmente devido ao elevado rendimento e às excelentes propriedades térmicas e mecânicas (MARK Et al, 1989; MOORE, 1996). A Figura 3 ilustra unidades repetidas e estruturas da cadeia para o PP.

Figura 3 - Unidades repetidas e estruturas da cadeia para o PP.



Fonte: (Adaptado: CALLISTER, 2016)

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento típico quando aquecidos, ou seja, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldadas diversas vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura. Enquanto, os termorrígidos não se tornam fluídos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares.

A Tabela 1 mostra as principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos.

Tabela 1 - Comparação das propriedades entre termoplásticos e termorrígidos.

Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade quando fundido	Baixa viscosidade durante o processamento
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à T_g e T_m	-
Baixa estabilidade térmica e dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

A aceitação e utilização do polipropileno no mercado se deve às seguintes características: alta rigidez, baixo custo, alta resistência química e a solventes, propriedades elétricas excelentes, boa estabilidade térmica, fácil moldagem, baixa absorção de umidade, baixo peso específico ($0,905\text{g/cm}^3$), boa claridade e boa resistência às altas temperaturas (temperatura de fusão de $170\text{ }^\circ\text{C}$), propriedades mecânicas adequadas (concorre em várias aplicações com outros plásticos de engenharia de maior custo quando reforçado), boa processabilidade para moldagem por injeção, para produção de fibras e filmes orientados, além de ser reciclável (COUTINHO, 2003).

O seu pequeno custo aliado à sua versatilidade são aspectos importantes que propiciam o emprego deste polímero e o consequente interesse por desenvolvimento de pesquisas com este material (MACHADO, 2002).

Das aplicações do PP podemos citar: embalagens flexíveis, rafia (sacos para grãos e fertilizantes), fibras, cadeiras plásticas, brinquedos, copos plásticos, embalagens e recipientes para alimentos, remédios e produtos químicos, corpo de eletrodomésticos (ferro de passar, liquidificador, batedeira), tampas para bebidas (água, refrigerantes), carpetes, seringas, material hospitalar esterilizável e autopeças tais como: para-choques, pedais, carcaças de baterias, interior de estofos, lanternas, ventoinhas, ventiladores, peças diversas no habitáculo (PETRY, 2011).

3.1.4 Fibra da casca de noz macadâmia

Segundo Marinelli (2008) nos últimos anos surgiu um grande interesse mundial pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Então para solucionar este problema surgiram muitas pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos. Tem-se destacado a aplicação para modificadores naturais, principalmente quanto à utilização de fibras naturais, que são aquelas encontradas na natureza e utilizadas “in natura” ou após beneficiamento.

As fibras naturais podem ser divididas em fibras de origem animal, fibras de origem vegetal e fibras de origem mineral (FARIAS, 2012). Com destaque para as fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, passíveis de serem estudadas, e por ser uma fonte de recurso renovável.

Marinelli (2008) afirma ainda que no Brasil existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. E que vários produtos que usam fibras naturais vegetais estão sendo desenvolvidos, principalmente para peças de acabamento interno de veículos, onde outras propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes. Há estudos que mostram a utilização de outras fibras, como a da casca de noz macadâmia.

A macadâmia é natural da Austrália, onde é encontrada em florestas naturais, sendo frequentemente utilizada em ornamentações, assim como, na alimentação. Foi introduzida no Brasil em 1931, pelo técnico Henrique Jacobs. As primeiras 3 árvores foram plantadas na Fazenda Citra, em Limeira/SP, propriedade da família Dierberger (DIERBERGER; NETTO, 1985).

A Figura 4 evidencia a composição do fruto.

Figura 4 - Estrutura do fruto da Macadâmia.

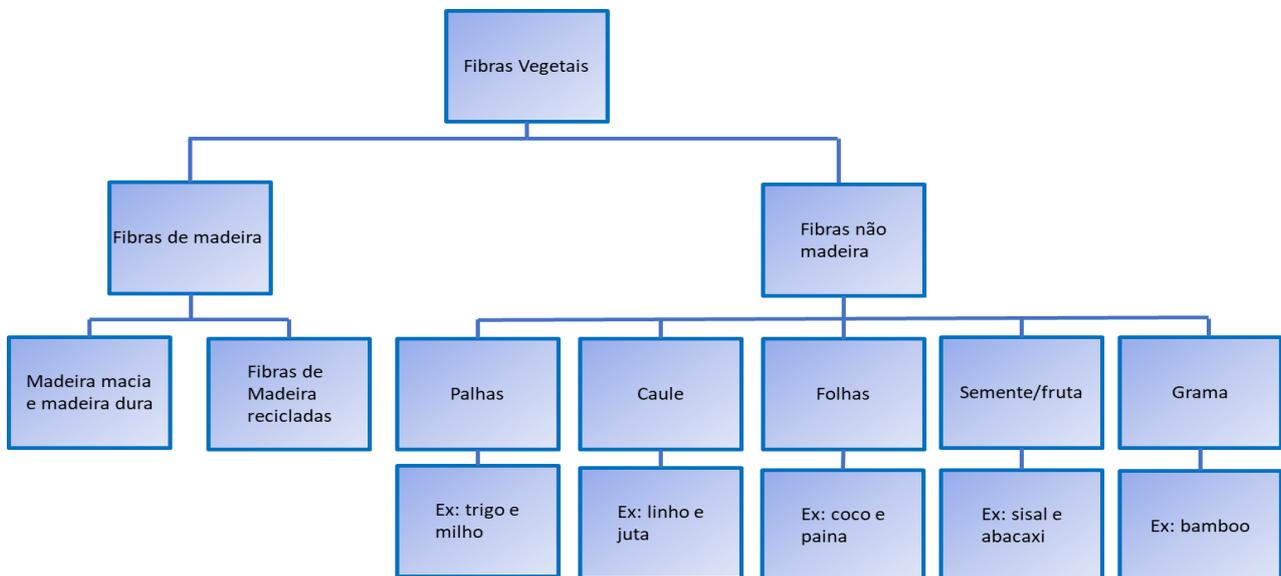


Fonte: (Adaptado: WAYNESWORD, 2015)

Está claro que a Macadâmia possui um enorme mercado consumidor. Então diante dos problemas mundiais de poluição, fica notório a necessidade de buscar uma maneira de total reaproveitamento.

De acordo com Silva (2009) as fibras vegetais podem ser divididas em fibras de madeira e fibras não-madeira como está representado na Figura 5.

Figura 5 - Classificação das fibras.



Fonte: (Adaptado: CARNEIRO, 2013)

Segundo Nazrul (2010) todas as fibras naturais são de caráter hidrofílica, havendo uma forte tendência à absorção de umidade, fazendo com que elas tenham uma vida curta, devido aos seus principais constituintes (celulose e hemicelulose) que possuem grupos hidroxila fortemente polarizados. Devido a isso essas fibras são empregadas de forma limitada em aplicações industriais (MACEDO, 2010).

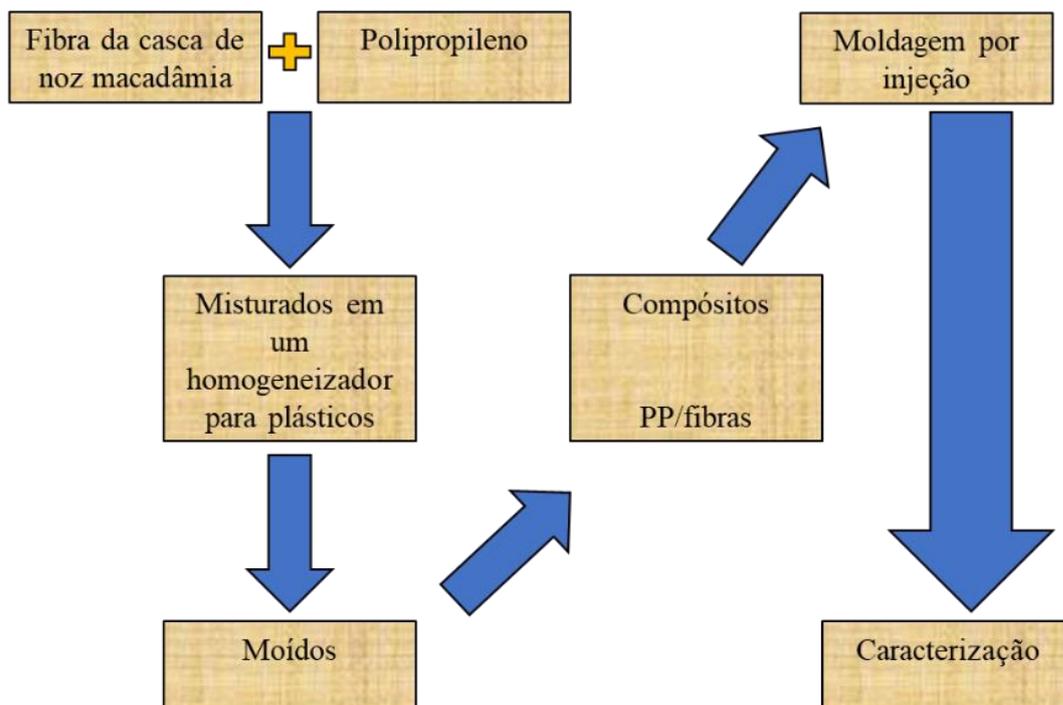
De acordo com Andrade (2015) as amostras utilizadas nesta dissertação foram fornecidas pela Tribeca, situada na Fazenda Santa Marta, em Piraí/RJ. A empresa tem capacidade para cultivar até 2.000 t de nozes em casca/safra, além de administrar seus próprios viveiros e pomares. Mantém sistema de parcerias com produtores e faz acompanhando técnico em lavouras de outros Estados. (TRIBECA, 2014).

3.1.5 Obtenção dos compósitos

Cipriano (2016) em seu trabalho afirma que primeiramente as fibras foram trituradas, secas em estufa a 100°C até peso constante, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 35mesh, logo após as mesmas também foram lavadas com água quente, a 100°C, até que a água de lavagem não apresentasse mais mudança de coloração. As fibras da macadâmia foram então secas novamente em estufa por 24 horas a 100 °C. Assim os compósitos foram obtidos em um homogeneizador para plásticos. Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50°C. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser”, o material foi moído em moinho granulador e novamente seco em estufa a 50°C, com diferentes proporções de fibras.

A figura 6 mostra um fluxograma do processo para obtenção dos compósitos.

Figura 6 - Fluxograma para obtenção dos compósitos



Fonte: (Acervo pessoal)

3.2 Princípios de Óptica

3.2.1 Ondas Eletromagnéticas

Uma representação ondulatória da luz é através das equações clássicas do campo eletromagnético de Maxwell. A dupla natureza da luz é demonstrada pelo fato de se propagar através do espaço de forma ondulada e ainda exibir comportamento análogo a partículas durante os processos de emissão e absorção (HECHT, 2017; BORN, 1997).

De acordo com Fujiwara (2003) uma onda eletromagnética é desenvolvida através da propagação de um feixe luminoso em um espaço livre, onde, os campos elétricos (\vec{E}) e magnético (\vec{B}) são perpendiculares a direção desta propagação, ou seja, a onda eletromagnética é avaliada como transversal. Então, os módulos campos elétrico e magnético podem ser descritos com as seguintes equações:

$$E = E_0 \exp [i (\omega t - Kx + \delta)] \quad (1)$$

$$B = B_0 \exp [i (\omega t - Kx + \delta)] \quad (2)$$

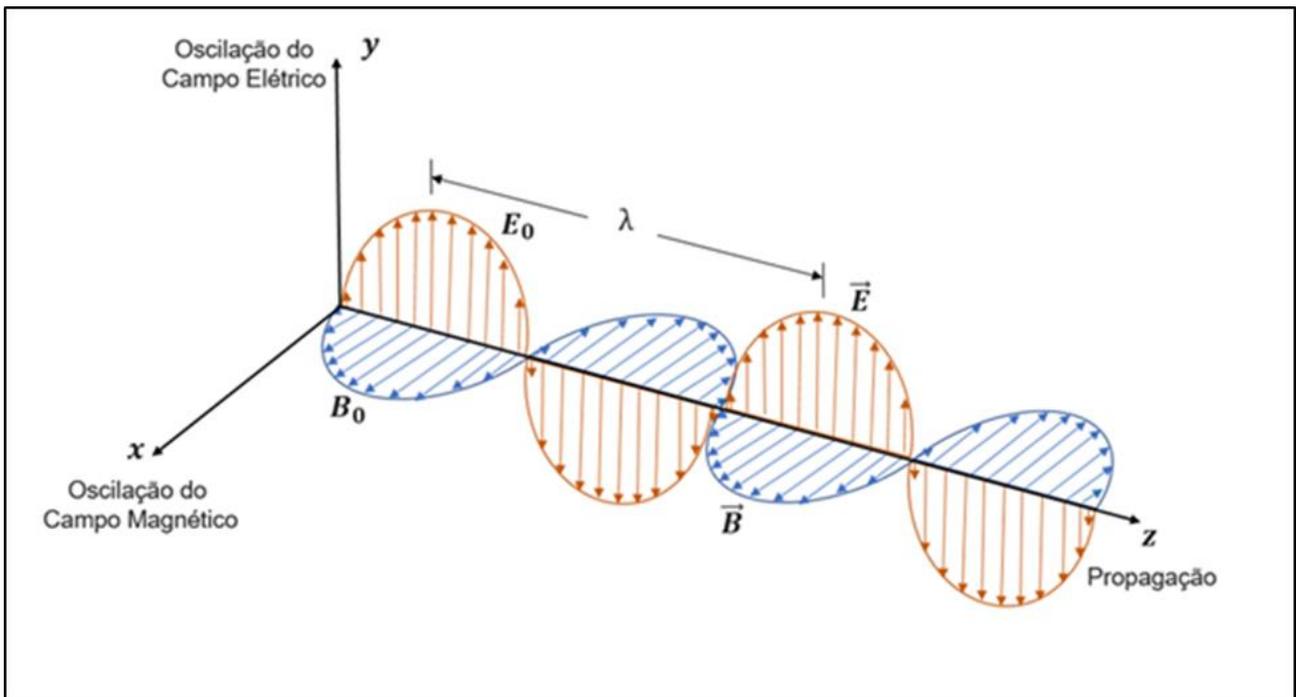
Onde:

E_0 e B_0 são as amplitudes dos campos, K é o número de onda, x é a posição ao longo do percurso da onda, ω é a frequência angular, t é o tempo e δ é a fase inicial. A velocidade de propagação da onda é calculada pela divisão da frequência angular pelo número de onda.

$$c = \omega/K \quad (3)$$

A Figura 7 apresenta o campo elétrico oscilando no plano yz e o campo magnético no plano xz.

Figura 7 - Propagação da onda eletromagnética nas direções \vec{E} e \vec{B} .

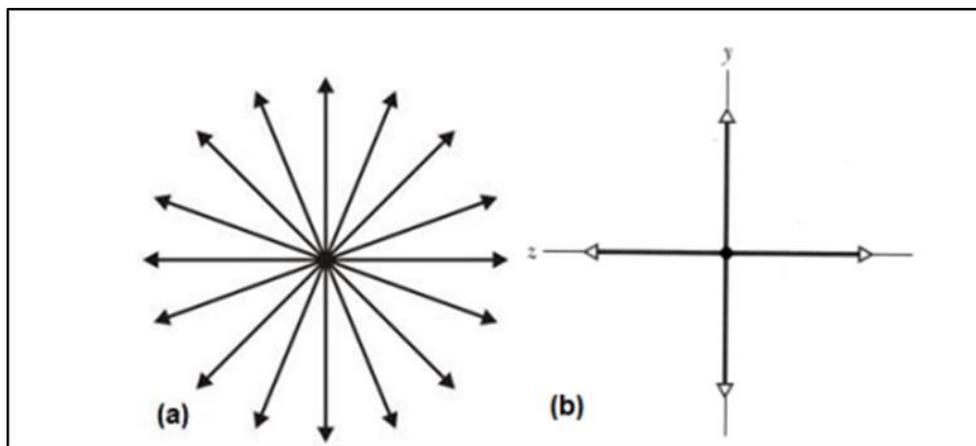


Fonte: (Adaptado: HECHT, 2017)

3.2.2 Polarização

As ondas eletromagnéticas emitidas por uma fonte de luz comum são descritas não polarizadas ou de polarização aleatória, ou seja, que a direção do campo elétrico muda aleatoriamente com o tempo embora mantenha-se perpendicular à direção de propagação da onda. A Figura 8 mostra a luz não polarizada, onde a (b) gera uma luz linearmente polarizada, oscilando no primeiro e terceiro quadrantes ou segundo e quarto dependendo da diferença de fase.

Figura 8 - (a) luz não polarizada com o campo elétrico modificando aleatoriamente e (b) luz linearmente polarizada, oscilando nos quadrantes.



Fonte: (HALLIDAY, 2010)

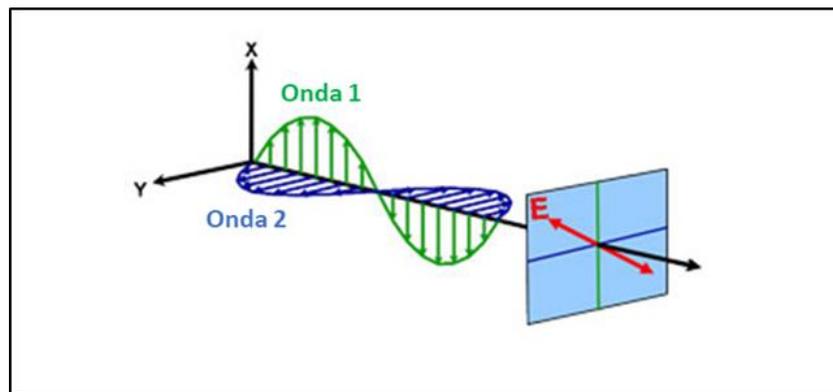
Para que a luz não polarizada seja transformada em polarizada, na maioria das vezes faz-se uso de um polarizador.

A polarização das ondas eletromagnéticas pode ser classificada em três categorias: linear, circular e elíptica.

3.2.2.1 Polarização Linear

A polarização linear tem as seguintes características: a direção de oscilação se mantém fixa e o módulo e o sentido do campo elétrico mudam no tempo. Ou seja, acontece, por exemplo, quando dois feixes polarizados de luz com igual comprimento de onda e em fase encontram-se propagando em um mesmo eixo. Independente do ângulo entre os planos de polarização desses feixes, e intensidade, a resultante da soma de seus campos elétricos se encontrará sempre em um mesmo plano (TOMPKINS, 1993).

Figura 9 - Luz Linearmente Polarizada.

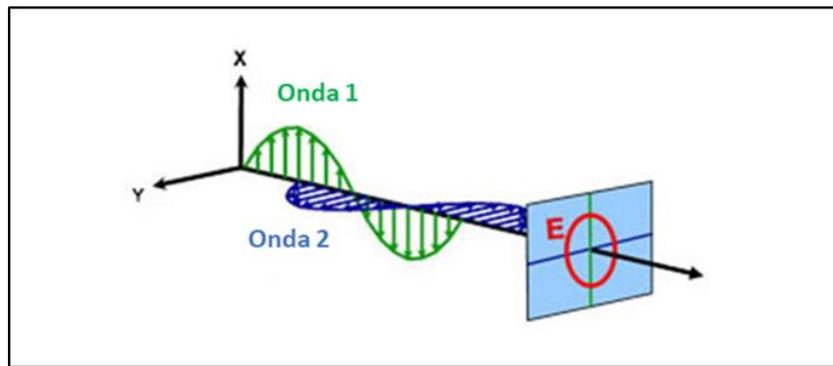


Fonte: (Adaptado: WOOLLAM, 2018)

3.2.2.2 Polarização Circular

Neste caso, o vetor campo elétrico muda de direção com o tempo, mas o módulo permanece constante. Portanto é, por exemplo, quando os eixos da elipse são iguais e a diferença de fase for $\pm 90^\circ$ a Figura 10 traçada pelo campo elétrico é uma circunferência e dizemos que a onda é circularmente polarizada.

Figura 10 - Luz Circularmente Polarizada.



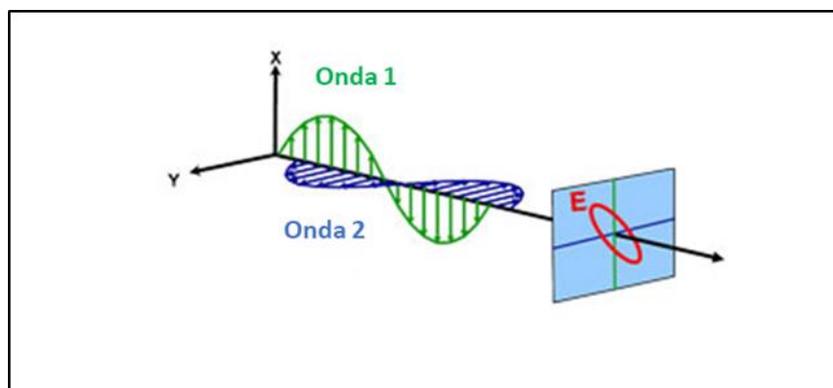
Fonte: (Adaptado: WOOLLAM, 2018)

3.2.2.3 Polarização Elíptica

A definição matemática tanto para a luz linear como a circular podem ser consideradas um caso especial de luz elípticamente polarizada. Em geral o vetor campo elétrico rotacionará e logo sua magnitude será mudada. Segundo Tompkins (1993) agora considerando dois feixes de luz polarizada e de mesmo comprimento de onda propagando em um mesmo eixo, contudo fora de fase, os máximos e mínimos associados a cada feixe deixarão de combinar e, assim, a resultante em cada ponto ao longo da direção da propagação não mais estará contida em um mesmo plano, e sim descrevendo uma trajetória elíptica ao redor do eixo, conforme representado na Figura 11.

A polarização elíptica é verificada por dois parâmetros Ψ e Δ , onde um representa o ângulo entre o eixo principal da elipse e o eixo x (sistema cartesiano) e o outro a diferença de fase entre as componentes x e y do vetor \vec{E} (GARCIA, 2015).

Figura 11 - Luz Elípticamente Polarizada.



Fonte: (Adaptado: WOOLLAM, 2018)

3.2.3 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k)

De acordo com Fujiwara (2003) a refração é conhecida como a propagação da luz através de uma superfície (ou interface), a qual divide dois meios simultaneamente distintos. Esse fenômeno é facilmente visto em superfície de água em uma direção oblíqua.

A refração da luz é determinada a partir do índice de refração dado por n , sendo esta a razão da velocidade da luz no vácuo (c) e no material (s) (Eq. 4) (FUJIWARA, 2003).

$$n = \frac{c}{s} \quad (4)$$

Em sistemas não absorventes, o comportamento da luz está bem descrito. No entanto para meios absorventes, o valor de n não é suficiente e é preciso definir o Índice de Refração Complexo (N). Este parâmetro relaciona a parte imaginária dada pelo coeficiente de extinção (k) e a parte real dada por n , representando assim a interação mais geral da luz com o material (Eq. 5).

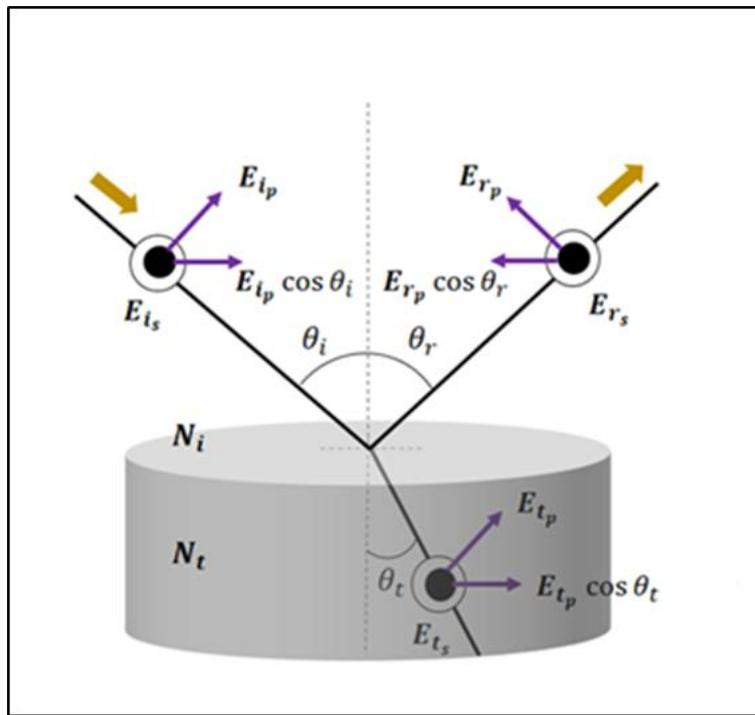
$$N = n - ik \quad (5)$$

O coeficiente de extinção se dá pela capacidade que a luz consegue se dissipar ao passar por um determinado material, respectivamente. Sabe-se que em materiais não absorventes o valor de k é zero, neste caso apenas n é analisado (GARCIA, 2015; FUJIWARA, 2003, NUNES, 2016).

3.2.4 Coeficiente de Fresnel

Segundo Gatto (2008), uma interface plana entre dois meios semi-infinitos, homogêneos e opticamente isotrópicos, conforme mostrado na Figura 12 torna-se aceitável decompor o feixe de luz polarizado de forma arbitrária em duas componentes, sendo uma perpendicular e a outra paralela ao plano de incidência.

Figura 12 - Interação da luz incidente sobre uma interface entre o ar e o material, onde cada ponto representa as componentes perpendiculares ao plano de incidência e as setas representam as componentes polarizadas paralelas ao plano de incidência.



Fonte: (Adaptado: GATTO, 2008)

As componentes E_{ip} e E_{is} na Figura 11 representam os vetores do campo elétrico (\vec{E}) do feixe incidente na direção paralela (p) e na direção perpendicular (s) com o plano de incidência. Para o campo refletido temos E_{rp} e E_{rs} e refratado (transmitido) E_{tp} e E_{ts} .

O físico francês Augustin-Jean Fresnel sugeriu em 1823, início do século XX, que as componentes para o campo elétrico refletido e refratado (transmitido) podem ser expressas em função do campo elétrico incidente, que após, foram refeitas por Maxwell nas equações da eletrodinâmica.

A seguir são demonstradas as relações para a interface descrita, as quais são derivadas das equações de Maxwell e das relações constitutivas do meio:

$$r_{it}^p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (6)$$

$$r_{it}^s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (7)$$

Para a transmissão temos:

$$t_{it}^p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2 N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (8)$$

$$t_{it}^s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2 N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (9)$$

Assim, as amplitudes complexas do vetor campo elétrico para as ondas de incidentes, refletida e transmitida correspondem as componentes “ E_{ip} , E_{is} ”, “ E_{rp} , E_{rs} ” e “ E_{tp} , E_{ts} ”, já “ N_i ” e “ N_t ” representam os índices de refração complexos referentes aos dois meios e “ θ_i ” e “ θ_t ” são os ângulos de incidência e refração na interface. E finalmente, os coeficientes complexos de Fresnel para a interface são dados por “ r_{it}^p ” e “ r_{it}^s ” para a reflexão e “ t_{it}^p ” e “ t_{it}^s ” para a transmissão (BORN, 2001; GATTO, 2008).

3.3 Elipsometria

Segundo Drude (1959), o rápido aumento da nanotecnologia durante as últimas décadas, fez-se necessário o aperfeiçoamento de técnicas de caracterização de materiais e estruturas cada vez mais precisas. A técnica de Elipsometria foi desenvolvida há bastante tempo, entretanto tornou-se mais conhecida, especificamente a Elipsometria-Espectral (SE na sigla em inglês Spectral Elipsometry), nas últimas décadas devido a melhoria da instrumentação e computação disponíveis.

Existem muitas técnicas na literatura para obter a espessura do filme fino sobre a superfície do substrato, como por exemplo, medidas de diferencial de capacitância, medição da quantidade total de carga na formação do filme, técnica do espectrofotômetro e elipsometria, ficando que diante de todas essas técnicas a mais precisa em definir a espessura e as constantes ópticas como o índice de refração e coeficiente de extinção é a técnica de elipsometria (ARSOVA, 2006).

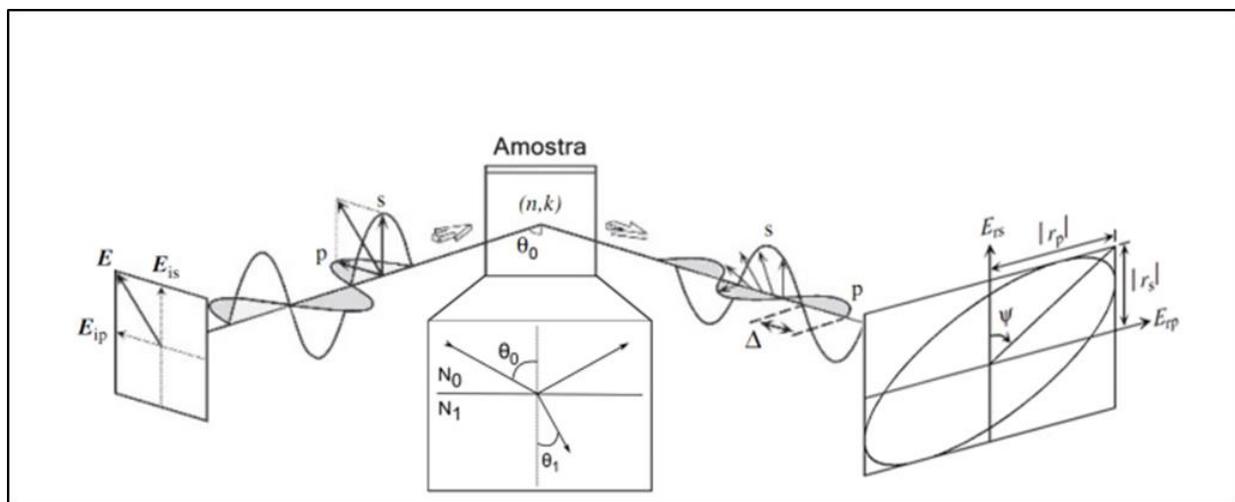
3.3.1 Princípios da Técnica

Elipsometria é uma técnica de caracterização óptica, que se baseia na análise da reflexão da luz a partir de amostras. A fundamental característica da elipsometria é que ela mede a alteração de luz polarizada sobre a reflexão da luz em uma amostra. O nome da mesma vem do fato de que muitas

vezes a luz polarizada torna-se elipticamente polarizada após a reflexão da luz. A Figura 13 ilustra o princípio da medição da elipsometria, onde a mudança do estado de polarização é medida através dos parâmetros Ψ (variação do ângulo de polarização) e Δ (ângulo de fase entre as componentes de uma onda). Sendo que Ψ representa o ângulo a partir da razão entre r_p e r_s definidos assim pelas razões entre os campos elétricos incidente e refletido no plano p e s (FUJIWARA, 2003).

Em elipsometria espectroscópica, os parâmetros (ψ , Δ) são obtidos para cada comprimento de onda da luz. Usualmente, a medição elipsométrica é conseguida na região do ultravioleta / visível, mas a medição na região do infravermelho também tem sido realizada largamente.

Figura 13 - Incidência de um feixe de luz em uma amostra havendo mudança do estado de polarização desse feixe.



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

Esta técnica óptica admite a caracterização de filmes finos desenvolvidos em solução, porque a luz é empregada como a sonda. Entretanto, existem duas observações gerais sobre a medição elipsométrica, especificamente: (1) a rugosidade da superfície das amostras tem de ser muito pequena, e (2) a medição deve ser realizada em incidência oblíqua.

A luz que se espalha pela superfície rugosa da amostra, despolariza diminuindo a intensidade da luz refletida severamente. Então assim, a medição elipsométrica torna-se complicada, pois elipsometria determina um estado de polarização a partir da sua intensidade da luz. Se a dimensão da rugosidade da superfície excede $\sim 30\%$ de um comprimento de onda de medição, erros de medição na maioria das vezes aumentam (FUJIWARA, 2003).

Por meio dos coeficientes de Fresnel é provável obter de maneira indireta os valores de n e k , com base nos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ . Contudo, é necessário definir um coeficiente de reflexão normalizado ρ (FUJIWARA, 2003).

$$\rho = \tan \Psi e^{(i\Delta)} = r_{it}^p / r_{it}^s = (E_{r_p} / E_{i_p}) / (E_{r_s} / E_{i_s}) \quad (10)$$

Conforme a Figura 13, analisando $E_{i_p} = E_{i_s}$, uma vez que r_{it}^p e r_{it}^s fazem referência direta a valores do campo elétrico transmitido sendo assim tem-se (FUJIWARA, 2003):

$$\tan \Psi e^{(i\Delta)} = E_{r_p} / E_{r_s} \quad (11)$$

Assim analisando a Figura 12, nota-se que Ψ está no primeiro quadrante nas coordenadas definidas pelo sistema, logo, aplicando coordenadas polares na equação anterior tem-se:

$$\tan \Psi = |r_{it}^p| / |r_{it}^s| \quad (12)$$

$$\Delta = \delta_{r_{it}^p} - \delta_{r_{it}^s} \quad (13)$$

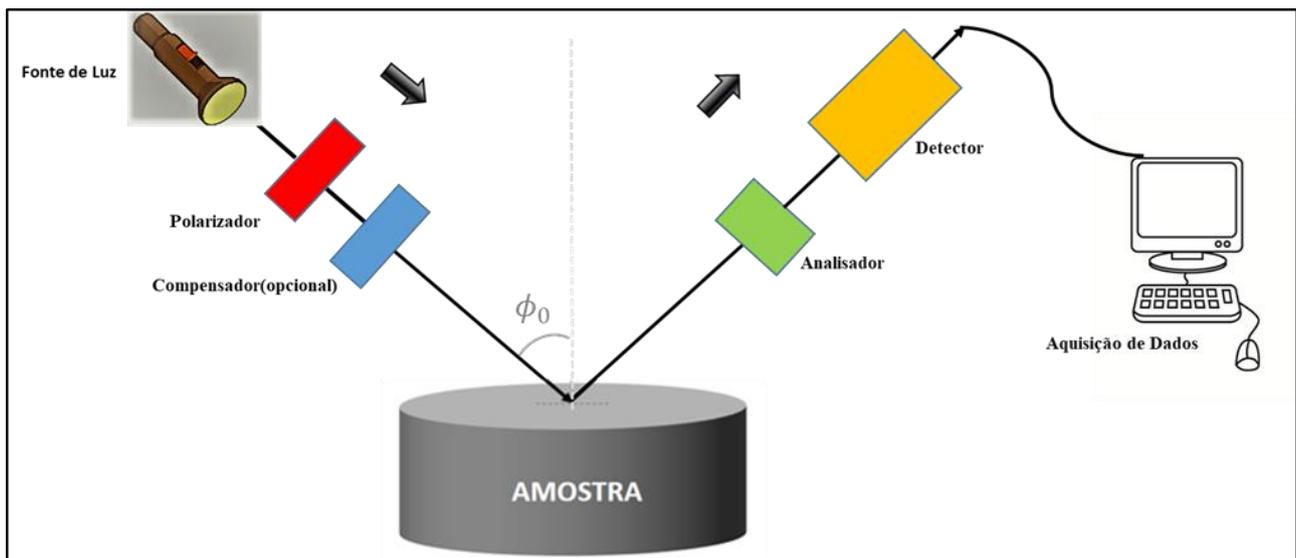
Desta forma, faz-se necessário o uso de softwares de modelagem computacional para a obtenção dos valores apresentados anteriormente e então obter os resultados de $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$, onde a curva determinada pode ser confiada a um banco de dados (*nk files*), podendo desta forma conseguir dados das propriedades elétricas e ópticas do material. Contudo, caso o material da amostra não esteja inserido no banco de dados, tem-se a necessidade de modelar através das equações apresentadas anteriormente.

3.3.2 Equipamento

Para realizar as medidas de elipsometria, foi utilizado um equipamento que possui uma construção básica conforme representado esquematicamente na Figura 14. O começo se dá na fonte de luz branca, normalmente com espectro de emissão abrangendo a região ultravioleta, visível e infravermelho próximo que tem por finalidade originar o feixe de luz no qual se baseia toda a medida.

Depois é posicionado um polarizador, com a finalidade de fornecer ao feixe luminoso um estado bem conhecido de polarização. A partir desse estágio, a luz polarizada incide sobre a amostra sendo posteriormente refletida em direção a um analisador, o qual fará a averiguação do novo estado de polarização do feixe. Finalmente, é posicionado um detector (LOSURDO, 2009) (WOOLLAM, JA, Co, Inc., 2001).

Figura 14 - Arranjo tradicional de um Elipsômetro (Acervo pessoal).



Fonte: (Acervo pessoal)

3.3.3 Fonte de Luz

Elipsômetros monocromáticos em geral usam lasers como fonte de luz, sendo capaz também de apresentar lâmpadas associadas a monocromadores, caso diferentes comprimentos de onda sejam necessários. Em elipsometria, as fontes de luz são consideradas não polarizadas do mesmo modo compostas por ondas eletromagnéticas orientadas em direções aleatórias ao longo do eixo de propagação. Nos elipsômetros espectrais, usualmente são empregadas lâmpadas de xenônio, adequado ao seu espectro de emissão contendo desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, podendo em alguns casos associar lâmpadas indicadoras de Deutério, a fim de aumentar a emissão na região do UV, ou de carbeto de Silício, caso a região do infravermelho apresente maior importância. Abaixo são mostradas as principais fontes de luz empregadas em elipsometria e suas respectivas faixas de emissão (WOOLLAM, JA, CO, INC., 2001) (ASPNES, 2014).

- ✓ Lâmpada indicadora de Deutério (D_2): 140 nm até 300 nm
- ✓ Lâmpada de Xenônio (Xe): 190 nm até 2000 nm
- ✓ Lâmpada Halogênia (Quartz Tungsten Halogen): 350 nm até 2000 nm
- ✓ Globular de Carbeto de Silício: 1500 nm até 40000 nm

3.3.4 Modelagem Computacional

A técnica de Elipsometria mede diretamente os parâmetros Ψ e Δ , propriedades de uma mudança do estado de polarização de um feixe de luz. Então com estes dados faz necessária a utilização de arquivos “nk-files” e/ou modelos matemáticos construídos a partir das propriedades dos materiais em estudo, existindo modelos específicos para a caracterização de polímeros, metais, outros para semicondutores, dielétricos, etc.

Um algoritmo computacional acerta os parâmetros do modelo até melhor sobreposição possível entre os resultados gerados pelo modelo e os dados experimentais. Depois de ajustado o modelo, ele é capaz de apresentar as propriedades físicas do material, aceitando então a obtenção desses dados.

O valor do erro médio quadrado (MSE) é usado para a avaliação do ajuste do modelo aos dados experimentais (URBAN, 2014).

Hoje em dia existem muitos modelos para a caracterização de materiais por elipsometria citados na literatura, cada um com suas especialidades. Os modelos mais utilizados em elipsometria são:

- ✓ Cauchy: utilizado para a caracterização de materiais transparentes nas regiões ultravioleta e visível do espectro.
- ✓ Cauda de Cauchy-Urbach: utilizado para a caracterização de materiais dielétricos e semicondutores com pequena absorção.
- ✓ Lorentz: baseado na equação clássica de oscilação harmônica de um dipolo em meio viscoso.
- ✓ Tauc-Lorentz: utilizado na caracterização de materiais dielétricos e semicondutores amorfos, dielétricos e óxidos condutores.
- ✓ EMA (Effective Medium Approximation): utilizados para calcular as constantes ópticas de matéria compostos por duas ou mais componentes com propriedades conhecidas.

3.4 Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D

O Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D mostrado na Figura 15, usado no estudo, se encontra no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM), no Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da UFF em Volta Redonda. Ele analisa micro e nano geometrias de modo não destrutivo com alta resolução de até 0,1 nm, o que permite avaliar superfícies muito rugosas às superlisas. Para a análise da topografia e textura são geradas imagens em 3D. É um equipamento que mede de forma concisa e confiável a topografia de superfície, rugosidade. Então os dados colhidos pela lente são processados e com base no programa e é feita a análise, o equipamento

admite trabalhar com seis possíveis lentes de aumento (5, 10, 20, 50, 100 e 150X) e realizar medidas através de dois LED distintos, o de luz branca (obtenção de imagens com texturas com as cores reais) e outro de luz azul (obtenção de imagens com maiores resoluções).

Figura 15 - Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D.



Fonte: (Acervo pessoal)

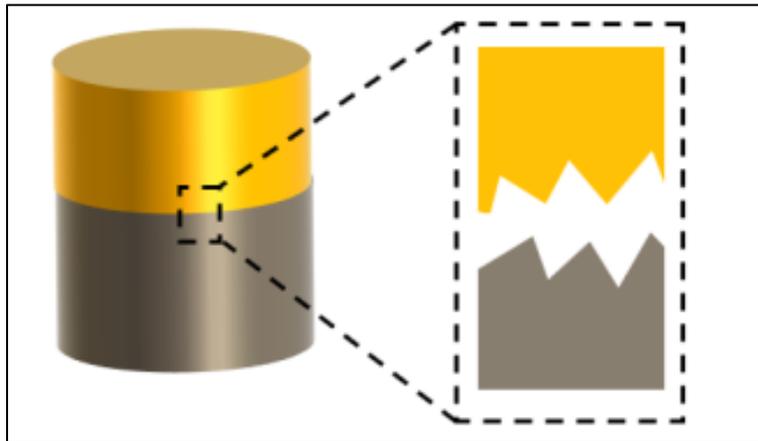
3.5 Rugosidade

Alguns estudos são aplicados para a avaliação superficial dos materiais, pois muitos componentes proporcionam um conjunto de irregularidades quando são observados detalhadamente. Materiais devem apresentar uma baixa rugosidade (aproximadamente 200 nm), pois em sua maioria são propostos a aplicações que requerem alta precisão no momento do ajuste.

Santos (2018) relata em seu trabalho que o contato superficial entre duas superfícies diferentes, onde ambas são planas e inteiramente polidas, a olho nu não é possível observar a existência de irregularidades entre elas, contudo com maiores aumentos nota-se que a superfície é composta por picos e vales, o que é conhecido como rugosidade.

O estudo da rugosidade torna-se importante, ao passo que ela pode interferir diretamente nas propriedades do material. A Figura 16 ilustra o contato superficial entre duas superfícies distintas.

Figura 16 - Contato superficial entre duas superfícies distintas.



Fonte: SANTOS, 2018.

A norma DIN 4768/ISO 4288 (ISO 4288, 1996) que estabelece os critérios para se avaliar a rugosidade para materiais. Após a realização da medida é possível obter diversos parâmetros tais como o Ra (rugosidade média), Rp (altura máxima de pico), Rv (profundidade máxima de vale) e Rz (altura máxima do perfil de rugosidade), que são representativos da rugosidade (SANTOS, 2018).

3.6 Técnicas Termo analíticas

A caracterização térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, uma vez que a quantidade de reforço na matriz poderá influenciar diretamente sobre as propriedades finais do compósito (CHOUDHURY, 2008; MÜLLER; LAURINDO; 2009).

Então uma técnica que permite avaliar entre outros parâmetros e a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar é a análise termogravimétrica (TGA). A mesma e sua derivada (DTG) indicam a perda de massa do material em cada estágio, gerando informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material (JOSEPH et al., 2003; MA; YU; KENNEDY, 2005; MULINARI; 2009).

Segundo Gabbott (2008) os resultados da técnica são exibidos como uma curva TGA, sendo esta combinada por um eixo de massa (demonstrada em porcentagem) versus um eixo referente à temperatura ou tempo. Mudanças de massa ocorrem quando a amostra perde material, até mesmo água, degradando de alguma forma. Gabbott (2008) afirma ainda que implicações diferentes podem fazer com que uma amostra perca, ou até ganhe massa e assim produzir “passos”, ou seja, mudanças de nível na curva TGA (em sua sigla em inglês thermogravimetric analysis).

O equipamento da análise termogravimétrica é composto essencialmente pela termobalança, os equipamentos podem mudar de configuração de um para o outro, mas os fundamentos são os mesmos. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (DENARI, 2012).

Outra técnica a ser estudada neste trabalho e não menos importante é a calorimetria exploratória diferencial (DSC em sua sigla em inglês differential scanning calorimetry), a qual permite conhecer a temperatura de evaporação (para os materiais modificados), as temperaturas de fusão e de cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos). No DSC, o analisador térmico mostra no termograma a variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura ou do tempo. Que então, podem-se calcular as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições (DENARI, 2012).

3.7 Morfologia e distribuição das fibras na matriz

Segundo Callister (2016), a distribuição e o comprimento de fibras na matriz são parâmetros muito importantes a serem determinados, pois o comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito.

Em compósitos com fibras descontínuas, o carregamento na fibra é função de seu comprimento, significando que seus extremos são pontos concentradores de tensão, que induzem tensões cisalhantes na interface. Além do mais, alguns dos possíveis danos nos compósitos estão associados à falha da ligação entre fibra e matriz e quebra da fibra. Portanto para avaliar esses parâmetros a técnica de microscopia eletrônica de varredura é a mais adequada. A microscopia óptica (MO) é uma técnica que fornece informações sobre aspectos como o comprimento e a distribuição das fibras na matriz.

3.8 Dureza

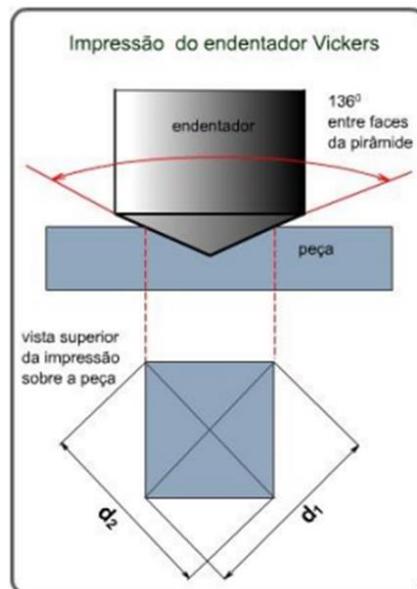
Segundo Blando (2005) a dureza foi provavelmente uma das primeiras propriedades a ser analisada nos materiais. Primeiramente era avaliada de forma bastante simples, através da comparação entre materiais, sendo mais recentemente adotadas escalas para a quantificação dessa

grandeza.

As escalas de dureza atualmente mais conhecidas são a Brinell, Rockwell, Vickers e Knoop, todas baseadas na observação de uma impressão deixada por um indentador após penetração na superfície da amostra devido à aplicação de uma carga. Atualmente existem equipamentos de micro e nanodureza capazes de trabalhar com a aplicação de cargas muito baixas e profundidades de penetração da ordem de alguns nanômetros, favorecendo muito o estudo das propriedades mecânicas de filmes finos.

Para se calcular a dureza Vickers, divide-se a carga aplicada à superfície do material, pela área da impressão deixada pelo penetrador, através da medição de suas diagonais (d_1 e d_2), no mesmo. Na Figura 17 pode-se observar um esquema exemplificando a impressão obtida pelo ensaio de dureza Vickers

Figura 17 - Esquema de uma impressão feita no ensaio de dureza Vickers.



Fonte: CIMM - CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA.

A equação 14 representa a fórmula matemática analisada anteriormente.

$$HV = \frac{\text{Carga (kgf)}}{\text{Área impressa (mm}^2\text{)}} \quad (14)$$

Onde,

HV: medida da dureza Vickers

Área impressa: Média das diagonais.

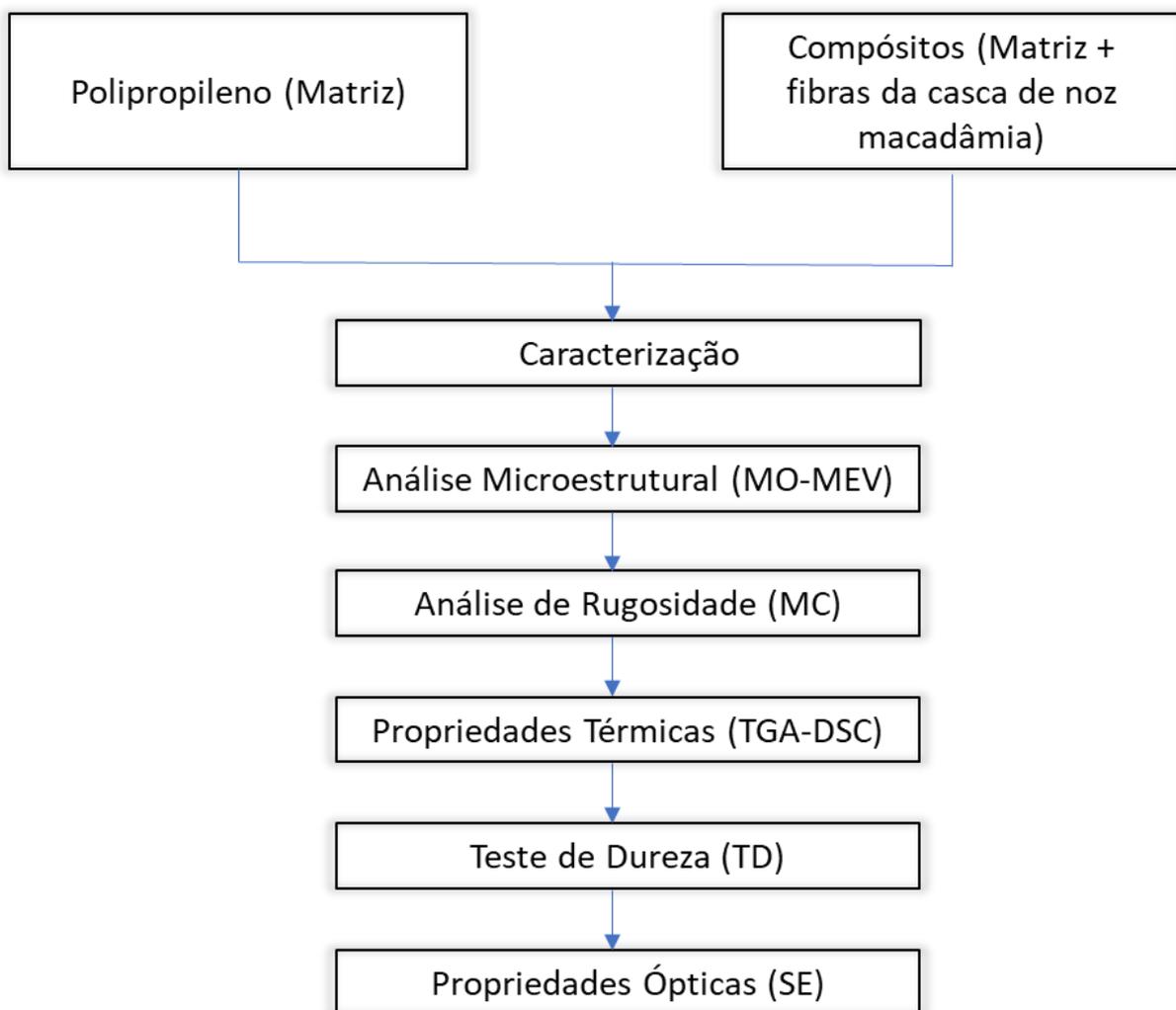
4 METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi otimizada e realizada para avaliar a viabilidade técnico-científica da proposta

4.1 Fluxograma

A Figura 18 mostra o fluxograma de caracterização dos compósitos e do polipropileno, demonstrando a sequência de processos a partir da metodologia que foi empregada neste trabalho.

Figura 18 – Fluxograma.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.2 Material

No presente trabalho foram analisadas amostras de um polímero puro, polipropileno (PP) e também amostras de compósitos com matriz de PP, reforçados com cascas de noz macadâmia com porcentagens de 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente. A casca de noz macadâmia utilizada foi fornecida pela Tribeca, localizada em Pirai – RJ e o polipropileno (PP) foi fornecido pela empresa BRASKEM, do tipo H5O3. A Tabela 1 mostra os dados do material fornecido pela empresa.

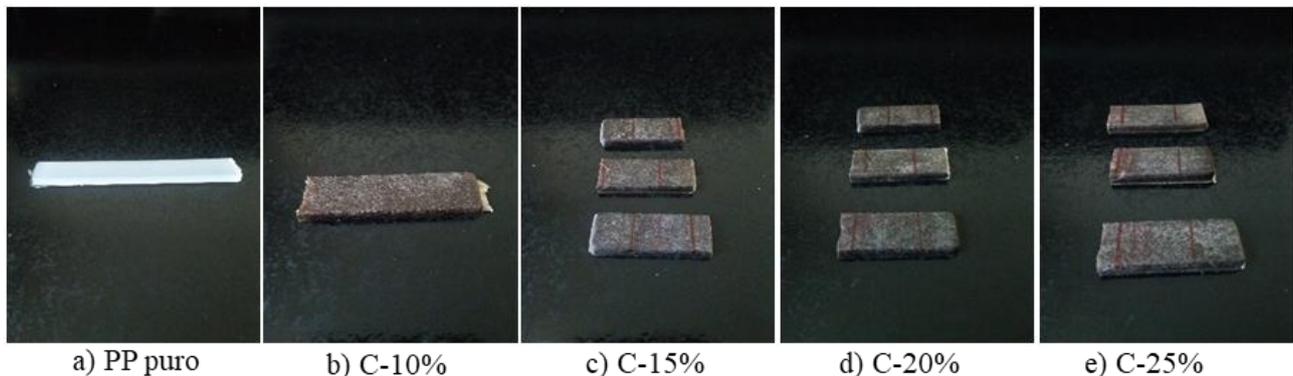
Tabela 2 - Dados do polipropileno

Material	Tipo	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de fusão (°C)	Processos	Aplicações
Polipropileno	H5O3	0.905	155	Extrusão de Fibras, Extrusão de Ráfia, Moldagem por Injeção.	Cabos de Amarração, Cerdas para Escovas, Cerdas para Vassouras, Compostos, Eletrodomésticos, Monofilamento, Redes de Pesca, Tampas com Flip-Top.

Os mesmos foram processados na Faculdade de Tecnologia de Resende da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e fornecidos para o presente trabalho.

Portanto, para realização das etapas experimentais do estudo proposto, foi obtido o compósito de matriz de polipropileno reforçados com casca de noz macadâmia, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Amostras como recebidas e detalhadas com suas composições.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.3 Métodos

4.2.1 Preparação Metalográfica

A técnica de caracterização por Elipsometria é muito sensível às alterações das propriedades da superfície do material, então foi definido que para dar um melhor acabamento superficial, deveria haver uma excelente preparação metalográfica do mesmo. Todos os processos de preparação metalográfica foram realizados em laboratórios da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (UFF – EEIMVR).

4.2.1.1 Corte

Para o desenvolvimento do trabalho as amostras foram cortadas manualmente com uma serra de modelo BS1224, para que pudessem ser analisadas e embutidas. Foram cortadas 6 amostras com as seguintes descrições conforme mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Descrição dos Compósitos

Amostra	1	2	3	4	5
Tipo	PP	C-10%	C-15%	C-20%	C-25%

4.2.1.2 Embutimento

Para facilitar o seu manuseio e evitar possíveis danificações às lixas e panos de polimento, as amostras foram embutidas. No entanto, devido ao baixo ponto de fusão do polipropileno, seu embutimento foi realizado a frio, conforme etapas descritas a seguir:

- ✓ Preparo do molde de silicone, pois antes de preparar a mistura de embutimento, o molde foi lubrificado com vaselina em pasta, o que facilitou a remoção da amostra embutida.
- ✓ Preparo da mistura de embutimento, esta mistura é preparada com uma resina acrílica mais um catalisador da marca Teclago, que podem ser observados na Figura 20, ao qual resultam em um líquido viscoso após misturados.

Figura 20 - Resina Acrílica, catalisador mais molde de silicone.



Fonte: (Acervo pessoal)

Então, com as amostras já devidamente posicionadas no molde de silicone, a mistura preparada com a resina e o catalisador foi derramada dentro deste molde aguardando o processo de cura de 24h. Após este tempo, as amostras embutidas foram retiradas do molde, conforme Figura 21.

Figura 21 - Amostras de polipropileno in natura mais PP revestidos em casca de noz macadâmia com porcentagens de 10, 15, 20 e 25% embutidas à frio.

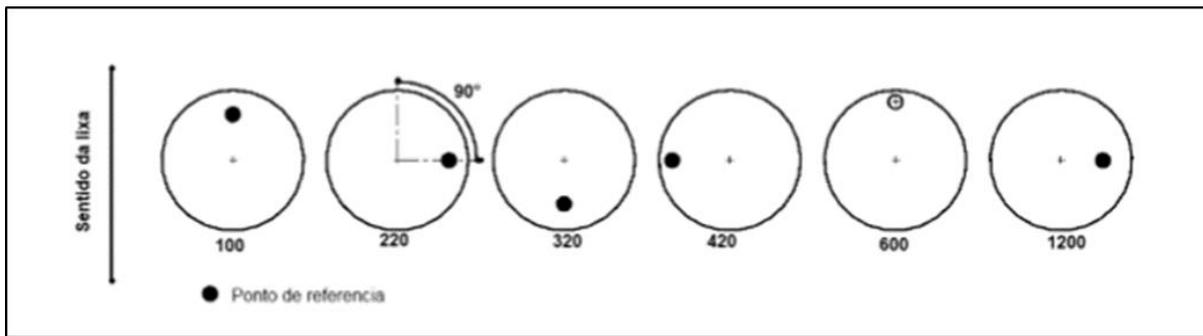


Fonte: (Acervo pessoal)

4.2.1.3 Lixamento

As amostras foram lixadas para eliminar os riscos e marcas mais fundas da superfície do material, e para isso foi utilizado lixas com granulometria de numeração 220 Mesh, 600 Mesh, 1000 Mesh, 1200 Mesh e 1500 Mesh, sendo mudadas de direção (90°) em cada lixa seguinte, até o desaparecimento dos traços da lixa anterior, conforme Figura 22. A qual a máquina para realizações do lixamento foi a Arotec com rotação baixa, apresentado na Figura 23.

Figura 22 - Reprodução esquemática do procedimento de lixamento.



Fonte: (ROHDE, 2010)

Figura 23 - Máquina para realização do lixamento.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.2.1.4 Polimento

As amostras, após lixadas foram polidas com disco de pano PD 6, PD 3 e PD 1, com pasta de diamante com granulometrias ($6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$) em álcool iso-propílico. Então, para o preparo de cada amostra foi realizado primeiramente o polimento com a pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ e em seguida com a pasta de $3\mu\text{m}$, ambos lubrificadas com o lubrificante para não ferroso e por fim com a de $1\mu\text{m}$, a qual foi realizado pela Politriz Buehler, automática com rotação média de 150 rpm com uma força de 15N e no tempo de 40 minutos para cada troca de pano, mostrado na Figura 24. Assim, tendo um resultado para as análises seguintes.

Figura 24 - Máquina para realização do polimento.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.3 Microscopia Óptica (MO)

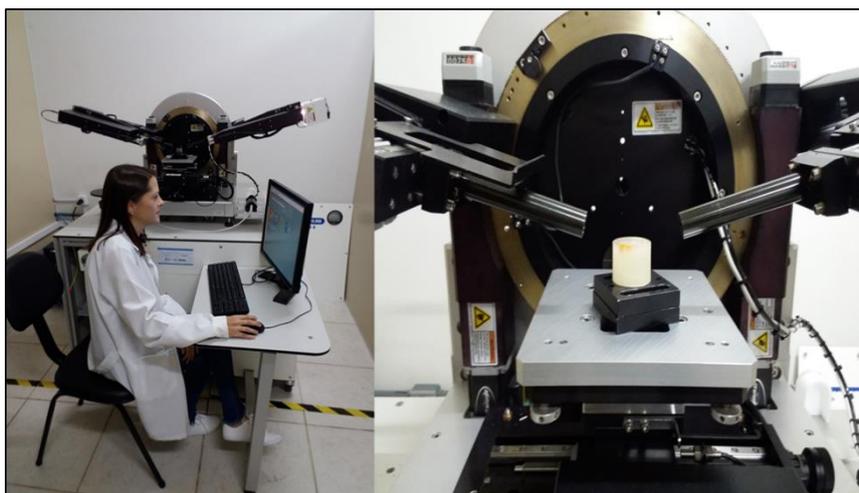
Após o procedimento de polimento, os compósitos foram analisados em um microscópio óptico NIKON LV150 e programa de captura de imagens “Stream Basic 8.1” do laboratório de Metalografia, da EEIMVR/UFF. O microscópio ótico permitiu visualizar a distribuição e a concentração das fibras dentro da matriz.

4.4 Elipsômetro

Para a extração dos dados experimentais foi empregado um Elipsômetro Espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB (Figura 25), de polarizador rotativo com *microspot* (lente convergente). Esse equipamento encontra-se no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais, no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da UFF de Volta Redonda. Ele permite coletar medidas fotométricas, tanto de reflectância como de transmitância, e mediante a elipsometria conhecer as propriedades dielétricas, ópticas e a espessura de filmes finos porventura presentes (NUNES, 2016).

O Elipsômetro admite realizar medidas para diferentes ângulos de incidência, contudo para a nossa pesquisa os parâmetros elipsométricos Ψ e Δ são obtidos com um único ângulo de incidência de 75° .

Figura 25 - Medições Elipsômetro.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.5 Modelagem Computacional

Para a realização da modelagem dos dados a amostra de polipropileno puro (Figura 26-a), foram aplicadas as leis de dispersão de Gauss, Lorentz, Sellmeier e Cauchy com cauda de Urbach.

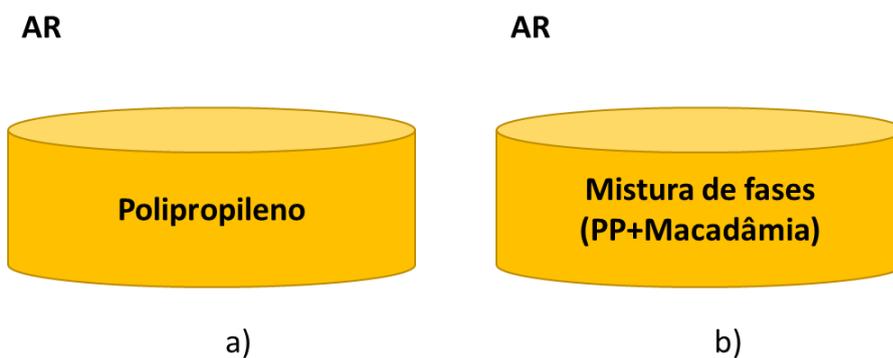
Já para os compósitos, as amostras foram tratadas como uma mistura de fases de materiais, como o polipropileno e as fibras de noz macadâmia, onde utilizou-se EMA misturando-se as leis de dispersão adequadas aos materiais, (Figura 26-b).

Tomiya (2017) em seu trabalho, mostra que a função dielétrica do polímero foi descrita usando múltiplos osciladores, Gauss e Lorentz. Osciladores gaussianos foram escolhidos para representar a absorção estreita e um oscilador de Lorentz foi adicionado para explicar a ampla absorção. E para análise na mistura de constantes ópticas de dois ou três materiais constituintes, a aproximação efetiva do meio EMA Burgeeman, é frequentemente usada.

Em um outro trabalho sobre filmes poliméricos, os revestimentos de polímero foram modelados como um material transparente usando a dispersão de Sellmeier com ar como substrato de tal forma que a interação de luz coerente é calculada dentro da camada (HILFIKER, 2018).

Bittrich (2017), afirma em seu trabalho sobre filmes poliméricos finos utilizados para embalagens microeletrônicas, que as propriedades ópticas das camadas PI (índice de refração n e coeficiente de extinção k) foram modeladas com uma função de Cauchy com cauda de Urbach na faixa de comprimento de onda de 400–1000nm. A cauda de Urbach é responsável pela absorção de luz ao redor da borda da banda a 400nm.

Figura 26 - Representação empregada na modelagem dos dados.

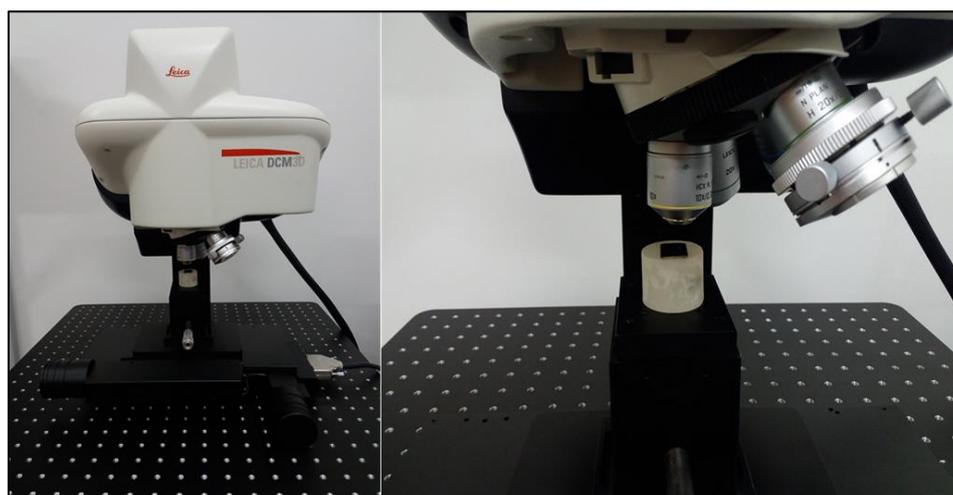


Fonte: (Acervo pessoal)

4.6 Microscópio Confocal (MC)

De acordo com Garcia (2015) este equipamento adapta o aumento do contraste da imagem microscópica e desenvolve imagens em 3D, o que admite analisar superfícies rugosas e com texturas, além de gerar medidas de topografia e rugosidade com base na Norma DIN 4768/ISO 4288, e também realiza interferometria. Então para o presente trabalho, para avaliar a planicidade das possíveis interferências causadas pela rugosidade do compósito, foi empregado o Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D, conforme na Figura 27 com lente de aumento 10X e LED azul do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da UFF de Volta Redonda.

Figura 27 - Microscópio Confocal.



Fonte: (Acervo pessoal)

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para medir as propriedades físicas e morfológicas das fibras provenientes da casca de noz macadâmia, as mesmas serão caracterizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias foram adquiridas em um Microscópio Eletrônico de Varredura EVO MA10 da Zeiss com filamento LaB6 que se encontra instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia, utilizando elétrons secundários, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras são fixadas em um suporte com a ajuda de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao revestimento metálico com ouro.

4.8 Análise Térmica (TGA/DSC)

Esta análise permitiu alcançar os resultados da Termogravimetria (TGA na sigla em inglês thermogravimetric analysis) e da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC na sigla em inglês differential scanning calorimetry). As curvas de TGA foram aplicadas nos compósitos e ao polímero puro, para determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico. As curvas de DSC permitiram identificar a temperatura de fusão, definida pela posição do pico, e grau de cristalinidade, definida pela entalpia de fusão. O grau de cristalinidade foi calculado considerando como referência a entalpia de fusão de um PP 100% cristalino.

As amostras foram analisadas utilizando um sistema de análise termogravimétrica SDT Q600-TA Instruments disponível no laboratório da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (UFF – EEIMVR), com uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 30 a 800°C com uma vazão de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando aproximadamente 28mg de cada amostra.

4.9 Teste de Dureza

O ensaio mecânico de dureza Vickers foi realizado a fim de comparar a dureza do material como recebido, polipropileno puro e após processados, compósitos com 10, 15, 20 e 25% de reforço de noz macadâmia. Para o ensaio foi utilizado um microdurômetro da Shimadzu modelo HMV-2T instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) na EEIMVR/UFF. As impressões Vickers foram realizadas a uma carga de 980,7 mN durante 15s. Foram realizadas 10 medidas em cada amostra e os resultados gerados diretamente no equipamento.

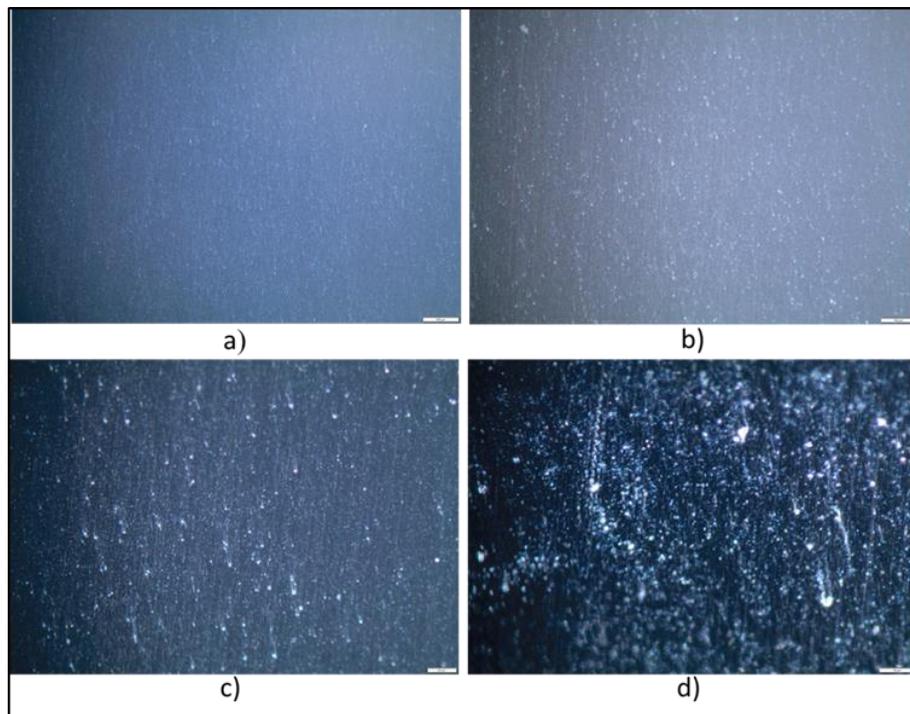
5 RESULTADOS

5.1 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica permitiu visualizar a distribuição e principalmente as mudanças de concentrações de cada amostra dentro da matriz. Sendo também realizadas as micrografias do PP puro para comparações com aquelas depois de processados. Da Figura 28 a Figura 32 evidenciam as regiões dos compósitos reforçados com 10%, 15%, 20% e 25% em massa de fibras e também do PP puro. As superfícies desses materiais com diferentes reforços mostram uma distribuição homogênea das fibras dentro da matriz. No entanto, as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória. Percebe-se que a maior concentração em massa, Figura 32, de fibras altera significativamente a superfície.

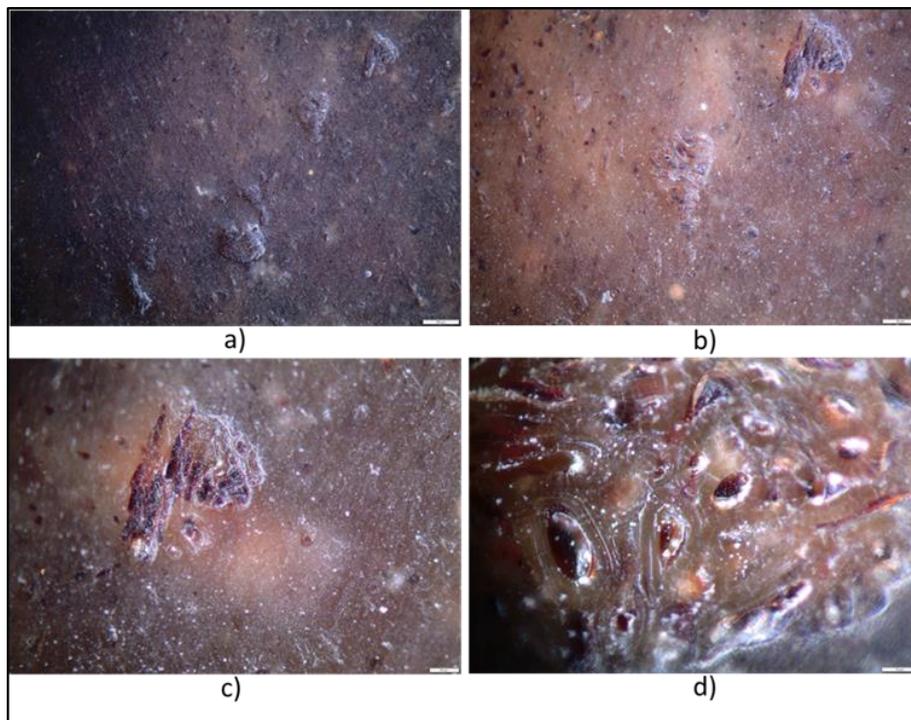
- **Amostra do polipropileno puro:**

Figura 28 - MO do PP puro a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.



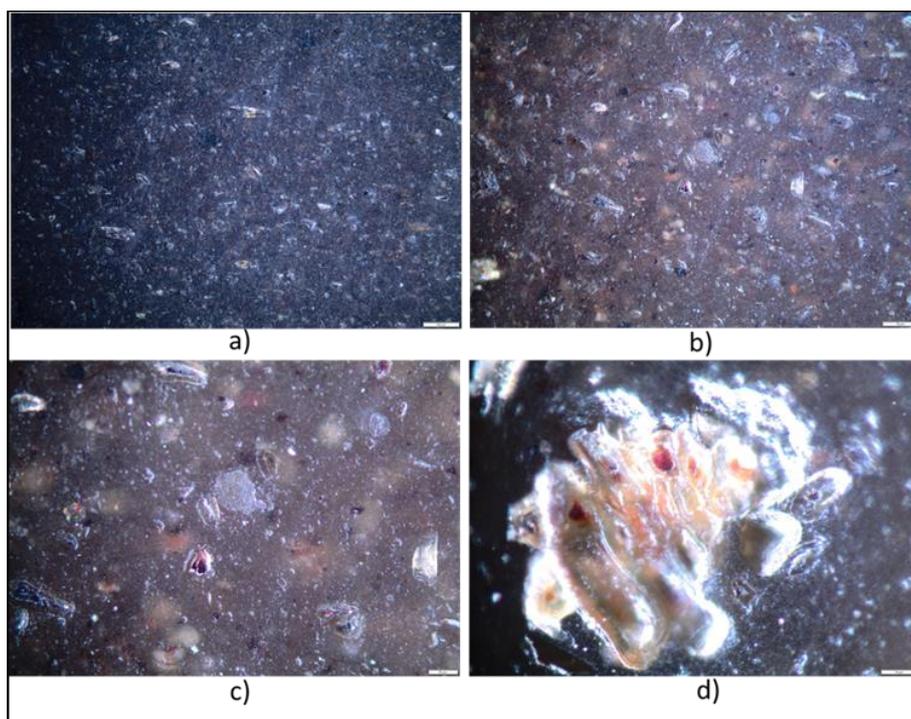
- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 29 - MO do PP+10% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.



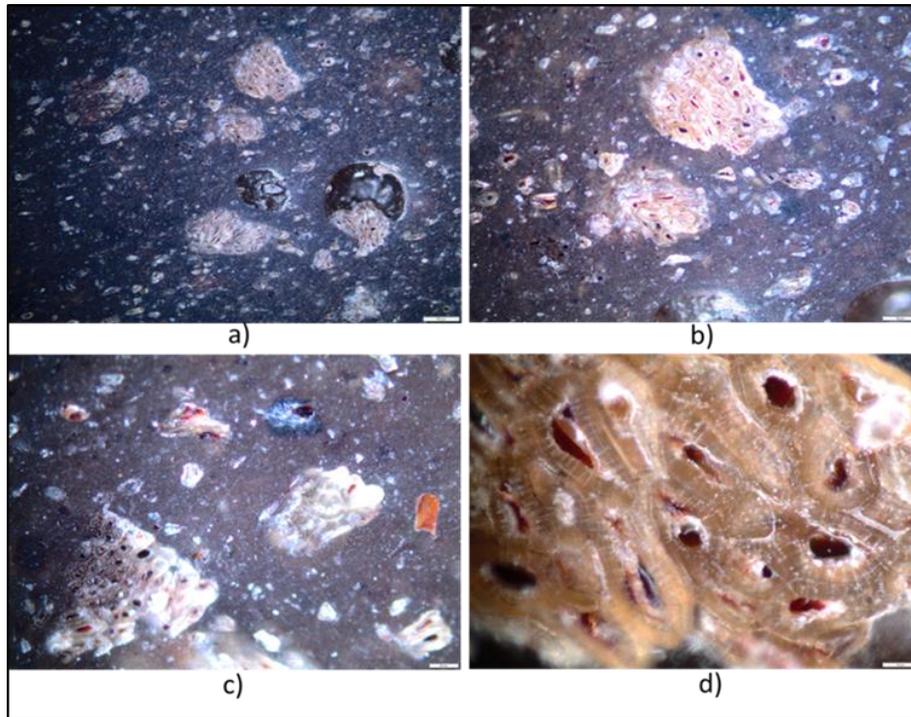
- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia:**

Figura 30 - MO do PP+15% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.



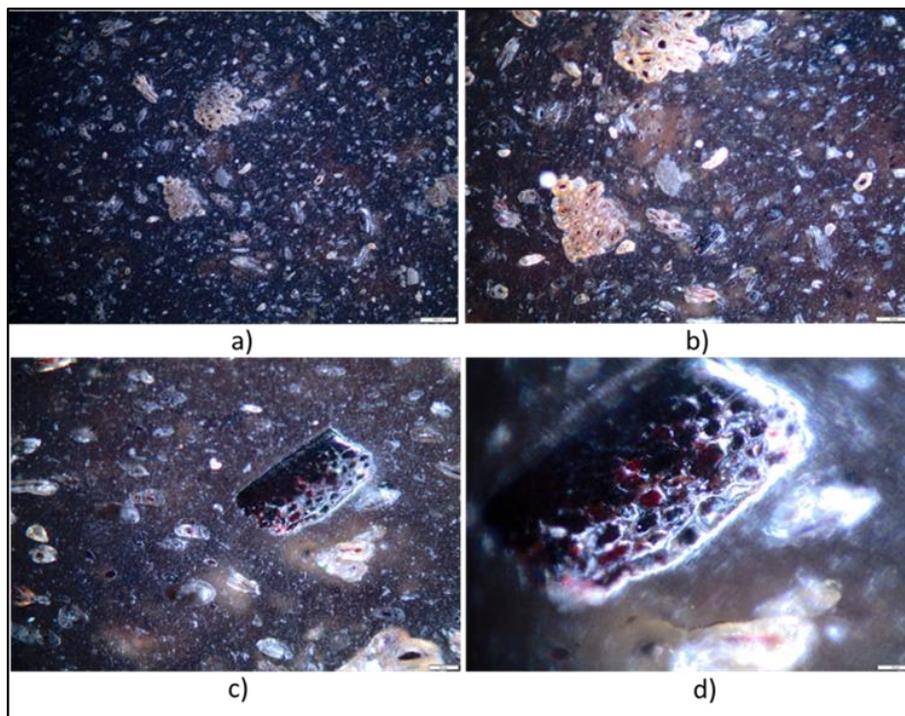
- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia:**

Figura 31 - MO do PP+20% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.



- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia:**

Figura 32 - MO do PP+25% a) 50X, b) 100X, c) 200X e d) 500X.



5.2 Microscopia Confocal (MC)

Foram realizadas as medidas de rugosidade superficial para cada amostra por meio do microscópio confocal, com a finalidade de conhecer a superfície e saber se havia alguma irregularidade da mesma. Em seguida foi apresentada a análise de microscopia confocal para a amostra de PP puro e também das amostras de compósitos. Logo é exibida a topografia da superfície em 3D e o perfil de uma linha da superfície usada na medida de rugosidade do material ao longo da área central de cada amostra para comparação das mesmas, como mostram as Figuras 33 a 43.

- **Amostra do polipropileno puro:**

Figura 33 - Análise da superfície da amostra PP puro com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.

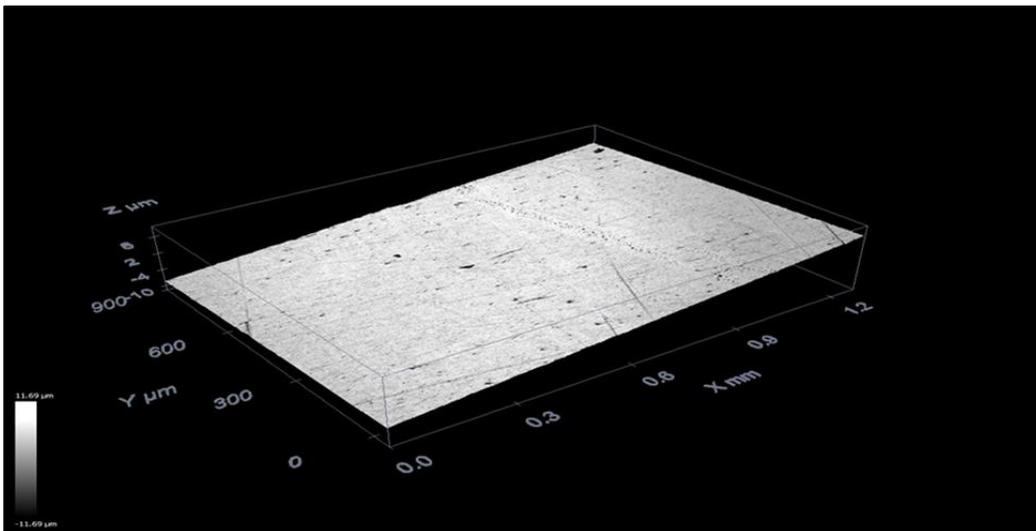
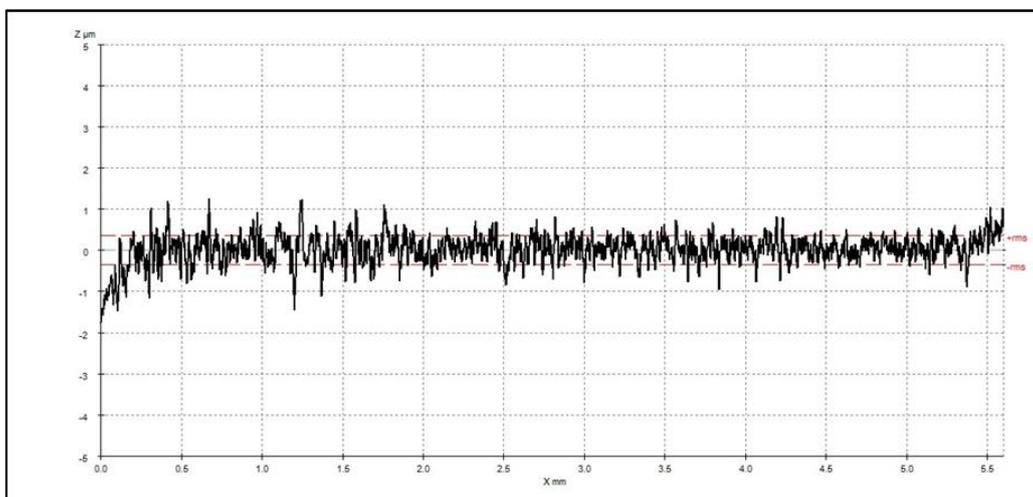


Figura 34 - Perfil de uma linha da superfície da amostra PP puro ao longo da área central.



- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 35 - Análise da superfície do compósito com 10% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.

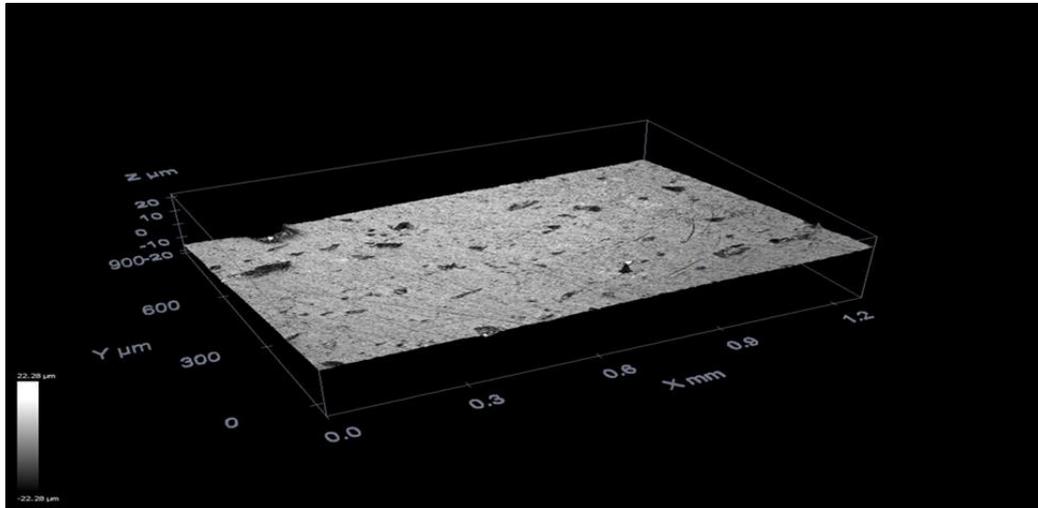
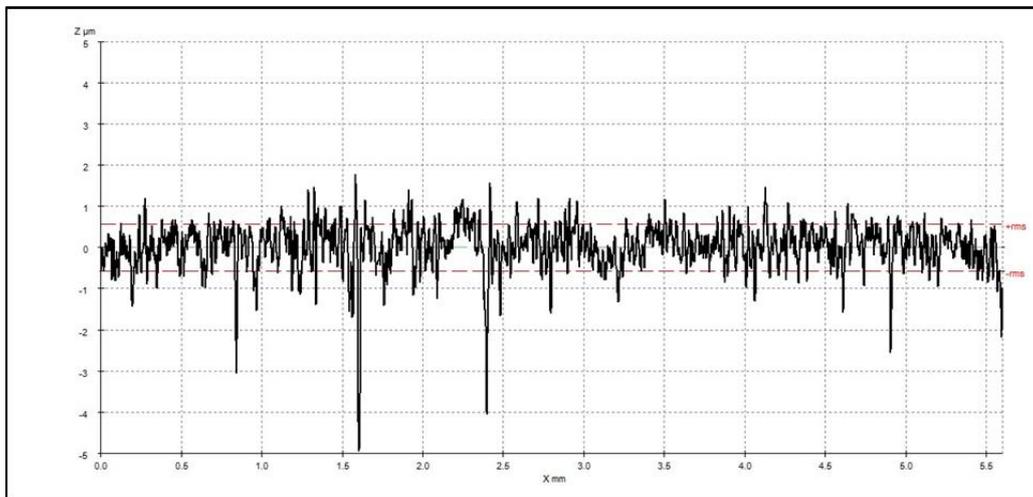


Figura 36 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 10% de macadâmia ao longo da área central.



- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia:**

Figura 37 - Análise da superfície do compósito com 15% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.

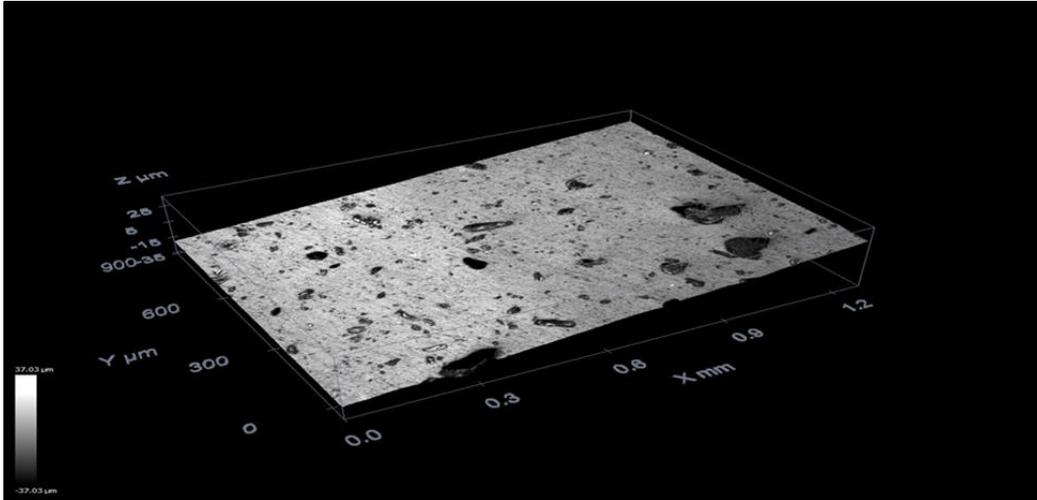
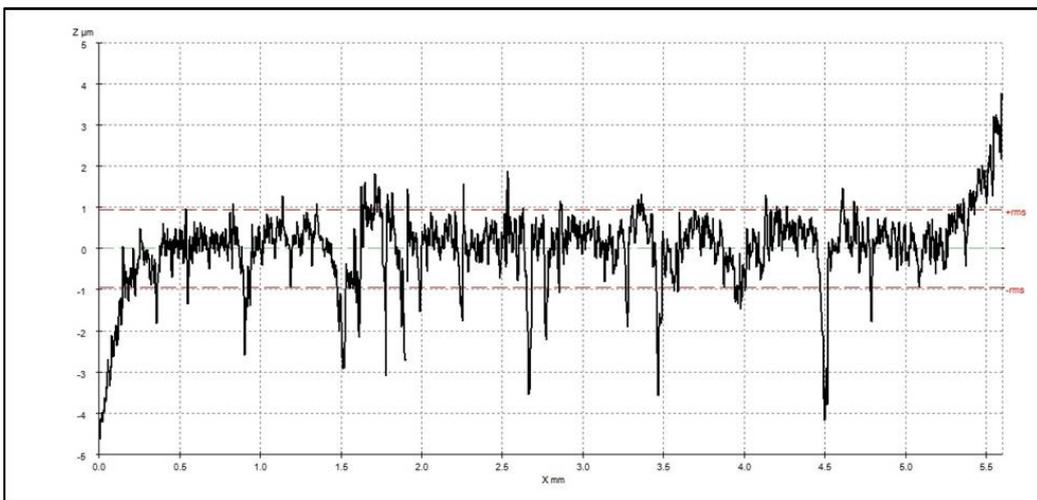


Figura 38 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 15% de macadâmia ao longo da área central.



- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia:**

Figura 39 - Análise da superfície do compósito com 20% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.

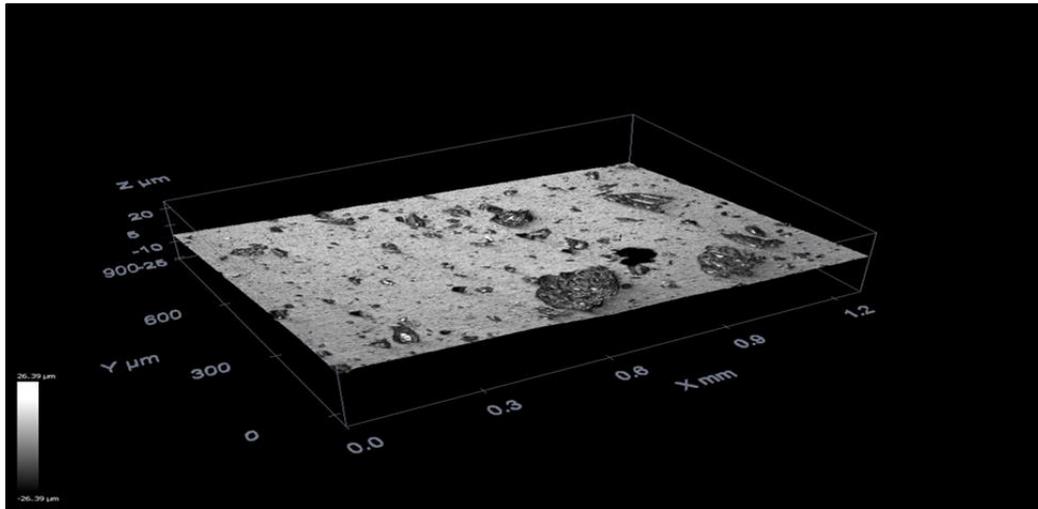
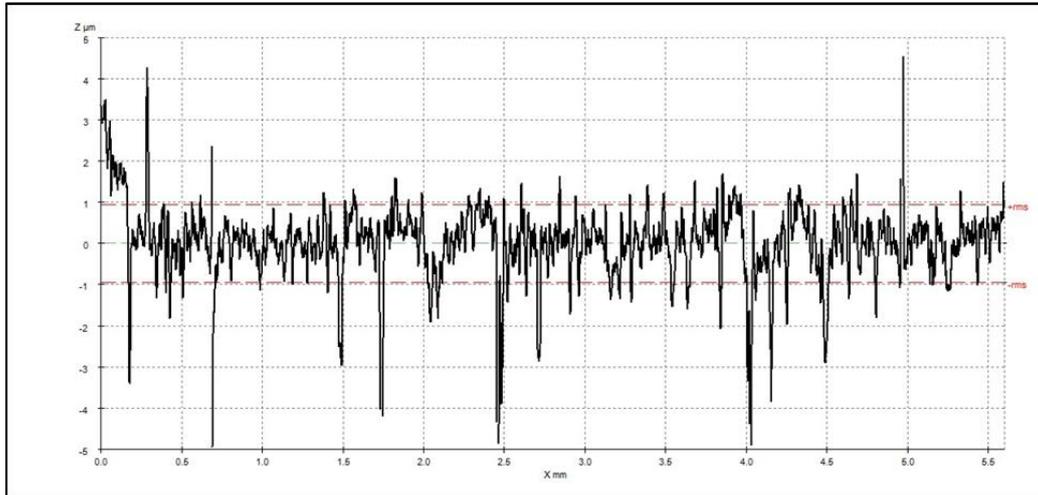
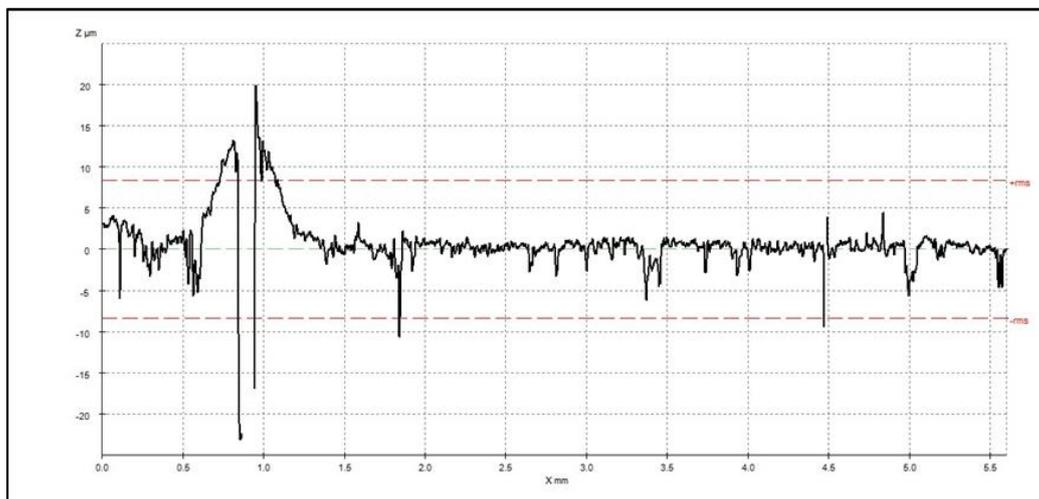


Figura 40 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 20% de macadâmia ao longo da área central.

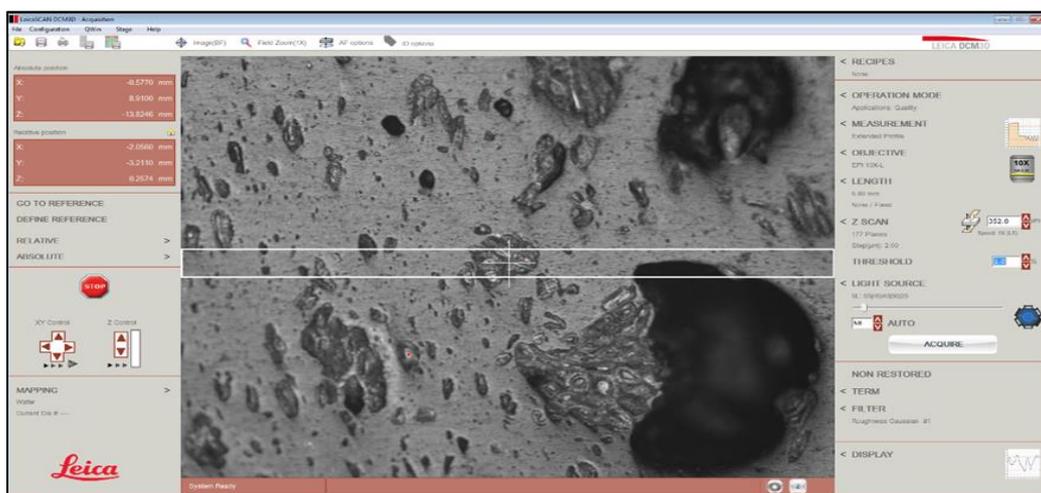


É observado em uma outra medição uma alteração significativa na rugosidade no perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 20% de macadâmia ao longo da área central, mostrado na Figura 41-a). Esta grande variação na rugosidade, pode ser explicada pelo fato de que na linha medida havia muita macadâmia, mostrado na Figura 41-b), afinal as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória. Logo acredita-se que as medidas experimentais elipsométricas possam apresentar variações ocasionadas pela interferência da rugosidade.

Figura 41 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 20% de macadâmia ao longo da área central com alteração significativa.



(a)



(b)

- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia:**

Figura 42 - Análise da superfície do compósito com 25% de macadâmia com imagem da topografia em 3D com lente de 10X.

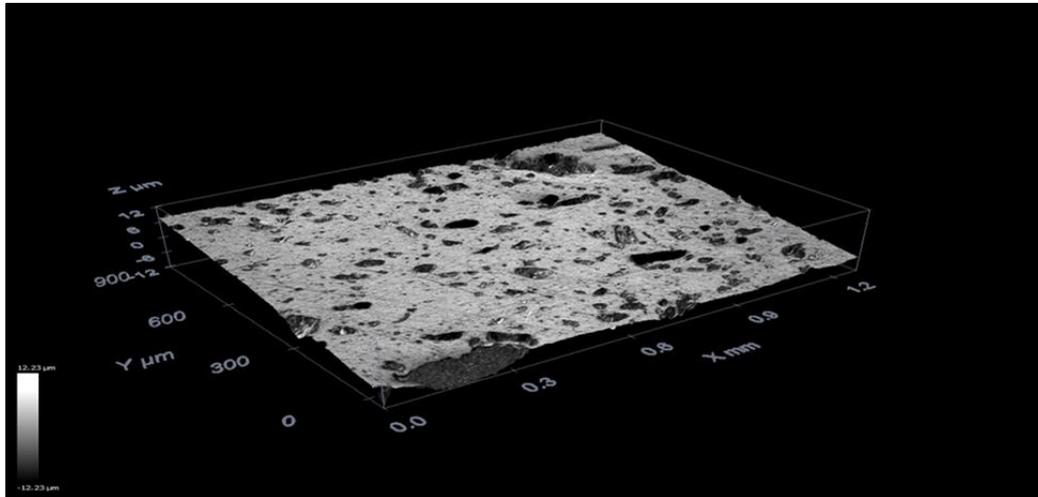
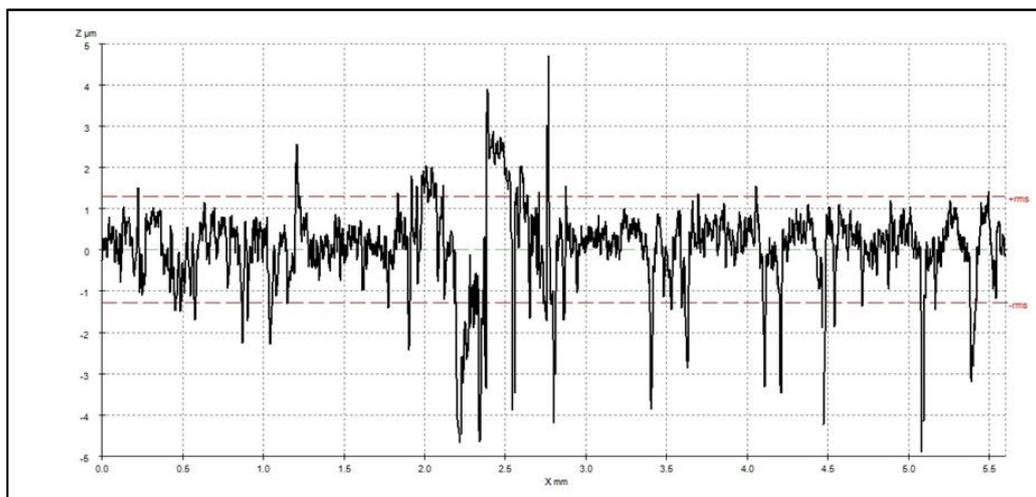


Figura 43 - Perfil de uma linha da superfície da amostra de compósito com 25% de macadâmia ao longo da área central.



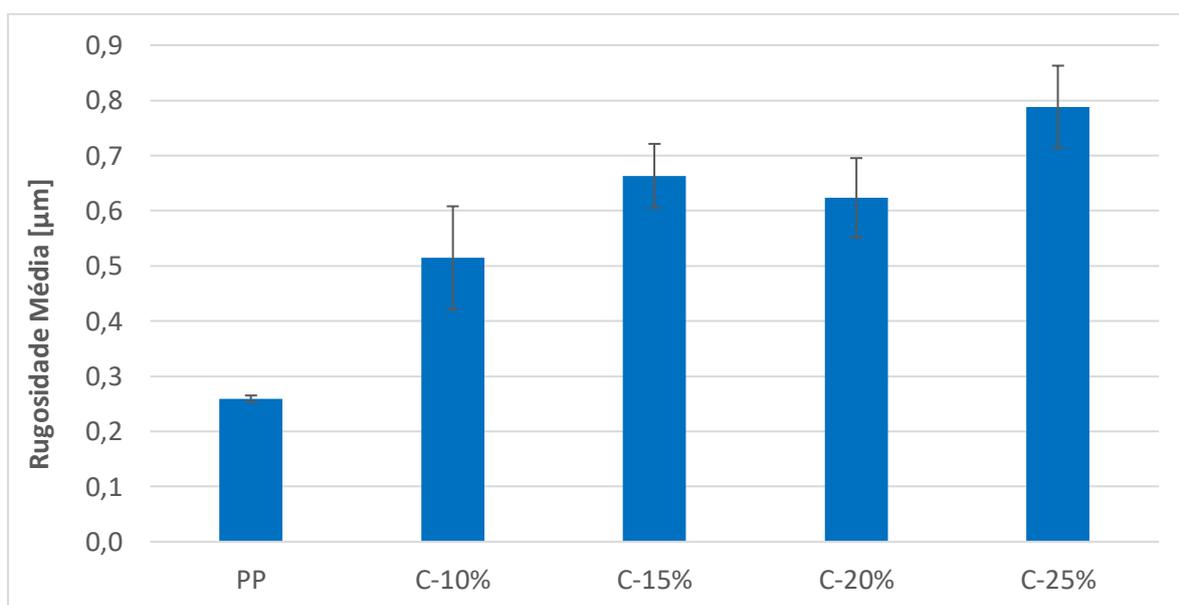
Através dos resultados alcançados é perceptível que as amostras se apresentaram livres de riscos profundos e com uma boa planicidade. A Tabela 4 apresenta a rugosidade média e o desvio padrão de cada amostra ao longo da linha central, com base na Norma DIN 4768/4288.

Tabela 4 - Rugosidade média através do microscópio confocal.

Amostras	Ra Média (μm)	Desvio Padrão (μm)
PP	0,2592	0,0059
C-10%	0,5144	0,0936
C-15%	0,6632	0,0579
C-20%	0,6234	0,0719
C-25%	0,7884	0,0745

Então através da Figura 44, pode se notar que cada amostra de compósito atingiu um resultado bastante próximo para a rugosidade média ao compará-las uma as outras. No entanto aquela em que se encontra pura apresenta uma rugosidade média menor. Podendo se concluir que a casca de noz macadâmia afetou as medidas de rugosidade. Na Figura 41, houve uma grande variação na rugosidade, que pode ser explicada pelo fato de que na linha medida havia muita macadâmia, afinal as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória. Acredita-se que as medidas experimentais elipsométricas não desponem grandes variações ocasionadas pela interferência da rugosidade.

Figura 44 - Rugosidade Média e Desvio Padrão.



5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e a microestrutura dos compósitos foram analisadas pelo MEV para avaliar o comprimento das fibras e a distribuição das fibras dentro da matriz. Foram realizadas 32 medidas do comprimento das fibras para cada amostra como mostra a Figura 45. Através dos histogramas, Figuras 46 a 49, conseguimos notar que as medidas dos comprimentos das fibras variaram de 16 μ m a 236 μ m após a mistura.

Figura 45 – Medida do comprimento das fibras.

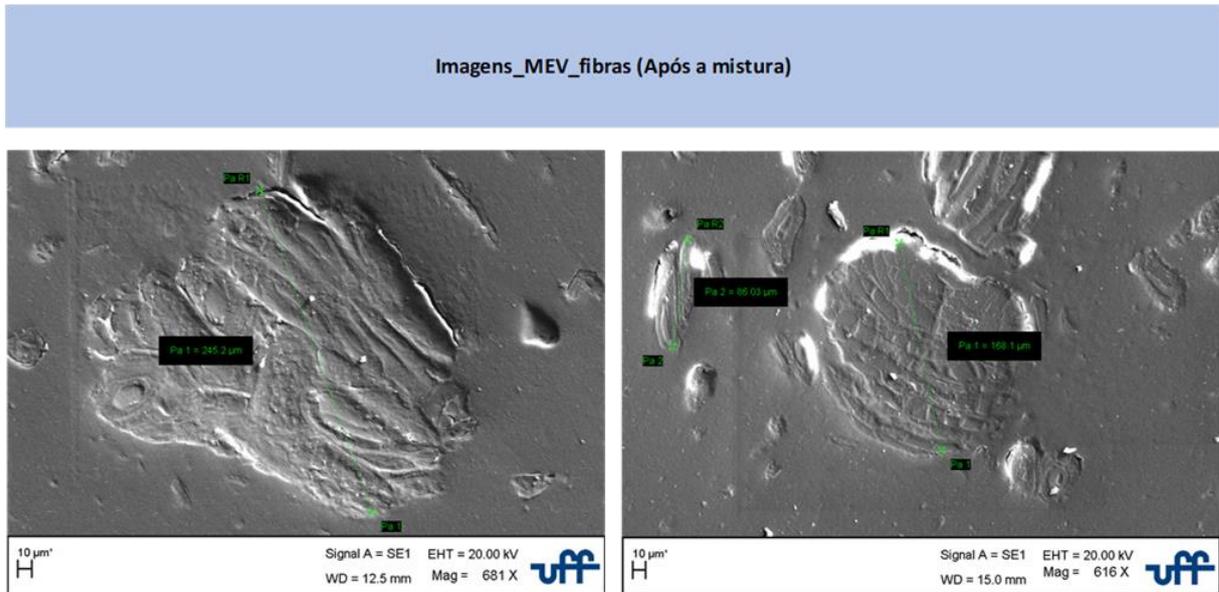


Figura 46 - Comprimento das fibras após a mistura C-10%.

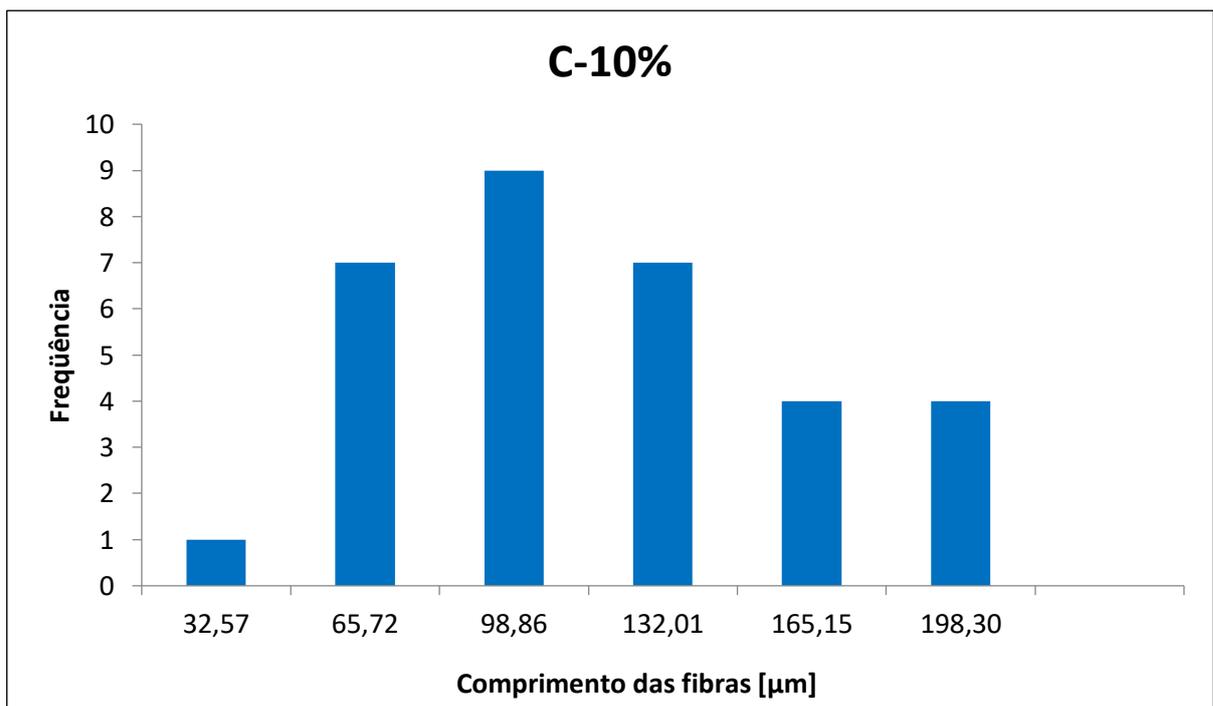


Figura 47 - Comprimento das fibras após a mistura C-15%.

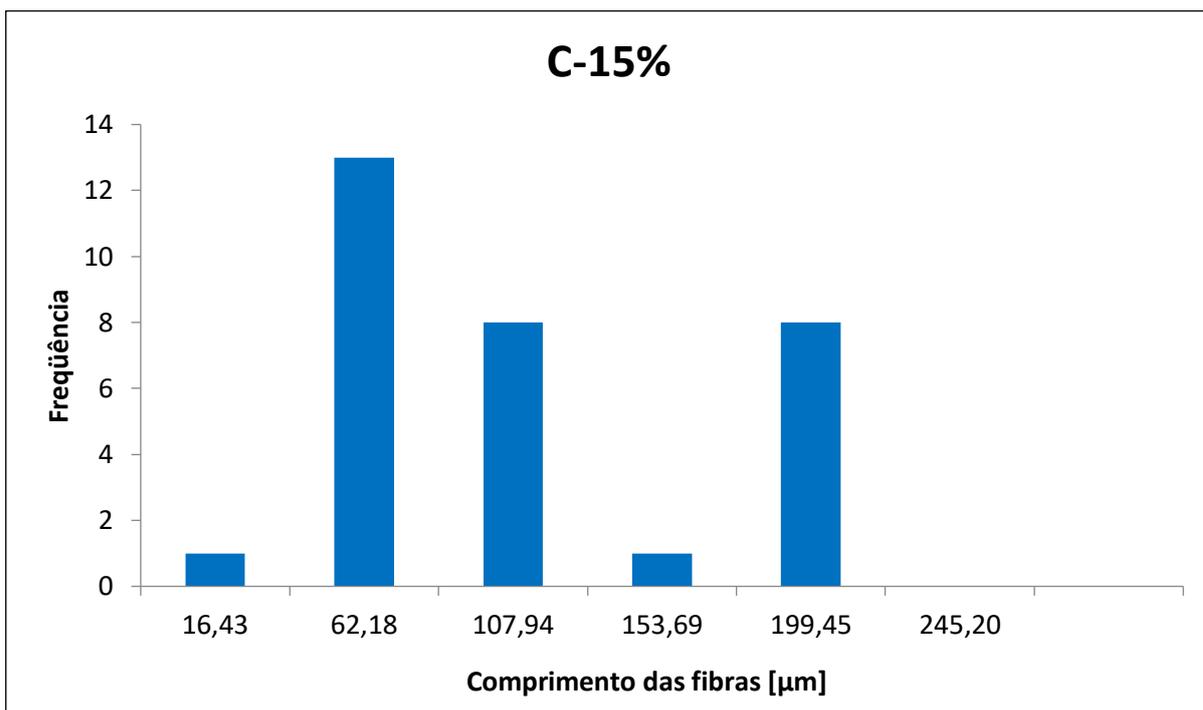


Figura 48 - Comprimento das fibras após a mistura C-20%.

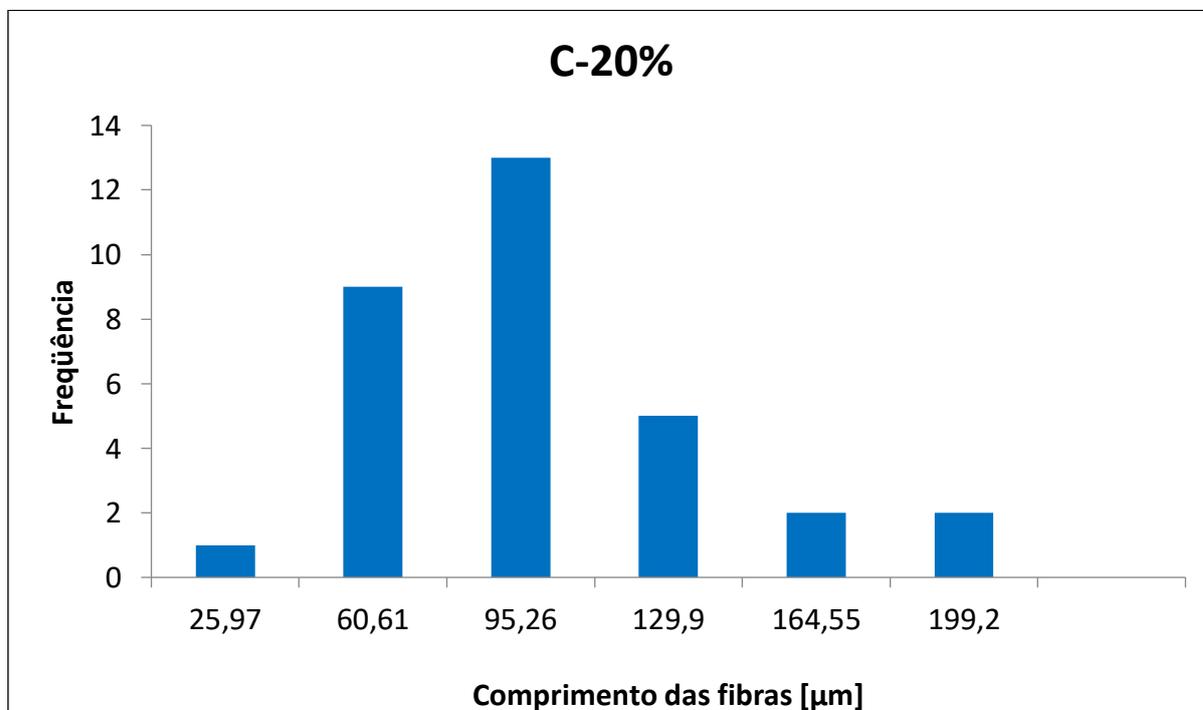
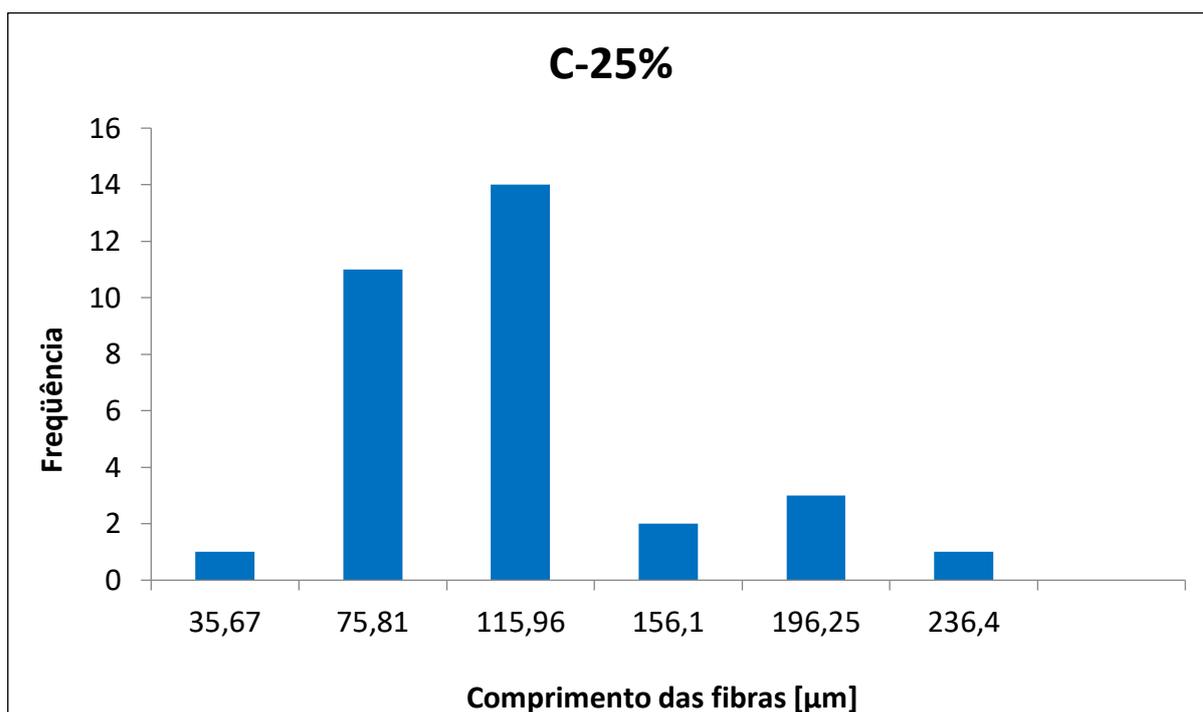


Figura 49 - Comprimento das fibras após a mistura C-25%.



Segundo Andrade (2015) em seu trabalho com polietileno de baixa densidade reforçados com fibras da casca de noz macadâmia, realizou a medição do comprimento médio das fibras antes da mistura e obteve o valor de 250 a 700 μm e também observou que houve uma variação no tempo de mistura das fibras devido a composição. Então ao comparar o valor médio medido antes da mistura, Tabela 5, com o médio medido após a mistura é possível notar que houve uma diminuição do tamanho das fibras. Mulinari (2009) afirma que essa diferença no tempo de mistura pode causar a quebra e a degradação térmica das fibras, e como resultado afetar as propriedades térmicas dos compósitos.

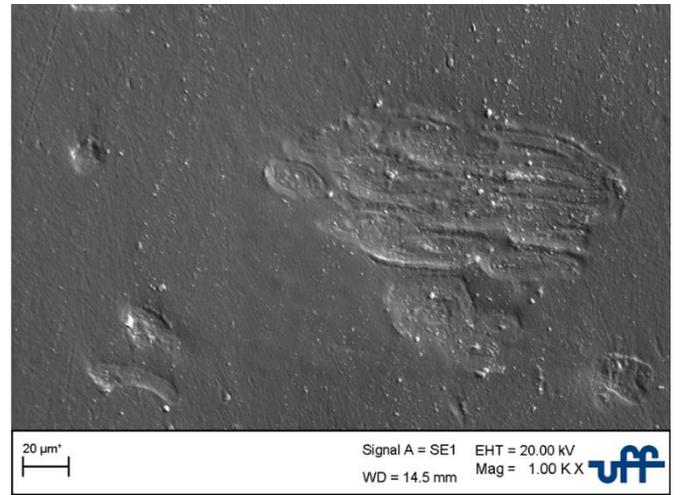
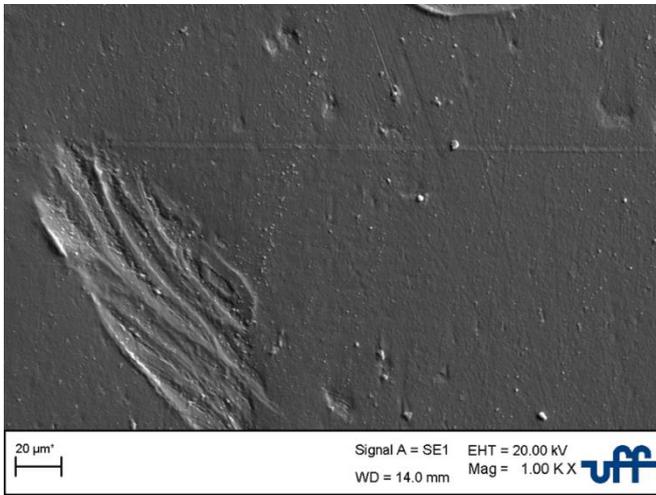
Tabela 5 - Comparação das médias das medidas das fibras de todas as porcentagens.

Fibras	Antes da Mistura	Depois da Mistura
	C (μm)	C (μm)
	250	91

Foram também capturadas imagens no MEV das microestruturas dos compósitos para melhor visualização das fibras dentro da matriz apresentados nas Figuras 50 a 53. Confirmando a MO que as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória.

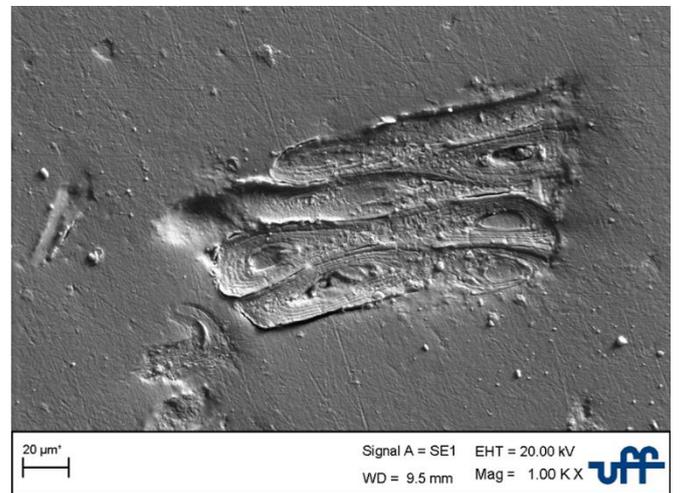
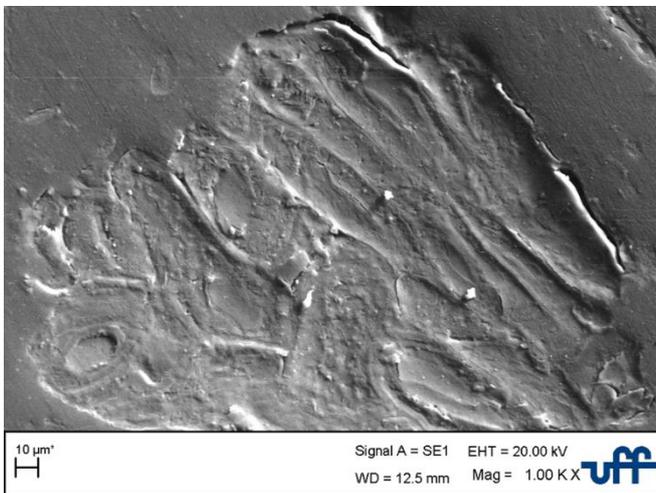
- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 50 - Micrografias do compósito com 10% de macadâmia.



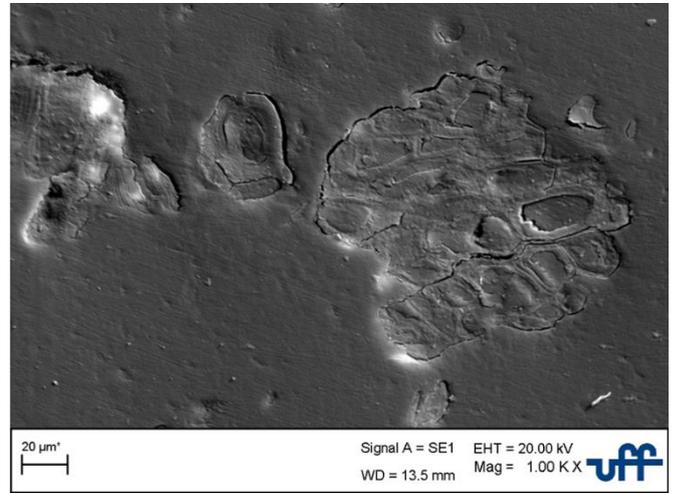
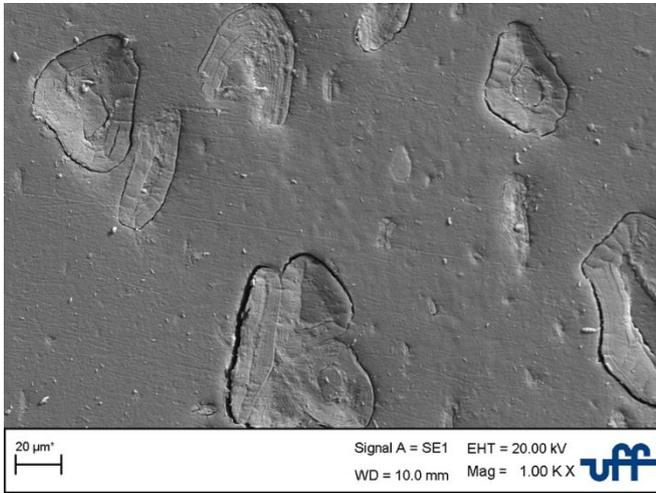
- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia.**

Figura 51 - Micrografias do compósito com 15% de macadâmia.



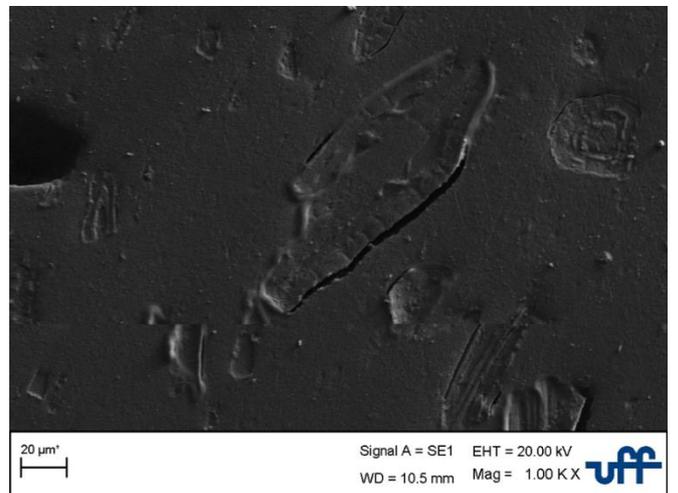
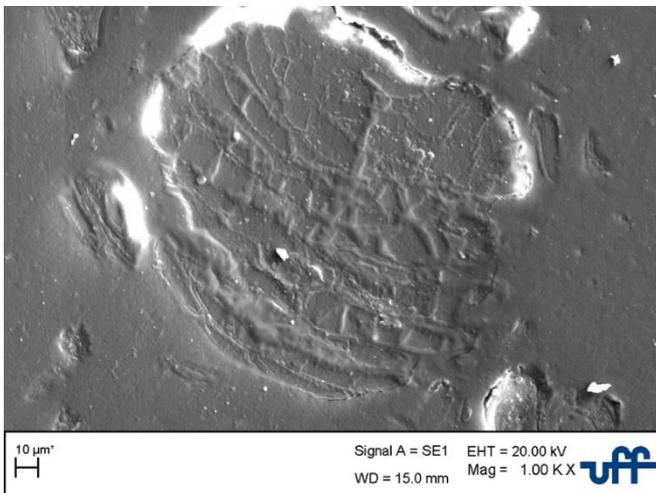
- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia.**

Figura 52 - Micrografias do compósito com 20% de macadâmia.



- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia.**

Figura 53 - Micrografias do compósito com 25% de macadâmia.



5.4 Termogravimetria (TGA-DTG)

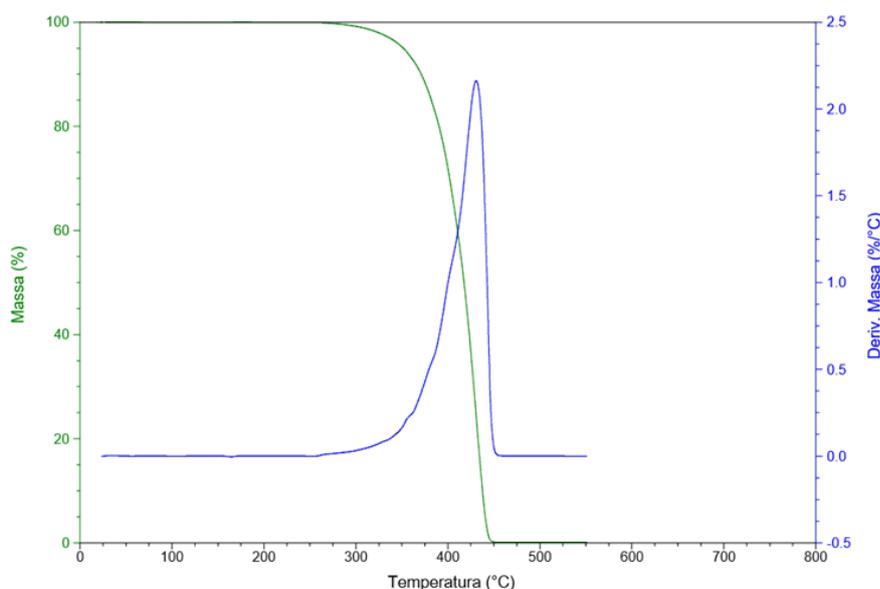
A TGA permitiu avaliar, entre outros parâmetros, a temperatura em que os compósitos e PP puro começaram a degradar e sua derivada (DTG) indicam a perda de massa do material em cada estágio, gerando informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material.

Então os gráficos a seguir, mostram que as curvas TGA do PP puro, Figura 54 e dos compósitos, Figuras 55 a 58, apresentam comportamentos diferentes. O processo de degradação do PP puro ocorreu somente em uma fase, enquanto nos compósitos ocorreram em duas fases. A primeira fase corresponde à decomposição das fibras e a segunda da matriz.

É observado pelas curvas DTG que ao inserir maior quantidade de reforço na matriz houve um ligeiro aumento da estabilidade térmica do compósito quando comparados ao PP mostrado nas Figuras 54 e 58 respectivamente. Comprovando que as fibras agem positivamente na matriz polimérica aumentando a temperatura de degradação dos compósitos. Também conseguimos notar que os picos principais da DTG são muito próximos, tanto para o PP puro (431°C), Figura 54, como para os compósitos (432°C), Figuras 55 a 58, o que caracteriza uma pequena influência da carga na estabilidade da matriz.

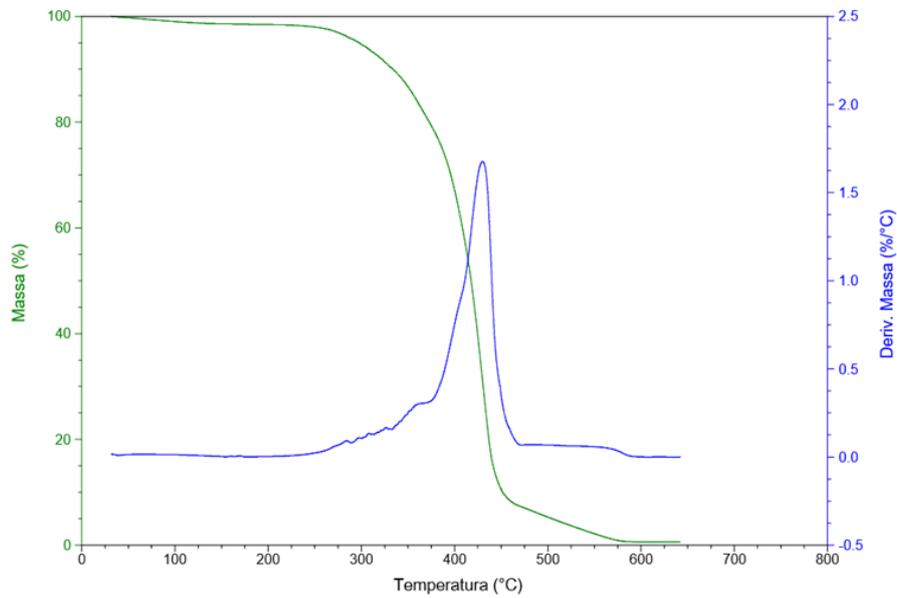
- **Amostra do polipropileno puro:**

Figura 54 - Curvas termogravimétricas da matriz, PP.



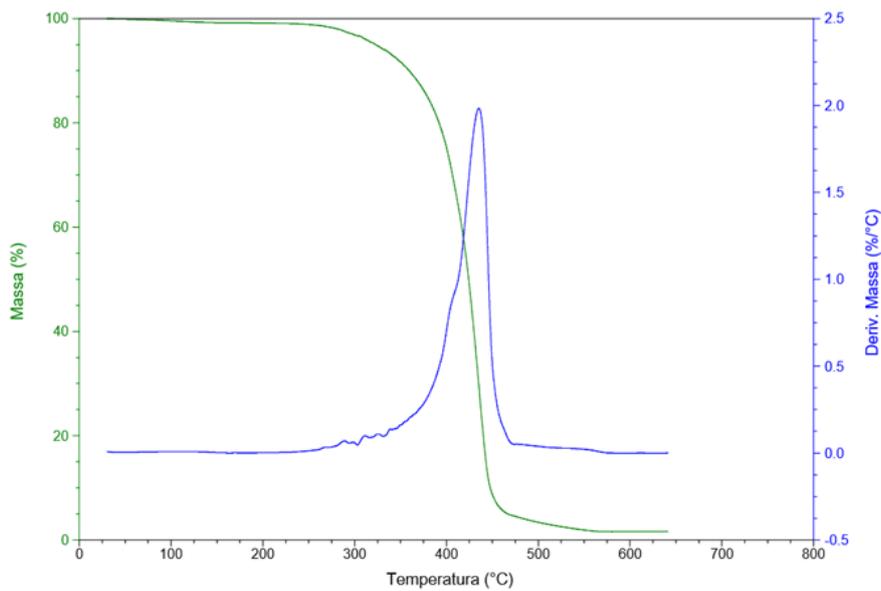
- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 55 - Curvas termogravimétricas do compósito com 10% de reforço.



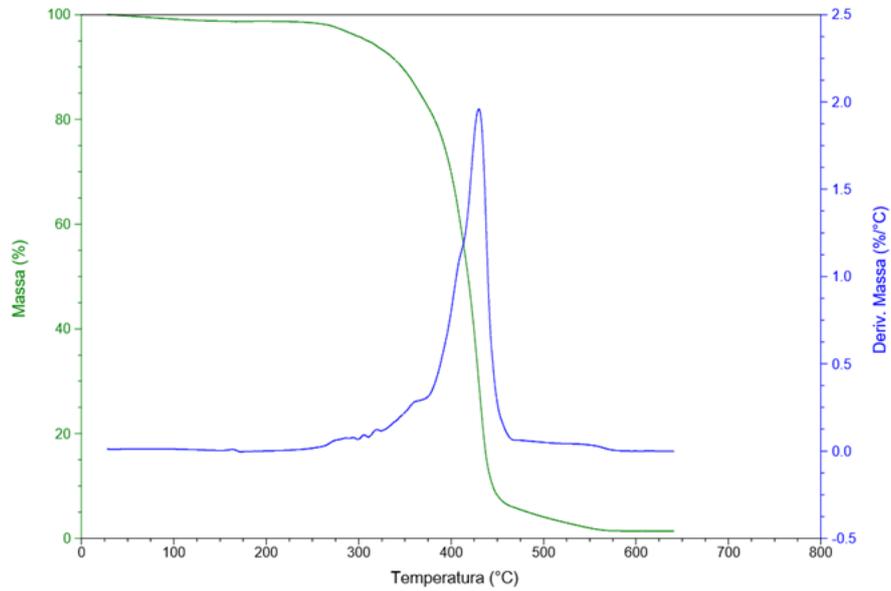
- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia:**

Figura 56 - Curvas termogravimétricas do compósito com 15% de reforço.



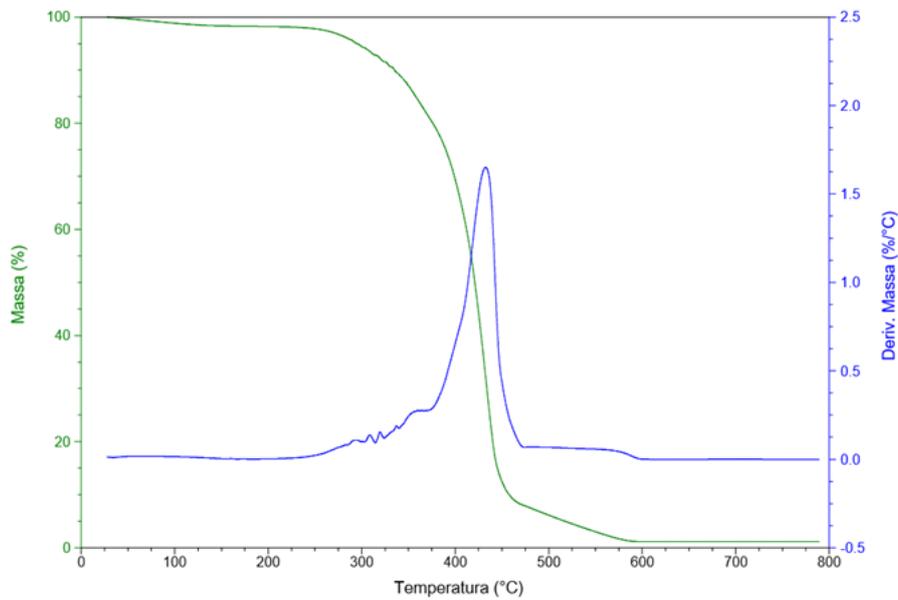
- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia:**

Figura 57 - Curvas termogravimétricas do compósito com 20% de reforço.



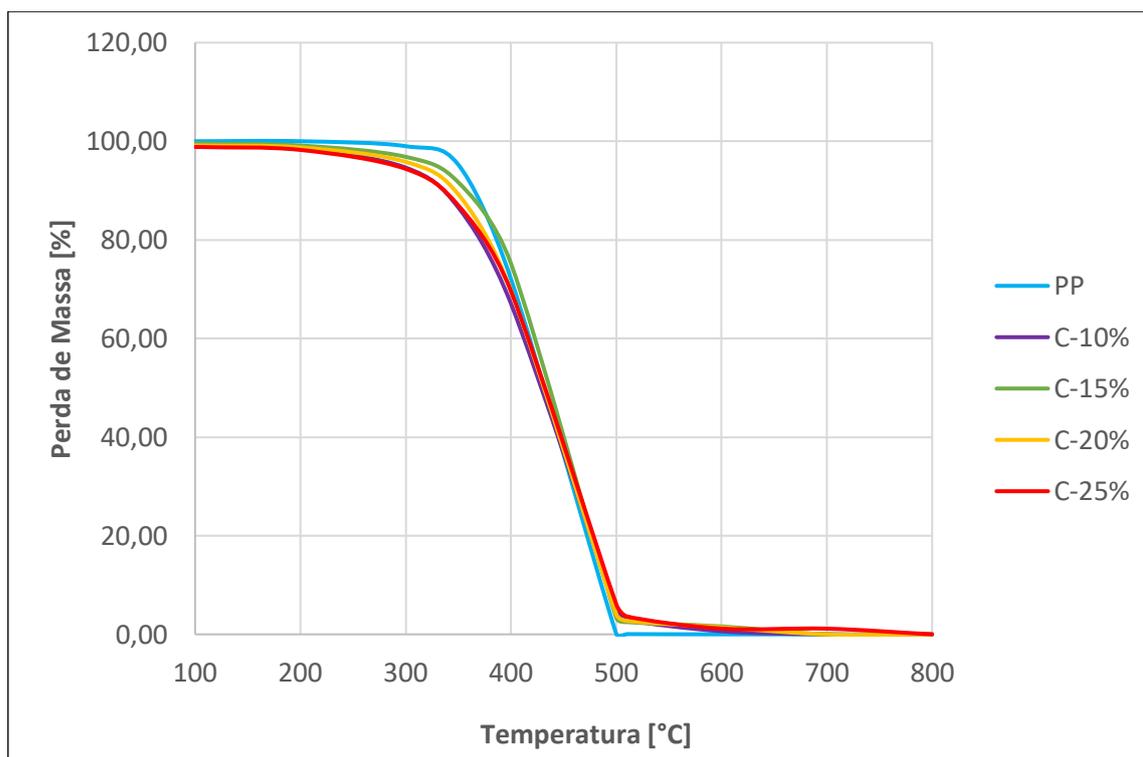
- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia:**

Figura 58 - Curvas termogravimétricas do compósito com 25% de reforço.



Na Figura 59, é possível verificar que com a incorporação das fibras de noz macadâmia na matriz de polipropileno observa-se um aumento das temperaturas de degradação. Pôde-se verificar que todos os compósitos apresentaram maior estabilidade térmica do que PP puro, com maior destaque para a amostra C-25%, que apresentaram maior estabilidade térmica dentre os demais compósitos. No caso da amostra com C-25%, provavelmente devido à maior quantidade de reforço na matriz, aumentando a temperatura de degradação destas amostras.

Figura 59 - Curvas de TG dos materiais.



A Tabela 6 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação do PP puro e dos compósitos. Observa-se que com a inserção das fibras fez com que o pico de degradação tivesse temperaturas superiores do que o do PP puro.

A inserção de fibras na matriz nessa faixa de temperatura (500 a 600°C) causa queda na perda de massa quando comparada ao polímero puro. Essa melhora ocorreu devido à adesão entre fibra e matriz, podendo assim melhorar as propriedades mecânicas.

Comportamento semelhante foi evidenciado por ANDRADE (2015) no estudo polietileno de baixa densidade reforçados com fibras provenientes da casca de noz macadâmia.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem concluir que a temperatura segura de trabalho desses compósitos é em torno de (200°C – 250°C).

Tabela 6 - Resultados das curvas TGS-DTG

Amostras	Perda de Massa (%)									Temperatura	
	100°C	200°C	300°C	350°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	de	Degradação (°C)
PP	0,00	0,00	1,00	4,76	27,95	99,90	100,00	100,00	100,00	-----	300,01
C-10%	0,98	1,54	5,34	13,44	32,93	94,67	99,38	100,00	100,00	268,18	444,63
C-15%	0,42	0,86	3,16	8,33	24,80	96,63	98,40	100,00	100,00	280,13	447,61
C-20%	0,85	1,25	4,18	10,78	30,24	95,92	98,59	100,00	100,00	291,30	441,83
C-25%	1,15	1,76	5,60	13,02	30,40	93,89	98,84	98,85	100,00	264,23	446,93

5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica permitiu conhecer as temperaturas de fusão e de cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos).

Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c) foi empregada a Equação 15 (GONÇALVES, 2018).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{W \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde, ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; W é a fração em massa do PP encontrado no compósito. O valor ΔH_m^0 para o PP encontrado foi de 138 J/g (GONÇALVES, 2018).

Analisando as Figuras 60 a 64 e a Tabela 7, nota-se que não há mudança significativa na temperatura de fusão do PP após a adição das fibras. Portanto, concluiu-se que a inserção das fibras de macadâmia não influenciou no valor da T_m . Comportamento similar foi observado no trabalho de materiais compósitos de PP com argila (LÍBANO, 2012). As análises térmicas dos compósitos de PP contendo casca de aveia também mostraram que a adição da fibra não provocou alterações da temperatura de fusão cristalina dos compósitos, que se manteve entre 164 °C e 166°C (FURLAN, 2012).

Estudos com compósitos de PP reforçados com bagaço de cana de açúcar ressignificado e com bagaço hidrolisado por enzimas apontaram que a temperatura de fusão praticamente não se alterou quando comparado o PP com os respectivos compósitos. Porém, foi observada uma redução significativa da entalpia de fusão ao introduzir a fase dispersa do compósito (OLIVEIRA, 2014).

Comportamento similar pode ser observado através do perfil das medidas, Tabela 7, que revela redução da entalpia mediante adição de fibras de noz macadâmia na matriz polimérica.

A diminuição do ΔH indicam uma diminuição do grau de cristalinidade com o aumento de reforço de casca de noz macadâmia na matriz.

Comportamento semelhante foi evidenciado por SANTOS (2012) no estudo de compósitos de polipropileno reciclados e pó de coco, onde também encontrou uma diminuição do grau de cristalinidade.

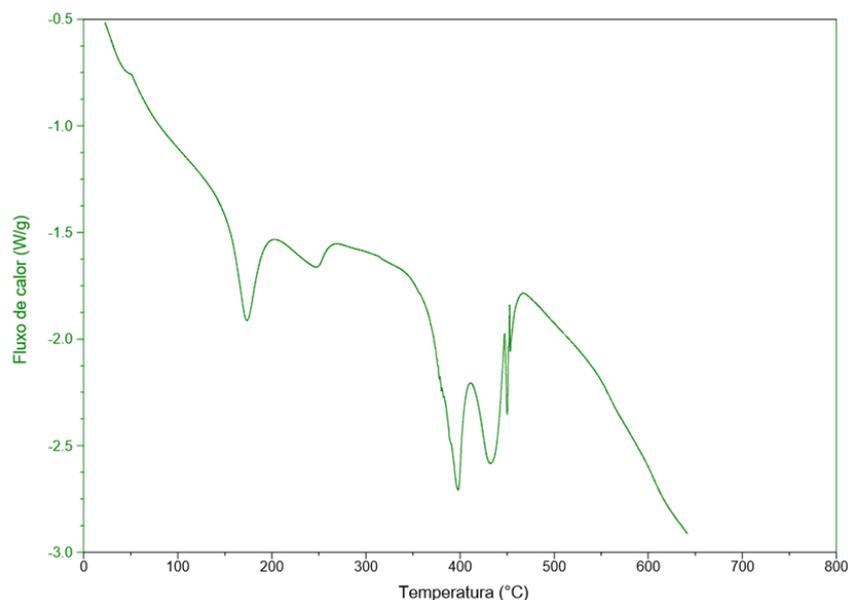
Santos (2012) afirma ainda que este comportamento pode estar associado a um aumento da viscosidade das partículas do reforço, que dificultou o alinhamento das cadeias para a formação da estrutura cristalina.

Tabela 7 - Resultados da curva DSC.

Amostras	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PP	173,11	65,57	47,51
C-10%	168,45	39,71	31,97
C-15%	168,59	51,03	43,50
C-20%	167,74	46,39	42,02
C-25%	168,24	30,52	29,49

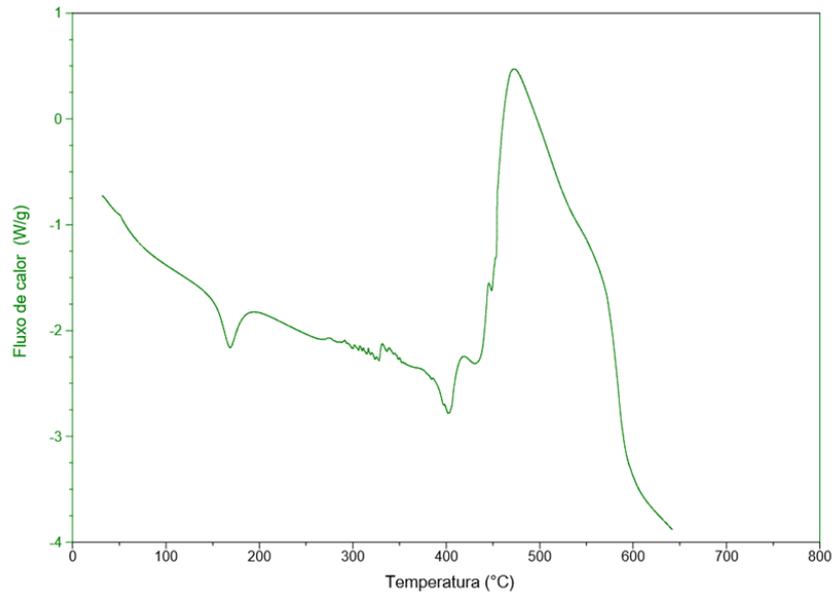
- **Amostra do polipropileno puro:**

Figura 60 - Curva de DSC do PP.



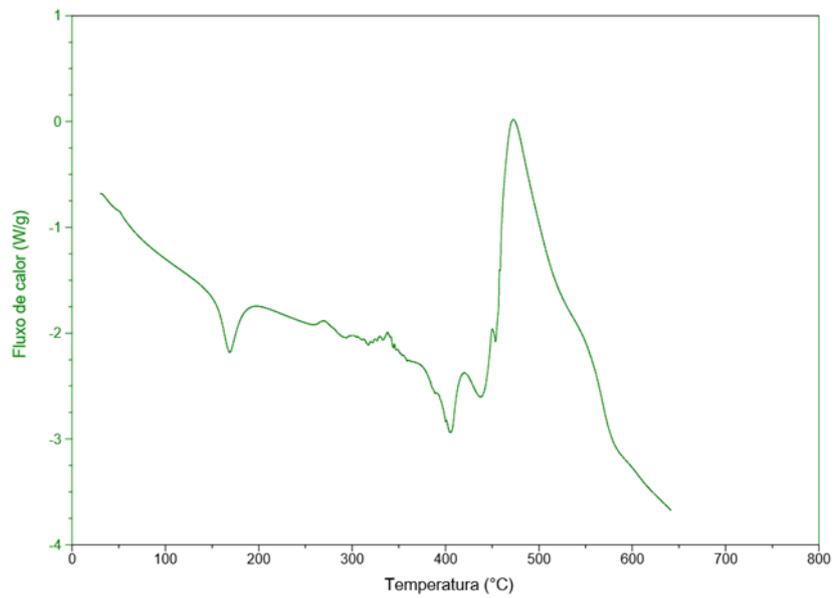
- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 61 - Curva de DSC do compósito com 10% de reforço.



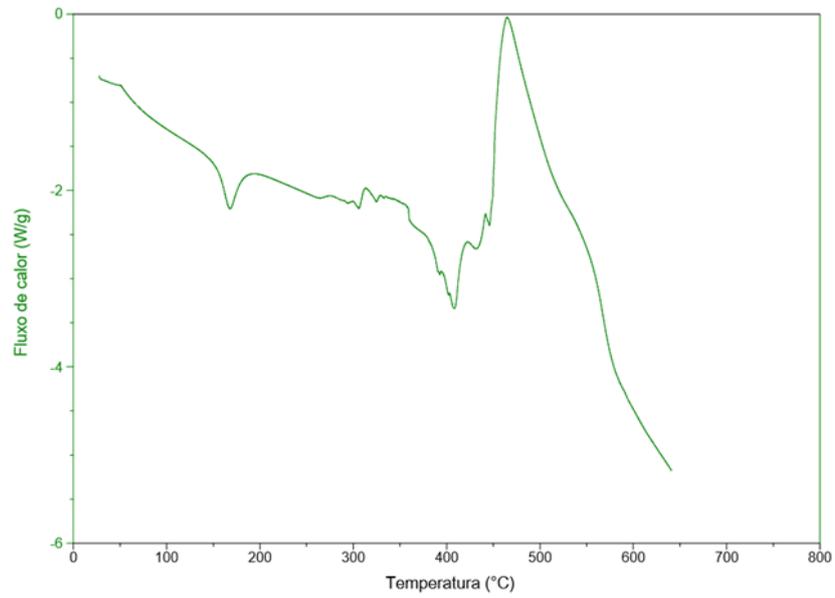
- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia:**

Figura 62 - Curva de DSC do compósito com 15% de reforço.



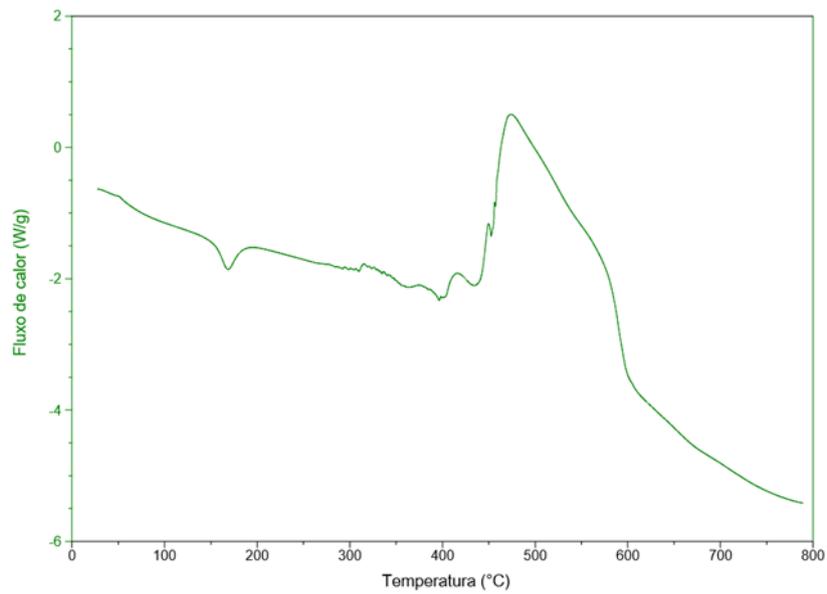
- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia:**

Figura 63 - Curva de DSC do compósito com 20% de reforço.



- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia:**

Figura 64 - Curva de DSC do compósito com 25% de reforço.



5.6 Dureza

Foram realizadas 10 medidas de dureza Vickers para cada amostra para então avaliar se a inserção da casca de noz macadâmia iria melhorar as propriedades mecânicas do material. A Tabela 8 mostra a dureza média e o desvio padrão medidos.

Segundo Hargitai (2008), em geral, as propriedades mecânicas são aumentadas pelo aumento do conteúdo de fibras nos polímeros. No entanto, variações dependem do tipo de fibras, carga de fibra, forma e tamanho das fibras nos polímeros.

Analisando a Tabela 8 e também a Figura 65, é possível notar que a dureza diminuiu ao inserir o reforço de noz macadâmia comparando os valores dos compósitos com o polipropileno puro.

Tabela 8 - Dureza Média.

Amostras	Dureza Média (HV)	Desvio Padrão (HV)
PP	10,3570	0,4918
C-10%	9,1770	0,8241
C-15%	9,5400	0,2728
C-20%	10,2440	1,1797
C-25%	10,2390	1,6298

Sreekala (2002), realizaram investigações do comportamento mecânico de compósitos híbridos à base de fenol-formaldeído reforçados com fibras de vidro e dendê. Foi estabelecido que a hibridização de fibras de dendezeiro com fibras de vidro melhorou as propriedades mecânicas, tais como resistência a tração, e resistência a flexão, mas diminuiu a propriedade de dureza. Ele afirma ainda que a dureza e a densidade dos compósitos estão inter-relacionadas. A densidade do composto híbrido diminui à medida que a quantidade de fibra OPEFB aumenta. Composto de fibra OPEFB puro mostra a menor densidade. Assim, o peso do compósito pode ser consideravelmente reduzido pelo reforço de fibra de óleo de palma.

Ramanaiah (2012), desenvolveu um novo compósito com matriz polimérica reforçada com fibra natural de sementes de borassus com vários conteúdos de volume de fibra variando de 0,116 a 0,305. Estudando a variação das propriedades mecânicas, observaram que a dureza dos compósitos diminuiu com o aumento do teor de fibras.

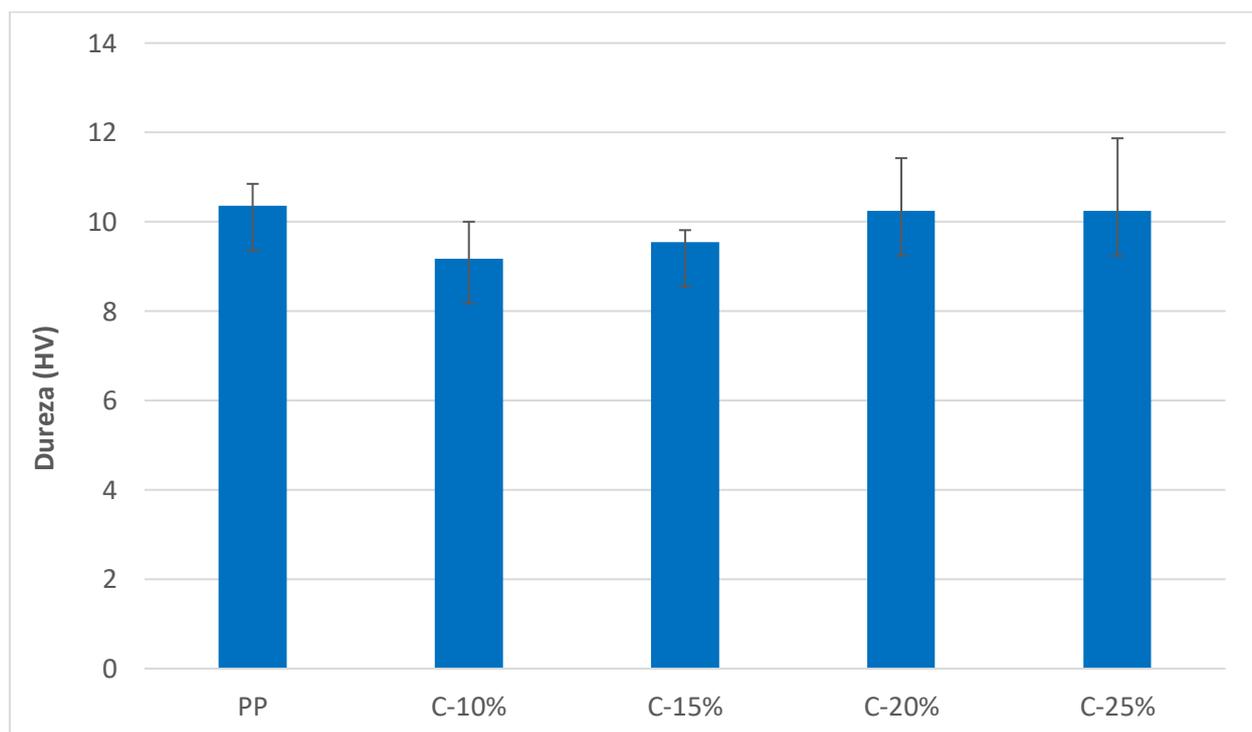
Segundo Grushnikov (1970) a remoção da lignina resinosa (que é considerada mais frágil do que a celulose) poderia explicar a diminuição da dureza dos compósitos. Uma vez que a lignina é

uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais.

Silva (2010) em seu trabalho sobre compósitos poliméricos com fibras de curauá obteve resultados semelhantes e afirma ainda que a provável causa nessa redução de dureza é o envelhecimento da resina (matéria-prima), ou seja, a perda de estireno ao longo do tempo (durante a estocagem) e conseqüente aumento da viscosidade da resina, provocando dificuldades no molhamento das fibras e possível aumento do teor de defeitos (vazios) superficiais.

Então através dos resultados obtidos, como mostra a Figura 65, pode-se supor que a diminuição da dureza pode ter se dado pelo envelhecimento do material, uma vez que o mesmo foi processado no ano de 2015 ou até mesmo a remoção da lignina no processo de lavagem das fibras.

Figura 65 - Dureza Média e Desvio Padrão.



5.7 Elipsometria (SE)

Após a realização das medidas de rugosidade, as amostras de PP puro e as amostras de compósitos com 10%, 15%, 20% e 25% com casca de noz macadâmia foram utilizadas para a determinação dos parâmetros Ψ e Δ via elipsometria. Ao analisar as medidas verificou-se grandes

flutuações dificultando a modelagem dos dados, então para um melhor resultado as amostras de PP, C10% e C15% foram realizadas a média de 100 pontos devido as grandes flutuações, as demais C20% e C25%, foram utilizadas a medidas geradas diretamente no elipsômetro (média de 3 pontos) pois ao realizar a média de 100 não houve grandes mudanças e a modelagem não foi afetada.

Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

5.8 Modelamento

Após obter os parâmetros elipsométricos Ψ e Δ via elipsometria, então com os dados experimentais, preparou-se um modelo estrutural para cada amostra.

Foram aplicadas assim para o uso deste modelo leis de dispersão (Gauss, Lorentz, Sellmeier e Cauchy com cauda de Urbach). Os dados experimentais foram comparados com os gerados pelos modelos computacionais.

As Figuras 76 a 85 mostram os resultados desta comparação para o PP puro e os compósitos com reforço de 10%, 15%, 20% e 25% de casca de noz macadâmia através do ajuste entre as curvas $\tan(\Psi)$ e o $\cos(\Delta)$, medidas e geradas pelo modelo, em função do comprimento de onda para cada amostra, onde se gerou um parâmetro estatístico R^2 entre 90% e 98% e RSME baixos, que são apresentados na Tabela 9.

Hilfiker (2018), obteve em seu trabalho, parâmetros estatísticos semelhantes com R^2 de 90%, e afirma ainda, que há menos fontes de erro, pois o substrato (ar) é ideal, sem materiais ou camadas adicionais.

Santana (2015), em seu trabalho com polímeros obteve um R^2 de 98% e 97%, análogos ao deste trabalho, e afirma ainda que houve uma concordância do modelo a realidade medida.

Tabela 9 - Confiabilidade dos parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para cada amostra.

Amostra	R^2	RMSE
PP	0,98123	0,00010
C-10%	0,92967	0,00055
C-15%	0,92916	0,00006
C-20%	0,90256	0,00073
C-25%	0,90261	0,00065

- **Amostra do polipropileno puro:**

Figura 66 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra PP.

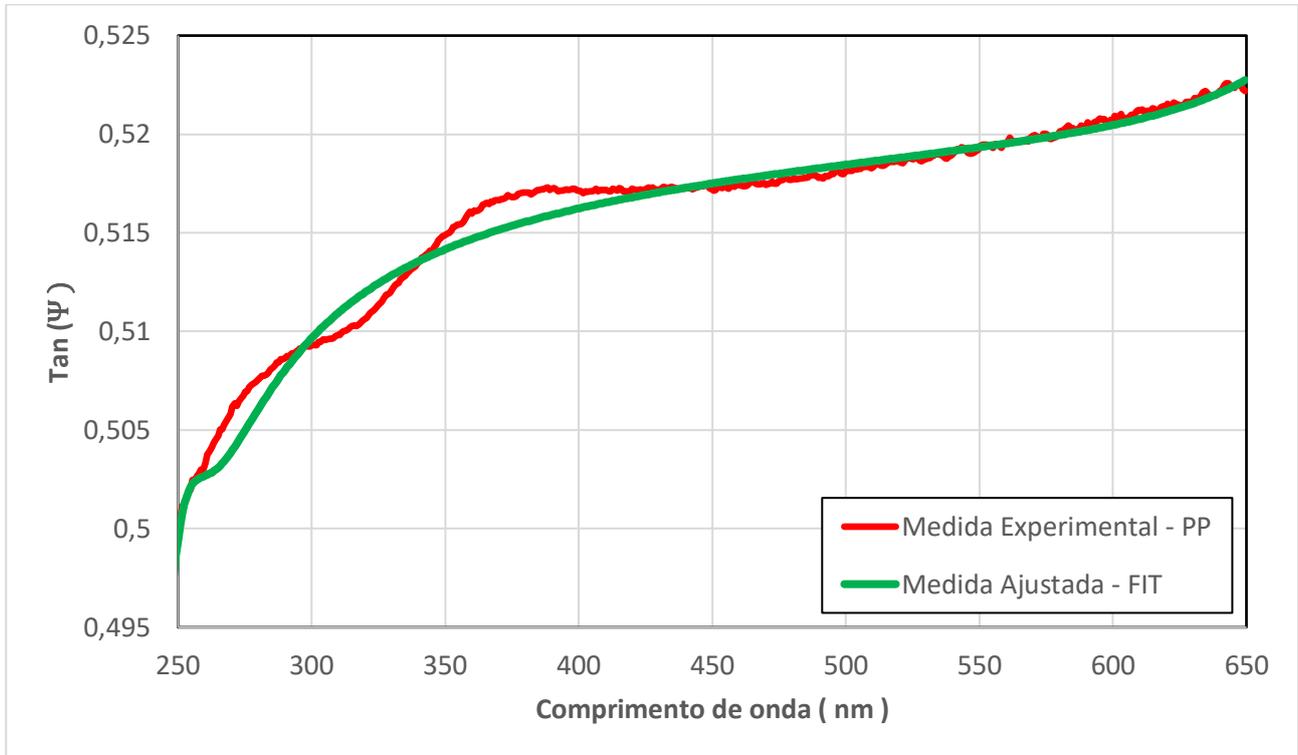
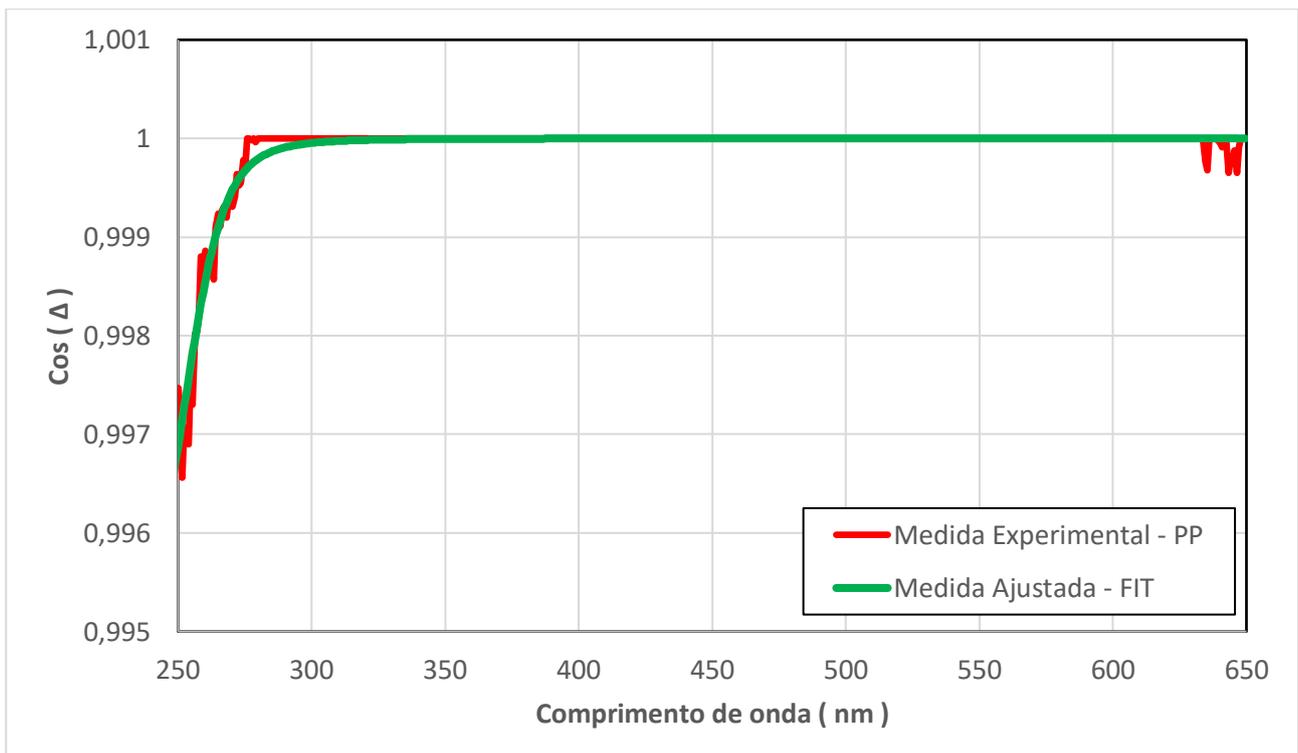


Figura 67 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra PP.



- **Amostra do compósito com 10% de macadâmia:**

Figura 68 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C- 10%.

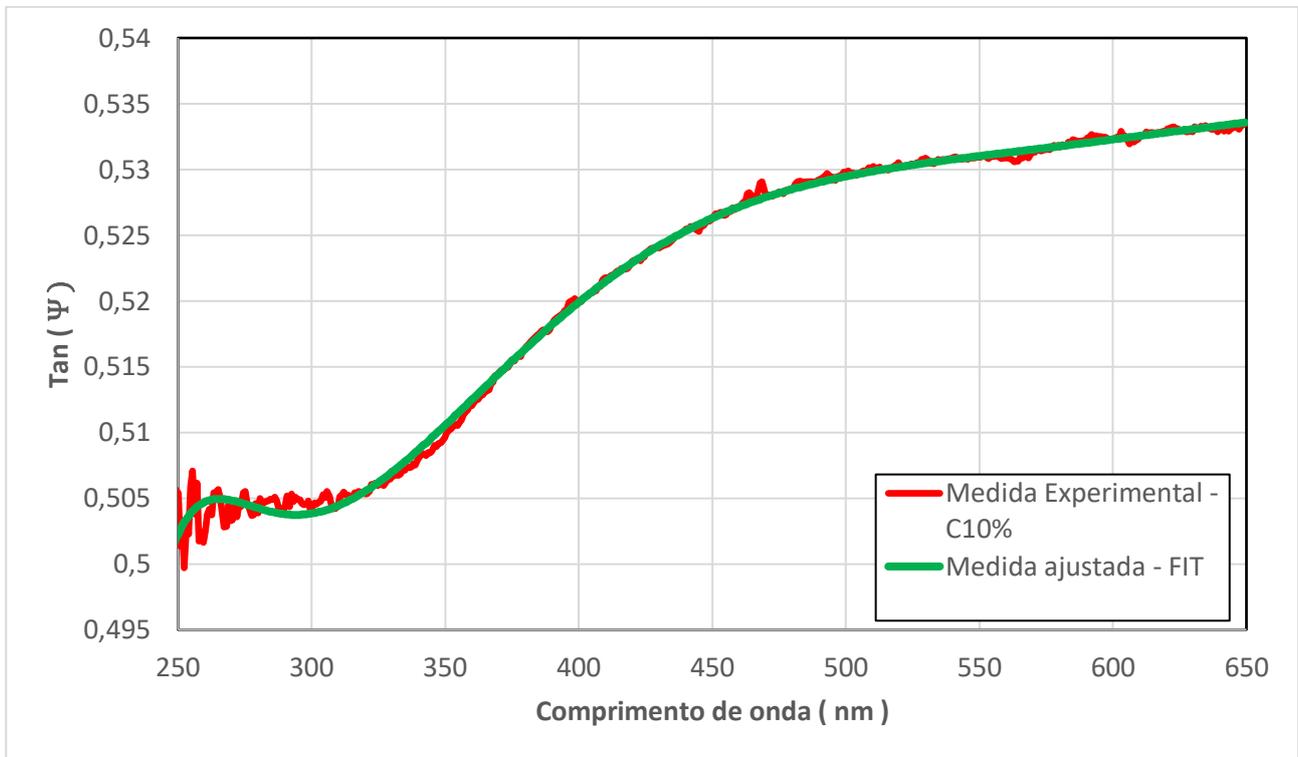
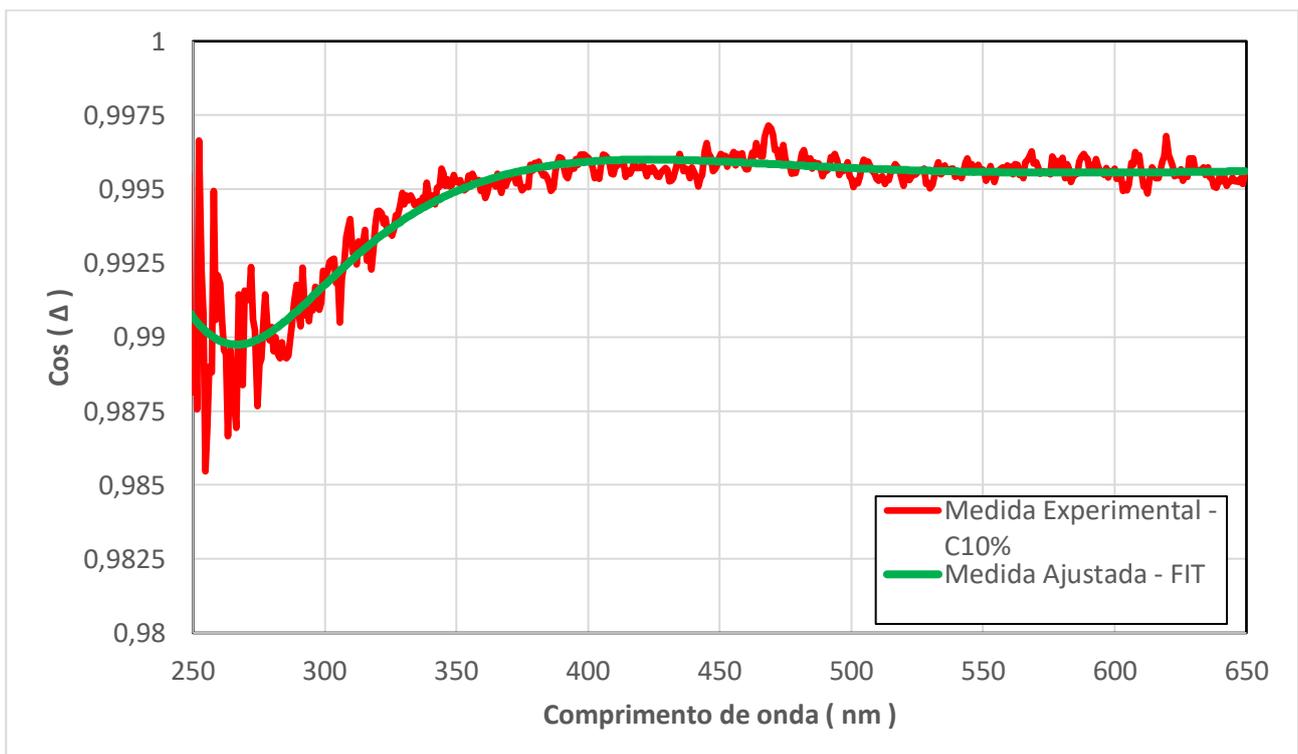


Figura 69 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-10%.



- **Amostra do compósito com 15% de macadâmia:**

Figura 70 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C- 15%.

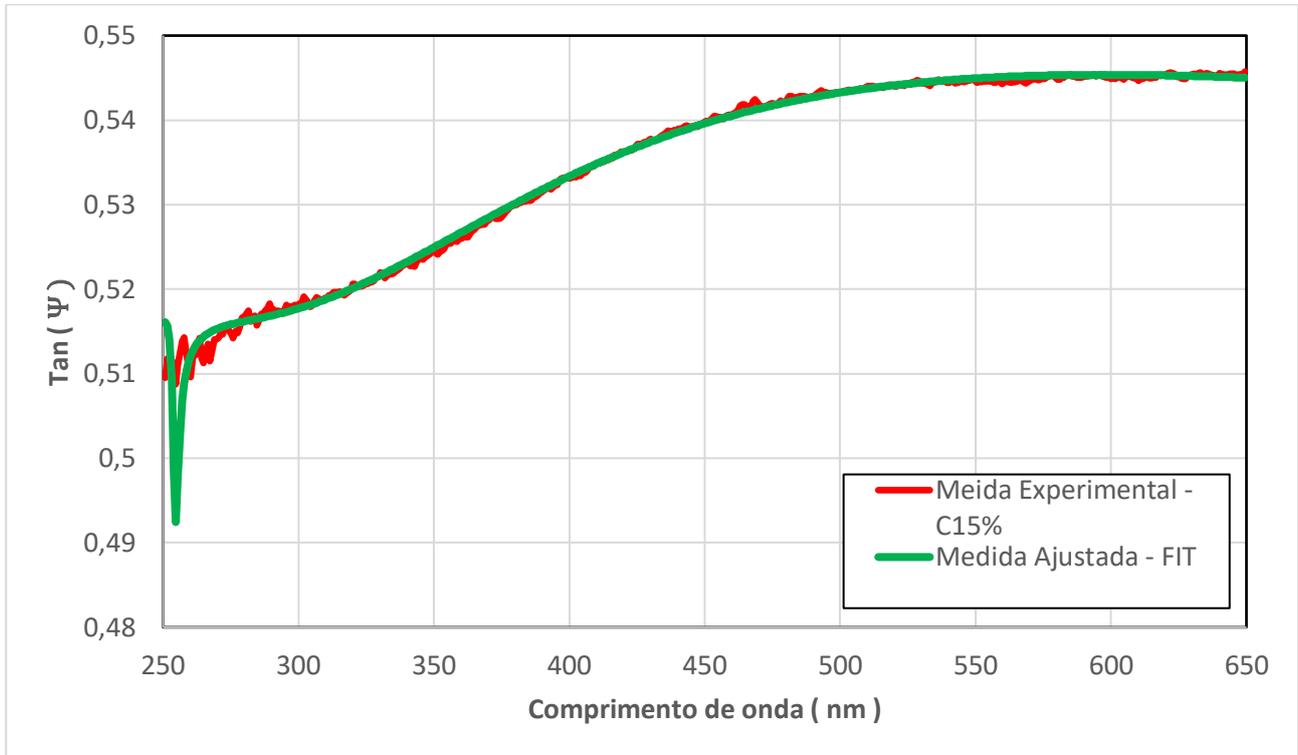
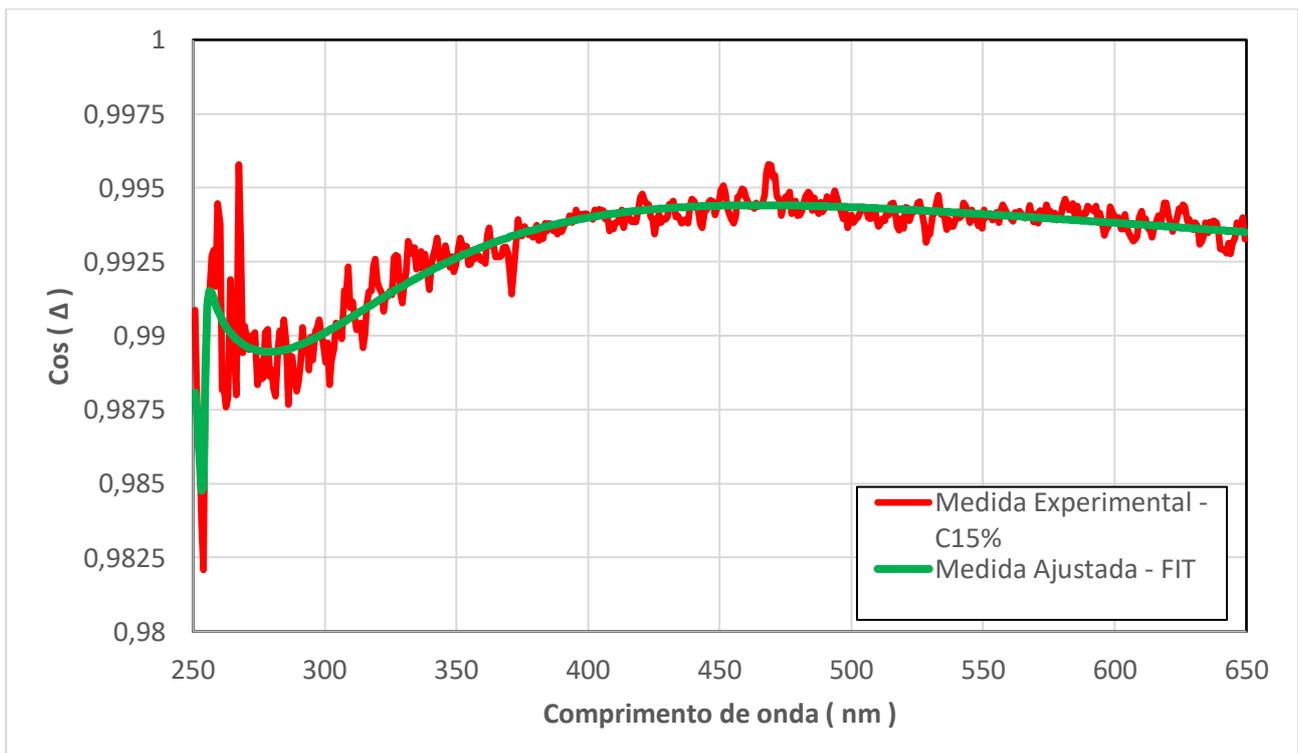


Figura 71 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-15%.



- **Amostra do compósito com 20% de macadâmia:**

Figura 72 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C- 20%.

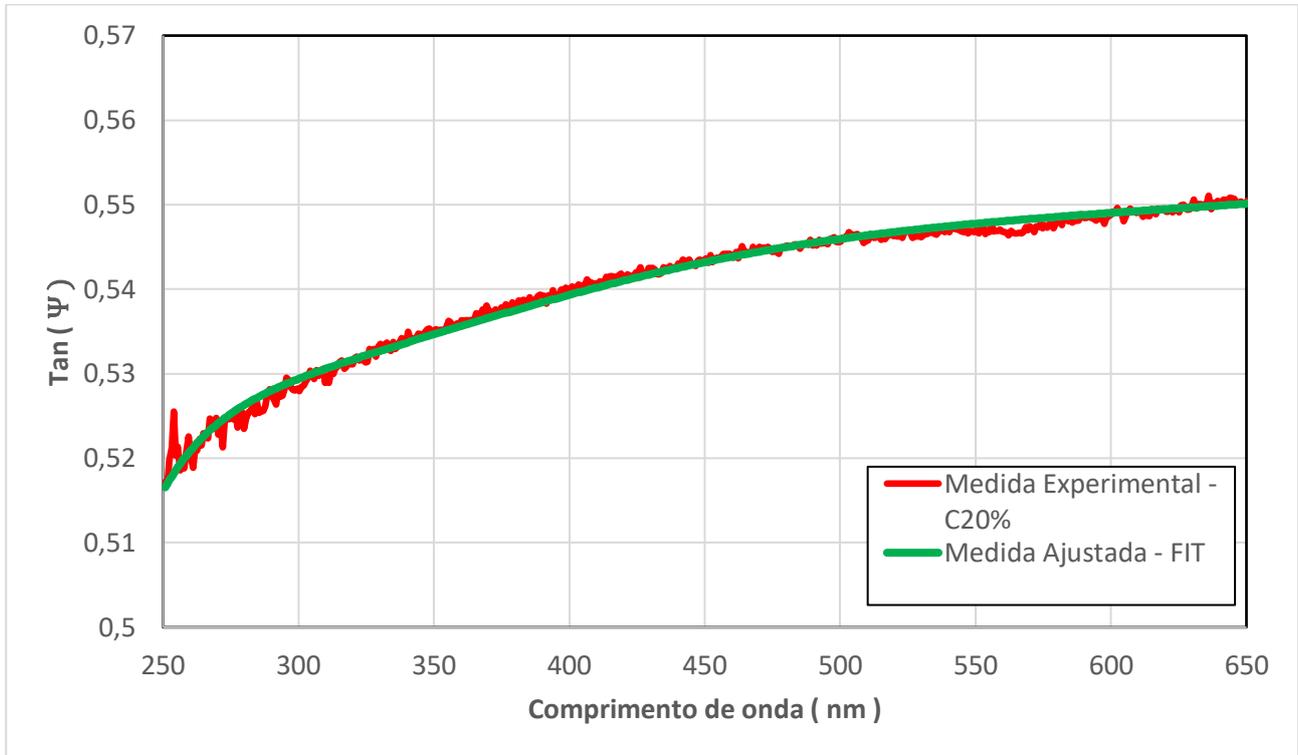
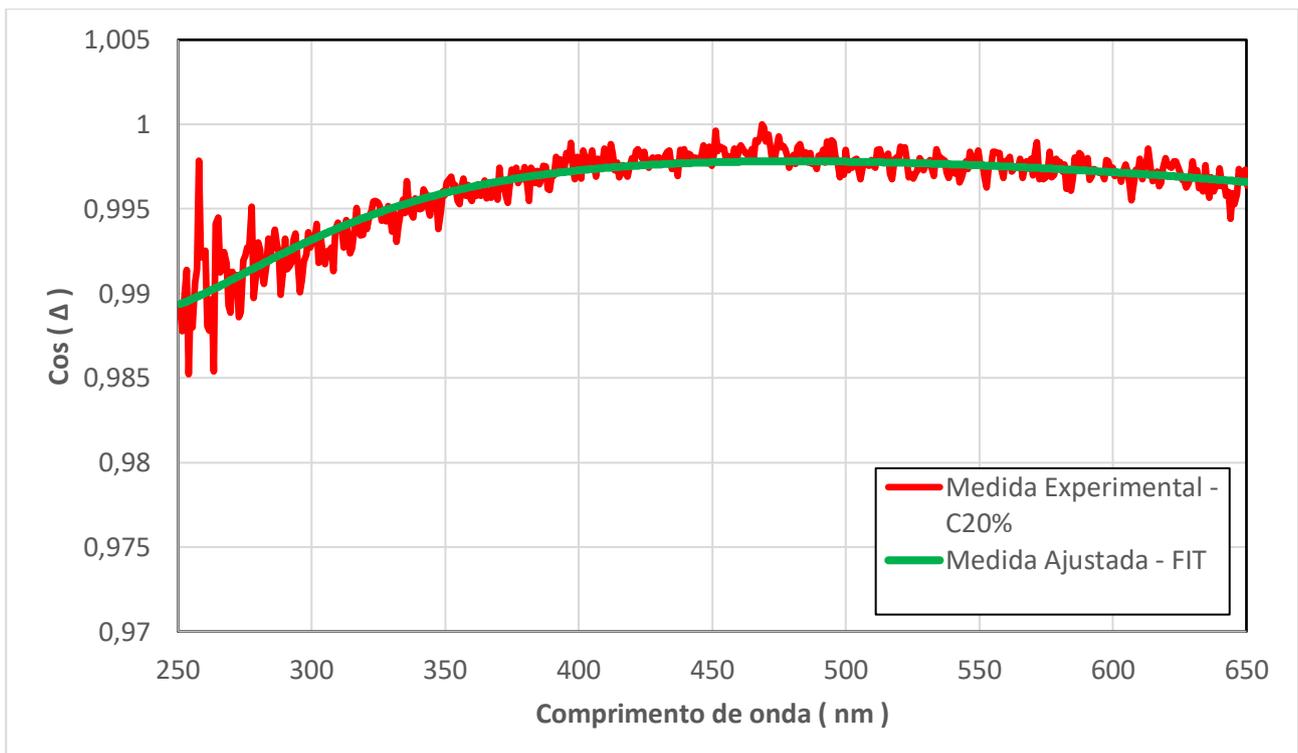


Figura 73 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-20%.



- **Amostra do compósito com 25% de macadâmia:**

Figura 74 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\tan(\Psi)$ para amostra C- 25%.

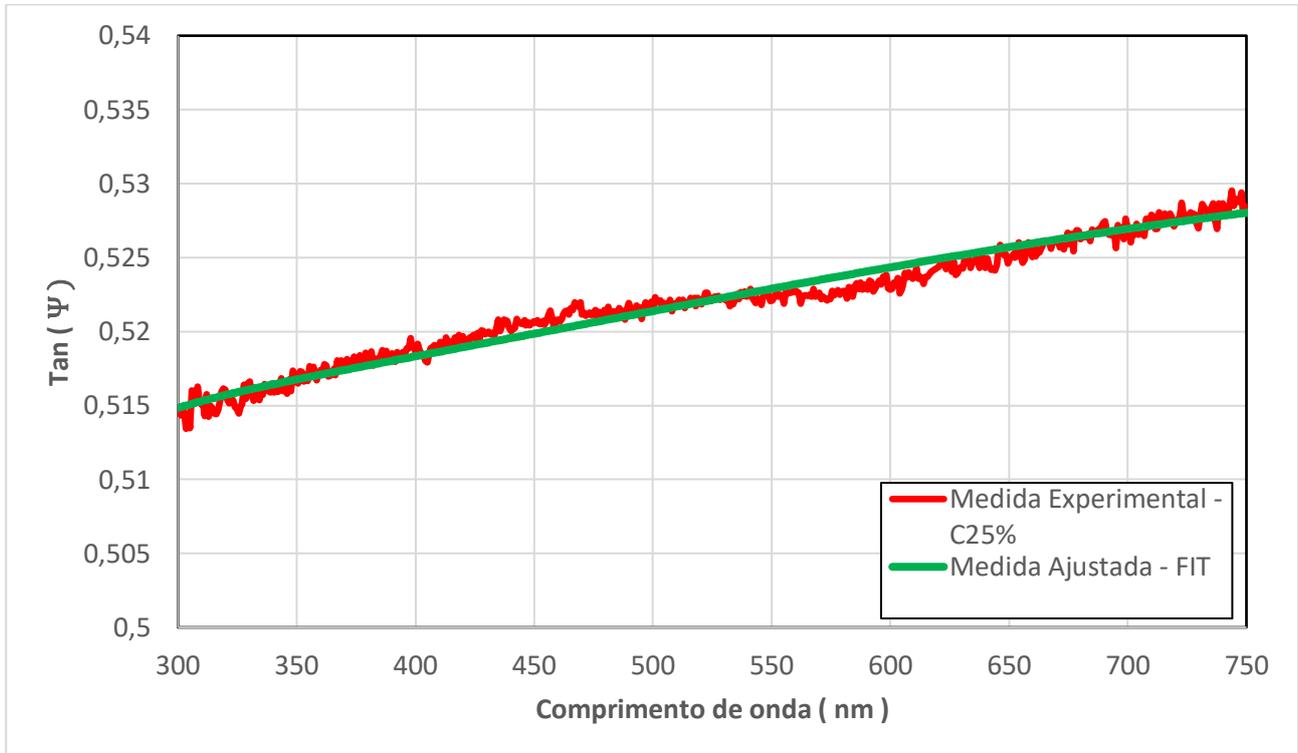
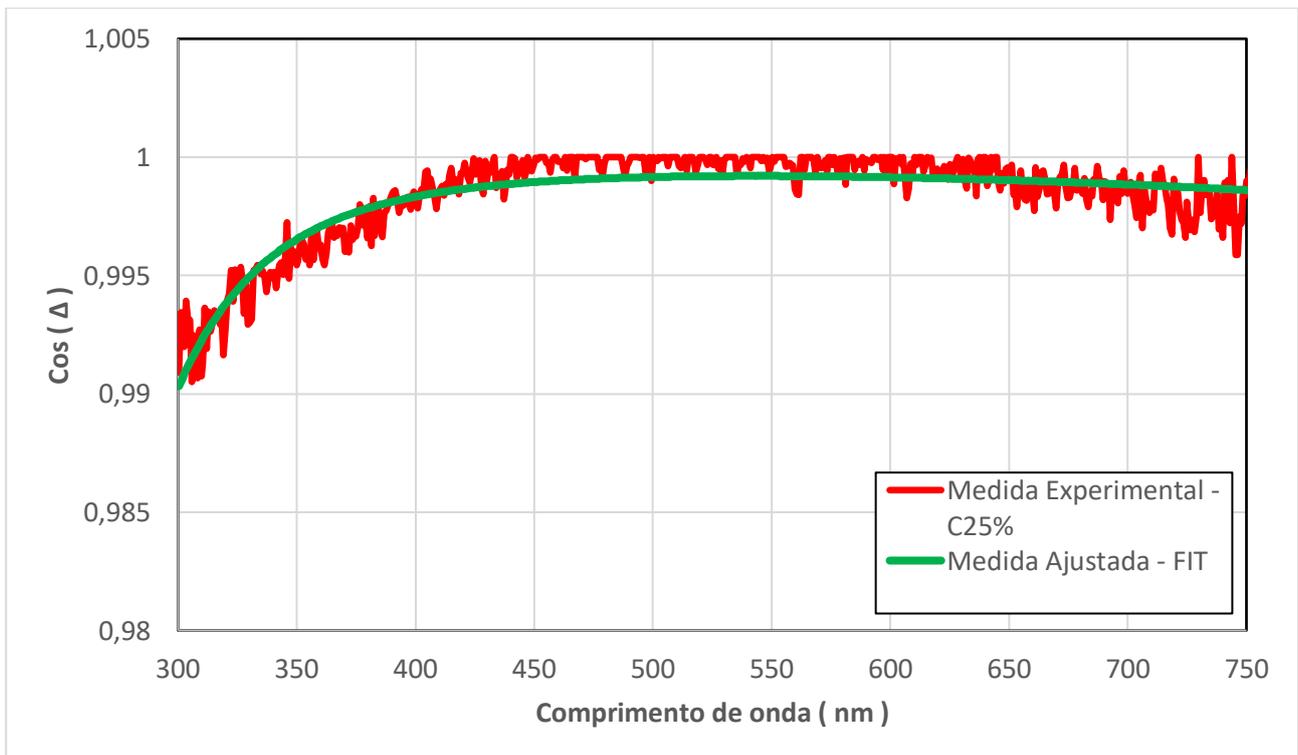


Figura 75 - Comparação das curvas de medidas experimentais e teóricas de $\cos(\Delta)$ para amostra C-25%.



5.9 Propriedades Ópticas (coeficiente de extinção k e índice de refração n)

Os índices de refração e coeficiente de extinção para o conjunto de amostras PP puro e os compósitos com 10%, 15%, 20% e 25% foram obtidos sob ângulo de incidência de 75° e foram considerados uma variação do comprimento de onda entre 250 e 650nm, devido as grandes flutuações que as amostras apresentaram.

Pode-se então observar que o índice de refração médio dos compósitos aumentou quando comparados com o do polipropileno puro, como mostra a Tabela 10. A flutuação observada pode ser atribuída a não uniformidade das amostras, como evidenciado nas análises de MO, MC e MEV. Já na Tabela 11, é apresentado o coeficiente de extinção médio (k) do polipropileno e dos compósitos, onde foi possível verificar que os resultados são próximos a zero.

Segundo Liua (2011), alguns polímeros têm índices de refração (n) superiores a 1,7, contudo, eles geralmente apresentam elevadas dispersões ópticas e absorvem intensamente na região do visível, o que limita a sua aplicação em dispositivos ópticos.

Portanto, ao incorporar materiais inorgânicos que possuem altos índices de refração nas matrizes poliméricas pode-se amenizar essas deficiências e derivar em sistemas que têm índices de refração que são ajustáveis ao longo de um amplo intervalo. A partir disso, ultimamente, alguns estudos vêm demonstrando sínteses destes materiais híbridos polímero/inorgânicos que mostram as características de possuir altos índices de refração. Visando então a alteração das propriedades ópticas (ELIM, 2011).

Callister (2016), afirma que o valor médio de n para o polipropileno é 1,49, próximo ao valor medido neste trabalho que foi de 1,44 e, portanto, dentro do esperado.

Segundo Arsova (2006) quando o valor do coeficiente de extinção tende de zero, aponta que o filme é transparente para os comprimentos de onda estudados. Contudo Prusi (2002) afirma que os valores de k são próximos a zero, mas nunca zero e entende-se que são semicondutores. Conforme os resultados obtidos, não se pode afirmar que os mesmos apresentam estas características. Todavia o baixo valor indica que eles absorvem pouca luz na faixa de comprimento de onda modelada.

Tabela 10 - Índice de refração médio para cada amostra.

Índice de refração (n)				
PP	C-10%	C-15%	C-20%	C-25%
1,432	1,529	1,498	1,487	1,547

Figura 76 - Índice de refração médio de cada amostra em função do λ .

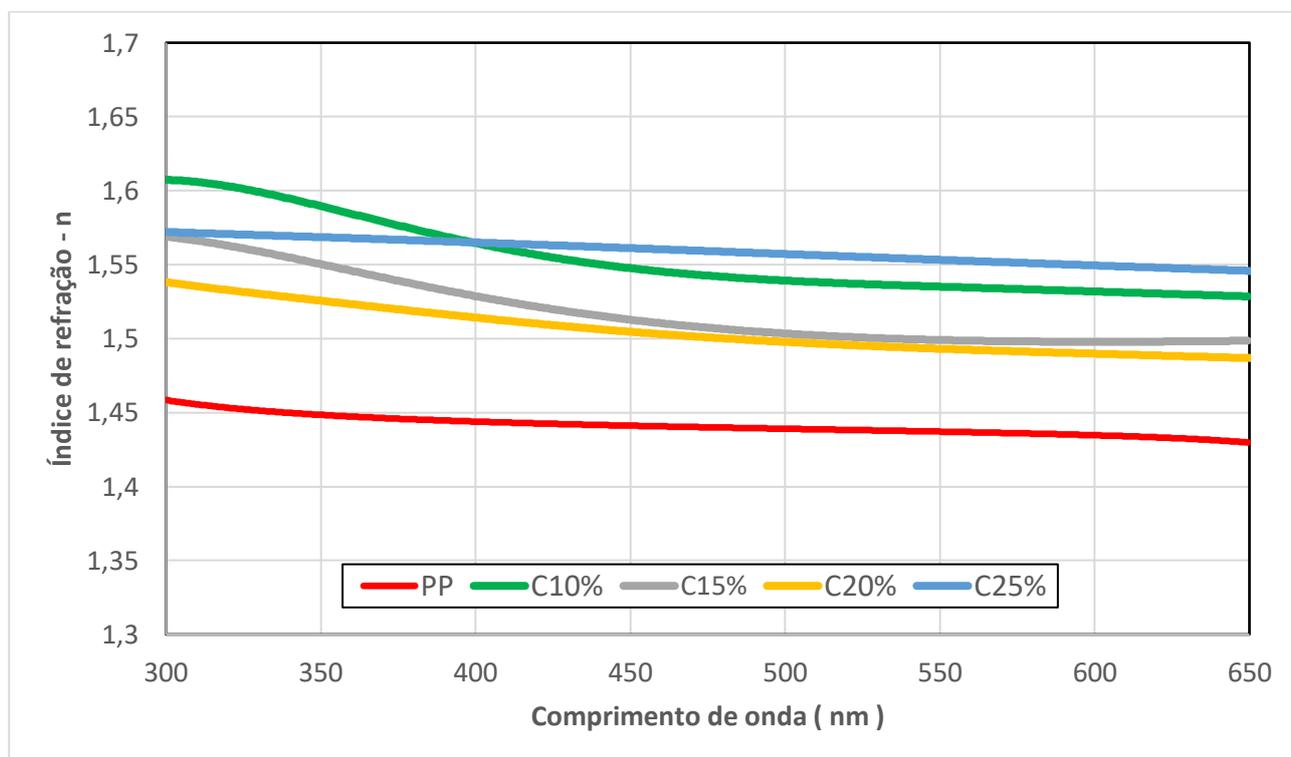
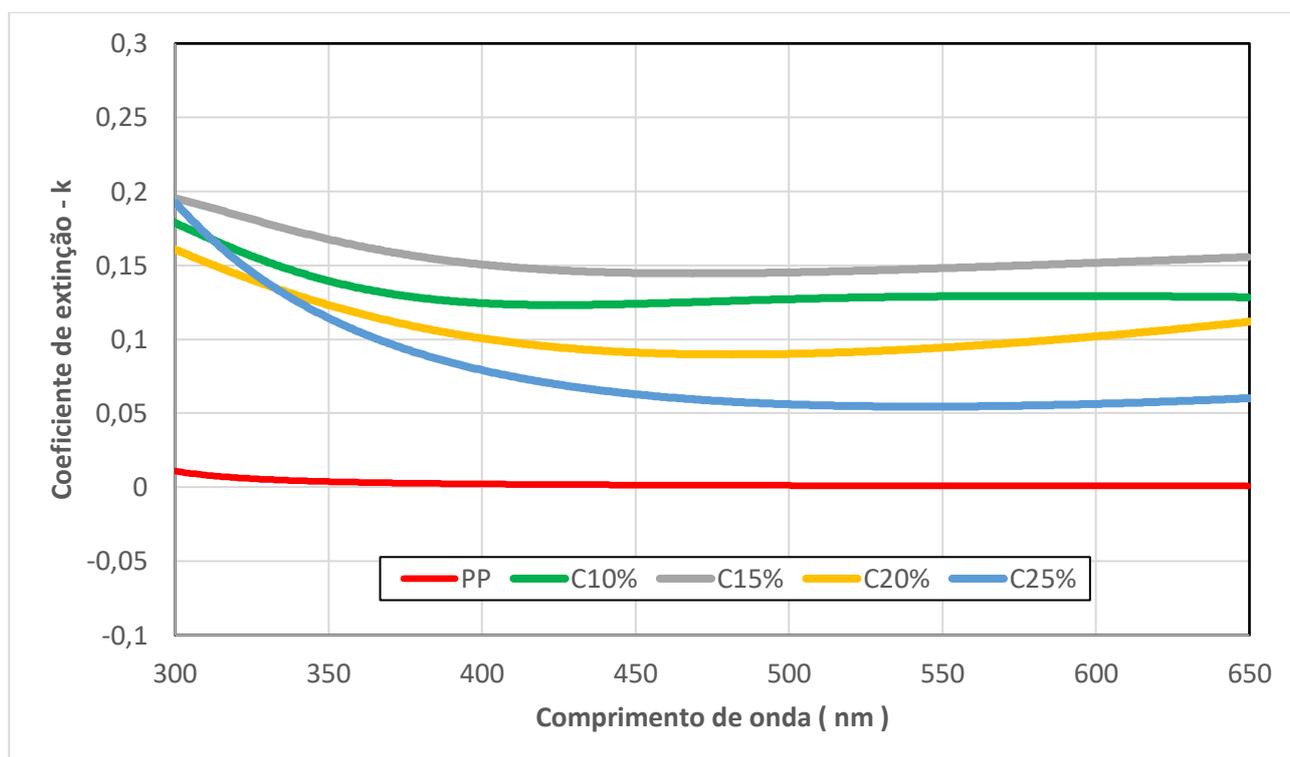


Tabela 11 - Coeficiente de extinção médio para cada amostra.

Coeficiente de extinção (k)				
PP	C-10%	C-15%	C-20%	C-25%
0,0008	0,1289	0,1543	0,1082	0,0587

Figura 77 - Coeficiente de extinção médio de cada amostra em função do λ .



Não se percebe uma clara correlação da variação de n e k com a porcentagem de macadâmia usada. Isso pode ocorrer devido a não uniformidade da distribuição das fibras nas amostras. É possível tecer algumas hipóteses: Uma possibilidade seria tentar promover uma maior diluição das mesmas, ao promover uma redução dos tamanhos médios das mesmas. Com a melhor distribuição e também aumento considerável na amostragem de pontos seria possível verificar tal correlação. No entanto, considerando que as amostras se encontram em boas condições de uso, a abordagem mais simples seria investir mais na modelagem das amostras como estão. Com modelos mais apropriados, seria hipoteticamente possível melhorar os resultados obtidos.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho de dissertação se propôs a caracterizar as propriedades de compósitos de polipropileno PP reforçados com fibras da casca de noz de macadâmia com porcentagens de 10, 15, 20 e 25% e o polímero (PP). A técnica de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura foram essenciais para obter a microestrutura e avaliar a inserção da fibra na matriz. Já a microscopia confocal permitiu avaliar a rugosidade e topografia dos materiais. Outras técnicas aplicadas neste trabalho foram a TGA e a DSC para obter as propriedades térmicas. Com o teste de dureza foi possível avaliar a propriedade mecânica ao inserir o reforço. A técnica de elipsometria foi utilizada para as medidas das constantes ópticas. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A microscopia óptica mostrou uma distribuição homogênea das fibras dentro da matriz. No entanto, as fibras são de tamanhos diferentes e a distribuição das fibras dentro da matriz é aleatória. Percebe-se que a maior concentração em massa, ou seja, o compósito com 25% de macadâmia alterou significativamente a superfície do material, que foi confirmado na microscopia confocal através da análise da rugosidade onde os compósitos apresentaram rugosidade superior ao compará-los com a matriz pura, o polipropileno.
- Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível obter o tamanho médio das fibras após a mistura com a matriz, concluindo que houve uma diminuição do tamanho das fibras de 250 μm para 91 μm . O que poderia afetar nas propriedades térmicas.
- Através da TGA podemos notar que o processo de degradação do PP puro ocorreu somente em uma fase, enquanto nos compósitos ocorreram em duas fases, concluindo que a primeira fase corresponde à decomposição das fibras e a segunda da matriz. Foi observado também pelas curvas DTG que ao inserir maior quantidade de reforço na matriz houve um ligeiro aumento da estabilidade térmica do compósito quando comparados ao PP, comprovando que as fibras agem positivamente na matriz polimérica aumentando a temperatura de degradação dos compósitos.
- A curva DSC mostrou uma redução da entalpia mediante adição de fibras de noz macadâmia na matriz polimérica. A diminuição do ΔH indicam uma diminuição do grau de cristalinidade com o aumento de reforço de casca de noz macadâmia na matriz, que pode estar associado a um aumento da viscosidade das partículas do reforço, que dificultou o alinhamento das cadeias para a formação da estrutura cristalina.
- Com o teste de dureza conclui-se que a dureza diminuiu ao inserir o reforço de noz macadâmia comparando os valores dos compósitos com o polipropileno puro. Que pode ter

se dado pelo envelhecimento do material, uma vez que o mesmo foi processado no ano de 2015 ou até mesmo a remoção da lignina no processo de lavagem das fibras.

- A modelagem empregada gerou informações satisfatórias, uma vez que houve uma boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas de acordo com os modelos de dispersão aplicados. Foram alcançados parâmetros de confiabilidade R^2 acima de 0,98 para o polipropileno puro e entre 0,90 a 0,92 para os compósitos na faixa de comprimento de onda utilizada, evidenciando a confiança nos resultados obtidos através das propriedades ópticas.
- O índice de refração dos compósitos aumentou quando comparados com o do polipropileno puro, mostrando que ao inserir o reforço na matriz houve uma melhora nas propriedades ópticas do material.
- O coeficiente de extinção para cada amostra foi muito baixo, próximo de zero, o que indica que os materiais são pouco absorventes.

Uma vez que o desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem sido extensamente estudado, devido aos benefícios que as fibras naturais oferecem quando comparado aos materiais sintéticos se torna então importante o aprofundamento do tema apresentado nesta pesquisa, pode-se sugerir como assuntos para trabalhos futuros:

- a) Realizar o teste de absorção de água para obter a curva de absorção de água (%) versus tempo de imersão (dias);
- b) Análise Dinâmico-Mecânica, para avaliar o comportamento visco elástico bem como determinar a região de transição vítrea de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais;
- c) Melhorar a técnica de medida elipsométrica, aumentando consideravelmente o número de pontos medidos e calcular uma média dos dados, e melhorar a modelagem para ampliar a faixa de comprimentos de onda usada;

7 REFERÊNCIAS

- ABMACO- **Noções Básicas sobre Materiais Compósitos**, 2010, vol. Único, 2-3 p.
- ALSAEED, T.; YOUSIF, B. F.; KU, H. The potential of using date palm fibres as Reinforcement for polymeric composites. **Materials & Design**, Philadelphia, 2013. v. 43, n. 1. p. 177-184.
- AMAZÔNICA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, abr. 2008.
- ANDRADE, L. S; **Preparação e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadamia**; Dissertação de Mestrado, Orientadora: Daniella Mulinari, Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, Volta Redonda, RJ, 2015.
- Anual ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, **Materiais e Mineração**; São Paulo, SP, 2016.
- ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSI FEHRI, O.; BOUHFI, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. 2013, **Materials & Design**, 43, 200-205.
- ARSOVA, I.; ARSOV, L.; HEBESTREIT, N.; ANDERS, A.; PLIETH, W. **Electrochemical formation of anodic oxide films on Nb surfaces: ellipsometric and Raman spectroscopical studies**. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 11, n. 2, p. 209–214, nov. 2006.
- ASPINES, D. E. 2014. **Spectroscopic ellipsometry – Past, present and future**. *Thin Solid Films*. 28 de 11 de 2014, Vol. 571, pp. 334-344.
- BEIM, Kira Fukushima. **Estudo comparativo das tensões cisalhantes na interface entre camadas de um compósito polimérico de fibra de carbono pelos métodos numérico e experimental**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - IPEN. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

- BITTRICH, E. 2017. **Determination of the glass transition temperature in thin polymeric films used for microelectronic packaging by temperature-dependent spectroscopic ellipsometry.** *Polymer Testing*, 64, p48-54.
- BLANDO, E. 2005. **Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super rede de dureza.** Porto Alegre: Repositório Digital UFRGS, 2005.
- BLEDZKI, A. K., ZHANG, W. & CHATE, A. (2001) **Composites Science and Technology**, 61, p.2405.
- BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: eletromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.** 7ª edição. Cambridge University Press, 2001.
- CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada.** 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2016, 591p.
- CIPRIANO, J.P. **Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de pp reforçados com fibras provenientes da casca de noz macadâmia:** Anais do 22º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 2016.
- CHANDRAMOHAN, D.; BHARANICHANDAR, J. Natural fiber reinforced polymer composites for automobile accessories. **American Journal of Environmental Science**, Adelaide, IX, n. 6, Janeiro 2013. 494-504.
- CHAUHAN, A.; CHAUHAN, P. Natural Fibers Reinforced Advanced Materials. **Chemical Engineering & Process Technology - Natural Fibers**, Los Angeles, v. S6:003, n. Especial, Novembro 2013.
- CHOUDHURY, A. **Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites.** *Materials Science and Engineering A*, v.91, p.492– 500, 2008.
- COUTINHO, et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

- CURRY, M. J., EHRIG, R. J. **Plastics Recycling: products and processes**, 1992.
- DENARI, G.P. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Material de Apoio, Curso Teórico/Prático Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos, 2012.
- DRUDE, PAUL. 1959. **The Theory of Optics**. Nova York: Dover Publications Inc., 1959.
- ELIM, H. I.; Cai, B.; Sugihara, O.; Kaino, T.; Adschiri, T.; **Rayleigh scattering study and particle density determination of a high refractive index TiO₂ nanohybrid polymer**. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 4470.
- FARIAS, J., **Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico**. Projeto Final de Graduação UFRJ/ Escola Politécnica, Novembro 2012.
- FUJIWARA, H.; **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Application**. Japanese Edition, Tokyo: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. **Avaliação das Propriedades de Compósitos de Polipropileno Reforçados com Casca de Aveia**. Quim. Nova, v.35, nº 8, p.1499-1501, 2012.
- GARCIA, M. T. D.; COUTO, J. C. M.; HUGUENIN, J. A. O.; SILVA, L.; **Caracterização de óleo em folha-de-flandres por elipsometria**. Anais do 70º Congresso Anual ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; São Paulo, SP, 2015.
- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Blackwell Publishing Ltd. 2008.
- GATTO, F. R.; **Projeto e construção de um Elipsômetro automatizado**; Dissertação de Mestrado, Orientador: Dario Antonio Donatti, Programa de Pós-Graduação de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, Rio CLaro, SP, 2008.
- GONÇALVES, N.; **Estudo da viabilidade do reprocessamento do polipropileno empregando materiais reciclados**: 4º. Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de, Aracaju SE, Universidade Tiradentes – UNIT, 2018.

GOMES, D. P. **2011 Formulação e Caracterização de Compósitos com Fibras Vegetais e Matriz Termoplástica.** Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2011.

OP GRUSHNIKOV, NN SHORYGINA **O estado atual do problema das ligações de lignina com carboidratos nos tecidos vegetais** Russian Chemical Reviews, 39 (1970), pp. 684 – 694.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física. Volume 4: Óptica e Física Moderna.** 9ª edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2012.

RAMANAIAH ET AL., 2012 K. RAMANAIAH, AV RATNA PRASAD, K. HEMA CHANDRA REDDY **Efeito de carga de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos de poliéster reforçados com fibra de "shoot" de sementes de borassus** J. Mater. Environ Sci., 3 (3) (2012),

H. HARGITAI, I. RÁCZ, RD ANANDJIWALA J. **Thermoplast. Compos. Mater.**, 21 (2) (2008), pp. 165 – 174.

HARPER, C. A. 2000. **Modern Plastics Handbook.** New York, McGraw-Hill, p. 1298.

HECHT, E. **Optics.** 5ªEd. Boston, Person Education, 2017.

HILFIKER JAMES N. **Determining thickness and refractive index from free-standing ultra-thin polymer films with spectroscopic ellipsometry.** Applied Surface Science 421, p508–512, 2017.

JOSEPH, P. V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C. K. S.; Prasad, V. S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M. **The Thermal and Crystallization Studies of Short Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites.** Composites: Part A, v.34, p.253-266, 2003

KRELING, A.; **Estudo do efeito da espessura e da temperatura de recozimento nas propriedades ópticas e morfológicas de filmes finos de nitreto de silício;** Dissertação de Mestrado, Orientador: Ladário da Silva, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2015.

- LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y., PACHECO, E. B. A. V. **Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica.** *Polímeros*, v. 22, n.5, p.430-435, 2012.
- LIUA, B-T.; Tanga, S-J.; Yub, Y-Y.; Lin, S-H.; **High-refractive-index polymer/inorganic hybrid films containing high TiO₂ contents.** *Col. Surf. A: Physic. Eng. Asp.* 2011, 377, 138.
- LOSURDO, M., et al. 2009. **Spectroscopy ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives.** *J Nanopart Res.* 12 de 06 de 2009, pp. 1521-155.
- MACHADO, G. 2002. **Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido à deformação uniaxial em temperatura ambiente.** Porto Alegre-RS. Tese Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais – PGCIMAT, da Universidade Federal do Rio grande do Sul, p. 199.
- MANO, E. L.; MENDES, L. C. 1999. **Introdução a polímeros.** São Paulo-SP Segunda Edição revisada e ampliada. Editora Blucher, p. 191.
- MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. **Studies on the Properties of Natural Fibers- Reinforced Thermoplastic Starch Composites.** *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p.19-24, 2005.
- MARINELLI, A. L. et al. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, abr. 2008.
- MOORE E. P. (Ed), **Polypropylene Handbook**, Hanser Publishers, (1996).
- MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar.** 2009, 112f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. **Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity**

values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293-299, 2009.

NUNES, N. F. et al; **Caracterização Elipsométrica de Nióbio Metálico**. Anais do 71º Congresso Anual ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração; São Paulo, SP, 2016.

OLIVEIRA, R. A. **Comportamentos térmico e mecânico de compósitos de polipropileno e resíduo da hidrólise enzimática do bagaço de cana de açúcar**. 2014. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, UNESP, Guaratinguetá.

PETRY, A. **Mercado Brasileiro de Polipropileno com Ênfase no Setor Automobilístico**. Projeto de Graduação - Escola de Engenharia- Departamento de Química - UFRGS, jul 2011.

PRUSI, A.; ARSOV, L; HARAN, B.; POPOV, B. N. Anodic Behavior of Ti in KOH Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 149, n. 11, p. B491 – B498, 2002.

ROHDE A. R. 2010 **Metalografia – Preparação de amostras, uma abordagem prática**, outubro.

SANADI, A. R. 2002 **Natural Fiber Thermoplastic Composites: A Review**. In: Leão, A. L.

SANTANA, A. J, **Síntese e Caracterização física do PFeBT**, Dissertação Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí– UFPI, Ciências dos Materiais 2015.

SANTOS, R. R, **Estudo de uma liga de ti-nb e seus óxidos através da técnica de elipsometria**. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais. 2018.

SANTOS, B, **Compósitos de polipropileno reciclados e pó de coco**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2012.

SEMILAB Co. Ltd. 2012. **SEA User’s Reference Manual**. 2012.

SILVA, H.S.P; AMICO, S.C. **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras de**

Curauá e Híbridos com Fibras de Carauá/Vidro. 9 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010.

SREEKALA, 2002 MS SREEKALA, JAYAMOL GEORGE, MG KUMARAN, SABU THOMAS
O desempenho mecânico de compósitos híbridos à base de fenol-formaldeído reforçados com fibra de vidro e óleo de palma Compos. Sci. Technol., 62 (2002), pp. 339 – 353.

SUDDLELL, B. C., EVANS, W. J., ISAAC, D. H., CROSKY, A., **A survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry.** Natural Polymers and Composites, 4, 2002, São Paulo. Anais...São Paulo, 2002. p. 455-460.

TOMIYAMA TAKEO. **Optical anisotropy studies of silver nanowire/polymer composite films with Mueller matrix ellipsometry.** Applied Surface Science 421, p831–836, 2017.

TOMPKINS, H.G.; **A User's Guide to Ellipsometry.** New York, Academic Press, 1993.

TRIBECA, 2014. **Empresa que produz e beneficia noz.**

URBAN, F. K.; BARTON, D. Numerical ellipsometry: High accuracy modeling of thin absorbing films in the n–k plane. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 49–55, jul. 2014.

WOOLLAM, J. A.; **Guide to Using WVASE32 – Spectroscopic Ellipsometry, Data Acquisition and Data Analysis.** Inc. 2001.

YACOBI, B. G. 2004. **Semiconductor Materials - An Introduction to Basic principles.** Nova York: Kluwer Academic Publishers, 2004.