

COMPÓSITO COM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRA DE
COCO *IN NATURA* E MODIFICADA.

MATHEUS GUILHEN BEDIN

Campos dos Goytacazes
Fevereiro de 2014

COMPÓSITO COM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRA DE
COCO *IN NATURA* E MODIFICADA.

Por:

Matheus Guilhen Bedin

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Materiais do Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro.

Campos dos Goytacazes
Fevereiro de 2014

COMPÓSITO COM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRA DE COCO *IN*
NATURA E MODIFICADA.

MATHEUS GUILHEN BEDIN

“Dissertação de mestrado apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Área de concentração: Polímeros e Compósitos

Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez (D.Sc., Ciências Químicas) – UENF – Orientador

Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph. D. Eng. e Ciência dos Materiais) - IME

Dr^a Raúl Ernesto López Palacio (D.Sc., Engenharia Mecânica) – UENF

Prof. Djalma Souza (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais) – UENF

*“Sonhos determinam o que você quer.
Ação determina o que você conquista”.*

Aldo Novak

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter dado saúde e força para superar as dificuldades.

A minha esposa Julia Guarnier Bedin que sempre me apoiou e esteve no meu lado nessa longa e árdua caminhada.

Ao professor Rubén J. Sanchez Rodriguez pela orientação, apoio e confiança, durante todo o desenvolvimento desse trabalho;

A FAPERJ pelo apoio financeiro para realização do presente trabalho;

Ao professor Eduardo Atem de Carvalho por sua ajuda nos ensaios mecânicos;

Ao professor Sérgio Neves Monteiro, por sua ajuda na COOPE/UFRJ;

A professora Bluma, pesquisadora Lys Sirelli, professora Ellen Pacheco e professora Maria Inês Bruno Tavares, por terem me ajudado ao desenvolvimento de minha pesquisa no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ);

A Letícia Soares Monteiro, pela grande ajuda e dedicação no desenvolvimento do trabalho;

E a todos os amigos que fiz no laboratório do SEPOL/UENF, que sempre estiveram naquele ambiente, mesmo com suas dificuldades ajudando no que era possível.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu grande abraço. Obrigado!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE GRÁFICOS	x
RESUMO	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.1 OBJETIVO GERAL	2
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.2 JUSTIFICATIVA	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 FIBRAS VEGETAIS E FIBRA DE COCO.	10
2.1.1 Propriedades e métodos de modificação para sua aplicação na formulação de compósitos com matriz termoplástica;	12
2.2 COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRAS DE COCO.	21
3 METODOLOGIA	24
3.1 MATERIAIS	24
3.2 MÉTODOS	25
3.2.1 Fibras Vegetais de Coco	25
3.2.1.1 Pré-Tratamento com Sulfito de Sódio e Modificação com Ácido Esteárico.	25
3.2.1.3 Caracterização das Fibras não Tratadas e Tratadas	26
3.2.1.3.1 – Infravermelho com transformada de Fourier (FTIV)	26
3.2.1.3.2 – Análise Termogravimétrica (TG)	27
3.2.1.3.3 – Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	27
3.2.1.3.4 – Análise de Difração de Raio-X (DRX)	27
3.2.1.3.5 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Coco.	28
3.2.2 Compósitos de Polietileno de Baixa densidade com Fibras de coco in natura e modificadas.	28
3.2.2.1 Índice de Fluidez (MFI)	28
3.2.2.2 Formulação dos compósitos	29
3.2.2.3 Ensaio de Tração	30
3.2.2.4 Ensaio de Flexão	32
3.2.2.5 Ensaio de Pullout	33
3.2.2.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.2.2.7 Regra da Mistura	35
3.2.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	35
3.2.2.9 Tempo de Relaxação – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	36
3.2.2.10 Ensaio de Absorção de Água	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS “IN NATURA” E MODIFICADAS.	38
4.1.1 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR).	38

4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS FIBRAS DE COCO IN NATURA E MODIFICADA.	40
4.1.3 – ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).	42
4.1.4 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	44
4.1.5 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS FIBRAS DE COCO <i>IN NATURA</i> E MODIFICADAS.	47
4.2 INDICE DE FLUIDEZ (MFI)	47
4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO	49
4.4 ENSAIO DE FLEXÃO	54
4.5 ENSAIO DE PULLOUT	57
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS.	60
4.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA.	61
4.8 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	64
4.9 TEMPO DE RELAXAÇÃO	69
4.10 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	72
5 CONCLUSÃO	74
6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Organograma de processamento e seletividade de plásticos da UFPR (STRAPASSON, 2004).....	8
Figura 2 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas, Norma NBR 13.230 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).....	9
Figura 3 – Imagem ilustrativa da morfológica do coco (SANTOS, et al, 2003).	11
Figura 4 – Imagem da fibra de coco após ser retirada do fruto (IIAM, 2013).	11
Figura 5 – Esquema reacional das Fibras com o Hidróxido de Sódio (AGRAWAL et al, 2000).	12
Figura 6– Esquema reacional das fibras no processo de acetilação (HILL,1998).....	13
Figura 7 – Processo de Acetilação das Fibras Vegetais (ALMEIDA et al, 2005).....	14
Figura 8 – Reação de sulfonação entre a lignina e o sulfito de sódio (HOCKING, 1985).	15
Figura 9 – Esquema do processo reacional do tratamento químico de benzoilação (JOSEPH et al, 2000).....	16
Figura 10 – Possível reação entre a fibra pré-tratada com NaOH e o Ácido Acrílico (MOHANTY, 2001).	17
Figura 11 – Esquema reacional do tratamento químico com Permanganato de Potássio (FREDERICK and NORMAN, 2004).	18
Figura 12 – Esquema do processo reacional do tratamento químico com Peróxido (PAUL, 1997).	19
Figura 13– Esquema reacional do tratamento das fibras com Ácido esteárico (TORRES, 2005).....	20
Figura 14 – Imagem de uma extrusora, acoplada a uma peletizadora (IMA, 2013).	29
Figura 15 – Imagem da Injetora utilizada para o molde dos corpos de prova. (MBI, 2013)...	30
Figura 16 – Máquina de ensaio universal EMIC, no modo de tração. (EMIC, 2013).	31
Figura 17 – Máquina de ensaio Instron, 5582, no modo de tração.	31
Figura 18 – Imagem do ensaio de flexão do compósito.	33
Figura 19 – Corpo de Prova de Pullout.....	33
Figura 20 – Corpos de prova imersos em água, em um tubo de ensaio no teste de absorção.	37
Figura 21 – Espectro FTIV das fibras de coco in natura e modificada.	38
Figura 22 – Esquema reacional entre a celulose e o ácido esteárico (Adaptado de http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br , 2013).....	39
Figura 23 – Termogravimétrico das fibras de coco <i>in natura</i> e modificadas quimicamente. .	40
Figura 24 – Curva de DSC, para os compósitos de fibras in natura.	42
Figura 25 - Curva de DSC, para os compósitos de fibras modificadas.	43
Figura 26 – Curva de Difração de Raio-x das fibras de coco <i>in natura</i>	44
Figura 27 - Curva de Difração de Raio-x das fibras de coco modificadas.	45
Figura 28 - Curva de Difração de Raio-X do Polietileno de Baixa Densidade.	46
Figura 29 – Micrografias das fibras de coco <i>in natura</i> e modificadas, respectivamente.	47
Figura 30 – Resultados do ensaio de Pullout com fibras in natura.	58
Figura 31 - Resultados do ensaio de Pullout com fibras com modificação química.	58

Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos de 10% e 30% em peso de fibras in natura	61
Figura 33 – Microscopia Eletrônica de varredura dos compósitos de 10% e 30% em peso de fibras modificadas.	61
Figura 34 – Módulo de Armazenamento dos compósitos poliméricos com fibras in natura pelo ensaio de DMA.....	65
Figura 35 – Módulo de Armazenamento dos compósitos poliméricos com fibras modificadas pelo ensaio de DMA.....	65
Figura 36 – Módulo de Perda e Tang Delta para os compósitos com fibras de coco in natura.	67
Figura 37 - Módulo de Perda e Tang Delta para os compósitos com fibras de coco in natura.	67
Figura 38 - Distribuição de domínios obtidos por inversão recuperação.	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas do PEBD (DOAK, 1986)	5
Tabela 2 – Composição química de algumas fibras naturais (Adaptado de SATYANARAYANA et al 2007).....	10
Tabela 3 – Sequência do tratamento químico das fibras de coco.....	26
Tabela 4 - Resultados do Índice de Fluidez dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de coco <i>in natura</i> e modificadas.....	48
Tabela 5 – Valores obtidos pelo ensaio de tração.....	50
Tabela 6 – Valores Teóricos do Polietileno de Baixa Densidade reforçado com fibras de madeira (Ndlovu, et al 2013)	53
Tabela 7 - – Valores Teóricos do Polietileno de Baixa Densidade reforçado com fibras de sisal (Kuruvilla, 1995).	53
Tabela 8 – Valores obtidos pelo ensaio de flexão.	54
Tabela 9 – Resultados de Resistência e Módulos de Tração das fibras de coco e do Polietileno	62
Tabela 10 – Resultados do tempo de relaxação do polietileno e dos compósitos com fibras de coco <i>in natura</i> e modificadas com 10 e 30% em peso de fibras.....	69

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resistência a tração dos compósitos em relação a porcentagem de fibras.	51
Gráfico 2 – Módulo de Tração dos compósitos em relação à porcentagem de fibras.	52
Gráfico 3 – Resistência a flexão dos compósitos em relação à porcentagem de fibras.....	55
Gráfico 4 – Módulo de Flexão dos compósitos em relação a porcentagem de fibras.....	56
Gráfico 5 – Gráfico comparativo do módulo de elasticidade versus fração mássica dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade com fibras de coco <i>in natura</i> e o comportamento previsto pela Regra da Mistura.....	63
Gráfico 6 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade versus fração mássica dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade com fibras de coco <i>modificadas</i> e o comportamento previsto pela Regra da Mistura.....	63
Gráfico 7 – Absorção de água de compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de coco <i>in natura</i>	72
Gráfico 8 - Absorção de água de compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de coco modificadas quimicamente.....	73

RESUMO

Os compósitos reforçados com fibras vegetais com matrizes poliméricas tem sido uma área atraente para pesquisadores e indústrias, onde atualmente se torna uma necessidade a agregação de valores à resíduos gerados pela população, criando materiais alternativos eficientes e de baixo custo, aproveitando os próprios recursos naturais, e preservando o meio ambiente.

É importante também o desenvolvimento e implantação da tecnologia para a fabricação de compósitos com matriz termoplástica e fibras naturais, destinada principalmente à atender necessidades dos mercados regionais, com a perspectiva de aproveitamento dos plásticos pós-consumo e os resíduos vegetais.

Atualmente em a cidade de Campos dos Goytacazes, possui um centro de coleta, porém não a o aproveitamento desses resíduos, o que seria de extrema importância a nossa colaboração e incentivo para a reutilização desses resíduos nocivos ao meio ambiente.

Fibras de coco foram tratadas com sulfito de sódio e ácido esteárico com o objetivo de diminuir a hidrofobicidade das fibras de coco, e aumentar interação interfacial dos compósitos poliméricos.

Foi utilizado polietileno de baixa densidade (PEBD) como matriz polimérica e são formulados compósitos com 10, 20 e 30% de fibras de coco in natura e modificadas. Foi realizado análise de índice de fluidez, onde foi observado que o limite de reforço aceitável para processamento dos compósitos foi de 30%, pois a partir desse ponto o processamento do compósito seria inviável, pois a fluidez muito baixa atrapalharia por exemplo no processo de injeção.

As fibras modificadas são caracterizadas pela análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIV) e pela técnica de Termogravimetria (TG/DTG), onde através dessas técnicas foi possível observar a relevância da modificação química das fibras, sendo no FTIV, caracterizada pela redução dos picos de OH- e pelo aumento do pico do ácido carboxílico. Nas análises de TG, foi possível observar a

melhora na estabilidade térmica das fibras, mas principalmente através da perda de massa, mostrar a relevância da modificação química das fibras.

Já as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos são caracterizadas pelos ensaios de tração, onde seus módulos de tração variam de 0,15GPa para o polietileno virgem até 0,67GPa para compósitos com fibra in natura e 0,77GPa para os compósitos de fibras modificadas, ensaios de flexão e de “pullout”. Esses ensaios mecânicos tiveram sua relevância no que diz respeito a melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos quando o mesmo é formado por fibras modificadas, foram realizados a fim de se obter valores que nos confirmassem a eficiência da interação fibra/matriz.

Foi feita análise dinâmico-mecânica, a fim de obter a relação entre a estrutura química e a morfologia do compósito na análise de seus módulos de armazenamento e de perda. Através do ensaio foi possível observar que para a temperatura de 25°C que é a temperatura de utilização do material, os compósitos com 30% em peso de fibras modificadas, obtiveram maior módulo de armazenamento, o que nos indica que as fibras impediram a movimentação conformacional da cadeia polimérica, confirmando assim que com o aumento da porcentagem de fibras e com a modificação as propriedades dos compósitos são melhoradas.

Foram realizados também análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na região da fratura onde foi possível observar a interação interfacial fibra/matriz. É observado uma baixa interação interfacial nos compósitos de fibras in natura e uma melhora substancial nos compósitos de fibras modificadas, corroborando assim para a confirmação da modificação química.

A interação também foi analisada a partir dos tempos de relaxações dos compósitos, onde é observado os tempos de relaxação do compósito, a fim de observar a interação das fibras com a matriz polimérica.

Visando avaliar possíveis aplicações do compósito foi realizado o ensaio de absorção de água para nos informar sobre a hidrofiliabilidade dos compósitos, que é bem expressada quando que para os compósitos com 30% de fibras in natura apresentaram um aumento de 7,02% no seu peso após 100 dias, e para os

compósitos com 30% de fibras modificadas após 100 dias houve apenas um aumento de 2,74% em seu peso, concluindo assim a diminuição da hidrofiliabilidade dos compósitos após a modificação das fibras.

A regra da mistura foi realizada a fim de observar se os compósitos com fibras de coco in natura e modificadas, estavam compatíveis com os seus limites ou não. Quanto mais próximos do limite superior menor a incompatibilidade, ou seja, maior o sinergismo. Avaliamos através dessa análise que os compósitos com fibras de coco modificadas eram mais compatíveis com o sistema, em relação aos compósitos de fibras in natura.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente os compósitos provenientes de recursos renováveis, onde são utilizadas fibras vegetais naturais, trazem um potencial muito promissor a fim de proporcionar benefícios para as empresas, para o meio ambiente e para os consumidores, devido à diminuição dos recursos do petróleo. A mudança para produções mais sustentáveis na indústria automotiva e civil é uma iniciativa em prol de um ambiente mais viável e rentável. Compósitos feitos de materiais renováveis tem sido utilizados em interiores e exteriores de veículos. Componentes similares são usados como peças de acabamento, painéis de portas, prateleiras sob encomendas, assentos, encostos e revestimentos da cabine (KORONIS, et al 2013).

Estes problemas começaram a ser particularmente evidentes a partir da década de 90, conduzindo assim a investigação científica a procurar novas alternativas, capazes de substituir compósitos poliméricos tradicionais com substitutos com menor impacto ambiental. Essa tarefa pode ser facilitada pelo fato de muitos dos campos de aplicação típicos destes compósitos não requerem excelentes propriedades mecânicas, tais como, painéis, embalagens, itens de jardinagem, caixas, entre outros mais (MANTIA, 2011)

As fibras naturais possuem baixo custo de obtenção quando as mesmas são comparadas com fibras sintéticas, fácil obtenção e baixa densidade, não tóxicas e podem ser incineradas. (ARAÚJO, 2003).

Os resíduos poliméricos são considerados um dos grandes problemas ambientais da atualidade, pois a maioria desses resíduos de origem sintética demoram dezenas de anos para se degradarem além de ocuparem grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de estabilização biológica e de compostagem. Além disto, os polímeros quando descartados em lugares inapropriados, como encostas, rios e encostas, causam um impacto negativo ainda maior ao meio ambiente.

Vários aspectos são motivadores para a reciclagem e utilização desses polímeros contidos nos resíduos sólidos urbanos, tais como, a preservação de fontes

esgotáveis de matéria prima, economia de energia, redução de custos com disposição final do resíduo, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos e principalmente redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) com fibras de coco *in natura* e modificadas, avaliando o impacto da modificação em suas propriedades, como parte inicial de uma estratégia para aproveitamento de polímeros pós-consumo e resíduos vegetais.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização estrutural e morfológica das fibras de coco *in natura* e modificadas quimicamente.
- Modificar as fibras para melhorar a interação com a matriz.
- Formulação de compósitos com diferentes porcentagens de fibras curtas de coco *in natura* e modificadas atendendo a sua processabilidade.
- Caracterização mecânica e morfológica dos compósitos formulados.
- Análise da interface matriz/fibra, e da correlação com suas propriedades mecânicas.
- Estudos de absorção de água dos compósitos poliméricos avaliando seu uso potencial em exteriores.

1.2 JUSTIFICATIVA

Fibras naturais de origem vegetal, conhecidas como fibras lignocelulósicas, são alternativas amigáveis ao meio ambiente, em relação as fibras sintéticas, quando utilizadas como reforço de compósitos poliméricos. As aplicações dos compósitos de fibras naturais como materiais alternativos tem se expandindo para várias áreas da engenharia, tais como, construção civil, automobilística (MONTEIRO et al, 2012).

Paralelamente existem justificativas específicas de caráter regional e nacional como:

- A cidade de Campos está localizada em uma região onde é encontrada uma gama de fruticultores, e a Universidade Estadual Norte Fluminense (UENF), tem uma grande responsabilidade de contribuir para o desenvolvimento tecnológico da região, desenvolvendo tecnologias alternativas que contribuem ao desenvolvimento sustentável.
- Necessidade de agregar valor à resíduos gerando materiais alternativos eficientes e de baixo custo, aproveitando os próprios recursos naturais, e preservando o meio ambiente.
- Desenvolver e implantar a tecnologia para a fabricação de compósitos com matriz termoplástica e fibras naturais, destinada principalmente à atender necessidades dos mercados moveleiro e a indústria civil regional, com a perspectiva de aproveitamento dos plásticos pós-consumo e os resíduos vegetais na região na qual existe um centro de coleta, entretanto não existe o aproveitamento do material coletado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de produção do PEBD utiliza temperaturas entre 100 e 300° e pressões entre 1000 e 3000 atm. Acima da temperatura máxima de produção, que é 300°C, o polímero tende a se degradar. O oxigênio é o principal iniciador de reação que tem sido utilizado, onde a reação é muito exotérmica, no que torna muito difícil o processo de remoção do calor do meio reacional. A grande quantidade de ramificações de cadeia se dá principalmente pelo fato da reação apresentar altas pressões e ter a natureza altamente exotérmica, no qual influencia diretamente nas propriedades dos polímeros (MILES, 1965) (DOAK et al, 1986) (HADJICHRISTIDIS, 2000).

O PEBD apresenta várias propriedades, são elas: alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, tenacidade, estabilidade elétrica e boa processabilidade. O PEBD apresenta propriedades físicas que são mostradas na Tabela 1. Os valores da tabela aparecem em intervalos devido à dependência da densidade e da temperatura. O polietileno apesar de ser resistente à algumas soluções aquosas e a água, mesmo em altas temperaturas, o mesmo é atacado por agentes oxidantes lentamente. É importante ressaltar que solventes clorados, aromáticos e alifáticos causam inchamento no polímero a temperatura ambiente, e que é pouco solúvel em solventes polares, tais como, cetonas, ésteres e álcoois. Sua permeabilidade a compostos polares como éster e álcool é significativamente mais baixa do que em compostos orgânicos apolares, tais como éter etílico e heptano (DOAK, 1986).

O Polietileno pode ser processado por extrusão, e moldado por injeção e por sopro, onde sua aplicabilidade se dá em filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, embalagens para produtos farmacêuticos, embalagens industriais e agrícolas, produtos hospitalares, brinquedos, revestimentos de mangueiras, tubos, cabos e fios.

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n_D	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

Tabela 1: Propriedades físicas do PEBD (DOAK, 1986)

A mobilidade molecular dos polímeros, seja pela estrutura ou pelas condições de ensaio, influencia diretamente em seu comportamento mecânico. Por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g), que é conhecida como uma transição de segunda ordem é representada pela mobilidade das cadeias secundárias em função da temperatura, e que devido a rotação dos grupos laterais em torno das ligações primárias, a mobilidade se torna restrita por causa da coesão molecular. A T_g aumenta ou diminui em relação a temperatura, e influencia no polímero, tornando-o mais rígido ou mais flexível, devido a presença de ligações secundárias, e grupos laterais com características flexíveis ou rígidas com grupos volumosos (VAN KREVELEN, 1990).

Ao se avaliar as propriedades mecânicas dos polímeros é importante conhecer os efeitos da variação da temperatura, pois a temperatura influencia diretamente na T_g do polímero, podendo tornar o mesmo mais rígido ou mais flexível. Alguns outros fatores, por exemplo, geometria do corpo de prova, tipo de esforço e fatores ambientais, podem também favorecer o comportamento dúctil ou frágil dos polímeros (GAHLEITNER, et al, 2001).

A destinação final de resíduos sólidos é um problema de nível mundial. Os plásticos vêm tendo um percentual cada vez maior nos resíduos urbanos devido ao grande uso destes materiais em nosso âmbito social.

É extrema importância a reutilização desses materiais pós-consumo, a fim de se obter novas tecnologias alternativas que sejam aliadas ao meio ambiente, e principalmente que estas apresentem um bom custo-benefício (BEVITORE, et al, 2010).

Os produtos fabricados de materiais reciclados são na maioria das vezes, mais baratos, portanto se faz necessário um nível de conhecimento aprofundado dos materiais reciclados para que se encontrem aplicações úteis e apropriadas de modo que os mesmos possam substituir, parcialmente ou integralmente, os polímeros virgens (STRAPASSON, 2004).

Os pesquisadores atualmente são incentivados a estudarem e utilizarem o polímero reciclado. O valor do plástico reciclado é normalmente 40% mais em conta do que o industrial virgem, portanto a utilização dos polímeros reciclados traz benefícios no que se diz respeito a redução dos custos, competitividade no mercado, e o aspecto da sustentabilidade ambiental, que se deixa de só consumir e passa a utilizar o pós-consumo reciclado (FERNANDES, 2007), por tais motivos se tem o interesse na utilização do polietileno pós-consumo, não somente pelo valor relativamente baixo, mas também pela questão da sustentabilidade, onde se deixa somente de poluir e passa a reutilizar tais produtos para o desenvolvimento científico e posteriormente industrial.

Segundo a (ABIPLAST, 2010), o ano de 2010 teve produção recorde atingindo a marca de 5,9 milhões de toneladas de transformados plásticos, o que representa um aumento médio de 4,3% ao ano desde 2000, o que se torna de grande importância de reciclar tais polímeros. Portanto, é fundamental que não haja desperdícios, ou mal utilização do mesmo.

Na Figura 1, tal metodologia de processamento e seletividade é evidenciada, pois na grande maioria dos centros de coleta não apresenta tal seletividade dos plásticos, sendo assim de fundamental importância para a posterior produção de novas tecnologias alternativas.

A reciclagem de resíduos poliméricos, é classificada em quatro categorias. Primeiramente, a reciclagem primária que consiste basicamente na conversão dos polímeros pós-industrial, por métodos de processamento padrão em produtos com características e propriedades semelhantes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens, ou seja, são incluídos novamente no processo inicial de fabricação do mesmo.

Em segundo lugar, a reciclagem secundária que se dá pela conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos, em produtos que tenham uma exigência menor do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PEBD para obtenção de por exemplo, brinquedos e utilidades domésticas, através de um processo ou uma combinação de processos.

Logo após vem a reciclagem terciária que consiste em um processo tecnológico de produção de combustíveis e insumos químicos, através dos resíduos poliméricos.

E por fim a reciclagem quaternária que se baseia em um processo de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica, e o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária é denominada de reciclagem química e a quaternária de reciclagem energética (EHRIG and CURRY, 1992).

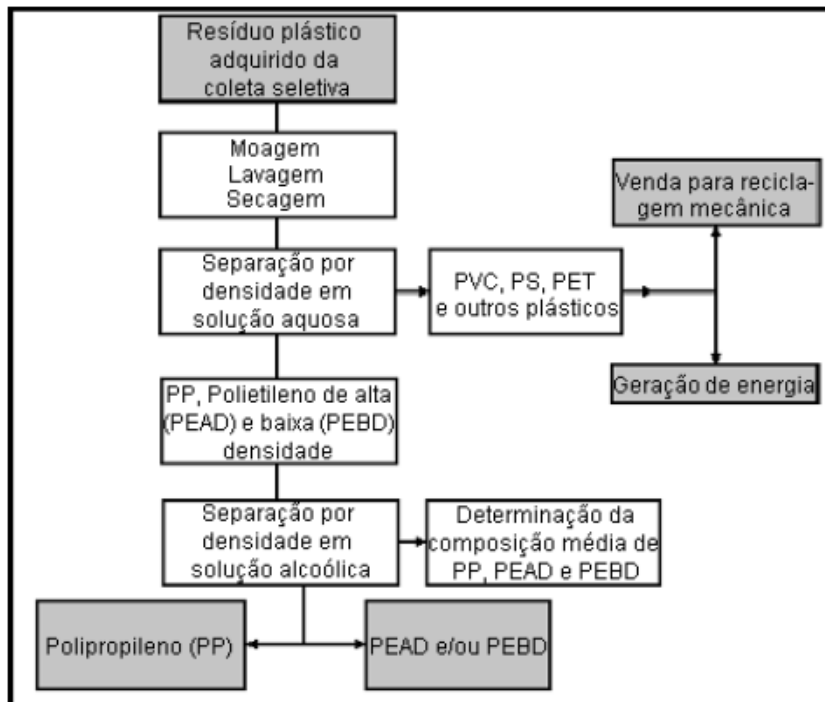


Figura 1 – Organograma de processamento e seletividade de plásticos da UFPR (STRAPASSON, 2004).

Para uma melhor identificação dos tipos de plástico, foi estabelecida pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, a Norma NBR 13.230, que consiste em um sistema de codificação de produtos plásticos, representados por um símbolo, como é mostrado na Figura 2. Além de tal identificação, os diferentes tipos de plásticos podem ser selecionados por meio da diferença entre propriedades físicas, como a solubilidade, tensão superficial, características elétricas, e a densidade, onde o método mais comum de separação é a diferença de densidade, no qual normalmente se utiliza a água, onde alguns tipos de plástico afundam, enquanto outros flutuam.

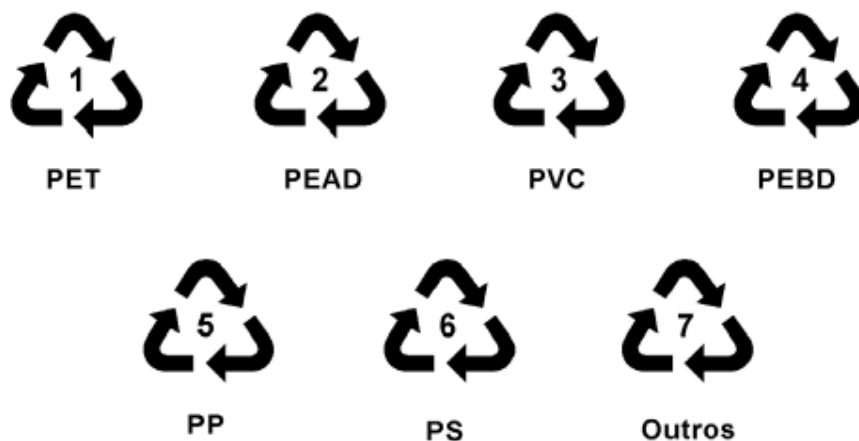


Figura 2 - Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas, Norma NBR 13.230 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Na maioria das vezes, os plásticos de maior quantidade de consumo, incluem o PEAD (Polietileno de Alta Densidade), o PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), o PP (Polipropileno), o PS (poliestireno) e o PET (polietileno tereftalato), portanto os processos de reciclagem se concentram em tais polímeros citados acima, sejam em forma separada, aditivados, combinados em blendas ou reforçados em compósitos.

Diversos processos são utilizados para transformar os granulados de plástico em várias formas e produtos diferentes, tais como, tubos ou peças acabadas, potes, dependendo do tipo de plástico, se é um termoplástico ou um termofixo, e da aplicação desejada. Os termoplásticos no caso de estudo, o PEBD, é aquecido até amolecer e em seguida é moldado antes de se resfriarem. Dentre os vários processos de transformação de termoplásticos, os mais conhecidos são os de moldagem por injeção, e extrusão. Para o desenvolvimento do compósito o PEBD é extrusado junto com a fibra de coco e em seguida moldado por injeção para a formulação dos corpos de prova.

2.1 FIBRAS VEGETAIS E FIBRA DE COCO.

A utilização de fibras vegetais em substituição de fibras sintéticas é uma escolha muito importante, pelo fato da fibra ser biodegradável, baixo custo em relação as fibras sintéticas, ser uma fonte renovável e o mais importante é provocar um menor impacto no meio ambiente. Um dos países que possuem a maior extensão territorial cultivável e biomassa do mundo é o Brasil, e se tais recursos forem bem explorados, o mesmo se torna um grande potencial. As fibras vegetais; possuem menor densidade do que as fibras sintéticas e causam menor desgaste nos equipamentos de processamento de compósitos (MATTOSO et al, 1996).

Fibras vegetais como coco, piaçava, juta, abacaxi e sisal, têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas. A seguir na tabela 2, é mostrado as a composição química de algumas fibras vegetais, que podem ser utilizadas como reforço em matrizes termoplásticas.

Tabela 2 – Composição química de algumas fibras naturais (Adaptado de SATYANARAYANA et al 2007).

Fibras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Coco	43,4-53	14,7	38,3-40,7
Sisal	74-75,2	10-13,9	7,6-8
Bagaço-de-cana	54,3-55,2	16,8-29,7	24,6 - 25,3
Banana	60-65	6 a 8	5 a 10
Juta	60	22,1	15,9
Rami	80-85	3 a 4	0,5
Curauá	70,7-73,6	21,1	7,5 - 11,1

A fibra de coco, Figura 4, um dos objetos de estudo do presente trabalho, é uma fibra lignocelulósica, fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*), e obtida do mesocarpo fibroso do coco, ilustrado na Figura 3, que é principalmente cultivado nas regiões quentes e úmidas do Brasil. No verão o consumo da água de coco é muito grande, ao longo de todo litoral, o que leva a uma grande disposição de resíduos sólidos formado pelos coco. No verão, o Estado todo do Rio de Janeiro gera aproximadamente 12000 toneladas/mês de resíduos de coco, o que nos induz a necessidade de utilizar esse rejeito, para a contribuição da diminuição desses “lixos”,

e tornando grande potencial de produção de materiais de baixo custo (SANTOS, 2002).

As folhas e o tronco do coqueiro são utilizados para obtenção de energia térmica por queima e também para cobertura de casas (MONTEIRO, 2006). As fibras contidas no fruto, tanto secas como verde, já encontram utilizações com repercussão no comércio mundial como no uso de estofamento de automóveis de padrão internacional (SCHUH, 1997).



Figura 3 – Imagem ilustrativa da morfológica do coco (SANTOS, et al, 2003).



Figura 4 – Imagem da fibra de coco após ser retirada do fruto (IIAM, 2013).

2.1.1 Propriedades e métodos de modificação para sua aplicação na formulação de compósitos com matriz termoplástica;

A baixa interação interfacial entre a matriz polimérica que é hidrofóbica e as fibras, reduz o potencial das fibras como agente de reforço, devido à natureza hidrofílica das fibras naturais. As modificações químicas são consideradas para aperfeiçoar a interface das fibras e torná-las menos hidrofílicas. A modificação das fibras tem seu papel na melhora da diminuição do caráter hidrofílico das mesmas porém sem afetar suas propriedades.

Existem vários tipos de tratamentos superficiais de fibras naturais. O mais comum dentre eles é o processo de alcalinização ou mercerização, que consiste em tratar as fibras com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), como mostrado na Figura 5.

Segundo (LI, 2007), o tratamento superficial aumentou a rugosidade da superfície resultando em um melhor interbloqueio mecânico, houve aumento na quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, aumentando assim o número de sítios de reações possíveis, houve um aumento também 30% as propriedades de tensão, força e módulo, para fibra de linho/epoxi, teve remoção de pectina, melhorou as propriedades mecânicas por impacto de fadiga e comportamento mecânico dinâmico de compósitos reforçados por fibras, porém dependendo da concentração ocorre a danificação da fibra, o que torna o processo muito destrutivo.

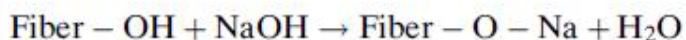


Figura 5 – Esquema reacional das Fibras com o Hidróxido de Sódio (AGRAWAL et al, 2000).

Outro processo utilizado para tratamento superficial de fibras naturais é a acetilação, que consiste basicamente em acondicionar as fibras pré-tratadas com solução alcalina em um reator de condensação, sob agitação em um banho termostático com solução de anidrido acético e ácido acético, onde a reação é demonstrada na Figura 6. De acordo com (LOPES et al, 2010), o tratamento por acetilação promoveu

redução da hidrofiliidade nas fibras de sisal, em todas as condições estudadas. As fibras acetiladas por 3 h apresentaram reduções mais acentuadas na resistência mecânica, principalmente quanto à força e alongamento máximos suportados até a ruptura, demonstrando enrijecimento na estrutura das fibras. Por outro lado acetilação a uma temperatura de 100 °C e no tempo 1 hora apresentou as melhores características físico-mecânicas dentre os tratamentos estudados com redução considerável da hidrofiliidade, perdas toleráveis nas propriedades mecânicas e incremento satisfatório de grupos apolares com o tratamento. Já as fibras tratadas a 120°C por 1 hora, apresentaram menor absorção de água, o que induz a conclusão de que a temperatura do tratamento entre 100 e 120°C, influencia diretamente nas propriedades mecânicas e de absorção de água das fibras.

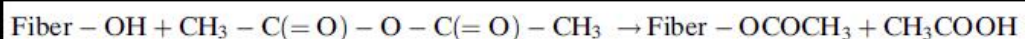


Figura 6– Esquema reacional das fibras no processo de acetilação (HILL,1998).

Tratamento de acetilação é conhecido como método de esterificação para plastificante de fibras naturais. O grupo acetila (CH₃CO) reage com os grupos hidrofílicos hidroxila (OH) da fibra e tira a umidade existente, como mostrado na figura 7. Como resultado, a natureza hidrofílica da fibra é reduzida e melhora a estabilidade dimensional dos compósitos de acordo com (SREEKALA, 2000).

Além disso, este tratamento proporciona um menor número de conteúdos inválidos, tais como lignina, óleos e graxas, e uma topografia áspera da superfície que dão uma melhor interligação mecânica com a matriz. Para acelerar a reação, as fibras são inicialmente embebidas em ácido acético e, conseqüentemente, tratadas com anidrido acético entre os períodos de tempo de 1 a 3 h com temperatura mais elevada.

(ROWELL, 1996) investigou o tratamento de anidrido acético em diferentes tipos de fibras naturais para analisar os efeitos das propriedades de resistência a umidade. Isso foi devido à remoção de constituintes de hemicelulose e lignina da fibra tratada.

(MISHRA et al, 2003) tratou fibras de sisal com ácido acético glacial e ácido sulfúrico, com fibras pré-tratadas alcalinamente com uma solução de 5% e 10% NaOH por 1h a 300 ° C, removendo as ceras da fibra.

(BLEDZKI, et al, 2008) estudou diferentes concentrações para o tratamento de acetilação em fibras de linho e relataram uma melhora de 50% nas propriedades térmicas das mesmas. Além disso, compósitos de polipropileno com fibras de linho mostrou valores 25% superiores nas propriedades de tração e flexão propriedades em comparação com os compósitos de fibras não tratada.

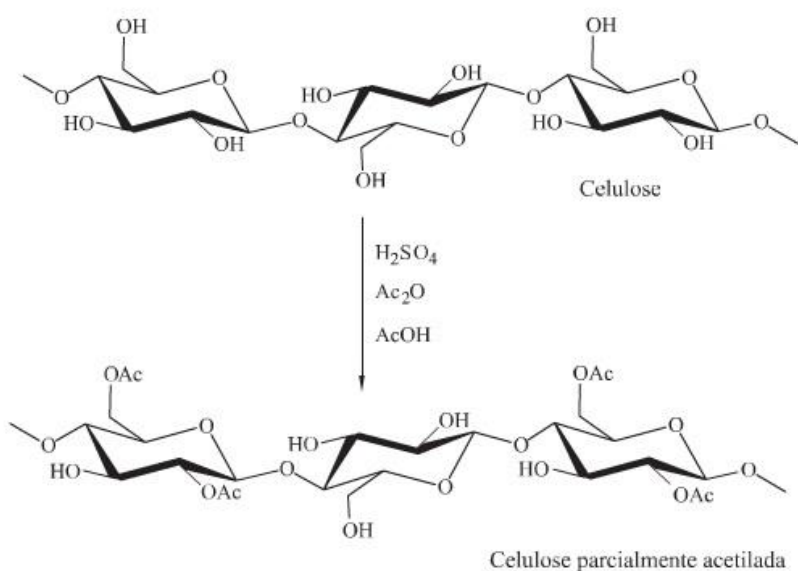


Figura 7 – Processo de Acetilação das Fibras Vegetais (ALMEIDA et al, 2005).

Um tratamento pouco utilizado é o tratamento químico por sulfito de sódio (Na_2SO_3), que se dá primeiramente pela embebição numa solução de sulfito de sódio a 2% (Na_2SO_3), onde a reação de sulfonação da lignina com o sulfito de sódio é mostrada na Figura 8, e colocada posteriormente em um aparelho de ultrassom. A vibração produzida aumenta a penetração dos reagentes nas fibras, melhorando a eficácia do tratamento. Segundo (CALLADO et al, 2000), as características observadas por meio de uma microscopia de varredura revelam que o tratamento químico realizado é capaz de modificar a camada exterior das fibras de coco, que é rica em lignina. As análises de superfície mostram também que as condições de tratamento concentração de tempo, temperatura, pH e reagente, devem ser controladas para

que o processo se faça eficaz.

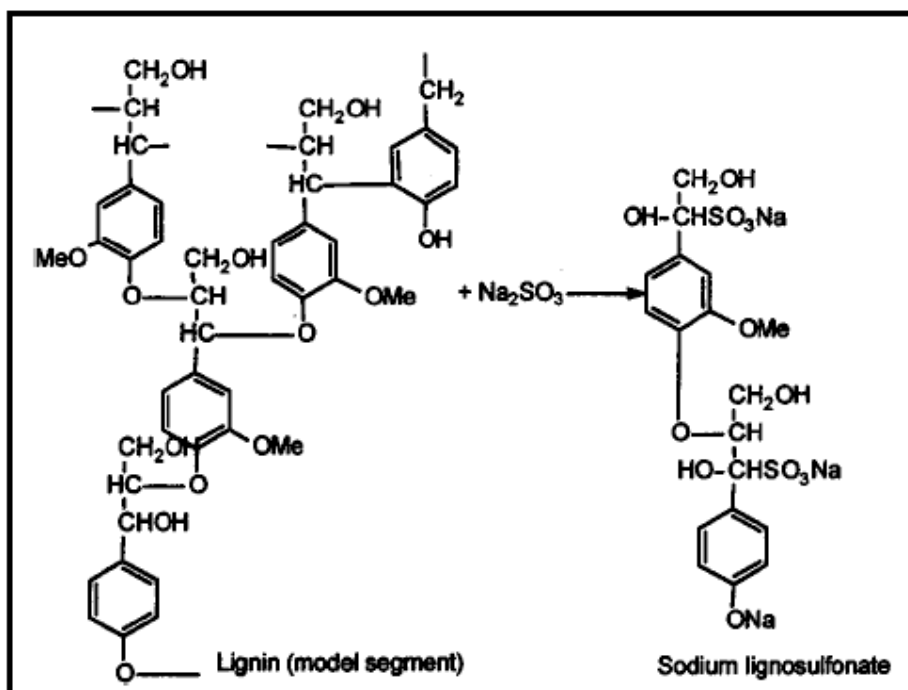


Figura 8 – Reação de sulfonação entre a lignina e o sulfito de sódio (HOCKING, 1985).

Outro tratamento superficial de fibras naturais é o Tratamento Químico por Benzoilação ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$), que consiste em pré-tratar as fibras com uma solução alcalina de hidróxido de sódio e posteriormente em uma solução de cloreto de benzoíla, onde a reação é mostrada na Figura 9, a fim de ativar os grupos hidroxilo da celulose e lignina. As fibras isoladas foram então embebidas em etanol para remover o cloreto de benzoíla e, finalmente, as fibras são lavadas com água e secas em estufa. De acordo com (LI et al, 2007), o tratamento químico melhorou a aderência da matriz com as fibras aumentando assim a resistência do composto, promoveu uma menor absorção de água, e proporcionou uma maior estabilidade térmica dos compósitos de fibras tratadas do que a dos compósitos de fibras não tratadas.

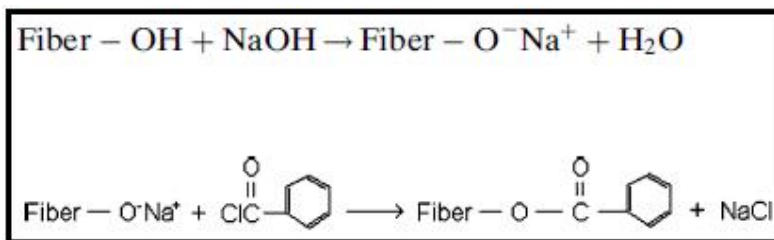


Figura 9 – Esquema do processo reacional do tratamento químico de benzoilação (JOSEPH et al, 2000).

Tratamento de Benzoilação usa cloreto de benzoíla para diminuir a natureza hidrofílica da fibra e melhora a adesão interfacial, aumentando assim a resistência do compósito.

Também melhora a estabilidade térmica da fibra, segundo (NAIR, 2001), durante o tratamento de benzoilação é utilizado um pré-tratamento alcalino, onde nesta fase, materiais como lignina, ceras e óleo são removidos e grupos de hidroxila (OH) mais reativos são expostos na superfície de fibra. Em seguida, as fibras são tratadas com cloreto de benzoíla. Os grupos Hidroxila da fibra são substituídos pelos grupos de benzoíla e anexados na cadeia principal da celulose. Isso resulta em uma natureza mais hidrofóbica da fibra e melhora a aderência com a matriz.

De acordo com (JOSEPH et al, 1999), tratamento com fibras curtas de sisal relatou maior estabilidade térmica em comparação com os compósitos de fibras não tratada. Tratamento semelhante foi realizado em fibras de linho, reforçada em compósitos de polietileno de baixa densidade por (WANG al, 2004), onde o resultado relatado foi de 6% e 33% maior resistência à tração e propriedades de resistência à umidade.

Existe também o tratamento químico superficial de fibras vegetais denominado Acrilação, que consiste basicamente em misturar as fibras com uma solução de hidróxido de sódio por um tempo determinado, para a não degradação das fibras e em seguida tratada com uma solução de ácido acrílico a várias concentrações, como mostrado na Figura 10. As fibras por fim são lavadas com solução aquosa de álcool e secas. Segundo (LI, 2004) o tratamento por acrilação, só melhorou a resistência a tração e menor absorção de água, em compósitos com Fibra/PEAD.

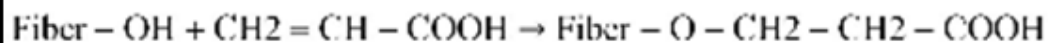


Figura 10 – Possível reação entre a fibra pré-tratada com NaOH e o Ácido Acrílico (MOHANTY, 2001).

Segundo (ZAHARAN and REHAN, 2006), o Ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) é usado para melhorar a ligação interfacial entre a fibra e a matriz (polipropileno). $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ reage com os grupos hidroxila celulósico da fibra e fornece acesso de macrorradicais reativos de celulose ao meio de polimerização.

Os ácidos carboxílicos de agentes de ligação formam ligações de éster com os grupos hidroxila de celulose. Isso reduz grupos hidroxila e a hidrofilicidade da estrutura da fibra e melhora as propriedades de resistência à umidade. Portanto, a enxertia com ácido acrílico sobre a matriz é iniciada por radicais de peróxido, onde o peróxido fornece grupos oxigênio-oxigênio para extrair os átomos de hidrogênio do carbono terciário da cadeia polimérica.

Este mecanismo de acoplamento entre a fibra e a matriz por ácido acrílico melhora a capacidade de transferência de estresse na interface e assim melhora as propriedades dos compósitos. O processo de tratamento envolve fibras pré-tratadas alcalinamente, e em seguida as mesmas fibras ficam imersas com diferentes concentrações de ácido acrílico, em temperaturas mais altas durante 1 h, seguido de lavagem com uma solução aquosa de álcool e forno secada. (Li, 2004) relataram maiores propriedades de resistência à tração para compósitos de polietileno de alta densidade com fibras de linho tratadas com ácido acrílico. Também reduziu a tendência hidrofílica da fibra.

(PATEL, 2010) estudou fibras de juta pré-tratadas alcalinamente e em seguidas com ácido acrílico, onde as mesmas serviram de reforço para matriz epóxi-fenólicas, na qual a força de resistência à tração aumentou 42,2% e à flexão aumentou 13,9% nos compósitos de fibras tratadas em relação ao de fibras não tratadas.

Outro tratamento encontrado na literatura é o tratamento químico superficial com Permanganato de Potássio, mostrada na Figura 11, onde a maioria dos tratamentos com permanganato são conduzidos usando permanganato de potássio (KMnO_4) solução (em acetona), em diferentes concentrações, com duração de imersão 1-3

minutos após o pré-tratamento alcalino. De acordo com (LI et al, 2007) o que se obteve após o tratamento foi uma menor absorção de água do compósito reforçado com fibras. É importante frisar que em concentrações mais elevadas que 1% de KMnO_4 , há certa degradação das fibras celulósicas.

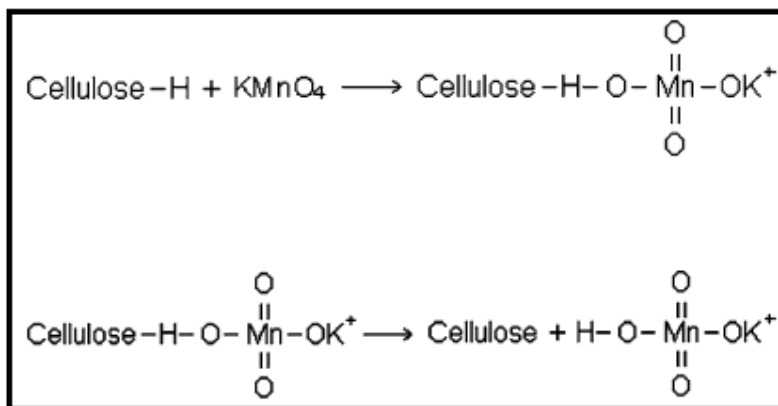


Figura 11 – Esquema reacional do tratamento químico com Permanganato de Potássio (FREDERICK and NORMAN, 2004).

De acordo com (RAHMAN, 2007), o tratamento fibras naturais foi realizado com permanganato de potássio (KMnO_4) em solução de acetona. Estes íons de permanganato altamente reativos (Mn^{3+}) reagem com a hidroxila celulose, formando grupos celulose-manganato para dar início a copolimerização de enxerto. Este tratamento aumenta o bloqueio químico na interface e fornece melhor aderência com a matriz. A Formação de celulose-manganato é responsável para uma maior estabilidade térmica da fibra. Ele também reage com os componentes (grupos de OH hidrofílico) de lignina e separa-a da parede celular da fibra. Ele reduz a natureza hidrofílica da fibra.

Segundo (PAUL, et al, 2010) uma maior concentração de KMnO_4 (mais de 1%) causa excesso deslignificação dentro da estrutura celulósica e degrada as propriedades da fibra. O mesmo autor relata que, durante uma reação de oxidação, KMnO_4 cauteriza a superfície da fibra e torna fisicamente mais áspera para melhorar a interligação mecânica com a matriz. Propriedades de resistência e módulo de elasticidade à flexão aumentaram 5% e 10% respectivamente, para os compósitos de polipropileno de fibra de banana tratada.

(Li et al 2004), aplicou uma solução de permanganato de potássio (KMnO₄) de 0,2% em 2% de acetona e pré-tratamento alcalino de 2% NaOH por 1h com fibras de linho. Os compósitos de Polietileno de Alta densidade tinham propriedades de resistência à tensão superiores em comparação com os compósitos de fibras não tratada.

É encontrado também citado em literatura o tratamento químico superficial de fibras vegetais por Peróxido, onde o esquema reacional é mostrado na Figura 12. No tratamento com peróxido, as fibras são revestidas com BP ou DCP em solução de acetona após o pré-tratamento alcalino.

De acordo com (PAUL,1997), (SREEKALA, 2002), (SAKAR AND RAY, 2004) e (LI, 2007), os valores de resistência à tração dos compósitos aumentou com o aumento da concentração de peróxido de até um certo nível (4% de DCP e de 6% para a BP) e, em seguida, manteve-se constante e a hidrofiliabilidade das fibras diminuiu, e as propriedades de tensão aumentaram.

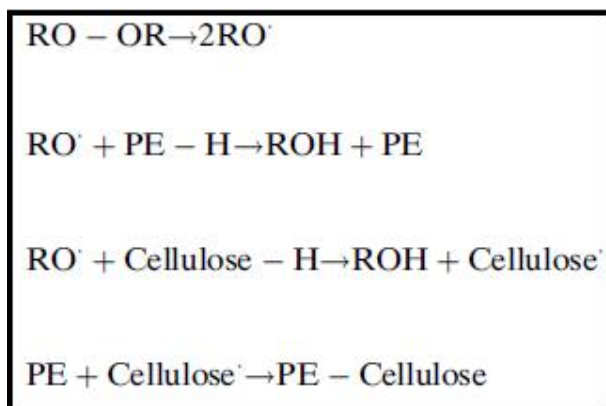


Figura 12 – Esquema do processo reacional do tratamento químico com Peróxido (PAUL, 1997).

E por último o tratamento das fibras com ácido esteárico, onde a fibra é mergulhada sem tratamento, para uso de biocompósitos, como mostrado na Figura 13, que geralmente é usado em operações de branqueamento de fibras, no entanto, poderia designificar a celulose.

As fibras tratadas se tornaram mais cristalinas do que as não tratadas, houve uma diminuição da energia livre da superfície da fibra, melhorou a resistência a tração em relação a fibra não tratada e por fim melhorou a resistência a flexão para os compósitos de fibra branqueada, onde o polímero substituiu a função da lignina das

fibras e os compósitos se tornaram mais hidrofóbicos e mais rígidos (PAUL, et al 2010).



Figura 13– Esquema reacional do tratamento das fibras com Ácido esteárico (TORRES, 2005)

Ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) em solução de álcool etílico é usado para modificar as superfícies de fibra. O grupo carboxila do ácido esteárico reage com os grupos hidroxila hidrofílico das fibras onde melhorou as propriedades de resistência à água. Este tratamento remove constituintes não cristalinos tais como pectina, cera e ligninas da estrutura de fibra.

A Dispersão de fibras na matriz facilita melhor na interface de ligação e fornece as melhores propriedades dos compósitos. (KALAPRASAD et al, 2004) utilizou o tratamento com ácido esteárico em fibra de sisal em solução de álcool etílico e mostrou propriedades com maior resistência à tração e maior módulo de elasticidade.

Fibras de sisal tratadas com 3% de ácido esteárico segundo (TORRES, 2005), foram utilizadas como reforço em compósitos de Polietileno e relataram propriedades de força como cisalhamento maior em 23% em comparação com os compósitos de fibras não tratada.

Da escolha do tratamento para o presente trabalho: De acordo com o estudo dos tratamentos citados acima, e os resultados obtidos pelos autores, todos os tratamentos tem sua importância na modificação e diminuição da hidroflicidade das fibras, porém os tratamentos que obtiveram melhores aceitações na qual foram menos destrutivos, menos tóxicos, e que aumentaram a resistência das fibras foram os tratamentos químicos com sulfito de sódio.

Nesse tratamento químico a celulose recebe tratamento com o sulfito de sódio para a remoção da lignina e outros componentes como ceras e óleos e em seguida acetilada para a remoção dos grupos hidroxila e consequentemente a diminuição da hidrofiliabilidade, e o tratamento químico com ácido esteárico, que consiste em um tratamento onde o grupo carboxila do ácido esteárico reage com os grupos hidroxila das fibras tornando-as menos hidrofílicas e também há a remoção de constituintes não cristalinos tais como pectina, cera e ligninas da estrutura de fibra.

É importante ressaltar que tal tratamento proposto é uma adaptação do processo de tratamento dos autores (TORRES, 2005 e CALLADO, 2000). O tratamento proposto é inovador, onde depois de tratadas com sulfito de sódio para a retirada da lignina, as fibras são modificadas com ácido esteárico para a diminuição do caráter hidrofílico.

2.2 COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRAS DE COCO.

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais nos últimos anos têm recebido uma atenção especial, e essa atenção é devido às vantagens que as fibras naturais possuem quando comparadas às fibras sintéticas, tais como; possuem baixa densidade e baixo custo são de provenientes de fontes renováveis, não são tóxicas, são biodegradáveis, podem ser incineradas e, principalmente, são consideradas sustentáveis (MANZINI, 2008); (GUIMARÃES et al 2009).

Os resíduos das fibras naturais são gerados em grande volume, daí então se tem a proposta de utilização da fibra de coco, com o objetivo da criação de novos materiais e tecnologias alternativas e sustentáveis para o meio ambiente.

WOLCOTT (2003), ressaltou em seu trabalho que os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras naturais, são competitivos em custos de produção quando comparados com produtos de madeira, desde que se prefira o uso de plásticos reciclados nos compósitos, devido a seu baixo custo e boa processabilidade.

Embora esses materiais compósitos já sejam produzidos industrialmente pelo mundo, tais materiais compósitos, são tecnologias alternativas que ainda carecem de confiança no mercado brasileiro, por ser materiais de pouca cultura de utilização.

Os processos de mistura e de formulação dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais, são principalmente realizados em duas etapas. A primeira etapa é feita a incorporação das fibras à matriz. Já na segunda etapa, o compósito é moldado na forma do produto final.

Existe uma tendência, tanto na indústria quanto no desenvolvimento de trabalhos científicos, de se utilizar a extrusão dos materiais em extrusora de dupla-rosca, seguida a moldagem por injeção da mistura para obtenção do produto final (SAHEB e JOG, 1999).

Para se formular um compósito de matriz polimérica e de fibras vegetais, a compatibilidade entre eles possui um papel determinante nas propriedades finais do compósito, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há uma má interação fibra/matriz, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (LI, et al 2008).

Muitos trabalhos indicam que a modificação 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, como é mostrado no item 2.3.1 deste trabalho.

Em 1995, KURUVILLA e PAVITHRAN, estudaram o compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de sisal, os autores tiveram resultados de módulos de tração variando de 0,14GPa para o polímero puro e de 0,77GPa para os compósitos com 30% de fibras de sisal. Mostrando que desde a 20 anos atrás esses compósitos já vinham sendo criados, e somente agora está tomando uma proporção maior, na divulgação e utilização desses materiais no Brasil.

A matriz polimérica é responsável pela distribuição da tensão aplicada ao compósito, porém as fibras naturais degradam em temperaturas elevadas, portanto a escolha

do polímero é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento, pois é necessário a escolha de uma matriz polimérica e de um tipo de fibra natural que não degrade em seu processamento. De acordo com a disponibilidade, baixo custo e facilidade de processamento a temperaturas não tão elevadas, a matriz polimérica mais utilizada é o polietileno (VELDE, 2001).

Em 2013, NDLOVU, estudou o comportamento mecânico de compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de madeira, e obteve valores de módulos de tração entre 0,08GPa para o polímero virgem, até 0,4GPa, para compósitos com 30% de fibras de madeira. O autor comenta que os valores tão baixos, estão relacionados a baixa interação fibra/matriz, que deve ser compensando com um agente compatibilizante ou com tratamento químico das fibras.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

- a) Fibras de Coco

Fornecido pela empresa COCOVERDE/RJ.

- b) Sulfito de Sódio Anidro (Na_2SO_3)

RIOLAB Produtos e Equipamentos para Laboratórios.

Massa Molar = 126,04 g/mol

Pureza = 98%

- c) Polietileno de Baixa Densidade

Polietilenos União S.A.

- d) Ácido Esteárico (PURO) – ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Massa Molar = 284,48 g/mol

Teor = 95%

Faixa de Fusão = 68 – 71°C

- e) Álcool Etilíco P.A

VETEC QUÍMICA FINA

Pureza: 95%

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Fibras Vegetais de Coco

3.2.1.1 Pré-Tratamento com Sulfito de Sódio e Modificação com Ácido Esteárico.

É importante ressaltar aqui que essa modificação química das fibras de coco, é um processo adaptado de (CALLADO, 2000 e TORRES, 2005).

- As fibras foram cortadas em tamanho de até 5mm, por um moinho de facas da marca PRIMOTÉCNICA, do modelo LP1003, localizada no IMA-UFRJ.
- Em seguida, foram lavadas com água morna a 60°C.
- As fibras foram imersas em uma solução Sulfito de Sódio (Na_2SO_3) a 2% por 4 horas (intervalos de 2 horas, evitando aquecimento do banho) em um aparato ultrassônico, onde a lignina é sulfonada, em seguidas secas em estufa a 60°C por 24 hrs.
- A próxima etapa foi a modificação superficial com ácido esteárico com 3% em peso, em relação ao peso de fibras, onde o ácido é dissolvido em 1% de álcool etílico e colocado em uma cuba de ultrassom durante 4 horas (intervalos de 2 horas).
- A reação é mantida à temperatura ambiente durante 12 h para permitir uma melhor interação dos reagentes com a celulose da fibra, novamente submetida ao ultrassom durante 4 horas (intervalos de 2 horas) e, em seguida, mantida à temperatura ambiente durante 6 h. As fibras foram lavadas até obter pH neutro e secas em estufa a 60°C por 24 hrs.

A sequência do tratamento é relacionada na Tabela 3.

Tabela 3 – Sequência do tratamento químico das fibras de coco.

Etapas	Processo	Reagente	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
1	Lavar	Água	60	-
2	Ultrassom	Na ₂ SO ₃ a 2%	Ambiente	4
3	Secar/Estufa	-	60	24
4	Ultrassom	3% peso de Ác. Esteárico.	Ambiente	4
5	Descanso	3% peso de Ác. Esteárico	Ambiente	12
6	Ultrassom	3% peso de Ác. Esteárico	Ambiente	4
7	Descanso	3% peso de Ác. Esteárico	Ambiente	6
8	Lavar	Água	Ambiente	-
9	Secar/Estufa	-	60	24

3.2.1.3 Caracterização das Fibras não Tratadas e Tratadas

3.2.1.3.1 – Infravermelho com transformada de Fourier (FTIV)

A efetividade da modificação química das fibras naturais foi analisada com auxílio da técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIV), onde foram feitos pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), contendo as fibras e analisadas num equipamento IR PRESTIGE 21- FTIR- SHIMADZU, localizado no SEPOL/LAMAV/UENF, na faixa de 400 -4000 cm⁻¹.

3.2.1.3.2 – Análise Termogravimétrica (TG)

Análise térmica é um método analítico importante na compreensão da relação estrutura-propriedade e para o domínio da tecnologia para o design molecular e produção industrial de diferentes materiais poliméricos, em especial para materiais compósitos reforçados com fibra vegetais. Além disso, é uma técnica útil para determinar a estabilidade térmica dos materiais, onde é possível quantificar a quantidade de humidade e os voláteis provenientes do compósito. Um dos métodos mais utilizados para estudar as propriedades térmicas dos materiais poliméricos é o método de termogravimetria (JOSEPH et al 2003).

O impacto da modificação no comportamento térmico das fibras foi analisado com auxílio do sistema termogravimétrico QTGA-5000, da marca TA Instruments, localizado no SEPOL/LAMAVUENF, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar (50mL/min) no intervalo de temperatura de 20 a 800°C, com aproximadamente 5 mg de cada amostra em placas de platina.

3.2.1.3.3 – Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC mede a quantidade de fluxo de calor, a uma determinada temperatura e tempo, em relação a uma amostra de referência. Através dessa análise é possível observar as variações entálpicas, sendo elas endotérmicas e exotérmicas do material analisado. A análise foi realizada com o auxílio de um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments, localizado no SEPOL/LAMAV/UENF, atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10C/min de -10 à 180°C.

3.2.1.3.4 – Análise de Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raio-x é uma técnica realizada afim de identificar as fases cristalinas do material.

O impacto da modificação na cristalinidade das fibras foi analisado com o auxílio do

sistema de raio-x da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, localizado no LAMAV/UENF, utilizando uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de escaneamento de 0.5 graus/min, com variação de 2θ de 5° a 40°.

Também foi realizado a análise de difração de raio-x para o polímero, que por sua vez é o polietileno de baixa densidade. A análise foi realizada a fim de verificar qual é a cristalinidade absoluta do polímero, com as mesmas condições de ensaio para as fibras de coco.

3.2.1.3.5 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Coco.

As análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas a fim de analisar a superfície das fibras de coco, e avaliar as mudanças que ocorreram entre as fibras *in natura* e modificadas quimicamente. O ensaio foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) localizado no LAMAV/UENF, condições de auto vácuo, corrente de 15kV, e aumento de 1000 vezes para todas as análises.

3.2.2 Compósitos de Polietileno de Baixa densidade com Fibras de coco *in natura* e modificadas.

3.2.2.1 Índice de Fluides (MFI)

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D-1238(2010), e as condições de ensaio foram de 190°C e peso de 10Kg; 420 segundos de aquecimento; 10 segundos de abertura do plug die, 120 segundos de purga e corte de 60 segundos.

O ensaio foi realizado com o objetivo de analisar a variação do índice de fluides de acordo com a adição de fibras, e o limite de carga em porcentagem de peso para o processamento dos compósitos.

É importante lembrar que a análise de MFI foi realizada após a extrusão e antes do processo de injeção do material.

3.2.2.2 *Formulação dos compósitos*

Primeiramente as fibras de coco e o PEBD foram submetidos a um processo de extrusão em porcentagens de 10, 20 e 30% em peso de fibras, em uma extrusora de dupla rosca da marca TECTRIL, do modelo DCT-20.

O equipamento operou nas seguintes condições: Zona 1 de aquecimento, 90°C, Zona 2 a 5 operando a 140°C, Zona 6 a 9 operando a 160°C, e a Zona 10 ou Cabeçote a 180°C, com o alimentador do material a 20RPM, a rosca da extrusora a 300RPM, operando com 20 N.m de torque.

Uma peletizadora da marca BRABENDER, é acoplada a extrusora, para peletizar o material como é mostrado na Figura 14.



Figura 14 – Imagem de uma extrusora, acoplada a uma peletizadora (IMA, 2013).

E por fim os corpos de prova são moldados em uma injetora ARBURG ALL ROUNDER 270S, ilustrado na figura 15, operando nas seguintes condições: Temperaturas de 160°C na Zona 1 de aquecimento, 170°C na Zona 2 de aquecimento, 180°C na Zona 3 de aquecimento, 190°C na Zona 4 de aquecimento e 200°C na Zona 5 de aquecimento. Para os corpos de prova de tração o volume de dosificação foi de 28cm³, já para os corpos de prova de flexão foi 23cm³, todos os compósitos foram formuladas a uma pressão de 1200bar.



Figura 15 – Imagem da Injetora utilizada para o molde dos corpos de prova. (MBI, 2013).

3.2.2.3 Ensaio de Tração

O ensaio de tração dos compósitos foi realizado a fim de determinar a resistência mecânica dos mesmos obtendo limite de resistência máxima, ou seja, no ponto onde ocorre a ruptura, e o módulo de tração da matriz e dos compósitos.

Os ensaios de tração foram realizados, com sete corpos de provas de cada formulação, no equipamento de ensaios mecânicos, marca EMIC, mostrado na Figura 16, operando com célula de carga de 20KN, a uma velocidade de 5mm/min.

O ensaio tem o objetivo de determinar o módulo de elasticidade e resistência mecânica. Os parâmetros utilizados para a realização dos ensaios seguem a norma ASTM D638.



Figura 16 – Máquina de ensaio universal EMIC, no modo de tração. (EMIC, 2013).

Para a caracterização mecânica das fibras, também foi realizado o ensaio mecânico das mesmas, onde foram feitas análises com 5 fibras in natura e 5 fibras modificadas no equipamento Instron 5582, localizado no LAMAV/UENF, ilustrado na figura 17, operando com célula de carga de 1KN e velocidade de 0,5mm/min. Os parâmetros utilizados para a realização dos ensaios também seguem a norma ASTM D638.



Figura 17 – Máquina de ensaio Instron, 5582, no modo de tração.

3.2.2.4 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão realizado foi o de três pontos, na qual foi feito com o objetivo de avaliar o comportamento do compósito sob uma força de flexão, a fim de se calcular o módulo de ruptura na flexão, e o módulo de elasticidade.

A análise foi feita a fim de comparar com os valores do ensaio de tração, para analisar sob qual tipo de força o compósito é resistente e também a fim de comparação com o ensaio de DMA, onde é feito também com garras em três pontos, na qual gera um parâmetro de comparação entre os módulos obtidos no ensaio mecânico e os resultados dos módulos de armazenamento e perda.

Os ensaios de flexão foram realizados, com sete corpos de provas para cada formulação, por meio de testes na máquina de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, como mostrado na figura 18, operando com célula de carga de 1KN, velocidade de 2mm/min e uma distância entre apoios de 50mm. Módulo de flexão (E) e resistência a flexão, foram determinados. Os parâmetros utilizados para a realização dos ensaios seguem a norma ASTM D790. Os valores, módulo de flexão e resistência a flexão foram calculados pelas Equações 1 e 2.

$$\sigma_f = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (2)$$

- Onde; B e d são respectivamente, a largura e a espessura da amostra, L é o comprimento entre apoios, D é a deformação máxima do centro do feixe e m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.



Figura 18 – Imagem do ensaio de flexão do compósito.

3.2.2.5 Ensaio de Pullout

Os corpos de prova de Pullout foram confeccionados pelo método de sanduiche, onde tem uma matriz embaixo, fibra no meio e matriz em cima.

Os ensaios de Pullout foram realizados no equipamento de ensaios universal INSTRON, modelo 5582, com célula de carga de 1KN a velocidade de 1mm/min. O ensaio foi realizado com o objetivo de saber qual o limite crítico de Pullout, e a interação na interface matriz/carga.



Figura 19 – Corpo de Prova de Pullout.

Essa análise é uma tentativa aproximada de avaliar qualitativamente se existe maior interação entre a fibra e a matriz após a modificação química das mesmas, através

do comprimento crítico. O ensaio de Pullout não foi realizado para saber o tamanho limite de inserção da fibra no compósito e sim somente para saber a interação fibra/matriz. O cálculo para tensão de Pullout e Limite crítico, foram calculados pelas Equações 3 e 4 respectivamente.

$$\sigma = ax + b \quad (3)$$

$$L_c = \frac{r \cdot \sigma_f}{2\tau} \quad (4)$$

Onde: a é o coeficiente angular da reta e b é o coeficiente linear da reta.

R é o raio das fibras, σ_f é a resistência a tração da fibra, e τ é a tensão cisalhante.

3.2.2.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas a fim de estudar a região de fratura com o objetivo principal de analisar a dispersão das fibras naturais na matriz, a interação que as mesmas tiveram com a matriz de PEBD, e para entender o comportamento dos compósitos sobre um esforço, pela análise da superfície fraturada de flexão. O ensaio foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JMS-6460LV, localizado na COOPE/UFRJ, condições de auto vácuo, corrente de 20kV, e aumento de 1000 vezes para todas as análises.

A região superficial do compósito na fratura foi revestida de metal e, em seguida, analisados no MEV. Antes do momento da fratura as amostras foram congeladas com nitrogênio líquido para impedir a deformação plástica da matriz e posteriormente conseguir a imagem da interface fibra-matriz melhor definida. (ABDELMOULEH et al. 2007),

3.2.2.7 Regra da Mistura

CALLISTER 2008, diz que para que o reforço seja eficaz, as fibras devem estar distribuídas homogeneamente e ser pequenas ao longo de toda a matriz. Além do mais, o comportamento das propriedades mecânicas é influenciada pela fração volumétrica das duas fases. As equações da regra da mistura foram formuladas para representar a dependência do módulo de elasticidade em relação a fração volumétrica, e para que os compósitos obedeçam a essa regra, devem estar entre um limite superior, representado pela equação 5, e um limite inferior, representado pela equação 6.

$$E_s = E_m V_m + E_f V_f \quad (5)$$

$$E_i = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (6)$$

3.2.2.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é uma técnica de caracterização na qual se originam mecanicamente deformações periódicas a uma amostra e se mede sua resposta. A deformação é aplicada senoidalmente, de forma constante (ou em estágios), ou a uma taxa fixa.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada a fim de obter a relação entre a estrutura química e a morfologia do compósito, e seus módulos de armazenamento e de perda, para saber qual a contribuição do reforço na matriz em relação ao seu comportamento viscoelástico.

Para (WIELAGE, et al, 2003), antes de iniciar as medições de DMA, as amostras foram aquecidas lentamente no sistema de medição sem aplicação de deformação e, portanto, sem tensões residuais. Depois as amostras foram deformados no modo

de flexão, de acordo com os parâmetros de -20 a 100°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min foi selecionado. A frequência foi de 1 Hz a deformação. As medições foram realizadas com amplitude constante (20µm).

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em colaboração com a Profa. Bluma no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), em um equipamento de DMA Q800 multi-frequência da marca TA Instruments. Foi utilizado garra no modo de flexão. As análises foram realizadas em condições de frequência constante de 1 Hz, e a temperatura variando entre -75 até 110°C a uma taxa de 3°C / min.

3.2.2.9 Tempo de Relaxação – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O ensaio foi realizado em colaboração com a Profa. Maria Inês Bruno Tavares e o Técnico Roberto no Instituto de Macromoléculas (IMA)/UFRJ utilizando um equipamento Maran Ultra da Oxford Instruments, com um campo magnético de 0,54T, com sequência de pulso do tipo Inversão-recuperação, temperatura controlada de 28°C, pulso a 90°C de 7,4µs e faixas de intervalo de tau (T) de 0,1 a 5000ms.

Foram analisados o polímero virgem (Polietileno de Baixa Densidade) e os compósitos com 10 e 30% de fibras de coco in natura e modificadas. As análises foram feitas em duplicatas para as amostras. Os parâmetros de ensaio teve como base o trabalho de ALBINANTE, et al 2012, na qual foram os mesmos descritos anteriormente.

3.2.2.10 Ensaio de Absorção de Água

No ensaio de absorção de água os corpos de prova foram submersos em água, como ilustrado na figura 20, e foi medido o peso em função do tempo, as medições foram feitas após 24 e 48hrs e depois após 5, 15, 30, 70, 85 e 100 dias. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D570-98.

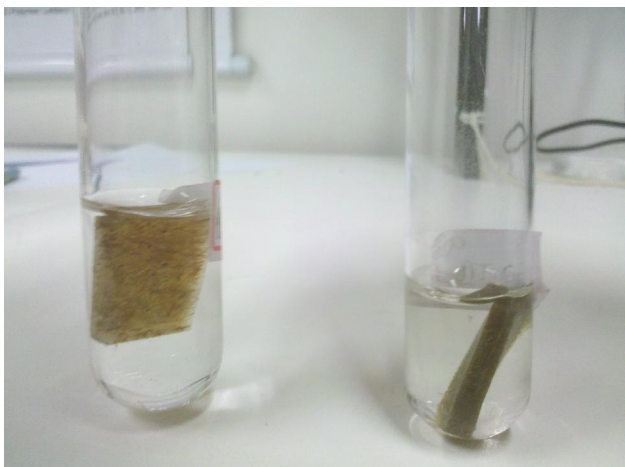


Figura 20 – Corpos de prova imersos em água, em um tubo de ensaio no teste de absorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS “IN NATURA” E MODIFICADAS.

4.1.1 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR).

Os espectros das fibras de coco *in natura* e modificadas foram realizados a fim de caracterizar a modificação química das mesmas com o ácido esteárico, vendo pela banda referente ao ácido carboxílico e também para avaliar a redução da hidroflicidade das fibras, através da redução dos bandas referentes às hidroxilas das fibras de coco.

Na figura 21, é mostrado os espectros das fibras de coco *in natura*(a), e modificada (b).

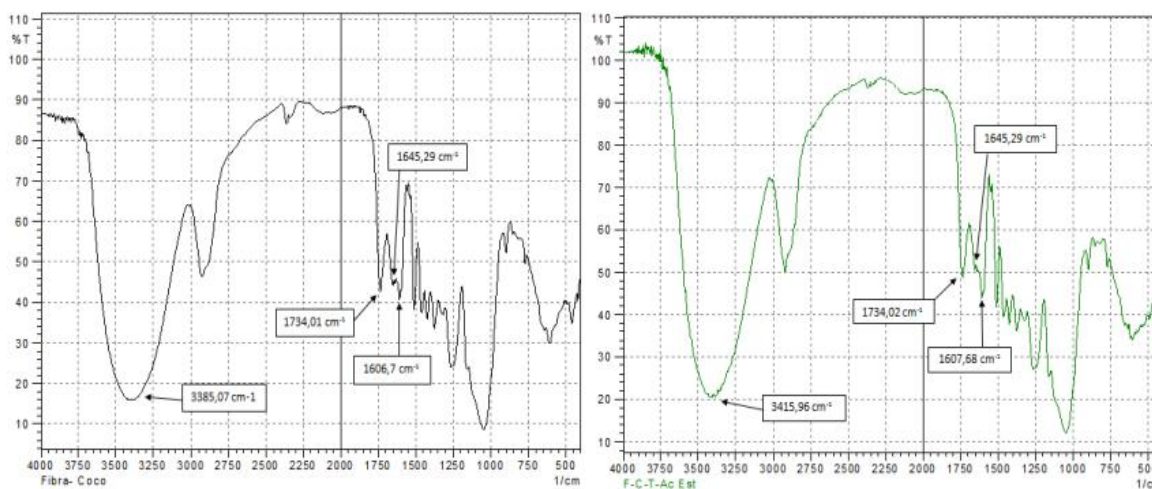


Figura 21 – Espectro FTIV das fibras de coco *in natura* e modificada.

Em 2005, KAPULSKIS e seus colaboradores, observaram que na fibra de coco *in natura*, as bandas referentes as ligações O-H se davam aproximadamente entre 3200 e 3600cm⁻¹, e que com o tratamento químico, houve também a redução do número de hidroxilas reativas da celulose. Já para ALVES, 2011, a banda referente a aproximadamente 1509cm⁻¹, está relacionado com a vibração dos anéis aromáticos da celulose da fibra.

A banda referente a $1607,68\text{ cm}^{-1}$ para a fibra *in natura* e para a fibra modificada, indica a intensidade dos grupos carboxilas (COOH), na qual é observado a incorporação do ácido esteárico na fibra, aumentando a intensidade desse pico de $1607,68$ em relação ao pico 1510 cm^{-1} que está relacionado com as vibrações dos anéis aromáticos da celulose (AR), que não é alterado. A relação de intensidade $I_{\text{COOH}}/I_{\text{AR}}$ para as fibras *in natura* foi de 1,3 e para a mesma relação porém com fibras modificadas foi de 1,7.

É importante ressaltar que pelo espectro foi observado que a modificação não foi tão significativa, podendo ser explicada por dois fatores. O primeiro seria o tempo reacional e a concentração do ácido esteárico, talvez se fosse mais severo o tratamento melhor seria a incorporação do ácido na estrutura da fibra, e outro fator seria a dificuldade de acoplamento do ácido esteárico na estrutura da celulose, como ilustrado na figura 22, devido ao sua extensa cadeia molecular.

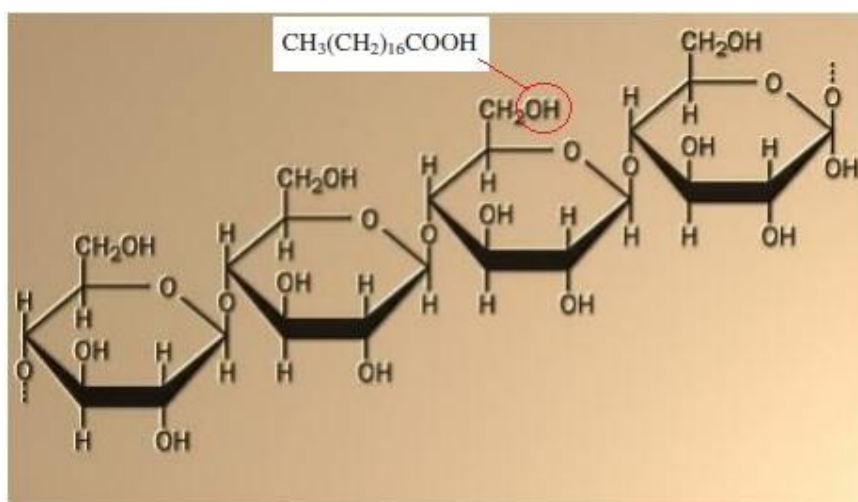


Figura 22 – Esquema reacional entre a celulose e o ácido esteárico (Adaptado de <http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br>, 2013)

Através dessa análise de Infravermelho foi possível avaliar a modificação química devido ao aumento da razão da intensidade entre as bandas de $1607,68\text{ cm}^{-1}$ e $1510,28\text{ cm}^{-1}$, que se dá devido a inserção de grupos carboxilas, referentes ao ácido esteárico na estrutura celulósica da fibra.

4.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS FIBRAS DE COCO IN NATURA E MODIFICADA.

Os dados da termogravimetria indicam um número de estágios de degradação térmica, e a perda de massa do material em cada estágio em uma dada temperatura. Ambos os resultados tanto da curva da termogravimetria, quanto a sua derivada irá fornecer informações sobre a natureza e a extensão da degradação do material. Enfim, a análise foi realizada para saber se a modificação química afetou as fibras ou não.

A Figura 23 mostra o resultado da análise termogravimétrica das fibras de coco *in natura* e modificadas quimicamente.

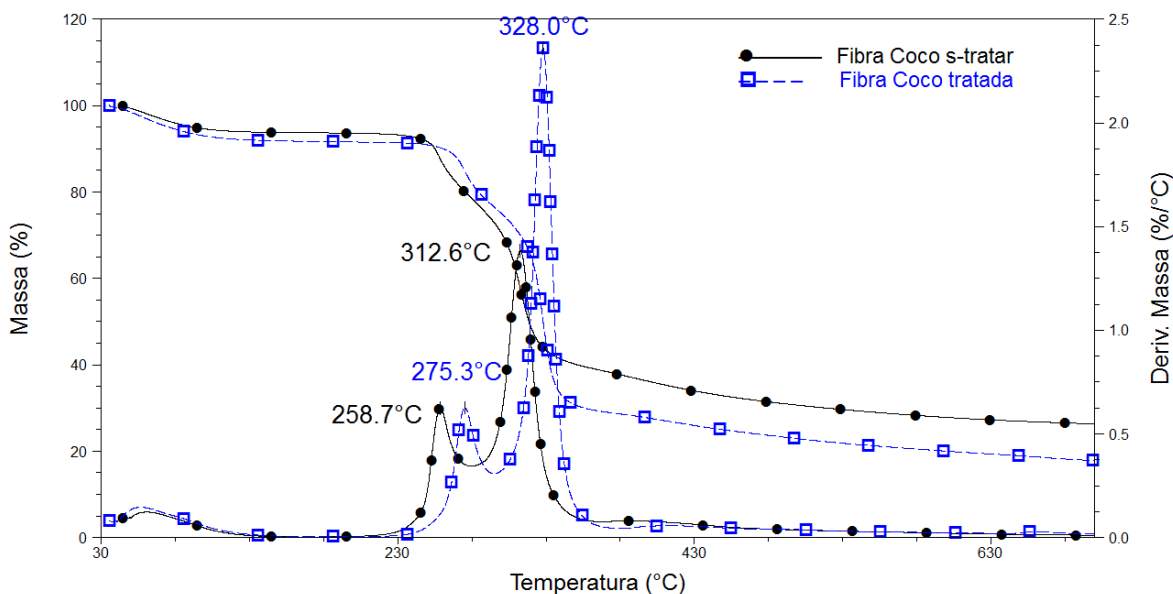


Figura 23 – Termogravimétrico das fibras de coco *in natura* e modificadas quimicamente.

De acordo com os dados é possível observar que o tratamento químico superficial das fibras de coco, foi eficiente, quando se observa o deslocamento e a maior intensidade do pico a temperatura aproximada de 328°C em relação ao pico de 312°C, na derivação da % de perda de massa. Também é importante frisar que a 250-320°C, tem lugar a decomposição da hemicelulose particularmente modificada na fibra de coco. No intervalo de 345-400°C a perda está associada a degradação da celulose da fibra, que é seu principal constituinte, valores que foram tirados da literatura como observado a seguir.

De acordo com JOSEPH et al 2003, em curvas de DTG o pico observado a 65°C para as fibras de sisal corresponde ao calor de vaporização da água a partir da fibra. O segundo pico para o sisal a cerca de 350°C é devido à despolimerização térmica de hemicelulose e a quebra da ligação glicosídica da celulose.

Já para DOAN, et al 2007, o primeiro pico da curva DTG para fibras de juta até a temperatura de 100°C é devido a evaporação da água absorvida pelo compósito. O segundo pico por volta de 287°C é devido da degradação térmica de hemicelulose e o maior pico por volta de 353°C é devido da degradação da alfa-celulose, que é o constituinte principal da fibra de juta.

Os componentes da fibra de coco se degradam a certas faixas de temperatura, por exemplo, a hemicelulose devido a sua natureza amorfa se decompõe entre 200-260°C, enquanto a celulose se decompõe entre 240-360°C, e a lignina, entre 280 a 360°C (Alvarez & Vázquez, 2004; Yao et al., 2008).

A mudança na estrutura da fibra é associada à eliminação parcial ou total da lignina devido ao tratamento com sulfito de sódio, que solubiliza esta fração removendo-a parcialmente, e também à incorporação do ácido esteárico na celulose da fibra. Como descrito pelos autores as temperaturas de degradação e perda de massa dos constituintes da fibra, água, hemicelulose e celulose, são similares para as fibras de coco.

O deslocamento do pico referente a degradação da celulose aumentou sua intensidade e ocorreu em temperaturas mais elevadas, passou de 312°C, as fibras *in natura*, para 328°C para as fibras modificadas. Esse aumento da intensidade e do deslocamento do pico para temperatura mais elevada, fica claro que houve a incorporação do ácido esteárico da cadeia celulósica da fibra, aumentando sua estabilidade térmica.

4.1.3 – ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).

Os dados da curva de DSC, mostrados nas figuras 24 e 25, para compósitos de fibras *in natura* e modificadas respectivamente, nos fornece comportamentos de entalpia (endotérmico e exotérmico), e transições de segunda ordem como deslocamento da linha base.

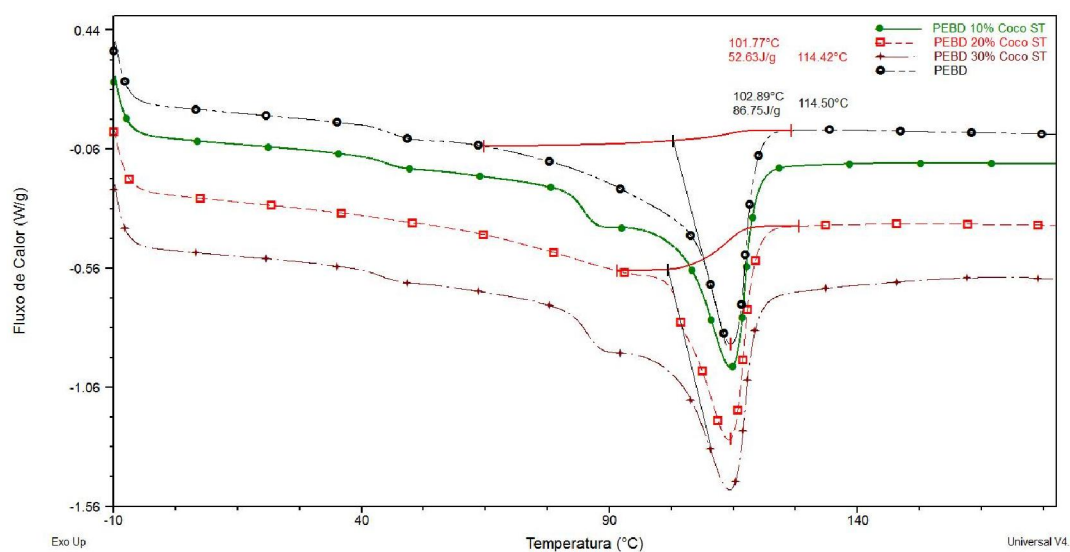


Figura 24 – Curva de DSC, para os compósitos de fibras *in natura*.

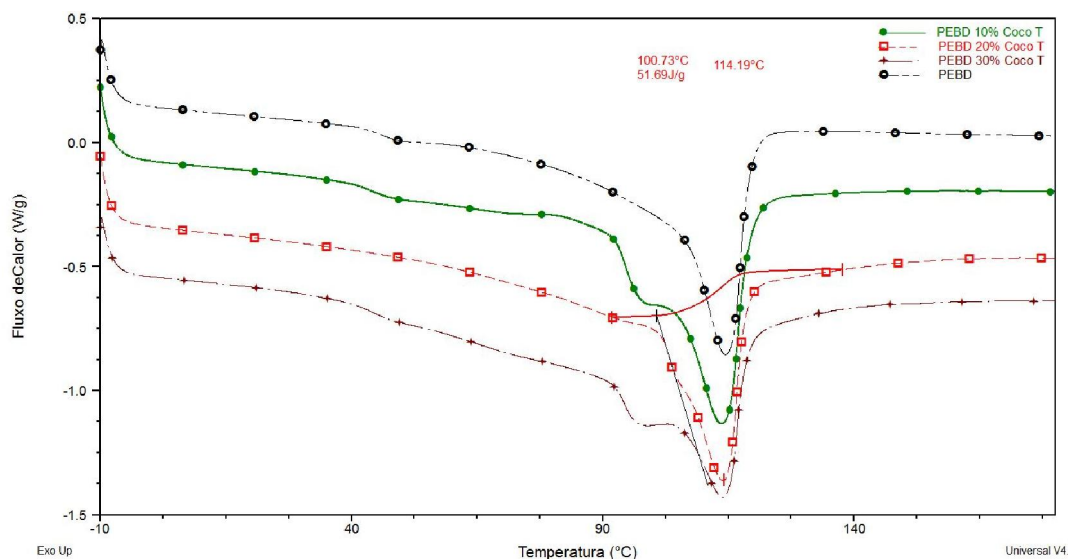


Figura 25 - Curva de DSC, para os compósitos de fibras modificadas.

O primeiro fato a ser observado é que antes da temperatura de fusão, à aproximadamente a 100°C, houve a aparição de picos sobrepostos para os compósitos com fibras, picos que são relacionados com uma maior heterogeneidade dos domínios cristalinos do polímero.

Apesar de ter tido maior quantidade de fluxo de calor é possível observar que a temperatura de fusão (T_m), continuou praticamente a mesma para todos os casos, o reforço não aumentou a temperatura de fusão dos compósitos.

A variação do ΔH , energia entálpica, da amostra em relação a referência, que é relacionado com a fase cristalina do polímero, e que também é dada por uma faixa de temperatura onde por convenção é retirado a temperatura da tangente do pico, mostra que para os compósitos com maior porcentagem, em massa, de fibras, o ΔH foi menor em relação ao PEBD puro. O fato ocorre pois as fibras induziram a diminuição da cristalinidade do polímero, que não é absoluta.

A variação entálpica entre os compósitos de fibras *in natura* e modificadas foi muito pequena, podendo concluir assim, que a modificação foi fraca, devido ao mesmos fatores citados anteriormente, onde o tempo reacional pode ter sido insuficiente e também da dificuldade da incorporação do ácido esteárico na celulose da fibra, devido sua longa estrutura.

4.1.4 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Os dados das figuras 26 e 27 mostram o comportamento das fibras *in natura* e modificadas respectivamente. Onde é dado um gráfico de intensidade em relação a 2θ . A análise de DRX foi realizada a fim de saber se a modificação química das fibras alterou ou não a cristalinidade das mesmas.

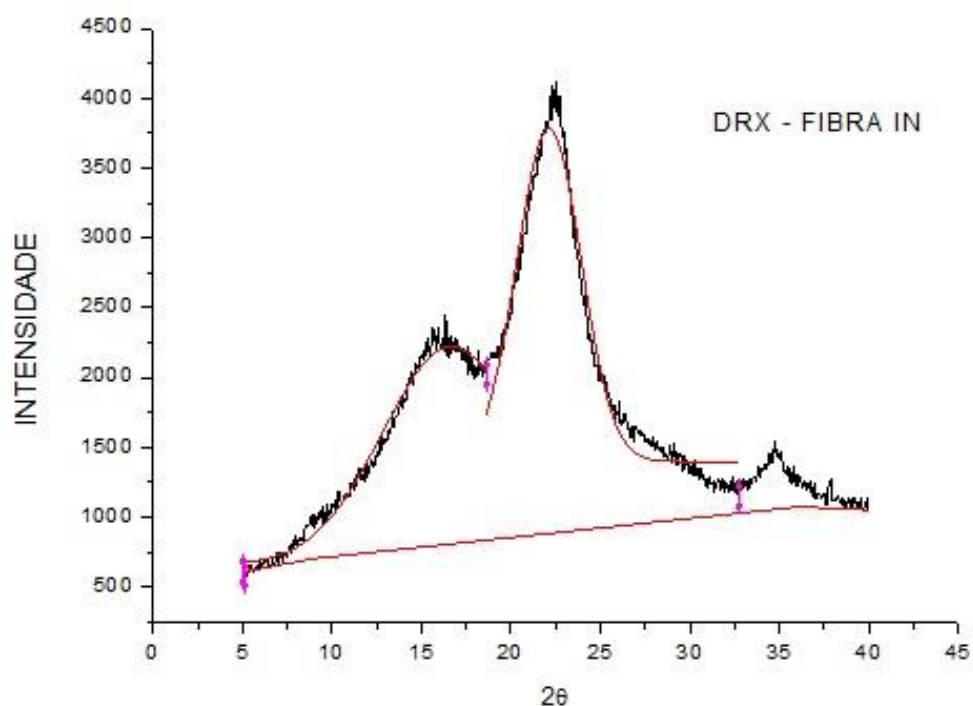


Figura 26 – Curva de Difração de Raio-x das fibras de coco *in natura*.

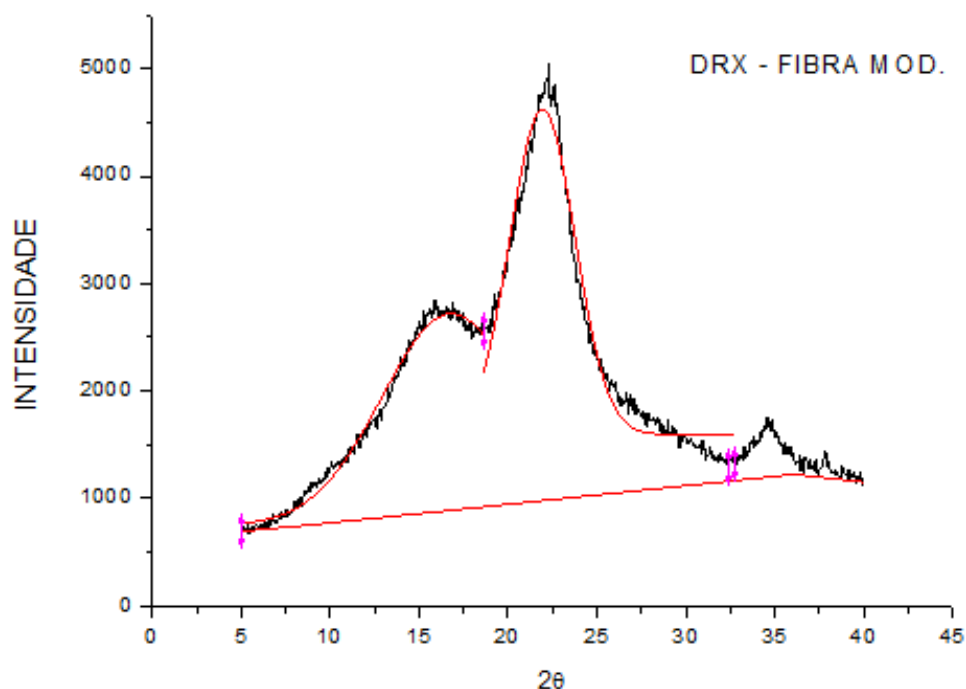


Figura 27 - Curva de Difração de Raio-x das fibras de coco modificadas.

Através das figuras 26 e 27 é possível observar os picos da celulose, a cristalinidade foi calculada a partir da soma das áreas dos picos, dividida pela área total e no caso da fibra *in natura* apresentou valor de cristalinidade de 52,12%. Já para as fibras modificadas, que por sua vez estão sem lignina, onde a celulose é a parte mais cristalina da fibra, esta apresentou uma cristalinidade de aproximadamente 56,6%.

O aumento da intensidade da fase cristalina das fibras modificadas, Figura 27, em relação as fibras de coco *in natura*, Figura 26, se dá pelo fato da retirada parcial da lignina e a substituição dos grupos hidroxilas por ésteres na estrutura da celulose, provenientes do ácido esteárico, como mostrado na figura 22, tornando assim a fibra mais cristalina.

Através da análise de DRX das fibras de coco foi possível observar o aumento pequeno da cristalinidade da fibra modificada, podendo concluir que o tratamento químico de retirada de lignina e modificação da celulose aconteceu, porém discretamente.

A figura 28, mostra o grau absoluto de cristalinidade do polímero, polietileno de baixa densidade.

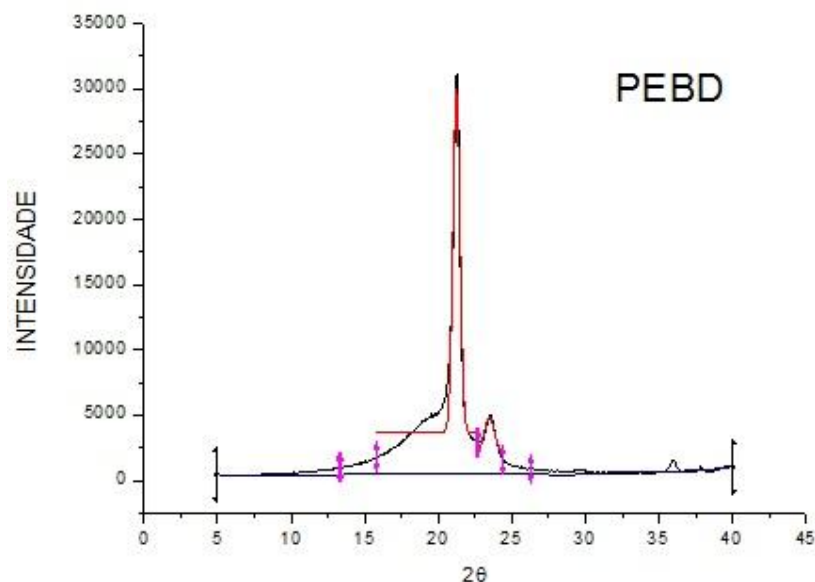


Figura 28 - Curva de Difração de Raio-X do Polietileno de Baixa Densidade.

Através da análise de raio-x, onde os picos mostram a fase cristalina do polímero, foi possível calcular a cristalinidade do polímero fazendo a relação entre a somatória das áreas dos picos, dividido pela área total abaixo dos picos, onde o polietileno de baixa densidade obteve um valor de cristalinidade de 71,1%. Analisando os difratogramas das fibras e do polímero é possível concluir comparando com o resultado de DSC, que as fibras de fato induziram a diminuição da cristalinidade do polímero, como visto no item 4.1.3 do presente trabalho.

4.1.5 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS FIBRAS DE COCO *IN NATURA* E MODIFICADAS.

A figura 29 mostra a região superficial das fibras de coco *in natura* e modificadas, respectivamente.

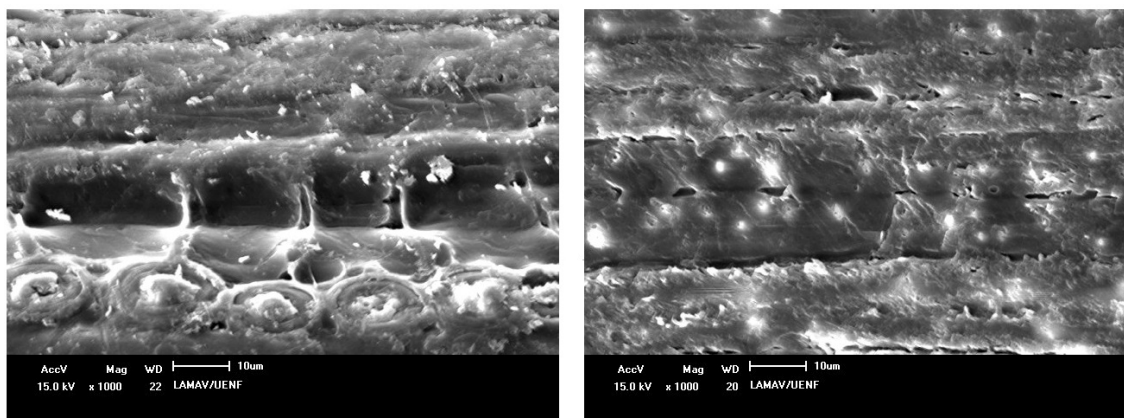


Figura 29 – Micrografias das fibras de coco *in natura* e modificadas, respectivamente.

Através das micrografias acima, é possível avaliar a região superficial das fibras de coco, podendo observar a diminuição da rugosidade da superfície da fibra modificada em relação a fibra *in natura*, devido a retirada parcial da lignina.

Essa melhora na superfície da fibra melhora também o acoplamento da fibra com a matriz polimérica como pode ser observado na micrografia dos compósitos item 4.6, e conseqüentemente na melhora das propriedades mecânicas item 4.3 e 4.4.

4.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Na tabela 4, os resultados referente aos índice de fluidez dos compósitos PEBD/Fibra de coco, com 10 e 30 % de fibras tratadas (Trat.) e sem tratar (S/T).

Tabela 4 - Resultados do Índice de Fluidiez dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de coco *in natura* e modificadas.

Materiais	MFI (g/10min)
Polietileno de Baixa Densidade	2,0 - 2,3 (Literatura)
10% <i>In Natura</i>	2,0
10% Modificada	1,7
30% <i>In Natura</i>	0,9
30% Modificada	0,6

De acordo com os autores (LIANG, 1997); (JIN, et al 2012); (GHOSH, 1998), o Índice de Fluidiez para os polietileno de baixa densidade, está na faixa de 2,0 a 2,3 g/10min.

O que se pode discutir através desses resultados é que com a inserção de 10% de fibras, o índice de fluidez diminuiu pouco, e com 30% a diminuição do MFI foi mais significativa. Isso se dá porque o reforço impede a mobilidade da cadeia polimérica.

É importante ressaltar também que há uma diferença em relação a inserção de fibras *in natura* e tratadas, que é observada nitidamente com a redução do MFI, que é facilmente explicado pelo fato de que as fibras tratadas tiveram maior interação com a matriz, impedindo mais a movimentação da cadeia polimérica, fazendo assim com que o índice de fluidez diminuísse significativamente.

Outro ponto importante a ser destacado é o limite de processamento do material compósito com 30% de fibras. A partir dessa porcentagem em peso de fibras ficaria inviável e dificultoso seu processamento por exemplo em equipamentos de moldagem por injeção.

Segundos SANTOS, 2010, o índice de fluidez tem muita importância, pois o processamentos desses materiais poliméricos são feitos com ciclos rápidos de injeção, logo se o índice de fluidez diminui muito haverá um aumento da

concentração de carga no polímero e seria necessário o aumento da pressão de injeção para se obter um material sem defeitos de fabricação, o que tornaria o processo mais devagar e perigoso.

De acordo com Gurram et al. (2002), em um trabalho com compósitos de polipropileno e polietileno de alta densidade com partículas fibrosas de Pinus sp. o índice de fluidez do material foi diminuído a medida que se foi aumentando a porcentagem de fibras nos compósitos confeccionados com HDPE.

Quanto menor o índice de fluidez, mais difícil a obtenção de uma mistura homogênea, contribuindo para a formação de agregados, confirmando assim a dificuldade do processo de injeção para compósitos com altos índices de fibras e baixos MFI.

O valor limite do MFI, não é um valor fixo, isso depende do fator de segurança que cada equipamento indica. No caso do presente trabalho os compósitos foram processados, tendo em vista que com 30% de fibras foi mais difícil tanto a extrusão quanto a injeção, pela grande quantidade de carga e a baixa fluidez do material.

Composições acima de 30% em peso de fibras de coco ficaria inviável seu processamento devido a fluidez muito baixa.

4.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Na tabela 5, é mostrado os valores obtidos pelo ensaio de tração, e nos gráficos 1 e 2 os resultados de resistência a tração e módulo de elasticidade respectivamente.

Tabela 5 – Valores obtidos pelo ensaio de tração.

Material	Conteúdo de fibras (%)	Resistência a Tração (MPa) Média	Módulo de Tração (GPa) Média
PEBD Processado	0	13.09 ± 0.22	0,15 ± 0,035
PEBD-FC-10% IN NATURA	10	11.41 ± 0.11	0,29 ± 0,012
PEBD-FC-10% MODIFICADA	10	12.46 ± 0.12	0,31 ± 0,003
PEBD-FC-20% IN NATURA	20	12.98 ± 0.33	0,49 ± 0,006
PEBD-FC-20% MODIFICADA	20	13.77 ± 0.31	0,50 ± 0,025
PEBD-FC-30% IN NATURA	30	14.74 ± 0.17	0,67 ± 0,046
PEBD-FC-30% MODIFICADA	30	16.08 ± 0.23	0,77 ± 0,026

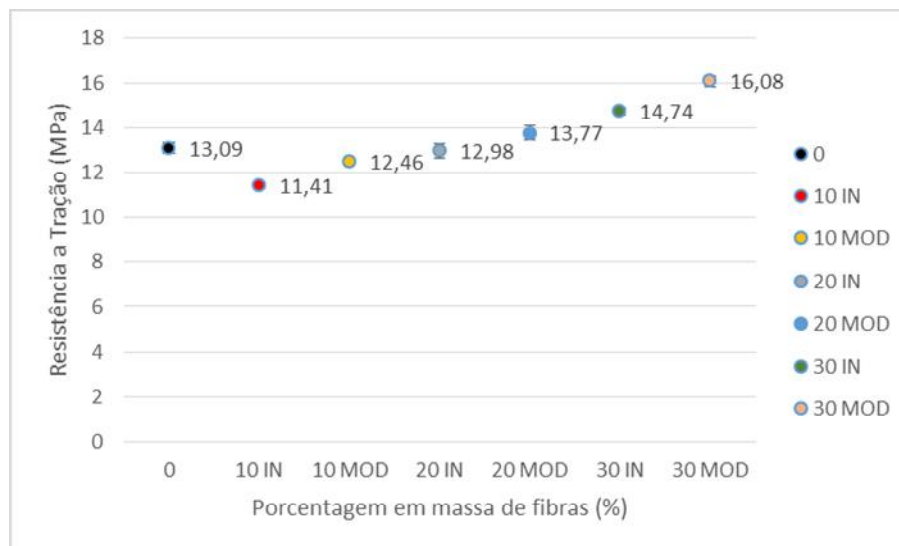


Gráfico 1 – Resistência a tração dos compósitos em relação a porcentagem de fibras.

É possível observar no Gráfico 1 e na tabela 5, que os valores da resistência a tração foi aumentando gradativamente em relação ao aumento da porcentagem de fibras, onde a efetividade, ou seja, valores mais altos que o polímero virgem, acontecem a partir de 20% de fibras.

O fato interessante é que há um aumento das propriedades dos compósitos com fibras de coco modificadas em relação as não modificadas. Isso acontece, pois a modificação diminui a hidrofiliabilidade das fibras, aumenta a rugosidade da superfície das fibras, gerando uma melhor interação entre a fibra e a matriz polimérica.

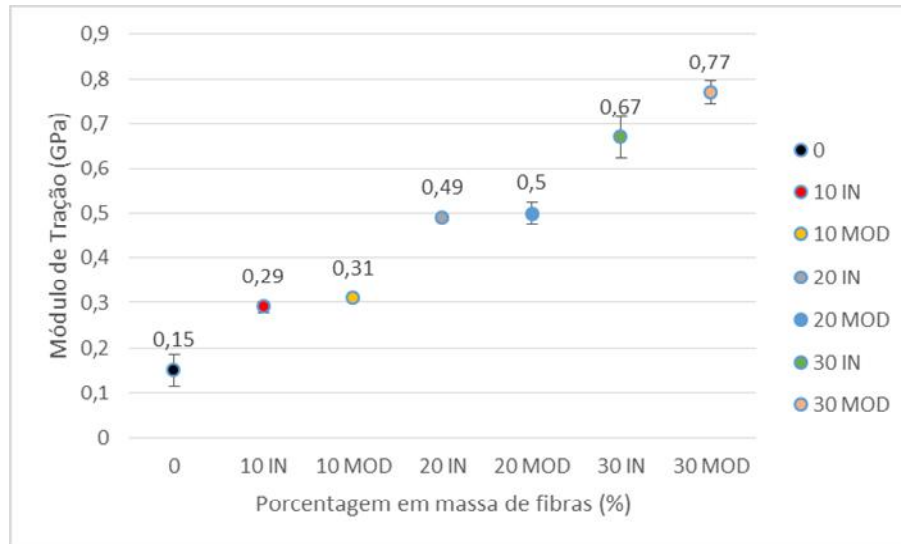


Gráfico 2 – Módulo de Tração dos compósitos em relação à porcentagem de fibras.

Já no Gráfico 2, onde são relacionados os valores dos módulos de tração, é possível observar que os valores aumentam significativamente com o aumento da porcentagem de fibras, isso se dá pelo fato de que a matriz transfere de forma homogênea os esforços aplicados para as fibras, onde o compósito consegue suportar tal esforço por sua maior rigidez.

Outro fator importante a ser discutido é a anisotropia das fibras, ou seja, a direção das mesmas nos compósitos. Quando a força aplicada é paralela ao fluxo de injeção, há um aumento significativo na rigidez do compósito, e consequentemente aumento no módulo de tração, onde tal fenômeno é também discutido por (ARAÚJO, 2009), que em seu trabalho observou uma melhora onde os compósitos foram testados com fibras reforçadas paralelamente a força aplicada.

Levando em conta que os compósitos testados acima apresentam fibras aleatórias, onde são misturadas com o polímero, extrusadas e injetadas.

Na tabela 6 e 7 os resultados dos ensaios de tração dos autores Ndlovu, *et al* 2013 e Kuruvilla 1995.

MATERIAL	RESISTENCIA A TRAÇÃO	MÓDULO DE TRAÇÃO
LDPE	10.0 ± 0.7	87.7 ± 3.2
LDPE -10% WoodFiber	9.6 ± 0.1	270 ± 20
LDPE -20% WoodFiber	9.6 ± 0.5	379 ± 14
LDPE -30% WoodFiber	8.5 ± 0.2	431 ± 9

Tabela 6 – Valores Teóricos do Polietileno de Baixa Densidade reforçado com fibras de madeira (Ndlovu, *et al* 2013)

MATERIAL	RESISTENCIA A TRAÇÃO	MÓDULO DE TRAÇÃO
LDPE	9.2 ± 0.18	140 ± 0.18
LDPE -10% SISAL	10.8 ± 0.43	324 ± 0.36
LDPE -20% SISAL	12.5 ± 0.38	453 ± 0.25
LDPE -30% SISAL	14.7 ± 0.46	781 ± 0.27

Tabela 7 - – Valores Teóricos do Polietileno de Baixa Densidade reforçado com fibras de sisal (Kuruvilla, 1995).

É possível afirmar que há uma similaridade nos resultados dos autores com os deste trabalho principalmente para os compósitos de fibras in natura.

O mais importante é comparar os resultados após a modificação química das fibras de coco, onde as propriedades foram melhoradas significativamente, levando a conclusão da hipótese, de que diminui a hidrofiliabilidade das fibras, obtendo uma melhor interação fibra/matriz, e consequentemente, o aumento das propriedades mecânicas.

4.4 ENSAIO DE FLEXÃO

Na Tabela 8, os valores obtidos pelo ensaio de flexão, e nos gráficos 3 e 4 os resultados de resistência a tração e módulo de flexão respectivamente.

Tabela 8 – Valores obtidos pelo ensaio de flexão.

MATERIAL	CONTEÚDO DE FIBRAS (%)	Resistência à Flexão (MPa)	DESVIO PADRÃO
PEBD PROCESSADO	0	6.89	0.52
PEBD 10% FC-In Natura	10	10.77	0.53
PEBD 10% FC- Modif.	10	11.04	0.35
PEBD 20% FC- In Natura	20	14.59	0.55
PEBD 20% FC- Modif.	20	16.13	0.56
PEBD 30% FC- In Natura	30	18.79	0.49
PEBD 30% FC- Modif.	30	22.52	0.59
MÓDULO DE FLEXÃO			
MATERIAL	CONTEÚDO DE FIBRAS (%)	MÓDULO DE FLEXÃO (GPa)	DESVIO PADRÃO (GPa)
PEBD PROCESSADO	0	0,14	0,01
PEBD 10% FC- In Natura	10	0,26	0,02
PEBD 10% FC-Modif.	10	0,27	0,008
PEBD 20% FC- In Natura	20	0,40	0,02
PEBD 20% FC- Modif.	20	0,45	0,02
PEBD 30% FC- In Natura	30	0,59	0,03
PEBD 30% FC- Modif.	30	0,75	0,04

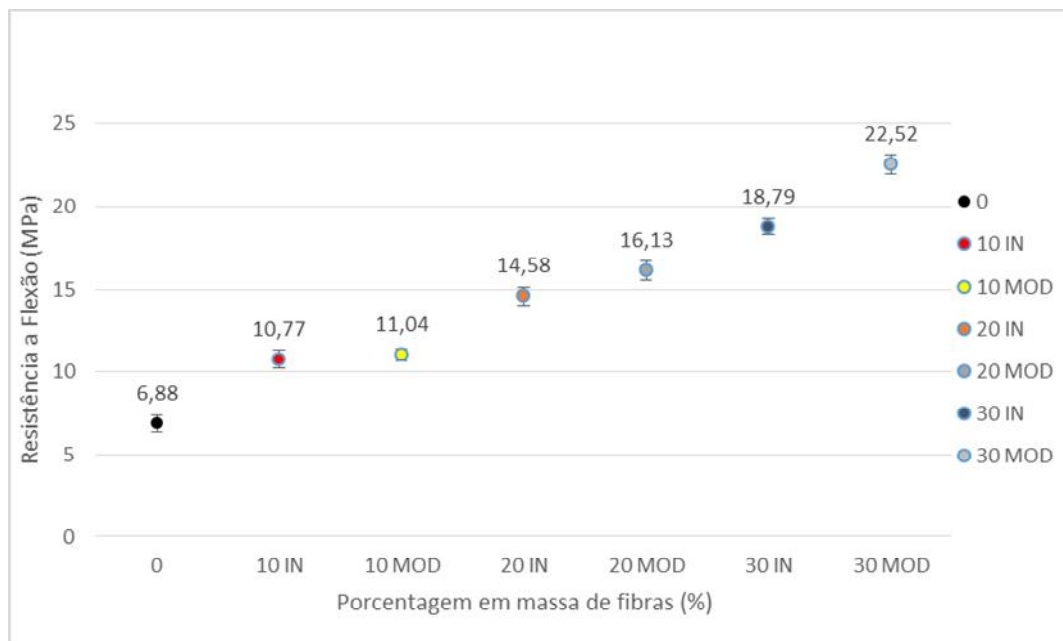


Gráfico 3 – Resistência a flexão dos compósitos em relação à porcentagem de fibras.

É possível observar no gráfico 3 e na tabela 8, que os valores de resistência a flexão dos compósitos foi crescendo com o aumento da porcentagem de fibras. Esse fato se dá que apesar das fibras serem curtas, até 5mm, se fez eficiente como reforço, onde a fase contínua, a matriz polimérica, distribuiu homogeneamente os esforços para o reforço, as fibras de coco, aumentando assim a resistência mecânica.

É importante ressaltar também que há um aumento na resistência do compósitos de fibras modificadas em relação aos compósitos de fibras *in natura*, tal fato acontece, pois o processo de retirada de lignina torna a fibra mais flexível, e também pelo fato da modificação química diminuir a hidrofiliabilidade das fibras melhorando assim a adesão superficial entre fibra/matriz, aumentando a resistência do compósito.

De acordo com os autores, Torres and Ubillas, 2005, onde foi utilizado 3% de ácido esteárico para o tratamento de fibras de sisal e para posterior formulação de compósitos com polietileno, o mesmo reportou um aumento de 23% nas propriedades dos compósitos de polietileno com fibras tratadas de sisal em relação ao compósito de fibras *in natura*, que por meio de comparação também explica o aumento também nos valores experimentais dos compósitos de polietileno com fibras de coco *in natura* e modificada.

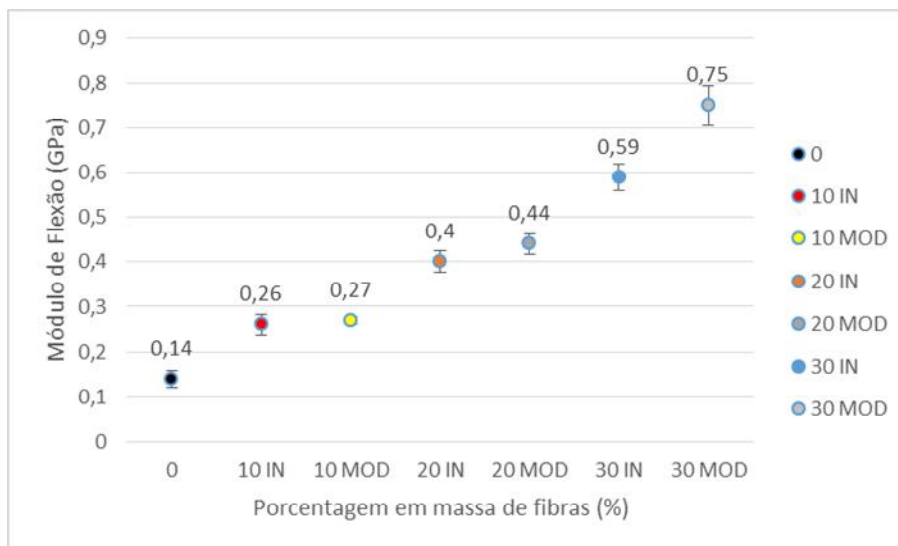


Gráfico 4 – Módulo de Flexão dos compósitos em relação a porcentagem de fibras.

É possível observar no gráfico 4 e tabela 8, que o módulo de flexão dos compósitos, obteve o mesmo comportamento no que diz respeito ao aumento dos módulos em relação ao aumento de fibras. Tal fenômeno acontece pelo fato das fibras se incorporarem na matriz de forma homogênea, e da matriz dividir os esforços homogeneamente com a carga, aumentando assim a rigidez e consequentemente o módulo de flexão.

PAUL, *et al*, 2010, em seu trabalho faz a comparação das propriedades mecânicas de fibras de banana com polipropileno, e observa que com a incorporação do ácido esteárico nas fibras o módulo de flexão para compósitos com 50% em massa de fibras, é aumentado em 8,5% em relação ao compósito de fibras de banana *in natura*.

Nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho o módulo de flexão para compósitos com 30% em peso de fibras de coco modificadas é aumentado em 26,85% em relação aos compósitos com mesma porcentagem de fibras de coco *in natura*.

A diferença nas porcentagens de aumento entre as fibras de coco e as fibras de banana estudadas pelo autor, se dá pelo fato da adaptação da modificação ter sido feita com um tempo reacional, o que favoreceu a melhora na diminuição da

hidrofilicidade das fibras e a melhor interação da fibra com o polietileno, melhorando assim as propriedades mecânicas do compósito.

ARRAKIZ, 2013, em seu trabalho discutiu as propriedades mecânicas de compósitos com matriz de polietileno de baixa densidade com fibra de palmeira modificadas com hidróxido de sódio e acetilação, e obteve resultados de módulo de flexão onde os compósitos com 30% de fibras de palmeira obtiveram valor de aproximadamente 350MPa, o que foi bem inferior ao módulo encontrado pelos resultados experimentais do presente trabalho que foi de 755MPa, para 30% em peso de fibras modificadas.

Essa diferença nos valores pode ser devido à baixa interação interfacial das fibras de palmeiras com a matriz de polietileno, ou até mesmo a degradação das fibras no processo de mercerização realizado pelo autor, que é um processo muito destrutivo.

Esse aumento nos valores do módulo de flexão do presente trabalho mostra que o ácido esteárico ajudou para diminuir grupos hidrofílicos (OH) e a inserir grupos ésteres, aumentando a compatibilidade com a matriz, melhorando assim as propriedades dos compósitos.

4.5 ENSAIO DE PULLOUT

As propriedades das fibras naturais dependem da variedade da fibra, região de cultivo e idade da planta assim como do método de preparação utilizado o que determinara sua composição e cristalinidade. Adicionalmente ao formular um compósito também influenciarão o tamanho da fibra, orientação e fração volumétrica.

Assim a fibra atuara como reforço ou não em função destas propriedades. Se ao aplicar uma carga no compósito, a fibra absorve parte desta carga, o compósito aumentará sua resistência em relação a matriz. Na medida em que a interface seja mais resistente e as fibras se rompam, maior será o reforço originado pelas fibras. Caso contrário a fibra será liberada pela matriz ao aplicar a carga de tração.

Com esta ótica foi analisado o comprimento crítico das fibras (l_c) de coco, ou seja, o comprimento mínimo que a fibra deve possuir, dado seu diâmetro, para que esta atue como carga de reforço.

Nas figuras 30 e 31 seguem os resultados dos ensaios de Pullout de fibras sem modificação e modificadas quimicamente são apresentados.

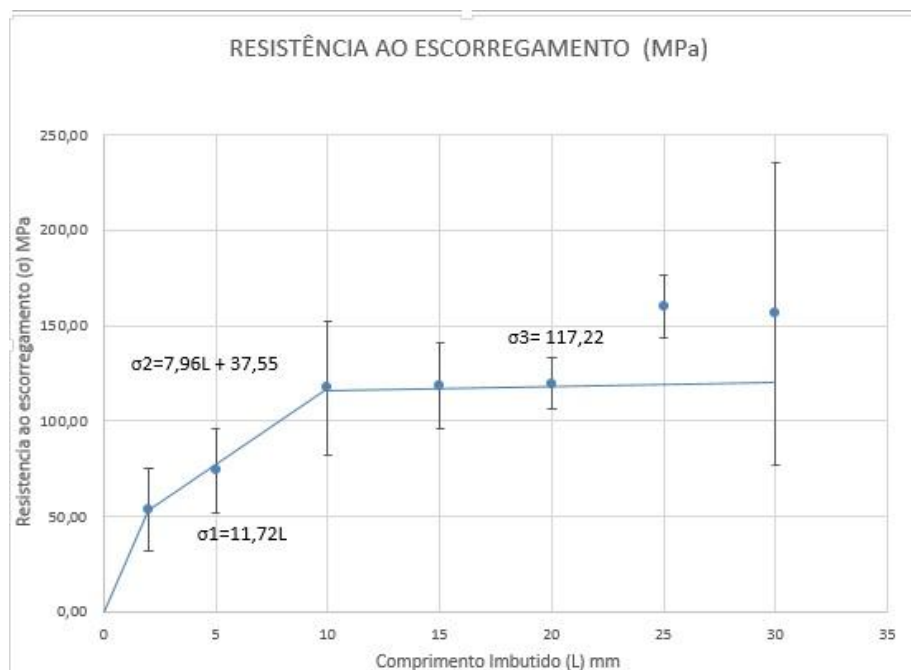


Figura 30 – Resultados do ensaio de Pullout com fibras in natura.

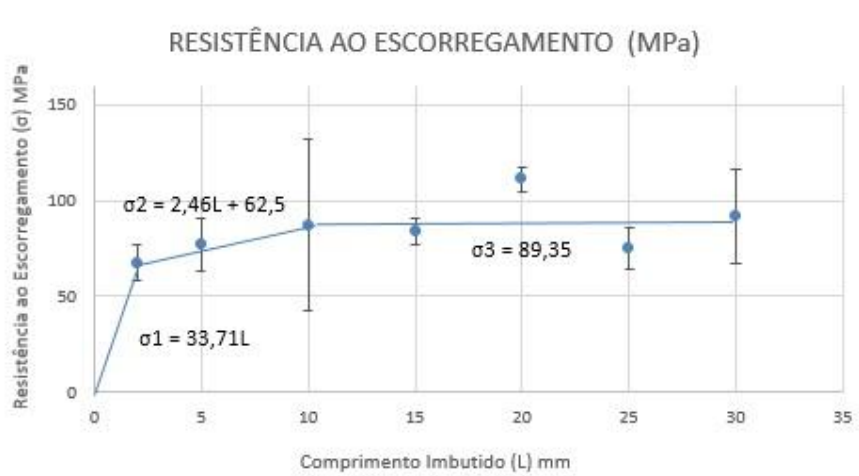


Figura 31 - Resultados do ensaio de Pullout com fibras com modificação química.

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de Pullout para as fibras de coco in natura e com modificação química respectivamente, embutidas em cápsulas de matriz termoplástica (PEBD).

Na curva da fibra de coco in natura, Figura 30, é possível observar a presença de um patamar horizontal com valor médio de 117,22 MPa. Na Figura 31, o patamar horizontal se encontra com o valor inferior de 89,35.

Tal valor inferior é devido ao fato que a extração parcial da lignina torna a fibra mais frágil, o que justificaria sua menor resistência a tração. Entretanto, resulta em diferenças significativas nas inclinações observadas nas curvas de tração versus comprimento da fibra antes da ruptura das fibras.

De acordo com (MONTEIRO, 2006), os resultados para as inclinações e para o patamar horizontal, foi feito através da equação da reta.

$$\sigma = ax + b, \quad \text{Equação (7)}$$

Onde a = é o coeficiente angular da reta, que indica a inclinação da reta, e no caso se for maior que 0 é positiva a inclinação. Já o b é o coeficiente linear da reta, que indica em que ponto a reta intercepta o eixo y .

A interseção das Equações das retas σ_2 com σ_1 para as fibras in natura ocorre para o valor de $l_c = 9,98$ mm, que seria o comprimento crítico limite para livre desacoplamento da fibra. Este valor a tensão aproximada de 120 MPa.

MONTEIRO, 2006, em seu trabalho encontrou valores de $l_c = 10,20$ para pullout de poliéster/coco, onde seria o limite para livre desacoplamento da fibra em relação a matriz.

Apesar do polímero ser outro os limites críticos foram bem próximos porém não é um resultado esperado visto que a interação fibra matriz deve ser maior no caso do poliéster com estrutura contendo grupos polarizáveis.

Já a interseção das retas σ_2 com a σ_1 , das fibras modificadas o valor que seria o comprimento a partir do qual não ocorre mais desacoplamento da fibra em relação a matriz seria de aproximadamente $l_c = 2,0$ mm, o que se pode concluir que a

interação foi maior, o que corresponde ao comprimento crítico limite para livre desacoplamento da fibra.

O limite crítico para o ensaio de pullout das fibras modificadas ocorreu em um encapsulamento menor, 2mm, justificando assim, a maior interação fibra matriz.

Os cálculos para a tensão cisalhante (τ), foram obtidos através da equação (MONTEIRO, 2006):

$$L_c = \frac{r \cdot \sigma_f}{2\tau}$$

Equação (8)

A tensão cisalhante para as fibras não modificadas foi de $\tau=0,416\text{Mpa}$, e para as fibras modificadas foi de $\tau=0,584\text{Mpa}$, o que mostra claramente que a tensão cisalhante, na qual é essencial a interação fibra/matriz, que para as fibras modificadas foi maior, expressando assim o tratamento e interações fibra matriz.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS.

Na figura 32 e 33, são mostradas as interfaces dos compósitos de matriz polimérica na região da fratura, com fibras *in natura* e modificadas, respectivamente.

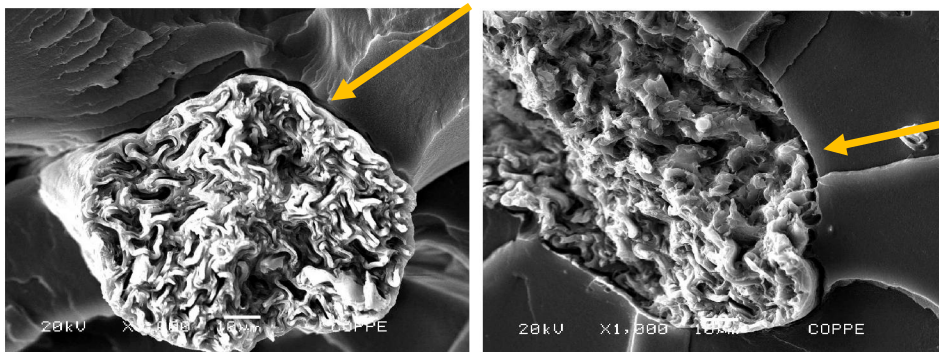


Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos de 10% e 30% em peso de fibras in natura

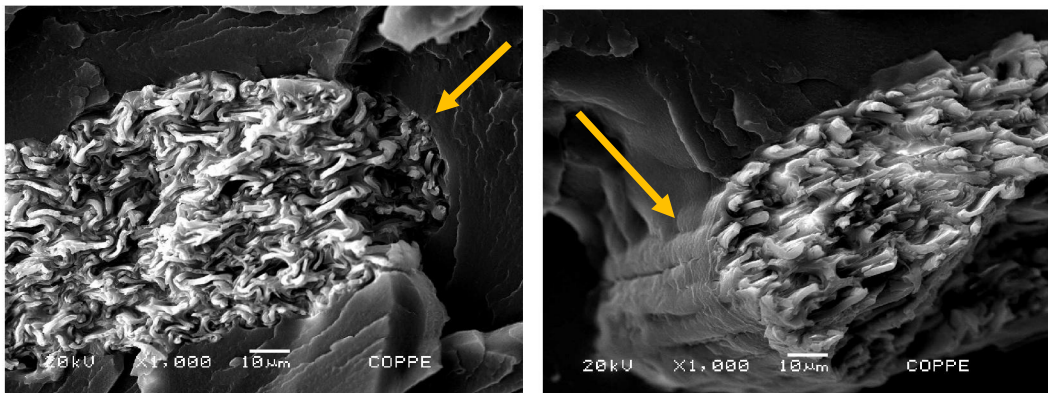


Figura 33 – Microscopia Eletrônica de varredura dos compósitos de 10% e 30% em peso de fibras modificadas.

De acordo com as micrografias é possível observar que na Figura 32 apresenta uma interfase, região de afastamento entre a fibra e a matriz, o que indica uma baixa interação interfacial matriz/fibra.

Porém após o tratamento superficial das fibras é possível ver através da Figura 33 que a interação fibra/matriz foi mais eficiente, a matriz está mais acoplada a fibra, podendo assim justificar a melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos como se vê anteriormente nos itens 4.3 e 4.4.

4.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE VERSUS FRAÇÃO MÁSSICA.

O impacto da carga de fibra de coco sobre a matriz de PEBD utilizado também pode ser analisado através da relação prevista pela Regra das Misturas (CALLISTER, 2008) para Módulo de elasticidade e a fração mássica de fibras no compósito.

Os módulos de tração da matriz polimérica e da fibra de coco, limites superiores e inferiores do gráfico 5 e 6 foram determinados experimentalmente (tabela 9).

Tabela 9 – Resultados de Resistência e Módulos de Tração das fibras de coco e do Polietileno

Material	Resistência a Tração	Desvio Padrão	Módulo de Tração	Desvio Padrão
Fibra de coco in natura	110,87 MPa	36,97 MPa	2,37 GPa	0,18 GPa
Fibra de coco modificada	97,84 MPa	20,09 MPa	2,31 GPa	0,22 GPa
Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	13.09 MPa	0,22 MPa	0,150 GPa	0,035GPa

De acordo com os autores (TOMCZAK et al 2007), (EZEKIEL, et al 2011), (CALLISTER, 2008), os valores dos módulos das fibras e do polímero estão compatíveis e dentro da mesma faixa de valores em relação aos resultados experimentais acima obtidos, podendo assim ter a confiabilidade no cálculo da regra de mistura.

É importante comentar a falta de valores para as fibras de coco modificadas na literatura, onde é encontrada somente valores para as fibras *in natura* sem especificar a variedade da planta de origem, tornando importante a realização desses ensaios de tração das fibras modificadas, acrescentando isso ao trabalho e há literatura existente.

No Gráfico 5 e 6 é ilustrado os módulos em função das porcentagens em massa de compósitos poliméricos de polietileno de baixa densidade e fibras de coco sem modificação e com modificação química, respectivamente.

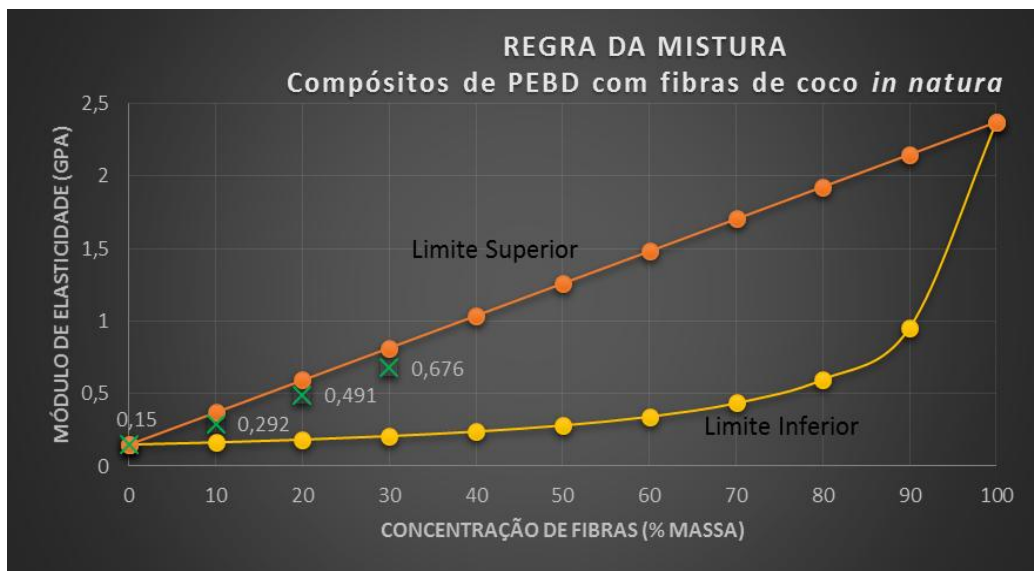


Gráfico 5 – Gráfico comparativo do módulo de elasticidade versus fração mássica dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade com fibras de coco *in natura* e o comportamento previsto pela Regra da Mistura.

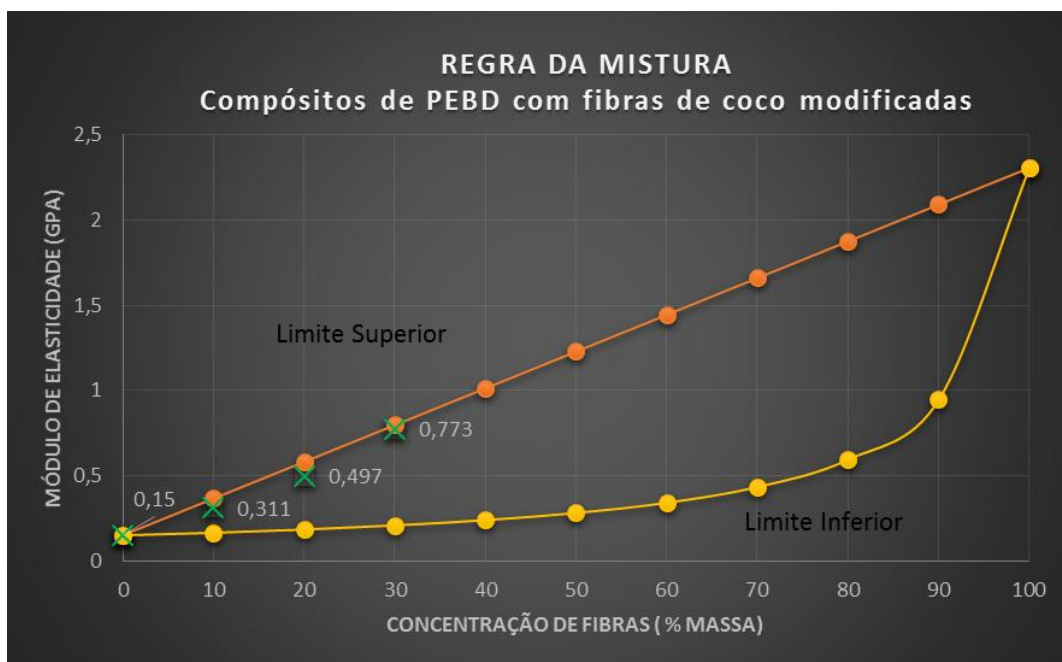


Gráfico 6 - Gráfico comparativo do módulo de elasticidade versus fração mássica dos compósitos de Polietileno de Baixa Densidade com fibras de coco *modificadas* e o comportamento previsto pela Regra da Mistura.

Logo é possível afirmar através dessa análise que, os compósitos com fibras menos hidrofílicas (modificadas), foram mais compatíveis com o sistema, pois estão mais próximas do limite superior. Quanto mais longe do limite superior menor é o sinergismo com o sistema, concluindo assim uma melhor compatibilidade.

É importante ressaltar que os ensaios mecânicos do presente trabalho foram compatíveis com a regra da mistura, aumentando seus módulos com o aumento da quantidade de carga, seguindo o esperado pelos limites da regra da mistura.

4.8 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Os resultados das análises de DMA, figuras 34-37, permitem avaliar como as fibras podem vir a modificar os mecanismos de relaxação e sua relação com a composição, morfologia e fração mássica.

Na figura 34 e 35, é possível observar que o maior módulo efetivamente foi para o compósito com 30% de fibras modificadas.

Para temperatura ambiente, 25°C, que é a temperatura média de trabalho, os compósitos apresentam o comportamento esperado, onde a queda dos valores dos módulos para o compósitos com maior porcentagem de fibras foi menor, devido ao impedimento dos movimentos conformacionais da cadeia polimérica.

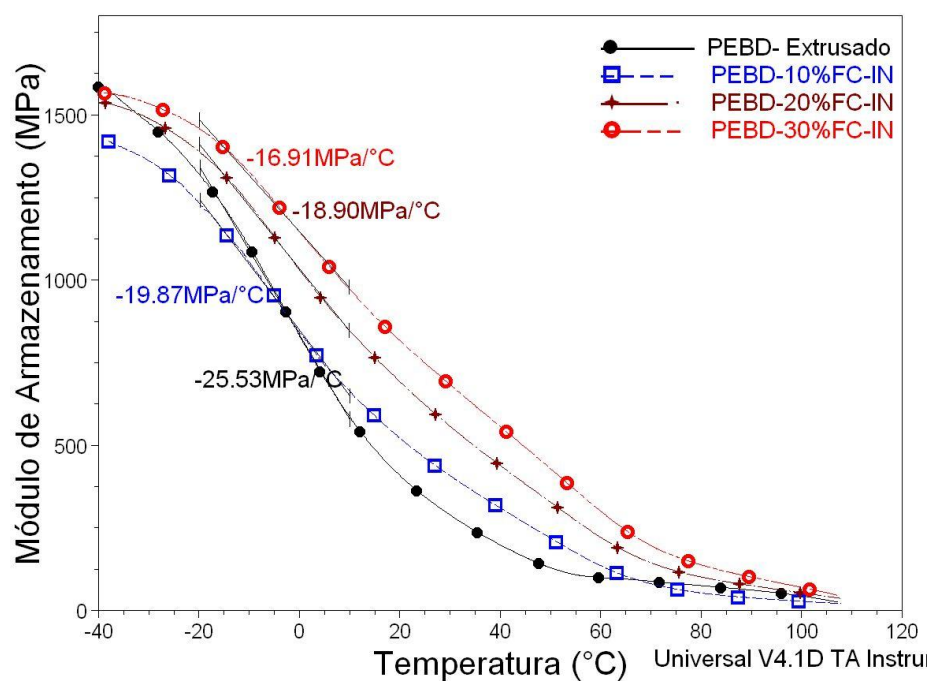


Figura 34 – Módulo de Armazenamento dos compósitos poliméricos com fibras in natura pelo ensaio de DMA.

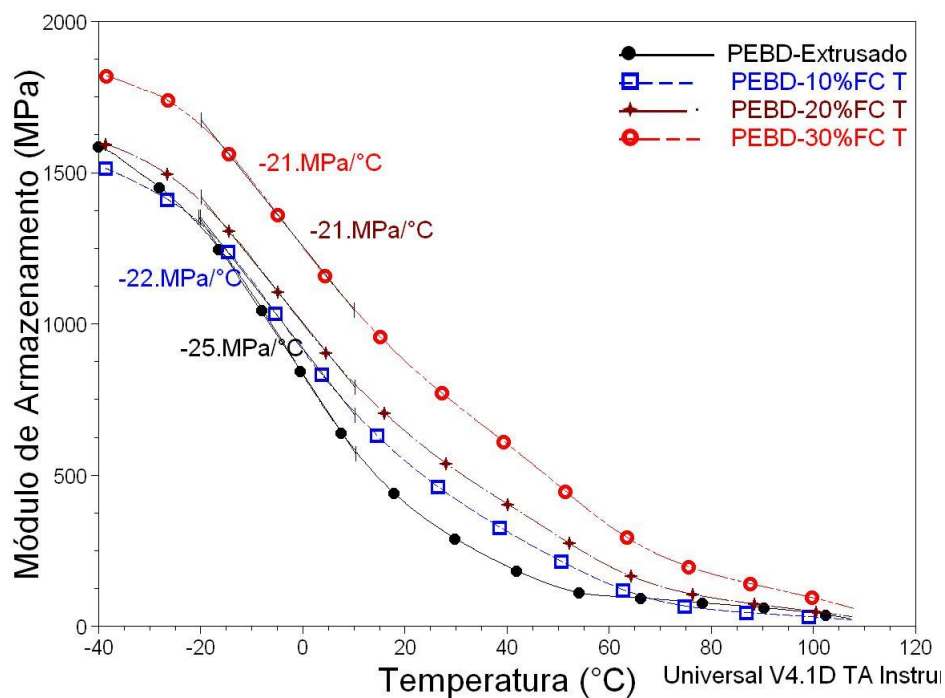


Figura 35 – Módulo de Armazenamento dos compósitos poliméricos com fibras modificadas pelo ensaio de DMA.

É importante frisar que os valores dos módulos dos compósitos com porcentagem de 10 e 20% tanto *in natura* quanto modificadas, não apresentou mudanças significativas, podendo ser pelo resultado de uma má distribuição de carga no compósito, resultando em uma baixa interação fibra/matriz, podendo observar que quanto maior a quantidade de carga, no caso 30%, o efeito foi mais visível e significativo.

Na região de transição vítrea, aproximadamente -5°C , para compósitos de fibras *in natura* e modificadas é possível observar uma variação nos valores da inclinação da reta, como visto nas Figuras 34 e 35, essa inclinação nos diz que quanto maior a rigidez do compósito, menores são esses valores, pois a cadeia polimérica tem seu movimento conformacional dificultado pelo acréscimo de carga.

As diferenças entre tais valores para os compósitos de fibras *in natura* e modificadas, não obteve grandes alterações devido não ser possível observar com clareza a interface fibra/matriz. As diferenças e alterações nos resultados de armazenamento se deve exclusivamente a morfologia do compósito.

Para DOAN, 2007, em geral, o aumento do módulo de armazenamento dos compósitos com a porcentagem de fibras e consequência do maior impedimento da movimentação da cadeia polimérica, sendo mais pronunciado para a melhor adesão interfacial das fibras modificadas.

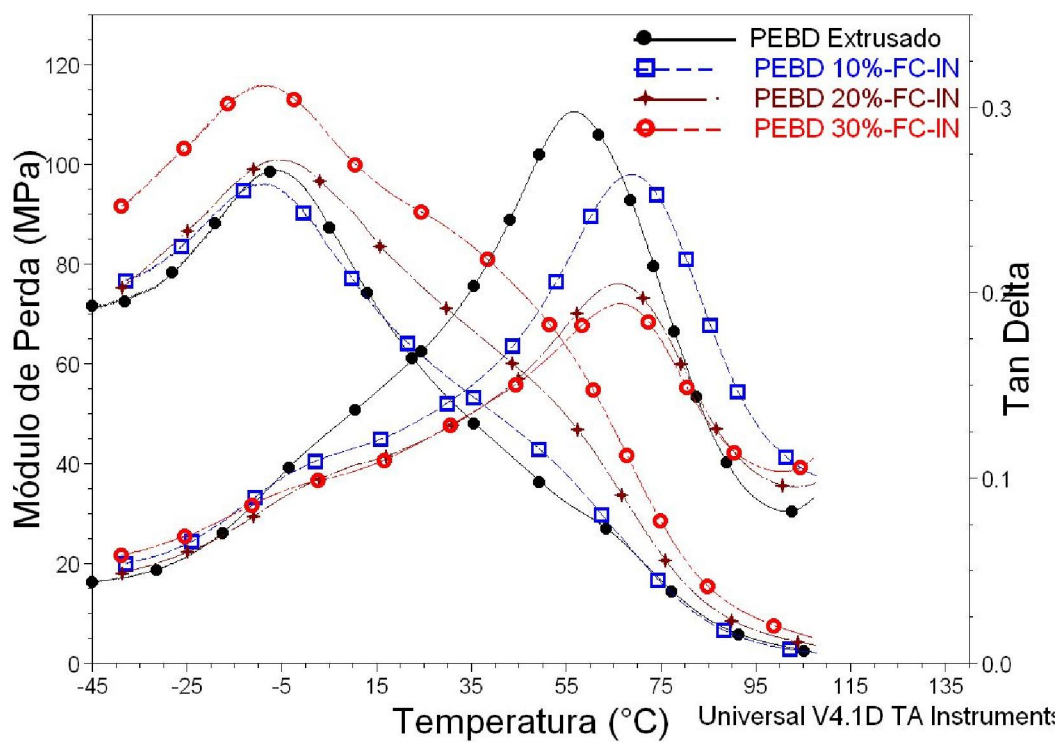


Figura 36 – Módulo de Perda e Tang Delta para os compósitos com fibras de coco in natura.

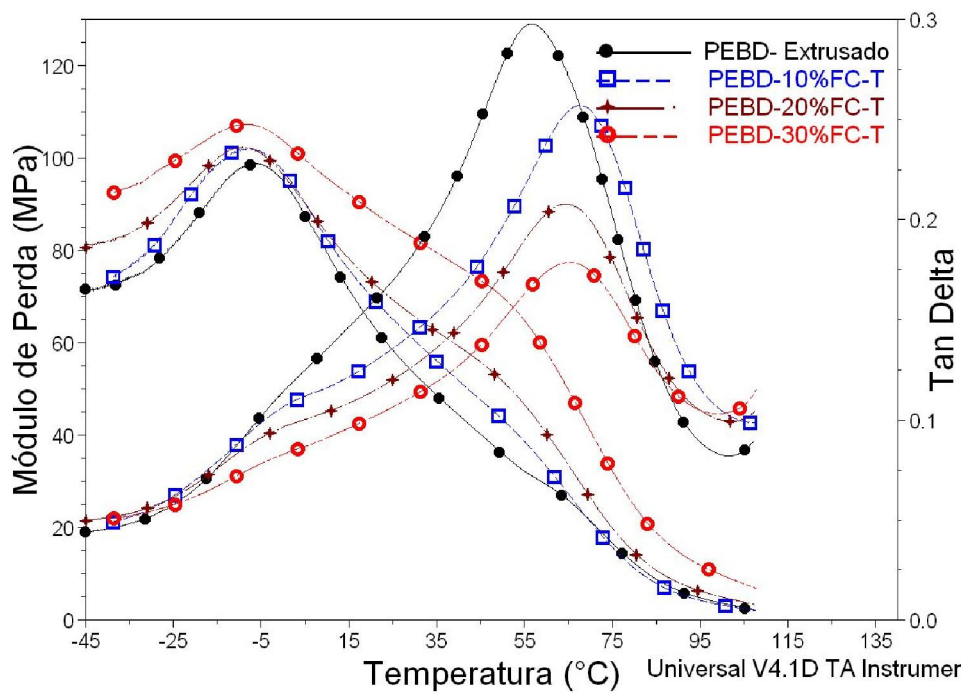


Figura 37 - Módulo de Perda e Tang Delta para os compósitos com fibras de coco in natura.

Já na figura 36 e 37, para o módulo de perda, é possível observar uma definição nos ombros a 40°C tanto para os compósitos de fibras in natura e modificados, porém para os compósitos in natura, esses ombros não são tão proporcionais, quanto aos compósitos com fibras modificadas, o que nos induz a concluir que há uma maior heterogeneidade do compósito de fibras in natura e conseqüentemente uma maior quantidade de domínios pela largura desses ombros.

Já para os compósitos de fibras modificadas os ombros a 40°C são mais definidos e proporcionais, podendo tirar como conclusão que esses compósitos são mais homogêneos pelo fato da interação fibra/matriz. Nesse caso há uma maior uniformidade dos domínios existentes no compósito. É importante ressaltar também que, o módulo de perda é maior quando a quantidade de fibras é aumentada, o que é explicado pela maior quantidade de atritos interfaciais, gerando uma maior dissipação de energia.

A tang delta, também ilustrado nas figuras 36 e 37, é proporcional a movimentação da cadeia polimérica, que é observado através de uma maior regularidade nos picos a aproximadamente 70°C para os compósitos de fibras modificadas, justificando tal regularidade pela melhor distribuição e interação das fibras em relação a matriz polimérica, mostrando uma maior homogeneidade no compósito.

Para MONTEIRO, et al 2006, o valor da $\tan \delta$, que é o ângulo de defasagem entre as senóides dos dois módulos perda e de armazenamento, corresponde à energia perdida por ciclo de deformação e está assim associado ao amortecimento ou atrito interno do material.

Segundo o mesmo autor para os valores de 20 e 30% serem menor do que o de 10% de fibras pode ser caracterizado por dois fatores, o primeiro seria a diferença na distribuição das fibras no compósito e o outro fator seria que a mobilidade da cadeia molecular do polímero esteja sendo restringida apenas pelo contato físico com as partículas de fibra e não por uma interação efetiva fibra/matriz.

4.9 TEMPO DE RELAXAÇÃO

O ensaio de tempo de relaxação é realizado por ressonância magnética nuclear, onde é feito a fim de saber como os diferentes componentes do compósito estão interagindo entre si, através da técnica de relaxação nuclear dos núcleos de hidrogênio.

Na ressonância, quando ocorre a radiação, os níveis de energia dos spin magnéticos é alterado, e os mesmos ficam em um estado excitado. Quando retornam para o seu estado fundamental, os spin liberam essa energia absorvida em forma de radiofrequência. (ALBINANTE, et al 2012). Os resultados estão descritos na tabela 10 e ilustrados na figura 40 respectivamente.

Tabela 10 – Resultados do tempo de relaxação do polietileno e dos compósitos com fibras de coco in natura e modificadas com 10 e 30% em peso de fibras.

AMOSTRA	T ₁ H Médio (ms)
PEBD PROCESSADO	114,279 ± 34,70
PEBD PROCESSADO REP	114,403 ± 34,61
10% SEM TRATAR	117,184 ± 30,51
10% SEM TRATAR REP	117,076 ± 31,13

10% TRATADA	$115,725 \pm 37,81$
10% TRATADA REP	$115,914 \pm 36,98$
30% SEM TRATAR	$115,020 \pm 18,41$
30% SEM TRATAR REP	$114,722 \pm 17,49$
30% TRATADA	$110,283 \pm 32,59$
30% TRATADA REP	$110,175 \pm 33,90$

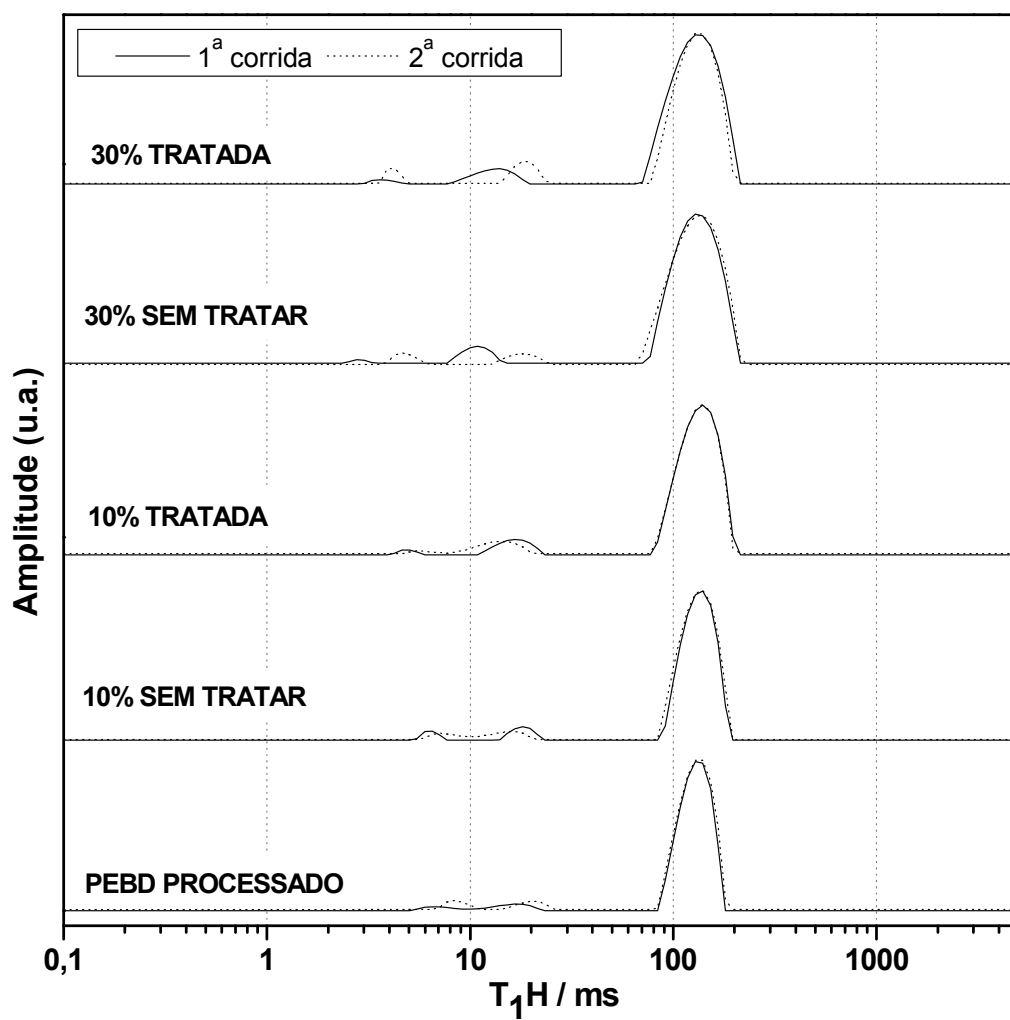


Figura 38 - Distribuição de domínios obtidos por inversão recuperação.

O tempo de relaxação (Tabela 10) representa o valor médio de todos os tempos de relaxação dos hidrogênios da amostra, tanto os que se encontram na fase amorfa, quanto os da fase cristalina e da interface sendo que não existe uma diferença significativa entre matriz e compósitos que permita uma discussão em relação a modificação da interfase em função do tratamento das fibras de coco.

Por outro lado a distribuição de domínios (Figura 38) permite detalhar o comportamento associado a cada tempo de relaxação mostrando os domínios predominantes em cada amostra. As bases mais estreitas para aproximadamente 100 T1H/ms indicam um número menor de conformações distintas das cadeias (material mais homogêneo) comportamento que se observa nos compósitos contendo fibras “in natura”.

É observado também para os mesmos valores, apresentam bases mais alargadas devido ao maior número de conformações distintas das cadeias, podendo concluir assim que o material tem uma composição mais heterogênea e um sinal aparecendo a tempos de relaxações menores podendo ser definido pela consequência de interações mais específicas na interfase.

Na figura 38 é possível observar também que para a 2ª corrida, a aproximadamente 10 T1H/ms, há um deslocamento para tempos maiores, o que nos faz concluir que a modificação teve um efeito positivo, porém não tão significativo, sendo justificado pela maior dificuldade de incorporação do ácido esteárico nas fibras de coco, influenciando nas propriedades dos compósitos.

4.10 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

No Gráfico 7 e 8 são mostrados os resultados de absorção de água dos compósitos de matriz polimérica e fibras de coco *in natura* e modificadas quimicamente.

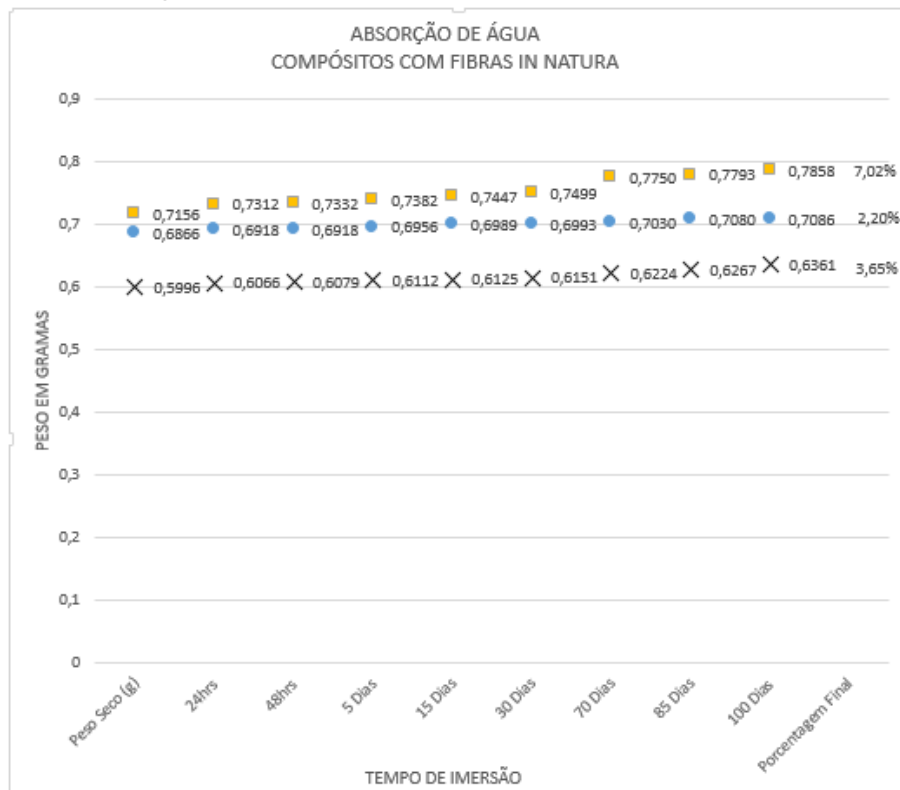


Gráfico 7 – Absorção de água de compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de coco *in natura*.

De acordo com os resultados do ensaio de absorção de água, é possível analisar que os compósitos com fibras *in natura*, absorveram uma porcentagem bem mais alta do que os compósitos com fibras modificadas, chegando a 7,02% de aumento de água nos compósitos de 30% fibras *in natura*, contra 2,74% de aumento de absorção de água para os compósitos de fibras modificadas, logo houve uma diminuição da porcentagem e água absorvida para os compósitos com fibras modificadas em relação ao *in natura*.

Esse fenômeno se dá pelo fato que o tratamento químico superficial tornou o caráter da fibra menos hidrofílica. Através desse ensaio conclui-se que a modificação

química das fibras de coco teve sua eficiência no que diz respeito na diminuição da hidrofiliicidade das fibras.

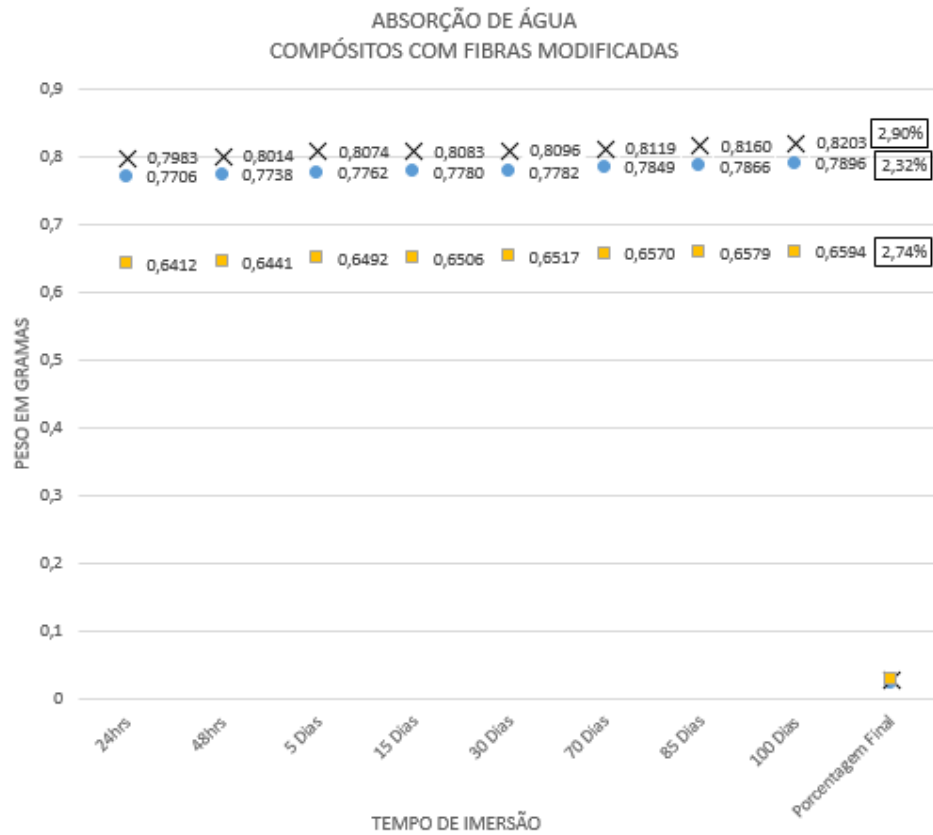


Gráfico 8 - Absorção de água de compósitos de polietileno de baixa densidade com fibras de coco modificadas quimicamente.

5 CONCLUSÃO

- A eficiência da modificação química das fibras foi alcançada, como foi discutido nos ensaio de infravermelho, que houve o incremento na intensidade dos picos referentes a carboxila e a redução da intensidade dos picos das hidroxilas, também pelo de termogravimetria das fibras, onde foi possível avaliar a modificação das fibras através do aumento da intensidade do pico e o incremento para temperaturas mais altas referentes a degradação da celulose, confirmando a eficácia da modificação química das fibras.
- A análise de processamento e formulação dos compósitos foi realizada através do ensaio de índice de fluidez, e através desse ensaio foi possível analisar e concluir que a partir da porcentagem de 30% em peso de fibras modificadas seria inviável o processamento do compósito. Além desses valores de porcentagem de fibras, ficaria mais difícil a obtenção de uma mistura homogênea, contribuindo para a formação de agregados dificultando por exemplo o processo de injeção.
- Através do ensaio de tração foi avaliado como a inserção de fibras na matriz de polietileno afetaria na resistência e na rigidez do compósito, e isso foi evidenciado através dos valores que para o polímero virgem foi obtido valores de módulos de tração 0,15GPa e para compósitos com 30% em peso de fibras modificados se obteve valores de 0,77GPa, confirmando o aumento da rigidez do material.
- O ensaio de Pullout foi de extrema importância, não para avaliar o tamanho limite de inserção das fibras no compósitos, mas sim para confirmar o aumento da interação fibra/matriz, o que foi visto através do limite crítico. Para as fibras in natura o limite foi de 10mm, já para as fibras modificadas foi de 2mm. É possível concluir através desse ensaio que, com menor tamanho de inserção a fibra modificada chegou em seu limite de pullout, afirmando assim a melhora do tratamento e da interação interfacial.
- Através dos ensaio de DMA foi possível observar que para a temperatura de 25°C, a qual os compósitos serão submetidos a posterior utilização, o compósito com maior porcentagem de fibra, no caso 30% em peso, e modificada, foi o que obteve maior módulo de armazenamento. Pela análise desse ensaio foi concluído

que houve uma maior interação com a matriz de polietileno, impedindo os movimentos conformacionais da cadeia polimérica da matriz, afirmando um aumento na interação fibra/matriz.

- A avaliação da interação interfacial foi observada através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura, pelo qual foi observado através das micrografias que para os compósitos de fibra in natura, a interação interfacial fibra/matriz foi fraca, e que para os compósitos de fibras modificadas a interação teve sua melhora. Portanto é concluído que após a modificação química das fibras, houve a melhora na interação das mesmas com a matriz polimérica.
- Através do ensaio de absorção de água foi avaliado a hidrofiliabilidade dos compósitos em relação as fibras. Para compósitos com 30% de fibras in natura foi observado um aumento de 7,02% em peso de água após um período de 100 dias. Já para os compósitos com 30% de fibras modificadas foi observado um aumento de 2,74% em peso de água num mesmo período de tempo. É possível concluir que a modificação das fibras diminuiu a hidrofiliabilidade dos compósitos, que é de extrema importância quando se pretende utilizar esse material para uso em exteriores.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMOULEH, M. et al. (2007). Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. **Composites Science And Technology**, Sfax, Tunisia, n. 67, p.1627-1639.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR 13230: 2008.

ABIPLAST, (2010). Perfil Plástico-Indústria brasileira de transformação de material plástico 2010. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> Acesso em: 21 de outubro de 2013.

AGARWAL, B. D. & BROUTMAN, L. J.(1990) - Analysis and Performance of Fiber Composites, John Wiley & Sons, EUA.

AGRAWAL R., et al (2000). Mater Sci Eng: A 277:77

ALMEIDA, A.L.F.S., et al (2005). Acetilação de fibra de bucha. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.1, p.59-62, São Paulo, Brasil.

ALVAREZ, V.; VÁZQUEZ A. (2004). Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v.84, n.1, p.13-21.

ALVES, R.E. (2011). Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil.

ARAÚJO, J. R. (2009). Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de curauá obtidos por extrusão e injeção. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, São Paulo, Brasil.

ARAÚJO, C. R. (2003). - “Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá”, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

ARRAKZ F.Z. et al (2013). - Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, nº43, p.200-205.

BLEDZKI AK, et al. (2008). The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polym Lett*;2(6):413–22.

BURILLO, G, et al. (2002). Polymer recycling: *Potential application of radiation technology*. *Radiation Physics and Chemistry*, 64: 41-51.

CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.M. (2000). The effect of a chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal Of Materials Science**, EUA, p. 2151-2153.

CALLISTER Jr. W.T.(2008). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC. 7.ed.

DOAK, K. W. et al (1986).. – *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John-Wiley & Sons, New York , Volume 6.

DOAN, T.T.L. et al (2007). Jute fibre/polypropilene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behavior. *Composites Science and Technology*, n.67, p,2707-2714, Dresden, Alemanha.

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J.(1992). *Plastics recycling: products and processes*; Ehrig, R. J., ed.; Oxford University Press: New York.

EMIC (2013). Equipamentos de Ensaio Universal. Disponível em <
http://www.emic.com.br/Produtos+Mostra/4/3/15/Maquina+Universal+de+Ensaio+e+eletromecanica+e+microprocessada+EMIC+modelo+DL10000_/> Acessado em 09/12/2013.

ESMERALDO, M. A. (2006) Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará, Brasil.

EZEKIEL, et al (2011). Effect of temperature and durations of heating on coir fibers. *Industrial Crops and Products*, n.33, p.638-643.

FERNANDES, Beatriz L.; DOMINGUES, Antonio J. (2007). Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Pr, v. 17, n. 2, p.85-87.

FORLIN, F. J.; FARIA, J.(2002). Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n. 1, p. 1-10.

FREDERICK T.W., NORMAN W. (2004) Natural fibers plastics and composites. Kluwer Academic Publishers, New York.

GAHLEITNER M. (2001). *Melt rheology of polyolefins*. *Progress in Polymer Science*, 26 (6): 895-944.

GHOSH P. et al (1998). Modification of low density polyethylene (LDPE) by graft copolymerization with some acrylic monomers. *Polymer*, Vol. 39, nº.I, p. 193-201, India.

GUIMARÃES, J. et al (2009). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops Production*, v.30, p.407-415.

GURRAM, S. et al (2002). Application of Biorenewable Fibers in Composites. IONAL CONFERENCE. Saskatoon. Proceedings... Saskatoon: University of Saskatchewan.

HADJICHRISTIDIS, N., LOHSE, D.J. & MENDELSON, R.A. (2000). *Macromolecules*, 33, p.2424.

HARTNESS, Tim et al (2001). The characterization of low cost fiber reinforced thermoplastics composites produced by the DRIFT™ process. **Composites: Part A: applied science and manufacturing**, p.1155-1160, USA.

HILL A.S.C., ABDUL K.H.P.S., HALE M.D. (1998). *Ind Crops Prod* 8(1):53

HOCKING M.B.(1985). "Modern Chemical Technology and Emission Control". Springer-Verlag, p.305, New York.

IIAM (2013). Instituto de Investigação Agrária de Moçambique. Disponível em: <http://www.iiam.gov.mz/index.php?option=com_events&task=view_detail&agid=21&year=2010&month=06&day=10&Itemid=73> Acesso em: 21 de outubro de 2013.

IMA (2013). Instituto de Macromoléculas da UFRJ. Equipamento de extrusão e peletização.

JIN H, et al (2012). The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* n.97, p.2262 e 2272, Slovenia.

JOSEPH K., et al (2003). *The thermal and crystallization studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites*. *Composites: Part A*, n34, p.253-266, India.

JOSEPH K., et al (2000). *Natural polymers and agrofibers composites*. Embrapa, USP-IQSC, UNESP, Brasil.

JOSEPH K., et al (1999). *Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.133-141.

KALAPRASAD G, et al. (2004). Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polym Int*;53(11):1624–1638.

KAPULSKIS T.A.; JESUS, R.C. de; MEI, L.H.I. (2005). VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas.

KORONIS G. et al (2013). Green Composites: A Review of Adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, p. 120-127, Lisboa, Portugal.

KURUVILLA J. and SABU T. Pavithran C, (1995). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites.

LAMAV (2013). Laboratório de Materiais Avançados. Equipamento de ensaio universal Instron 5582.

LI X., PANIGRAHI S., TABIL L.G., CRERAR W.J.(2004) CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, Winnipeg, Canada, 24–25.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. (2008). Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites: Part A*, v.39, p.570-579.

LI, Xue; TABIL, Lope G.; PANIGRAHI, Satyanarayan (2007). Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. **J Polym Environ**, Canada, n. 15, p.25-33.

LIANG J.Z. et al (1997). Flow and mechanical properties of polypropylene/low density polyethylene blends. *Processing Technology*, n.66, p.158-164, Hong Kong.

LOPES, F.F.M et al.(2010). *Estudo Dos Efeitos Da Acetilação Em Fibras De Sisal*. Pb: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 14, n. 7, p.783-788,

Campina Grande.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C. (2008). O Desenvolvimento de Produtos Sustentáveis. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p.366.

MATTOSO LUIS H.C, PEREIRA N., SOUZA M.L., AGNELLI J.A.M. (1996). *Utilização de Fibras Vegetais para Reforço de Plásticos*. CNPDIA, nº 3, p.1-4.

MBI (2013). Microproducts Breakthroug Institute. Equipamento de moldagem por injeção. Disponível em < <http://mbi-online.org/arburg-270c>> Acessado em 09/12/2013.

MILES D. C. & BRISTON, J. H.(1965). “Polymer Technology”, Temple Press Book, London.

MISHRA S, et al. (2003). Studies on mechanical performance of biofiber/glass reinforced polyester hybrid composites. *Compos Sci Technol*;63(10):1377–85

MOHANTY A.K et al. (2001). *Compos Interfaces* v.8, p.313.

MONTEIRO, S.N., CALADO, V., SANCHEZ R.J. (2012). *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 557, 17-28.

MONTEIRO, S.N., TERRONES, L.A.H., CARVALHO, E.A. de, D’ALMEIDA, J.R.M. (2006). “Efeito da Interface Fibra/Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco”, *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, pp. 395 – 402.

MONTEIRO, S.N., D’ALMEIDA, J.R.M. (2006). Ensaio de Pullout em Fibras Lignocelulósicas – Uma Metodologia de Análise. *Revista Matéria*, v11, n3, p189-196.

MONTEIRO, et al (2006). Propriedades Mecânicas e Termomecânicas de Compósitos com Partículas de Diamante Dispersas em Matriz Epoxídica Modificada na Razão Resina/Endurecedor. Revista Matéria, v. 11, n. 4, p. 385 – 394.

MULINARI R.; et al (2011). Procedia Engineering, 10, 2074–2079.

NAIR Manikandan KC, Thomas S, Groeninckx G (2001). Compos Sci Technol 61(16):2519

NDLOVU, et al (2013). LDPE-wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer, Composites: Part A.

PATEL VA, PARSANIA PH. (2010). Performance evaluation of alkali and acrylic acid treated-untreated jute composites of mixed epoxy-phenolic resins. J Reinf Plast Compos;29(5):725–30.

PAUL A., JOSEPH K., THOMAS S. (1997). Compos Sci Technol 57(1):67

PAUL SA, et al. (2010). Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fibre and short banana fibre. Compos: Part A – Appl Sci Manuf;41(10): 1380–1387.

POTHAN, L. A.; THOMAS, S. (2003) - Composites Science and Technology, 63, p.1231 (2003).

RAHMAN MM, MALLIK AK, KHAN MA. (2007). Influences of various surface pretreatmentson the mechanical and degradable properties of photografted oil palm fibers. J Appl Polym Sci;105(5):3077–86.

RODOLFO, A., JOHN, V.M. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 1, p. 1-11, SP, Brasil.

ROSA, S.M.L. Estudo das propriedades de compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil.

ROWELL RM, YOUNG RA, ROWELL J. (1996). Paper and composites from agro-based resources. Taylor & Francis Ltd., CRC Press.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P.(1999). Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, v.18, n.4, p.351-363.

SANTOS, M. S. (2002). *“Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco”*, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

SANTOS, et al (2003). Propriedades Térmicas E Mecânicas De Materiais Reciclados À Base De Pet E Cargas De Coco. **Jornal de Plásticos**, São Paulo.

SANTOS, R.A. (2010). Caracterização e avaliação do farelo da mamona (*Ricinus Communis*) para aplicação em compósitos de matriz polimérica. Dissertação de mestrado profissional. Faculdade de Tecnologia e Ciências de Salvador, Salvador, Bahia.

SARKAR BK, RAY D (2004). *Compos Sci Technol* 64:2213

SATYANARAYANA K.G.; et al (2007). *Composites Part A: Appl. Sci. Manufac.* 8, (7): 1694-1709.

SCHUH, T.G., CAYER, U. (1997). *Lignocellulosic – Plastic Composites*, p. 181 – 195, Botucatu, Brasil, USP/UNESP.

SEPOL (2013). Setor de Polímeros da UENF.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurelio De. (2004). A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS. **Química Nova**, Campinas, Sp, v. 28, n. 1, p.65-72, 18 jun.

SREEKALA MS, KUMARAN MG, THOMAS S (2002). Compos A: Appl Sci Manuf n.33 p763

STRAPASSON R. (2004). *Valorização do Polipropileno através de sua mistura e reciclagem*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SYAMZC (2013). Equipamento de Ensaio Universal Instron 5582. Disponível em <<http://syamzc.imr.ac.cn/shebei-24.html>> Acessado em 09/12/2013.

TORRES FG, UBILLAS ML. (2005). Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. Polym Test;24(6):694–8.

TOMCZAK, et al (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. Composites Part A, n.38, p1710-1721, Curitiba, PR, Brasil.

VAN KREVELEN D.W. (1990). Properties of Polymers, Elsevier Publishing Company, New York.

VELDE, K. V.; KIEKENS, P. (2001). Composite Structures, 54, p. 355.

WANG, B. 2004. Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded composites. Unpublished M.Sc. thesis. Saskatoon, SK: Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan.

WIELAGE, B et al. (2003). Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic–mechanical properties. **Journal Of Materials Processing Technology**, Germany, v. 139, p.140-146.

WOLCOTT, M. P.(2003). Production methods and platforms for wood plastics. In: NON-WOOD SUBSTITUTES FOR SOLID WOOD PRODUCTS CONFERENCE, Melbourne.

www.educadores.diaadia.pr.gov.br, 2013 – Acessado em 18/11/2013

YAO, F.; WU, Q.L.; LEI, Y.; GUO, W. H.; XU, Y. J. (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. Essex, v.93, n.1, p.90-98.

ZAHRAN MK, REHAN MF. (2006). Grafting of acrylic acid onto flax fibres using Mn(IV)-citric redox system. *J Appl Polym Sci*;102(3):3028–36.