

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ALTERNATIVOS A PARTIR DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO
MODIFICADO E FIBRA DE COCO.**

LAURA MARA COUTO QUINTANILHA MOTHÉ

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

Fevereiro -2016

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ALTERNATIVOS A PARTIR DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO
MODIFICADO E FIBRA DE COCO.**

LAURA MARA COUTO QUINTANILHA MOTHÉ

Dissertação de Mestrado
apresentado ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia
da Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das
exigências para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais.

Orientador: Prof. D.Sc.: Rubén J. Sánchez Rodriguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Fevereiro -2016

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ALTERNATIVOS A PARTIR DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO
MODIFICADO E FIBRA DE COCO.**

LAURA MARA COUTO QUINTANILHA MOTHÉ

Dissertação de Mestrado
apresentado ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia
da Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das
exigências para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais.

Comissão examinadora:

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

Prof. Raul Ernesto López Palacio (D.Sc., Engenharia Mecânica) – UENF

Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Eng. Química) – UENF

Prof. Gustavo Wagner Menezes (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais) – IFF

“Eu tudo posso, naquele que me fortalece”

Paulo de Tarso

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me proporcionado força, sabedoria, paciência, fé, perseverança e saúde para superar a cada dia os obstáculos e a mim mesma.

Ao meu esposo Renan Ribeiro Mothé por ter me apoiado nos momentos difíceis e alegres que passamos juntos.

A minha família pelo o apoio e incentivo de todos os dias, não deixando nunca desanimar.

Ao Professor Rubén J. Sanchez Rodriguez pela orientação deste trabalho.

A Professora Maria Inês Bruno Tavares, por ter autorizado o uso de um equipamento localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ)

A Nancy Isabel Alvarez Acevedo, Jorge Futigami e ao Ricardo Hudson que me ajudaram a utilizar alguns equipamentos no TECPOL/UERJ.

A Djanira M^a de Rezende Costa e Marcelo Oliveira pelo uso de um equipamento LAMAP/INT.

E por fim, a todos os meus amigos que estiveram do meu lado me ajudando naquilo que podiam.

Obrigada.

ÍNDICE

ÍNDICE	VI
LISTA DE TABELA	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.1.1 Objetivo geral	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
1.2 JUSTIFICATIVA	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CARREGADOS COM FIBRAS VEGETAIS CURTAS.....	4
2.1.1 Polipropileno	5
2.1.2 Fibras Vegetais	10
2.1.3 Fibra de coco	12
2.2 PROPRIEDADES E MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS FIBRAS DE COCOPARA APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ TERMOPLÁSTICA.	14
2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ TERMOPLÁSTICA.	20
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	23
3.2 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS PARA A FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS.	24
3.2.1 Tratamento prévio para remoção parcial da lignina contida nas fibras de coco.....	24
3.2.1.1 Pré-tratamento: Explosão a vapor	24
3.2.1.2 Tratamento: Ácido esteárico.....	24
3.2.1.3 Caracterização das fibras de coco.	27
3.2.1.3.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
3.2.1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	27
3.2.1.3.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Coco (MEV).	28

3.2.2 Modificação química no polipropileno pós-consumo, utilizando como agente de acoplamento o anidrido maleico.	28
3.2.2.1– Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
3.2.3 Formulação dos compósitos	30
3.2.3.1Extrusão dos compósitos	31
3.2.3.2 Índice de Fluidez (MFI)	32
3.2.3.3 Injeção dos compósitos formulados	33
3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	34
3.2.3.5 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	34
3.2.3.6 Ensaio de Tração	35
3.2.3.7 Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)	35
3.2.3.8 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO <i>IN-NATURA</i> E TRATADAS QUIMICAMENTE.	37
4.1.1 Análise de infravermelho com transformada de fourier	37
4.1.2 Análise termogravimétrica	38
4.1.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura	40
4.2 COMPARAÇÃO ENTRE PICOS PADRÕES E CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO MODIFICADO QUIMICAMENTE COM ANIDRIDO MALEICO.	41
4.2.1 Análise de infravermelho com transformada de fourier	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO PURO E MODIFICADO QUIMICAMENTE COM FIBRAS DE COCO <i>IN NATURA</i> E TRATADAS.	42
4.3.1 Índice de Fluidez	42
4.3.2 Análise termogravimétrica	43
4.3.3 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura	44
4.3.4 Ensaio de Tração	46
4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânico	48
4.3.6 Análise de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos	51
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Temperatura de transição vítrea e fusão para alguns materiais poliméricos mais comuns (CALLISTER, 2013).....	8
Tabela 2: composição química contida nas fibras não tratada e tradas (SREENIVASAN <i>et al</i> , 2012).	19
Tabela 3: Propriedades de tração das fibras não tratadas e tratadas (SREENIVASAN <i>et al</i> , 2012).....	19
Tabela 4: Sequência do tratamento químico das fibras de coco e sisal.....	25
Tabela 5: Condições de preparo para modificação química do PP pós-consumo	29
Tabela 6: Processamento para a formulação dos compósitos	31
Tabela 7: condições para realizações dos ensaios de MFI.	33
Tabela 8: Parâmetros de injeção doscompósitos.....	34
Tabela 9: MFI para as amostras (1) PP pós-consumo, (2) PPAM2%, (3) PP-10%FC in natura, (4) PPAM2%-10%FC in natura, (5) PPAM2%-10%FC tratada, (6) PPAM2%-15%FC tratada e (7) PPAM2%-25%-FC tratada.	42
Tabela 10: Valores de entalpia de fusão e temperatura de fusão.	45
Tabela 11: Valores apresentados pelos ensaios de tração.....	46
Tabela 12: Parâmetros de tração para os diferentes compósitos investigados (IGARZA <i>et al</i> , 2014).	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos compósitos (NETO E PARDINI, 2006)	4
Figura 2: Estrutura do mero e da cadeia para o Polipropileno em unidades repetitivas (CALLISTER, 2013).....	5
Figura 3: Estrutura química do PP isotático (ROSÁRIO, 2011).....	7
Figura 4: Estrutura química do PP sindiotático (ROSÁRIO, 2011).....	7
Figura 5: Estrutura química do PP atático (ROSÁRIO, 2011)	8
Figura 6: Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo a norma ABNT NBR 13230 (COLTRO <i>et al</i> , 2008)	10
Figura 7: Organização estrutural dos três principais constituintes da parede celular da fibra (KABIR <i>et al</i> , 2012)	12
Figura 8: Estrutura química dos componentes das fibras vegetais: a) celulose b) hemicelulose e c) lignina (KABIR <i>et al</i> , 2012).....	12
Figura 9: Partes constituintes do fruto do coco (ISHIZAKI <i>et al</i> , 2009).	13
Figura 10: Espectros das fibras de coco in natura e tratadas (ABRAHAM <i>et al</i> , 2013).	15
Figura 11: Tratamento alcalino de mercerização na fibra natural (RAHMAN <i>et al</i> , 2007).....	17
Figura 12: MEV das fibras de coco; (a)in natura,(b)20% de NaOH (RAHMAN <i>et al</i> , 2007).....	17
Figura 13: Tratamento de acetilação em fibras naturais (ALBINANTE <i>et al</i> , 2013)...	18
Figura 14: FTIR da fibra de bananeira tratada com ácido esteárico.....	18
Figura 15: Espectro do Polipropileno grafitizado com anidrido maleico (BETTINI <i>et al</i> , 2000).....	21
Figura 16: mecanismo de acoplamento do anidrido maleico no polipropileno (IGARZA <i>et al</i> , 2014).	22
Figura 17: MEV da Superfície da fratura, (a) PP com 10% de ardósia e (b) PP contendo anidrido maleico, com 10% de ardósia (CARVALHO <i>et al</i> , 2007).....	22
Figura 18: Aparelho de auto-clave, localizado no laboratório de biotecnologia - LBT/CBB/UENF.	26
Figura 19: Fibra de coco após o pré-tratamento explosão a vapor e tratamento com ácido esteárico.....	26

Figura 20: PP pós-consumo cortado no moinho de faca.....	29
Figura 21: Extrusora dupla rosca, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ.	30
Figura 22: Peletizadora acoplada a extrusora, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ..	32
Figura 23: Corpo de prova tipo V para ensaio de tração (ASTM D638-14).....	33
Figura 24: FTIR das fibras de coco in natura e tratada com ácido esteárico.	37
Figura 25: Análise TGA e DTG das fibras de coco <i>in-natura</i> e tratadas quimicamente.	39
Figura 26: MEV das fibras de coco <i>in-natura</i> (A) e tratada quimicamente (B), com aumento de 1000 vezes.....	40
Figura 27: FTIR para PP pós-consumo puro, PP modificado contendo 1% e 2% em peso de anidrido maleico.	41
Figura 28: TGA/DTG da fibra de coco <i>in-natura</i> e dos compósitos	43
Figura 29: DSC da fibra de coco tratada, PP pós-consumo e dos compósitos.	44
Figura 30: Gráfico do módulo de armazenamento (E') do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico e os compósitos de matriz modificada, contendo 10%, 15% e 25% de fibras de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.	49
Figura 31: Gráfico do módulo de perda (E'') do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico, do compósito com matriz sem modificação e 10% de fibra de coco <i>in-natura</i> , compósitos de matriz modificada, contendo 10% de fibra de coco <i>in-natura</i> , 10%,15% e 25% de fibra de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.....	49
Figura 32: Gráfico do fator de perda ($\tan \delta$) do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico e os compósitos de matriz modificada, contendo 10%, 15% e 25% de fibras de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.....	50
Figura 33: Gráfico do módulo módulo de armazenamento (E') e fator de perda ($\tan$ δ) dos compósitos com polipropileno sem e com modificação, contendo 10% de fibra de coco tratada, obtido pelo ensaio de DMA.	51
Figura 34 (a, b): Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos compósitos (a) PP pós-consumo e 10% de fibra de coco <i>in-natura</i> - 400x (b) PP 2%AM e 10% de fibra de coco <i>in-natura</i> – 400x.....	52
Figura 35 (a, b, c): Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos compósitos (a) PP 2%AM e 10% de fibra de coco tratada-400x (b) PP 2%AM e	

15% de fibra de coco tratada-400x. (c) PP 2%AM e 25% de fibra de coco tratada-400x.....	53
--	----

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS A PARTIR DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO MODIFICADO E FIBRA DE COCO.

Laura Mara Couto Quintanilha Mothé

29 de Fevereiro de 2016

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

No presente trabalho foi realizada a formulação de compósitos, contendo como matriz o polipropileno pós-consumo e modificado quimicamente com anidrido maleico, reforçados com fibra de coco in natura e pré-tratada utilizando a metodologia de extração parcial da lignina por explosão a vapor e posteriormente tratada com ácido esteárico. Os compósitos foram produzidos com 10% de fibra in natura, na matriz pura e modificada e 10%, 15% e 25% de fibra tratada em matriz modificada quimicamente. Foram utilizadas as técnicas de análises térmicas, termogravimetria (TGA/DTG) e a espectroscopia infravermelho (FTIR). Assim como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para acompanhar e verificar as mudanças ocorridas na superfície das fibras tratadas. Para os compósitos foi utilizada a análise de Índice de fluidez (MFI) para ver como os materiais fluem a uma determinada temperatura. As análises térmicas TGA/DSC relataram o comportamento térmico em altas temperaturas, comprovaram a efetividade da modificação da matriz e dos tratamentos nas fibras. Os ensaios de tração comprovaram um aumento na resistência a tração dos compósitos com a matriz modificada, quando comparada com o compósito de matriz sem modificação. As análises dinâmico mecânico (DMA) foram efetuadas, a fim de se obter os módulos de armazenamento e perda, bem como a tangente delta para cada tipo de compósito e por fim a morfologia dos compósitos foram analisadas pelas microscopias eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos. Assim comprovando uma evidente melhora na interação da matriz com as fibras.

Abstract of Dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master's Degree in Materials Engineering and Science.

FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS A PARTIR DO POLIPROPILENO PÓS-CONSUMO MODIFICADO E FIBRA DE COCO.

Laura Mara Couto Quintanilha Mothé

29 de Fevereiro de 2016

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

In this present work was formulated composites containing chemically modified with maleic anhydride and post-consumer polypropylene as matrix, reinforced by raw and pre-treated coconut fiber, using the methodology of lignin partial removal by vapor explosion and posteriorly treated with stearic acid. The composites were produced with 10% raw fibers, in the pure and modified matrix; and 10%, 15% and 25% of treated fibers in the chemically modified matrix. Analysis techniques as thermogravimetric analysis (TGA/DTG), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), were used to verify the surface changes of the treated fibers. For the composites, flow index analysis (MFI) were used to analyze how the materials flow at determined temperature. The TGA/DSC thermal analysis reported the thermal behavior at high temperature, proving the effectiveness of the matrix and fibers treatment. The tensile test verified an increase in the composites tensile strength of the modified matrix compared to the non-modified matrix. Dynamical mechanical analysis (DMA) were performed to obtain the storage and loss modulus, as well as tangent delta of each composite; lastly, the composite morphology was evaluated by SEM micrographs. Therefore, confirming an evident increase of the matrix-fiber interaction.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O meio ambiente vem recebendo agressões por meio de resíduos originados nos processos, serviços e produtos utilizados na vida moderna, estes tem-se tornado uma preocupação crescente em todos os setores. Os polímeros sintéticos e os naturais modificados, muito utilizados em embalagens diversas, têm sido considerados um dos grandes vilões da poluição ambiental, principalmente quando se refere aos danos causados pelos resíduos sólidos urbanos (ARDANUY *et al*, 2012).

Os polímeros pós-consumo se destacam nos resíduos sólidos domiciliares (RSD), pois, nas últimas décadas, têm apresentado crescimento de participação na composição do lixo urbano. Pesquisas têm sido realizadas para a obtenção de características importantes presentes nestes resíduos, como a degradação lenta, que compromete a vida útil dos aterros sanitários, vários tipos de propriedades físicas e químicas diferentes entre si e por terem elevado potencial econômico para reutilização e reciclagem (OLIVEUX *et al*, 2015).

Com o mercado cada vez mais competitivo e com muitas tecnologias disponíveis na atualidade, a busca por produtos recicláveis vem tomando cada vez mais espaço. Pois estes produtos têm a finalidade de obter um bom retorno ao usuário e ainda ajuda a preservar o meio ambiente. Os compósitos poliméricos carregados com fibras vegetais são exemplos de produtos como estes. Fibras lignocelulósicas como reforço na matriz de resina termoplástica está a tornar-se cada vez mais predominante. Pois as mesmas possuem grande disponibilidade, baixo custo, baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica, bom isolamento térmico e acústico, e de alta flexão e módulo de tensão e são biodegradáveis (PENG *et al*, 2015).

A relevância deste trabalho se dá em obter um material formado com polímero já descartado e fibras vegetais, no qual antes eram rejeitos da natureza e utilizando como metodologia, adaptações de trabalhos já existentes na vasta literatura.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de compósitos de polipropileno pós-consumo e quimicamente modificado, utilizando como reforço fibras de coco *in-natura* e tratadas, 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

- Tratar as fibras para diminuir seu caráter hidrofílico e melhorar a interação com a matriz hidrofóbica.
- Caracterizar de forma estrutural e morfológicamente as fibras de coco *in-natura* e tratadas quimicamente.
- Modificar quimicamente o polipropileno pós-consumo, para melhorar a adesão entre matriz e fibra.
- Formular compósitos com diferentes porcentagens de fibras curtas de coco *in-natura* e modificadas atendendo a sua processabilidade.
- Caracterizar de forma mecânica e morfológicamente os compósitos formulados.
- Analisar a interface matriz/fibra, e da correlação com suas propriedades mecânicas.

1.2 Justificativa

Nas últimas décadas os polímeros vêm substituindo vários tipos de materiais em várias aplicações. Isto se dá devido às vantagens que estes materiais apresentam em relação aos convencionais. Uma das mais importantes é a facilidade no processamento, na produtividade e redução de custo. Na maioria destas aplicações as propriedades dos polímeros são modificadas, usando cargas com a finalidade de aumentar a sua resistência e seu módulo de elasticidade. Compósitos formados com fibras naturais apresentam uma série de vantagens para o meio ambiente e para o mercado industrial (MOTHÉ, 2009; DOUMBIA *et al*, 2015).

A justificativa para se formular e caracterizar materiais compósitos contendo como matriz o polipropileno pós-consumo e fibras curtas de coco/sisal como reforço, está em dar uma vida útil a materiais que antes eram rejeitos, ou seja, descartados na natureza. Isto acarreta a este material baixo custo de produção, boas propriedades mecânicas e várias aplicações comerciais.

Segundo a Vital Engenharia Ambiental, a cidade de Campos dos Goytacazes, localizada no estado do Rio de Janeiro, produz em média 350 t/dia de resíduos sólidos urbanos por dia, sendo que 5 t/dia são coletados como coleta seletiva domiciliar e são levados para outras cidades para serem reciclados e o restante é descartado em meio ao aterro sanitário que se encontra no distrito de Conselheiro Josino.

Este trabalho contribui para o desenvolvimento sustentável da cidade, podendo dar novos fins para materiais que antes eram descartados e degradados a exposição ao solo. Aumentando o nível de pesquisa atual sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Compósitos poliméricos carregados com fibras vegetais curtas

Os compósitos são definidos em mistura de dois ou mais materiais fisicamente distintos e separáveis de modo mecânico com propriedades únicas, comparadas a um material individual. Os mesmos foram criados para melhorar as combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistências às condições do ambiente e, de altas temperaturas (MOTHÉ E AZEREDO, 2009).

Os materiais compósitos são materiais de engenharia composto por fibras de reforço, podendo conter orientação definida ou indefinida, envolvida em matriz cerâmica, metálica ou polimérica, Figura 1. O reforço por fibras é o principal componente de um compósito e ocupa um maior peso na composição. Este tipo de carga é responsável pelas propriedades mecânicas, devido a resistência do carregamento. Os compósitos poliméricos possuem grandes vantagens, pois possuem baixa massa específica ($0,9$ a $1,5\text{g/cm}^3$), boas propriedades mecânicas e por ter flexibilidade de produzir peças complexas (REZENDE, 2011).

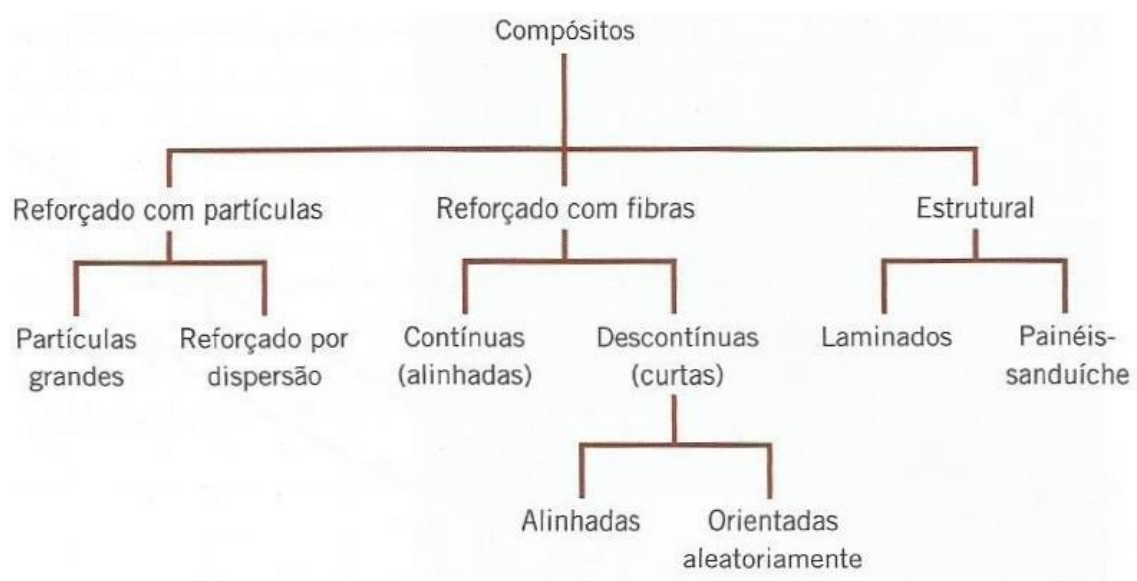


Figura 1: Classificação dos compósitos (NETO E PARDINI, 2006)

A matriz pode ser formada por vários materiais, uma delas é a matriz composta de polímero termoplástico, a mesma consiste em plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Este polímero pode se solidificar em um material com formas definidas. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Esta alteração é uma transformação física, reversível. Quando o polímero é semicristalino, o amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. São fusíveis, solúveis, recicláveis (CANEVALORO JR, 2008).

Os estudos de compósitos poliméricos têm como um dos seus principais objetivos, formular um material que combina elevadas resistência, rigidez e baixa massa específica. Essa junção produz propriedades que é resultante da união de reforços de fibras com polímeros. Esse tipo de material vem se destacando como uma classe importante de material estrutural. Pois substitui materiais metálicos e isto é muito atrativo para as indústrias aeronáuticas, espaciais, equipamentos esportivos, podendo abranger toda a engenharia (NETO E PARDINI, 2006; REZENDE, 2011).

2.1.1 Polipropileno

A maioria dos polímeros vem de material orgânico e são hidrocarbonetos, isto é, são formados por hidrogênio e por carbono (Figura 2). Suas ligações intramoleculares são covalentes. O cloreto de polivinila (PVC) possui uma estrutura onde o último em cada quatro átomos de hidrogênio é substituído por um átomo de Cl. Além disso, a substituição de cada átomo de Cl por um grupo metila, CH₃, no PVC produz o polipropileno (PP) conforme a figura 2.

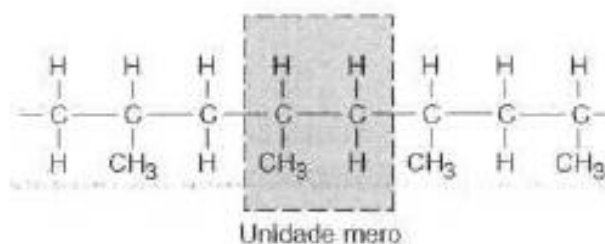


Figura 2: Estrutura do mero e da cadeia para o Polipropileno em unidades repetitivas (CALLISTER, 2013).

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico e é um dos mais importantes plásticos comerciais. O consumo do PP ainda está em crescimento, em ritmo mais rápido do que o total dos termoplásticos. Isso se dá pelo seu baixo custo e sua tecnologia de polimerização quando comparado aos outros termoplásticos. Podendo assim ser modificado para várias aplicações (MOTHÉ E AZEREDO, 2009).

As principais aplicações associadas ao polipropileno são: indústria automobilística, utilidades domésticas, carpetes, embalagens e tecidos e as principais características para sua alta aceitação e significativo crescimento são: alta rigidez, baixo peso específico, boa transparência, facilidade de reciclagem e elevada processabilidade, podendo ser estirado e orientado (CARVALHO *et al*, 2007; ZULKIFLI *et al*, 2015).

O PP é da classe das poliolefinas, com estrutura molecular linear e altamente cristalino. Pela sua elevada combinação de propriedades térmicas e mecânicas e com condições favoráveis econômicas, encorajou uma rápida expansão no uso deste material. O PP pode ser modificado para uma variedade de aplicações, por meio de copolimerização e outras técnicas. As características físicas do polímero podem ser variadas para conseguir uma larga faixa de propriedades térmicas e mecânicas.

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos e é devida a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. Com o resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material com as características de uma borracha e, finalmente, em um sólido rígido. A temperatura na qual o polímero experimenta a transição do estado no qual apresenta características de uma borracha para o estado rígido é chamada de temperatura de transição vítrea.

As temperaturas de fusão e de transição vítrea são pontos importantes em relação às aplicações de serviço dos materiais. Elas definem, respectivamente, os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações, especialmente no caso de polímeros semicristalinos. A temperatura de transição vítrea pode também definir a temperatura superior para o uso de materiais vítreos amorfos.

Podendo assim influenciar os procedimentos de fabricação e processamento de compósitos polímero/matriz (CALLISTER, 2013).

O PP, PEBD e PEAD fazem parte do grupo das poliolefinas, estes fazem parte dos mais importantes polímeros, com algumas características presentes, tais como: fácil processamento, boa resistência química, não-tóxico, não possui cheiro e baixo custo. Mediante a estas vantagens as poliolefinas abrange um dos maiores valores de produção de polímeros no mundo, em 2009 foram cerca de 230 milhões de toneladas produzidos no mundo (MAREK *et al*, 2015).

O ponto de fusão do PP é superior ao da maioria das poliolefinas, em razão da maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Figura 3, 4 e 5, para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar o valor máximo de 176 °C, enquanto para o PP sindiotático é de 135 °C. Estes pontos de fusão, nesses casos, são dependentes da porcentagem de fase cristalina no polímero. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão e apresenta somente temperatura de transição vítrea. As propriedades mecânicas do polipropileno podem ser consideradas amplas devido à sua cristalinidade. Com ponto de fusão relativamente alto, a fase cristalina mantém resistência mecânica a altas temperaturas (NAKAOKI e FUKUI, 2013).

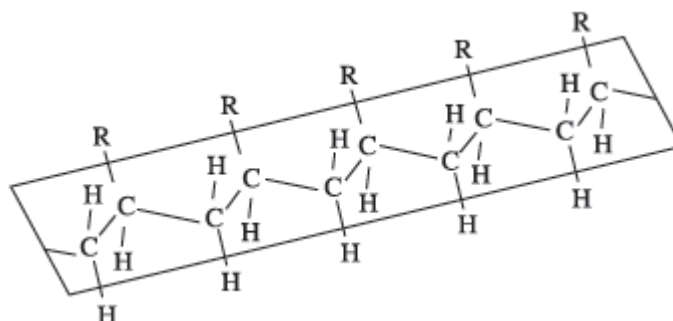


Figura 3: Estrutura química do PP isotático (ROSÁRIO, 2011)

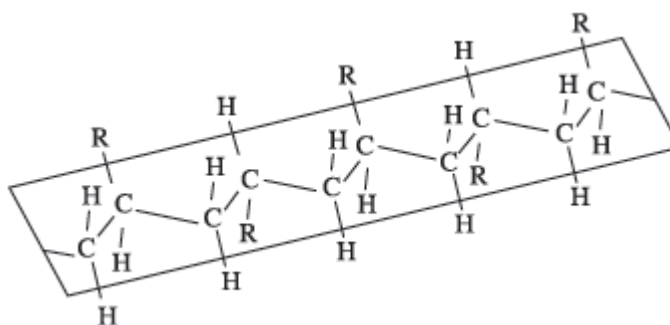


Figura 4: Estrutura química do PP sindiotático (ROSÁRIO, 2011)

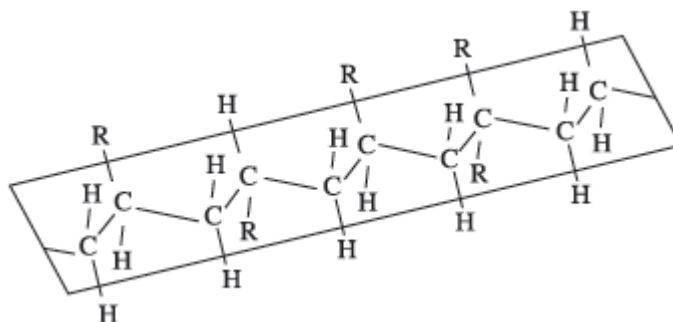


Figura 5: Estrutura química do PP atático (ROSÁRIO, 2011)

Por causa do uso de diferentes técnicas de medidas e da influência da taticidade e da massa molar, os valores da temperatura da transição vítrea variam muito. Para o PP isotático, os valores de T_g vão de -13 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para a forma atática de -18 a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, tabela 1. Em baixas temperaturas, o PP é limitado pela sua fragilização na temperatura de transição vítrea, em que as regiões amorfas se tornam vítreas. Para evitar tal fragilidade, o PP é normalmente copolimerizado com o etileno (ROSÁRIO *et al*, 2011)

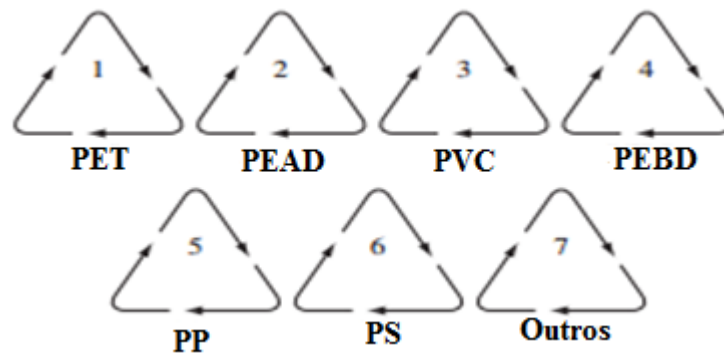
Tabela 1: Temperatura de transição vítrea e fusão para alguns materiais poliméricos mais comuns (CALLISTER, 2013)

Material	Temperatura de Transição Vítrea [$^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)]	Temperatura de Fusão [$^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)]
Polietileno (baixa densidade)	-110 (-165)	115(240)
Politetrafluoroetileno	-97 (-140)	327 (620)
Polietileno (alta densidade)	-90 (-130)	137 (279)
Polipropileno	-18 (0)	175 (347)
Nailon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poliéster (PET)	69 (155)	265 (510)
Cloreto de Polivinila	87 (190)	212 (515)
Poliestireno	100 (212)	240 (465)
Policabornato	150 (300)	265 (510)

O PP consiste em um material biologicamente resistente a microorganismo, e não sofre ataque biológico. O polipropileno não causa reações fisiológicas, podendo ser utilizado em fins terapêuticos, como por exemplo, em suturas. Devido a sua inércia química, é comum o seu uso em embalagens de alimentos sensíveis a umidade e gordura. Esta resina é altamente resistente a substâncias químicas. Porém é atacado por agentes oxidantes como ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico fumegante. Ele é solubilizado em solventes alifáticos de alto ponto de ebulição e hidrocarbonetos aromáticos em altas temperaturas (ROSÁRIO *et al*, 2011).

A principal utilização do PP é para a produção de embalagens de alimentos e produtos residenciais. Isso acarreta em uma grande quantidade de desperdício em materiais pós-consumo. Cerca de 50% de polímeros são de uso único e descartável, do tipo embalagens, potes, filmes e etc (MAREK *et al*, 2015).

As resinas termoplásticas representam a maioria dos resíduos poliméricos presentes nos resíduos sólidos domiciliares. Figura 6, os resíduos poliméricos, pós-consumo, são compostos, basicamente, pelas resinas de PET (politereftalato de etileno), PEAD (polietileno de alta densidade), PEBD (polietileno de baixa densidade), PVC (policloreto de vinila), PP (polipropileno), e PS (poliestireno) (MATOS *et al*, 2007; HUNT *et al*, 2015). Estas resinas possuem baixa densidade, são isolantes térmicos e elétricos, resistem a impacto e possuem baixo custo sendo dessa forma altamente utilizáveis. Os principais tipos de processamento desses polímeros são: extrusão, sopro, injeção, prensagem e roto moldagem (MAREK *et al*, 2015).



- 1 - PET - Polietileno tereftalato**
- 2 - PEAD - Polietileno de alta densidade**
- 3 - PVC - Policloreto de vinila**
- 4 - PEBD - Polietileno de baixa densidade**
- 5 - PP - Polipropileno**
- 6 - PS - Poliestireno**
- 7 - Outros**

Figura 6: Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo a norma ABNT NBR 13230 (COLTRO *et al*, 2008)

2.1.2 Fibras Vegetais

A utilização de fibras de fonte vegetal vem crescendo ao longo das últimas décadas para reforços em matrizes poliméricas, pois é uma forma de explorar recurso local na indústria. Os reforços naturais têm muitas vantagens sobre os reforços sintéticos, devido ao alinhamento natural das ligações carbono-carbono no interior da estrutura destes materiais, esta estrutura tem como características força e rigidez, baixa densidade, baixo custo, biodegradável, propriedades específicas aceitáveis, melhor estrutura de propriedades de isolamento, baixo consumo de energia durante o seu crescimento ou de transformação, baixa densidade, excelente resistência a solventes e à temperatura (ESSABIRUM *et al*, 2013).

As fibras vegetais brasileiras mais utilizadas são as fibras de coco, da bananeira, da palma, de curauá, de sisal, de juta, do bagaço de cana-de-açúcar, das palhas de arroz e trigo, da piaçava, do algodão. Mesmo com essas vantagens das propriedades quanto à utilização, as fibras vegetais apresentam também algumas desvantagens quando utilizadas como cargas em compósitos poliméricos, como

desempenho mecânico inadequado, baixa termoplasticidade e temperatura de processamento, alta absorção de umidade e incompatibilidade com termoplásticos mais comuns (ALBINANTE *et al*, 2013).

As fibras vegetais são hidrofílicas e possuem grupos funcionais polares e na maioria das vezes as matrizes termoplásticas são hidrofóbicas e tem grupos funcionais não-polares. Isto acarreta em pouca interação em matriz e reforço. Porém, muitos pesquisadores têm mostrado que a interação entre a matriz termoplástica e a distribuição de carga no interior da matriz são fatores chave para a obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas (ESSABIRUM *et al*, 2013).

As fibras vegetais são compostas por cinco componentes básicos: celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos). A celulose (40 a 90% em massa da fibra) é responsável pela resistência das fibras, devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular. É um polímero linear cristalino formado por unidades β -D-glicopironases unidas por ligações glicosídicas. A hemicelulose (1 a 30% em massa) é uma variedade de moléculas complexas, amorfas e de unidades β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose e ácido β -D-glicurônico. Essas unidades são formadas por cadeias de carbono com um grupo hidroxila, exceto os que podem estar na forma de carbonila ou em ligação hemiacetal. A lignina, segundo maior componente em massa (1 a 35% em massa), é uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com elevada massa molar, amorfo e com unidades de fenil propano (ALBINANTE *et al*, 2013).

O conhecimento da estrutura química interna das fibras lignocelulósicas, é importante para a compreensão de sua influência nas características do compósito e, também, na escolha dos tratamentos químicos. As propriedades químicas e físicas das fibras estão associadas às diferentes proporções de seus cinco componentes, que variam conforme o tipo da fibra, como mostrado nas figuras 7, 8 abaixo.

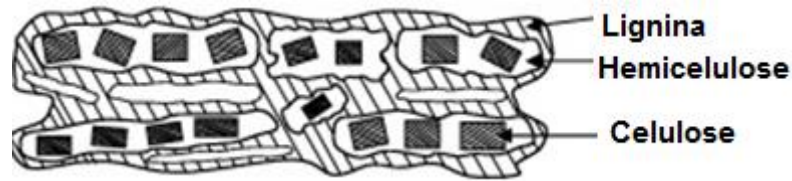


Figura 7: Organização estrutural dos três principais constituintes da parede celular da fibra (KABIR *et al*, 2012)

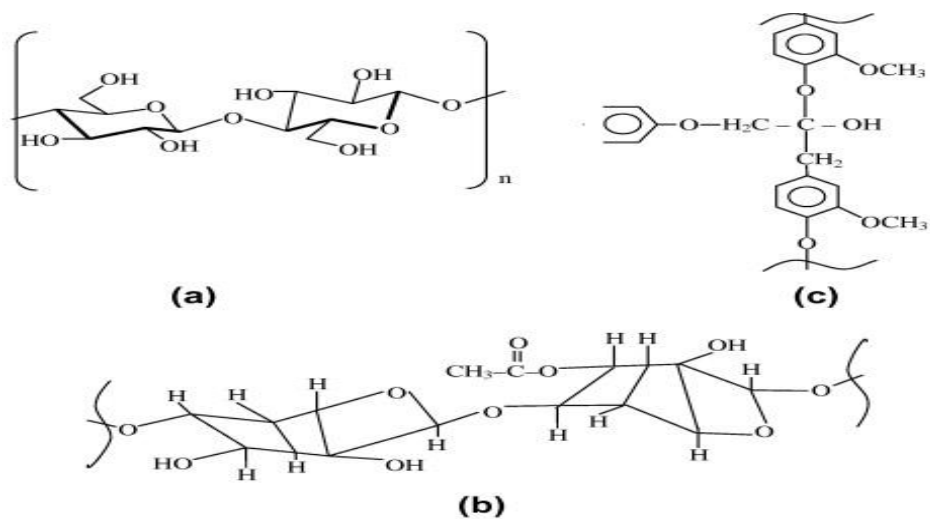


Figura 8: Estrutura química dos componentes das fibras vegetais: a) celulose b) hemicelulose e c) lignina (KABIR *et al*, 2012).

2.1.3 Fibra de coco

As fibras de coco são lignocelulósicas e são obtidas através do mesocarpo do coco, fruto do coqueiro, que crescem extensivamente em países tropicais como o Brasil. Devido as suas qualidades, como: resistentes, alta durabilidades, atribuída ao alto teor de lignina, menos frágil do que as fibras de vidro levam essas fibras produzir materiais de baixo custo, além de contribuir para a diminuição de lixos sólidos (RAHMAN *et al*, 2007).

Cerca de 55 bilhões dos cocos são colhidos anualmente no mundo, mas apenas 15% das fibras de casca sejam efetivamente recuperados para uso. A maioria das cascas é desperdiçada na natureza, o que constitui um desperdício de recursos naturais e uma causa de poluição ambiental (MUENSRI *et al*, 2011).

O Brasil produz por ano cerca de 1,5 mil cocos, principalmente na região do nordeste. O rendimento anual de coco por árvore no Brasil é de cerca de 140 cocos

em comparação com 120 cocos em vários países da Ásia e África. A disponibilidade e o processamento das fibras de coco têm incentivado muitos estudos na tentativa de aumentar a utilização e retirar essas fibras do meio ambiente. Estes estudos revelam a variação de diferentes propriedades de resistência como uma função da sua área de produção, diâmetro e comprimento, bem como da taxa de tensão, absorção de umidade e propriedades de retardamento de chama.

Como demonstrado na Figura 9 as composições químicas das fibras de coco brasileira são compostas por uma boa dose de variação do teor de celulose (39-53%) e conteúdo de lignina muito semelhante (38-41%) em comparação com outras fibras lignocelulósicas brasileiras, (TOMCZAK *et al*, 2007).

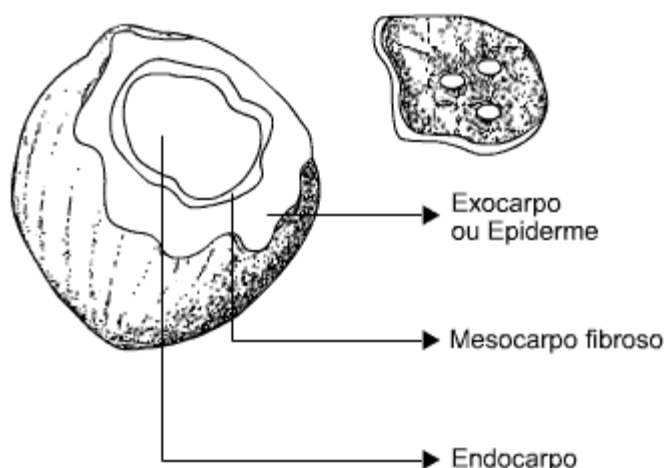


Figura 9: Partes constituintes do fruto do coco (ISHIZAKI *et al*, 2009).

Na formação de um compósito polímero – fibra celulósica, a matriz polimérica é responsável pela distribuição da tensão aplicada ao compósito e sua escolha é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento, já que as fibras lignocelulósicas degradam em temperaturas elevadas. Por isso, a temperatura do processamento deve ser tal, que forme uma mistura homogênea, e que não ocorra degradação das fibras (ISHIZAKI *et al*, 2006).

2.2 Propriedades e métodos de modificação da superfície das fibras de cocopara aplicação na formulação de compósitos com matriz termoplástica.

Nas ultimas décadas, houve um crescimento na utilização de fibras naturais como reforço para compósitos poliméricos. Porém há vários problemas ligados com a incorporação de tais fibras em matrizes termoplásticas, mais notavelmente incompatibilidade fibra-matriz, e a estabilidade térmica das fibras em que são necessárias temperaturas relativamente altas de processamento.

O problema de compatibilidade pode ser ainda mais complexo, pela instabilidade dimensional dos compósitos resultantes em condições úmidas. Quando a água é absorvida, a matriz é colocada sob tensão por expansão das fibras.

Uma vez que não existe qualquer ligação significativa entre as fibras e a matriz, quando o material é seco um rápido encolhimento das fibras realiza-se que resulta na propagação de fissuras e descolamento grave deterioração das propriedades mecânicas (TSERKI *et al*, 2005).

O grau de compatibilidade destas fibras pode ser melhorado por técnicas de modificação de superfície da mesma. Para aumentar a adesões entre fibra e matriz, várias estratégias têm sido propostas, dentro elas os tratamentos químicos. O uso de fibras com superfície modificada resulta em compósitos com melhores propriedades mecânicas.

Na literatura, estão disponível várias técnicas para tratamento superficial da fibra, como: explosão a vapor, utilização de compatibilizantes, esterificação, tratamento com silano, benzoilação, mercerização, acetilação, tratamento com plasma, peróxido, permanganato de tratamento e enxerto copolimerização (SINGHA *et al*, 2012).

De acordo com (SHENGLI *et al*, 2012), o método de explosão a vapor consiste na separação da biomassa lignocelulósica. Durante o processo uma quantidade significativa de hemicelulose é hidrolisada e a lignina é despolimerizada, dando origem aos açúcares solúveis em água e compostos fenólicos. A remoção de lignina é uma etapa fundamental na utilização de celulose após a explosão de vapor. Tratamentos biológicos empregam microorganismos e seus sistemas de enzimas para quebrar a lignina presente na biomassa lignocelulósica. O processo de explosão de vapor integrada ao tratamento biológico não só contribui para a degradação da lenhina, mas também utiliza disponíveis açúcares solúveis em água,

como um recurso de carbono para o crescimento microbiano. Através deste método os microrganismos podem atuar sobre o interior e exterior do material ao mesmo tempo. O mesmo utilizou o método de explosão a vapor usando o equipamento em escala de bancada incluindo um reator de 10 L equipado com um de abertura de uma válvula de borboleta aerodinâmico. A palha de arroz foi vaporizada a 3 MPa com 5 min de duração.

(ABRAHAM *et al*, 2013) utilizou a técnica adaptada como “explosão a vapor” para extrair parcialmente a lignina contida na fibra de coco in natura. Utilizou primeiro o tratamento de mercerização com NaOH em 2%, durante 6h a 25°C. Logo após utilizou o método explosão a vapor em uma auto-clave, para uma maior retirada da lignina sem precisar utilizar produtos químicos, este procedimento durou 1h com temperatura de 100 a 150°C. O autor concluiu que o método de explosão a vapor foi eficiente para a retirada parcial da lignina, pois através da análise de FTIR nota-se uma diminuição do estiramento dos picos em 1240 a 1650 cm^{-1} característicos da lignina. Conforme visto na Figura 10.

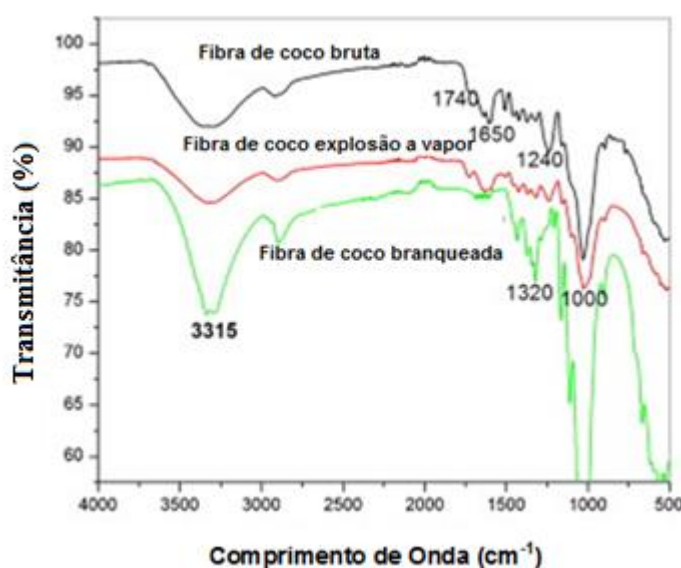


Figura 10: Espectros das fibras de coco in natura e tratadas (ABRAHAM *et al*, 2013).

O tratamento de mercerização, segundo (ALBINANTE *et al*, 2013) se dá por uma modificação alcalina sendo o mais popular processo de modificação de fibras naturais. Seu uso pressupõe a solubilização de hemicelulose e da lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. A hemicelulose é solúvel em baixíssimas concentrações de álcali e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica. A

rugosidade aumenta na superfície da fibra e melhora a aderência mecânica. A mercerização depende da concentração da solução alcalina empregada, da temperatura e do tempo de duração do tratamento. Quando a fibra mercerizada é adicionada a uma matriz polimérica, a adesão ocorre pelo mecanismo de ancoragem mecânica da fibra, resultando em um maior contato físico entre os dois materiais. Tratamentos alcalinos, com KOH, LiOH e NaOH, levam ao aumento na quantidade de celulose amorfa, devido ao enfraquecimento da ligação hidrogênio na estrutura molecular da celulose, que se apresenta sob a forma de rede. Em presença de água, a estrutura celulósica sofre inchamento, o que acaba por alterar sua cristalinidade (de monoclinica para polimórfica). O grau de inchamento e, conseqüentemente, o tipo de estrutura cristalina obtida depende do tipo e da concentração da substância alcalina usada no tratamento.

Segundo (RAHMAN *et al*,2007), O tratamento alcalino de fibras celulósicas, também chamados de mercerização, é um dos métodos mais apropriado para produzir fibras de elevada qualidade. Este tratamento alcalino melhora a adesão fibra-matriz, devido a remoção de impurezas naturais e artificiais da superfície das fibras, e transforma a estrutura cristalina da celulose. O tratamento reduz o diâmetro das fibras. Resulta em desenvolvimento de uma topografia de superfície áspera e aumento na proporção e oferece uma melhor interface de fibra-matriz, uma melhor aderência e um aumento nas propriedades mecânicas. Tratamento alcalino aumenta a rugosidade da superfície resultando em um melhor resultado mecânico e da quantidade de celulose exposta na superfície da fibra. Ele relatou que a mercerização levou ao aumento na quantidade de celulose amorfa à custa de celulose cristalina e a remoção da ligação de hidrogênio na estrutura da rede. O autor tratou a superfície da fibra de coco, com uma solução de 5-50% de NaOH em 0,5h a 0-100°C. A fim de ativar os grupos OH da celulose e da lignina. Após o término do tratamento as fibras foram lavadas até se obter pH neutro e logo após foram secas. O processo de mercerização esta descrito na Figura 11. O autor concluiu que o melhor resultado foi para a fibra com 20% do tratamento alcalino, isto acarretou em fibras mais hidrofílicas e proporcionou um aumento significativo nas propriedades mecânicas, mais especificadamente nas propriedades de tração.

A Figura 12 apresenta a morfologia das fibras de coco tratadas pelo autor.

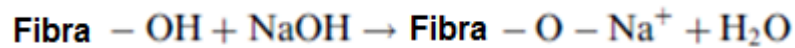


Figura 11: Tratamento alcalino de mercerização na fibra natural (RAHMAN *et al*, 2007).

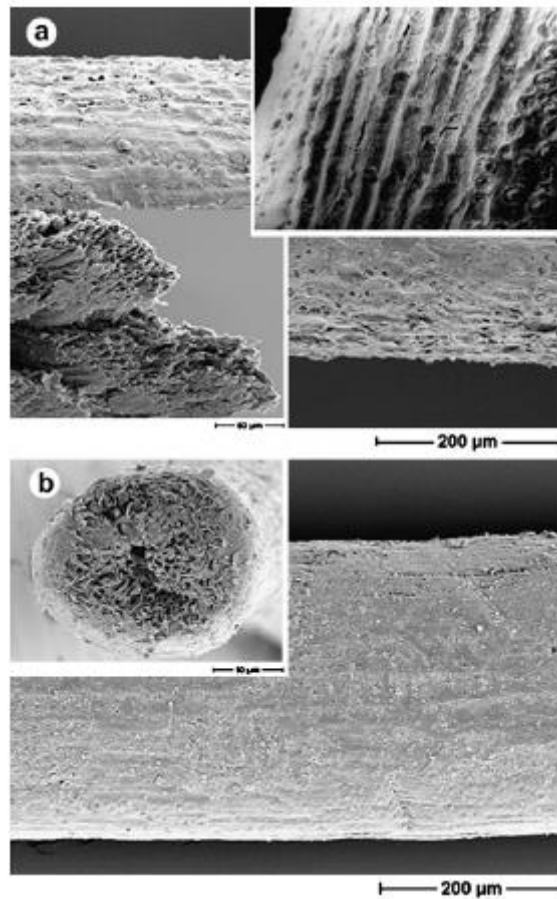


Figura 12: MEV das fibras de coco; (a)in natura,(b)20% de NaOH (RAHMAN *et al*, 2007).

Segundo (ASHORI *et al*,2014), a acetilação é um tratamento químico bastante utilizado, em que os grupos hidroxilo da celulose são substituídos por grupos acetilo menos hidrofílicos. Esta modificação se da na reação dos grupos hidroxilo (OH) das fibras componentes com grupos acetil (CH₃CO). Os grupos hidroxilo que reagem são aqueles dos constituintes menores da fibra, isto é, lignina e hemiceluloses, e os da celulose amorfa. A mudança na composição química da fibra pelo processo de acetilação está na Figura 13.

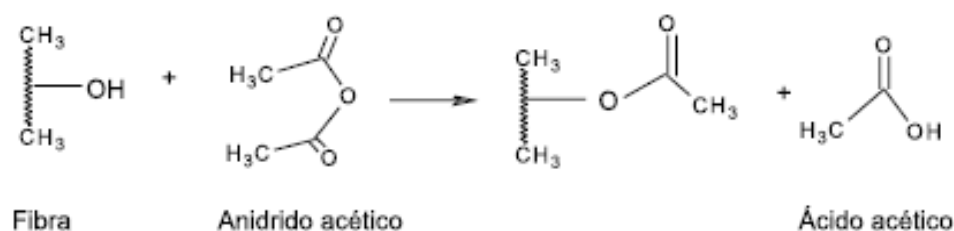


Figura 13: Tratamento de acetilação em fibras naturais (ALBINANTE *et al*, 2013)

Outro tratamento superficial de fibras lignocelulósica é o com ácido esteárico, (PAUL *et al*, 2010) utilizou o 1% de ácido esteárico dissolvido em solução com álcool etílico por 1h com temperatura de 60°C. Este tratamento melhorou a superfície da fibra. O espectro do FTIR da fibra tratada, Figura 14 mostra banda de absorção em torno de 3400, 1720 e 2900 cm^{-1} , correspondente ao esteriramento do grupo OH com vinculo com grupo éster e o grupo C-H. Os compósitos com fibras tratadas com este tratamento aumentaram em 7% a resistência a tração e o módulo de elasticidade aumentou 8,4%.

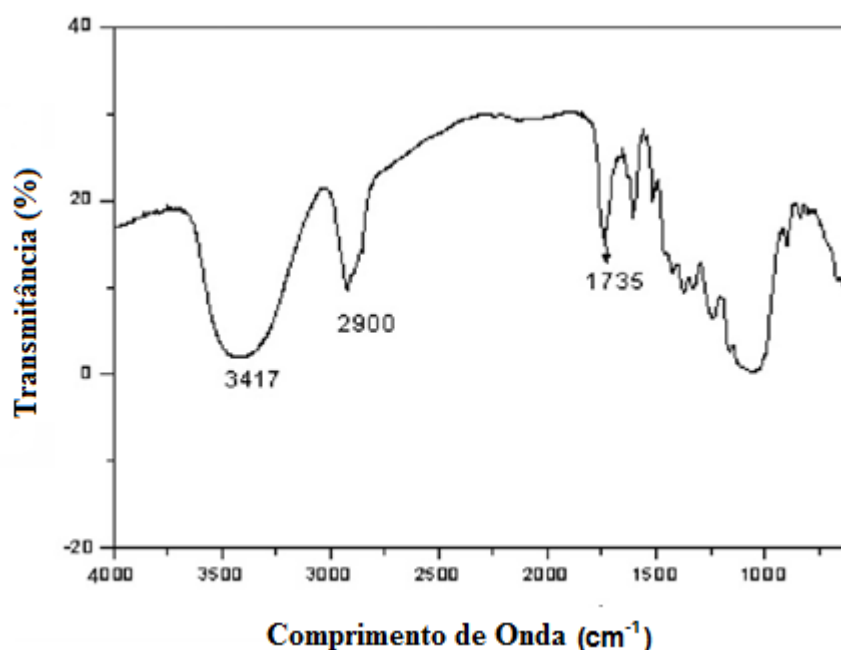


Figura 14: FTIR da fibra de bananeira tratada com ácido esteárico

(SREENIVASAN *et al*, 2012) utilizou o tratamento de ácido esteárico, complementando outros tratamentos alcalinos na fibra. Ele afirma que a celulose é o componente mais forte da fibra natural e que com um alto teor de celulose, aumenta

as propriedades mecânicas na mesma. A intenção do autor é de extrair todos os componentes amorfos e deixá-la com maior teor de celulose. Isto foi feito com os tratamentos superficiais nas fibras. Ele utilizou 1% de ácido esteárico dissolvido em solução com álcool etílico a 80°C durante 45min. Após o tratamento com ácido esteárico, concluiu que na fibra continha 81,28% de celulose, 3,65% de hemicelulose, 5,69% de lignina, 0,05% de cera e 9,33% de umidade, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: composição química contida nas fibras não tratada e tratadas (SREENIVASAN *et al*, 2012).

Fibras	Celulose(%)	Hemicelulose(%)	Lignina(%)	Cera(%)	Umidade(%)	Referências
USCF	79,7 ±1,51	10,13± 1,55	3,8± 1,15	0,09± 0,01	6,08± 0,01	[11]
ASCF	80,82± 1,33	6,91± 1,51	4,11± 1,32	0,07± 0,01	8,09± 1,64	-
BSCF	82,37± 1,23	8,33± 1,63	6,99± 1,64	0,06± 0,01	2,25± 1,32	-
PSCF	86,19 ±1,55	2,99± 0,91	6,33± 1,19	0,03± 0,01	4,46± 1,24	-
SSCF	81,28± 1,19	3,65± 1,42	5,69± 1,33	0,05± 0,01	9,33± 1,46	-

Em relação a resistência a tração todas as fibras tratadas apresentaram um aumento de 24% e 77% em relação a fibra não tratada. Tabela 3, Para as fibras tratadas com ácido esteárico, a resistência a tração foi de 793,28MPa, módulo de elasticidade foi de 4,58GPa e 17,3% de tensão na fratura.

Tabela 3: Propriedades de tração das fibras não tratadas e tratadas (SREENIVASAN *et al*, 2012).

Fibras	Resistência a Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Tensão na Falha (%)	Referências
USCF	656,72 46	5,96 5,5	11,03 1,4	[11]
ASCF	721,82 55	5,45 3,6	13,24 1,2	-
BSCF	766,19 37	4,98 2,5	15,37 1,5	-
PSCF	811,73 24	4,16 2,8	19,51 1,3	-
SSCF	793, 28 23	4,58 2,4	17,33 1,4	-

2.3 Modificação química da matriz termoplástica.

Para aumentar as compatibilidades entre matriz e fibra, novas técnicas são realizadas como a modificação em polímeros. Um dos mais usados na literatura é a grafitização com anidrido maleico. A grafitização do polímero melhora a mobilidade da fibra, promovendo uma melhor adesão interfacial, causada pela difusão dos segmentos da cadeia das moléculas grafitizadas na fibra. A eficiência da grafitização é determinada pelo grau de compatibilidade das fibras de celulose com a matriz polimérica. Alguns parâmetros, como o tipo e a concentração do produto químico e as condições reacionais, afetam a grafitização.

Segundo (BETTIN *et al*, 2000), a função do anidrido maleico, grafitizado no polipropileno é aumentar a compatibilidade entre polímeros apolares e reforços polares. A facilidade do funcionamento e baixos custos envolvidos no processo, estudos relativos anidrido maleico grafitizado com polipropileno apresentaram dificuldades em analisar o anidrido maleico reagido. O autor utilizou um processo de reometro de torque, com amostra contendo 100% polipropileno, 5% anidrido maleico e 0,06% de peróxido e na extrusora dupla rosca os pesos da amostra foram de 100% polipropileno, 4% anidrido maleico e 0,1% peróxido. Após a modificação, foi utilizado dois métodos de extração de resíduo do anidrido maleico. Concluiu que para a modificação no reometro de torque não precisava de purificação devido ao processo de condução aberto, já para a extrusão de dupla rosca os métodos de purificação precisou. Para comprovar a mudança de anidrido para ácido nas misturas, foi utilizado a análise de FTIR, mostrado na figura 15.

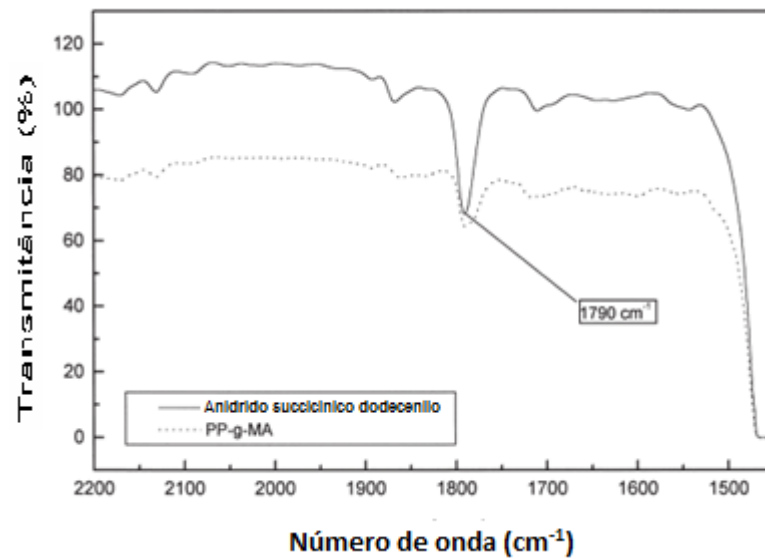


Figura 15: Espectro do Polipropileno grafetizado com anidrido maleico (BETTINI *et al*, 2000).

Segundo (KIM *et al*, 2007), O baixo grau de compatibilidade e de adesão interfacial dos compósitos leva à baixa propriedade mecânica e térmica dos produtos finais. Existem vários estudos de meios para melhorar a adesão interfacial entre o agente de enchimento e o polímero, estas pesquisas são muito importantes para a aplicação de compostos em materiais industriais. Um dos métodos mais utilizados é a grafetização do polipropileno com o anidrido maleico e tem sido o mais comum para aumentar a adesão interfacial. O anidrido maleico grafetizado em polímero termoplástico aumenta a polaridade que conduz a uma melhor adesão com o reforço. As propriedades mecânicas e térmicas de compósitos grafetizados com o anidrido maleico são diferentes das do compósito sem o enxerto, em termos de peso molecular e índice de fluidez (MFI).

A Figura 16 apresenta mecanismo de acoplamento do anidrido maleico no polipropileno.

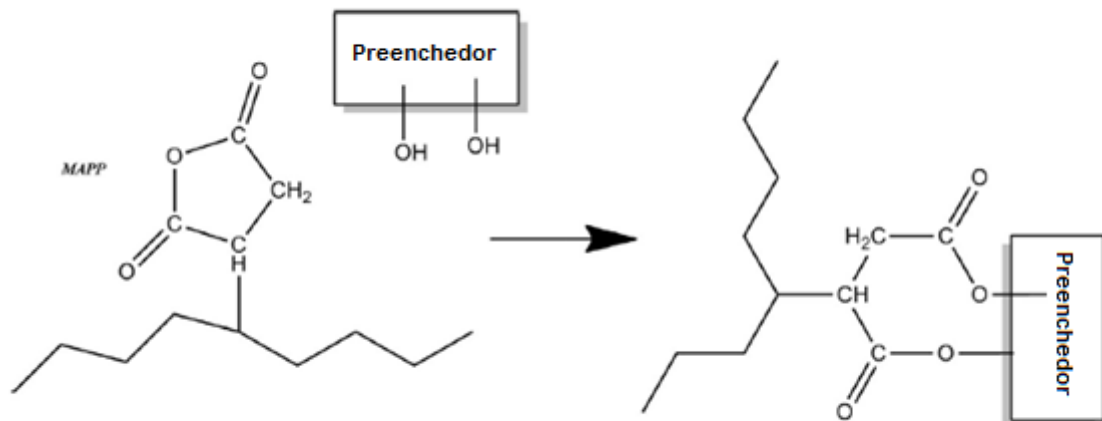


Figura 16: mecanismo de acoplamento do anidrido maleico no polipropileno (IGARZA *et al*, 2014).

(CARVALHO *et al*, 2007) utilizou o anidrido maleico com o polipropileno, para melhorar a adesão entre a fibra de ardósia. Foram preparados compósitos de PP com 5% de ardósia, PP com 10% de ardósia e PP, anidrido maleico e 10% de ardósia. Conclui através do MEV Figura 17, que com a incorporação do AM, as fibras se aderiram mais a matriz, diminuindo vazios presentes em compósitos sem o anidrido maleico.

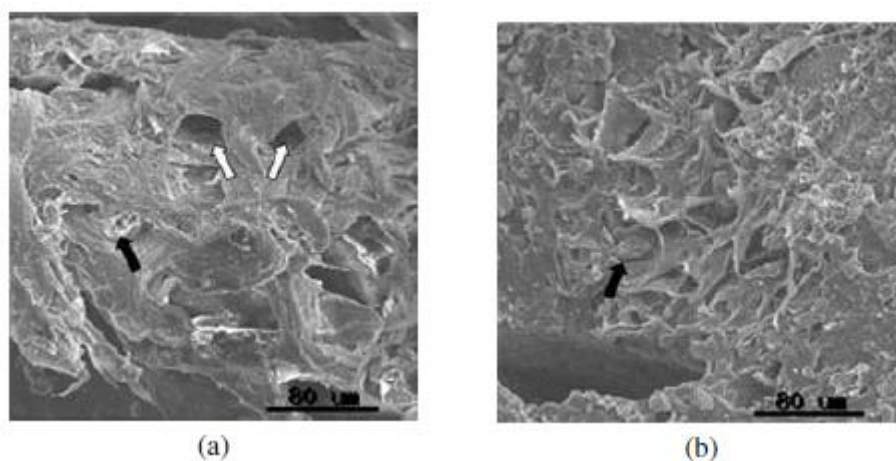


Figura 17: MEV da Superfície da fratura, (a) PP com 10% de ardósia e (b) PP contendo anidrido maleico, com 10% de ardósia (CARVALHO *et al*, 2007).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

a) Fibras de Coco

Fornecido pela empresa COCO VERDE/RJ.

b) Polipropileno pós-consumo

Fornecido pela empresa Vital engenharia Ambiental

c) Ácido Esteárico (PURO) – (C₁₈H₃₆O₂)

VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Massa Molar = 284,48 g/mol

Teor = 95%

Faixa de Fusão = 68 – 71°C

d) Álcool Etílico P.A

VETEC QUÍMICA FINA

Pureza: 95%

e) Anidrido Maleico (C₄H₂O₃)

ISOFAR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA

Massa molar = 98,06 Classe: 8

Teor = 99%

3.2 Preparação das fibras para a formulação dos compósitos.

As fibras de coco foram obtidas conforme veio da empresa, logo após as mesmas foram limpas e separadas para o corte. Com as fibras limpas, as mesmas foram cortadas em um moinho de facas da marca PRIMOTÉCNICA, modelo LP1003, localizada no IMA-UFRJ. O comprimento do corte foi em torno de 5mm e peneirada para retirada de excesso de pós.

3.2.1 Tratamento prévio para remoção parcial da lignina contida nas fibras de coco.

3.2.1.1Pré-tratamento: Explosão a vapor

Cerca de 500g de fibra de coco foram cortadas com 5 mm de comprimento foram separadas e submetidas a um pré-tratamento para a remoção parcial da lignina denominado “explosão à vapor”. As fibras foram imersas em $\frac{3}{4}$ de água destilada em relação ao peso das fibras, dentro de um aparelho de auto-clave durante o período de 1h a temperatura de 120°C. As fibras foram secas em estufa a temperatura de 60° C em um período de 48h.

3.2.1.2 Tratamento: Ácido esteárico

As fibras previamente tratadas depois de secas foram imersas em $\frac{3}{4}$ de uma solução de álcool etílico dissolvido com 1% de ácido esteárico (SREENIVASAN *et al*, 2015).

As fibras com a solução foram depositadas em um aparelho de auto-clave localizado no laboratório de biotecnologia - LBT/CBB/UENF. Figura 18, durante o período de 1h a temperatura de 120°C. Logo após este procedimento as fibras foram lavadas em água corrente por 1h e por fim com água destilada até que alcançasse pH neutro, ou seja, igual a 7, as mesmas foram secas em estufa a temperatura de 60°C por um período de 96h (ABRAHAM *et al*, 2013; BRUGNAGO *et al*, 2011).

As fibras secas foram realizadas as análises de FTIR, TGA e DSC.

A Tabela 4 apresenta a seqüência dos tratamentos que foram realizados e na Figura 19, mostra a fibra depois de tratada.

Tabela 4: Sequência do tratamento químico das fibras de coco e sisal

Etapas	Processo	Reagente	Temperatura (°C)	Tempo (Horas)
1	Explosão a vapor	Água	120	01
2	Secagem das fibras	-	60	48
3	Tratamento Químico	1% Ácido esteárico	120	01
4	Lavagem	Água	Ambiente	01
5	Secagem das fibras	-	60	96



Figura 18: Aparelho de auto-clave, localizado no laboratório de biotecnologia - LBT/CBB/UENF.



Figura 19: Fibra de coco após o pré-tratamento explosão a vapor e tratamento com ácido esteárico.

3.2.1.3 Caracterização das fibras de coco.

3.2.1.3.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho mostra presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro (MOTHÉ, 2009).

As fibras de coco foram analisadas como o objetivo de comprovar a modificação química após a explosão a vapor e a reação com ácido esteárico, com o auxílio da técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde foram feitas 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 (TGA/DTG).

Análise térmica é um método analítico importante na compreensão da relação estrutura x 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 umidade 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 em atmosfera dinâmica de ar (50mL/min) no intervalo de temperatura de 20 a 800°C, com aproximadamente 5 mg de cada amostra em painéis de platina.

3.2.1.3.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras de Coco (MEV).

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 ocorrerão entre as fibras *in natura* e modificadas quimicamente. Os ensaios foram realizados com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) 55x550 SHIMADZU localizado no LAMAV/UENF, em condições de auto vácuo, corrente de 15kV, e aumento de 1000 vezes para todas as análises, as amostras foram fixadas em porta-amostra com fita de carbono e metalizadas com ouro.

3.2.2 Modificação química no polipropileno pós-consumo, utilizando como agente de acoplamento o anidrido maleico.

O polipropileno pós-consumo foi retirado do aterro sanitário em forma de litro de água mineral, pote de margarina, pote de sorvete, entre outros, após coletado foi limpo com água corrente e sabão neutro. Logo, esses materiais foram submetidos ao corte manual com tesoura em quadrados de 5cm em cada lado e depositado em um frizer de nitrogênio por cerca de 3 horas cada saco de 1kg contendo o polipropileno pós-consumo limpo e picado, em seguida estes materiais foram despejados em um moinho de facas da marca PRIMOTÉCNICA, do modelo LP1003, localizada no IMA-UFRJ. Figura 20, o PP pós-consumo saiu em forma de pó.



Figura 20: PP pós-consumo cortado no moinho de faca

A mistura do pó do PP pós-consumo e com o agente de acoplamento anidrido maleico (AM) na proporção de 1% e 2% em massa, foi feita de forma manual, conforme cada proporção estabelecida, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Condições de preparo para modificação química do PP pós-consumo

Polímero	Peso do polímero (g)	Peso do agente de acoplamento AM (g)
PP	990	10
PP	980	20

Essas misturas foram colocadas separadamente em uma extrusora dupla rosca da marca LEISTRITZ MARKGRAFENSTRASSE 29-39, TYPE ZSE18MAXX-400, ORDER NUMBER 330.11313.01, DRIVE KW 9,4, do modelo D-90459, localizada IPRJ/UERJ Friburgo, Figura 21. As condições para a modificação do PP na extrusora de dupla rosca foram de peso mínimo 1kg com 10 zonas de aquecimento com temperatura de 170°C e velocidade da rosca de 100 rpm. Após a extrusão a mistura foi picada em forma de pellets.



Figura 21: Extrusora dupla rosca, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ.

3.2.2.1– Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A efetividade da modificação química do PP pós-consumo foi analisada com auxílio da técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde foram feitas pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), contendo partículas do PP pós-consumo puro e PPAM e analisadas num equipamento IR PRESTIGE 21- FTIR-SHIMADZU, localizado no SEPOL/LAMAV/UENF, na faixa de 400 - 4000 cm^{-1} .

3.2.3 Formulação dos compósitos

Primeiramente foi definida a porcentagem do agente de acoplamento o anidrido maleico com teor de 2% em peso na mistura e após as proporções de PP pós-consumo não modificado com 10% fibra in natura, PPAM com 10% de fibra in natura, PPAM com 10% de fibra tratada, PPAM com 15% de fibra tratada e PPAM com 25% de fibra tratada mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Processamento para a formulação dos compósitos

Compósitos	Temperatura (°C)	Velocidade De Rotação (rpm)	Teor de fibra in natura (%)	Teor de fibra tratada (%)	Teor de A M (%)
PP PC- 10%FCN	170	100	10	0	0
PPAM2%- 10%FCN	170	100	10	0	2
PPAM2%- 10%FCT	170	100	0	10	2
PPAM2%- 15%FCT	170	100	0	15	2
PPAM2%- 25%FCT	170	100	0	25	2

3.2.3.1 Extrusão dos compósitos

As misturas foram colocadas separadamente em uma extrusora dupla rosca da marca LEISTRITZ MARKGRAFENSTRASSE 29-39, modelo D-90459, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ-Friburgo.

O equipamento operou nas seguintes condições: 10 zonas de aquecimento a 170°C e com velocidade da rosca da extrusora a 100 rpm. Após o procedimento, as misturas foram resfriadas em banho frio, Figura 22, logo uma peletizadora foi colocada junto a extrusora para os cortes em pellets do material.



Figura 22: Peletizadora acoplada a extrusora, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ

Logo após as misturas prontas e pelletizadas, as mesmas foram colocadas em estufa a vácuo durante 24h a 80°C para retirada de excesso de umidade. Já com os materiais secos, 10g de cada compósito foram submetidos ao ensaio de índice de fluidez (MFI).

3.2.3.2 Índice de Fluidez (MFI)

O valor do índice de fluidez define-se como sendo a quantidade em gramas de polímero que flui durante 10 min, através de um molde de diâmetro padrão (2,095 x 8mm) em condições de força e de temperatura definidas (2,160kg e 230°C, para o PP). As medições do MFI do PP e dos compósitos foram realizadas segundo a norma ASTM D1238-95, utilizando plastômero de extrusão, localizado no TECPOL/IPRJ/UERJ - Friburgo.

A norma ASTM D1238-95 cobre a medição da taxa de extrusão de resinas fundidas através de uma matriz padronizada (2,095x8mm) sob condições de temperatura e cargas prescritas, assim como também o tempo de medição e a posição do pistão de ensaio dentro do cilindro de fusão (INSTRON, s. d.). As amostras foram submetidas a secagem em estufa por 48h a 60°C, antes do procedimento. As condições dos ensaios são mostradas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 7: condições para realizações dos ensaios de MFI.

Temperatura (°C)	Carga (Kg)	Tempo Fusão(s) Corte(s)		Método	Peso da Amostra (g)
230	216	240	15	Manual	8

O calculo do índice de fluidez para cada corte efetuado foi feito com a equação (1)

$$\text{MFI (g/10min)} = \frac{\text{masa (g)} \times 10}{\text{tempo de corte (min)}} \quad (1)$$

3.2.3.3 Injeção dos compósitos formulados

Os pellets das composições foram levados para o processamento em uma máquina de injeção semi-industrial Battenfeld, modelo PLUS 35-75, localizada no LAMAP/INT – Rio de Janeiro, para a formulação dos corpos de prova de tração.

Os quatro primeiros corpos de prova foram descartados, para garantir corpos de prova livres de impurezas (partículas remanescentes de operações anteriores) que poderiam influenciar nos resultados de ensaio de tração. Para cada mistura foram preparados 5 corpos de prova. As dimensões dos corpos de prova correspondem às definidas como tipo V, pela norma ASTM D-638-14, conforme mostrada na Figura 23.

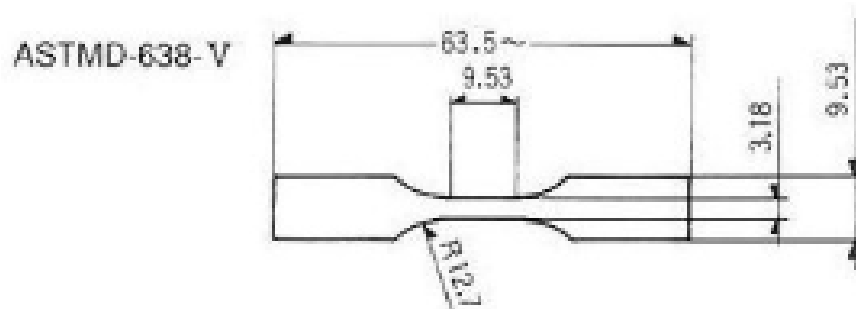


Figura 23: Corpo de prova tipo V para ensaio de tração (ASTM D638-14).

Os parâmetros de injeção para confecção dos corpos de provas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 8: Parâmetros de injeção dos compósitos

Parâmetros de injeção	
Temperatura das Zonas (°C)	190 (bico) / 180 / 170 (alimentação)
Pressão de Injeção (MPa)	11
Pressão de Recalque (MPa)	9
Pressão de Fechamento do Molde (MPa)	11
Velocidade de Injeção (%)	75 - 90
Tempo de Resfriamento do Molde (s)	30
Rotação do parafuso (rpm)	300

3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

Para avaliar o efeito das fibras na estabilidade térmica da matriz, foi realizada a análise termogravimétrica dos compósitos formulados. Foi utilizado o sistema termogravimétrico QTGA-5000, da marca TA Instruments, localizado no SEPOL/LAMAVUENF, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C 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.

3.2.3.5 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliar o efeito das fibras sobre as transições térmicas da matriz, foram feitas análises de DSC nos compósitos formulados.

As análises foram realizadas 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.

3.2.3.6 Ensaio de Tração

A resistência a tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. Os polímeros têm valores de resistência a tração muito baixa (abaixo de 10 Kgf/mm²). Normalmente são identificados em MPa ou N/mm² (MANO, 2004).

Os ensaios de tração foram realizados, com cinco corpos de provas de cada amostra, no equipamento universal de ensaios mecânicos da marca SHIMADZU, localizada no TECPOL/IPRJ/UERJ - Friburgo. A máquina operou com uma carga 5 KN a uma velocidade de 5mm/min, com distância entre os apoios foram de 25mm, segundo a norma ASTM D638.

Os ensaios de tração do PPAM e dos compósitos foram realizados a fim de determinar a resistência mecânica dos mesmos obtendo limite de resistência máxima, ou seja, no ponto onde ocorre a ruptura, módulo de tração da matriz e o limite de escoamento dos compósitos.

3.2.3.7 Análise Dinâmico-Mecânico (DMA)

A análise dinâmico-mecânico é uma ferramenta que determina a morfologia e as propriedades viscoelásticas do polímero cristalino, semicristalino e amorfo. Alguns parâmetros importantes para um material polimérico são possíveis de se obter através desta análise, tais como: módulo de armazenamento (E') que está relacionado com a rigidez da amostra e é a capacidade do material armazenar energia aplicada a ele para fins futuros. Módulo de perda (E'') é considerado como uma resposta viscosa dos materiais e é capaz de dissipar a energia aplicada ao mesmo. $\tan \delta$ é expressa como um número adimensional e considerado como o fator de amortecimento mecânico, definida como a relação da perda e o módulo de armazenamento ($\tan \delta = E'' / E'$). Estes parâmetros ajudam a concluir o nível da interação dinâmica entre a matriz polimérica e a fibra incorporada como reforço (ŻENKIEWICZ e KURCOK, 2008).

As análises dinâmico mecânico foram realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), em um equipamento de DMAQ800 multi-frequência da marca TA Instruments. Foi utilizado garra no modo deflexão. Os ensaios foram

realizados em condições de frequência constante de 1 Hz, e a temperatura variando entre -40 até 150°C a uma taxa de 5°C / min.

3.2.3.8 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A dispersão e a interação entre a matriz polipropileno com e sem modificação e fibra de coco in natura e tratada, foram observadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Antes do momento da fratura as amostras foram imersas por cerca de 5 min em nitrogênio líquido. Já com as amostras congeladas, foi feita a fratura em cada uma, simulando o ensaio de flexão. Para a realização das análises, as amostras foram metalizadas no setor de microscopia eletrônica localizado no LBCT/CBB/UENF.

Após este procedimento, as microscopias foram feitas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) 55x-550 SHIMADZU, localizado no LAMAV/UENF, em condições de auto vácuo, corrente de 15kV, e aumento de 1000 vezes para todas as análises.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das fibras de coco *in-natura* e tratadas quimicamente.

4.1.1 Análise de infravermelho com transformada de fourier

Os espectros da Figura 24 mostram as principais bandas características das fibras lignocelulósicas. Esses espectros da fibra de coco *in natura* e tratada a 1% ácido esteárico, tem como objetivo evidenciar mudanças nos picos característicos do ácido carboxílico e também para avaliar a redução da hidrofiliicidade das fibras tratadas, através da redução das bandas referentes às hidroxilas das fibras de coco.

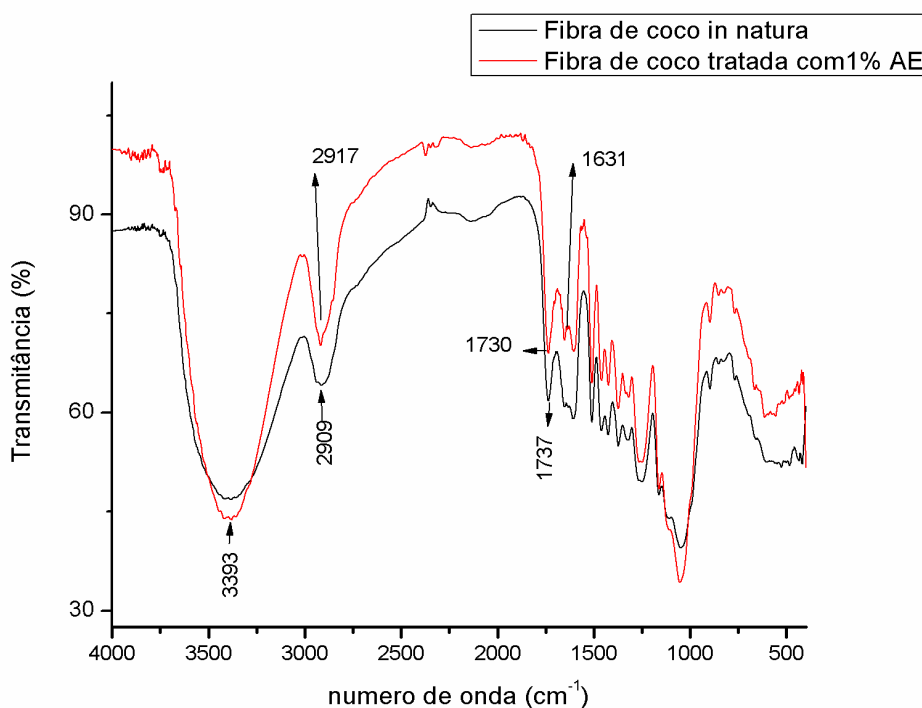


Figura 24: FTIR das fibras de coco *in natura* e tratada com ácido esteárico.

(PAUL *et al*, 2010) afirmam que os picos em 3400cm^{-1} , 1720cm^{-1} , 2800cm^{-1} , corresponde ao alongamento do grupo O-H e o grupo C-H. Estes picos apareceram com o tratamento com ácido esteárico.

(PAUL *et al*, 1997) mostram que a intensidade do estreitamento do pico em 3400cm^{-1} é característico do grupo O-H e o estiramento do pico em 2900cm^{-1} é característico da banda C-H. O alongamento do pico 1715cm^{-1} , é devido a banda C=O. A função do ácido esteárico em fibras celulósicas tem como foco mostrar uma cadeia hidrofóbica, devido à diminuição das moléculas de água polares, como resultado a orientação de polarização diminui.

Fica evidente o aparecimento de um pico em 1631cm^{-1} a 1730cm^{-1} no espectro da fibra tratada, este pico se dá pelo grupo carbonila C=O. Esse grupo está presente nos aldeídos, nas cetonas, nos éteres, nos ácidos carboxílicos, nas amidas, entre outros grupos. Através dos espectros acima, não se observa grandes mudanças. Talvez se fizesse outros tratamentos alcalinos antes do tratamento com ácido esteárico, as mudanças seriam mais evidentes nos espectros.

4.1.2 Análise termogravimétrica

As decomposições térmicas das fibras ocorrem em três estágios, o primeiro está abaixo de 110°C que corresponde a eliminação da água ligada ao grupo hidroxilo e carboxilo da fibra, o segundo está a 200°C e o terceiro a 400°C , que resulta na degradação térmica da hemicelulose e celulose, estas etapas tem um peso mais significativo para a perda de massa (YAO *et al*, 2009).

A Figura 25 mostra o perfil de degradação térmica da fibra de coco *in-natura*, da pré-tratada por explosão a vapor e após o tratamento com ácido esteárico.

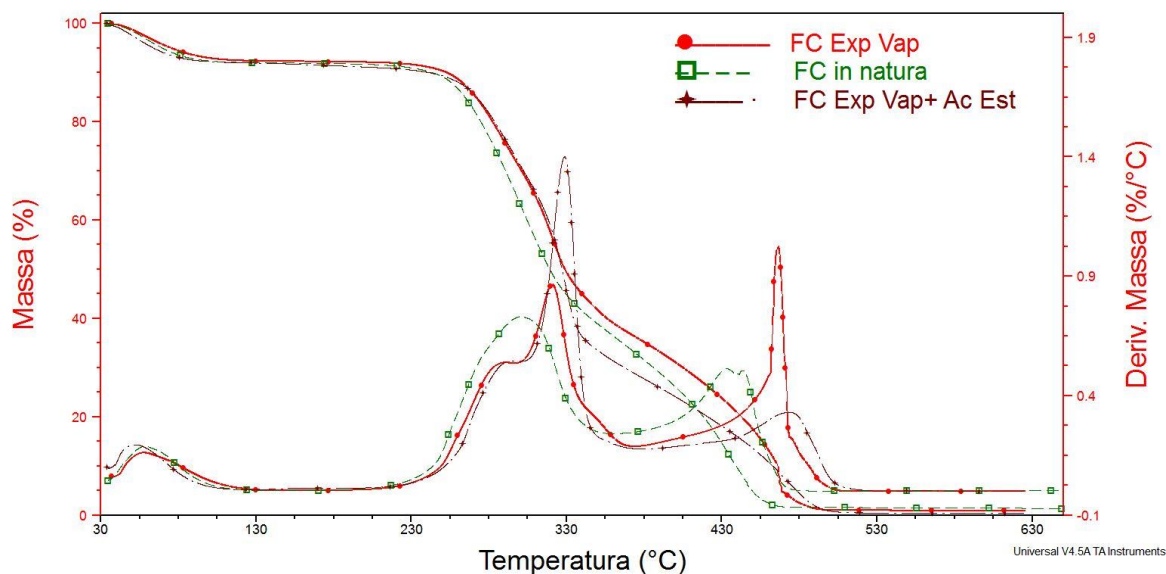


Figura 25: Análise TGA e DTG das fibras de coco *in-natura* e tratadas quimicamente.

(ARDANUY *et al*, 2012) encontraram em suas análises termogravimétrica um pico na DTG em 248°C relacionada a hemicelulose e celulose da fibra *in-natura* e na curva DTG da fibras tratadas este pico não se apresenta, mostrando a remoção com os tratamentos. As temperaturas de degradação também foram encontradas em 311°C para a fibra *in-natura* e 351°C para fibras tratadas. Estes resultados mostram claramente que a estabilidade térmica das fibras de palha de cevada aumentou após os tratamentos químicos. Este aumento está relacionado com a remoção parcial da hemicelulose e da lignina.

(MONTEIRO *et al*, 2012) afirmam que em atmosfera não oxidante, a degradação da celulose ocorre nas temperaturas entre 210°C a 260°C e a despolimerização em 310°C. A hemicelulose começa a se degradar em 159°C a 175°C e para a lignina na faixa de 220°C a 250°C, nessas temperaturas acontece a condensação e separação das cadeias laterais, entre 300°C a 400°C ocorre a formação de radical livre e acima de 400 ° C a degradação está associada com o acúmulo de grupos aromáticos.

A Figura 25 mostra a degradação térmica em três estágios da fibra de coco *in-natura* e tratada. O primeiro está localizado abaixo de 130°C, que é referente da despolimerização ou evaporação de moléculas de água das fibras. Na curva da derivada da fibra de coco *in-natura*, aparece um ombro largo chegando até 300°C, comprovando a presença da lignina e celulose.

Nas curvas da derivada para as fibras de coco tratadas, aparece um ombro com menor intensidade em volta dos 280°C e um pico mais deslocado e intenso chegando a 340°C, na curva do tratamento com ácido, que mostra a prolongação da degradação da celulose e aumento da estabilidade térmica das fibras. Podendo assim ser utilizado na formulação dos compósitos.

4.1.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura

A Figura 26 mostra a superfície da fibra de coco *in-natura* e tratada quimicamente.

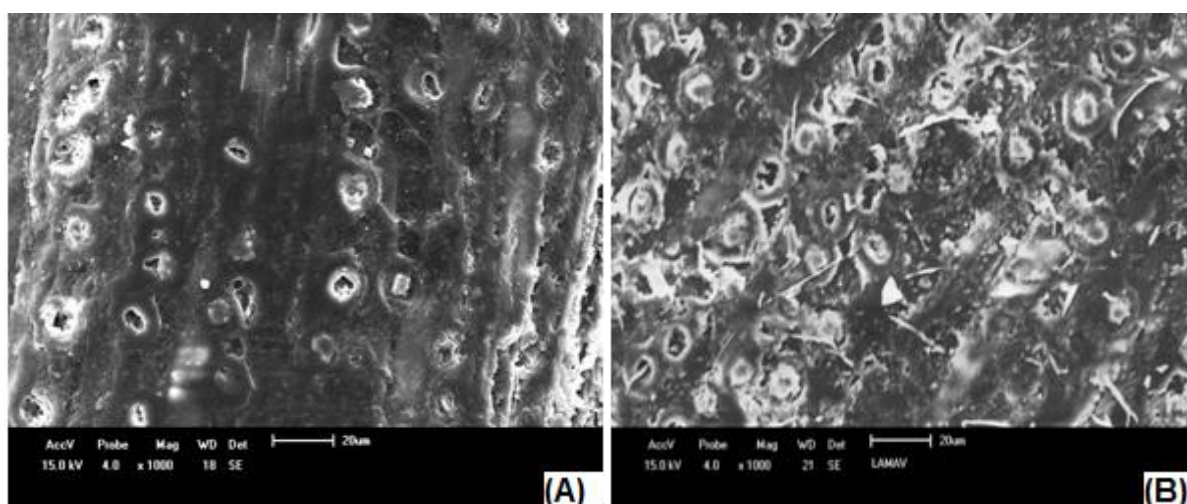


Figura 26: MEV das fibras de coco *in-natura* (A) e tratada quimicamente (B), com aumento de 1000 vezes.

As micrografias acima mostram uma leve mudança na superfície da fibra, nota-se que com o tratamento com ácido esteárico a celulose ficou mais aparente, e que houve uma redução parcial de hemicelulose, pectina e lignina presente na fibra de coco. O objetivo do tratamento é a remoção parcial destes componentes para expor a celulose e desta forma tornar a fibra mais hidrofóbica.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura corroboram com os obtidos por análise termogravimétrica que mostraram a remoção parcial da fração não celulósica das fibras de coco após tratamento.

4.2 Comparação entre picos padrões e caracterização do polipropileno modificado quimicamente com anidrido maleico.

4.2.1 Análise de infravermelho com transformada de fourrier

A Figura 27 mostra espectro de infravermelho do polipropileno pós-consumo não modificado e o modificado quimicamente com anidrido maleico contendo 1% e 2% em peso.

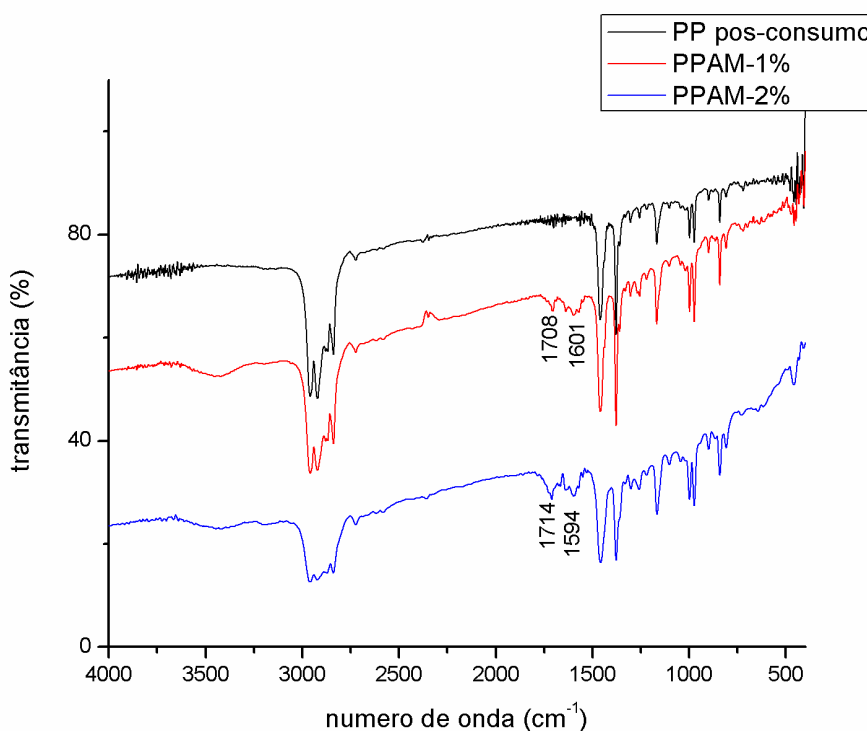


Figura 27: FTIR para PP pós-consumo puro, PP modificado contendo 1% e 2% em peso de anidrido maleico.

O espectro dos polipropilenos modificados com anidrido maleico mostra um pico entre 1708 cm⁻¹ e 1714 cm⁻¹, que não é observado no espectro do PP pós-consumo. Esta banda está relacionada à incorporação do anidrido maleico, pois é característico de ácidos carboxílicos. Através do espectro de infravermelho do PP fica evidente que houve modificação do polímero pós-consumo através da metodologia empregada, embora a extensão da reação tenha sido baixa.

4.3 Caracterização dos compósitos de polipropileno pós-consumo puro e modificado quimicamente com fibras de coco in natura e tratadas.

4.3.1 Índice de Fluidiez

A análise de MFI é muito importante para os polímeros, seus resultados é inversamente proporcional à viscosidade do material fundido e dependente de propriedades moleculares do material como: peso molecular e ramificações. A determinação do MFI foi processada com o objetivo de verificar a degradação do polipropileno e como o mesmo flui com a incorporação do anidrido maleico e fibras de coco. Na Tabela 9, são apresentados os valores de MFI para cada composição e seu desvio padrão.

Tabela 9: MFI para as amostras (1) PP pós-consumo, (2) PPAM2%, (3) PP-10%FC in natura, (4) PPAM2%-10%FC in natura, (5) PPAM2%-10%FC tratada, (6) PPAM2%-15%FC tratada e (7) PPAM2%-25%-FC tratada.

Amostras	PP PC	PPAM2 %	PP PC- 10%FCN	PPAM2%- 10%FCN	PPAM2%- 10%FCT	PPAM2%- 15%FCT	PPAM2%- 25%FCT
MFI (g/10min)	26- 30(Parparit a et al, 2014)	14,8	10,55	5,91	4,84	3,44	4,73
D.Padrão		0,20	0,17	0,14	0,16	0,08	0,09

(VALERO *et al*, 2015) Afirnam que foram registrados que o índice de fluidez dos compósitos, diminuiu à medida que o teor de fibra de celulose aumentou. Este comportamento deve-se principalmente às fibras relativamente rígidas e duras utilizadas como reforço, que prejudica o rearranjo dos segmentos da cadeia polimérica e, portanto, dificulta o seu movimento no material fundido e por consequência aumenta a sua viscosidade.

4.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite avaliar o comportamento do compósito sob o efeito de energia térmica fornecendo dados sobre a sua estabilidade térmica.

A Figura 28 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) para os compósitos formulados e para a fibra de coco *in-natura*.

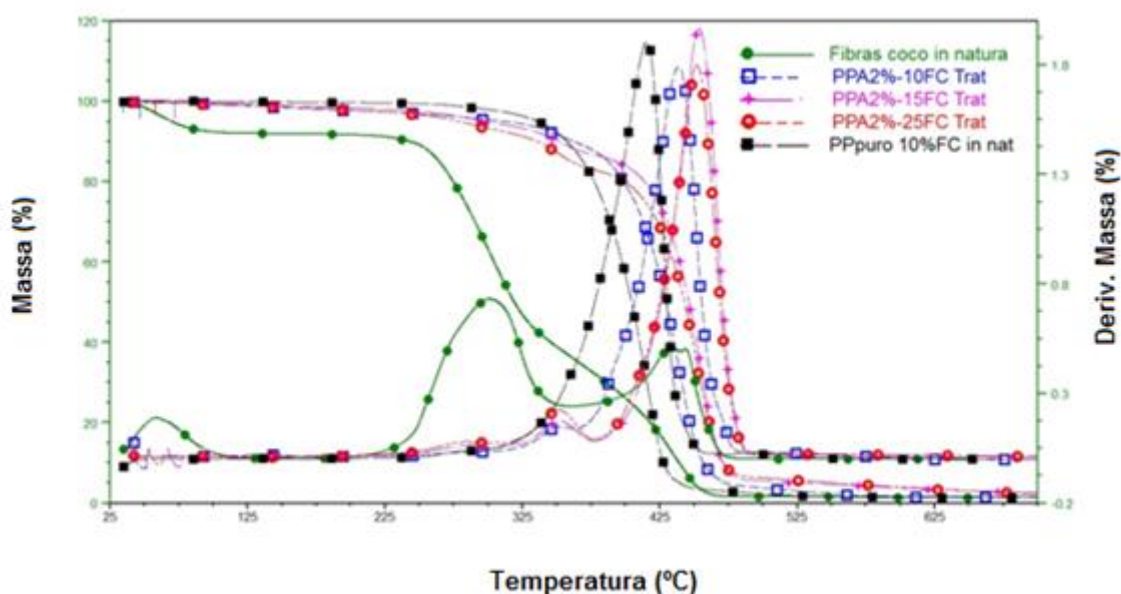


Figura 28: TGA/DTG da fibra de coco *in-natura* e dos compósitos

A análise acima relata um único estágio de degradação para os compósitos com PP puro contendo 10% de fibra *in-natura* que se inicia em 300°C e termina em 455°C, com 99,5% de perda de massa. Para os compósitos de PP modificado com anidrido maleico e fibras de coco tratadas, o primeiro estágio começou 325°C e finalizou em 360°C a 375°C com um pico em 350°C que corresponde a degradação relacionada com a fibra de coco. O segundo estágio inicia entre 375°C a 385°C e finalizando entre 480°C a 490°C, relacionado à degradação do polipropileno modificado quimicamente. A análise comprova que os compósitos de polipropileno contendo o anidrido maleico em sua cadeia, reforçado com fibra tratada, obteve uma maior estabilidade térmica relativamente maior, pois retardou o início da degradação, quando comparada ao compósito de PP sem modificação.

(PARPARITA *et al*, 2014) mostram em sua análise de TGA/DTG que o polipropileno puro começa a se degradar em 334°C e finaliza em 493°C, apresenta na DTG um pico máximo em 452°C. A perda de massa no intervalo de temperatura citado é de cerca 99,3% em peso. Para os compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, ocorreram dois estágios, o primeiro varia nas faixas de 323°C e 364°C que esta relacionada com a degradação das fibras e o segundo estágio é proveniente da degradação da matriz nos intervalos 390°C a 500°C. Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com os de Parparita *et. al.*

Avaliando a $T_{máx}$ dos compósitos nota-se que para os formulados com fibra modificada há um deslocamento da temperatura de máxima taxa de degradação para valores relativamente maiores que para a observada no compósito PP puro e 10% de fibra. A mudança na estabilidade térmica dos compósitos, pode ser atribuída à melhora na interação fibra/matriz devido às modificações químicas promovidas na fibra e no PP.

4.3.3 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 29 relaciona as curvas de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os compósitos formulados, polipropileno não modificado e modificado e a fibra de coco tratada.

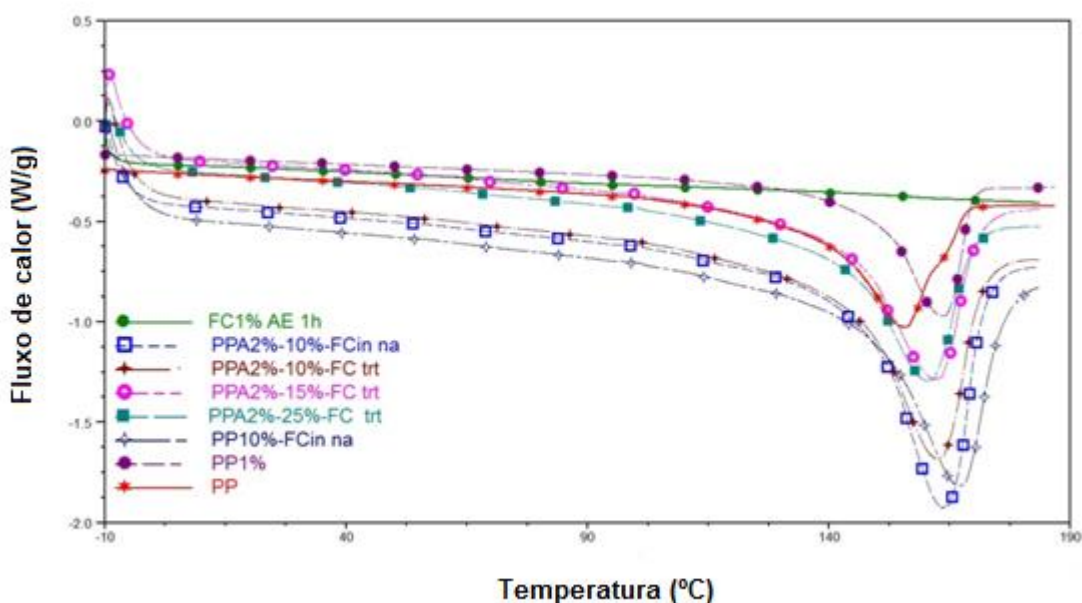


Figura 29: DSC da fibra de coco tratada, PP pós-consumo e dos compósitos.

Na Figura 29 foi verificado apenas um pico endotérmico para todas as amostras, exceto para a fibra de coco. Este único pico é referente à temperatura de fusão (T_m) relativa à matriz dos compósitos. A curva para o PP pós-consumo sem modificação, mostra um pico de fusão em aproximadamente 153°C, enquanto que para o PP modificado com anidrido maleico nota-se o deslocamento deste pico para aproximadamente 165°C. A simetria do pico também foi modificada, para o PP não modificado há um ombro após o pico de T_m que não aparece na curva do PP modificado. Tal comportamento mostra o efeito da modificação sobre a formação dos domínios cristalinos do PP, que enquanto no PP não modificado eles são de diferentes geometrias no PP modificado estes apresentam geometrias mais parecidas (CANEVAROLO, 2007).

Tal resultado é mais um indício de modificação do PP com anidrido maleico, assim como foi constatado com os resultados de infravermelho.

Na Tabela 10 são apresentados os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura de fusão (T_m) dos compósitos formulados.

Tabela 10: Valores de entalpia de fusão e temperatura de fusão.

Compósitos	ΔH_f	T_m
PP PURO 10% FC in natura	70,04	166,9
PP 2% AM-10% FC in natura	77,44	163,5
PP2% AM-10% FC tratada	69,16	162,3
PP2% AM-15% FC tratada	59,4	161,8
PP2% AM-25% FC tratada	54,3	160,4

Como o PP pós-consumo foi modificado quimicamente com o anidrido maleico, fica inviável o cálculo da % de cristalinidade para os compósitos. Já que suas propriedades térmicas podem ter sido modificadas devido à reação com anidrido maleico não há na literatura o valor de ΔH_f para este material. No entanto, observa-se mudança nos valores de ΔH_f dos compósitos contendo 10% de fibra de coco.

No compósito de PP2% AM-10% de fibra de coco tratada, nota-se redução do valor de ΔH_f , o que pode estar atribuído à interação fibra/matriz, devido ao tratamento das fibras de coco e da matriz de PP, quando comparado ao valor para o compósito PP2%AM e 10% de fibra de coco *in-natura*. Mostrando desta forma o efeito da modificação sobre a cristalinidade da matriz devido as mudanças na interação fibra/matriz.

Em relação a T_m , observa-se também redução em função da modificação da fibra. O que seria um indicia de que a fibra modificada estaria interferindo no comportamento cristalino do PP devido ao aumento das interações químicas fibra/matriz.

4.3.4 Ensaio de Tração

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 11, onde são relacionados os valores de módulo de elasticidade e resistência a tração.

Tabela 11: Valores apresentados pelos ensaios de tração.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa) Média	Resistência a tração (MPa) Média
PPAM2%	285,90±15,40	29,03 ± 1,40
PP PC-10%FCN	300,82±12,19	24,88 ± 0,65
PPAM2%-10%FCN	313,01±15,06	25,77 ± 0,70
PPAM2%-10%FCT	277,99 ±22,80	25,42 ± 1,70
PPAM2%-15%FCT	300,18± 25,46	25,92 ± 1,75
PPAM2%-25%FCT	388,92± 31,87	26,11 ± 0,92

Observa-se nos resultados acima, que a resistência à tração aumentou para os compósitos formulados com o PP modificado com anidrido maleico, quando comparada ao compósito de matriz pura.

Porém o módulo de elasticidade e a resistência a tração aumentaram para o compósito de matriz modificada e 10% de fibra de coco *in-natura*. Mostra que o

compósito de matriz modificada está mais rígido, quando comparado com o compósito com matriz pura e 10% de fibra *in-natura*.

Quando se compara o compósito de matriz modificada quimicamente e 10% de fibra tratada, com o de matriz pura e 10% fibra *in-natura*. O módulo de elasticidade diminuiu e a resistência a tração aumentou.

Os resultados mostram que a modificação química na cadeia do polipropileno usando o agente de acoplamento anidrido maleico e fibras de coco tratadas, aumentou resistência a tração do compósito, isto indica que a modificação provida favoreceu a interação entre matriz e a fibra. Pois o papel da incorporação do anidrido maleico é de melhorar a adesão com a fibra e o objetivo do tratamento da fibra foi torná-la menos hidrofílica.

(IGARZA *et al*, 2014) obtiveram em seu trabalho com compósitos de matriz polipropileno modificados com anidrido maleico e reforçados com fibras, o módulo de elasticidade aumentou gradativamente com o aumento de teor de fibra em peso, aumentado assim a rigidez dos materiais e também diminuiu a resistência a tração dos mesmos. Isto se deu pela falta de interação entre fibra e matriz.

A Tabela 12 comprova os valores obtidos de módulo de elasticidade e resistência a tração.

Tabela 12: Parâmetros de tração para os diferentes compósitos investigados (IGARZA et al, 2014).

Conteúdo de Pó (m%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na falha (MPa)	Tensão na ruptura (mm/mm)
PP/compósito pó			
0	1961,95± 23,30	39,54± 0,83	0,08 ±0,01
10	2115,22±183,66	35,05± 2,06	0,07± 0,01
20	2222, 56±113,09	28,83± 0,70	0,04± 0,01
30	2449,56± 91,55	24,27± 1,22	0,03± 0,01
PP/MAPP/compósito pó			
10	2374,01± 288,58	31,19± 1,28	0,02± 0,01
20	2275, 81± 35,61	28,26± 0,48	0,04± 0,01
30	2725,22 ±38,64	30,68± 2,17	0,02 ±0,01

4.3.5 Análise Dinâmico-Mecânico

A Figura 30 apresenta o módulo de armazenamento do polipropileno modificado com 2% em peso de anidrido maleico e dos compósitos com matriz modificada e reforçada com fibras de coco tratadas. Pode se observar que com a medida que a temperatura aumenta os valores do módulo de armazenamento (E') diminui, isto para todas as amostras. Porém a diminuição do módulo foi compensada pela rigidez das fibras, fazendo com que elevasse os valores de E' dos compósitos com maior teor de fibra em comparação à matriz isenta de fibra.

O uso de 2% de anidrido maleico na matriz também ajudou a elevar os níveis do E' , pois aumentou a adesão entre matriz e reforço.

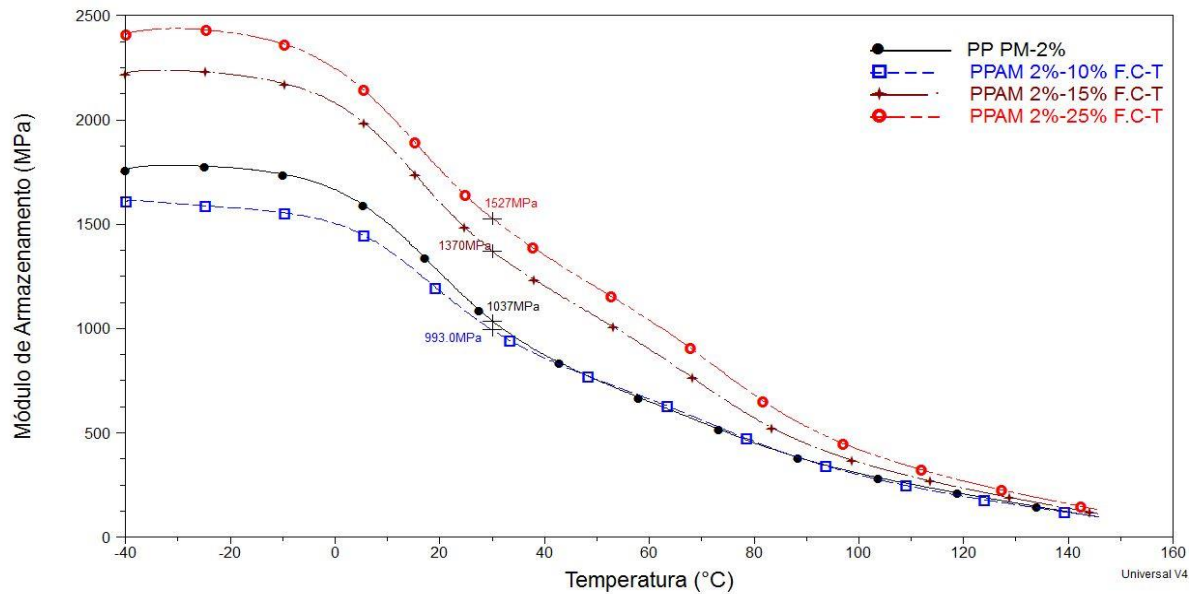


Figura 30: Gráfico do módulo de armazenamento (E') do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico e os compósitos de matriz modificada, contendo 10%, 15% e 25% de fibras de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.

Na Figura 31 mostra a evolução das curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura. Observa-se que quanto maior o teor de fibra nos compósitos com matriz modificada a intensidade do E'' aumentou, isto se dá pela maior perda de energia, devido ao atrito interfacial entre a matriz e as fibras. O que pode ser associado à interação entre estas devido a modificações químicas.

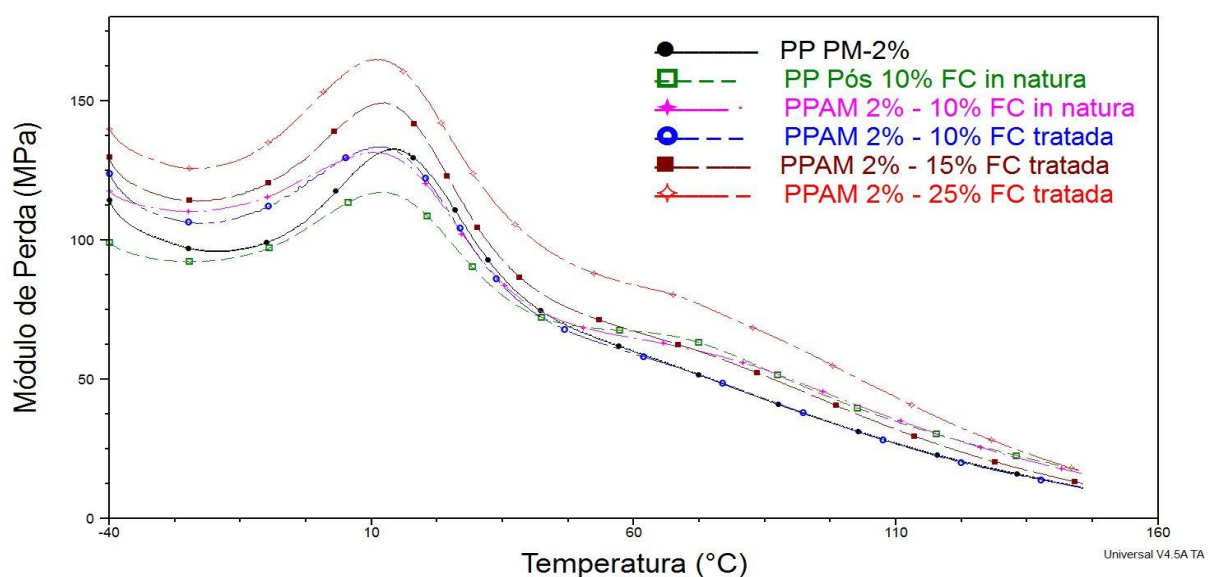


Figura 31: Gráfico do módulo de perda (E'') do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico, do compósito com matriz sem modificação e 10% de fibra de coco *in-natura*,

compósitos de matriz modificada, contendo 10% de fibra de coco *in-natura* , 10%,15% e 25% de fibra de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.

A Figura 32 apresenta as curvas do fator de perda mecânica ($\tan \delta$). Esta, mostra a capacidade de amortecimento do material, este acontecimento está ligado ao equilíbrio da fase viscosa e elástica, no caso dos compósitos, está relacionado com a matriz polimérica.

Observa-se na Figura 32 que houve uma pequena queda nos valores de $\tan \delta$ para as curvas referentes aos compósitos contendo o polipropileno modificado e fibras tratadas, quando comparado com a curva do polipropileno modificado sem adição de fibras. Os primeiros pontos mais altos das curvas, ou seja, os primeiros picos são referentes à T_g dos materiais (CANEVAROLO, 2007). O deslocamento pode está associado a presença das fibras de coco nos compósitos. Pois as mesmas suportam parcialmente a tensão aplicada no compósito e faz que parte desta tensão deforme a interface matriz/fibra. Observa-se que não houve mudança significativa dos valores de temperatura dos picos, que estão na faixa de 18 a 21°C para todos os compósitos. Isto mostra que a presença da transição em temperaturas baixas, há uma facilitação de movimentos moleculares em suas cadeias (CANEVAROLO, 2007).

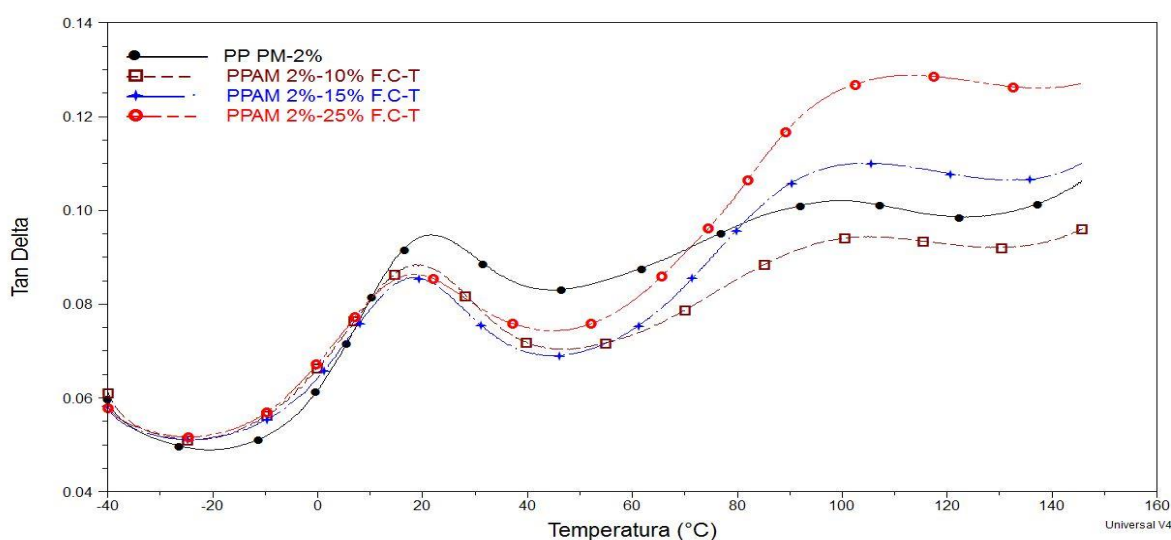


Figura 32: Gráfico do fator de perda ($\tan \delta$) do polipropileno modificado com 2% de anidrido maleico e os compósitos de matriz modificada, contendo 10%, 15% e 25% de fibras de coco tratadas, obtido pelo ensaio de DMA.

A Figura 33 mostra os valores do módulo de armazenamento (E') e fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura dos compósitos com polipropileno sem e com modificação e com 10% de fibra de fibra de coco tratada. Pode-se observar que não houve mudanças significativas, principalmente nos valores de transição vítrea. Pois os valores de teor de fibra foram os mesmos.

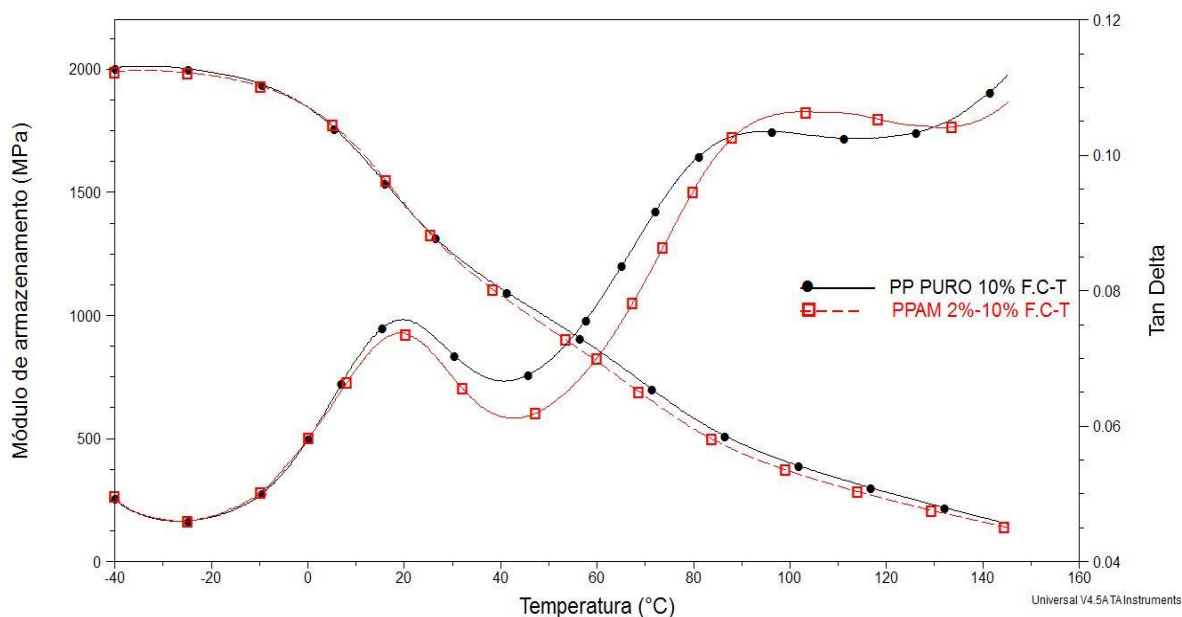


Figura 33: Gráfico do módulo de armazenamento (E') e fator de perda ($\tan \delta$) dos compósitos com polipropileno sem e com modificação, contendo 10% de fibra de coco tratada, obtido pelo ensaio de DMA.

4.3.6 Análise de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos

A Figura 34 (a e b) mostra a micrografia de MEV da região de fratura para os compósitos de PP não modificado e modificado formulados com as fibras de coco *in-natura*. É possível observar pela Figura 34 (a) a baixa interação entre a fibra e a matriz devido ao descolamento da fibra durante o ensaio de tração bem como a má aderência com a matriz. Ao observar o compósito com PP modificado Figura 34 (b) nota-se mudança na interação fibra/matriz em que a fibra de coco rompe durante o ensaio de tração. Tal comportamento pode ser atribuído à modificação do PP com anidrido maleico que favoreceu as interações com a carga. Tanto que foi observado melhora nas propriedades mecânicas destes compósitos como foi constado na Tabela 11.

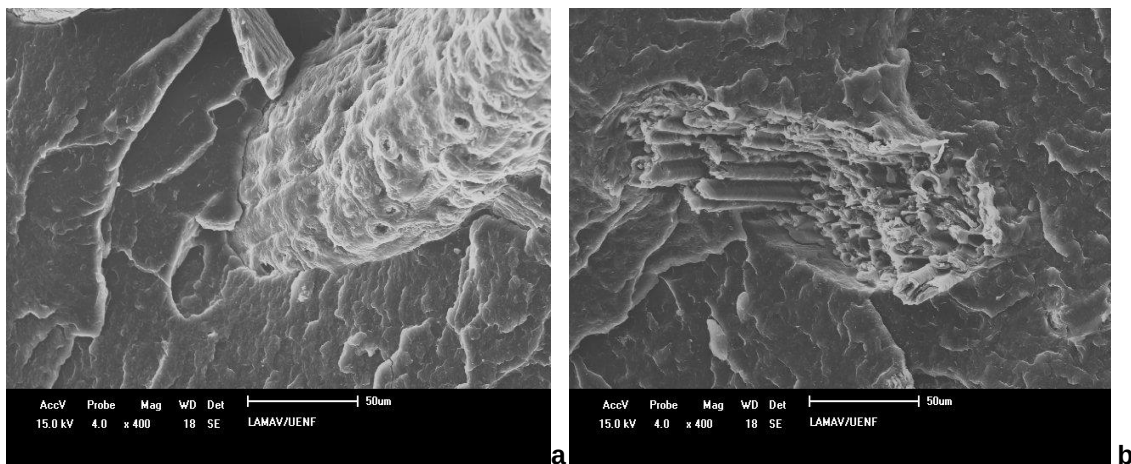
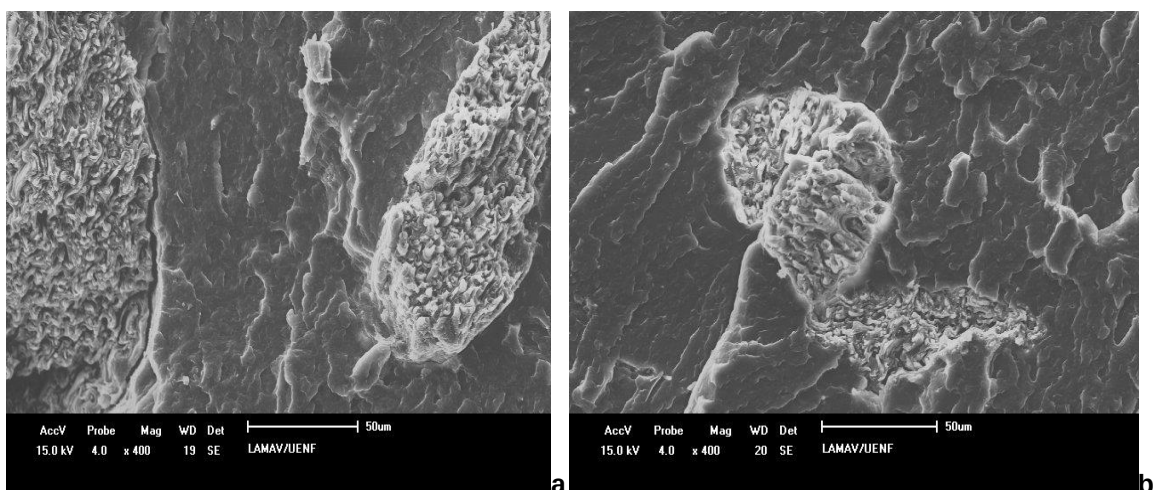


Figura 34 (a, b): Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos compósitos (a) PP pós-consumo e 10% de fibra de coco *in-natura* - 400x (b) PP 2%AM e 10% de fibra de coco *in-natura* – 400x.

A Figura 35 (a, b, c) apresenta as micrografias de MEV para os compósitos formulados com 10%, 15% e 25% em massa de fibra de coco tratada e o polipropileno modificada com anidrido maleico. Nota-se que houve uma melhora na molhabilidade (recobrimento) das fibras de coco tratadas reforços. Estes resultados são atribuídos ao efeito que o anidrido maleico e o tratamento na superfície das fibras de coco promovem na interação fibra/matriz, fazendo com que a matriz e o reforço tenham melhor adesão e por consequência melhores propriedades mecânicas.



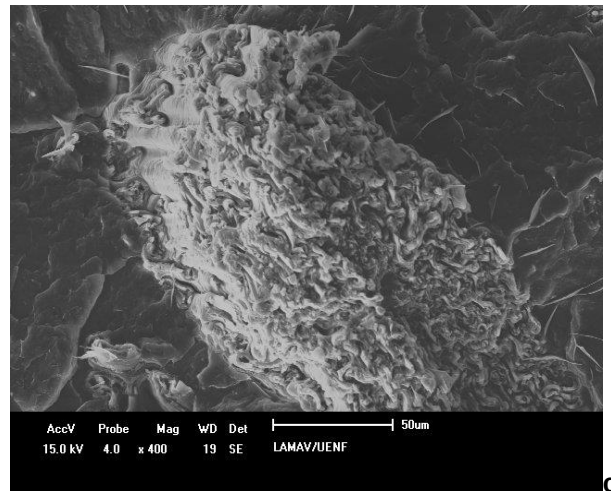


Figura 35 (a, b, c): Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos compósitos (a) PP 2%AM e 10% de fibra de coco tratada-400x (b) PP 2%AM e 15% de fibra de coco tratada-400x. (c) PP 2%AM e 25% de fibra de coco tratada-400x.

Na Figura 35 (a) observa-se para o compósito PP2%AM com 10% de fibra de coco tratada o surgimento de um vazio na interface da fibra/matriz, o que mostra que os tratamentos podem não ter sido eficazes e com baixa extensão, o que pode ser uma justificativa para o resultado dos ensaios mecânicos observados para este compósito que foram inferiores aos observados para o compósito não modificado.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

Nos espectros FTIR da fibra de coco com o pré-tratamento de explosão a vapor e tratamento com 1% de ácido esteárico, comprovou uma mudança discreta nas bandas carbonila e ácidos carboxílico. Nos espectros do polipropileno puro e modificado quimicamente, ficou evidente que com a incorporação do anidrido maleico, picos nas bandas carbonila e ácidos carboxílico, pois o anidrido se transformou em ácido na cadeia.

O índice de fluidez dos compósitos foi diminuindo, conforme foi aumentando o teor de fibra de coco na matriz. Com o índice de fluidez muito baixo fica inviável a injeção do material e esses valores apareceram para os compósitos reforçados com 15% e 25% de fibra.

As análises térmicas TGA/DTG e DSC comprovaram que os compósitos contendo o anidrido maleico na cadeia do polipropileno e reforçado com fibras de coco tratadas, prolongou a temperatura de degradação e fusão quando comparado ao compósito de polipropileno puro e fibra de coco in natura.

Para os ensaios de tração conclui que com a incorporação do agente de acoplamento anidrido maleico aumentou a resistência à tração, para os compósitos com a matriz modificada e fibras de coco tratadas o módulo de elasticidade aumentou, sendo assim aumentando também a rigidez do material, exceto para o compósito com matriz modificada e 10% de fibra de coco tratada, que o módulo diminuiu e a resistência a tração aumentou.

As análises de DMA mostraram que com o uso de 2% de anidrido maleico na matriz elevou os níveis do E' , pois aumentou a adesão entre matriz e reforço. Quanto mais teor de fibra nos compósitos com matriz modificada o nível do E'' aumentou, isto se dá pela uma maior perda de energia, devido ao atrito interfacial entre a matriz e as fibras como reforço. Nas curvas de $\tan \delta$ ocorreu que com o aumento da temperatura, também aumentou as curvas $\tan \delta$. No entanto, houve uma pequena queda nos valores de $\tan \delta$ para as curvas referentes aos compósitos contendo o polipropileno modificado e vários teores de fibras tratadas, quando comparado com a curva do polipropileno modificado sem adição de fibras.

As micrografias comprovam a efetividade da modificação da matriz de polipropileno pós-consumo, usando 2% em peso de anidrido maleico em sua composição. Pois quando comparados com a que não foi modificada, observa-se que os compósitos com matriz modificada melhorou a molhabilidade com as fibras.

Conclui que o compósito que obteve uma melhor interação entre matriz e fibra, foi a amostra contendo Polipropileno modificado com anidrido maleico e reforçado com 10% de fibra de coco tratada. Resultando assim em todas as análises um melhor comportamento térmico e mecânico.

REFERÊNCIAS 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*. Vol. 67, PP 1627-1639, 2007.

Abraham, E.; Deepa, B.; Pothan, L. A.; Cintil, J.; Thomas, S.; Jhon, M.; Anandjiwala, R.; Narine, S. S.; (2013). Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 92, PP 1477– 1483, 2013.

Albinante, S. R.; Pacheco, E. B. A. V.; Visconte, L. L. Y; (2013). Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Quim. Nova*, Vol. 36, Nº 1, PP 114-122, 2013.

Ardanuy, M.; Antunes, M.; Velasco, J. I.; (2012). Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. *Waste Management*, Vol. 32, PP 256-263, 2012.

Ashori, A.; Babaei, M.; Mehdi, J.; HAMZEH, Y.; (2014). Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. *Carbohydrate polymers*. Vol. 102, PP 369-375, 2014.

Bettini, S. H. P.; Agnelli, J. A. M.; (2000). Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymertesting*. Vol. 19, PP 3–15, 2000.

Brugnago, R. J.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F.; (2011). The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites. *Composites: Part A*. Vol. 42, PP 364-370, 2011.

Canevarolo, Jr. S. V. (2007). Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber editora Ltda, 2007. São Paulo – SP. 1º ed.

Canevarolo, Jr. S. V. (2008). Ciência dos polímeros. Artliber editora Ltda, 2008. São Paulo – SP. 2º ed.

Coltro I.; Gasparino B. F.; Queiroz, g. C., (2008). Reciclagem de materiais plásticos: a importância da identificação correta. Polímeros: ciência e tecnologia. Vol. 18, nº 2, PP. 119-125, 2008

Doumbia, A. S.; Castro, M.; Jouannet, D.; Kervoëlen, A.; Falher, T.; Cauret, L.; Bourmaud, A.; (2015). Flax/polypropylene composites for lightened structures: Multiscale analysis of process and fibre parameters. Materials& Design. Vol. 87, PP 331-341, 2015.

Fernandes, Beatriz I.; Domingues, Antonio J. (2007). Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. Polímeros: ciência e tecnologia, Vol. 17, nº 2, PP. 85-87, 2007.

Essabirum, H.; Elkhaoulanic, A.; Benmoussaum, K.;Bouhfidum, R.; Arrakhizum, F.; Qaissum, A.; (2013). Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. Materials & design, Vol. 51, PP 780–788, 2013.

Hunt, E. J.; Zhang, C.; Anzalone, N.; Pearce, J. M.; (2015). Polymer recycling codes for distributed manufacturing with 3-d printers. Resources, conservation and recycling.Vol. 97, PP 24-30, 2015.

Igarza, E.; Pardo, S. G.; Abad, M. J.; Cano, J.; Galante, M. J.; Pettarin, V.; Bernal, C.; (2014). Structure–fracture properties relationship for Polypropylene reinforced with fly ash with and without maleic anhydride functionalized isotactic polypropylene as coupling agent. Materialsand Design. Vol. 55, PP 85-92, 2014.

Ishizaki, M. H., (2009). Estudo do processamento e caracterização de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde. Tese de doutorado em ciência e tecnologia de polímeros.

Ishizaki, M. H.; Visconte, I. L. Y.; Furtado, C. R. G.; Leite, M. C. A. M.; Leblanc, J. L.; (2006). Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. *Polímeros: ciência e tecnologia*, vol. 16, n° 3, PP. 182-186, 2006.

INSTRON, ASTM D1238. Melt flow rates of thermoplastic by extrusion plastometer. Disponível em: <[http://www.instron.com.br/wa/solutions/astmd1238-meltflow-rates-thermoplastics.aspx](http://www.instron.com.br/wa/solutions/astmd1238-meltflow-rates-thermoplastics.aspx?ref=http://www.google.com.br/url)&ref=http://www.google.com.br/url. Acesso em 18 de fevereiro de 2016.

Joseph k., et al (2003). The thermal and crystallization studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: part a*, Vol. 34, PP.253-266, 2003

Kabir, M.; Wang, H.; Lau, I.; Cardona F., (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: an overview. *Composites parte b: engenharia*. Vol. 43, PP 2883-2892, 2012.

Kim, H. S.; Lee, B. H.; Choi, S. W.; Kim, S.; Kim, H. J.; (2007). The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (mapp) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites: part a*. Vol. 38, PP 1473–1482, 2007.

Manrich, S. (2000). Estudos em reciclagem de resíduos plásticos urbanos para aplicações substitutivas de papel para escrita e impressão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol 10. N° 3, PP. 170-178, 2000.

Marek, A.; Verney, V.; (2015). Rheological behavior of polyolefins during uv irradiation at high temperature as a coupled de gradative process. *European Polymer Journal*. Vol. 72, PP 1-11, 2015.

Marek, A.; Zawadiak, J.; Piotrowski, T.; Hefczyc, B.; (2015). A new efficient method for the processing of post-consumer polypropylene and other polyolefin wastes into polar waxes. *Waste Management* (2015).

Matos, T. F. L.; Schalch, V. (2007). Resíduos poliméricos, pós-consumo, gerados no município de São Carlos/SP. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 17, nº 4, PP. 346-351, 2007.

Mothé, C. G.; Azeredo, A. D. (2009). *Análise térmica de materiais*. . Artliber editora LTDA. 1º ed.

Monteiro, S. N.; Calado, V. Rodriguez, R. J. S.; Margem, F. M.; (2012). Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic Fibers – an Overview. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol.2, PP 117-126, 2012

Muensri, E. K.; kunanopparat, T.; Menut, a.; Siri wattanayotin, S.; (2011). Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. *Composites part a: applied science and manufacturing*. Vol. 42, PP 173–179, 2011.

Nakaoki, T.; Fukui, D.; (2013). Single-helix crystal in atactic polypropylene. *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1051, PP 271-275, 2013.

Neto, F. L.; Pardini, L. C.; (2006). *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Blucher, São Paulo, 1º Ed., 2006.

Oliveux, G.; Dandy, L. O.; Leeke, G. A.; (2015). Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. Vol. 72, PP 61-99, 2015.

Parparita, E.; Nistor, M. T.; Popescu, M. C.; Vasile, C.; (2014). TG/FTeIR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/ biomass composites. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 109, PP 13-20, (2014).

Paul, S. A.; Joseph, K.; Mathew, G. D. G.; Pothan, L. A.; Thomas, S.; (2010). Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. *Composites: Part A*, Vol. 41, PP 1380–1387, 2010.

Paul, A.; Joseph, K.; Thomas, S.; (1997). Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers. *Composites Science and Technology*. Vol. 57, PP 67-79, 1997.

Peng, Y.; Liu, R.; Cao, J.; (2015). Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering. *Applied Surface Science*. Vol. 332, PP 253–259, 2015.

Rahman, M. N.; Khan, M. A.; (2007). Surface treatment of coir (*cocosnucifera*) fibers and its influence on the fibers' physico-mechanical properties. *Composites science and technolog*. Vol. 67, PP 11-12, 2007.

Rezende, M. C.; Costa, M. L.; Botelho, E. C.; (2011). *Compósitos estruturais: tecnologia e prática*. Artliber Editora, 2011. São Paulo.

Rosário, F.; Pachekoski, W. M.; Silveira, A. P. J.; Santos, S. S.; Júnior, H. S.; Casarin, S. A. (2011). Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. *Polímeros*, vol. 21, nº 2, PP. 90-97, 2011.

Sreenivasan, V. S.; Rajini, N.; Alavudeen, A.; Arumugaprabu, V.; (2015). Dynamic mechanical and thermo-gravimetric analysis of *Sansevieria cylindrica*/polyester composite: Effect of fiber length, fiber loading and chemical treatment. *Composites: Part B*. Vol. 69, PP 76-86, 2015.

Shengli, Z.; Jiang, M.; Zhou, Z.; Mengmeng, Z.; Li, Y.; (2012). Selective removal of lignin in steam-exploded rice straw by *phanerochaete chrysosporium*. *International biodeterioration & biodegradation*. Vol. 75, PP 89-95, 2012.

Singha, U.; Rana, R. K., (2012). Natural fiber reinforced polystyrene composites: effect of fiber loading, fiber dimensions and surface modification on mechanical properties. *Materials e design*. Vol. 41, PP 289-297, 2012.

Souza JR, F. G.; Paiva, I. O.; Michel, R. C.; Oliveira, G. E.; (2011). Modificação da fibra de coco com polianilina e o seu uso como sensor de pressão. *Polímeros*. Vol. 21, nº 1, PP 39-46, 2011.

Spinacé, M. A. S.; Paoli, M. A.; (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, vol. 28, nº 1. PP 65-72, 2005.

Tserki, V.; Zafeiropoulos N.; Simon, F.; Panayiotou, C., (2005). A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites part a: applied science and manufacturing*. Vol. 36, PP 1110-1118, 2007.

Valero, F. C.; Mendoza, O. A.; Andrés, A. J.; Sánchez, G. C.; (2015). Mechanical recycling and composition effects on the properties and structure of hardwood cellulose-reinforced high density polyethylene eco-composites. *Composites: Part A*. Vol. 69, PP 94-104, 2015.

Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y.; (2009). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93, PP 90–98, 2009.

Zulkifli, N. I.; Samat, N.; Anuar, H.; Zainuddin, N.; (2015). Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. *Materials & Design*. Vol. 69, PP 114-123, 2015.

Żenkiewicz, M.; Kurcok, M.; (2008). Effects of compatibilizers and electron radiation on thermomechanical properties of composites consisting of five recycled polymers. *Polymer Testing*. Vol 27, PP 420-427, 2008.

