

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EFEITO DE AGENTES DE ACOPLAMENTO EM COMPÓSITOS  
DE POLIPROPILENO COM FIBRAS DE COCO

Evelise Fonseca dos Santos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2007

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre janeiro/2006 e dezembro/2007, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Marli Bohrz Nachtigall.

Comissão Examinadora

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte comissão examinadora:

---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

---

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Maldaner Jacobi

Dedicado com todo carinho,  
à minha maior conquista, Juliê.

## AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pela grande orientação, amizade, paciência, incentivo e apoio durante a realização deste trabalho;
- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler pelas ajudas nas análises de DMA, apoio no laboratório e participação na banca de qualificação;
- Ao Prof. Dr. Aloir Antônio Merlo pelo incentivo à pesquisa e apoio transmitido desde a graduação;
- Ao Prof. Dr. Ricardo V. B. de Oliveira pela grande ajuda na realização de parte deste trabalho, pelas contribuições do exame de qualificação e participação na banca examinadora;
- Aos demais professores da banca examinadora: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Maldaner Jacobi por aceitarem o convite e contribuírem neste trabalho;
- Aos colegas Maria Helena e Luciano Bessauer do CEFET, pela grande colaboração na realização dos testes de impacto e injeção;
- A todos os colegas e aos amigos do laboratório K-212, pela amizade e companheirismo durante todo este período;
- Aos meus pais Décio e Dalva por tudo que me ensinaram, pelo amor e incentivo que sempre demonstraram, aprovando minhas escolhas;
- As minhas manas queridas, Daniele, Denise e Eduarda e minhas sobrinhas Alice e Maria Laura, pela união e amizade entre esta mulherada;
- Ao meu esposo Marcus Vinícius pelo amor, carinho, cuidado, atenção e paciência demonstradas, sempre me ajudando e me incentivando a continuar e crescer profissionalmente;
- A minha maravilhosa filha Juliê por ser especial, por ter somado tantas coisas boas na minha vida e por simplesmente ser a razão da minha busca por vitórias, conquistas e realizações;

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- Título do trabalho: Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com fibras de coco; 9º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol 2007, realizado em Campina Grande-PB-Brasil/2007.
- Título do trabalho: Mechanical and Dynamic mechanical characterization of polypropylene-coconut coir fiber composites; XI International Macromolecular Colloquim and 6<sup>th</sup> International Symposium on Natural Polymers and Composites, realizado em Gramado-RS-Brasil/2007.
- Título do trabalho: Polypropylene/coconut coir fiber composites: interfacial modification and characterization; V Encontro da Sociedade Brasileira de pesquisa em Materiais – Brazilian MRS Meeting 2006, realizado em Florianópolis –SC-Brasil/2006.

# SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| Trabalhos apresentados em congressos.....                       | v         |
| Sumário.....  | vi        |
| Lista de Figuras.....   | viii      |
| Lista de Tabelas.....   | xi        |
| Lista de abreviaturas e símbolos.....                           | xii       |
| Resumo.....   | xiii      |
| Abstract.....   | xiv       |
| <br>  |           |
| <b>1. Introdução.....</b>                                       | <b>1</b>  |
| <b>2. Revisão bibliográfica.....</b>                            | <b>3</b>  |
| 2.1 Compósitos poliméricos.....                                 | 3         |
| 2.2 Polipropileno.....  | 5         |
| 2.3 Fibras Naturais.....  | 6         |
| 2.4 Agentes de acoplamento.....                                 | 12        |
| 2.4.1 Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM)..... | 13        |
| 2.4.2 Organosilanos.....  | 16        |
| 2.5 Compósitos de matrizes poliméricas e fibras naturais.....   | 18        |
| 2.6 Propriedades de compósitos com fibras naturais.....         | 19        |
| <b>3. Objetivos.....</b>  | <b>24</b> |
| 3.1 Objetivo geral.....   | 24        |
| 3.2 Objetivos específicos.....                                  | 24        |
| <b>4. Parte Experimental.....</b>                               | <b>25</b> |
| 4.1 Materiais.....  | 25        |
| 4.2 Modificação do PP com VTES.....                             | 25        |
| 4.3 Preparação das fibras de coco.....                          | 25        |
| 4.4 Processamento e moldagem dos compósitos.....                | 26        |
| 4.4.1 Compósitos obtidos em câmara de mistura.....              | 26        |
| 4.4.2 Compósitos obtidos em extrusora.....                      | 26        |
| 4.4.3 Obtenção dos corpos de prova por compressão.....          | 27        |
| 4.4.4 Obtenção dos corpos de prova por injeção.....             | 27        |
| 4.5 Caracterização.....   | 28        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.5.1 Caracterização do PPVTES.....                 | 28        |
| 4.5.2 Caracterização das fibras de coco.....        | 28        |
| 4.5.3 Caracterização dos compósitos.....            | 28        |
| <b>5. Resultados e discussões.....</b>              | <b>30</b> |
| 5.1 Modificação do PP com VTES.....                 | 30        |
| 5.2 Caracterização das fibras de coco.....          | 32        |
| 5.3 Compósitos preparados em câmara de mistura..... | 34        |
| 5.3.1 Processo de mistura.....                      | 34        |
| 5.3.2 Propriedades mecânicas.....                   | 35        |
| 5.3.3 Propriedades dinâmico-mecânicas.....          | 39        |
| 5.3.4 Análises termogravimétricas.....              | 46        |
| 5.3.5 Propriedades calorimétricas.....              | 49        |
| 5.3.6 Morfologia dos compósitos.....                | 51        |
| 5.4 Compósitos preparados por extrusão.....         | 54        |
| 5.4.1 Propriedades mecânicas.....                   | 55        |
| 5.4.2 Propriedades de impacto.....                  | 59        |
| 5.4.3 Propriedades dinâmico-mecânicas.....          | 60        |
| 5.4.4 Análises termogravimétricas.....              | 64        |
| 5.4.5 Propriedades calorimétricas.....              | 65        |
| 5.4.6 Morfologia dos compósitos.....                | 68        |
| 5.4.7 Absorção de água.....                         | 70        |
| <b>6. Conclusões.....</b>                           | <b>72</b> |
| <b>7. Referências bibliográficas.....</b>           | <b>74</b> |
| <b>Anexo A.....</b>                                 | <b>81</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Figura 1.  | Modelo estrutural das fibras vegetais: a) três e b) duas dimensões.....                                  | 8  |
| Figura 2.  | Estrutura do coco.....   | 10 |
| Figura 3.  | Esquema da reação de modificação do PP com anidrido maleico.....   | 14 |
| Figura 4.  | Atuação do PPAM na interface de compósitos contendo fibras naturais.....                                 | 15 |
| Figura 5.  | Mecanismo proposto da ligação de alcoxilanos na superfície das fibras naturais.....                      | 16 |
| Figura 6.  | Interface transcristalina em compósitos de PP e fibras de linho.....                                     | 22 |
| Figura 7.  | Perfil da rosca e perfis de temperatura utilizados no processamento por extrusão.....                    | 26 |
| Figura 8.  | Corpos de prova obtidos por diferentes processos de moldagem. ....                                       | 27 |
| Figura 9.  | Espectro de FTIR do PP e PPVTES.....   | 30 |
| Figura 10. | Espectro de FTIR do VTES.....  | 31 |
| Figura 11. | Imagem digital Fibras de coco.....   | 32 |
| Figura 12. | Micrografia das fibras de coco moídas obtidas por MEV.....   | 32 |
| Figura 13. | Imagem digital utilizada para medir o comprimento das fibras de coco.....                                | 33 |
| Figura 14. | Comprimento das fibras de coco utilizadas nos compósitos.....  | 33 |
| Figura 15. | Curvas de torque para o PP e os compósitos com diferentes teores de fibras.....                          | 34 |
| Figura 16. | Efeito da concentração de PPVTES e PPAM no módulo elástico dos compósitos contendo 10% de FC.....        | 35 |
| Figura 17. | Efeito da concentração de PPVTES e PPAM na $\sigma_{m\acute{a}x}$ dos compósitos contendo 10% de FC..... | 37 |
| Figura 18. | Efeito do teor de FC e do PPVTES e PPAM no módulo elástico dos compósitos.....                           | 37 |
| Figura 19. | Efeito do teor de FC e do PPVTES e PPAM na $\sigma_{m\acute{a}x}$ dos compósitos.....                    | 38 |
| Figura 20. | Curvas tensão-deformação para o PP e para o compósito contendo 10% de FC.....                            | 39 |
| Figura 21. | $E'$ para o PP e os compósitos contendo 10 e 50% de FC.....  | 40 |
| Figura 22. | $E''$ para o PP e os compósitos contendo 10 e 50% de FC.....   | 41 |
| Figura 23. | Tan $\delta$ do PP e dos compósitos contendo 10 e 50% de FC.....   | 42 |



|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 24. | E' dos compósitos contendo 10% de FC e diferentes concentrações de PPVTES.....  | 43 |
| Figura 25. | E' dos compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTES e PPAM.....  | 44 |
| Figura 26. | E'' para os compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTES e PPAM.....   | 45 |
| Figura 27. | Análises termogravimétricas para o PP, a FC e os compósitos contendo 10 e 50% de FC: a) TG e b) DTG.....                                | 47 |
| Figura 28. | Análises termogravimétricas dos compósitos contendo 50% de FC, PPVTES e PPAM: a) TG e b) DTG.....                                       | 48 |
| Figura 29. | Curvas de cristalinidade relativa para o PP e os compósitos: a) tempo e b) temperatura.....   | 50 |
| Figura 30. | Micrografias para os compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTES e PPAM.....  | 52 |
| Figura 31. | Micrografia da superfície fraturada sob criogenia do compósito contendo 10% de FC e PPVTES (as setas apontam para fibras rompidas)..... | 53 |
| Figura 32. | Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos pela condição 1 e moldados por compressão: a) módulo elástico; b) tensão máxima.....      | 55 |
| Figura 33. | Propriedades mecânicas obtidas por diferentes métodos de moldagem para a condição 1: a) módulo elástico; b) tensão máxima.....          | 56 |
| Figura 34. | Deformação dos compósitos obtidos pela condição 1 para os diferentes métodos de moldagem.....   | 57 |
| Figura 35. | Propriedades mecânicas dos compósitos injetados obtidos pela condição 2: a) módulo elástico; b) tensão máxima.....                      | 58 |
| Figura 36. | Impacto dos compósitos injetados obtidos na condição 2.....   | 59 |
| Figura 37. | Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos contendo FC de diferentes tamanhos: a) E'; e b)E''.....                                  | 60 |
| Figura 38. | E' do PP e dos compósitos obtidos por diferentes métodos de moldagem para a condição 1:a) compressão e b) injeção.....                  | 61 |
| Figura 39. | E'' do PP e dos compósitos obtidos por diferentes métodos de moldagem para a condição 1:a) compressão e b) injeção.....                 | 62 |
| Figura 40. | Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos injetados obtidos pela condição 2: a) E'; b) E'' e c) Tan $\delta$ .....                 | 63 |
| Figura 41. | Termogramas de resfriamento para o PP e para os compósitos preparados   | 65 |

|            |   |    |
|------------|---|----|
|            | por extrusão: a) condição 1; e b) condição 2.....   |    |
| Figura 42. | Curvas de cristalinidade relativa para o PP e os compósitos em relação ao tempo e temperatura: a-b) condição 1 e c-d) condição 2.....         | 66 |
| Figura 43. | Micrografias dos compósitos contendo 30% de FC (100X) nas duas condições de extrusão.....   | 68 |
| Figura 44. | Micrografia com ampliação de 150X para os compósitos extrudados pela condição 2.....  | 69 |
| Figura 45. | Quantidade de água absorvida versus tempo de imersão para os compósitos extrudados e moldados por injeção; a) condição 1 e b) condição 2..... | 70 |
| Figura 46. | Relação entre o grau de funcionalização obtido por RBS e os resultados de FTIR.....   | 81 |

## LISTA DE TABELAS

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tabela 1.  | Principais aplicações do PP.....  | 6  |
| Tabela 2.  | Composição química de algumas fibras naturais.....  | 7  |
| Tabela 3.  | Propriedades físicas e mecânicas de fibras naturais comparadas com fibras tradicionais.....             | 9  |
| Tabela 4.  | Peneiras e distribuição de tamanhos das fibras de coco.....   | 33 |
| Tabela 5.  | Valores de E' em diferentes temperaturas e o pico máximo de Tan $\delta$ .....                          | 46 |
| Tabela 6.  | Parâmetros obtidos por DSC para o PP processado e diferentes formulações dos compósitos.....            | 49 |
| Tabela 7.  | Parâmetros obtidos pelo processo de cristalização não-isotérmico.....                                   | 50 |
| Tabela 8.  | Formulação, perfil de temperatura e moldagem dos compósitos obtidos por extrusão.....                   | 54 |
| Tabela 9.  | Comportamento termogravimétrico dos materiais.....  | 64 |
| Tabela 10. | Parâmetros obtidos por DSC para o PP processado e para os compósitos extrudados nas duas condições..... | 65 |
| Tabela 11. | Parâmetros obtidos pelo processo de cristalização não-isotérmico.....                                   | 67 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- PP – Polipropileno  
PE - Polietileno  
WPC's – Wood plastic composites  
FC – Fibras de coco  
AM – Anidrido maleico  
VTES – Viniltriétoxisilano  
PPAM – Polipropileno modificado com anidrido maleico  
PPVTES – Polipropileno modificado com viniltriétoxisilano  
L/D – Razão de aspecto (comprimento/diâmetro)  
RBS - Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford  
FTIR - Espectroscopia no infravermelho  
E – Módulo elástico  
 $\sigma_{\text{máx}}$  – Tensão máxima  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
DMA – Análise dinâmico-mecânica  
E' – Módulo de armazenamento  
E'' – Módulo de perda  
DSC – Calorimetria diferencial de varredura  
TGA – Análises termogravimétricas  
DTG – Derivada da perda de massa  
IF – Índice de fluidez  
T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea  
T<sub>m</sub> - Temperatura de fusão  
T<sub>c</sub> – Temperatura de cristalização  
X<sub>c</sub> – Grau de cristalinidade  
X<sub>t</sub> – Cristalinidade relativa  
t<sub>1/2</sub> – Tempo para cristalizar 50% da amostra  
T<sub>o</sub> – Temperatura inicial de cristalização  
T<sub>f</sub> – Temperatura final de cristalização

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de compósitos de polipropileno (PP) com fibras de coco maduro, as quais são produzidas em grande quantidade como um subproduto da industrialização da fruta no Brasil. Foram utilizados dois diferentes modos de processamento, em câmara de mistura e em extrusora de dupla rosca. A moldagem dos compósitos foi feita por compressão e injeção. Para aumentar a adesão entre as fases foram utilizados dois agentes de acoplamento macromoleculares: um PP modificado com anidrido maleico comercial (PPAM) e um PP modificado com viniltriétoxissilano preparado em laboratório (PPVTES). Os compósitos foram caracterizados através de testes mecânicos, análises térmicas, análises dinâmico-mecânicas, testes de impacto, testes de absorção de água e microscopia eletrônica de varredura. A partir dos compósitos preparados em câmara de mistura determinou-se a melhor concentração de agentes de acoplamento, 0,5% para 10% de fibra, pois esta razão de concentrações produziu as melhores propriedades. Os resultados mostraram que o PPVTES foi mais eficiente nos valores dos módulos, enquanto que o PPAM foi mais eficiente na tensão máxima. A moldagem por compressão resultou em propriedades semelhantes nos compósitos preparados pelos dois tipos de processamento, porém a moldagem por injeção dos compósitos preparados por extrusão resultou nas melhores propriedades. Na extrusora foram preparados compósitos contendo 30% de fibras, utilizando dois perfis de temperatura. A condição que utilizou temperatura mais alta produziu compósitos com melhores propriedades e com o efeito mais pronunciado dos agentes de acoplamento.

## ABSTRACT

The properties of coir fiber/polypropylene (PP) composites were studied. Coir fibers are obtained in great quantities as by-products from the coconut industrialization in Brazil. Two different processing methods were employed: processing in an internal mixer and in a twin-screw extruder. The products were compression-moulded and injection-moulded. Two macromolecular coupling agents were used in order to increase the interfacial adhesion: a commercial maleic anhydride-modified PP (PPMA) and a laboratory-made vinyltriethoxysilane-modified PP (PPVTES). The composites were characterized through mechanical tests, thermal analysis, dynamic-mechanical analysis, impact tests, water absorption experiments and scanning electron microscopy. From the composites prepared in the internal mixer, the best concentration ratio of the coupling agents was determined as 0.5wt% to 10wt% fibers, since this ratio lead to the better properties. The results showed that PPVTES was more efficient on the modulus values while PPMA was more efficient on the tensile strength results. The compression moulding resulted in similar properties for both processing methods however the injection moulding of the extruded composites resulted in the best properties at all. Composites containing 30wt% of fibers were prepared in the extruder, using two different temperature profiles. The profile with higher temperature produced composites with better properties and with increased coupling agents effect.

# 1. INTRODUÇÃO

A adição de cargas a polímeros, com intuito de reduzir custos, melhorar propriedades e ampliar aplicações é uma tecnologia que tem crescido muito nas últimas décadas. Esses materiais, denominados compósitos poliméricos, são sistemas multifásicos formados por dois ou mais componentes, que exibem proporções significativas de ambas as fases, e são preparados visando a obtenção de propriedades superiores às dos constituintes puros [1]. Compósitos constituídos de matrizes termoplásticas tornaram-se populares principalmente por serem substitutas em potencial de resinas mais caras, proporcionando vantagens de processamento e novas possibilidades de aplicação. Das resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) torna-se uma versátil opção, devido à sua alta estabilidade térmica, facilidade de processamento, boa resistência à abrasão e corrosão [2]. As propriedades mecânicas de resinas termoplásticas são comumente inadequadas para algumas aplicações específicas, devido a isto cargas de reforço são adicionadas para conferir melhores propriedades finais. As fibras de vidro são muito usadas para reforçar nylon e PP, mas apesar das boas propriedades mecânicas obtidas apresentam algumas desvantagens, tais como alto custo, elevado peso final do produto, fragilidade e a abrasividade que essas fibras proporcionam [3].

Como uma nova alternativa, visando materiais que apresentem vantagens ao meio ambiente, é crescente a pesquisa no uso de fibras naturais como reforço de polímeros, devido principalmente à sua alta rigidez e baixa densidade [4]. Outras características como biodegradabilidade, baixo custo, baixa abrasividade, baixo consumo de energia na preparação e por serem provindas de fontes naturais renováveis contribuem ainda mais para o interesse no estudo desses materiais [4]. Dentre eles, os WPCs (*Wood plastic composites*, polímeros reforçados com fibras ou farinha de madeira), já são muito utilizados nos EUA, como uma alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos [5].

As fibras naturais são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e outras substâncias solúveis em água [6]. A celulose é o maior constituinte das fibras naturais, determinando algumas das suas propriedades físicas e químicas, como alta dureza específica e resistência mecânica. As propriedades finais destes materiais são influenciadas diretamente pelas características das fibras, que sofrem grandes variações com condições climáticas, idade da planta e tratamentos químicos. A estrutura da molécula de

celulose contendo grupamentos hidroxila em sua unidade repetitiva proporciona às fibras um caráter altamente hidrofílico que não é compatível com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

Os principais métodos utilizados para aumentar a compatibilidade fibra/matriz são: modificação química da matriz polimérica, modificação do agente de reforço e utilização de agentes interfaciais de acoplamento [7]. Estes métodos de compatibilização fibra/matriz propiciam uma boa transferência de esforços na interface da matriz para fibra, que é essencial para a qualidade e aplicabilidade do produto final.

Apesar de algumas desvantagens no uso das fibras naturais, tais como elevada absorção de umidade e baixa temperatura de decomposição, nos últimos anos tem havido um crescente interesse na utilização destas fibras em compósitos que apresentem boas propriedades mecânicas. Vários tipos de fibras celulósicas usadas na fabricação de compósitos são reportados na literatura: coco, piaçava, folhas de bananeira, sisal, juta, palmeira, cânhamo, etc, além das derivadas da madeira [4].

A fibra de coco (FC) é uma importante fibra lignocelulósica provinda do fruto dos coqueiros (*Cocos nucifera*), muito comuns em países tropicais. No Brasil uma grande quantidade do fruto é produzida anualmente, e a fibra é um subproduto da sua industrialização. Mesmo possuindo um baixo custo e propriedades moderadas, os produtos feitos com esta fibra ainda são poucos comparados com a quantidade gerada [8].

Neste trabalho foram estudados compósitos de polipropileno com fibra de coco, visando analisar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas destes compósitos. As diferenças nas propriedades com a adição da fibra de coco em diferentes formulações e modos de processamento (câmara de mistura e extrusora) foram avaliadas. Para aumentar a adesão entre as fases foram utilizados dois agentes de acoplamentos macromoleculares: um PP modificado com anidrido maleico comercial (PPAM) e um PP modificado com silano (PPVTES) preparado em laboratório.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

A adição de cargas não reforçantes é uma prática antiga na indústria de plásticos com o principal objetivo de redução de custos [9]. A possibilidade de alterações nas propriedades dos materiais com a adição de cargas corretas e em concentrações apropriadas resultou em uma nova visão sobre esta antiga técnica e em uma nova classe de materiais. Estes materiais são denominados compósitos poliméricos e podem ser definidos como sistemas constituídos pela combinação de dois ou mais componentes contendo proporções significativas dos mesmos, cujo desempenho mecânico e propriedades são esperados serem superiores às dos constituintes puros [1].

Em um material compósito polimérico uma fase é constituída por um polímero (chamado de matriz) e uma carga dispersa que, geralmente, atua como reforço. A matriz é uma fase contínua a qual suporta e protege o reforço. Também atua transferindo as tensões impostas para a fase reforço, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento dos compósitos. A fase dispersa situa-se distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz polimérica. Os reforços podem ser encontrados como materiais particulados, lamelares, ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas) [1,10].

As propriedades finais específicas dos compósitos poliméricos dependem de diversos fatores tais como a interação entre as fases, a geometria, tamanho, distribuição, orientação e a quantidade do reforço [1,10]. Por exemplo, as fibras longas (razão de aspecto  $L/D > 100$ ) e orientadas na direção do esforço oferecem uma transferência de tensões mais efetiva do que fibras curtas, onde as extremidades podem atuar como concentradores de tensão, diminuindo a resistência do material [11,12]. Para a utilização de fibras curtas, existe um comprimento crítico mínimo para que as mesmas atuem como reforço na matriz polimérica e resultem em desempenhos mecânicos satisfatórios [13].

O aumento considerável no uso de materiais compósitos poliméricos nos últimos anos se dá principalmente na indústria automobilística, aeroespacial, construção civil e esportiva, onde para cada aplicação, propriedades distintas e específicas são obtidas com diferentes modos de fabricação, de matrizes e de tipos de reforços [10]. Os compósitos poliméricos

podem ser preparados com matrizes constituídas por polímeros termorrígidos, termoplásticos e elastoméricos [1,10]. Compósitos poliméricos de resinas termorrígidas de poliéster reforçadas com fibra de vidro são utilizados em diversas aplicações. Fibras de vidro curtas impregnadas por resinas poliéster em processo de moldagem manual ou por pistola, onde parâmetros como a fração de fibras e distribuição da resina não são totalmente controlados, são empregados na fabricação de piscinas e barcos [10,14]. Fibras de vidro também são encontradas em compósitos de matriz epóxi, onde os compósitos possuem melhores propriedades, sendo geralmente empregados em aplicações de maior tecnologia e também utilizando técnicas de processamento mais precisas [15].

Problemas relacionados com o processamento de termofixos em moldes abertos e dificuldades de reciclagem e recuperação destas resinas contribuíram significativamente para a crescente utilização dos termoplásticos na fabricação de compósitos, com principal interesse na indústria automobilística [2,11]. Nestes sistemas as fibras são geralmente descontínuas, facilitando o processamento por extrusão, o qual é geralmente utilizado no processamento das matrizes. O processo de extrusão utiliza aquecimento e cisalhamento controlados, o que promove uma boa mistura dos componentes. Após esse processo, os compósitos podem ser moldados por injeção para a obtenção da forma final dos produtos [16].

Termoplásticos como o PP quando reforçados, passam a ter grande aplicação e apresentam aspectos favoráveis como alta resistência química e ao impacto [2]. Na indústria automobilística compósitos de PP e fibra de vidro, a partir de diferentes camadas alternadas de plástico e fibra, são prensados, formando placas utilizadas em aplicações internas onde o esforço não é muito elevado. Fibras longas reforçando termoplásticos também são encontradas em aplicações onde uma maior resistência é requerida, como em pára-choques de automóveis [11].

Atualmente o que se observa na pesquisa da área de compósitos poliméricos são trabalhos realizados com intuito de avaliar as propriedades mecânicas e de impacto, morfológicas e térmicas resultantes de diferentes modos de processamentos, diferentes tipos de matrizes e de reforços.

## 2.2 POLIPROPILENO

O PP é uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, apresentando nos últimos anos crescimentos significativos em sua produção e aplicações [2]. A polimerização do gás propeno é geralmente feita utilizando-se catalisadores do tipo Ziegler-Natta, resultando em um polímero de cadeias cristalizáveis com propriedades industrialmente interessantes [2,17,18]. O PP semicristalino apresenta ambas as fases, cristalina e amorfa, cuja proporção depende de fatores estruturais e estereoquímicos, bem como do modo de preparação. Diferentes propriedades são obtidas através da alteração da regularidade das cadeias (taticidade) [2,19]. Homopolímeros comerciais apresentam-se em sua maior parte na forma isotática (90-95 %), com os grupos metila orientados todos para o mesmo lado da cadeia polimérica. As outras possibilidades são as estruturas atáticas (sem regularidade) e sindiotáticas (metilas alternadas) [2].

O PP isotático apresenta-se como um sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas. As propriedades mecânicas mais características do PP são sua rigidez, resistência à tensão e resistência ao impacto. Essas propriedades mecânicas são utilizadas para prever as propriedades dos produtos finais obtidos a partir do PP. O módulo de flexão, relacionado à rigidez, é visto aumentar com o aumento da cristalinidade. O grau de cristalinidade observado para o PP extrudado na forma de *pellets* situa-se entre 60 e 70%. A baixa densidade do PP ( $0,9 \text{ g/cm}^3$ ) é outro atrativo, visto que sua aplicação produz peças e produtos relativamente leves [18].

As boas propriedades mecânicas do PP, seu baixo custo e a variedade das propriedades que podem ser obtidas, resultam em diferentes produtos e se refletem em diversas aplicações para este polímero. Diferentes modos de processamento podem ser utilizados, de acordo com a área de aplicação e com as propriedades finais requeridas para o desempenho do produto. O PP pode ser encontrado tanto em embalagens rígidas e flexíveis, como na forma de fibras e em uma grande variedade de peças termoformadas para o setor automobilístico. Grande parte do PP produzido no mundo é utilizada na fabricação de veículos, sendo essa sua principal aplicação. A Tabela 1 mostra diferentes formas e áreas de aplicação do PP [2,18].

Tabela 1 – Principais aplicações do PP [2,18]

|                   | Setor de aplicação  |  |   |
|-------------------|---|--|---|
|                   | Embalagens  | Automobilístico  | Outros  |
| <b>Extrudados</b> | Potes e copos para a indústria alimentícia  | Chapas termoformadas para consoles e painéis             | Monofilamentos, tubos e chapas                |
| <b>Injetados</b>  | Potes para a indústria alimentícia e farmacêutica, caixas p/ embalagens industriais | Componentes para interiores e exteriores, peças técnicas | Eletro-eletrônica, eletrodomésticos, seringas |
| <b>Filmes</b>     | Indústria alimentícia, de cigarros, confecções                                      | -  | Capacitores elétricos                         |
| <b>Fibras</b>     | Indústria hortigranjeira  | Carpetes e revestimentos internos laterais               | -   |

A facilidade de reciclagem e incineração do PP é outro atrativo para sua aplicação, devido ao fato de que hoje em dia aspectos relacionados em garantir processos e produtos que sejam ambientalmente corretos estão sendo adotados por todas as áreas. A grande aplicação do PP também se expande em competir com os plásticos de engenharia, onde ele está sendo cada vez mais utilizado na forma de compósitos poliméricos [2]. Para utilização em compósitos, algumas características como o caráter apolar do PP, definem algumas propriedades, principalmente aspectos relacionados à baixa dispersão com cargas inorgânicas de natureza polar, onde é necessária sua modificação ou o tratamento de um dos componentes para obtenção de melhores propriedades [2].

### 2.3 FIBRAS NATURAIS

Os recursos naturais possuem um papel importante em atividades econômicas, com sua utilização podendo contribuir para o desenvolvimento econômico e social de áreas rurais e regiões subdesenvolvidas [20]. Entre estes recursos as fibras naturais se destacam, principalmente devido à grande variedade de espécies e disponibilidade. Estas fibras podem ser de origem mineral, animal e vegetal, sendo as últimas as mais utilizadas na fabricação de materiais compósitos [21].

As fibras naturais lignocelulósicas são encontradas em diversas aplicações como em roupas, utensílios, móveis, materiais sorventes, etc. Também são utilizadas como carga na fabricação de compósitos poliméricos, devido principalmente às propriedades que estes materiais apresentam, com vantagens econômicas e ambientais [4]. Diferentes fibras são aptas a atuarem como reforço em plásticos, tais como juta, linho, sisal, cânhamo, madeira, etc.

Estas fibras possuem como principais atrativos o baixo custo, boa resistência e rigidez, baixa densidade e biodegradabilidade.

A composição química das fibras naturais, que está relacionada com suas propriedades mecânicas, é sensível a diversos fatores como condições climáticas e de plantio, idade e parte da planta de que são extraídas [6]. Isto resulta em uma alta variedade tanto na composição das fibras quanto em suas propriedades mecânicas. A Tabela 2 apresenta a composição química de fibras naturais provindas do Brasil (B) e de outros países (O) determinadas em diferentes estudos e citadas por Satyanarayana e colaboradores [8].

Tabela 2 – Composição química de algumas fibras naturais

| <b>Fibras</b>         | <b>Origem</b> | <b>Celulose (%)</b> | <b>Hemicelulose (%)</b> | <b>Lignina (%)</b> | <b>Cinzas (%)</b> | <b>Extrativos (%)</b> |
|-----------------------|---------------|---------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|
| <b>Bagaço de cana</b> | B             | 54,3-55,2           | 16,8-29,7               | 25,3-24,6          | 1,1               | 0,7-3,5               |
|                       | O             | 32-44               | 27-32                   | 19-24              | 4,3               | -                     |
| <b>Banana</b>         | O             | 60-65               | 6-8                     | 5-10               | 1,2               | -                     |
|                       | B             | 60                  | 22,1                    | 15,9               | 1,0               | -                     |
| <b>Juta</b>           | O             | 59-71               | 12-13                   | 11,8-12,9          | 0,7               | 0,5-2                 |
|                       | O             | 80-85               | 3-4                     | 0,5                | -                 | 6,4                   |
| <b>Rami</b>           | O             | 80-85               | 3-4                     | 0,5                | -                 | 6,4                   |
| <b>Piaçava</b>        | B             | 31,6                | -                       | 48,4               | -                 | -                     |
| <b>Curauá</b>         | B             | 70,7-73,6           | 21,1                    | 7,5-11,1           | 0,8-0,9           | 2,5-2,8               |
|                       | B             | 74-75,2             | 10-13,9                 | 7,6-8              | -                 | -                     |
| <b>Sisal</b>          | O             | 60-67               | 10-15                   | 8-12               | 0,14-0,9          | 1,7-6                 |
|                       | B             | 43,4-53             | 14,7                    | 38,3-40,7          | -                 | 3,5                   |
| <b>Coco</b>           | O             | 43,7                | <1                      | 45                 | -                 | 4,5                   |

Como pode ser observado na tabela acima, a composição química das fibras naturais é bastante variável. Os principais constituintes são a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose pode ser considerada um polímero linear da glicose constituído de ligações  $\beta$  1,4-glicosídicas. Esta estrutura linear e organizada da celulose permite a formação de regiões cristalinas, apresentando boas propriedades, que se refletem na rigidez das fibras naturais. A hemicelulose, outro componente presente em quantidade significativa, possui sua unidade repetitiva composta por diferentes açúcares, apresentando estrutura ramificada e menores propriedades que a celulose. A lignina possui uma estrutura complexa, sendo um polímero amorfo constituído de grupos alifáticos e aromáticos, também com propriedades mecânicas inferiores às da celulose [6, 22]. As fibras lignocelulósicas podem ser comparadas a

microcompósitos contendo microfibrilas celulósicas envoltas por uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, como ilustrado na Figura 1 [6].

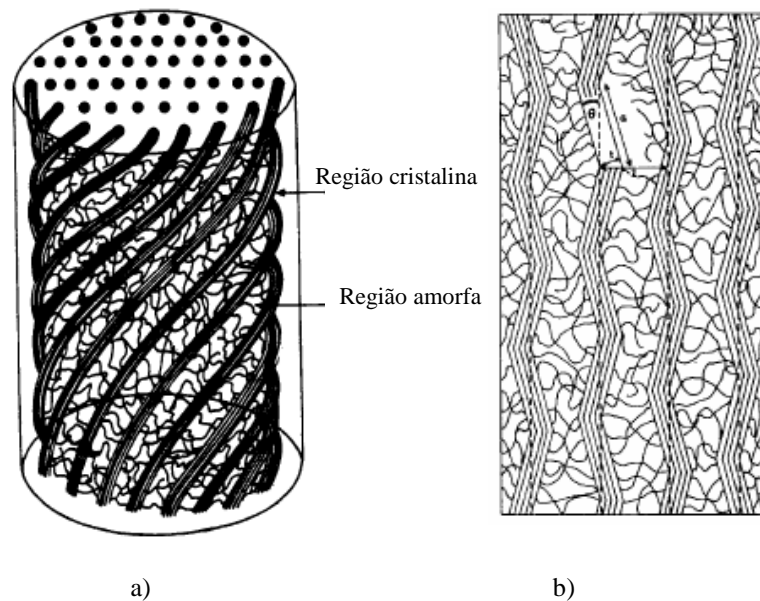


Figura 1- Modelo estrutural das fibras vegetais: a) três e b) duas dimensões [6]

Na maioria das fibras vegetais as microfibrilas estão orientadas com relação ao eixo da fibra apresentando certo ângulo característico, como ilustrado na Figura 1b. Quanto maior a quantidade de celulose e quanto menor o ângulo formado entre as microfibrilas de celulose na fibra, maiores são os valores de módulo elástico e resistência das fibras naturais [22,23].

A utilização das fibras lignocelulósicas em compósitos poliméricos se dá devido a diversos fatores, dentre eles a redução de custos e menor peso. O preço das fibras naturais não é muito estável, varia muito com a região e a forma de obtenção, mas além do fator custo, a utilização destas fibras na fabricação de compósitos, substituindo outras fibras bastante utilizadas como fibra de vidro, possui outras vantagens [6,24]. Sua natureza renovável, com disponibilidade mais ou menos ilimitada e seu caráter não abrasivo, que auxiliam na manutenção dos equipamentos de processamento e na produção de novos materiais com vantagens ao meio ambiente, tornam as fibras naturais um forte material a substituir as fibras de vidro.

As propriedades mecânicas e físicas dos compósitos preparados com fibras naturais são em geral inferiores aos dos compósitos reforçados com fibras de vidro, contudo a baixa densidade das fibras naturais resulta em propriedades específicas satisfatórias para estes

materiais. A Tabela 3 mostra algumas propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras naturais comparadas a outras fibras convencionais utilizadas como reforço [6,8].

Tabela 3 – Propriedades físicas e mecânicas de fibras naturais comparadas com fibras tradicionais [6,8]

| Fibra                 | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Ângulo Microfibrilar (°) | Módulo Elástico (GPa) | Tensão Máxima (MPa) | Alongamento de Ruptura (%) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|
| <b>Bagaço de cana</b> | 0,45-0,49                      | -                        | 27,1                  | 222                 | 1,1                        |
| <b>Juta</b>           | 1,45                           | 7-17                     | 27-32                 | 400-800             | 1,5-1,8                    |
| <b>Rami</b>           | 1,50                           | 7,5-12                   | 44                    | 500-870             | 1,2                        |
| <b>Piçava</b>         | -                              | -                        | 1,07-4,59             | 108-147             | 6,4-21,9                   |
| <b>Curauá</b>         | 0,92                           | 18,8                     | 30-80                 | 1250-3000           | 4-5,6                      |
| <b>Sisal</b>          | 1,26-1,33                      | 20                       | 17-22                 | 324-630             | 2-5,1                      |
| <b>Coco</b>           | 1,25-1,50                      | 30-51                    | 2,5-6                 | 95-220              | 13-51,4                    |
| <b>E-Vidro</b>        | 2,5                            | -                        | 70                    | 2000-3500           | 2,5                        |
| <b>Aramida</b>        | 1,4                            | -                        | 63-67                 | 3000-3150           | 1,4                        |

As propriedades mecânicas assim como a composição das fibras apresentam variações consideráveis em seus valores. Estes fatores contribuem para que em aplicações mais técnicas seja necessária a modificação destas fibras com fins específicos. Estas modificações visam homogeneizar suas propriedades, diminuir a absorção de umidade e promover a adesão da fibra com a matriz [6].

A escolha da fibra na fabricação de compósitos poliméricos depende da sua disponibilidade na região onde é produzida bem como das propriedades requeridas para aplicações específicas. Índia e Bangladesh são os principais fabricantes de juta (*Corchorus capsularis*), que é uma das fibras naturais com maior produção mundial (~ 2 milhões ton/ano) [21]. A fibra de henequém (*Agave fourcroydes*) é produzida no México, e apresenta boas propriedades, sendo bastante utilizada também na fabricação de compósitos [6]. O Brasil é um país que se destaca na produção de algumas fibras como sisal (*Agave sisilana*) e curauá (*Ananas erectifolius*) [24, 25], mas diversas espécies são encontradas e cultivadas aqui. Dentre estas fibras, as de coco também são disponíveis em quantidades significativas no Brasil, e são fibras consideradas de grande importância tecnológica em diversos países [8,21].

A fibra de coco é uma versátil fibra lignocelulósica obtida a partir do fruto dos coqueiros (*Cocos nucifera*), cujo crescimento se dá principalmente nos países tropicais [21]. Dados recentes mostram que o Brasil possui alto potencial na produção destas fibras, com uma produção anual de aproximadamente 1,5 bilhões de frutos, em uma área de cultivo

superior a 270.000 ha, principalmente na região norte [8]. Essas fibras podem ser utilizadas nas mais diversas aplicações, gerando produtos ambientalmente corretos. A fibra de coco pode ser extraída tanto do fruto maduro, como um subproduto da sua industrialização, quanto do fruto verde, que é bastante consumido nas praias brasileiras. A estrutura do coco pode ser visualizada na Figura 2 abaixo [26].

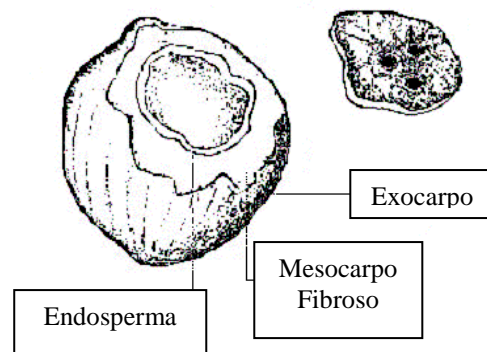


Figura 2 – Estrutura do coco [26]

O fruto é constituído por três partes principais e é a partir do mesocarpo fibroso que as fibras de coco são extraídas. A quantidade de fibra obtida de cada fruto é bastante significativa, pois o mesocarpo chega a constituir até 25% do total. Além disso as fibras de coco são uma das mais baratas entre as fibras naturais disponíveis, sendo que sua flexibilidade, capacidade de modificação química e não-toxicidade são aspectos relevantes [21].

A fibra de coco possui certas características como rigidez e durabilidade, as quais propiciam sua utilização na fabricação de diversos itens, tais como tecidos (tapetes, toalhas, etc.), cordas e mais recentemente substituindo xaxins em vasos [8,21]. Assim como para outras fibras naturais lignocelulósicas, o uso de fibras de coco na preparação de materiais compósitos poliméricos é limitado pela baixa compatibilidade com as matrizes poliméricas. Os resultados mostram que o desempenho das fibras de coco como reforço em plásticos é insatisfatório e menor do que o de outras fibras naturais [3]. Este inferior desempenho pode ser relacionado com as propriedades das fibras que foram mostradas anteriormente (Tabelas 2 e 3), e se devem ao baixo teor de celulose e alto teor de lignina em sua composição, alto ângulo formado entre as microfibrilas, além de um diâmetro grande e variável. Por outro lado, o diâmetro variável e o formato oval que as células da fibra de coco apresentam, permitem uma maior flexibilidade e resistência ao contato com a água, aumentando o tempo



que a mesma leva para penetrar nas fibras [21]. Outra característica das fibras de coco é a presença de uma camada de ceras, constituída de ácidos graxos de cadeia longa, situada na superfície, que atua favoravelmente para a compatibilidade em compósitos com matrizes termoplásticas [27].

Mesmo apresentando grande disponibilidade e diferentes propriedades a serem exploradas, o estudo das fibras de coco é bastante limitado, com a maioria das caracterizações vindas de poucos países, como a Índia. Isto pode ser conseqüência das menores propriedades mecânicas que essas fibras apresentam, comparadas a outras fibras naturais, como sisal e juta.

Tomczack e colaboradores [28] caracterizaram fibras de coco providas da região norte do Brasil, e estas fibras apresentaram menor densidade de defeitos em suas células e maior grau de cristalinidade que fibras de outros países.

Alguns trabalhos mostram que as fibras de coco são suscetíveis a tratamentos químicos que podem alterar suas propriedades, tais como o tratamento alcalino, que reduz sua hidrofiliabilidade e aumenta suas propriedades de tensão [29,30].

No Brasil a empresa POEMATEC - Comércio e Tecnologia Sustentável para a Amazônia, Pará - fabrica desde 2001 artefatos da fibra do coco verde, além de possuir todo um projeto social e ambiental em sua política [31]. Os produtos incluem assentos e encostos para bancos de automóveis, colchões, mantas e vasos para linhas de jardins. Análises térmicas de mantas preparadas com FC e látex apresentaram maior estabilidade e emissão de gases com menor toxicidade do que as tradicionais espumas de poliuretano [32]. Alguns automóveis da Mercedes-Benz do Brasil já possuem encostos fabricados com fibras de coco desde 1994. Outra empresa brasileira, a AMAFIBRA - Fibras e substratos agrícolas da Amazônia, Pará - do grupo SOCÔCO, obtém produtos resultantes do processamento do fruto maduro, mas somente a farinha da casca do coco é amplamente comercializada como substrato para a agricultura [33].

Os compósitos preparados com fibras naturais e matrizes termoplásticas são utilizados pela indústria automobilística como revestimentos e peças interiores, visando diminuir o consumo das reservas de petróleo e facilitar a reciclagem dos automóveis [34]. Contudo, na literatura não são vistos muitos trabalhos relatando o uso de fibras de coco em compósitos de matrizes termoplásticas. Esses dados referentes às fibras de coco instigam a pesquisa e

utilização destas fibras na preparação de compósitos poliméricos com matrizes apolares, buscando ampliar sua utilização na exploração de novos produtos que podem ser obtidos a partir do beneficiamento do coco produzido no Brasil.

## **2.4 AGENTES DE ACOPLAMENTO**

Os componentes das fibras naturais, principalmente a celulose, proporcionam um caráter altamente hidrofílico às fibras naturais, resultando em uma fraca compatibilidade na preparação de compósitos com matrizes termoplásticas de caráter apolar. Esta incompatibilidade entre fibras hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas gera uma fraca interface fibra/matriz com baixa resistência a absorção de umidade [6]. Estas características reduzem o potencial das fibras naturais como reforço de polímeros, sendo que a modificação física, química, ou a introdução de agentes de acoplamentos resulta em uma maior adesão na interface fibra – matriz destes sistemas [7].

Os tratamentos físicos atuam na superfície das fibras, resultando em mudanças estruturais, que influenciam na ligação mecânica com os polímeros. Métodos físicos como tratamentos com descarga elétrica (corona, plasma), tratamento térmico e produção de tecidos tramados de fibras têm sido usados [6]. Compósitos contendo 20% de fibras de madeiras tratadas por plasma apresentaram melhores valores de módulo elástico e resistência à tração do que compósitos com fibras não tratadas. Nesse caso, ocorrem modificações químicas na superfície das fibras, resultado de um aumento nos grupos aldeídos [35].

Os tratamentos químicos atuam não só na superfície das fibras, mas podem alcançar camadas mais internas das mesmas. Diversos tratamentos são descritos, tais como tratamento alcalino, tratamento com isocianatos, acetilação, etc [7,36]. O tratamento de fibras com NaOH é também chamado de mercerização e é muito utilizado como pré-tratamento ou revestimento das fibras naturais. Nestes sistemas ocorre a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico. Fibras de cânhamo tratadas com uma solução contendo 10% de NaOH, à 160°C, durante 45 min, apresentaram maior resistência à tração que fibras não tratadas, atribuído à remoção de alguns constituintes como lignina, o que aumenta o grau de cristalinidade destas fibras e facilita a separação das microfibrilas de celulose presentes [37].

Um método amplamente utilizado para compatibilizar compósitos preparados com fibras naturais consiste na introdução de agentes de acoplamentos. Estes sistemas diferenciam-se devido sua estrutura atuar como um ligante, atuando nas superfícies das fibras e na matriz [7,36]. A introdução de agentes de acoplamentos permite uma maior adesão na interface destes sistemas, o qual resulta em mudanças nas propriedades finais. Os agentes de acoplamento são moléculas que possuem duas funções, uma apta a reagir com os grupos polares presentes nas fibras naturais e outra que promove a interação com a matriz polimérica [38]. Existem diversos mecanismos que descrevem a atuação destes agentes na interface fibra-matriz. A introdução de um agente de acoplamento promove a formação de camadas resistentes e flexíveis, formando uma região interfacial que pode apresentar valor de módulo intermediário ao das cargas e da matriz [6]. A melhora da molhabilidade da fibra na matriz é resultado do estabelecimento de ligações químicas e de efeitos ácido-base entre a fibra e a matriz [39]. Dentre os agentes de acoplamento mais utilizados nos compósitos contendo fibras naturais citam-se o PP modificado com anidrido maleico (PPAM) e os organosilanos, conforme descritos a seguir.

#### **2.4.1 Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM)**

A adição de poliolefinas modificadas na compatibilização de compósitos com fibras naturais facilita o processamento, pois elimina a necessidade do uso de solventes e de posteriores tratamentos térmicos. Esses agentes de acoplamento são muito utilizados na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis e/ou incompatíveis e também na fabricação de compósitos contendo outras cargas como fibras de vidro e de carbono [40]. Termoplásticos como o PP e o PE modificados com anidrido maleico (AM) são amplamente utilizados na compatibilização de compósitos preparados com fibras naturais e matrizes apolares.

Diferentes métodos têm sido utilizados na preparação destes polímeros modificados, tais como funcionalização e copolimerização. Esses últimos permitem a obtenção de elevada concentração de grupos anidrido nos produtos finais. O método geralmente descrito na literatura para a funcionalização do PP com AM consiste na introdução dos grupos funcionais na presença de um peróxido orgânico tanto no estado fundido, sólido ou em solução [40]. Os graus de funcionalização em geral são inferiores a 1% em massa.

A funcionalização no estado fundido (extrusão reativa) tem sido a técnica mais adotada, pois é de fácil execução, não utiliza solvente, e é um processo contínuo e de custo relativamente baixo [41]. Nestes sistemas, o exato mecanismo da modificação e a estrutura dos produtos ainda são discutidos, tendo sido observadas algumas vezes diferentes estruturas derivadas do grupo anidrido nas cadeias poliméricas [2,41,42]. Um possível mecanismo para a modificação do PP com AM é representado na Figura 3 [41].

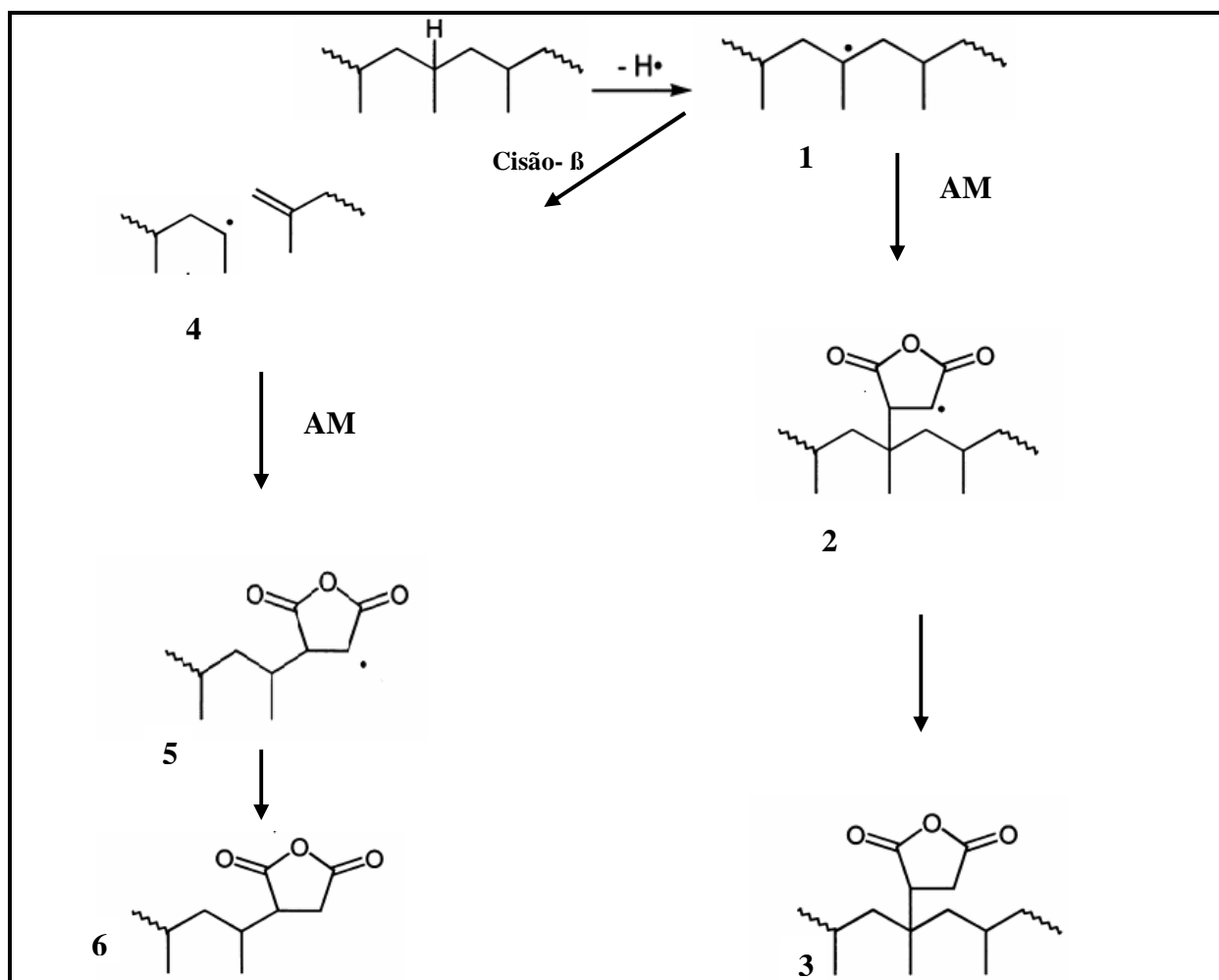


Figura 3 – Esquema da reação de modificação do PP com anidrido maleico [41]

Para a obtenção do PP funcionalizado com AM, é proposto que radicais livres, produzidos pela decomposição do iniciador peróxido, atacam o átomo de hidrogênio presente no carbono terciário da cadeia polimérica como observado na estrutura 1, ocorrendo a formação de macroradicaís. Na presença de um monômero funcional como o AM, pode ocorrer sua inserção, formando um grupo funcional pendente na cadeia polimérica (estrutura 3). O macroradical formado também ocasiona quebra de ligações (cisão-  $\beta$ ), que resulta na redução da massa molar e porção significativa do polímero modificado contendo grupos

anidrido terminais (estrutura 6). Estudos mostram que o grau de funcionalização aumenta à medida que a massa molar diminui, indicando que o caminho que passa pela cisão de cadeias é o mais freqüente [43]. Fatores como a concentração de AM, temperatura de reação e concentração do iniciador são importantes para o rendimento da reação [41].

Os grupos funcionais anidrido presentes no PPAM são aptos a interagir fortemente ou até mesmo reagir com os grupos hidroxilas presentes na superfície das fibras naturais, enquanto a longa cadeia provinda do PP se difunde na matriz polimérica apolar, melhorando a adesão na interface fibra/matriz [44]. Estes agentes de acoplamento são adicionados aos compósitos ou utilizados em tratamentos na pré-impregnação das fibras, resultando em alterações nas propriedades dos materiais. A Figura 4 mostra um esquema proposto para a atuação do PPAM na interface de compósitos preparados com fibras naturais [44].

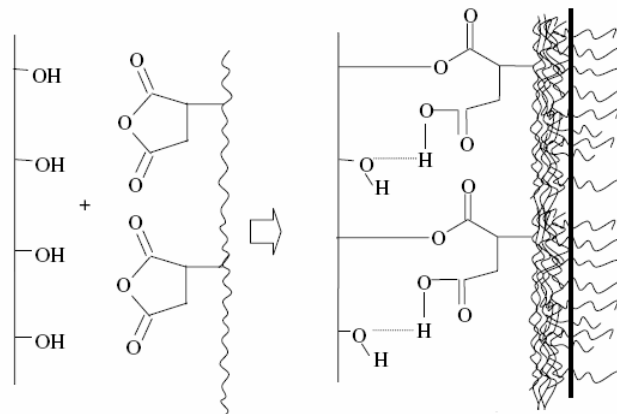


Figura 4 – Atuação do PPAM na interface de compósitos contendo fibras naturais [44]

Após a adição ou tratamento com esses agentes de acoplamento, a energia da superfície das fibras fica mais próxima à da matriz, resultado das interações de hidrogênio ou formação de ligações covalentes. Isto resulta em uma maior adesão interfacial, ocasionando um melhor desempenho mecânico destes materiais.

A adição de 4% de PPAM em compósitos de PP e fibras de cânhamo diminuiu os efeitos da fraca interface formada entre os constituintes, aumentando a interação entre fibra e matriz, refletindo em um significativo aumento nas propriedades mecânicas solicitadas por tração e flexão [45].

## 2.4.2 Organosilanos

Trialcóxissilanos funcionais ( $R'Si(OR)_3$ ) são substâncias amplamente utilizadas em processos industriais como agentes de acoplamento para melhorar a interação entre matrizes poliméricas e fibras de vidro ou outras cargas minerais [7,46,47]. Esses reagentes possuem grupos alcóxila que possibilitam a interação com superfícies hidrofílicas contendo grupos OH. O outro grupo organofuncional presente ( $R' =$  amino, acrilato, vinílico, etc) melhora a compatibilidade com a matriz polimérica ou até mesmo reage quimicamente com esta.

Na literatura são reportados diferentes mecanismos descrevendo a atuação dos organosilanos na superfície das fibras de vidro [48]. Mecanismos similares são propostos para a reação dos agentes de acoplamentos silanizados com as fibras lignocelulósicas. Alguns autores propõem que inicialmente ocorra a hidrólise dos grupos alcóxila, para posterior reação com os grupos OH presentes nestas fibras [6, 48].

A Figura 5 mostra um esquema proposto da reação de hidrólise e condensação dos grupos alcóxila atuando como agentes de acoplamento na superfície das fibras naturais [6].

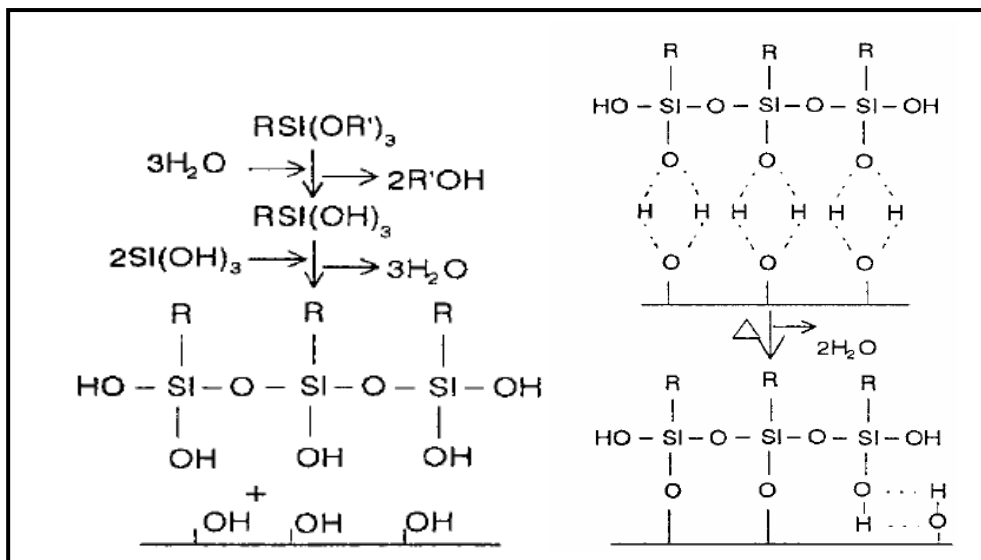


Figura 5 – Mecanismo proposto da ligação de alcóxissilanos na superfície das fibras naturais[6]

A partir da hidrólise dos grupos alcóxila, os grupos silanóis formados reagem com as hidroxilas presentes nas fibras e, após condensação, ocorre a formação de estruturas de polisiloxanos. O aquecimento das fibras após o tratamento com organosilanos garante maior eficiência na formação de ligações químicas irreversíveis na sua superfície [49].

Fibras lignocelulósicas de madeira foram tratadas com diferentes organossilanos e seus efeitos foram confirmados pela caracterização por espectroscopia de fotoelétrons no raio-X (XPS) e medidas do ângulo de contato das fibras em água. Ambas as técnicas confirmaram o ataque do silano às fibras celulósicas, sendo que este tratamento resultou em um aumento no ângulo de contato com a água devido à mudança de polaridade das fibras após tratadas. O tratamento também resultou em melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos preparados com estas fibras e PP, e a efetividade do acoplamento mostrou-se fortemente relacionada com a estrutura do silano utilizado [49].

O segundo grupo funcional presente na estrutura dos silanos é responsável por efetuar a ligação com a matriz polimérica. Contudo, em matrizes apolares, essas ligações nem sempre ocorrem ou são muito fracas [47]. Alguns autores propuseram que a parte hidrofóbica dos silanos pode reagir com grupos carbonílicos formados por oxidação das matrizes apolares [47]. Também foi proposta a formação de ligações cruzadas em compósitos de PE e farinha de madeira na presença de silanos, o que resulta na ligação química entre as cadeias de PE com as partículas de madeiras também inclusas nestas ligações [50].

A reação de vinilsilanos com PP e PE na presença de peróxidos pode resultar na funcionalização destas resinas, produzindo ligações químicas entre esses agentes e a matriz polimérica. Assim como para o AM, a inserção de vinilsilanos na cadeia dos polímeros acontece após a formação de espécies radiculares [41]. Contudo, não há muitos estudos relatando sistemas de modificação de poliolefinas com vinilsilanos na utilização como agentes de acoplamento para compósitos contendo fibras naturais, sendo estes mais utilizados na forma de revestimento das cargas.

As técnicas de espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (RBS) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram utilizadas na caracterização de PP modificado com viniltrióxido de silano (VTES) na presença de peróxido [51]. Nesse estudo observou-se uma boa reatividade por parte do monômero, que mesmo na ausência do iniciador incorporou-se à cadeia polimérica.

Outro estudo recente avaliou a modificação do PP com ambos monômeros, AM e VTES, sob as mesmas condições, no estado fundido [52]. Para a mesma razão molar de monômero e iniciador, foi observado um maior grau de incorporação para o VTES. A adição do PPVTES e PPAM em compósitos de PP e farinha de madeira melhorou as propriedades

mecânicas dos materiais, e o efeito de acoplamento foi mais pronunciado para o PPVTES. A melhor atuação foi atribuída ao maior grau de incorporação, com mais unidades funcionais presentes na cadeia do PP para interagir com a carga polar.

## **2.5 COMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS E FIBRAS NATURAIS**

Compósitos preparados com fibras naturais lignocelulósicas estão sendo amplamente reportados na literatura. A utilização destas fibras favorece aspectos ambientais e econômicos, e resulta em novos materiais com propriedades mecânicas satisfatórias, o que permite diferentes aplicações [53, 54]. Também para esses materiais são utilizadas diferentes matrizes (termoplásticas, termofixas e elastoméricas), diferentes fibras naturais e modos de processamento [6, 55, 56]. Recentemente, o uso de matrizes biodegradáveis na preparação destes materiais também tem sido descrito [57].

A natureza altamente hidrofílica e a baixa estabilidade térmica que as fibras lignocelulósicas apresentam, estão entre os problemas associados à utilização dessas em compósitos poliméricos [6]. O baixo caráter abrasivo das fibras naturais permite que os compósitos preparados contenham elevados teores de carga, mas o modo de processamento torna-se muito importante para prevenir a aglomeração destas fibras na matriz do polímero [58]. Para obtenção dos compósitos poliméricos com fibras lignocelulósicas, aspectos relacionados à dificuldade de alimentação das fibras e da ação cisalhante do equipamento, que pode ocasionar quebra das fibras, são importantes fatores na escolha do modo de processamento [4]. Para termoplásticos, o processamento através de extrusão seguida de moldagem por injeção é o método mais utilizado, obtendo-se uma eficiente dispersão de materiais particulados e fibras curtas na preparação dos compósitos [4]. O processamento por extrusão apresenta algumas vantagens, principalmente em aspectos econômicos. Por esse processo podem ser obtidos diversificados produtos, além de ser um processo contínuo que resulta em grande produtividade [59]. O processo envolve geralmente um ou mais parafusos rotatórios que transportam o material fundido, exercendo uma ação cisalhante e resultando em produtos obtidos nas mais variáveis formas. Comumente, a fusão do material, a mistura com outros constituintes e eventualmente reações químicas e degasagem também são envolvidas nesses processos. As variáveis importantes são a temperatura, pressão, velocidade do parafuso, etc [59]. Estes parâmetros, bem como o tipo de equipamento (mono/dupla rosca, etc) são fundamentais na obtenção de cada produto. Compósitos de PP e fibras naturais apresentaram melhores propriedades mecânicas quando processados em extrusora de duplo



parafuso comparado ao equipamento mono rosca, devido à melhor dispersão da carga na matriz [60]. A otimização desses parâmetros resulta em melhores propriedades dos materiais obtidos.

Processos em batelada como o realizado através de câmara de mistura ou outros misturadores internos também são utilizados no processamento dos compósitos contendo fibras naturais, onde os problemas de alimentação são minimizados, devido à introdução dos componentes de uma única vez no equipamento [4]. Estes tipos de processamento são mais utilizados na pesquisa acadêmica. O processo de termoformagem também pode ser empregado, onde o polímero e as fibras são dispostos em molde pré-aquecido para obtenção de compósitos com elevados teores de fibra [4].

## **2.6 PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM FIBRAS NATURAIS**

*Testes de tração:* O módulo elástico (E) de um material é obtido através da inclinação da curva tensão-deformação a baixas deformações (até 0,2%), sendo este geralmente relacionado à rigidez do material [61]. Para compósitos contendo fibras naturais lignocelulósicas observa-se um aumento no módulo elástico do material na presença da fibra. Compósitos preparados com diferentes quantidades de farinha de madeira apresentaram um aumento linear de E com a adição da carga [62]. No compósito contendo 60% de farinha de madeira, o valor do módulo obtido foi mais de 3 vezes superior ao do PP utilizado como matriz. Este comportamento é similar ao observado para sistemas com diferentes tipos de fibras naturais e diferentes modos de processamento [16, 63]. O aumento na quantidade de fibras curtas de cânhamo na matriz de PP também resultou em aumento de E, indicando maior rigidez dos compósitos do que o polímero puro [64].

Uma das vantagens da utilização das fibras naturais é a alta quantidade de carga que pode ser utilizada na preparação destes compósitos. Contudo a resistência mecânica desses materiais diminui com altos teores de cargas, com os compósitos suportando uma tensão máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) inferior aos polímeros puros [65]. Assim, o aumento da concentração de farinha de madeira e casca arroz na matriz de PP tem resultado em uma diminuição da tensão máxima, proporcional ao teor da carga [16, 62]. Para fibras curtas, a resistência do material aumenta com a adição de fibra até certo teor (~ 30-40% em massa), onde atinge um máximo e diminui novamente [63, 64]. Estes comportamentos podem ser explicados pela aglomeração das cargas em grandes quantidades, que impossibilita ou dificulta a transferências de esforços

da matriz para a fibra. Isso se deve à fraca compatibilidade entre as cargas hidrofílicas e as matrizes hidrofóbicas, que contribui para este comportamento. A adição de agentes de acoplamento e diferentes tratamentos nas fibras se refletem diretamente na resistência dos materiais, comprovando uma maior adesão entre as fases. Muitos trabalhos utilizando PPAM como agente de acoplamento observaram melhores valores de tensão frente aos compósitos não tratados [65, 66]. O tratamento de fibras celulósicas curtas com organosilanos também mostrou um efeito positivo na resistência dos compósitos preparados com PE, que melhoraram frente aos compósitos não tratados [67].

A influência da presença de agentes interfaciais no módulo elástico dos materiais difere para cada sistema. Alguns autores dizem que esta propriedade não depende da interação entre fases, não apresentando alterações na presença dos compatibilizantes [44, 68, 69]. Por outro lado outros autores obtiveram aumento da tensão e do módulo nos compósitos compatibilizados [52, 70]. Esta melhora nas propriedades é reflexo das interações ou ligações que ocorrem entre os agentes de acoplamento com a carga ou matriz, melhorando a interface e a dispersão da carga nesses sistemas. Rozman e colaboradores avaliaram o efeito da adição de lignina como compatibilizante em compósitos de PP com FC [71]. Os compósitos com lignina mostraram melhores propriedades de flexão que os compósitos não tratados, mas os autores concluíram que a adição de PPAM como agente de acoplamento foi mais efetiva.

O efeito dos tratamentos e agentes de acoplamento também pode ser obtido através de testes específicos como o teste do *pull-out*. Nesta análise é medida a resistência para arrancar uma única fibra de um bloco da matriz. O teste aplicado para fibras naturais com diferentes tratamentos indicou que a força na interface das fibras tratadas com silano é maior que para fibras não tratadas, com a fibra sendo arrancada abruptamente da matriz [13].

*Morfologia:* A avaliação da morfologia dos compósitos após os testes de tração é feita por MEV (microscopia eletrônica de varredura), que fornece informações sobre como ocorreu a falha desses materiais. Hristov e colaboradores avaliaram a superfície tracionada de compósitos de PP com farinha de madeira por MEV [70]. Nos compósitos sem agente de acoplamento uma grande quantidade de buracos é observada na matriz, resultante do arrancamento das partículas de madeira, devido à fraca adesão na interface com a matriz de PP. Já para os compósitos contendo 1% de PPAM, uma fina camada de polímero ao redor das partículas pôde ser observada, com ocorrência de deformação plástica da matriz e fibras de madeira indicando uma maior compatibilidade entre os constituintes [70].

*Propriedades de impacto:* As propriedades de impacto de compósitos de matrizes termoplásticas e fibras naturais são influenciadas pela quantidade de fibra e pelo tipo de teste realizado [72]. Alguns trabalhos concluem que a adição de fibras aumenta a energia requerida para propagar a falha [73]. Outros trabalhos observam uma diminuição nas propriedades de impacto para estes materiais [74]. Os resultados encontrados são contraditórios, mas diversos fatores que influenciam as propriedades de compósitos contendo fibras curtas aleatoriamente distribuídas devem ser levados em consideração. A rigidez dos constituintes e a natureza da interface estão entre esses fatores. Sanadi e colaboradores observaram que a presença das fibras diminui a energia de impacto absorvida devido ao aumento das regiões de concentração de tensões, contudo a adição de PPAM inibe a formação de trincas e melhora esta propriedade [39]. Outros autores dizem que uma forte adesão na interface fibra/matriz restringe a mobilidade da matriz polimérica, resultando na redução das propriedades de impacto dos materiais [74]. Compósitos reforçados com diferentes fibras naturais (sisal, juta e coco, entre outros) foram processados por compressão. Os resultados de impacto para os compósitos contendo fibras de coco foram muito satisfatórios e este comportamento foi atribuído à grande capacidade de alongamento dessas fibras, superior às demais utilizadas [3].

*Ensaio dinâmico-mecânico:* Além dos ensaios mecânicos estáticos, que determinam as propriedades limites destes materiais, testes dinâmico-mecânicos também são realizados. Nesses testes propriedades macroscópicas são relacionadas às relaxações moleculares, e fornecem importantes características dos materiais em relação à dependência com a temperatura [75]. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) dos compósitos contendo fibras naturais aumenta com a adição das fibras, confirmando o resultado observado nos ensaios estáticos para estes sistemas. Do mesmo modo, o módulo de perda do material ( $E''$ ), que está associado à energia viscosa dissipada durante o ciclo dinâmico, é visto aumentar enquanto o fator de perda ( $\tan \delta$ ) diminui [76]. Tajvidi e colaboradores observaram um aumento em ambos módulos  $E'$  e  $E''$  de compósitos com 50% de diferentes tipos de fibras naturais, comparado à matriz de PP. Nestes sistemas a adição de fibras não provocou mudanças nas transições do PP nos compósitos, com a temperatura de transição vítrea praticamente inalterada nos diferentes sistemas [77]. A análise de DMA também é efetiva em avaliar a adesão interfacial na interface dos compósitos contendo fibras naturais [78, 79, 80]. A introdução de fibras de coco em compósitos de matriz elastomérica aumentou o valor de  $E''$  dos compósitos, facilitando a dissipação de energia, e também restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas, com a  $T_g$  do material deslocada para maiores temperaturas [81].

*Propriedades calorimétricas:* Em relação ao comportamento térmico dos compósitos contendo fibras naturais obtidos por DSC (Calorimetria diferencial de varredura), o que tem sido observado é que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) permanece praticamente inalterada enquanto a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) da matriz é deslocada para temperaturas maiores [82]. Este comportamento indica que as fibras naturais exercem um efeito nucleante sobre a matriz polimérica. Os compósitos contendo 30% de fibras curtas de sisal apresentaram um aumento significativo de 8 graus frente o PP puro. Para este sistema o grau de cristalinidade também aumentou [82]. Sanadi e colaboradores observaram o mesmo comportamento para a  $T_c$  em compósitos de PP contendo fibras de Kenaf, embora neste caso o grau de cristalinidade não tenha variado significativamente nas diferentes amostras [83]. O resultado foi associado à pequena massa de amostra utilizada nas análises de DSC, que dificulta a obtenção do exato teor de fibra e a determinação do correto grau de cristalinidade dos compósitos. Para o autor o efeito da transcristalinidade observado nestes sistemas também deve ser considerado.

A morfologia transcristalina em compósitos é caracterizada por uma alta densidade de cristais formados a partir da superfície das fibras, inibindo o crescimento radial dos cristais e definindo um crescimento normal à superfície das fibras [82]. A Figura 6 ilustra a interface transcristalina apresentada em compósitos contendo fibras de linho e PP obtidas através da técnica de microscopia óptica, a 134 °C [84].

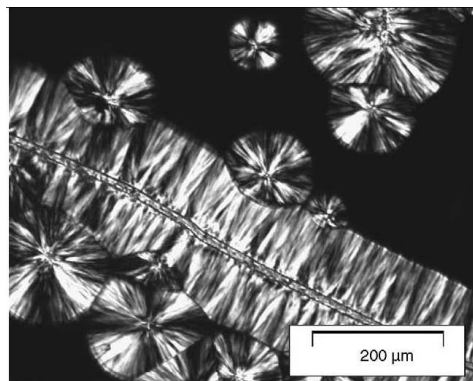


Figura 6 – Interface transcristalina em compósitos de PP e fibras de linho [84]

*Propriedades termogravimétricas:* Especificamente para os compósitos contendo fibras naturais as análises termogravimétricas fornecem importantes informações, visto que um dos fatores mais limitantes da incorporação destas fibras aos polímeros é a possibilidade de sua degradação que ocorre em temperaturas relativamente baixas [85]. A celulose inicia sua degradação em temperaturas pouco acima de 200 °C, seguida dos constituintes hemicelulose e

lignina. Estes dados limitam a escolha das matrizes, que precisam ser processadas em temperaturas inferiores a estas [20].

Compósitos de PP com fibras curtas de sisal apresentaram maior estabilidade térmica que a matriz pura e as fibras [82].

*Grau de absorção de água:* A utilização dos compósitos reforçados com fibras naturais em aplicações externas faz com que seja necessária a análise do comportamento destes materiais em contato com a atmosfera ou umidade [86]. A absorção de água é uma importante característica destes sistemas, pois avalia o potencial destes compósitos para aplicações finais específicas. Geralmente a absorção de água nestes compósitos ocorre devido à natureza higroscópica das fibras naturais ou através da difusividade por espaços vazios ou defeitos nestes sistemas [65, 86]. No geral, quando se aumenta a quantidade de fibra natural no compósito, o caráter polar aumenta e como consequência, aumenta a retenção de água [87]. Testes de absorção de água são muito úteis para avaliar os diferentes métodos de modificação interfacial nestes sistemas. A adição de PPAM em compósitos de PP e farinha de madeira reduziu significativamente a absorção de umidade dos compósitos, resultado de uma menor quantidade de hidroxilas livres nas fibras após reagirem com os grupos funcionais do PPAM [65].

Os resultados encontrados na literatura para compósitos de matrizes termoplásticas e fibras naturais mostram diferenças nas propriedades obtidas para cada sistema, que variam com o tipo de fibra, tipo de processamento e tipo de tratamento, incluindo também a proporção dos constituintes em cada compósito. Portanto é necessário que em cada sistema realizado se avalie o comportamento mecânico, térmico e morfológico, que são intimamente relacionados com as propriedades dos constituintes e modos de processamento utilizados.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Preparação de compósitos de baixo custo a partir de polipropileno e fibras de coco (subproduto da industrialização do coco) e análise da eficiência da adição de polipropileno modificado com viniltriétoxisilano (PPVTES) e anidrido maleico (PPAM) como agentes de acoplamento.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Modificação do PP com VTES e caracterização dos produtos;
- Caracterização das fibras de coco;
- Preparação de compósitos contendo PP e FC utilizando PPVTES e PPAM como agentes de acoplamento, em câmara de mistura e em extrusora;
- Caracterização das propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos, com corpos de prova moldados por compressão e por injeção;
- Avaliação do grau de absorção de água dos compósitos;

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados neste trabalho são listados abaixo:

- PP altamente isotático H503 - (BRASKEM), IF 3,5g/10min a 230°C/2,16kg; densidade = 0,905g/cm<sup>3</sup>.
- Viniltrióxido de silano – VTES (Silan GF56, Wacker Chemie)
- Peróxido de dicumila – DCP (Aldrich Chemical Company)
- PP modificado com anidrido maleico – PPAM (Orevac CA100)
- Fibra de coco – FC (Amafibra)

### **4.2 MODIFICAÇÃO DO PP COM VTES**

A modificação do PP com VTES foi realizada em câmara de mistura fechada (Haake, modelo Rheomix 600p), equipada com reômetro de torque e dois rotores corrotatórios ajustados para 50 rpm, com volume total de 69cm<sup>3</sup>. O PP foi introduzido na câmara a 170°C e após 2 min foi adicionada uma solução contendo 0,1% (m/m) do peróxido e 7% (m/m) de VTES, com um tempo total de 10 min de reação. O VTES utilizado foi previamente destilado sob pressão reduzida. Após, a mistura foi cortada em pequenos pedaços e aquecida a 60°C, durante 4 horas, sob pressão reduzida, para eliminar algum VTES não reagido que pudesse estar presente.

### **4.3 PREPARAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO**

As fibras foram moídas em um moinho de facas Retsh SM2000. Posteriormente as fibras passaram por uma classificação granulométrica com a utilização de peneiras e de agitador contínuo Retsh. As fibras foram secas em estufa, com pressão de aproximadamente 30mmHg, a 80°C, por 8 horas, para minimizar a presença de umidade.

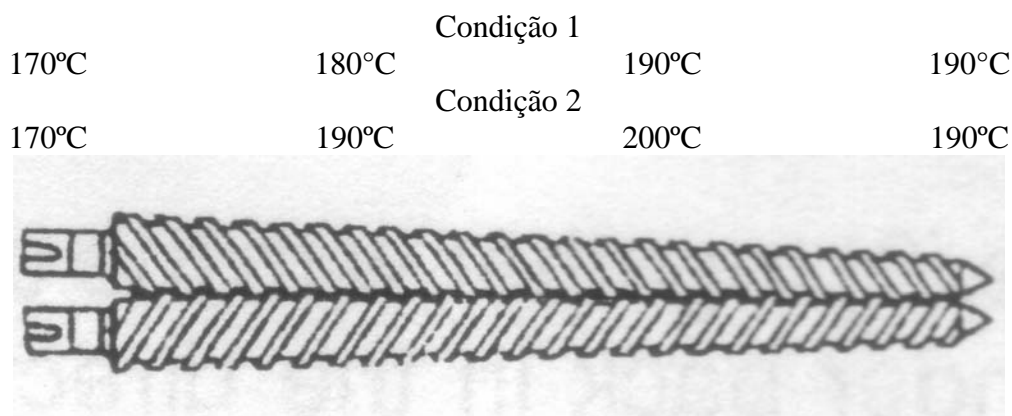
## 4.4 PROCESSAMENTO E MOLDAGEM DOS COMPÓSITOS

### 4.4.1 Compósitos obtidos em câmara de mistura

Os compósitos foram preparados na câmara de mistura com os rotores ajustados para 50 rpm. A temperatura de processamento foi de 180°C, com um tempo de mistura total de 5 min. Foram preparados compósitos contendo diferentes quantidades de fibras de coco e de PPVTES e PPAM. Em todas as formulações os constituintes foram misturados e introduzidos juntamente na câmara e a massa total foi mantida em 43g.

### 4.4.2 Compósitos obtidos em extrusora

Uma extrusora dupla rosca cônica corrotatória Haake, modelo Rheomex CTW100p, com a velocidade da rosca ajustada em 40 rpm foi utilizada na preparação dos compósitos. A Figura 7 mostra o perfil da rosca e as temperaturas utilizadas nas quatro zonas de aquecimento do equipamento durante o processamento.



Comprimento= 30cm Diâmetro= 20-30mm

Figura 7 – Perfil da rosca e perfis de temperatura utilizados no processamento por extrusão

Foram utilizadas duas condições de temperatura, sendo que na condição 2 o perfil utilizado foi de temperatura mais elevada, visando favorecer a atuação dos agentes de acoplamento. As fibras, o PP e também os agentes de acoplamento foram misturados e alimentados manualmente na extrusora. Após a extrusão os compósitos foram peletizados utilizando uma Peletizadora Seibt, modelo PS50.



#### 4.4.3 Obtenção dos corpos de prova por compressão

Foram preparados corpos de prova por compressão, utilizando prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710C. Os compósitos obtidos em câmara de mistura foram pré-aquecidos por 10 min e prensados por 4 min sob uma pressão de 2.500 lbf. Os compósitos extrudados foram pré-aquecidos por 3 min e prensados por 2 min na mesma pressão. Pequenos pedaços dos materiais obtidos na câmara de mistura ou *pellets* obtidos no processo por extrusão foram dispostos em molde vazado (gravata) para a obtenção dos corpos de prova.

#### 4.4.4 Obtenção dos corpos de prova por injeção

Os compósitos obtidos na condição 2 foram injetados em uma injetora ROMI Primax R, disponível no Instituto de Química. Já os compósitos obtidos na condição 1, preparados em menor quantidade, foram injetados em uma injetora HIMACO 1100 LH, disponível no CEFET/RS – Sapucaia do Sul. As temperaturas foram de 210, 200, 190 e 180°C para os dois equipamentos. A temperatura do molde foi de 75°C, e somente as dimensões do molde variaram para cada equipamento.

A Figura 8 mostra os corpos de prova preparados por compressão e injeção.

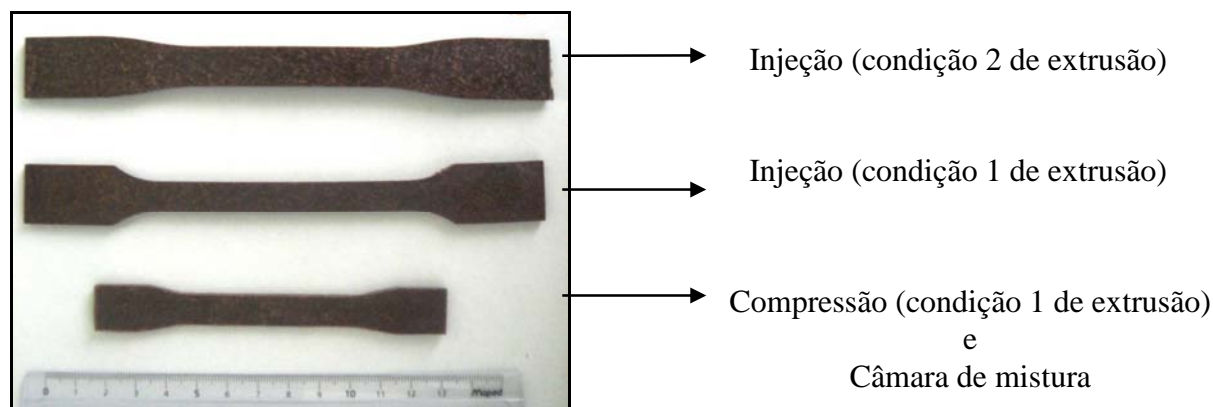


Figura 8 – Corpos de prova obtidos pelos diferentes processos de moldagem

## **4.5 CARACTERIZAÇÃO**

### **4.5.1 Caracterização do PPVTES**

- Espectroscopia no infravermelho (FTIR) - filmes finos do PP e do PPVTES obtidos por prensagem com temperatura de 190°C, 5 min de pré-aquecimento e 2 min na pressão de 2500 lbf foram analisados em um espectrômetro de FTIR Shimadzu 8300. O cálculo da área de uma banda típica do grupo silano relacionada à área de uma banda típica da cadeia do PP permite a determinação do grau de incorporação de silano na cadeia polimérica, através do uso de uma curva de calibração anteriormente obtida e em anexo [51]. Essa curva de calibração foi obtida utilizando a técnica de RBS, que permite a medida absoluta da razão de átomos de Si presentes na amostra. A partir da correlação linear obtida, o grau de incorporação de VTES no PP pode ser determinado com base unicamente nas análises por espectroscopia no infravermelho.

- Índice de Fluidez (IF) – Determinado em um plastômetro Ceast, Melt Flow Júnior, 2,16 kg à 230°C. As amostras foram pré-aquecidas por 420 s. Os cortes das amostras foram realizados a cada 30 s.

### **4.5.2 Caracterização das fibras de coco**

- Comprimento das fibras – as fibras foram distribuídas aleatoriamente em uma superfície plana e fotografadas com uma Câmera Sony Digital DSCT5. Posteriormente foram analisadas com o auxílio do programa J Image. Foram feitas as medidas de 220 unidades de fibras.

### **4.5.3 Caracterização dos compósitos**

- Testes de tração – Máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 10.000: os testes de tração foram realizados com a velocidade de 5mm/min, com célula de carga de 5kN, de acordo com ASTM D-638-90.

- Análise dinâmico-mecânica (DMA) – DMA TA Instruments modelo Q800: os testes foram operados em modo “single cantilever” com uma frequência fixa de 1Hz e uma taxa de aquecimento de 3°C/min, de -30°C a 130°C.

- Calorimetria diferencial de varredura (DSC) - Thermal Analyst TA Instruments modelo 2100: as análises foram feitas sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento

e resfriamento de 10°C/min. A temperatura de cristalização ( $T_c$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PP nos compósitos foram obtidos. O grau de cristalinidade do PP nos compósitos foi determinado pelo uso da relação:

$$X_c = (\Delta H_m / w \cdot \Delta H_m^o) * 100 \quad (1)$$

Onde:  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão obtida através do pico endotérmico,  $\Delta H_m^o$  é a entalpia de fusão descrita para o PP 100% cristalino (190 J/g) [88] e  $w$  é a fração em massa de PP nos compósitos.

As curvas de cristalinidade relativa ( $X_t$ ) foram obtidas através da integração do pico exotérmico. Os limites superiores e inferiores foram definidos a partir da diferencial desses picos.

- Análise Termogravimétrica (TGA) - TA Instruments, modelo Q50: a temperatura foi variada de 50°C até 800°C com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

- Ensaio de Impact Izod – EMIC, modelo AIC: As amostras foram entalhadas e submetidas aos testes de acordo com a norma D 256-97.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM 6060: as análises foram realizadas com o equipamento operando com uma voltagem de aceleração de 10kV. Foram analisadas as amostras fraturadas por tração e por fratura frágil em banho de nitrogênio líquido. As amostras receberam uma fina camada de ouro e as imagens foram obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários ou retro-espalhados.

- Absorção de água - As amostras foram primeiramente secas a 60°C por 8 horas antes da imersão em água destilada. Em determinados intervalos de tempos as amostras foram pesadas. O grau de absorção de água foi obtido utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{ABS H}_2\text{O (\%)} = (M_f - M_i) / M_i * 100 \quad (2)$$

Onde  $M_f$  é a massa final após absorção de água e  $M_i$  é a massa inicial seca da amostra. A quantidade de água absorvida foi obtida através da média de três corpos de prova.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 MODIFICAÇÃO DO PP COM VTES

O PP modificado com VTES foi obtido através da reação no estado fundido, com a utilização de um peróxido orgânico como iniciador. Uma solução contendo 0,1% (m/m) do DCP e 7% (m/m) do VTES foi adicionada ao PP fundido para reagir. Para a caracterização e quantificação do teor do monômero do VTES incorporado à cadeia de PP foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho, relacionada a uma curva de calibração, conforme descrito na Seção Experimental. A seguinte relação foi utilizada para estimar o grau de funcionalização (F) em massa do PPVTES preparado:

$$F (\text{g}\%) = 0,06834 * (A_1/A_2 - 0,8) * 4,53 \quad (3)$$

A análise de FTIR para o PPVTES mostra fortes bandas de absorção em 1080 e 1108  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), que são características do estiramento de ligações Si-O-C [51]. A área de integração dessas bandas foi comparada com a área da banda em 899  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_2$ ) relacionada aos grupos metila da cadeia do PP, para determinação do grau de funcionalização.

A Figura 9 mostra os espectros de FTIR para o PP e o PPVTES.

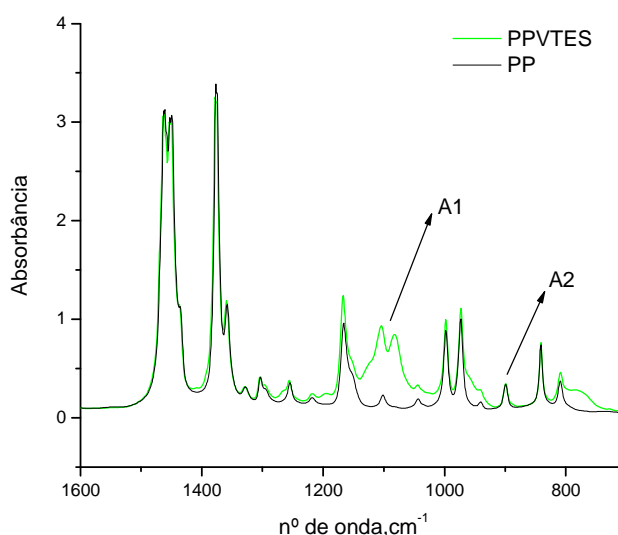


Figura 9 – Espectro de FTIR do PP e PPVTES

Para uma concentração de 7% (m/m) de VTES utilizada, o grau de funcionalização foi calculado em 2,35% (m/m). Contudo, este valor pode ser ligeiramente diferente, levando-se em conta que o VTES utilizado, mesmo após destilado, apresenta indícios de hidrólise parcial, o que pode interferir na intensidade das bandas características do grupo silano. O espectro de infravermelho para o VTES (Figura 10) mostrou uma banda próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$  associada a grupos hidroxila [89].

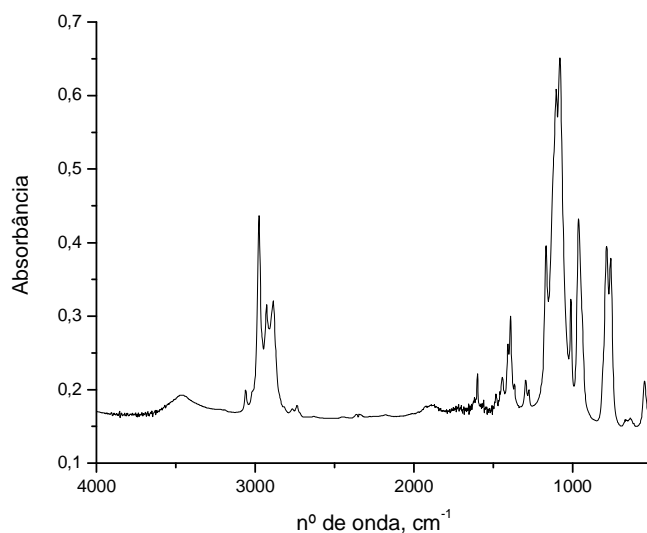


Figura 10 – Espectro de FTIR do VTES

Ainda assim, estima-se que o grau de funcionalização obtido de 2,35% (m/m) para o PPVTES é superior ao do PPAM comercial utilizado, que é aproximadamente 1% (m/m). Contudo, considerando que a massa molar da unidade de silano é aproximadamente o dobro da massa da unidade do anidrido maleico é possível verificar que o número de unidades funcionais incorporadas é muito semelhante, 1,2 e 1,0 mol, para 100g de PPVTES e PPAM respectivamente.

O PPVTES preparado contém em sua estrutura grupos alcóxila que irão atuar na superfície das fibras de coco, durante sua utilização como agente de acoplamento macromolecular em compósitos de matriz de PP. Outro fator que deve ser considerado para obter efetividade na adição desses agentes de acoplamento macromoleculares é a massa molecular que os mesmos apresentam. As cadeias desses agentes de acoplamento devem ser longas o suficiente, para que emaranhamentos possam ser formados com a cadeia da matriz polimérica, favorecendo a interação na interface dos compósitos [63]. Durante a reação de funcionalização, a formação de espécies radiculares juntamente com altas temperaturas e

elevado cisalhamento, podem resultar em quebra de cadeias e como consequência, a redução da massa molar [41]. O IF obtido foi de 33g/10min para o PPVTES, e > 100g/10min para o PPAM. A partir desses resultados, verifica-se que as cadeias do PPVTES são provavelmente mais longas do que as cadeias do PPAM.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO

A Figura 11 apresenta as fibras de coco como foram recebidas, longas e enoveladas.



Figura 11 – Imagem digital das fibras de coco

Observando a microscopia das fibras após a moagem (Figura 12), pode-se verificar que as fibras apresentam grande irregularidade nos seus diâmetros, sendo algumas muito mais finas que outras como consequência da irregularidade das fibras longas a partir das quais foram obtidas.

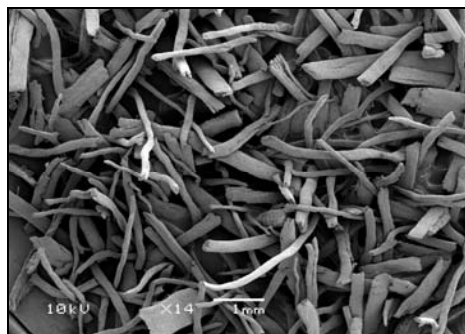


Figura 12 – Micrografia das fibras de coco moídas obtidas por MEV

A Tabela 4 mostra as peneiras utilizadas e a quantidade de fibras de coco que ficaram retidas após a peneiração.

Tabela 4 – Peneiras e distribuição de tamanhos das fibras de coco

| PENEIRAS (mesh) | ABERTURA (mm) | MASSA RETIDA (%) |
|-----------------|---------------|------------------|
| 16              | 1,190         | 5,9              |
| 20              | 1,000         | 11,2             |
| 28              | 0,580         | 15,3             |
| 32              | 0,500         | 19,6             |
| 48              | 0,297         | 21,7             |
| Fundo           | -             | 26,2             |

As fibras de coco retidas nas peneiras de 28 e 32 mesh foram misturadas e utilizadas na preparação dos compósitos. As fibras retidas no fundo durante a classificação foram peneiradas (170 mesh) e utilizadas somente em alguns sistemas específicos. O comprimento das fibras utilizadas (28 e 32 mesh) foi medido através de fotografias das fibras (Figura 13) e auxílio de um programa computacional. Foram medidas 220 unidades de fibras de coco, e aproximadamente 60% das mesmas apresentaram comprimentos entre 1 e 2 mm, como pode ser observado na Figura 14.

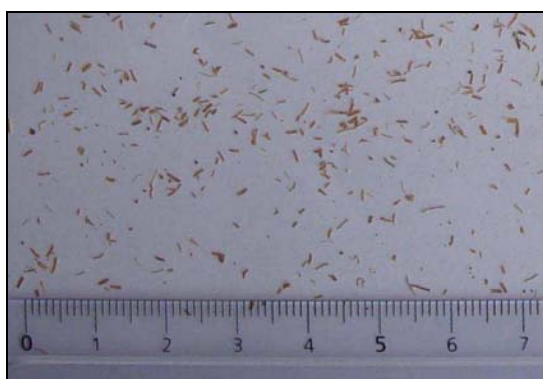


Figura 13 – Imagem digital utilizada para medir o comprimento das FC

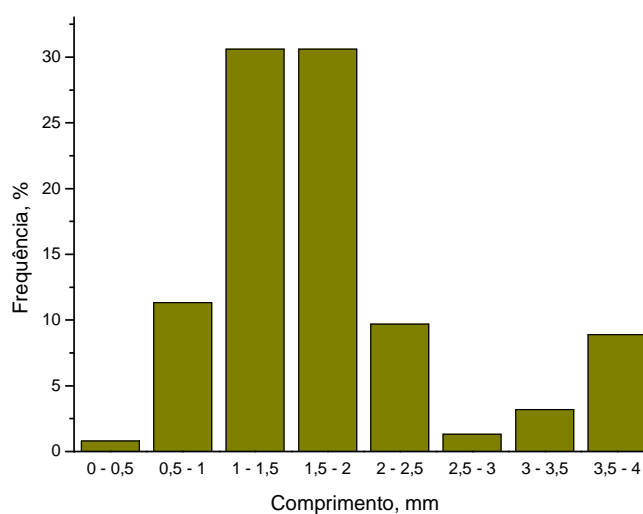


Figura 14 – Comprimento das FC utilizadas nos compósitos

A utilização de fibras curtas em compósitos de matrizes termoplásticas facilita o processamento dos compósitos, devido ao fato de que podem ser empregados processos que são comumente utilizados para as matrizes. Quanto menor o comprimento das fibras, menores são os efeitos da redução de tamanho causados pela sua quebra durante o processamento, como o realizado por extrusão [44, 90]. As fibras curtas também são utilizadas em estudos que visam avaliar a adesão interfacial em compósitos. O efeito da adição de agentes de acoplamento ou do tratamento das fibras é melhor visualizado quando o comprimento das fibras é inferior ao comprimento crítico [44].

### 5.3 COMPÓSITOS PREPARADOS EM CÂMARA DE MISTURA

#### 5.3.1 Processo de mistura

A Figura 15 mostra o comportamento do torque em relação ao tempo para os compósitos preparados com diferentes teores de fibras de coco.

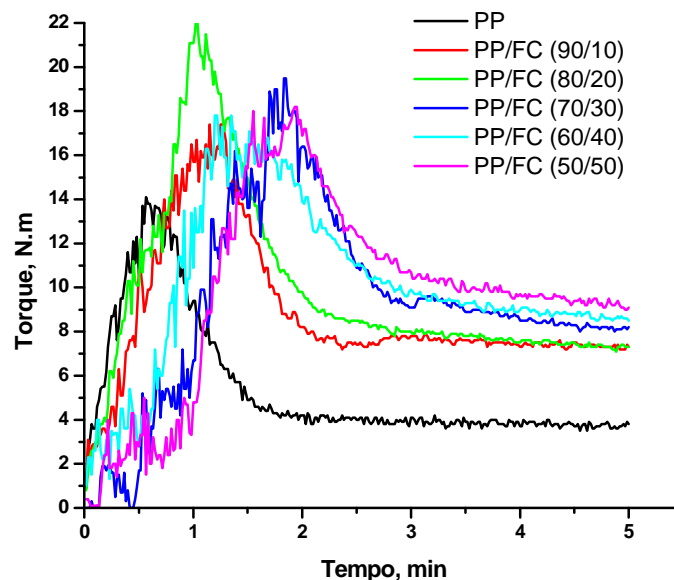


Figura 15 – Curvas de torque para o PP e os compósitos com diferentes teores de fibras

Inicialmente observa-se uma elevação do torque após a introdução dos constituintes, devido à resistência dos materiais no estado sólido. Após atingir um máximo, a curva de torque sofre uma diminuição devido à fusão do polímero, seguida de uma região de estabilidade, que se mantém até o final do processo de mistura, mostrando que o meio fica homogêneo. Com o aumento do teor das fibras de coco nos compósitos pode ser observado um atraso no pico máximo da curva de torque. Este atraso na fusão do PP pode ser ocasionado



pela maior dificuldade de homogeneização do meio na presença das fibras e, também, pelo maior tempo gasto na introdução manual dos constituintes na câmara de mistura. O monitoramento do torque também fornece, indiretamente, relação com a viscosidade do fundido. Observa-se um aumento no torque estabilizado para os compósitos com um aumento da quantidade de fibras, revelando também um aumento da viscosidade, considerando que a fase dispersa não funde durante o processo.

### 5.3.2 Propriedades mecânicas

Com intuito de melhorar a compatibilidade nos compósitos foram adicionados PPVTES e PPAM como agentes de acoplamento. Para avaliar a influência da concentração dos agentes de acoplamento nas propriedades foram preparados compósitos contendo 10% de fibras de coco e diferentes quantidades de PPVTES e PPAM. A quantidade desses agentes de acoplamento nos compósitos é de extrema importância para obtenção de boas propriedades mecânicas. Uma pequena quantidade pode não ser efetiva em promover a compatibilidade, enquanto que um excesso pode atuar desfavoravelmente, resultando em perda de propriedades mecânicas.

A Figura 16 mostra o comportamento do módulo elástico dos compósitos contendo 10% de fibras e diferentes concentrações de PPVTES e PPAM.

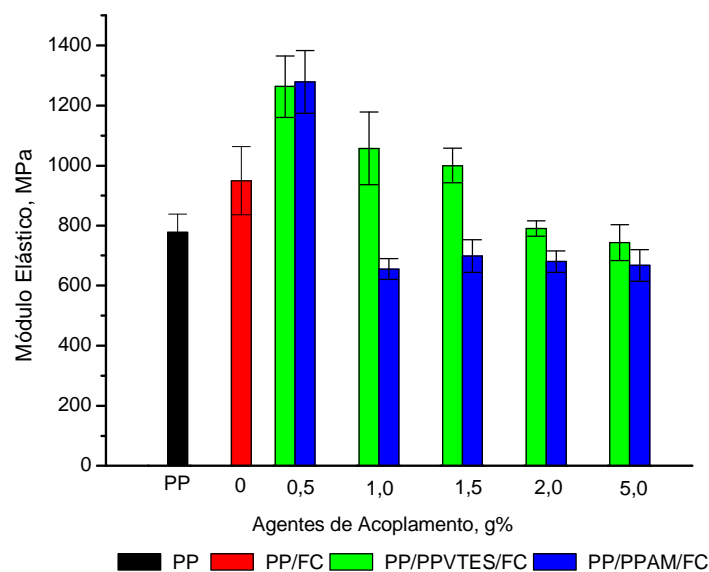


Figura 16 – Efeito da concentração de PPVTES e PPAM no módulo elástico dos compósitos contendo 10% de FC

O compósito contendo 10% de fibra apresentou módulo superior ao PP puro processado, indicando uma maior rigidez. O módulo elástico é visto por alguns autores não ser influenciado pelas características da interface, não sofrendo alteração com o grau de adesão interfacial dos constituintes [44, 63]. Contudo, em alguns sistemas melhoras são observadas [52]. Para os compósitos de PP/FC contendo 10% de fibras, foi observado um aumento maior que 60% com a introdução de 0,5% de ambos agentes de acoplamento, PPVTES e PPAM. Por outro lado, uma diminuição é observada com a introdução de quantidades superiores a 0,5% de ambos agentes de acoplamento. Quantidades maiores e crescentes de PPVTES levaram a uma diminuição progressiva nos valores de módulo dos compósitos. Para o PPAM, concentrações iguais ou superiores a 1% apresentaram valores de módulo similares, todos inferiores ao valor do módulo do homopolímero PP sem carga. Alguns autores já observaram comportamentos semelhantes, e a perda das propriedades é atribuída à migração do excesso dos agentes de acoplamento para o redor das fibras, que resultam em camadas rígidas ao redor das fibras, comprometendo o desempenho do material [73]. Outro fator que deve ser considerado é que ambos agentes de acoplamento, PPVTES e PPAM, apresentaram maior IF do que a matriz de PP (IF: PP; 3,5g/10min; PPVTES: 33g/10min; PPMA > 100g/10min), indicando que esses polímeros são provavelmente formados por cadeias mais curtas, com menor massa molar. Este fato pode também ser determinante nas propriedades mecânicas dos materiais, quando altas concentrações dos mesmos são adicionados aos compósitos.

Na Figura 17, é mostrado o comportamento da tensão máxima ( $\sigma_{\text{máx}}$ ) dos compósitos contendo 10 % de FC e diferentes concentrações de PPVTES e PPAM. A adição de fibras naturais geralmente diminui a tensão máxima suportada pelos compósitos. Neste estudo verificou-se uma redução na tensão máxima do PP, que foi de 30MPa para 23MPa após a adição de 10% de fibras de coco. O uso de diferentes concentrações de PPVTES e PPAM mostrou uma pequena melhora nos resultados de tensão, ficando estes um pouco superiores ao compósito não tratado, e não apresentando diferenças significativas entre si. Com base nestes resultados, a proporção dos agentes de acoplamento utilizada nos compósitos contendo maiores teores de fibras de coco foi mantida em 0,5% de PPVTES e PPAM para cada 10% de fibras utilizadas (razão 0,05).

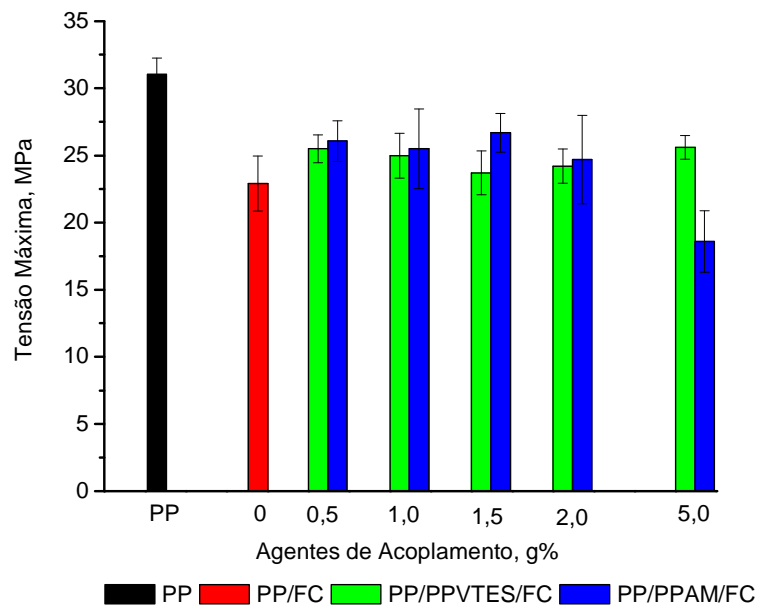


Figura 17 – Efeito da concentração de PPVTES e PPAM na  $\sigma_{\text{máx}}$  dos compósitos contendo 10% de FC

Os testes de tração também mostraram que o aumento da quantidade de fibras produz um aumento no módulo elástico dos materiais (Figura 18), devido ao alto módulo das mesmas, que se reflete na rigidez dos compósitos.

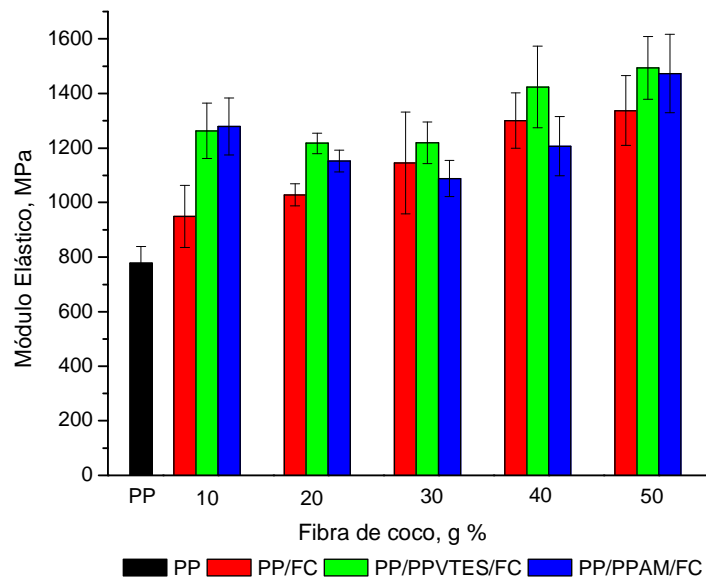


Figura 18 – Efeito do teor de FC e do PPVTES e PPAM no módulo elástico dos compósitos

A adição dos agentes de acoplamento melhorou o módulo elástico dos compósitos para quase todas as formulações. Observando os valores obtidos, mesmo com os altos desvios apresentados para os corpos de prova preparados por compressão, a atuação do PPVTES foi mais pronunciada. Esta melhora significativa nos valores de módulo com a presença dos agentes de acoplamento pode ser atribuída à melhor interação das fibras com o PP nesses sistemas, onde a transferência de esforços é facilitada.

Alguns trabalhos feitos com fibras curtas e materiais particulados relatam uma diminuição na resistência dos materiais, uma vez que a presença da fibra produz descontinuidades na matriz polimérica, dificultando a distribuição e transferência do esforço aplicado, e assim, reduzindo a tensão máxima suportada pelos compósitos [60]. Esse comportamento também pode ser atribuído a falhas na interface, ocasionadas por uma fraca interação dos constituintes. Neste estudo, não foi observada uma diminuição progressiva da tensão máxima com o aumento da quantidade de fibras, como pode ser visualizado na Figura 19. A adição de PPVTES e PPAM produziu uma ligeira melhora na tensão máxima de quase todos os compósitos contendo diferentes teores de fibras e, diferente dos resultados observados para o módulo elástico, o efeito foi mais significativo para o PPAM.

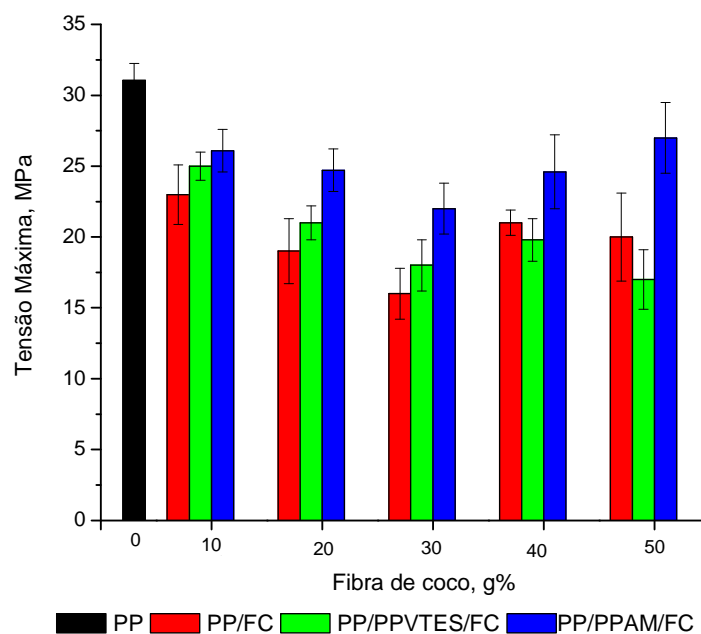


Figura 19 – Efeito do teor de FC e do PPVTES e PPAM na  $\sigma_{m\acute{a}x}$  dos compósitos

Mesmo após a adição dos agentes de acoplamento, a resistência dos compósitos foi inferior à do PP puro para todos os teores de fibra. A adição de agentes de acoplamento geralmente produz um aumento na tensão máxima suportada pelos compósitos, confirmada para muitos trabalhos envolvendo matrizes termoplásticas e fibras naturais. No presente estudo, a dificuldade de obter corpos de prova homogêneos através de moldagem por compressão pode ter escondido a atuação destes agentes de acoplamento na interface PP/FC, não sendo possível verificar seu efeito através dos testes estáticos de tração.

O alongamento dos compósitos diminuiu em relação ao PP puro. Durante os testes de tração o PP processado apresentou um comportamento dúctil enquanto os compósitos apresentaram comportamento semelhante a polímeros frágeis. A Figura 20 ilustra uma curva de tensão-deformação obtida para o PP e o compósito contendo 10% de FC.

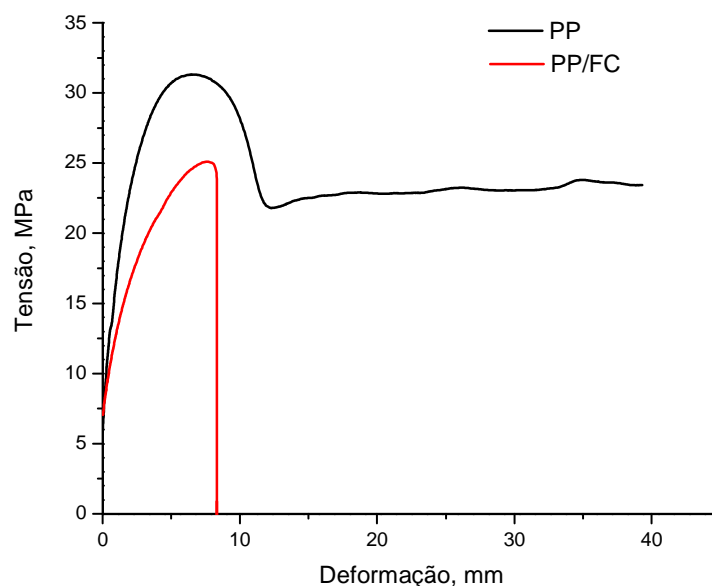


Figura 20 – Curvas tensão-deformação para o PP e para o compósito contendo 10% de FC

### 5.3.3 Propriedades dinâmico-mecânicas

As mudanças ocorridas nas propriedades dos materiais em relação a diferentes temperaturas e/ou frequências de oscilação, podem ser monitoradas por análises termodinâmico-mecânicas, caracterizando a resposta mecânica do material [91]. Este tipo de análise é muito importante para materiais poliméricos termoplásticos, que devido à sua natureza viscoelástica, exibem um comportamento durante a deformação e fluxo que são

dependentes da temperatura bem como do tempo, auxiliando na escolha de projetos e na aplicabilidade dos compósitos.

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) do material está relacionado com a energia armazenada no sistema, enquanto o módulo de perda ( $E''$ ) descreve a energia dissipada durante o processo. O  $\tan \delta$  ou fator de perda, é obtido através da razão  $E''/E'$  [75].

A Figura 21 mostra o comportamento do módulo de armazenamento do PP processado e dos compósitos não tratados contendo 10 e 50% de fibras de coco, em função do aumento da temperatura.

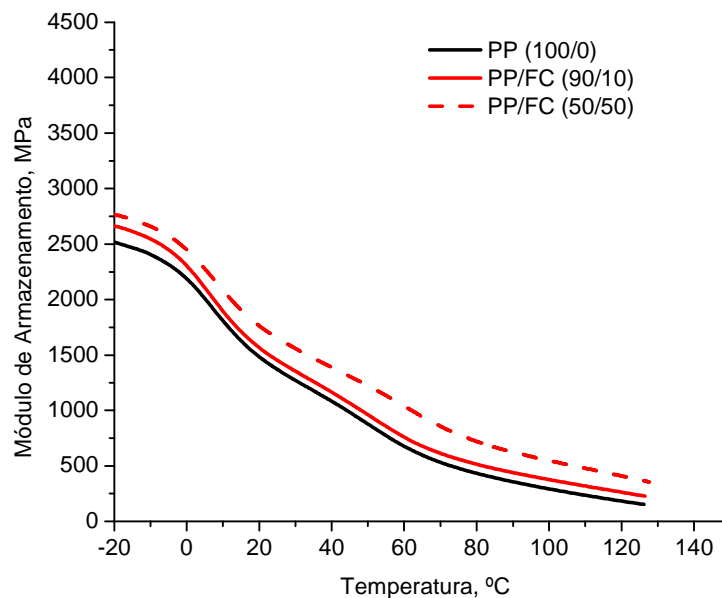


Figura 21 –  $E'$  para o PP e os compósitos contendo 10 e 50% de FC

Confirmando os resultados obtidos para o módulo elástico, a presença das fibras de coco ocasionou um aumento no módulo de armazenamento do material, indicando que a fibra atua como uma carga de reforço, conferindo maior rigidez aos compósitos. Com o teor de fibra o módulo de armazenamento também aumentou, como pode ser visualizado pelo maior módulo do compósito contendo 50% de fibras. Um decréscimo no módulo pode ser observado com o aumento da temperatura para todos os compósitos e para o PP, devido ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas.

Quando a energia aplicada não é armazenada elasticamente, esta pode ser perdida ou ocasionar um aumento de energia interna através de fricção molecular (dissipação de energia)

[76]. A Figura 22 mostra o módulo de perda para o PP e os compósitos contendo 10 e 50% de fibras sem a adição dos agentes de acoplamento, mostrando a energia viscosa dissipada para esses sistemas.

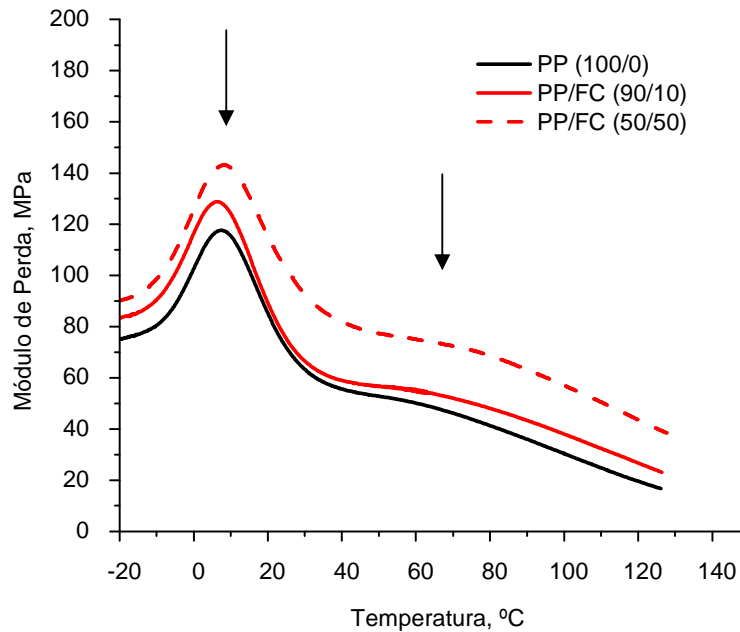


Figura 22 –  $E''$  para o PP e os compósitos contendo 10 e 50% de FC

Pode ser observado que o módulo de perda do material aumenta com a introdução das fibras de coco, indicando que a energia não armazenada é mais facilmente dissipada na presença das fibras. A dissipação de energia é favorecida pelo aumento da energia interna (aumento da temperatura) que ocorre a partir da fricção entre as partículas das fibras e as moléculas do PP. Este comportamento pode ser relacionado às curvas de  $\tan \delta$  para os mesmos sistemas, mostradas na Figura 23.

As curvas de  $\tan \delta$  para os compósitos apresentaram maiores valores comparado ao PP puro abaixo da  $T_g$ . Após esta temperatura somente o compósito contendo 50% de FC apresentou um comportamento diferenciado, com valores de  $\tan \delta$  superiores aos demais até 50°C. Acima de 50°C não foram observadas diferenças significativas.

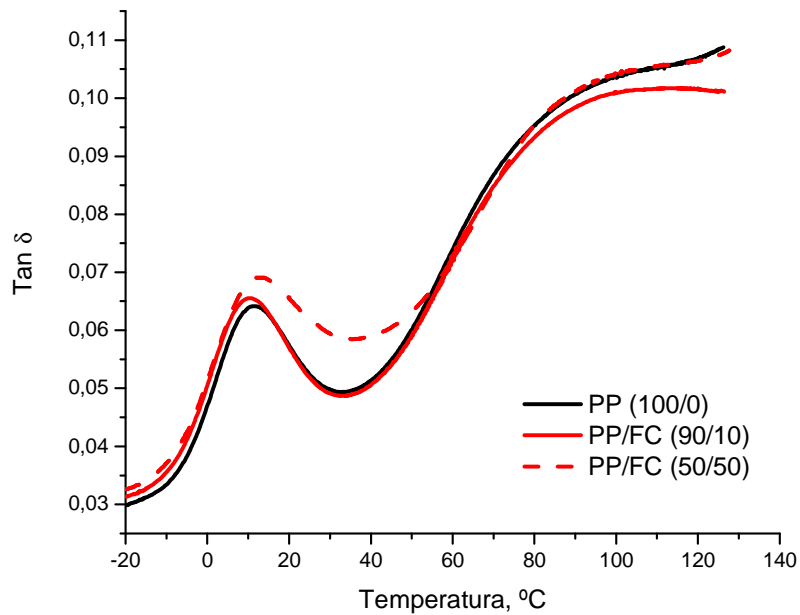


Figura 23 – Tan  $\delta$  do PP e dos compósitos contendo 10 e 50% de FC

Para uma ampla faixa de temperatura os polímeros geralmente exibem mais de uma região de relaxação ou transição [75]. As relaxações podem ser facilmente visualizadas nas curvas de módulo de perda do material e de tan  $\delta$ . Pode-se verificar que o PP puro e os compósitos apresentam duas transições de fase, uma por volta de 10°C e outra em 70°C na faixa de temperatura analisada. A primeira transição é denominada transição  $\beta$ , e está relacionada com a transição vítrea do material ( $T_g$ ) [83]. A  $T_g$  é a temperatura a partir da qual as cadeias amorfas a longas e curtas distâncias adquirem mobilidade [75]. A segunda é denominada transição  $\alpha$  e está relacionada com as relaxações associadas a defeitos presentes na fase cristalina [83]. Para o compósito contendo 50% de FC foi observado um deslocamento de 2°C para o pico máximo de tan  $\delta$  comparado ao PP puro, o qual é relacionado à  $T_g$  do material.

A concentração do PPVTES nos compósitos contendo 10% de fibras de coco também foi avaliada pelos testes de DMA. Confirmando os testes de tração, a adição de 0,5 % de PPVTES resultou nas melhores propriedades como pode ser visualizado pelo módulo de armazenamento dos compósitos contendo 10% de fibras e diferentes concentrações de PPVTES (Figura 24).



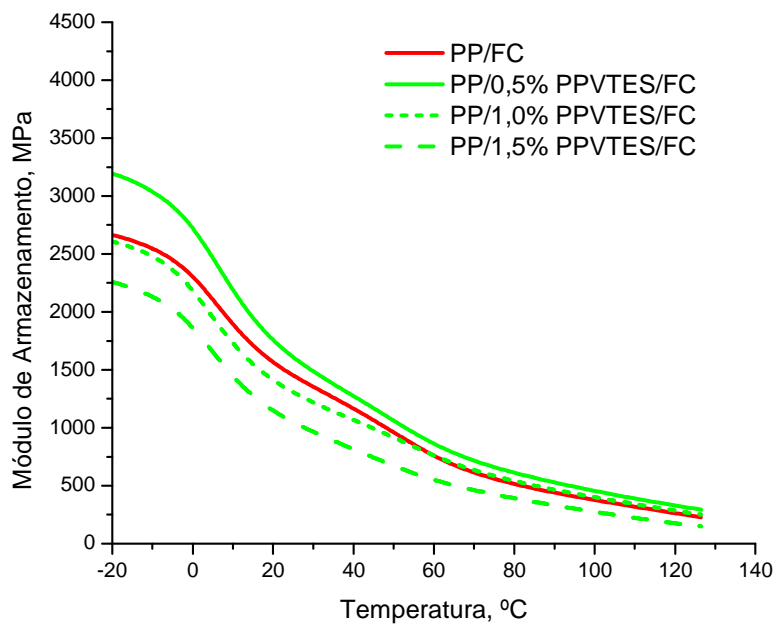


Figura 24 – E' dos compósitos contendo 10% de FC e diferentes concentrações de PPVTES

As concentrações maiores que 0,5% de PPVTES produziram uma diminuição no E' dos materiais, ficando esses inferiores ao compósito não tratado, indicando que a concentração escolhida foi a que melhor atuou na interface dos compósitos de PP/FC.

De acordo com a literatura, os grupos funcionais presentes na estrutura do PPAM formam ligações covalentes com as hidroxilas presentes na superfície das fibras [45]. Do mesmo modo, os grupos alcóxila presentes na estrutura do PPVTES são propostos reagirem com as hidroxilas resultando em ligações químicas [47].

Como foi visto, a dispersão de cargas ou fibras na matriz ocasiona mudanças nas propriedades mecânicas bem como no comportamento dinâmico-mecânico. As mudanças são provenientes de diversos fatores tais como concentração de carga e presença de agentes de acoplamento. Os módulos de armazenamento dos compósitos contendo 10 e 50% de fibras após a adição dos dois agentes de acoplamento, PPVTES e PPAM, são mostrados na Figura 25.

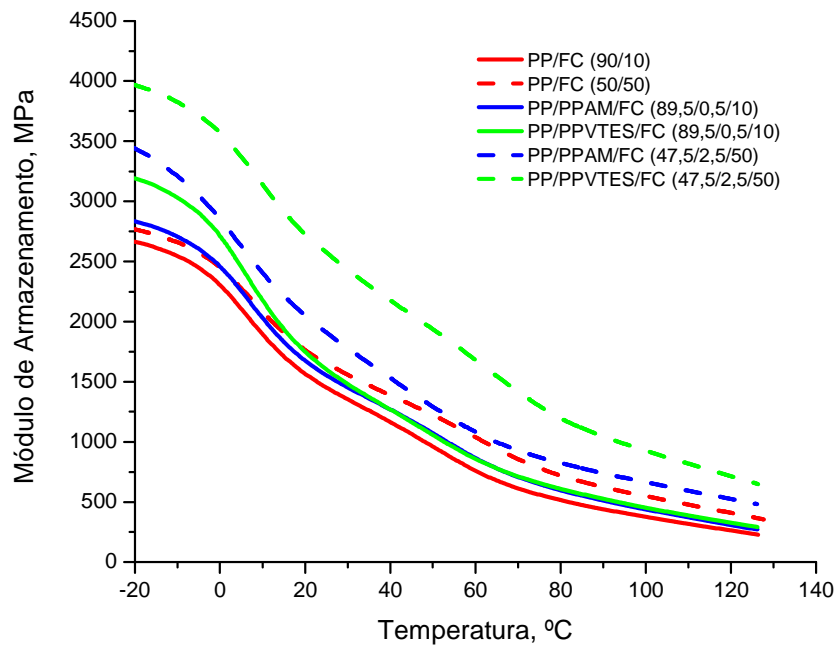


Figura 25 – E' dos compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTEs e PPAM

Pode-se verificar que a adição de PPVTEs e PPAM resultou em um aumento do E' frente aos compósitos não tratados, em toda a faixa de temperatura. Este comportamento é resultado do ataque dos agentes de acoplamento na superfície das fibras, melhorando a molhabilidade da fibra pela matriz e consequentemente o desempenho do material. Para as duas concentrações de fibras, 10 e 50%, o efeito do PPVTEs foi mais pronunciado que o do PPAM. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que o PPVTEs possui um grau de incorporação levemente superior ao do PPAM, resultando em uma maior interação na superfície das fibras, com a possibilidade de uma maior quantidade de grupos funcionais disponíveis a interagir com essas fibras. Outro fator é o menor índice de fluidez do PPVTEs que sugere maior massa molecular, permitindo o emaranhamento mais eficiente com as cadeias da matriz.

O mesmo comportamento observado para o E' dos compósitos foi obtido para o E'', a adição dos agentes de acoplamento também resultou em um aumento do E'' para os compósitos. Os resultados novamente mostraram um efeito mais pronunciado para o PPVTEs, principalmente nos compósitos contendo 50% de fibras de coco, indicando uma forte interação entre as partículas das fibras e as cadeias do PP, como pode ser visualizado na Figura 26.

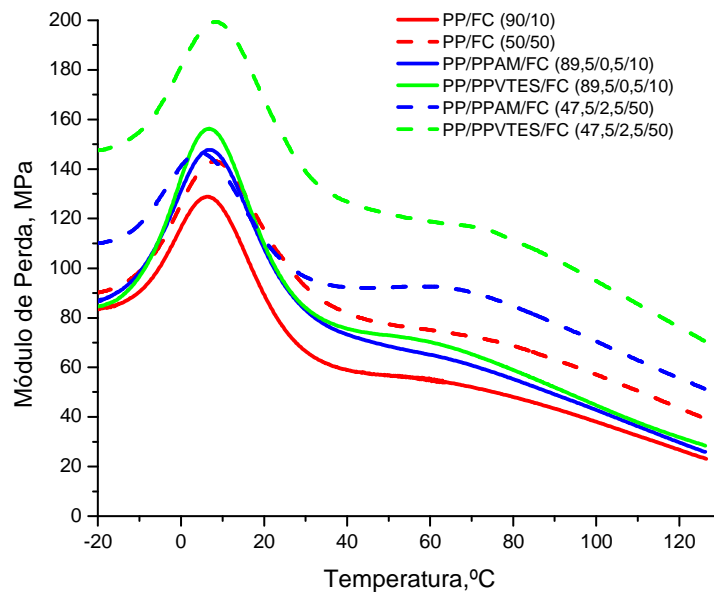


Figura 26 – E'' para os compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTES e PPAM

A  $T_g$  dos compósitos pode ser determinada através das três curvas obtidas pela análise de DMA ( $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ ). Os valores das  $T_{gs}$  dos compósitos determinados pelas curvas de  $E''$  foram deslocados para temperaturas um pouco superiores à  $T_g$  do PP. A partir do  $E''$  também pôde se observar que a transição  $\alpha$  nos compósitos contendo ambos agentes de acoplamento foi mais pronunciada do que nos compósitos sem a adição desses. Este fato indica que nos compósitos compatibilizados, as moléculas que causam essa transição podem estar próximas da interface PP/FC, em uma região transcristalina [83].

Diversos fatores devem ser considerados para entender as transições ocorridas no sistema na presença de agentes de acoplamento. A presença de agentes de acoplamento macromoleculares com massas molares inferiores ao da matriz podem atuar como plastificantes na matriz e produzir uma diminuição nos valores de  $T_g$ , como já encontrado para alguns compósitos preparados com fibras naturais e PPAM [92]. Por outro lado, a presença de agentes de acoplamento que resultam em interações entre seus grupos funcionais e as hidroxilas da superfície das fibras, restringe a mobilidade das moléculas e por consequência, aumenta a  $T_g$  do material.

A Tabela 5 mostra os valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em diferentes temperaturas e as  $T_{gs}$  determinadas através das curvas do  $\tan \delta$ , para o PP e para os compósitos contendo diferentes quantidades de FC, PPVTES e PPAM.

Tabela 5 - Valores de E' em diferentes temperaturas e o pico máximo de Tan  $\delta$

| PP    | PPVTES | PPAM | FC | E' (MPa) |       |      | T <sub>g</sub> (°C) |
|-------|--------|------|----|----------|-------|------|---------------------|
|       |        |      |    | - 20 °C  | 20 °C | 80°C |                     |
| 100,0 | 0      | 0    | 0  | 2517     | 1483  | 434  | 11                  |
| 90,0  | 0      | 0    | 10 | 2662     | 1563  | 516  | 11                  |
| 89,5  | 0,5    | 0    | 10 | 3190     | 1751  | 609  | 11                  |
| 89,5  | 0      | 0,5  | 10 | 2835     | 1676  | 598  | 11                  |
| 50,0  | 0      | 0    | 50 | 2766     | 1762  | 720  | 13                  |
| 47,5  | 2,5    | 0    | 50 | 3969     | 2724  | 1198 | 13                  |
| 47,5  | 0      | 2,5  | 50 | 3439     | 2052  | 823  | 11                  |

Da tabela podemos observar que os compósitos contendo as menores concentrações de fibras de coco (10%) apresentaram os valores das T<sub>gs</sub> iguais às do PP puro. Entretanto, a formulação contendo 50%, na presença do PPVTES, apresentou um valor de T<sub>g</sub> superior, sugerindo uma maior interação entre as fases, desse modo restringindo a mobilidade das cadeias do PP. O mesmo comportamento não foi observado para o compósito similar contendo PPAM. A melhor atuação do PPVTES também pode ser vista observando os valores de E' nas diferentes temperaturas. Como exemplo, a 20° C, o E' do compósito contendo 50% de fibras e PPVTES (2724 MPa) é aproximadamente 54% maior que o compósito contendo a mesma quantidade de fibra sem a presença do agente de acoplamento (1762 MPa).

### 5.3.4 Análises termogravimétricas

Uma das maiores limitações encontradas nos compósitos reforçados com fibras naturais é a degradação que as mesmas apresentam em temperaturas relativamente baixas, sendo muito importante analisar este comportamento para esses materiais [85]. A ocorrência de degradação das fibras durante o processamento dos compósitos pode ocasionar grandes mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais, geradas por alguns fatores tais como a mudança das estruturas das fibras e também a geração de substâncias voláteis que podem criar espaços vazios no compósito, levando a uma menor resistência [93]. A degradação das fibras também ocasiona mudanças no odor e na coloração dos compósitos. Estes fatores tornam essencial que sejam realizadas análises termogravimétricas destes materiais, levando em conta também, as diferenças na degradação dos constituintes das fibras naturais e como estas fibras atuam na estabilidade térmica da matriz.

A Figura 27 mostra os resultados da perda de massa (TG) e da derivada da perda de massa (DTG) para o PP, a fibra de coco e os compósitos contendo 10 e 50% de fibras.

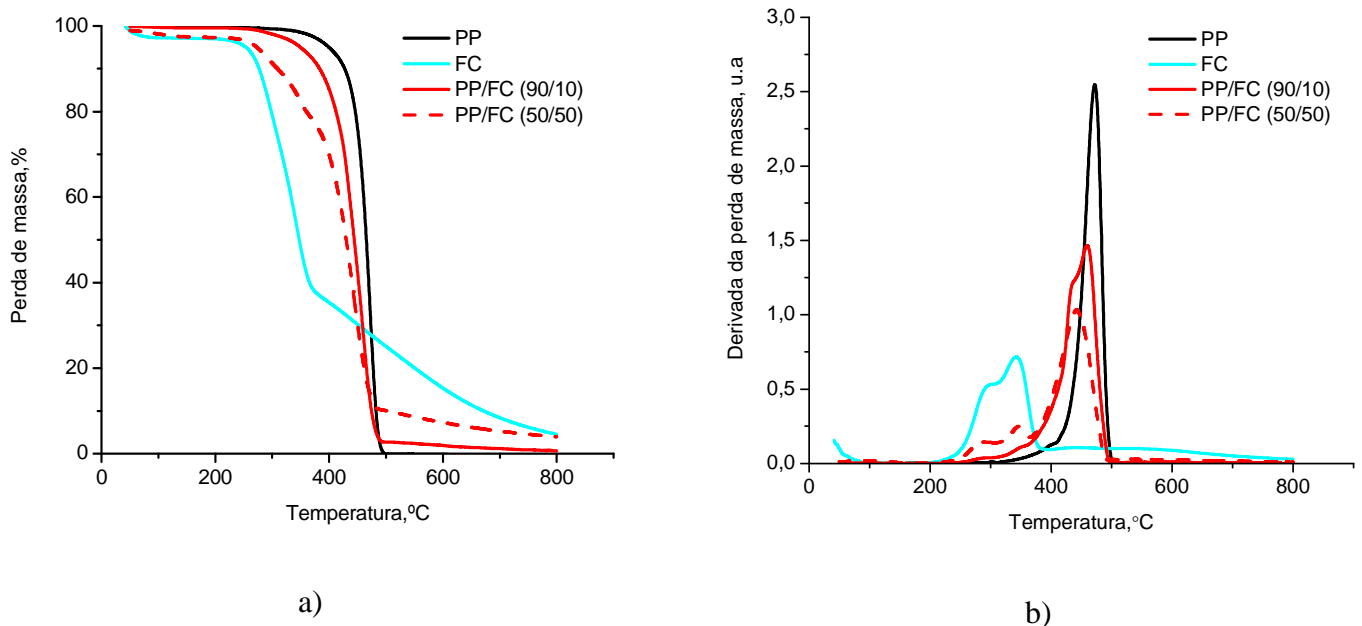


Figura 27 – Análises termogravimétricas para o PP, a FC e os compósitos contendo 10 e 50% de FC: a) TG e b) DTG

A análise de TGA para as fibras fornece informações sobre estabilidade térmica e composição das mesmas. Para a fibra de coco a degradação ocorre em três etapas. A primeira, em temperaturas abaixo de 100°C pode ser atribuída à perda de água absorvida. A segunda etapa inicia com a degradação do componente hemicelulose (200-290°C), seguida pela decomposição da celulose (240-350°C) e por fim a lignina (280-500°C) [28]. Acima de 500°C ocorre o processo de carbonização das fibras, que apresentam um resíduo de 4,2% ao final do processo.

Para o PP é observada uma estreita faixa de decomposição que ocorre em uma única etapa. O máximo da degradação do PP ocorre próximo à temperatura de 470°C, apresentando maior estabilidade do que as fibras. A massa residual de 0,7% ao final da análise mostrou que, mesmo na ausência de oxigênio, as cadeias do polímero são transformadas em compostos voláteis.

A análise termogravimétrica dos compósitos não mostrou a presença de água nesses materiais, porque os mesmos foram previamente submetidos a aquecimento sob pressão reduzida. Para os compósitos contendo 10 e 50% de fibras de coco, observou-se que a

degradação iniciou em temperaturas inferiores ao PP puro, devido à presença das fibras que são menos estáveis. Inicialmente são observadas as perdas de massa da hemicelulose e celulose presente nas fibras e, numa temperatura mais alta, a perda de massa da matriz de PP. Como esperado, a área dos picos da fibra nas curvas de DTG aumenta enquanto que a área do pico do PP diminui com o teor de fibra. O PP nos compósitos apresenta picos nas curvas de derivada da perda de massa em menores temperaturas que no polímero puro: 460°C e 442°C, respectivamente, para os compósitos contendo 10 e 50% de FC. Isso sugere que a carga adicionada induza a decomposição da matriz polimérica. Com o aumento da concentração de fibras, de 10 a 50%, pode ser observado um aumento no teor de resíduo dos compósitos.

A Figura 28 mostra as curvas termogravimétricas para os compósitos contendo 50% de fibra de coco mais PPVTES e PPAM.

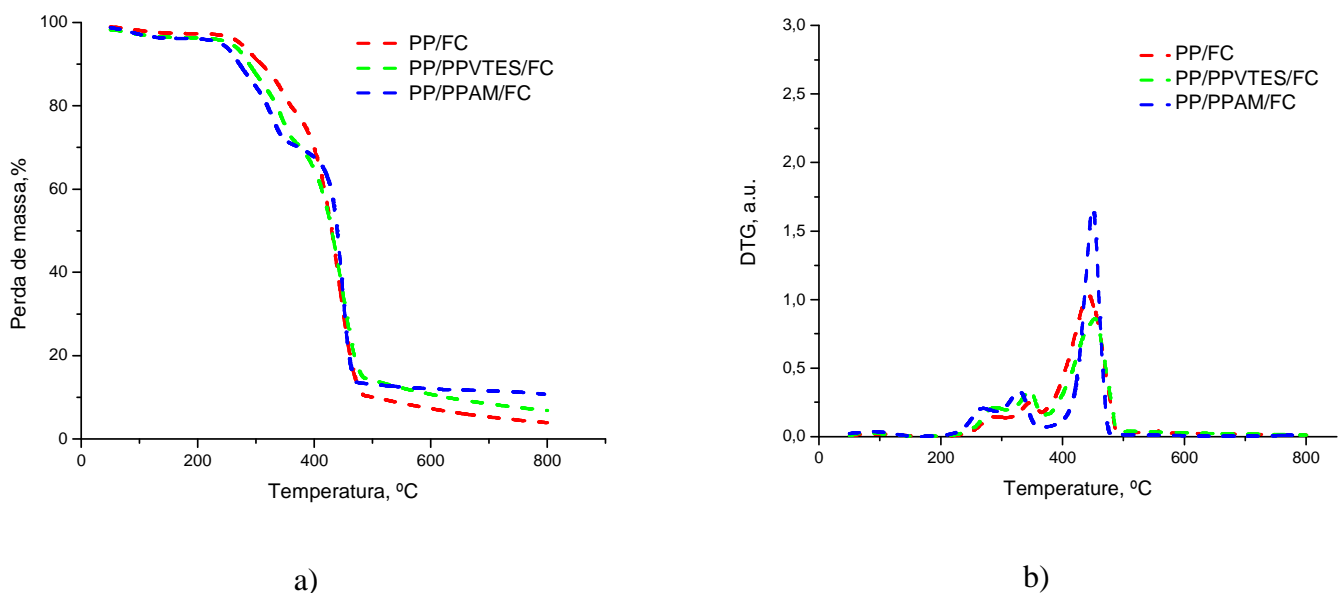


Figura 28 – Análises termogravimétricas dos compósitos contendo 50% de FC, PPVTES e PPAM: a) TG e b) DTG

A presença de PPAM e PPVTES mostrou que a estabilidade dos compósitos diminuiu, com a degradação iniciando primeiro que nos compósitos não tratados. Esse comportamento sugere que a degradação do PP possa estar sendo mais favorecida pelos radicais livres formados na decomposição dos constituintes das fibras, considerando que os agentes de acoplamento promovem uma maior interação entre as cadeias do PP e as fibras. É sugerido que a degradação térmica das matrizes nos compósitos é sensível à quantidade de carga adicionada, bem como aos diferentes tratamentos químicos presentes nas estruturas das cargas utilizadas [73].

### 5.3.5 Propriedades calorimétricas

A Tabela 6 lista as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) juntamente com o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para o PP processado e alguns compósitos selecionados.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos por DSC para o PP processado e diferentes formulações dos compósitos

| PP    | PPVTES | PPAM | FC | $T_m$ (°) $\pm 2$ | $T_c$ (°C) $\pm 2$ | $X_c$ (%) $\pm 5$ |
|-------|--------|------|----|-------------------|--------------------|-------------------|
| 100,0 | 0      | 0    | 0  | 163               | 118                | 48                |
| 90,0  | 0      | 0    | 10 | 164               | 116                | 48                |
| 89,5  | 0,5    | 0    | 10 | 164               | 116                | 52                |
| 89,5  | 0      | 0,5  | 10 | 163               | 116                | 51                |
| 70,0  | 0      | 0    | 30 | 163               | 118                | 55                |
| 68,5  | 1,5    | 0    | 30 | 164               | 117                | 47                |
| 68,5  | 0      | 1,5  | 30 | 163               | 116                | 49                |
| 60,0  | 0      | 0    | 40 | 164               | 119                | 52                |
| 50,0  | 0      | 0    | 50 | 164               | 120                | 52                |
| 47,5  | 2,5    | 0    | 50 | 163               | 119                | 55                |
| 47,5  | 0      | 2,5  | 50 | 163               | 117                | 48                |

Da tabela pode se observar que não ocorreram mudanças significativas na  $T_m$  do PP nos compósitos, ficando essas praticamente inalteradas nas diferentes composições analisadas. Com a adição das fibras à matriz de PP o  $X_c$  apresentou uma tendência de aumento. O efeito da adição dos agentes de acoplamento não resultou em uma tendência muito clara no  $X_c$ .

Em muitos trabalhos envolvendo matrizes termoplásticas e fibras naturais, é observado um aumento na  $T_c$  da matriz pela adição das fibras, o qual é atribuído ao efeito nucleante que as fibras ou partículas exercem sobre o polímero [49, 65]. A nucleação geralmente diminui o tamanho dos cristalitos e aumenta a temperatura de cristalização dos materiais [94]. No presente estudo não foram observadas diferenças na  $T_c$  dos compósitos com os diferentes teores de fibra. Visando estudar com mais detalhes o processo de cristalização a partir do estado fundido foi analisada a variação da cristalinidade relativa dos materiais ( $X_t$ ) em função do tempo e da temperatura. Considerando o pico exotérmico nas curvas de DSC foram definidas as temperaturas iniciais e finais dos processos de cristalização do PP (por diferenciação), as quais foram utilizadas como limites na integração das curvas para obtenção de  $X_t$ .

A Figura 29 mostra as curvas de  $X_t$  para o PP puro e nos compósitos em relação ao tempo e temperatura para toda a faixa de cristalização.

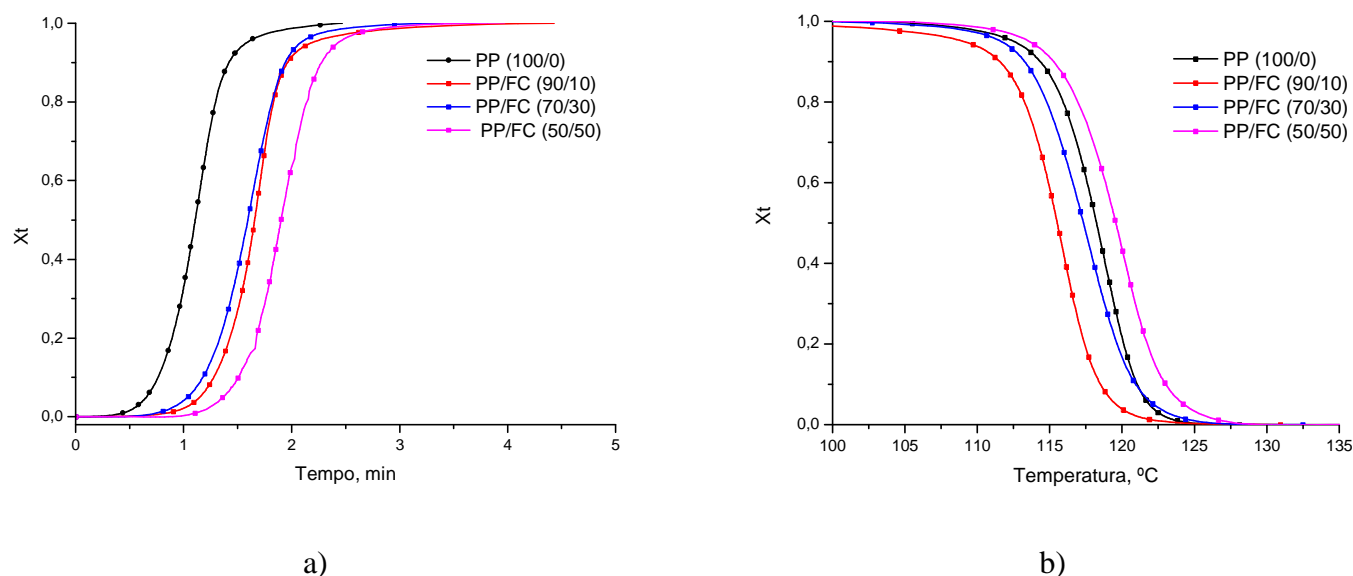


Figura 29 – Curvas de cristalinidade relativa para o PP e os compósitos:  
a) tempo e b) temperatura

Através das curvas, foi determinado o tempo necessário para cristalização de 50% do polímero,  $t_{1/2}$  (min). A Tabela 7 mostra o  $t_{1/2}$ , a temperatura inicial de cristalização do polímero - *onset* ( $T_o$ ) e a temperatura final de cristalização ( $T_f$ ).

Tabela 7 – Parâmetros obtidos pelo processo de cristalização não-isotérmico

| PP  | FC | $t_{1/2}$ (min) | $T_o$ (°C) | $T_f$ (°C) |
|-----|----|-----------------|------------|------------|
| 100 | 0  | 1,1             | 128        | 103        |
| 90  | 10 | 1,6             | 130        | 106        |
| 70  | 30 | 1,6             | 132        | 98         |
| 50  | 50 | 1,9             | 138        | 98         |

O processo de cristalização a partir do estado fundido é composto por duas etapas: a nucleação e o crescimento dos cristais. De acordo com a literatura o efeito nucleador de uma fase dispersa sobre a matriz polimérica pode resultar em uma diminuição do tempo de cristalização, devido ao maior número de núcleos formados que aceleram o processo [95]. A análise da Figura 29a) e dos dados de  $t_{1/2}$  mostra que o PP puro cristalizou mais rapidamente, indicando que as fibras não aceleraram o processo de crescimento dos cristais, ao contrário, tornaram o processo mais lento. A introdução das fibras de coco na matriz de PP produziu um



aumento em  $t_{1/2}$ . Esse efeito pode estar relacionado a uma possível obstrução que as fibras dispersas ofereçam ao movimento das cadeias poliméricas em direção aos cristalitos em crescimento.

As curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura e os dados das temperaturas inicial e final de cristalização mostram que a cristalização completa do PP puro ocorre em uma faixa mais estreita de temperatura do que nos compósitos. Por outro lado, todos os compósitos iniciaram o processo de cristalização em temperaturas superiores ao PP puro, ou seja,  $T_0$  aumentou, sugerindo que o início da cristalização tenha sido favorecido pelas FC. Esse resultado confirma que as fibras atuaram como nucleadoras.

### **5.3.6 Morfologia dos compósitos**

Através da análise dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível avaliar a dispersão das fibras no compósito bem como a atuação dos agentes de acoplamento na superfície fibra/matriz.

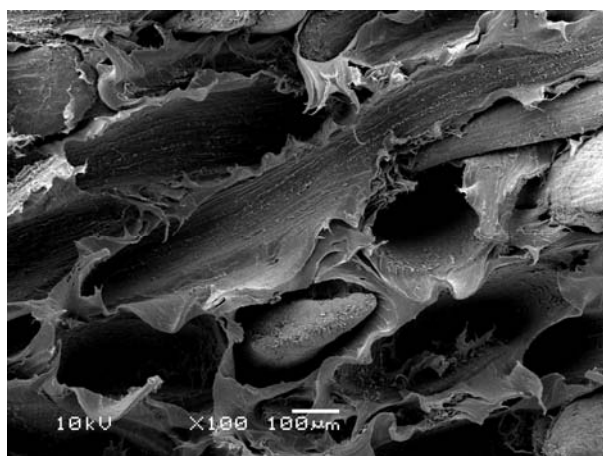
A análise de MEV também pode ser utilizada para melhor entender o comportamento de deformação dos compósitos durante uma solitação de esforço, pela visualização das superfícies dos corpos de prova após a fratura por tração. A análise das superfícies fraturadas por tração pode ser eficaz na interpretação do mecanismo de fratura dos compósitos.

A Figura 30 mostra as micrografias para os compósitos contendo 10 e 50 % de fibras de coco, com e sem a adição de PPVTES e PPAM, obtidas da superfície fraturada após os testes de tração. A partir das micrografias dos compósitos preparados com 10% de FC e sem a adição dos agentes de acoplamento, pode se observar a presença de buracos na matriz de PP, resultante do descolamento das fibras durante os testes de tração. Neste sistema não foi observada deformação plástica da matriz. Possivelmente após a transferência de esforços da matriz para a fibra, ocorre o descolamento na interface fibra/matriz, devido à fraca adesão entre os constituintes, e tensões friccionais junto com as tensões dos finais das fibras causam a falha no compósito [12]. Também é possível observar que as fibras presentes na matriz, apresentam-se separadas da matriz polimérica, indicando uma fraca adesão da fibra com a matriz. Para o compósito de mesmo teor de fibras contendo PPVTES, a superfície mostrou uma maior presença de fibras e também uma maior deformação na matriz, indicando uma maior compatibilidade entre o PP e as FC. Para o compósito com 10% de FC e PPAM

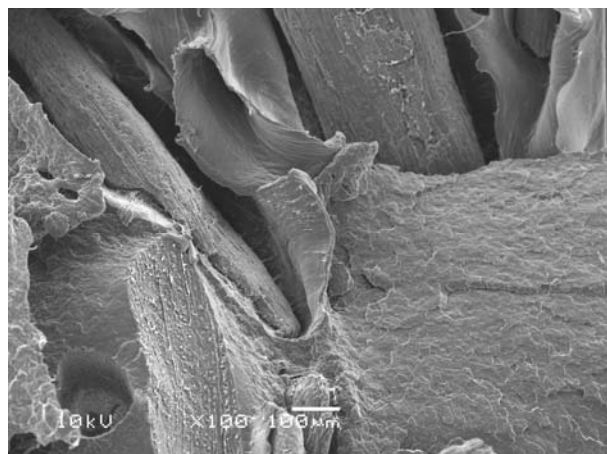
também foi verificada uma maior quantidade de FC presentes na matriz polimérica, algumas envoltas por uma camada de polímero.



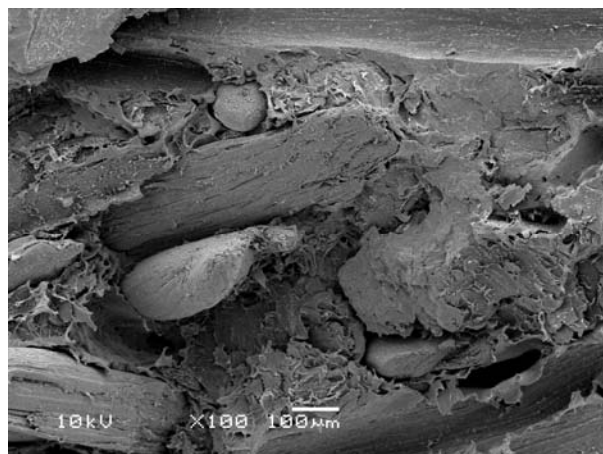
**PP/FC**



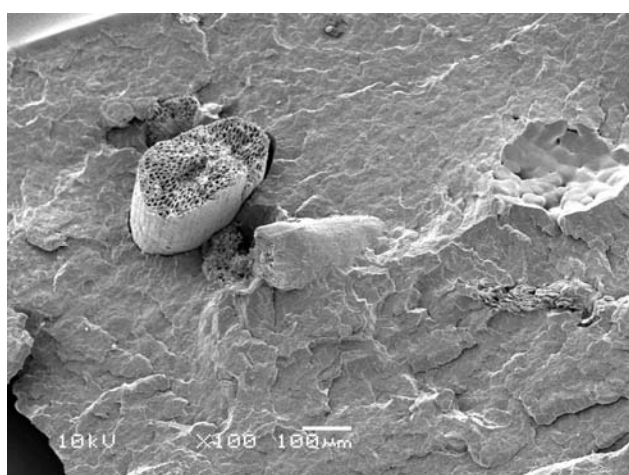
**PP/FC**



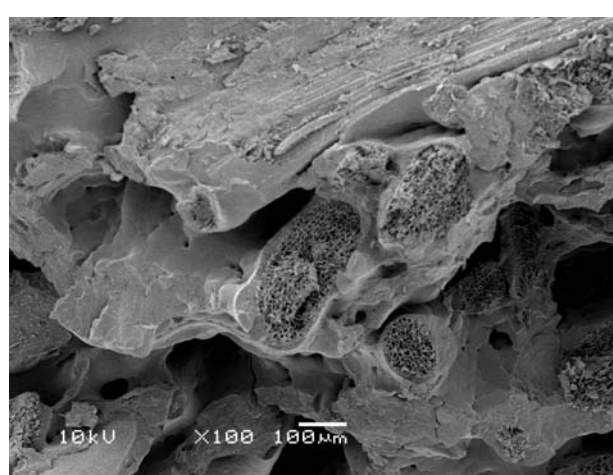
**PP/PPVTES/FC**



**PP/PPVTES/FC**



**PP/PPAM/FC**  
**10% FC**



**PP/PPAM/FC**  
**50% FC**

Figura 30 – Micrografias para os compósitos contendo 10 e 50% de FC e PPVTES e PPAM

Para os compósitos contendo 50% de fibras de coco uma maior quantidade de fibras pode ser visualizada pelas micrografias. No compósito não compatibilizado, foram observados claramente os espaços vazios resultante do descolamento das fibras na matriz, que mostram a fraca interface neste sistema. Para altos teores de fibra, principalmente sem a presença de agentes de acoplamento, a aglomeração das fibras pode ter efeito dominante em promover a falha nos compósitos [96]. Para os compósitos contendo PPVTES e PPAM, ambas as superfícies apresentaram a presença de fibras presas na matriz, indicando também uma boa atuação desses nos compósitos com alto teor de fibras. A superfície do compósito contendo PPAM mostrou-se mais homogênea, o que confere com os resultados de tensão obtidos pelos testes de tração, onde o efeito para esse foi mais pronunciado.

A superfície fraturada por criogenia do compósito contendo 10% de FC e 0,5% de PPVTES é mostrada na Figura 31. A partir da micrografia apresentada pode-se observar uma camada de polímero em volta das fibras, indicando uma boa adesão na interface PP/FC nos compósitos. Uma forte interação também pode ser atribuída à presença de fibras rompidas e aderidas na matriz de PP.

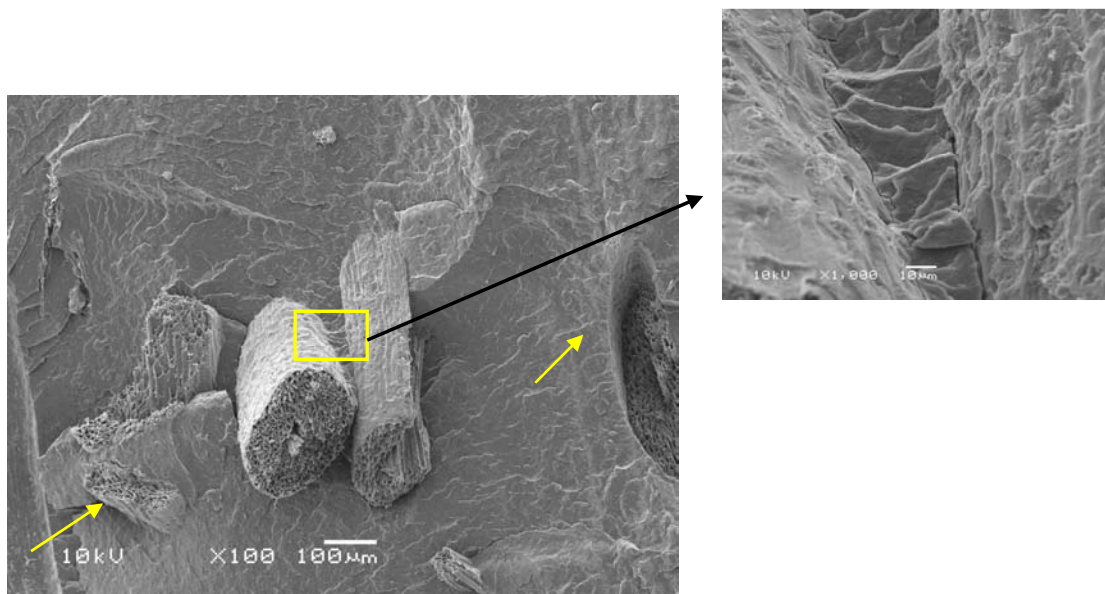


Figura 31 – Micrografia da superfície fraturada sob criogenia do compósito contendo 10% de FC e PPVTES (as setas apontam para fibras rompidas)

## 5.4 COMPÓSITOS PREPARADOS POR EXTRUSÃO

A extrusão é uma forma de processamento muito adequada para a preparação de compósitos contendo cargas ou fibras naturais curtas, onde uma efetiva mistura é necessária para garantir boas propriedades finais aos compósitos. Durante o processamento em extrusoras de duplo parafuso, por exemplo, a mistura resultante desses materiais é bastante homogênea, pois ela passa em diferentes blocos de mistura (zonas), resultando em um material com apropriada dispersão da carga na matriz [56,58].

Neste trabalho foram preparados compósitos utilizando 30% de fibras de duas faixas de tamanhos diferentes (170 e 28-32.mesh) e duas condições diferentes de extrusão (condição 1 - 170°C, 180°C, 190°C e 190°C; condição 2 - 170°C, 190°C, 200°C e 190°C). A condição 2 foi realizada com perfil de temperaturas superior ao da condição 1 com intuito de promover uma melhor atuação dos agentes de acoplamento. O processamento por extrusão produz uma maior quantidade de material, possibilitando assim, a moldagem por injeção, o que resulta em corpos de prova mais regulares e que permitem analisar melhor as propriedades. Com isso, os corpos de prova para análise de propriedades mecânicas foram preparados por compressão e por injeção, conforme descrito no Procedimento Experimental. A partir dos compósitos preparados, alguns fatores como a influência do tamanho das fibras, das diferentes condições de processamento e processos de moldagem foram avaliados. Na Tabela 8 são mostrados os diferentes compósitos processados por extrusão.

Tabela 8 – Formulação, perfil de temperatura e moldagem dos compósitos obtidos por extrusão

| PP    | PPVTES | PPAM | FC<br>28-32<br>mesh | FC<br>170<br>mesh | PERFIL DE<br>TEMPERATURA |               | MOLDAGEM           |
|-------|--------|------|---------------------|-------------------|--------------------------|---------------|--------------------|
|       |        |      |                     |                   | Condição<br>1            | Condição<br>2 |                    |
| 100,0 | 0      | 0    | 0                   | 0                 | X                        | -             | Compressão/injeção |
| 70,0  | 0      | 0    | 30                  | 0                 | X                        | -             | Compressão/injeção |
| 70,0  | 0      | 0    | 0                   | 30                | X                        | -             | Compressão         |
| 68,5  | 1,5    | 0    | 30                  | 0                 | X                        | -             | Compressão/injeção |
| 68,5  | 1,5    | 0    | 0                   | 30                | X                        | -             | Compressão         |
| 68,5  | 0      | 1,5  | 30                  | 0                 | X                        | -             | Compressão/injeção |
| 100,0 | 0      | 0    | 0                   | 0                 | -                        | X             | Injeção            |
| 70,0  | 0      | 0    | 30                  | 0                 | -                        | X             | Injeção            |
| 68,5  | 1,5    | 0    | 30                  | 0                 | -                        | X             | Injeção            |
| 68,5  | 0      | 1,5  | 30                  | 0                 | -                        | X             | Injeção            |

### 5.4.1 Propriedades mecânicas

A Figura 32 mostra as propriedades mecânicas dos compósitos extrudados utilizando a condição 1 e moldados por compressão contendo FC com os diferentes tamanhos.

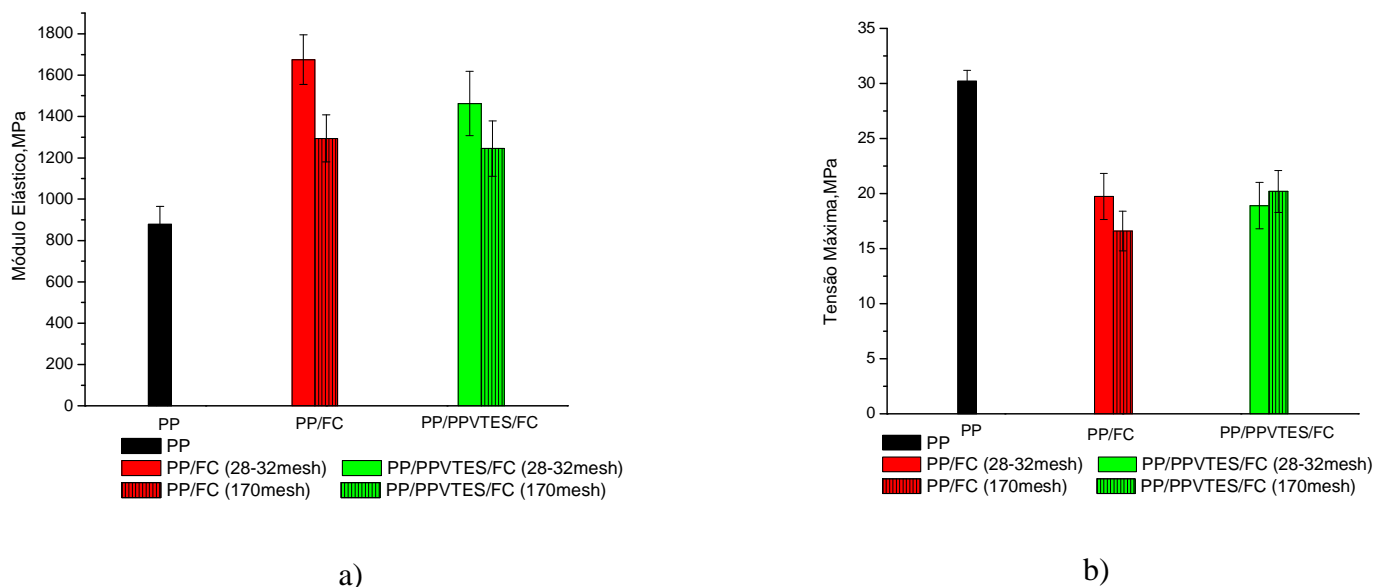


Figura 32 - Propriedades mecânicas dos compósitos obtidos pela condição 1 e moldados por compressão: a) módulo elástico; b) tensão máxima

Foi observado que todos os compósitos apresentaram um aumento significativo no módulo elástico em comparação ao PP puro. Os compósitos preparados com as FC de menor tamanho tiveram menor módulo elástico que os compósitos com fibra de maior tamanho. Esse resultado mostra que as fibras de maior tamanho conferem uma maior rigidez aos compósitos. No caso do compósito com FC 28-32 mesh (maior), sem agentes de acoplamento, o aumento no módulo foi superior àquele alcançado no compósito similar preparado em câmara de mistura. Esse resultado pode ser devido ao menor tempo de residência do material no equipamento durante a extrusão, que diminui os processos de quebra de cadeia do PP e de quebra das fibras, que podem ocorrer por ação do cisalhamento mecânico. Nestes sistemas, com as diferentes fibras, não foi possível verificar a ação interfacial resultante da adição de PPVTES.

Analisando os valores de tensão máxima, observa-se que a adição das FC provocou uma diminuição na tensão máxima dos compósitos, semelhante aos resultados obtidos em câmara de mistura. Também não foi possível observar a atuação dos agentes de acoplamento nessa

propriedade. Observando os desvios, os valores permanecem praticamente inalterados e todos inferiores ao PP puro.

Os resultados mostram que os compósitos apresentaram alongamento na ruptura inferiores ao do PP puro, que não se rompeu durante os testes realizados, não sendo verificado nenhum comportamento diferenciado entre as amostras dos compósitos testados.

Na Figura 33 estão representados os dados de módulo elástico e tensão máxima para os corpos de prova preparados por extrusão na condição 1, moldados por compressão e por injeção, para fins comparativos. O processo de moldagem por injeção mostrou propriedades distintas das dos compósitos moldados por compressão. Esse processo ocasiona mudanças nas propriedades dos materiais, devidos a fatores específicos. É visto que durante o processo de solidificação do polímero no molde, duas regiões caracterizam a morfologia dos compósitos [18]. A região central apresenta-se desordenada, enquanto que nas extremidades ocorre um alinhamento com o fluxo. O resultado são as fibras mais alinhadas, conferindo maior resistência mecânica aos materiais.

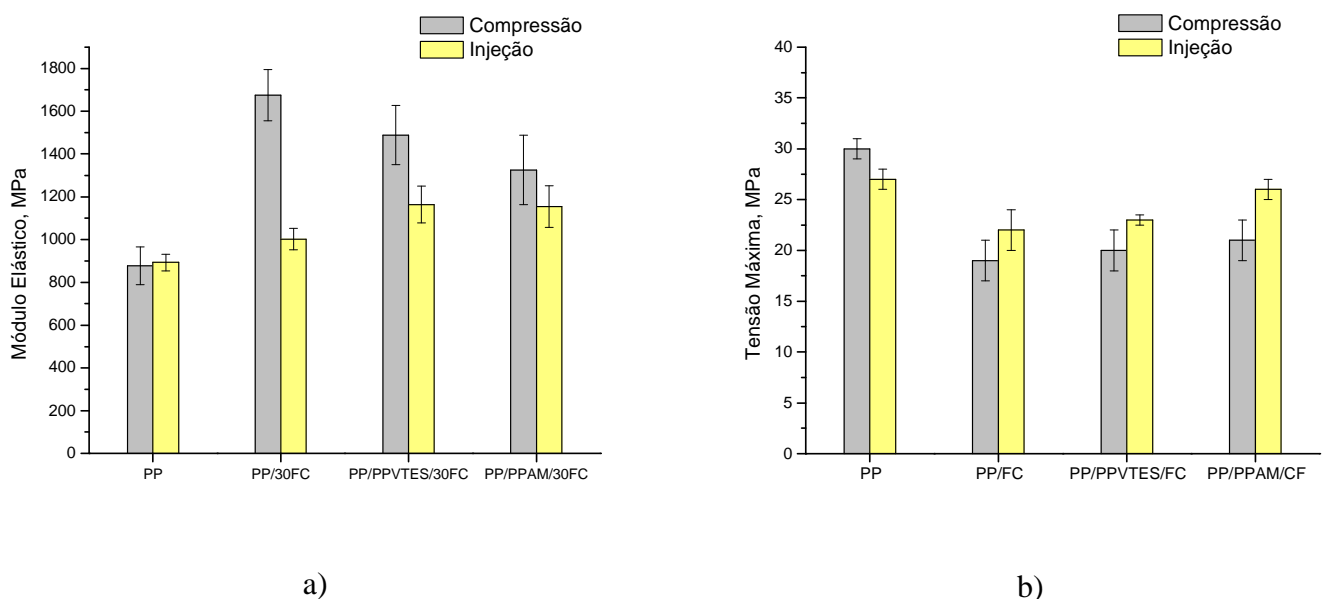


Figura 33 - Propriedades mecânicas obtidas por diferentes métodos de moldagem para a condição 1: a) módulo elástico; b) tensão máxima

Considerando que tanto as temperaturas quanto o cisalhamento aos quais os compósitos são submetidos são diferentes nos dois métodos de moldagem, comportamentos diferentes de módulo podem ser esperados. Observou-se que os compósitos moldados por injeção apresentaram menor módulo elástico que os compósitos moldados por compressão. Este

resultado pode ser atribuído às mudanças que ocorrem com as fibras naturais durante o processamento. Essas mudanças são a redução do tamanho das fibras e uma possível densificação, devido à alta porosidade das fibras naturais [97]. Na moldagem por injeção se espera a redução no tamanho das fibras, enquanto que na moldagem por compressão maior densificação pode acontecer.

Por outro lado, a tensão máxima foi levemente superior para os compósitos obtidos pelo método de injeção. Esse aumento não foi verificado para o PP processado, mostrando que a mudança está relacionada com a fase dispersa ou com a maior homogeneidade dos corpos de prova obtidos por injeção. Apesar de uma provável quebra das fibras, o processo de injeção pode ter produzido um maior alinhamento das mesmas, o que favoreceu o aumento da resistência desses materiais. Verificou-se que os valores de tensão máxima dos corpos de prova preparados por compressão foram praticamente idênticos aos valores obtidos nos materiais produzidos na câmara de mistura e também moldados por compressão. Esses resultados sugerem que as menores propriedades podem estar relacionadas às imperfeições dos corpos de prova preparados por esse método. A tensão máxima para o compósito contendo PPAM injetado foi equivalente à tensão máxima do PP puro.

A deformação dos compósitos injetados foi superior à dos compósitos moldados por compressão, contudo nesses sistemas também não foram observadas mudanças com a adição de PPVTES e PPAM, como pode ser observado na Figura 34.

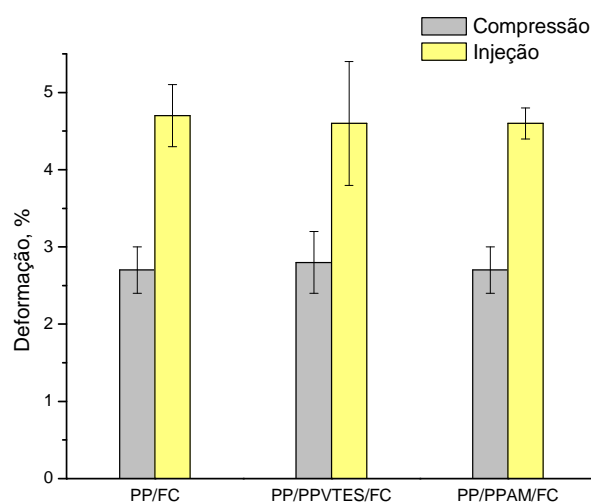


Figura 34 – Deformação dos compósitos obtidos pela condição 1 para os diferentes métodos de moldagem

A atuação desses agentes de acoplamento na interface dos compósitos, conferindo uma boa adesão por fortes interações ou até mesmo ligações, também depende do modo de preparação dos compósitos. O tempo de residência do material na extrusora é menor que nos processos realizados em câmara de mistura, podendo não haver tempo suficiente para que ocorra uma efetiva interação entre os constituintes. Para verificar esta proposta, poderia se modificar a velocidade da rosca para aumentar o tempo do material no equipamento, mas uma velocidade muito baixa pode não proporcionar uma efetiva dispersão das FC na matriz. Outro parâmetro do processamento, como o perfil de temperatura utilizado, também pode influenciar na melhor atuação dos agentes de acoplamento nos compósitos. O aumento das temperaturas pode favorecer a interação dos grupos funcionais presentes nos agentes de acoplamento com a superfície das fibras, e com isso melhorar a atuação dos mesmos. Por isso, os mesmos sistemas preparados na condição 1, para as fibras de maior tamanho, foram processados com perfil de temperatura na condição 2. No perfil adotado a terceira zona teve uma temperatura máxima de 200°C, visando favorecer possíveis reações entre os agentes de acoplamento e as fibras e a matriz. O aumento no perfil de temperatura durante o processo de extrusão também ocasiona uma diminuição na viscosidade da matriz, o que pode promover uma maior molhabilidade das fibras na matriz.

A Figura 35 mostra as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na condição 2, moldados por injeção.

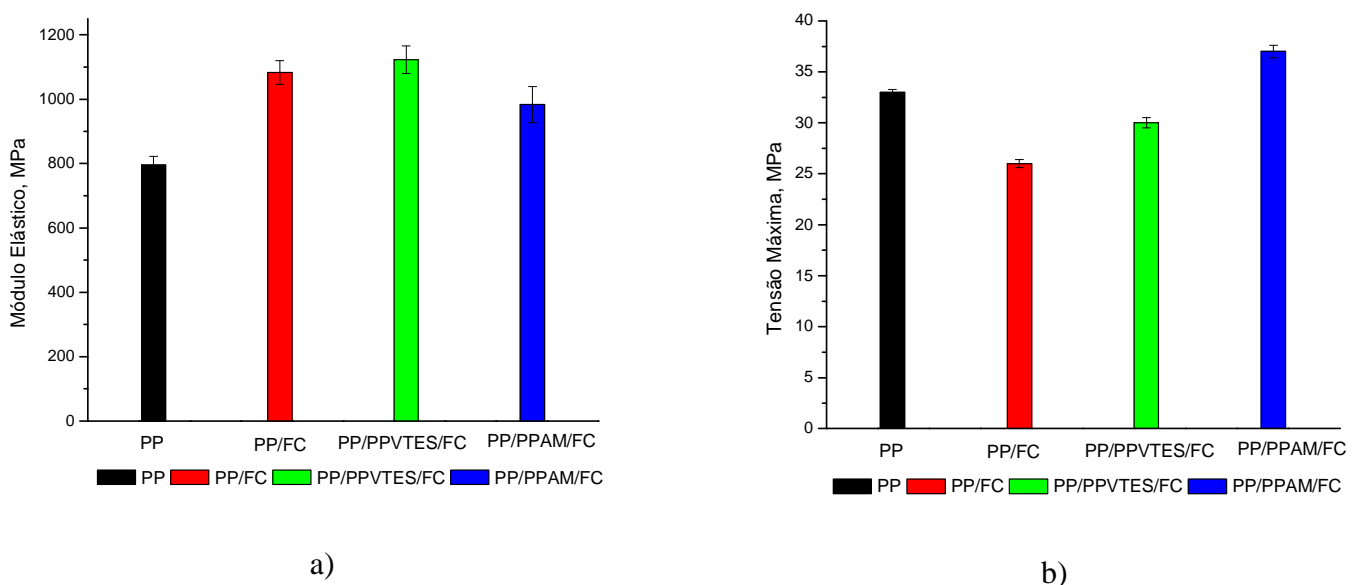


Figura 35 - Propriedades mecânicas dos compósitos injetados obtidos pela condição 2:  
a) módulo elástico; b) tensão máxima



Pode-se verificar que o módulo elástico dos compósitos foram maiores que o do PP puro, porém não ocorreram mudanças significativas nos módulos com a adição de PPVTES e PPAM. Contudo, foi possível verificar um aumento da  $\sigma_{\text{máx}}$  nos sistemas contendo PPVTES e PPAM, comparados ao compósito sem a adição dos agentes de acoplamento. Esses resultados mostram que o aumento da temperatura durante o processo favoreceu a atuação dos agentes de acoplamento nos sistemas, e o efeito foi mais pronunciado para o PPAM que apresentou resistência mecânica superior ao PP puro.

#### 5.4.2 Propriedades de Impacto

Os testes de impacto fornecem informações sobre a tenacidade ou resistência dos materiais sob deformação em alta velocidade [98]. Para os compósitos contendo fibras naturais curtas, geralmente observa-se uma diminuição na energia de impacto absorvida com o aumento da adição da carga [60]. Neste estudo os compósitos extrudados na condição 2, contendo 30% de FC 28-32 mesh foram submetidos a análises de impacto, visando avaliar o efeito dos agentes de acoplamento utilizados. Os resultados são mostrados na Figura 36.

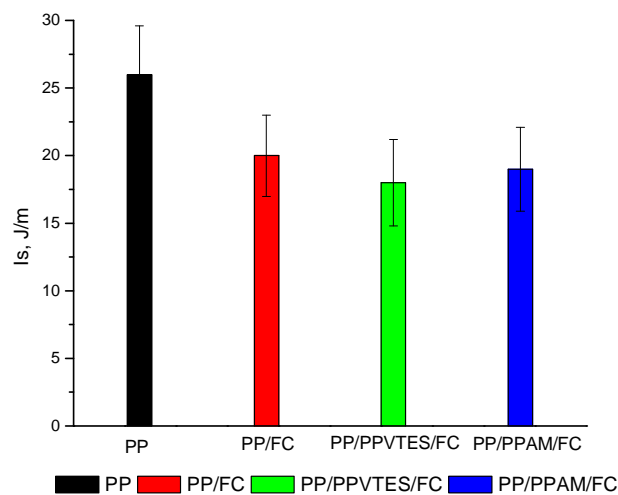


Figura 36 - Impacto dos compósitos injetados obtidos na condição 2

Os resultados dos testes para esses sistemas mostraram que a adição das FC diminuiu a resistência ao impacto dos compósitos comparativamente ao PP puro. A adição dos agentes de acoplamento não mostrou diferença significativa frente aos compósitos sem a adição dos agentes de acoplamento.

### 5.4.3 Propriedades dinâmico-mecânicas

A Figura 37 mostra o comportamento de  $E'$  e  $E''$  para o PP e os compósitos preparados com as fibras de diferentes tamanhos.

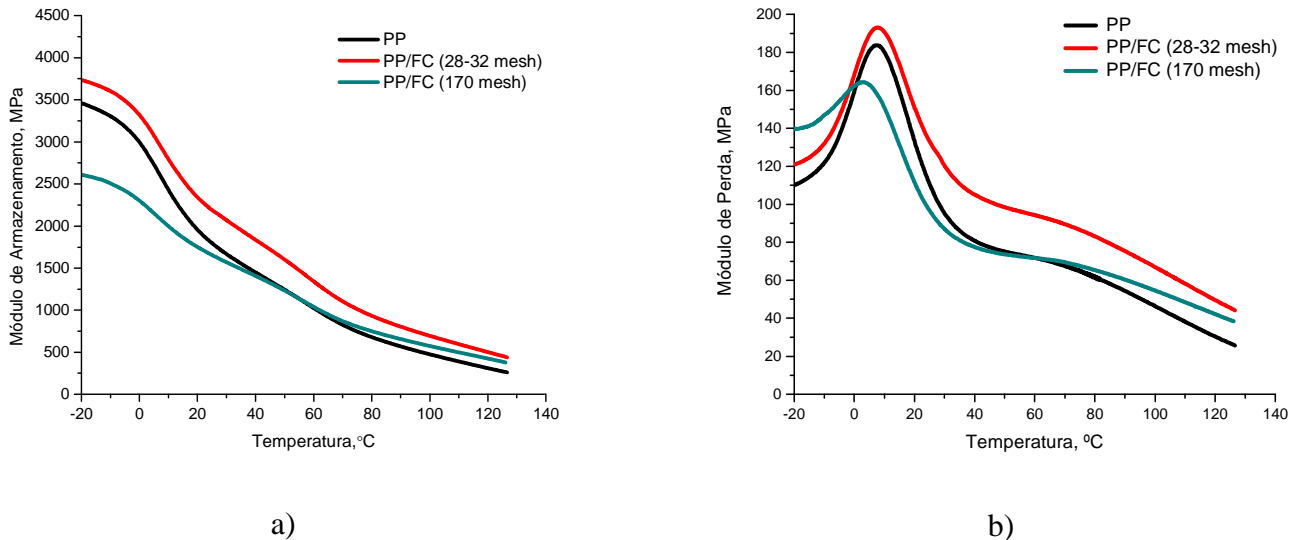


Figura 37 - Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos contendo FC de diferentes tamanhos: a)  $E'$ ; e b)  $E''$

Verificou-se que o compósito com as FC de menor tamanho, apresentou módulo de armazenamento inferior ao do PP puro em temperaturas até cerca de 50°C, mostrando que nessa faixa de temperatura as partículas dispersas não aumentam a rigidez do material. Entretanto, acima de 50°C esse comportamento se modifica, com o módulo de armazenamento do compósito ficando ligeiramente superior ao da matriz polimérica. Por outro lado, o compósito com as FC de maior tamanho aumentou o  $E'$  em toda faixa de temperatura, em comparação ao PP processado, mostrando que a fase dispersa está aumentando a rigidez do material, de maneira semelhante aos compósitos preparados em câmara de mistura.

Analisando o módulo de perda,  $E''$ , podemos verificar que o comportamento dos três sistemas foi semelhante ao do módulo de armazenamento. A presença das FC de menor tamanho deslocou a transição  $\beta$ , correspondente à transição vítrea, para temperaturas inferiores, indicando que nesses sistemas a movimentação das cadeias é facilitada, em comparação com as fibras maiores, para as quais não foi verificada variação na  $T_g$ .

A Figura 38 mostra o comportamento do  $E'$  dos sistemas na presença dos agentes de acoplamento, com corpos de prova preparados por compressão e injeção.

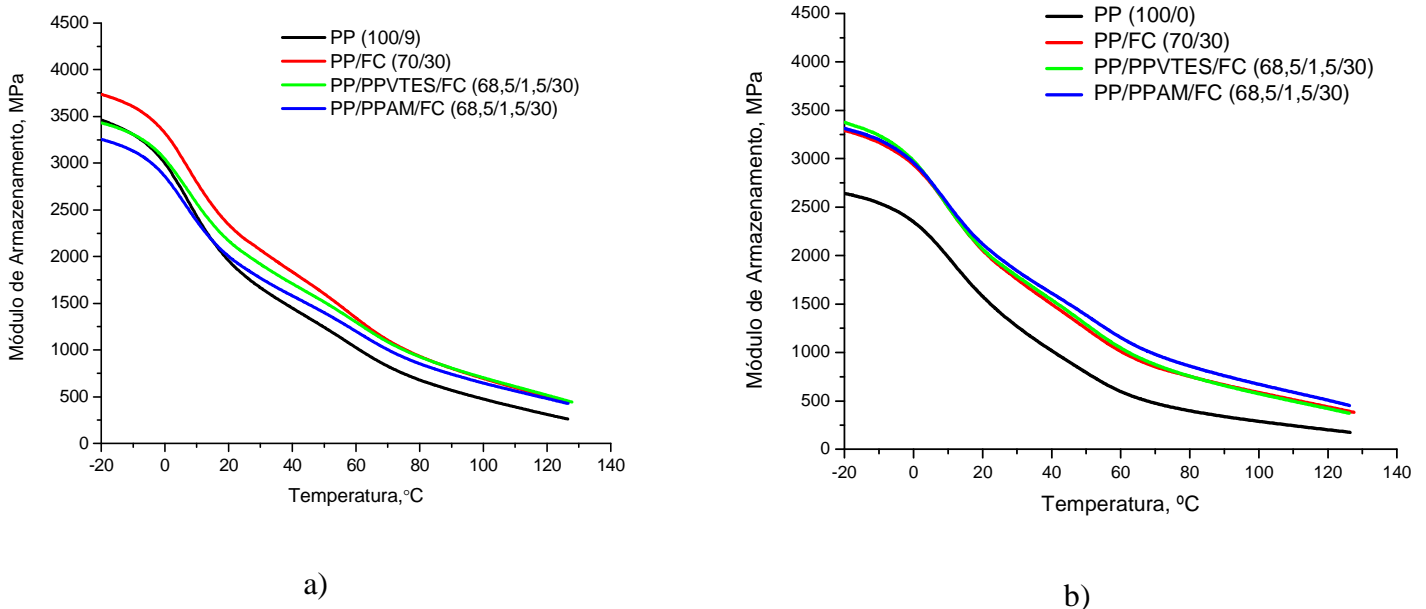


Figura 38 –  $E'$  do PP e dos compósitos obtidos por diferentes métodos de moldagem para a condição 1: a) compressão e b) injeção

Verificou-se que os agentes de acoplamento não produziram melhoras no  $E'$  dos compósitos preparados por extrusão. Além disso, nos compósitos moldados por compressão, a adição de PPVTES e PPAM reduziu o  $E'$  frente ao compósito sem agentes de acoplamento. Já nos compósitos moldados por injeção, os valores de  $E'$  em toda faixa de temperatura foram superiores ao PP puro e permaneceram praticamente iguais nas diferentes formulações.

O  $E'$  pode ser comparado ao módulo elástico dos testes de tração e, confirmando os resultados obtidos naqueles testes, o comportamento de  $E'$  mostrou que os compósitos moldados por injeção apresentam módulos mais baixos.

A Figura 39 mostra o  $E''$  dos compósitos moldados pelos dois processos. A partir do  $E''$  dos compósitos foi possível verificar que a presença das fibras de coco favorece a dissipação de energia durante o ciclo dinâmico. Não ocorreram diferenças significativas nas temperaturas das duas transições observadas ( $T_g$  e transição  $\alpha$ ) para os sistemas moldados por compressão. Para os compósitos injetados a  $T_g$  do compósito contendo PPVTES foi levemente deslocada para temperaturas inferiores. As intensidades das transições são distintas nos dois métodos de

moldagem, sendo que a transição  $\alpha$  dos compósitos contendo PPAM é bastante pronunciada. Isso indica que nesses sistemas a fase cristalina apresenta mais defeitos.

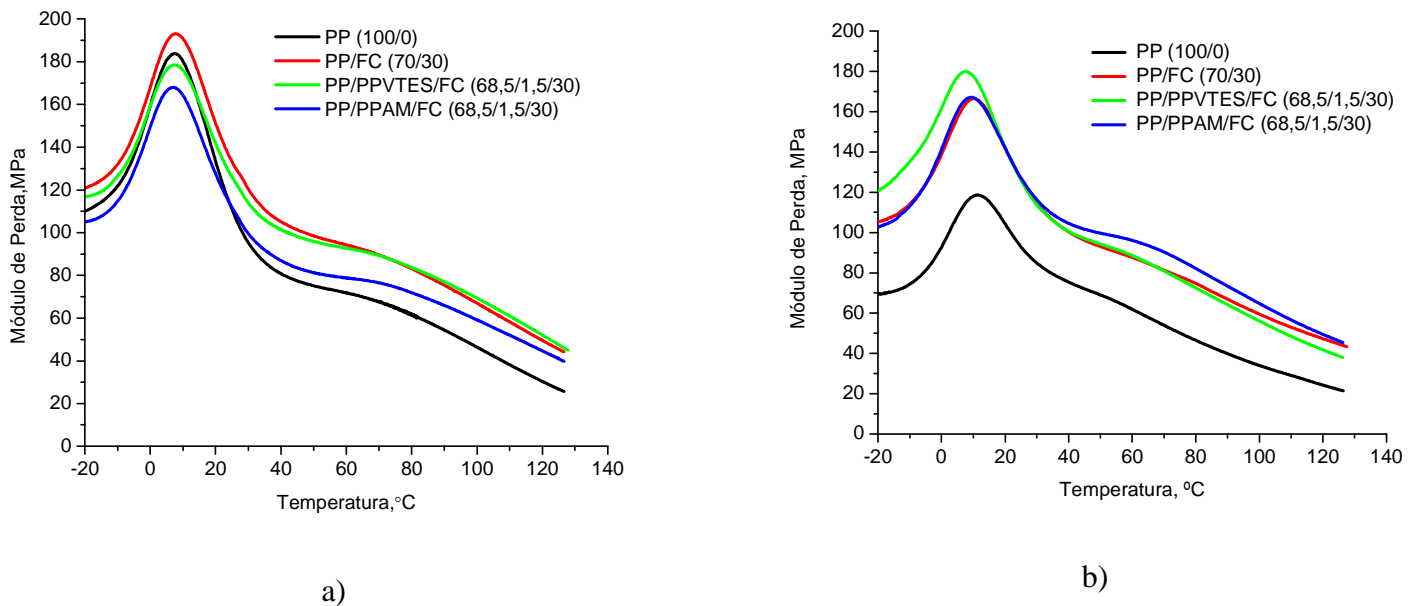
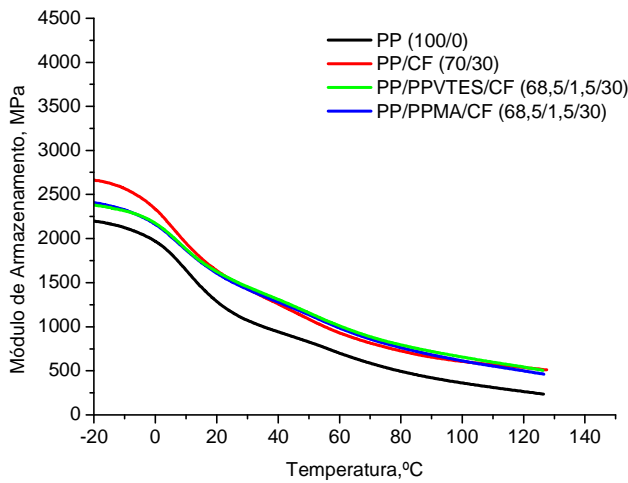


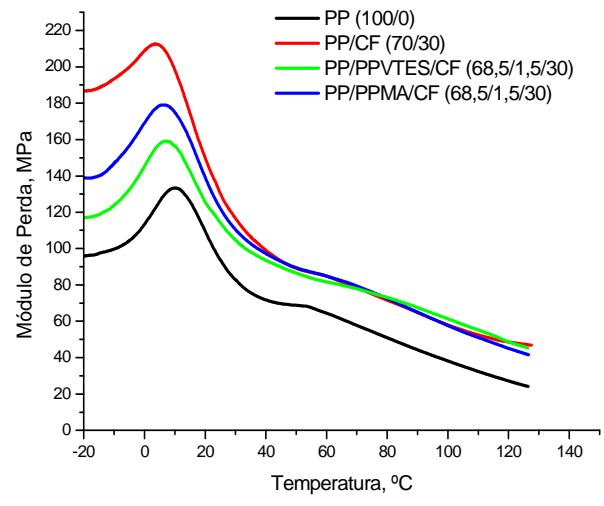
Figura 39 –  $E''$  do PP e dos compósitos obtidos por diferentes métodos de moldagem para a condição 1: a) compressão e b) injeção

As análises de DMA para os compósitos processados na condição 2 são mostrados na Figura 40. Analisando o módulo de armazenamento dos compósitos, verificou-se novamente que o aumento da temperatura melhorou as propriedades em comparação com o PP puro. Entretanto, assim como foi verificado no módulo elástico, não houve diferença de comportamento nos compósitos contendo PPVTES e PPAM, uma vez que as curvas do compósito sem agente de acoplamento e dos compósitos compatibilizados foram muito semelhantes, especialmente a partir de 20°C.

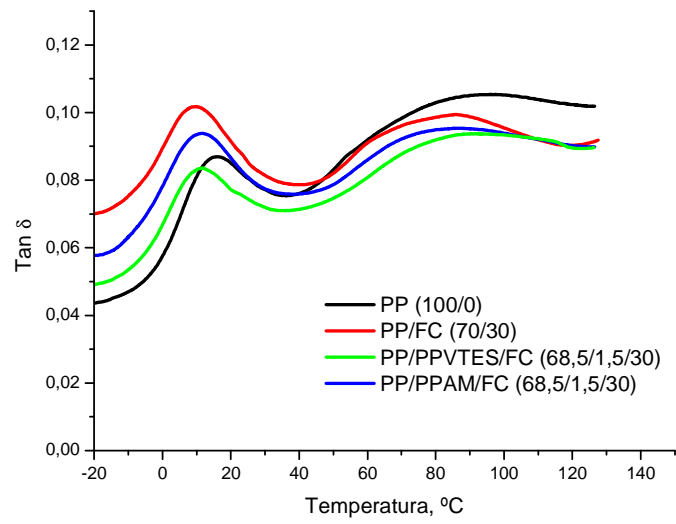
O  $E''$  dos compósitos mostrou que a transição  $\alpha$  para todos os sistemas é menos pronunciada do que no polímero puro. Este comportamento pode indicar que a morfologia cristalina é mais homogênea nesses sistemas, pois a transição  $\alpha$  está relacionada com defeitos na fase cristalina. A maior homogeneidade da fase cristalina nos compósitos poderia ser explicada pela formação de cristais menores e mais perfeitos que teriam como centros de nucleação as fibras de coco dispersas no polímero.



a)



b)



c)

Figura 40 – Propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos injetados obtidos pela condição 2: a)  $E'$ ; b)  $E''$  e c)  $\tan \delta$

Analisando o pico máximo de  $E''$  e de  $\tan \delta$  para esses sistemas, verifica-se que a  $T_g$  do PP nos compósitos foi deslocada para temperaturas inferiores. Sanadi e colaboradores observaram comportamento semelhante para compósitos de PP e fibras de kenaf [92]. Os autores levantaram um importante fator que deve ser considerado no comportamento dos compósitos contendo fibras naturais. Durante o processamento alguns constituintes das fibras podem ser extraídos e misturados à matriz polimérica, resultando em uma matriz que na verdade é uma mistura de PP e outros componentes, o que pode ocasionar estas variações na  $T_g$  do material. Em especial nesta condição, onde as temperaturas de processamento foram

mais elevadas, este fator pode ter contribuído no comportamento observado, com a  $T_g$  dos compósitos em temperaturas inferiores à do PP.

#### 5.4.4 Análises termogravimétricas

O comportamento da degradação térmica dos compósitos obtidos por extrusão foi semelhante ao dos compósitos preparados em câmara de mistura. A Tabela 9 mostra as temperaturas correspondentes às perdas de 10% (T 10) e 50% (T 50) de massa e o resíduo final dos compósitos preparados por extrusão nas duas diferentes condições.

Tabela 9 – Comportamento termogravimétrico dos materiais

| Amostra      | T 10 (°C) | T 50 (°C) | Resíduo (%) |
|--------------|-----------|-----------|-------------|
| Condição 1   |           |           |             |
| PP           | 393       | 452       | 0,7         |
| PP/FC        | 330       | 465       | 6,6         |
| PP/PPVTES/FC | 316       | 465       | 2,8         |
| PP/PPAM/FC   | 330       | 430       | 7,8         |
| Condição 2   |           |           |             |
| PP           | 410       | 453       | 0,7         |
| PP/FC        | 315       | 457       | 9,0         |
| PP/PPVTES/FC | 319       | 433       | 4,7         |
| PP/PPAM/FC   | 316       | 449       | 7,6         |

T 10: temperatura correspondente a 10% de perda de massa; T 50: temperatura correspondente a 50% de perda de massa

A partir dos dados listados na Tabela 9, verifica-se uma menor estabilidade dos compósitos frente ao PP processado. Este comportamento pode ser verificado pelas temperaturas inferiores em que os compósitos perderam 10% de massa. Esse fato ocorre devido à menor estabilidade das FC, como discutido anteriormente nas análises de TGA. Para estes sistemas não foi verificado que a presença do PPVTES e do PPAM tenham modificado o comportamento da degradação das fibras, ficando as temperaturas bastante próximas entre si. Comparando o valor de T 50 para as duas condições realizadas, nota-se que o aumento do perfil de temperatura na condição 2 não ocasionou grandes mudanças, ficando na mesma faixa para ambos sistemas. Os compósitos apresentaram maior resíduo que o PP, podendo ser devido ao processo de carbonização das fibras nestes sistemas.

### 5.4.5 Propriedades calorimétricas

Na Figura 41 são mostradas as curvas de cristalização para os compósitos extrudados nas duas diferentes condições.

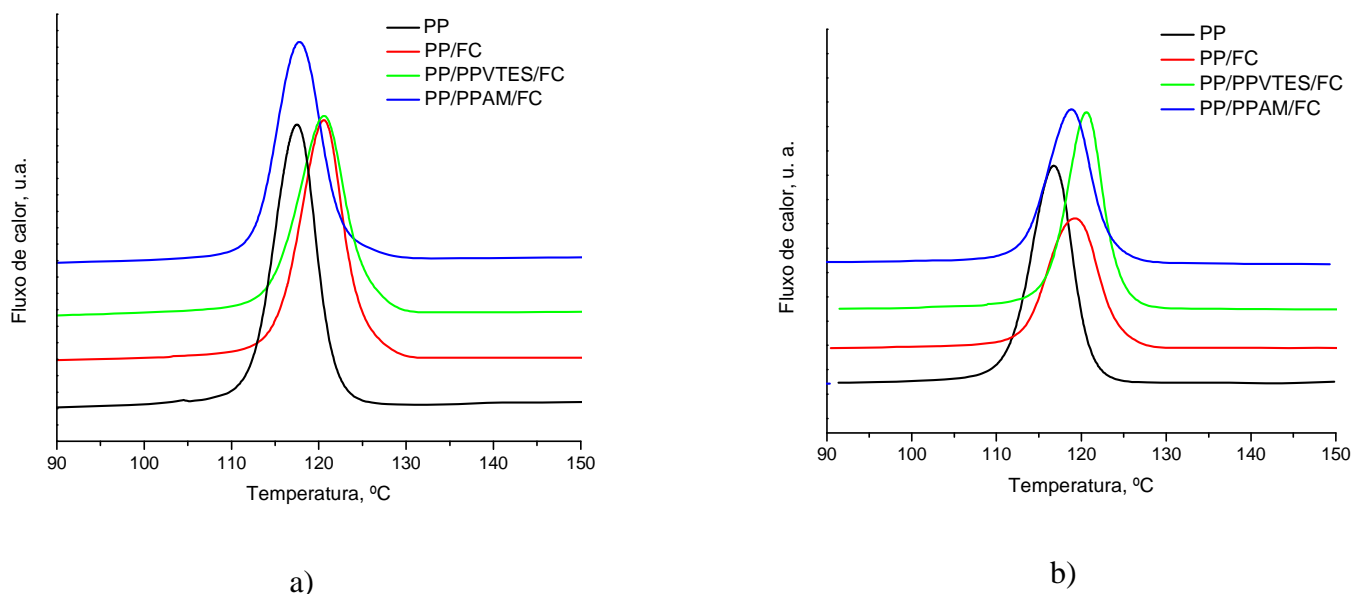


Figura 41 – Termogramas de resfriamento para o PP e para os compósitos preparados por extrusão: a) condição 1; e b) condição 2

A Tabela 10 lista as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) juntamente com o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para o PP processado e para os compósitos preparados por extrusão nas duas condições.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos por DSC para o PP processado e para os compósitos extrudados nas duas condições

| Amostra      | $T_m$ (°C) $\pm 2$ | $T_c$ (°C) $\pm 2$ | $X_c$ (%) $\pm 5$ |
|--------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Condição 1   |                    |                    |                   |
| PP           | 163                | 117                | 49                |
| PP/FC        | 165                | 121                | 64                |
| PP/PPVTES/FC | 164                | 121                | 50                |
| PP/PPAM/FC   | 163                | 118                | 63                |
| Condição 2   |                    |                    |                   |
| PP           | 163                | 117                | 46                |
| PP/FC        | 163                | 119                | 48                |
| PP/PPVTES/FC | 163                | 121                | 55                |
| PP/PPAM/FC   | 164                | 119                | 60                |

Pode-se verificar que não houve mudanças significativas na temperatura de fusão do PP após a adição das fibras ou dos agentes de acoplamento, mostrando que a estrutura cristalina do PP não se alterou. A presença das fibras de coco deslocou as temperaturas de cristalização para valores um pouco superiores e mostrou uma tendência de aumento no grau de cristalinidade do PP. Esses resultados sugerem um efeito nucleador das fibras sobre a matriz polimérica. Da mesma maneira, os agentes de acoplamento produziram um pequeno aumento no grau de cristalinidade em quase todos os sistemas, especialmente o PPAM. A Figura 42 mostra as curvas de cristalinidade relativa dos compósitos extrudados nas duas condições em relação ao tempo e à temperatura.

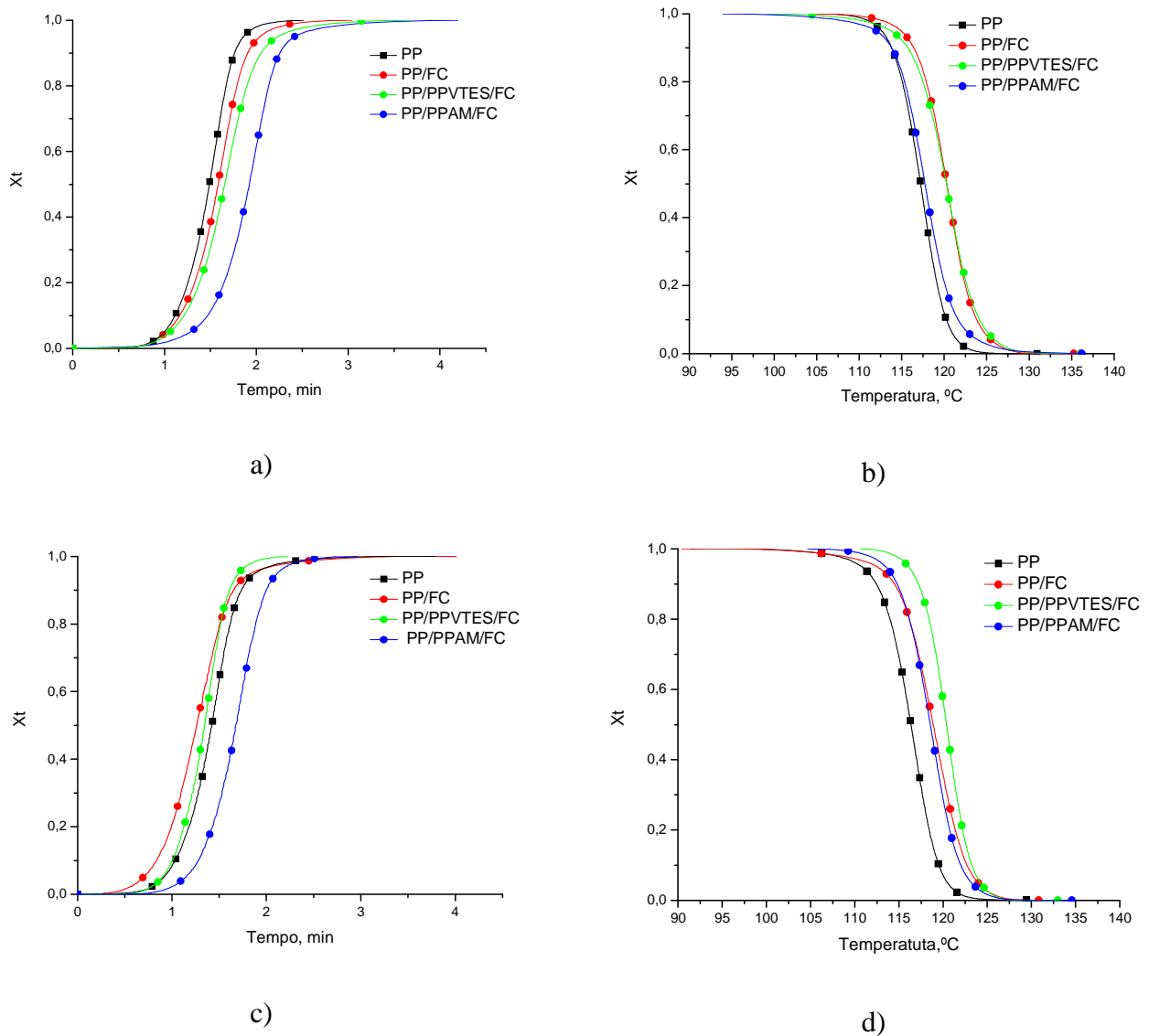


Figura 42 – Curvas de cristalinidade relativa para o PP e os compósitos em relação ao tempo e temperatura: a-b) condição 1 e c-d) condição 2



A partir da Figura 42a observa-se que o PP puro processado na condição 1 cristalizou mais rapidamente que os compósitos processados na mesma condição. Novamente pode-se propor que a presença das fibras dificulta o movimento das cadeias na direção dos cristais em crescimento, reduzindo a velocidade de cristalização. Nesse conjunto de sistemas, o compósito contendo PPAM apresentou a menor velocidade de cristalização. Esse comportamento parece indicar um aumento na adesão interfacial, que também restringiria a mobilidade das cadeias. Os compósitos processados na condição 2 apresentaram velocidade de cristalização muito próximas entre si (Figura 42c), sendo que o compósito contendo PPAM apresentou a menor velocidade.

A análise da cristalinidade relativa em função da temperatura para os sistemas preparados nas duas condições (Figuras 42b e 42d) reforça a proposta do caráter nucleador das fibras, considerando que nos dois casos o *onset* do processo de cristalização do PP no polímero puro iniciou em uma temperatura inferior às dos compósitos (Tabela 11).

Tabela 11 - Parâmetros obtidos pelo processo de cristalização não-isotérmico

| <b>Amostra</b> | <b>T<sub>o</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>f</sub> (°C)</b> | <b>t<sub>1/2</sub> (min)</b> |
|----------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Condição 1     |                           |                           |                              |
| PP             | 129                       | 106                       | 1,5                          |
| PP/FC          | 135                       | 105                       | 1,6                          |
| PP/PPVTES/FC   | 136                       | 99                        | 1,7                          |
| PP/PPAM/FC     | 136                       | 96                        | 1,8                          |
| Condição 2     |                           |                           |                              |
| PP             | 126                       | 91                        | 1,4                          |
| PP/FC          | 131                       | 90                        | 1,3                          |
| PP/PPVTES/FC   | 134                       | 110                       | 1,2                          |
| PP/PPAM/FC     | 135                       | 105                       | 1,7                          |

Com os dados da Tabela 11, é possível verificar que as fibras de coco foram efetivas em promover o início da cristalização, com todas as T<sub>o</sub> maiores para os compósitos. Os t<sub>1/2</sub> para o PP e os compósitos obtidos na condição 2 foram menores do que os dos compósitos obtidos pela condição 1, mostrando que a cristalização foi facilitada nos compósitos preparados em temperatura mais alta. Esse resultado pode estar relacionado com uma certa degradação mais extensiva das cadeias do PP e das fibras nesse processamento, que resulta em um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas durante a cristalização.

#### 5.4.6 Morfologia dos compósitos

A Figura 43 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas por tração dos compósitos preparados por extrusão e moldados por injeção.

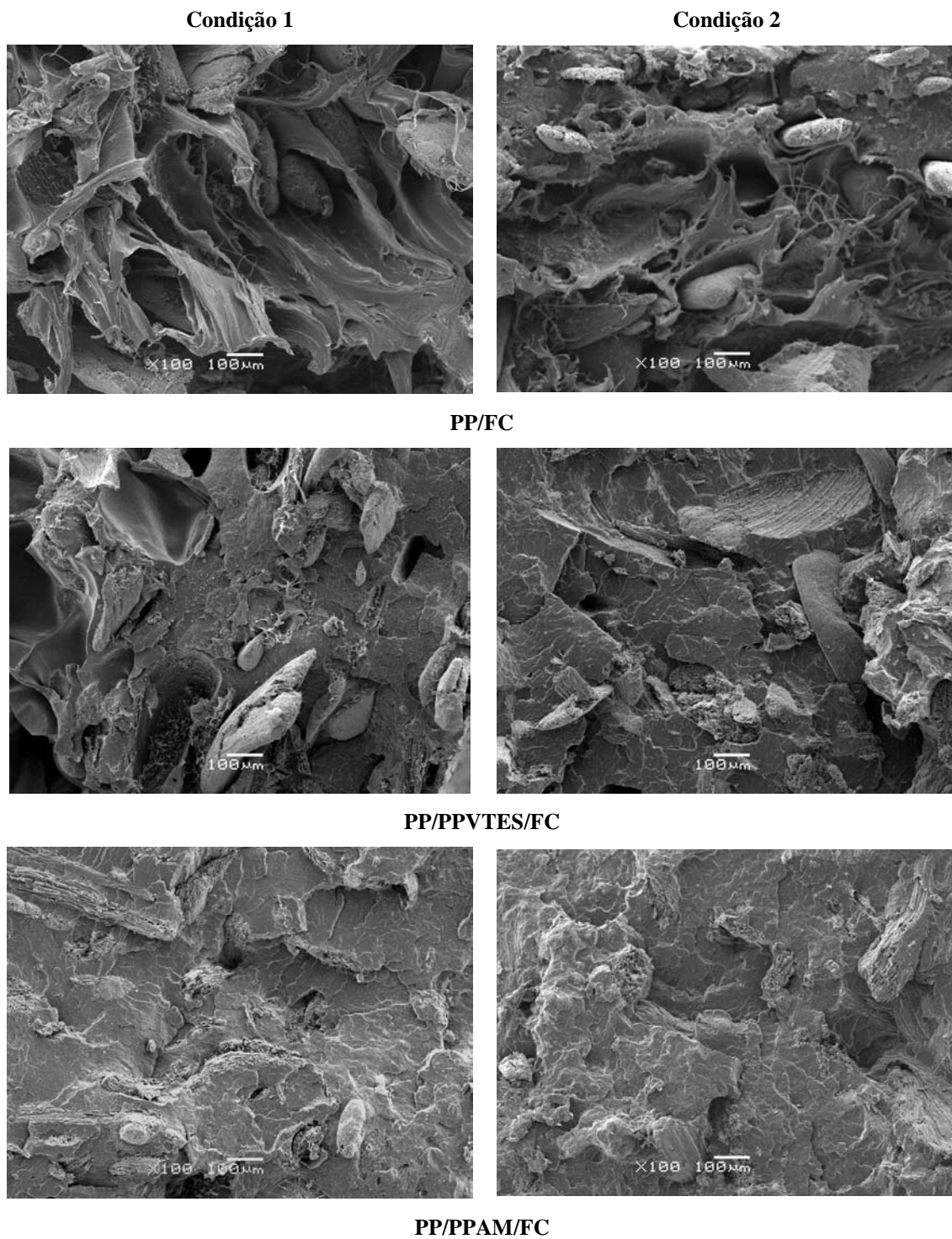


Figura 43 – Micrografias dos compósitos contendo 30% de FC (100X) nas duas condições de extrusão

Os compósitos preparados nas duas condições sem a adição dos agentes de acoplamento mostraram uma superfície menos homogênea e mais deformada, devido à fraca adesão interfacial nesses sistemas. As fibras presentes nas superfícies apresentavam espaços vazios ao redor, mostrando a baixa molhabilidade da fibra na matriz para esses sistemas. O descolamento das FC da matriz também foi visualizado. Para os compósitos contendo ambos agentes de acoplamento, PPVTES e PPAM, as superfícies mostraram-se visivelmente mais homogêneas. Para o compósito contendo PPVTES obtido na condição 2, a superfície mostrou a presença das FC presas sobre a matriz e uma superfície não deformada. Este comportamento também foi observado nos compósitos preparados na condição 1. Para as duas condições de extrusão utilizadas, os compósitos contendo PPAM mostram uma superfície bastante homogênea. Foi possível visualizar a presença de muitas fibras presas na matriz de PP, resultado da forte interação nesse sistema. As superfícies foram mais homogêneas que as dos compósitos contendo PPVTES, fato já esperado, devido à maior resistência que foi obtida para os compósitos contendo PPAM. Comparando as superfícies dos compósitos obtidos pelas duas condições de extrusão, a condição 2 para todos os sistemas apresentou as superfícies mais homogêneas.

A Figura 44 mostra as micrografias dos compósitos obtidos pela condição 2 com maior ampliação.

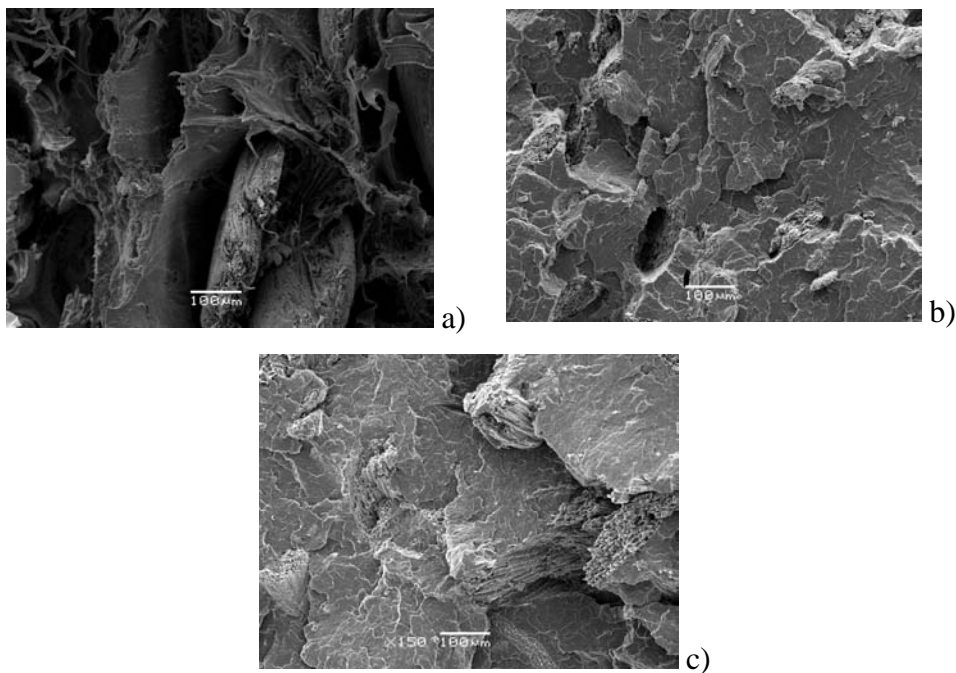


Figura 44 – Micrografia com ampliação de 150X para os compósitos extrudados pela condição 2: a) PP/FC; b) PP/PPVTES/FC e c) PP/PPAM/FC.

Podem ser vistos espaços vazios e fibras descoladas da matriz de PP nos compósitos sem a adição dos agentes de acoplamento, enquanto que as superfícies contendo PPVTES e PPAM apresentaram muitas fibras aderidas e rompidas na matriz de PP, resultado da melhor interação PP/FC nesses sistemas.

#### 5.4.7 Absorção de Água

A absorção de água em compósitos contendo fibras naturais resulta em diversos efeitos adversos que podem resultar em propriedades mecânicas insatisfatórias e que comprometem a performance do material a longo prazo [99]. Nesses sistemas, é visto que a elevada absorção de umidade pode ocasionar diminuição das propriedades mecânicas, favorecimento da biodegradabilidade e mudanças nas dimensões [100]. Com o aumento do teor de fibra, ocorre um aumento na quantidade de água absorvida, devido à maior quantidade de grupos hidrofílicos responsáveis pela absorção. Contudo a adição de agentes de acoplamento com intuito de promover uma maior compatibilidade nesses sistemas, também pode favorecer aspectos relacionados à absorção de umidade.

A Figura 45 mostra a evolução da absorção de água com relação ao tempo de imersão para os compósitos extrudados nas duas condições e moldados por injeção.

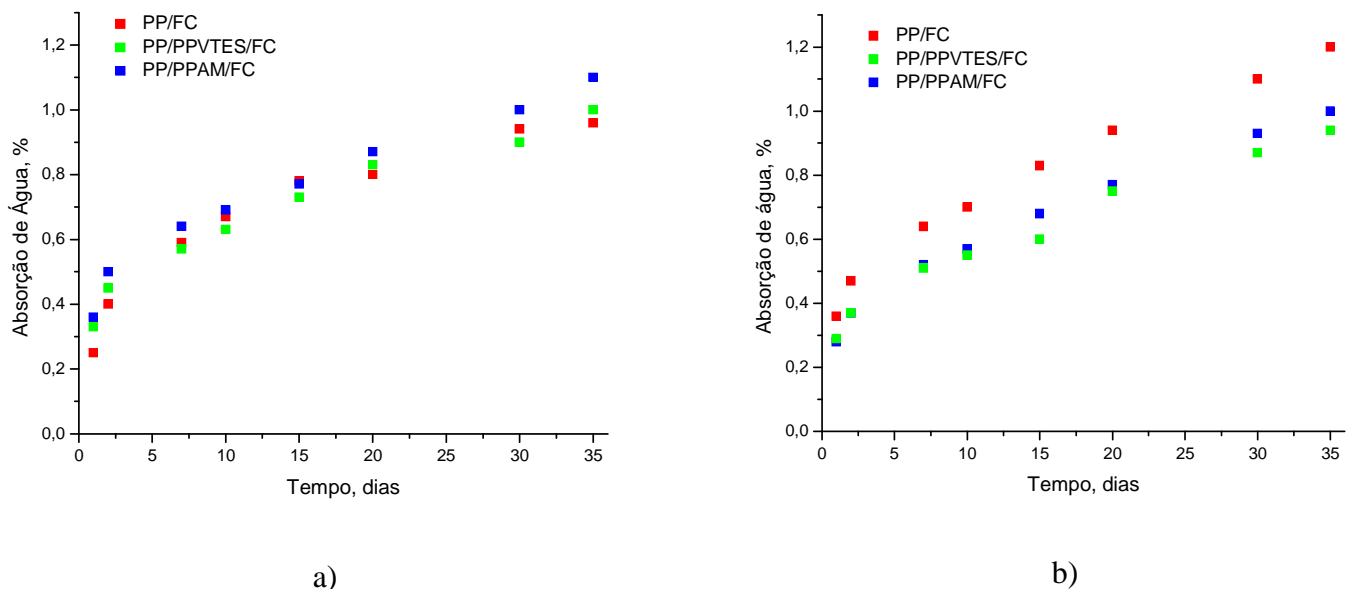


Figura 45 – Quantidade de água absorvida versus tempo de imersão para os compósitos extrudados e moldados por injeção; a) condição 1 e b) condição 2

Para todos os compósitos, a absorção de água aumentou com o tempo e durante o período analisado (35 dias) não houve estabilização da absorção. Os compósitos preparados na condição 1, não apresentaram diferenças significativas entre si. Seria esperado que a atuação dos agentes de acoplamento nos compósitos, promovendo ligações covalentes ou outras interações entre fibra e matriz reduzissem a absorção de água nesses sistemas. Se considerarmos que as moléculas de água são acumuladas nas fibras altamente hidrofílicas presentes nesses sistemas, uma efetiva ligação ou interação das fibras com a matriz ou com os agentes de acoplamento deve reduzir a absorção de água dos compósitos e esse resultado não foi alcançado. Contudo, observando os resultados obtidos para os compósitos feitos na condição 2, verifica-se que os sistemas contendo PPVTES e PPAM absorveram menor quantidade de água que aquele contendo somente as fibras de coco. Comparando os dois agentes de acoplamento, verificou-se que o PPVTES foi mais eficiente em reduzir o teor de água absorvida. Este resultado confirma que nos compósitos extrudados com perfil de temperatura mais alto os agentes de acoplamento estabeleceram ligações mais efetivas com as fibras, diminuindo os sítios hidrofílicos disponíveis.

## 6. CONCLUSÕES

Fibras curtas de coco, resíduos da industrialização desse fruto no Brasil, descritas na literatura como tendo baixas propriedades, foram utilizadas na preparação de compósitos com PP em diferentes condições, tendo sido obtidos alguns compósitos com propriedades superiores ao PP puro processado nas mesmas condições.

Os compósitos foram preparados em câmara de mistura e em extrusora. Para avaliação de propriedades os materiais obtidos em câmara de mistura foram moldados por compressão e os materiais obtidos em extrusora foram moldados por compressão e injeção. Verificou-se que a moldagem por compressão resultou em propriedades semelhantes nos compósitos preparados pelos dois tipos de processamento, enquanto que a moldagem por injeção resultou nas melhores propriedades mecânicas.

Foram avaliados compósitos preparados com fibras de dois tamanhos médios diferentes, sendo que as fibras de maior tamanho produziram materiais com as melhores propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas.

Verificou-se que as fibras atuaram como agentes de nucleação da matriz de PP aumentando a temperatura de início do processo de cristalização.

A estabilidade térmica dos compósitos foi menor do que do PP puro devido à presença das fibras, de acordo com os resultados de termogravimetria. Entretanto os dados mostraram que nas condições de processamento utilizadas não ocorre degradação do material.

Nos sistemas preparados em câmara de mistura foram utilizadas concentrações de 10 a 50% em massa de fibras de coco. Verificou-se que a tensão máxima dos compósitos diminuiu em relação ao homopolímero para todas as concentrações. Entretanto, os valores de módulo elástico, módulo de armazenamento e módulo de perda aumentaram com a concentração de fibras.

Visando aumentar a adesão interfacial foram utilizados dois agentes de acoplamento baseados em PP modificado, respectivamente, com anidrido maleico e viniltriétoxisilano. Foi determinado nos compósitos preparados em câmara de mistura que a melhor concentração de agentes de acoplamento foi de 0,5% para 10% de fibra, pois esta razão de concentrações produziu as melhores propriedades. Verificou-se que o PP modificado com vinilsilano foi

mais eficiente nos valores dos módulos, enquanto que o PP modificado com anidrido maleico foi mais eficiente na tensão máxima.

Na extrusora foram preparados compósitos contendo 30% de fibras, utilizando dois perfis de temperatura. Verificou-se que a condição que utilizou temperatura mais alta produziu compósitos com melhores propriedades e com o efeito mais pronunciado dos agentes de acoplamento, possivelmente por favorecer o estabelecimento de ligações entre esses agentes de acoplamento e as fibras. Nesses sistemas o PP modificado com anidrido maleico resultou em compósitos com melhores propriedades mecânicas, porém o PP modificado com silano resultou em compósitos com menor grau de absorção de água.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Callister W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, LTC: Rio de Janeiro, 2002.
2. Karian G. H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker Inc.:New York, 2003.
3. Wambua P., Ivens J., Verpoest I., *Compos. Sci. Tech.* **2003**; 64: 1259-1264.
4. Sain M., Panthapulakkal S, In *Green Fibre Thermoplastic Composites*, Baillie C (Edt.) Cambridge:, 2004.
5. Gupta B. S., Reiniati I., Laborie M-P. G., *Colloids and Surfaces A* **2007**; 302: 388-395.
6. Bledzki A. K., Gassan J. *Prog. Polym. Sci.* **1999**; 24(2): 221-274.
7. Li X., Tabil L. G., Panigrahi S. *J. Polym. Environ.* **2007**; 15:25-33.
8. Satyanarayana K.G., Guimarães J. L., Wypych W., *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufac.* **2007**; 38(7): 1694-1709.
9. Rabello M., *Aditivação de polímeros*, ArtLiber: São Paulo, 2000.
10. Neto F. L., Pardini L. C., *Compósitos estruturais Ciência e Tecnologia*, Edgard Blücher: São Paulo,2006.
11. Marsh G.*Reinforced Plastics* **2003**; 322:33-47.
12. Goh K. L., Aspden R. M., Hukins D. W. L. *Compos. Sci. Tech.* **2004**; 64: 1091-1100.
13. Franco H. J. P., González A.V. *Compos. Part B: Eng.* **2005**; 36: 597-608.
14. Nicholson J. W., *The Chemistry of Polymers*. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1991.



15. Hejda M et al. *Comp Sci Tech* 2007, doi10.1016/j.compscitech.2007.08.011.
16. Julson L. J., Subbarao G., Stokke D. D., Gieselman H. H., Muthukumarappan K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**; 93: 2484-2493.
17. Busico V., Cipullo R. *Prog. Polym. Sci.* **2001**; 26:443-533.
18. Chanda M., Roy S. K., *Plastics Technology Handbook*, Taylor Francis group: New York, 2007.
19. Andrés J. A., Peña B., Benavente R., Pérez E., Cerrada M. L. *Europ. Polym. J.* **2007**; 43: 2357-2370.
20. Sanadi, A. R., In *Low Environmental Impact Polymer*; Tucker N. and Johnson M. (Edt.), RAPRA Technology Ltd, 2004.
21. Frank R. R., *Bast and other fibers*, Woodhead Publishing, 2005.
22. John M. J., Thomas S., *Carbohydrate Polymers* **2007**, doi:10.1016/j.carbopol.2007.05.040.
23. Eichhorn S. J., Baillie C. A., Zafeiropollous N., Mwaikambo L. Y., Ansell M. P., Dufresne A., Entwistle K. M., Herrera-Franco P. J., Escamilla G. C., Groom L., Hughes M., Hill C., Rials T. G., Wild P. M. *J. Materials Sci.* **2001**; 36:2107-2131.
24. Satynarayana K.G., Guimarães J. L., Amico S. C., Sydenstricker T. H. D., Ramos L. D., *Metals Materials Processes* **2005**; 17:183-194.
25. Gomes A., Matsuo T., Goda K., Ohji J., *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufac.* **2007**; 38: 1811-1820.
26. [www.niead.ufrj.br/artigoelen3.htm](http://www.niead.ufrj.br/artigoelen3.htm) acessado em 26/10/2007.
27. Brahmakumar M., Pavithran C., Pillai R. M. *Comp. Sci. Tech.* **2005**; 65: 563- 569.
28. Tomczak F., Sydenstricker T. H. D., Satyanarayana K. G. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac.* **2007**; 38: 1710-1721.

29. Calado V., Barreto D. W., D'Almeida J. R. M., *J. Materials Sci Letters* **2000**; 19: 2151-2153.
30. Rahman M. M., Khan M. A., *Comp. Sci. Tech.* **2007**; 67: 2369-2376.
31. www.poematec.com.br, acessado em 31/10/2007.
32. Salazar V. L. P., Caraschi J. C., Leão A. L. *Eng. San. Amb.* **2005**; 10(2): 162-166.
33. www.amafibra.com.br, acessado em 31/10/2007.
34. Holbery J., Houston D. *J O M* **2006**; 80-86.
35. Yuan X., Jayaraman K., Rhattachanyya D. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2004**; 35: 1363-1374.
36. George J., Sreekala M. S., Thomas S. *Polym. Eng. Sci.* **2001**;41(9):1471-1485.
37. Pickering K. L., Beckermann G. W., Alan S. N., Foreman N. J. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2007**; 38: 461-468.
38. Composite Materials Handbook Vol 3. *Polymer matrix composites, materials usage, design, and analysis*, 2002.
39. Sanadi A. R., Caulfield D. F., Jacobson R. E., Rowell R. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**; 34(5): 1889-1896.
40. Shi D., Yang J., Yao Z., Wang Y., Huang H., Yin J., Costa G. *Polymer* **2001**; 42: 5549-5557.
41. Moad G. *Prog. Polym. Sci.* **1999**;24: 81-142.
42. Zhang Y., Chen J., Li H. *Polymer* **2006**; 47: 4750-4759.
43. Nachtigall S. M. B., Neto R. B., Mauler R. S. *Polym. Eng. and Sci.* **1999**; 39:630-637.
44. Doan T. T. L., Gao S. L., Mäder E. *Comp. Sci. Tech.* **2006**; 66: 952-963.

45. Mutjé P., Vallejos M. E., Gironès J., Vilaseca F., López A., López J. P., Méndez J. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 102: 833-840.
46. Plueddemann E. P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Press: New York, 1982.
47. Demjén Z., Pukánzky B., Nagy J. J. *Polymer* **1999**; 40: 1763-1773.
48. Castellano M., Gandini A., Fabbri P., Belgacem M. N. J. *Colloid Interface Sci.* **2004**; 273: 505-511.
49. Gironès J., Méndez J. A., Boufi S., Vilaseca F., Mutjé P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**; 103: 3706-3717.
50. Bengston M., Oksman K. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2006**; 37: 752-765.
51. Nachtigall S. M. B., Stedile F. C., Felix A. H. O., Mauler R. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**; 72: 1313-1319.
52. Nachtigall S. M. B., Cerveira G. S., Rosa S. M. L. *Polym. Test.* **2007**; 26: 619-628.
53. Joshi S. V., Drzal L. T., Mohanty A. K., Aurora S. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2004**; 35: 371-376.
54. Khalil A. H. P. S., Issam A. M., Shakri M. T. A., Suriani R., Awang A. Y., *Industrial Crops and Products* **2007**; 26: 315-323.
55. Jacob M., Thomas S., Varughese K. T. *J. Compos. Materials* **2006**; 40 (6): 1471-1485.
56. Bledski A. K., Letman M., Viksne A., Rence L., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2005**; 36: 789-797.
57. Yu L., Dean K., Li L. *Progress Polym. Sci.* **2006**; 31: 576-602.
58. Bengston M., Baillif L. M., Oskman K. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2007**; 38: 1922-1931.

59. Rosato D. V., *Extruding Plastics A practical processing handbook*, Chapman & Hall: New York, 1998.
60. Yang H. S., Wolcott M. P., Kim H. S., Kim S., Kim H. J. *Polym. Test.* **2006**; 25: 668-676.
61. Canevarolo Jr. S. V., *Ciência dos Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2002.
62. Xue Y., Veazie D. R., Glinsey C., Horstemeyer M. F., Rowell R. M. *Compos. Part B: Eng.* **2007**; 38: 152-158.
63. Dányádi L., Janecska T., Szabó Z., Nagy G., Móczó J., Pukánszki B. *Comp. Sci. Tech.* **2007**; 67: 2838-2846.
64. Mutjé P., López A., Vallejos M. E., López J. P., Vilaseca F. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **2007**; 38: 369-377.
65. Ichazo M. N., Albano C., Gonzáles J., Perera R., Candal M. V. *Comp. Struc.* **2001**; 54: 207-214.
66. Mohanty S., Nayak S. K., Verma S. K., Tripathy S. S. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2004**; 23 (18):2047-2063.
67. Abdelmoulech M., Boufi S., Belgacem M. N., Dufresne A. *Comp. Sci. Tech.* **2007**; 67: 1627-1639.
68. Pracella M., Chionna D., Anguillesi I., Kulinski Z., Piorowska E. *Comp. Sci. Tech.* **2006**; 66: 2218–2230.
69. Sain M., Suhara P., Law S., Boulloux A. *J. Reinf. Plast. Comp.* **2005**; 24(2): 121-130.
70. Hristov V. N., Krumova M., Vasileva St., Michler G. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**; 92: 1286-1292.
71. Rozman H. D., Tan K. W., Kumar R. N., Abubakar A., Mohd.Ishak Z. A., Ismail H. *Eur. Polym. J.* **2000**; 36: 1483-1494.

72. Yang H. S., Kim H. J., Park H. J., Lee B. J., Hwang T. S. *Comp. Struct.* **2007**; 77:45-55.
73. Mohanty S., Verma S. K., Nayak S. K. *Comp. Sci. Tech.* **2006**; 66: 538-547.
74. Hattotuwa G. B., Premalal G. B., Ismail H., Baharin. *Polym. Test.* **2002**; 21: 833-839.
75. Cassu S. N., Felisberti M. I. *Quim. Nova* **2005**; 28(2): 255-263.
76. Rana A. K., Mitra B. C., Banerjee. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**; 71: 531-539.
77. Tajvidi M., Falk R. H., Hermanson J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 101:4341-4349.
78. Son J., Gardner D. J., O'neil S., Metaxas C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**; 89: 1638-1644.
79. Martí-Ferrer F., Vilaplana F., Ribes-Greus A., Benedito-Borrás A., Sanz-Box C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 99: 1823-1831.
80. Wielage B., Lampke Th., Utschick H., Soergel F. *J. Mat. Process. Tech.* **2003**; 139: 140-146.
81. Geethamma V. G., Kalaprasad G., Groeninckx G., Thomas S. *Comp. Part. A: Appl. Sci. Manufct.* **2005**; 36: 1499-1506.
82. Joseph P. V., Joseph K., Thomas S., Pillai C. K. S., Prasad V. S., Groeninckx, Sarkissova M. *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufct.* **2003**; 34: 253-266.
83. Sanadi A. R., Caulfield D. F. *Comp. Interf.* **2000**; 7(1): 31-43.
84. Arbelaiz A., Fernández B., Ramos J. A., Mondragon I. *Thermochimica Acta* **2006**; 440: 111-121.
85. Nuñez A. J., Kenny J. M., Reboredo M. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E. *Polym. Eng. Sci.* **2002**; 42(4): 733-742.
86. Wang W., Sain M., Cooper P. A. *Comp. Sci. Tech.* **2006**; 66: 379-386.

87. Doan T. T. L., Brodowsky H., Mäder E. *Comp. Sci. Tech.* **2007**; 67: 2707-2714.
- 88- Otaguru H., Artel B. W. H., Parra D. F., Cardoso E. C. L., Lima L. F. C. P., Lugão A. B., *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2004**; 14(2): 99-104.
- 89- Silverstain R M, Bassler G C, Morrill T C, *Spectrometric Identification of Organic Coumpounds*, John Wiley: Nova York, 1991.
90. Lu J. Z., Wu Q., Negulescu I. I., Chen Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 102: 5607-5619.
91. Tajvidi M. *J. Appl. Sci. Tech.* **2005**; 98: 665-672.
92. Sanadi A. R., Caufield D. F., Stark N. M., Clemons C. C. In Proceedings of the Fifth International Conference on wood Fiber-Plastic Composites. Forest products Society:Madison,WI,1999;67.
- 93.Georgopoulus S. Th., Tarantilli P. A., Avgerinos E., Andreopoulus A. G., Koukios E. *G. Polym. Degrad. Stab.* **2005**; 90:303-312.
94. Nagasawa S., Fujimori A., Masuko T., Iguchi M. *Polymer* **2005**; 46: 5241-5250.
95. Xu T., Lei H., Xie C. S. *Materials Design* **2003**; 24: 227-230.
96. Facca A. G., Kortshot M. T., Yan N. *Comp. Sci. Tech.* **2007**; 67: 2454-2466.
97. Facca A. G., Kortshot M. T., Yan N. *Comp. Sci. Tech.* **2005**;
98. Canevarolo S. V. Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, ArtLiber: São Paulo, 2003.
99. Sharma S. C., Krishna M., Narasimhamurthy H. N., Sanjeevamurth. *J. Reinf. Plast. Comp.* **2006**; 25(9): 925-932.
100. Wang W., Sain M., Cooper P. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**; 90: 540-545.

## ANEXO A

Curva de calibração contendo os resultados de RBS x FTIR [51], utilizada para calcular o grau de funcionalização (F) do polipropileno modificado com vinitrietoxisilano (PPVTES).

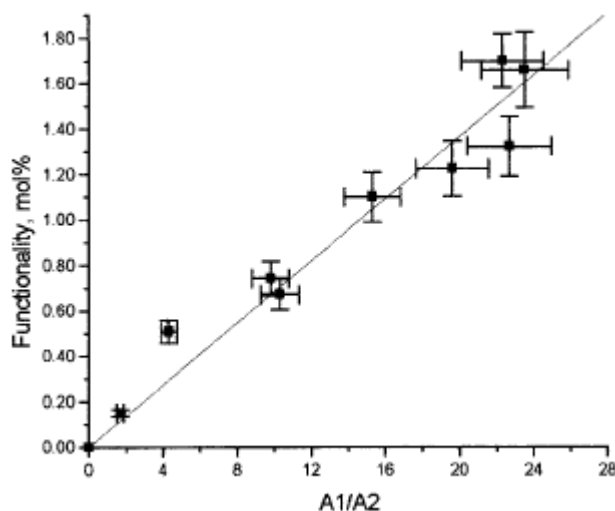


Figura 46. Relação entre o grau de funcionalização obtido por RBS e os resultados de FTIR

A1: área da banda de absorção entre 1080 e 1108  $\text{cm}^{-1}$

A2: área da banda de absorção em 899  $\text{cm}^{-1}$

Obs.: Esta correlação é válida para sistemas onde o PP puro tem  $A_1/A_2 = 0,8$

Uma boa correlação ( $r = 0,978$ ) entre os dados foi obtida, e a relação linear abaixo pode ser utilizada no cálculo do grau de funcionalização pelo uso somente da técnica de espectroscopia no infravermelho.

$$F (\text{g}\%) = 0,06834 * (A_1/A_2 - 0,8) * 4,53$$