ESTUDO DO PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FIBRA DE COCO VERDE

Marina Hitomi Ishizaki

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob a orientação das Professoras Leila Lea Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado.

Rio de Janeiro 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Estudo do processamento e caracterização de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde

Autora: Marina Hitomi Ishizaki

Orientadoras: Leila Lea Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado.

Data da defesa: 31/03/2009

Aprovada por:

Leila Léa Yuan Visconte, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ Orientadora / Presidente da Banca Examinadora

> Cristina Russi Guimarães Furtado, DSc Instituto de Química - UERJ Orientadora

> > Luis Cláudio Mendes, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Elisabeth Ermel da Costa Monteiro, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Márcia Christina Amorim Moreira Leite, DSc Instituto de Química - UERJ

> Magali Silveira Pinho, DSc IPqM

> > Rio de Janeiro 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Ishizaki, Marina Hitomi

Estudo do processamento e caracterização de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde./ Marina Hitomi Ishizaki – Rio de Janeiro, 2009.

xii, 155 f.:il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientadoras: Leila Léa Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado

1. Polipropileno. 2. Fibra de coco verde. 3. Compósitos poliméricos. 4. Reologia. 5. Ressonância Magnética Nuclear. I. Visconte, Leila Lea Yuan. II. Furtado, Cristina Russi Guimarães (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro e da Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-COFECUB), processo BEX1411/06-3, e do Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Miyuki, por todo o apoio e incentivo. Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Estudo do processamento e caracterização de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde

Marina Hitomi Ishizaki

Orientadoras: Leila Lea Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado

Nesta Tese foram estudados o processamento e a caracterização de materiais compósitos de polipropileno tendo como carga a casca do coco verde. O trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira, o processamento foi conduzido em câmara de mistura para determinação da melhor granulometria da carga a ser utilizada, a partir dos resultados dos ensaios mecânicos, reológicos e da estabilidade térmica. Na segunda parte, foram determinadas as melhores condições de processamento na extrusora dupla rosca, utilizando a granulometria de carga definida na primeira parte. As variáveis do processo foram a temperatura de processamento, a velocidade de rotação das roscas e os teores de carga e agente de acoplamento. Por meio de um planejamento de experimentos do tipo 2^k com pontos centrais, foi feito um tratamento estatístico dos dados utilizando o programa Statistica 6.0. Foi verificado que a adição crescente de carga aumenta o módulo elástico de flexão, a temperatura de cristalização e o módulo complexo. A adição do agente de acoplamento aumenta o módulo elástico de flexão, o módulo complexo e reduz a resistência ao impacto e a temperatura de cristalização. Através das análises de RMN de baixo campo no estado sólido foi sugerido que o tipo de interação existente é apenas física.

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science (DSc), in Science and Technology of Polymers.

Study of processability and characterization of composites of polypropylene and green coconut fiber

Marina Hitomi Ishizaki

Supervisors: Leila Lea Yuan Visconte and Cristina Russi Guimarães Furtado

In this Thesis the processing and characterization of polypropylene composites with coconut fiber as filler were investigated. The study was divided in two parts. In the first one, processing was conducted in a mixing chamber for determination of the best filler granulometry from the results of mechanical and reological tests and thermal stability. In the second part, the best processing conditions to be used in the twin screw extruder were determined for the composites filled with the fiber having the granulometry selected in the first part of the study. The process variables were temperature, screw speed, filler and coupling agent content. Through an experimental design of 2^k type with central points, data statistical treatment was performed by using the *Statistica* 6.0 software. It was found that by increasing the filler content, the flexural modulus, the crystallization temperature and the complex modulus also increase. The addition of coupling agent improves flexural and complex modulii and reduces the impact strength and crystallization temperature. Solid state low-field NMR suggests that the existing interactions are of physical nature.

Rio de Janeiro 2009

FOLHA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada nos seguintes periódicos:

- ISHIZAKI, M.H., VISCONTE, L.L.Y., FURTADO, C.R.G., OLIVEIRA, M.G.C., LEBLANC, J.L. Characterization of Green Coconut Fiber Composites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, v. 13, p. 319-330, 2008.
- ISHIZAKI, M.H., MACIEL, P.M.C., VISCONTE, L.L.Y., FURTADO, C.R.G., LEBLANC, J.L. Solid State NMR Study of Polypropylene Composites Filled with Green Coconut Fiber. International Journal of Polymeric Materials, v. 58, p. 267-377, 2009.

Parte desta tese de Doutorado foi aceita para publicação no seguinte Periódico:

 ISHIZAKI, M.H., VISCONTE, L.L.Y., FURTADO, C.R.G., LEBLANC, J.L. Efeito do teor e da granulometria da fibra de coco verde nas propriedades mecânicas de compósitos com polipropileno. Revista Souza Marques.

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada e apresentada nos seguintes congressos:

- VI CBRATEC-Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, São Pedro-SP, 2008. "Thermal characterization of green coconut fiber reinforced polypropylene ".
- SLAP 2008, Lima-Peru, 2008. "Propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibra de coco verde: efeito da concentração e granulometria da fibra".
- SLAP 2008, Lima-Peru, 2008. "Uso de RMN de baixo campo em compósitos de polipropileno e fibra de coco verde".

- 4. 15th World Forum on Advanced Materials, Búzios-RJ, 2007. "Characterization of polypropylene composites based on green coconut fiber using a torsional harmonic rheometer".
- VI Encontro da SBPMat- 6th Brazilian MRS Meeting, Natal-RN, 2007. "Mechanical property of extruded composites PP/GCF as a function of shear rate and fiber granulometry".
- V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (V CBRATEC), Poços de Caldas – MG, 2006. "Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial de Polipropileno e Fibra de Coco Verde".

SUMÁRIO

| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
|--|----|
| 2. OBJETIVO | 3 |
| 2.1. Objetivo geral | 3 |
| 2.2. Objetivos específicos | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1. MATERIAL COMPÓSITO | 4 |
| 3.2. POLIPROPILENO | 5 |
| 3.3. FIBRAS NATURAIS | 6 |
| 3.4. FIBRAS DE COCO | 8 |
| 3.5. ADESÃO INTERFACIAL | 11 |
| 3.6. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS NATURAIS | 12 |
| 3.7. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS | 13 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 15 |
| 4.1. MATERIAIS | 16 |
| 4.2. EQUIPAMENTOS | 17 |
| 4.3. MÉTODOS | 18 |
| 4.3.1. Caracterização da fibra de coco verde | 18 |
| 4.3.1.1. Moagem e peneiramento | 19 |
| 4.3.1.2. Determinação do comprimento de fibras | 21 |
| 4.3.1.3. Teor de umidade | 21 |
| 4.3.1.4. Determinação da densidade | 21 |
| 4.3.1.5. Termogravimetria | 22 |
| 4.3.1.6. Secagem das fibras | 23 |
| 4.3.2. Obtenção das misturas | 23 |
| 4.3.2.1. No misturador Haake (primeira etapa) | 23 |
| 4.3.2.2. Na extrusora dupla rosca (segunda etapa) | 24 |
| 4.3.3. Obtenção dos corpos de prova | 26 |
| 4.3.4. Caracterização dos compósitos | 27 |
| 4.3.4.1. Propriedades mecânicas | 27 |

| 4.3.4.1.1. Ensaio de flexão | 27 |
|---|----|
| 4.3.4.1.2. Ensaio de resistência ao impacto | 27 |
| 4.3.4.2. Propriedades térmicas | 28 |
| 4.3.4.2.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 28 |
| 4.3.4.2.2. Termogravimetria (TG) | 28 |
| 4.3.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido | 29 |
| 4.3.4.4. Análise reológica | |
| 4.3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 31 |

| 5. RESU | JLTADOS E | DISCUSS | ÃO | | | | 32 |
|---------|----------------|-------------|---------------|---------------|-----------|---------|--------|
| 5.1. C | ARACTERIZ | AÇÃO DA | A CARGA D | E COCO VE | RDE | | 32 |
| 5.1. | 1. Determina | ação do c | omprimen | to das fibras | 5 | | 32 |
| 5.1. | 2. Teor de u | midade | | | | | 34 |
| 5.1. | 3. Determina | ação da d | ensidade | | | | 35 |
| 5.1. | 4. Análise te | ermogravi | imétrica da | s matérias- | orimas | | 36 |
| 5.2. 0 | CARACTERIZ | AÇÃO D | OS COMPO | ÓSITOS PRE | PARADOS I | EM CÂM/ | ARA DE |
| MISTUR | Α | | | | | | 38 |
| 5.2. | 1. Proprieda | des mecá | ânicas | | | | 38 |
| 5. | 2.1.1. Ensaic | de flexão |) | | | | |
| 5. | 2.1.2. Ensaic | de resist | ência ao im | pacto | | | 40 |
| 5.2 | .2. Proprieda | ades térm | nicas | | | | 42 |
| 5. | 2.2.1. Calorir | netria dife | rencial de v | varredura (DS | SC) | | 42 |
| 5. | 2.2.2. Termo | gravimetri | a (TG) | | | | 45 |
| 5.2 | .3.Ressonân | ncia m | nagnética | nuclear | (RMN) | no | estado |
| sólido | | | | | | | 53 |
| 5.2 | .4. Análise r | eológica. | | | | | 53 |
| 5.2 | .5. Microsco | pia eletrô | ònica de va | rredura (ME | V) | | 61 |
| 5.3. | RESUMO | DOS F | RESULTAD | OS OBTID | OS PARA | COMPO | ÓSITOS |
| PROCES | SSADOS EM | CÂMARA | DE MISTU | JRA | | | 67 |
| 5.4. | CARACTE | RIZAÇÃC | DOS | COMPÓSII | OS PREF | PARADO | S EM |
| EXTRUS | ORA | | | | | | 68 |
| 5.4 | .1. Proprieda | ades mec | ânicas | | | | 68 |
| 5. | 4.1.1. Ensaic | de flexão |) | | | | 68 |
| Ę | 5.4.1.2. Ensa | io de resis | stência ao ir | npacto | | | 80 |

| | 5.4.2 | 2. Prop | riedades | térmicas | S | | | | | 88 |
|-------|-------|----------|------------|-------------|-----------|------------|--------|-----|------|--------|
| | 5.4 | 4.2.1. C | alorimetri | ia diferenc | cial de v | arredura (| DSC) | | | 88 |
| | 5.4.3 | 3. Re | essonân | cia ma | agnética | a nucle | ear (R | MN) | no | estado |
| sólic | lo | | | | | | | | | 100 |
| | 5.4.4 | 4. Análi | se reoló | gica | | | | | | 111 |
| | 5.4. | 5. Micro | oscopia e | eletrônica | a de var | redura (N | IEV) | | | 138 |
| 5 | .5. R | ESUM | O DOS | RESULT | ADOS | OBTIDO | S PARA | OS | COMF | ÓSITOS |
| PRO | CESS | SADOS | EM EXTR | RUSORA | DUPLA | ROSCA | | | | 144 |
| | | | | | | | | | | |
| 6. C(| ONCL | USÕES | 5 | | | | | | | 145 |
| | | | | | | | | | | |
| 7. SI | JGES | TÕES | | | | | | | | 147 |
| | | | | | | | | | | |
| 8. RI | EFER | ÊNCIAS | S | | | | | | | 148 |

1. INTRODUÇÃO

A adição de cargas a polímeros, com o intuito de ampliar aplicações, reduzir os custos e melhorar as propriedades, é uma tendência que tem crescido muito nas últimas décadas. Esses materiais, denominados compósitos poliméricos, são sistemas multifásicos formados por pelo menos uma fase contínua, que é responsável pela transferência de tensão e denominada matriz polimérica, e uma fase descontínua responsável pela resistência a essa tensão aplicada, denominado componente estrutural.

Das resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) tem sido uma versátil opção, devido à sua alta estabilidade térmica, facilidade de processamento, boa resistência à abrasão e à corrosão (KARIAN, G. H., 2003).

O grande atrativo para a utilização da casca de coco verde como carga de reforço em compósitos está relacionado ao aproveitamento destes resíduos, agregando-lhe valor. Desse modo, é possível minimizar os impactos ambientais causados pela deposição deste rejeito agrícola, além de se poder obter materiais com propriedades que sejam superiores aos dos componentes isolados.

As cascas de coco (*Cocos nucifera*) verde possuem alto potencial de aproveitamento, mas, infelizmente, poucas ações nesse sentido tem sido implementadas no Brasil. São correntemente destinadas aos aterros e lixões e consideradas, como toda matéria orgânica, potencial emissora de metano, tornando os problemas ambientais ainda mais graves (PASSOS, P.R.A., 2005).

Porém, a principal dificuldade para a utilização de fibras celulósicas como reforço em matrizes poliméricas apolares, como o polipropileno e o polietileno, é a alta percentagem de grupos hidroxila na estrutura química das fibras e, conseqüentemente, a sua alta polaridade. Assim, as fibras lignocelulósicas hidrofílicas não apresentam boa aderência às cadeias poliméricas de uma matriz hidrofóbica (BHATTACHARYYA, D., 2003).

Quando há incompatibilidade entre os componentes, a região mais fraca é a interface, local mais suscetível à falha do material. A fim de minimizar os problemas interfaciais e promover a adesão entre as fases, pesquisadores têm submetido essas fibras a diferentes tratamentos superficiais tentando, dessa forma, melhorar as propriedades físicas e mecânicas desses compósitos. O pré-tratamento da superfície da fibra ou a incorporação de agentes de acoplamento durante o

processamento facilitam a dispersão das fibras, o que pode ser atribuído ao aumento da interação polímero-fibra (LEÃO, A., 1997).

Além dos aspectos químicos relacionados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço, ou seja, distribuição granulométrica (pó) ou razão de aspecto (fibra), área específica e natureza química da superfície e também da fração volumétrica máxima de empacotamento da carga (JONES, F.R., 1994).

Nesta Tese foram estudados compósitos de polipropileno com fibra de coco verde. Foram analisadas as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas destes compósitos, e também a sua dinâmica molecular através da técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido que, recentemente, vem se mostrando uma ferramenta importante no estudo da interface de materiais heterogêneos (IULIANELLI, G.C.V., 2008, LUETKMEYER, L, 2008). Para aumentar a adesão entre as fases foi utilizado um polipropileno graftizado com anidrido maleico, disponível comercialmente.

As pesquisas realizadas nesta Tese contribuem para minimizar o impacto ambiental, ao propor um material que visa o aproveitamento das cascas de coco verde que teriam como destino os lixões e aterros.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Os objetivos da Tese foram a preparação de compósitos de polipropileno utilizando como carga a casca de coco verde e a avaliação de suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, bem como os aspectos morfológicos e mobilidade molecular. Além disso, foi avaliada a eficiência do uso de um polipropileno graftizado com anidrido maleico, como agente de acoplamento e determinadas as melhores condições de processamento para este tipo de sistema.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Parte 1:

Preparar compósitos de PP/carga de coco verde em câmara de mistura, utilizando duas granulometrias diferentes para a carga e avaliar as propriedades destes compósitos para determinar a melhor granulometria.

Parte 2:

- Preparar compósitos em extrusora dupla rosca, seguindo um planejamento de experimentos, utilizando a melhor granulometria de carga definida anteriormente.
- Caracterizar os compósitos obtidos através de ensaios mecânicos, térmicos, reológicos, morfológicos e de dinâmica molecular.
- Fazer um tratamento estatístico dos dados obtidos utilizando o programa Statistica 6.0.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAL COMPÓSITO

Um material compósito polimérico é constituído de pelo menos duas fases. Uma fase é constituída por um polímero, chamado de matriz e a outra, uma carga dispersa que, geralmente, atua como reforço.

Diversos tipos de materiais podem ser usados como matriz, os quais podem ser classificados de acordo com a Figura 1.



Figura 1: Classificação da matriz de um compósito (MEGIATTO, 2006)

A fase dispersa encontra-se distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz polimérica. Podem ser encontrados como materiais particulados ou na forma de fibras longas ou curtas (NETO, F.L., 2006), conforme pode ser visto na Figura 2.

As funções da matriz, do reforço e da interface são bem definidas nos compósitos, sendo a matriz responsável por transferir cargas para os reforços, os quais são responsáveis por suportar tais cargas ou esforços. A função da interface é transferir tensão da matriz para o reforço.

O importante em um material compósito é o efeito sinérgico que se observa no sistema, onde as propriedades finais do material são melhores que a de seus componentes individualmente (CALLISTER Jr., 2002).



Figura 2: Sistema de classificação de compósitos (NETO, F.L., 2006)

As propriedades finais dos compósitos poliméricos dependem de diversos fatores tais como a geometria, tamanho, distribuição, orientação, quantidade do reforço e a interação entre as fases (NETO, F.L., 2006). As fibras longas, que apresentam maior razão de aspecto, 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 (GOH, K.L., 2004). Embora os compósitos com fibras curtas apresentem propriedades mecânicas inferiores, quando comparados aos compósitos com fibras longas, eles apresentam maior facilidade de processamento.

3.2. POLIPROPILENO

O polipropileno é um polímero termoplástico semicristalino que é originado pelo monômero chamado propileno (C₃H₆). Apresenta ambas as fases, cristalina e amorfa, cuja proporção depende de fatores estruturais e estereoquímicos, bem como do modo de preparação.

Apresenta boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas. As propriedades mecânicas mais importantes do PP são sua rigidez, resistência à tensão e resistência ao impacto. Essas propriedades mecânicas são utilizadas para predizer as propriedades dos produtos finais obtidos a partir do PP (CHANDA, M., 2007)

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.

Para utilização em compósitos, algumas características como o seu caráter apolar, definem algumas propriedades, principalmente aspectos relacionados à baixa dispersão das cargas de natureza polar, onde é necessário uma modificação ou o tratamento de um dos componentes para obtenção de melhores propriedades (KARIAN, G.H., 2003).

3.3. FIBRAS NATURAIS

Recentemente vem crescendo as pesquisas de desenvolvimento de novos produtos que fazem uso das fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos, tanto por questões econômicas quanto ambientais (FARIAS, M.A., 2009; ISHIZAKI, M.H., 2008; ISHIZAKI, M.H., 2009; MULINARI, D.R., 2009). Além destas questões, as fibras naturais apresentam uma série de vantagens quando comparadas às fibras sintéticas, como as fibras de vidro, por exemplo. São materiais renováveis, apresentam boa resistência, rigidez e baixa densidade (WAMBUA, P., 2003).

Os principais constituintes das fibras são a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose pode ser considerada um polímero linear da glicose constituído de ligações ß 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 estrutura da celulose está representada na Figura 3.

A hemicelulose, outro componente presente em quantidade significativa, diferencia-se da celulose principalmente porque apresenta baixo grau de polimerização e conseqüentemente baixa massa molar, possui sua unidade repetitiva composta por diferentes açúcares, apresentando estrutura ramificada e propriedades inferiores à celulose (JOSEPH, K., 2000).



Figura 3: Estrutura química da celulose (SANTOS, M. S., 2002).

A lignina possui uma estrutura complexa, sendo um polímero amorfo constituído de grupos alifáticos e aromáticos, também com propriedades mecânicas inferiores às da celulose, representada pela Figura 4 (SANTOS, M. S., 2002).



Figura 4: Estrutura química da lignina (SANTOS, M. S., 2002).

Quanto à sua função, a lignina desempenha junto com as hemiceluloses o papel de matriz do biocompósito madeira, unindo as fibras de celulose e fornecendo coesão à microestrutura como ilustrado na Figura 5 (BLEDZKI, A.K., 1999; ICHAZO, M.N., 2001; LU, X., 2003).



Figura 5: Modelo estrutural das fibras naturais, em 3D e 2D, respectivamente (LUETKMEYER, L, 2008)

Dentre os fatores que influenciam na escolha da fibra natural para a produção de compósitos destaca-se a sua disponibilidade na região onde é produzida. Índia e Bangladesh, por exemplo, são os principais fabricantes de juta (*Corchorus capsularis*), que é uma das fibras naturais com maior produção mundial (~ 2 milhões ton/ano) (FRANK, R.R., 2005). A fibra de henequém (*Agave fourcroydes*) é produzida no México, e apresenta boas propriedades mecânicas, sendo bastante utilizada também na fabricação de compósitos (BLEDZKI, A.K). As fibras de sisal (*Agave sisilana*) e curauá (*Ananas erectifolius*) são produzidas principalmente no Brasil (FLOREZ, L., 2008, MONTEIRO, S.N., 2008). Dentre as diversas variedades de fibras, as de coco estão disponíveis em quantidades significativas no Brasil, e são fibras consideradas de grande importância tecnológica em diversos países (FRANK, R.R., 2005, SATYANARAYANA, K.G., 2008).

3.4. FIBRAS DE COCO

A produção de coco (*Cocos nucifera*) no Brasil e a conseqüente geração das cascas estão atreladas à culinária e ao hábito de se beber a água do fruto, prática que vem se tornando cada vez mais comum devido à maior procura por alimentos saudáveis e naturais.

A cultura do coqueiro é cultivada em aproximadamente 90 países, sendo típica de clima tropical. Os maiores produtores mundiais são: Filipinas, Indonésia e Índia. No Brasil a cultura do coqueiro, chegou possivelmente, na colonização portuguesa em 1553, oriunda das Ilhas de Cabo Verde, que por sua vez, foram originadas de plantações indianas (Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro, 2009).

Embora não seja natural do Brasil suas palmeiras podem ser vistas por todo litoral nordeste do país e parte do sudeste e do norte, como mostra a Figura 6.



Figura 6: Plantação de coco verde no litoral brasileiro (Portal São Francisco, 2009)

Seu consumo está disseminado por todos os estados da federação e como conseqüência direta ocorre a geração do resíduo formado pelas cascas que contribuem para a diminuição da vida útil dos aterros, onde são normalmente dispostas (GHAVAMI, K., 1999).

O fruto é constituído por três partes principais e é a partir do mesocarpo fibroso que as fibras de coco são extraídas, conforme mostra o esquema apresentado na Figura 7.



Figura 7: Partes constituintes do fruto do coco (PACHECO, 2009)

A fibra de coco pode ser extraída tanto do fruto seco, como um subproduto da industrialização do coco ralado e do leite de coco, quanto do fruto verde, cuja água é bastante consumida em países tropicais, como o Brasil.

Ao contrário das cascas de coco seco que geram pó e fibra, para o uso como substrato agrícola para germinação de sementes e na produção de cordas e capachos, respectivamente, o resíduo do coco verde é descartado em aterros e lixões, o que vem provocando um enorme problema aos serviços municipais de coleta de lixo, em função, principalmente, do grande volume (ROSA, M.F., 2007).

Segundo informações de indústrias do setor, a fibra de coco verde não apresenta as mesmas características desejadas daquelas obtidas a partir do coco maduro e, por este motivo, suas fibras não são beneficiadas, sendo a casca geralmente descartada. Alguns estudos estão sendo conduzidos para verificar a potencialidade desse material, principalmente como substrato para cultivos agrícolas (ROSA, M.F., 2001).

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. 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 verde produzido no Brasil (SANTOS, E.F., 2007).

3.5. ADESÃO INTERFACIAL

O principal obstáculo, relacionado com o uso de fibras naturais como reforço em matrizes termoplásticas para se obter um material compósito com boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, é a fraca interação entre a fibra e a matriz termoplástica devido à baixa compatibilidade, o que dificulta a dispersão das fibras celulósicas hidrofílicas na matriz hidrofóbica (DIAS, C.G.B.T., 2004).

O pré-tratamento da superfície da fibra ou a incorporação de agentes de acoplamento durante o processamento, tendem a promover uma melhor dispersão, que é atribuída à redução da interação fibra-fibra (LEÃO, A., 1997).

A maioria dos trabalhos relacionados com aumento da adesão interfacial tem sido o efeito do uso de agente de acoplamento ou compatibilizante nas propriedades mecânicas de termoplásticos reforçados com fibras naturais (POTHAN, L.A., 2003; MIRANDA, L.F., 2004; SATO, A., 2003; WIELAGE, B., 1999).

A introdução de agentes de acoplamentos permite uma maior adesão na interface destes sistemas, o qual resulta em mudanças nas propriedades mecânicas, reológicas, e na mobilidade molecular do sistema. 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 (CARASCHI, J.C., 2000; CANTERO, G., 2003; KEENER, T.J., 2004; THWE, M.M., 2003). 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. 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. Dentre os agentes de acoplamento mais utilizados nos compósitos contendo fibras naturais cita-se o PP modificado com anidrido maleico que tem mostrado ser o mais efetivo compatibilizante para compósitos de carga lignocelulósica com matriz de polipropileno (ARBELAIZ, A., 2005). A reação que ocorre entre a fibra e o agente de acoplamento pode ser vista na Figura 8.





3.6. PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS NATURAIS

A baixa abrasividade das fibras naturais permite que os compósitos preparados contenham elevados teores de carga, desta forma, o modo de processamento torna-se muito importante para evitar a aglomeração destas fibras na matriz do polímero (BENGTSSON, M., 2007). 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 para obtenção dos compósitos poliméricos com fibras lignocelulósicas, (SAIN, M., 2004). O método de processamento mais utilizado, onde se obtém uma eficiente dispersão de materiais particulados e fibras curtas, na preparação dos compósitos termoplásticos é o processamento através de extrusão seguida de moldagem por injeção (SAIN, M., 2004). O processamento por extrusão apresenta algumas vantagens, principalmente em aspectos econômicos. Por esse processo podem ser obtidos produtos com diferentes formas, além de ser um processo contínuo que resulta em grande produtividade (ROSATO, D.V., 1998). O processo envolve geralmente uma ou mais roscas com movimentos rotatórios que transportam o material fundido, exercendo uma ação cisalhante e resultando em produtos obtidos nas mais variadas formas. As variáveis importantes são a temperatura de processamento, velocidade das roscas, etc (ROSATO, D.V., 1998). Estes parâmetros, bem como o tipo de equipamento (mono/dupla rosca) são fundamentais na obtenção de cada produto. Compósitos de PP e fibras naturais apresentaram melhores propriedades mecânicas quando processados em extrusora de dupla rosca comparado ao equipamento mono rosca, devido à melhor dispersão da carga na matriz (YANG, H.S., 2006). A otimização desses parâmetros resulta em melhores propriedades, principalmente, as propriedades mecânicas dos materiais obtidos. Processos em batelada como o realizado através de câmara de mistura 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 (SAIN, M., 2004). Estes tipos de processamento são os mais utilizados na pesquisa acadêmica.

3.7. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

No planejamento de qualquer experimento, o passo inicial consiste em decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o pesquisador tem condições de controlar ou atributos de incerteza de um sistema, enquanto que as respostas são as variáveis de saída no sistema nas quais se tem interesse. É necessário escolher, de acordo com a conveniência do pesquisador, limites inferior e superior de valores da variável de entrada. A partir dos resultados obtidos, técnicas estatísticas devem ser utilizadas de modo a se concluir algo em relação à dependência da variável de saída com as variáveis de entrada analisadas. O planejamento experimental é uma técnica que atualmente vem sendo usada em grande escala, e que apresenta algumas aplicações típicas como:

- Seleção de parâmetros de processo;
- Determinação de parâmetros de processo que melhorem o desempenho de produtos;
- Obtenção de produtos que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo e que tenham maior confiabilidade que os produzidos pelos competidores.

Nesta Tese, foi verificada a sensibilidade de alguns parâmetros (temperatura de processamento, velocidade de rotação das roscas, teor de fibra e agente de acoplamento) sobre as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e de mobilidade molecular do sistema. Essa análise foi baseada em diagramas de Pareto e em curvas de nível e superfície de resposta. O programa utilizado para a geração destes recursos foi *o Statistica 6.0*, que permite a realização de cálculos estatísticos e a elaboração de gráficos tridimensionais e bidimensionais (CALADO, V., 2003).

Tendo por base todas estas informações, foi realizado o estudo que visou a utilização de resíduos (pó e fibra) da casca de coco verde, incorporando-os ao polipropileno (PP). Formulações de PP/carga foram usadas para compor as misturas que, com a adição de um agente de acoplamento, foram avaliadas por meio de suas propriedades físico-mecânicas e de mobilidade molecular, de acordo com o planejamento experimental proposto.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Estudos anteriores (ISHIZAKI, M. H., 2005) mostraram que compósitos de polipropileno reforçados com fibras de coco apresentaram as melhores propriedades mecânicas quando foram processadas em câmara de mistura a 170°C, 60 rpm e contendo 1% de agente de acoplamento (AA). Assim, esta Tese foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, estas condições foram mantidas fixas e novos estudos foram feitos a fim de se verificar a influência de duas granulometrias de carga de coco verde (pó e fibra), bem como a adição de maiores teores de carga, nas propriedades finais dos compósitos. O objetivo desta primeira etapa foi selecionar a granulometria que oferece melhor reforço à matriz de polipropileno para ser utilizado na segunda etapa da Tese. Nesta segunda etapa, todas as misturas foram obtidas por extrusão. Foi realizado um planejamento de experimentos visando minimizar a quantidade de misturas a serem processadas. A primeira etapa desenvolvida nesta Tese está esquematizada na Figura 9.



Figura 9: Fluxograma da 1ª etapa desenvolvida na Tese

A segunda etapa desenvolvida nesta Tese está esquematizada na Figura 10.



Figura 10: Fluxograma da 2ª etapa desenvolvida na Tese

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta Tese estão listados a seguir:

Polipropileno isotático (PP1074); densidade: 0,9g/cm³; MFI: 20g/10min.
Procedência: Exxon Mobil Chemical, EUA.

Polipropileno grafitizado com anidrido maleico, (PO 1020); densidade: 0,9g/cm³;
MFI: 125g/10min; teor de MA: 0,75%. Procedência: Exxon Mobil Chemical, EUA.

 Fibras de coco verde em duas granulometrias, pó e fibra. Procedência: Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza-CE.

- Álcool etílico. Grau de pureza P.A. Procedência: Vetec.

4.2. EQUIPAMENTOS

A seguir, estão listados os equipamentos que foram utilizados na Tese:

- Reômetro de torque Haake 9000, com câmara de mistura tipo Rheomix 600 e rotores roller ^(a);

- Extrusora dupla rosca co-rotacional Teck Trill, modelo DCT 20, 20 mm, L/D=36^(a);

- Medidor de impacto instrumentado, Resil Impactor, Ceast^(a);

- Analisador de processamento de borracha (RPA 2000) Alpha Technologies ^(b);

- Microscópio eletrônico de varredura (SEM), JEOL, modelo JSM, S610 LV^(a);

- Microscópio ótico Olympus BX-50, Stereo SZH 10, com máquina digital Nikon cool pix 5400 ^(a);

- Analisador termogravimétrico (TGA), PERKIN-ELMER modelo TGA 7^(a);

- Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido em baixo campo, Maran Ultra 23 (Resonance, Oxford-UK) ^(a);

- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), PERKIN-ELMER modelo DSC 7^(a);

- Máquina Universal de Ensaios Instron- modelo 4204- garras para flexão e célula de carga de 1 kN ^(a);

- Prensa Carver com aquecimento, Carver model B & C, NS 34000-623, Carver Laboratory Press ^(a);

- Prensa Carver com resfriamento, Carver model B & C, NS 22400-181, Carver Laboratory Press ^(a);

- Injetora de bancada, Ray Ran Test Equipament ^(a);

- Micrômetro Peacock Lux Scientific Instrument Corp., sensibilidade 0,01 mm^(a);

- Paquímetro Mitutoyo, sensibilidade 0,05 mm^(a);

Moinho de faca, Primotécnica Mecânica e Eletricidade Ltda. – Modelo P1003 Série
SBC 312 – N0 040850.96 – 5 HP ^(a).

- Peneirador elétrico Produtest, modelo T^(a).

- (a) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ
- (b) Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Polymer Rheology and Processing, Vitry-sur-Seine, França

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Caracterização da carga de coco verde

A fibra de coco verde foi recebida em duas granulometrias diferentes: sob a forma de pó e fibra, conforme podem ser vistas nas Figuras 11 e 12, tiradas em câmera digital. O pó do coco verde foi utilizado como recebido.

É possível observar na Figura 12, a presença de vários fragmentos da camada dura do coco, conhecida como endocarpo (Figura 7), no meio das longas fibras de coco verde. Assim foi necessária a retirada destes fragmentos de forma manual antes do processo de moagem das fibras em moinho de facas.



Figura 11: Pó de coco verde na forma como recebida



Figura 12: Fibra de coco verde na forma como recebida

4.3.1.1. Moagem e peneiramento

Após a retirada dos fragmentos de endocarpo, as fibras passaram pelo moinho de facas com o objetivo de diminuir o comprimento das fibras longas e assim evitar o entupimento nos equipamentos durante o processo de mistura.

As fibras trituradas passaram por um peneirador eletromecânico (Figura 13) com dispositivo para controle da freqüência das vibrações e relógio automático de até 1 hora. Este processo possibilita uma distribuição mais uniforme dos tamanhos das partículas, pois sabe-se que a heterogeneidade no comprimento das fibras afeta negativamente as propriedades mecânicas dos materiais compósitos (ISHIZAKI, M.H., 2005). Foram utilizadas 2 peneiras (*mesh* 35 e 80) para a separação dos tamanhos das fibras. Na peneira de *mesh* 35 ficaram retidas fibras grossas e pequenos pedaços do endocarpo, além de contaminantes como papel e plástico, e no recipiente de fundo, ou seja, todo o material que passou pelas peneiras de *mesh* 35 e 80, ficou uma pequena quantidade de pó e fibras finas. Estes materiais foram descartados. Nesta Tese foram utilizadas as fibras que ficaram retidas na peneira de *mesh* 80, cujo aspecto final pode ser visto na Figura 14, foto tirada em câmera digital.



Figura 13: Peneirador eletromecânico com peneiras de mesh 35 e 80



Figura 14: Fibras de coco após o processo de moagem e peneiramento, retidas na peneira de m*esh* 80

4.3.1.2. Determinação do comprimento de fibras

A fração da amostra retida na peneira de *mesh* 80 e o pó da casca de coco foram submetidos à análise em um microscópio ótico Olympus BX-50, Stereo SZH 10 equipado com máquina digital Nikon cool pix 5400. Foram obtidas a partir desse equipamento fotos do material que posteriormente foram adicionadas ao programa "Global Lab" para medição de seus comprimentos.

4.3.1.3. Teor de umidade

O teor de umidade, tanto do pó quanto da fibra, foi determinado colocando-se uma massa conhecida do material em estufa até que a massa atingisse um valor constante, segundo a norma ASTM D1348-61 (1961). O teste foi realizado em triplicata e a determinação do teor de umidade das amostras foi realizado utilizandose a Equação 1.

> % umidade=<u>(Mu – Ms)</u> X 100 Equação 1 Mu

Onde:

Mu: massa da amostra úmida (g). Ms: massa da amostra seca (g).

4.3.1.4. Determinação da densidade

A densidade é uma característica importante no estudo de materiais compósitos, pois permite calcular a quantidade mássica de cada componente, de modo a permitir a determinação da quantidade máxima de material a ser processado, o que corresponde a 70% do volume total da câmara de mistura, procedimento recomendado pelo fabricante.

Dessa forma, as densidades do pó e da fibra de coco foram determinadas por picnometria. Esse método consiste na determinação da densidade aparente de materiais sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando um líquido de densidade conhecida.

O procedimento para medida da densidade das cargas foi realizado segundo a norma ISO 8962 (1987). O cálculo foi feito utilizando-se a Equação 2.

> Densidade= $\rho (m_3 - m_1)$ Equação 2 $(m_3 - m_1 + m_2 - m_4)$

Onde:

m₁ = massa do picnômetro limpo e seco (g);

m₂ = massa do picnômetro com o solvente (g);

 $m_{_3}$ = massa do picnômetro contendo cerca de 2g de fibra (g);

 $m_{_{4}}$ = massa do picnômetro contendo fibra e o solvente (g).

 ρ = densidade conhecida do solvente (álcool etílico: 0,785g/ml a 25°C);

A densidade foi determinada a partir da média dos resultados de três medidas.

4.3.1.5. Termogravimetria

A análise termogravimétrica é um importante método para o estudo da estabilidade térmica de materiais. Essa análise indica a percentagem da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo (HAHN, Y.B. *et al*, 2004).

A estabilidade térmica das cargas foi avaliada por termogravimetria em um analisador termogravimétrico (TGA) sob atmosfera de nitrogênio e utilizando velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa compreendida entre 30 °C e 700 °C.

As cargas de coco verde foram secas em estufa por 24 horas a uma temperatura de 80°C e por mais 1 hora a 110°C em estufa com circulação de ar, previamente ao processamento.

4.3.2. Obtenção das misturas

4.3.2.1. No misturador Haake (primeira etapa)

As misturas da primeira etapa da Tese foram preparadas no reômetro de torque Haake 9000 na temperatura de 170°C, velocidade de rotação de 60 rpm e agente de acoplamento (AA) no teor de 1% em relação ao PP. Foi utilizado rotor do tipo *Roller* e o tempo de mistura foi de 8 minutos. As quantidades de materiais foram calculadas de modo a ocupar 70% do volume da câmara de mistura.

A Tabela 1 apresenta as misturas obtidas, as proporções dos componentes, o tipo de carga utilizada e os códigos de identificação.

Foram feitas 3 bateladas de cada composição com a finalidade de se ter quantidade suficiente de material para a preparação de todos os corpos de prova necessários para a caracterização. No total, foram processadas 27 bateladas.

| Tipo de carga | Mistura | PP | Carga | Código da |
|---------------|---------|--------|--------|-----------|
| | | (%p/v) | (%p/v) | amostra |
| - | 1 | 100 | 0 | PP |
| | 2 | 85 | 15 | P 85/15 |
| Pó | 3 | 70 | 30 | P 70/30 |
| | 4 | 60 | 40 | P 60/40 |
| | 5 | 50 | 50 | P 50/50 |
| | 6 | 85 | 15 | F 85/15 |
| Fibra | 7 | 70 | 30 | F 70/30 |
| | 8 | 60 | 40 | F 60/40 |
| | 9 | 50 | 50 | F 50/50 |

Tabela 1 : Misturas preparadas no reômetro de torque Haake
4.3.2.2. Na extrusora dupla rosca (segunda etapa)

Após a determinação da granulometria da carga que mais reforço ofereceu à matriz de polipropileno, foi realizado nesta segunda etapa um estudo das condições de processamento em uma extrusora dupla rosca.

Foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2^k com pontos centrais, no qual k é o número de variáveis a serem analisadas em dois níveis. Esses níveis são chamados de baixo e alto, que serão representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. Esse procedimento fornece o menor número de corridas com os quais os k fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo.

Seguindo o planejamento fatorial 2^{k} (com triplicata no ponto central), o número de variáveis sendo 4 (temperatura, velocidade de rotação, teor de fibra e teor de agente de acoplamento), (k=4), ter-se-á um total de 19 experimentos. As variáveis (k=4) e os níveis (+) e (-) utilizados estão listados na Tabela 2.

| Variáveis de entrada | Níveis | | | |
|-----------------------------|------------|------------|---------------|--|
| | Mínimo (-) | Máximo (+) | Ponto central | |
| Temperatura (°C) | 170 | 190 | 180 | |
| Velocidade de rotação (rpm) | 100 | 300 | 200 | |
| Teor de fibra (%) | 10 | 30 | 20 | |
| Teor de AA (%) | 0 | 2 | 1 | |

Tabela 2: Variáveis de entrada para o planejamento de experimentos fatorial a dois níveis tipo 2^k (com triplicata do ponto central)

As misturas dos compósitos foram realizadas na extrusora dupla-rosca, seguindo o planejamento de experimentos detalhado na Tabela 3.

Todas as misturas e os pontos centrais foram feitos de forma completamente aleatória, de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados. Foram obtidos 400g de cada composição.

O processamento dos dados e a análise estatística foram elaborados com o auxílio do programa computacional *Statistica* 6.0. A partir deste programa, foi

possível elaborar gráficos tridimensionais de superfícies de resposta, bem como suas respectivas curvas de nível.

| N° do | Temperatura | Velocidade de | Teor de fibra | Teor de AA |
|-------------|-------------|---------------|---------------|------------|
| Experimento | (°C) | rotação das | (%) | (%) |
| | | roscas (rpm) | | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 |

Tabela 3: Misturas realizadas na extrusora dupla rosca

4.3.3. Obtenção dos corpos de prova

Os compósitos obtidos na câmara de mistura (primeira etapa) foram prensados para obtenção dos corpos de prova. As placas foram obtidas por compressão em prensa de bancada do tipo Carver, na temperatura de 185°C, sob pressão de 7 MPa durante 2 minutos, e em seguida resfriadas ainda sob pressão em prensa com circulação de água (ISHIZAKI, M.H., 2005). Os corpos de prova foram serrados manualmente, seguindo as dimensões recomendadas em cada um dos testes, a partir das placas moldadas mostradas na Figura 15.

Já para as misturas feitas na extrusora dupla rosca (segunda etapa), os corpos de prova foram obtidos através de injeção em injetora de bancada. A temperatura do canal de alimentação foi de 200°C e a temperatura do molde foi de 40°C. A pressão de injeção foi de 5,5 bar.



Figura 15: Placas moldadas por compressão. (a) placa constituída de pó, e (b) placa constituída de fibra de coco verde.

4.3.4. Caracterização dos compósitos

4.3.4.1. Propriedades mecânicas

A análise das propriedades mecânicas de materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção de materiais para o projeto de uma peça ou de um produto. Esse tipo de análise compreende a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas (CANEVAROLO Jr, S.V, 2003).

Assim os resultados obtidos através desses ensaios podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base, como por exemplo, a adição de cargas.

As propriedades mecânicas avaliadas nesta Tese foram o módulo de flexão e a resistência ao impacto.

4.3.4.1.1. Ensaio de flexão

O módulo de flexão é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

As dimensões dos corpos de prova retangulares para os ensaios de flexão foram aproximadamente (12,7 x 130 x 3)mm. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D790-92 (1992), a temperatura de 25°C e velocidade de ensaio de 1mm/min, com espaçamento entre barras de 50mm, no método de três apoios, e célula de carga de 1 kN. O resultado final consiste de uma média de 5 corpos de prova.

4.3.4.1.2. Ensaio de resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto mede a energia necessária para romper o material durante a solicitação sob impacto. Os corpos de prova foram preparados conforme especificações definidas pela norma ASTM D256 (1984). O teste foi realizado utilizando-se o equipamento de impacto da marca Ceast, modelo Resil,

seguindo a norma ASTM D256 (1984), no método IZOD. Foi utilizado martelo de 2J posicionado num ângulo de 49°, o que corresponde a uma energia de impacto de 0,5J. Este procedimento foi adotado para minimizar os possíveis erros, caso uma energia muito grande seja usada para quebrar um corpo frágil. Neste teste foram analisados 10 corpos de prova para cada composição, assim foi possível obter o valor médio e seu desvio-padrão.

4.3.4.2. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é o calor, é fornecido ou removido do material. As modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variações de temperatura são de grande importância. Assim, foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica para o estudo desses compósitos.

4.3.4.2.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Através desta técnica foram determinados a temperatura de fusão cristalina (T_m) , a temperatura de cristalização (T_c) , as entalpias de fusão e cristalização $(\Delta H_f, \Delta H_c)$ e o grau de cristalinidade (%). As amostras foram analisadas nas seguintes condições: faixa de temperatura: 40° - 200°C; taxa de aquecimento e resfriamento: 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

4.3.4.2.2. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo conhecer a temperatura em que começam a decompor.

Assim, a estabilidade térmica das misturas foi avaliada por TGA, onde foram feitas análises compreendendo uma faixa de temperatura de 30° a 700°C, utilizandose atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

As características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que monitoram diversas dependências tensão-deformação. Entretanto, esses ensaios são insuficientes para descrever completamente os materiais poliméricos também a nível molecular. Assim, as características moleculares dos materiais, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificados através da técnica de RMN, que dispõe de diversos métodos, pelos quais podem ser obtidas medidas distintas e conseqüentemente diferentes respostas.

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido vem mostrando-se uma importante ferramenta na caracterização de polímeros, em geral, devido ao principal fato de que a aplicabilidade dos mesmos, em sua maioria, se faz com o material no estado sólido.

A técnica de RMN no estado sólido em baixo campo foi utilizada com o objetivo de avaliar a dinâmica molecular dos compósitos estudados. Foram utilizados corpos de prova com as mesmas dimensões dos espécimes utilizados no ensaio de flexão. O estudo foi feito através de medidas de tempo de relaxação spinrede do núcleo de hidrogênio (T_1H).

O tempo de relaxação spin-rede (T₁H) está relacionado a mudanças no equilíbrio do sistema de spins, e a determinação desse parâmetro, permite obter informações importantes de mobilidade molecular do material analisado e interações presentes entre os componentes. Para a análise dos dados de T₁H considera-se o tempo em que um determinado hidrogênio leva para que ocorra o processo de relaxação onde a energia é dissipada para toda a rede de spins. Este tempo em que o núcleo leva para sair do estado β para α é proporcional a mobilidade que este apresenta. Uma molécula que possui alta mobilidade molecular consegue dissipar facilmente a energia de radiofreqüência para a rede de spins, apresentando desta forma, baixo tempo de relaxação. Por outro lado, domínios cristalinos apresentam maior dificuldade para dissipar a energia do pulso aplicado para a rede de spins, devido ao empacotamento das cadeias, e por isso, apresentam valores mais altos de tempo de relaxação, indicativo de sua rigidez.

A determinação do tempo de relaxação spin-rede (T₁H) foi realizada em um espectrômetro de RMN, MARAN ULTRA 23 da Resonance, empregando a

seqüência de pulso inversão-recuperação (intervalo de reciclo $180^{\circ} - \tau - 90^{\circ}$). Os valores dos tempos de relaxação e suas respectivas intensidades foram obtidos por meio do programa WINFIT[®] e o gráfico da distribuição de domínios por meio do software WINDXP[®]. Os parâmetros empregados na análise estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de aquisição para obtenção do tempo de relaxação spin-rede (T₁H)

| Parâmetros | Condições |
|------------------------------------|-----------------------|
| Núcleo | ¹ H |
| Freqüência de observação do núcleo | 23 MHz |
| Pulso aplicado | 180°C - τ - 90°C |
| Intervalo de tempo entre pulsos | 5 s |
| Faixa de τ | 10-10 ⁶ µs |
| Temperatura de análise | 27°C |

4.3.4.4. Análise reológica

O módulo dinâmico foi determinado a 180°C em todas as amostras, usandose um reômetro dinâmico torsional, o equipamento Rubber Processing Analyser, RPA 2000. As amostras foram colocadas dentro de uma cavidade, com um ligeiro excesso de material, de aproximadamente 5% do volume. Para assegurar um perfeito preenchimento da cavidade, as amostras ficaram de 2-3 minutos na temperatura do teste (180°C) antes do fechamento da cavidade do equipamento (LEBLANC, J. L., 2006).

Os testes de varredura de deformação foram realizados de acordo com protocolos que consistem em duas corridas subseqüentes, separadas por um intervalo de tempo de repouso de 2 minutos (corridas 1 e 2). A faixa de deformação foi documentada por 20 pontos experimentais e qualquer diferença entre as corridas 1 e 2, seria uma indicação de que o material testado é sensível à sua história de deformação. Pelo menos duas amostras do mesmo material foram testadas (Testes A e B). Se os pontos dos testes A e B coincidem, significa que o material apresenta boa homogeneidade. Esse procedimento experimental foi desenvolvido para se

obter um número máximo de pontos experimentais em um curto período de tempo, ao mesmo tempo que testa a homogeneidade e repetibilidade do material. A freqüência utilizada nos testes foi de 0,5 Hz. As seqüências de deformação podem ser melhor entendidas através da Tabela 5.

| | Teste A | | | Teste B | | |
|------------|-------------------------------|------------|------------|---------|------------|-----|
| Corrida 1 | | Corrida 2 | Corrida 1 | | Corrida 2 | |
| Deformação | | Deformação | Deformação | | Deformação | |
| (%) | | | (%) | (%) | | (%) |
| 6,98 | | 8,38 | 8,38 | | 6,98 | |
| 12,57 | 2 minutos de repouso | 19,55 | 19,55 | 2 | 12,57 | |
| 32,11 | | 60,04 | 60,04 | minutos | 32,11 | |
| 97,74 | | 167,55 | 167,55 | de | 97,74 | |
| 251,33 | | 335,10 | 335,10 | repouso | 251,33 | |
| 418,88 | | 481,71 | 481,71 | | 418,88 | |
| 544,54 | | 600,39 | 600,39 | | 544,54 | |
| 656,24 | | 712,09 | 712,09 | | 656,24 | |
| 767,94 | | 837,76 | 837,76 | | 767,94 | |
| 893,61 | | 949,46 | 949,46 | | 893,61 | |

Tabela 5: Varredura de deformação utilizada nos testes

4.3.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foi feita em microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5610 LV, nas seguintes condições: voltagem de aceleração de elétrons igual a 15 kV e ampliação de 100 a 500 vezes. Os corpos de prova dos compósitos PP/carga de coco verde, fraturadas no teste de resistência ao impacto, foram recobertas por uma fina camada de ouro e posteriormente observados em microscópio eletrônico de varredura com o objetivo de estudar sua morfologia.

5– RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização da carga de coco verde e dos compósitos preparados em câmara de mistura (parte 1) e em extrusora dupla-rosca co-rotacional (parte 2). As misturas foram avaliadas quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, morfológicas e também na dinâmica molecular dos compósitos.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA CARGA DE COCO VERDE

5.1.1. Determinação do comprimento das fibras

As Figuras 16 e 17 apresentam detalhes da morfologia destes dois tipos de carga e evidencia a diferença na forma geométrica entre elas. A Figura 16 apresenta, predominantemente, aspecto de carga particulada, na forma de pó, enquanto que a Figura 17 apresenta um aspecto de carga fibrosa. É possível observar que os dois tipos de carga apresentam aspecto heterogêneo, com partículas de tamanhos variados. Vale a pena ressaltar que, tanto o pó quanto a fibra de coco verde são de origem natural, e por isso apresentam tamanhos irregulares.

As Figuras 18 e 19 apresentam a distribuição percentual da quantidade de pó e fibra de coco verde, respectivamente, em função do comprimento, mostrando que mesmo após o peneiramento das fibras, os resíduos apresentaram uma considerável variação granulométrica. O valor médio encontrado para o tamanho das partículas de pó foi de 0,57 mm ± 0,38 mm. De acordo com o tamanho, essas partículas podem ser classificadas como pó, pois segundo KOENIG (2002), são definidas como partículas que apresentam tamanhos inferiores a 0,840 mm. O valor médio encontrado para as fibras foi de 11,6 mm ± 4,7 mm. Segundo a literatura, a faixa de comprimentos de fibras de coco entre 10-30 mm é considerada ideal para reforço de matrizes poliméricas (JUNIOR, H.S., 2000). No presente estudo, o valor médio encontrado para o comprimento da fibra ficou dentro dessa faixa considerada ideal.



Figura 16: Fotografia em microscópio ótico do pó de coco verde



Figura 17: Fotografia em microscópio ótico da fibra de coco verde



Figura 18: Distribuição percentual da quantidade de pó de coco verde *versus* comprimento após peneiramento



Figura 19: Distribuição percentual da quantidade de fibra de coco verde *versus* comprimento após peneiramento

5.1.2. Teor de umidade

O teor de umidade do pó e da fibra de coco verde foi determinado através da secagem de uma amostra do material em estufa até a obtenção de peso constante, conforme descrito no item 4.3.1.3.

O teor de umidade das cargas foi determinado antes (como recebidas) e após a etapa de secagem descrita no item 4.3.1.6. O teor de umidade do pó e da fibra, na forma como recebidas, foi de 76,3% e 39,0%, respectivamente. Após a etapa de secagem, esses valores ficaram em torno de 0,42% para o pó e 0,90% para a fibra, conforme pode ser visto na Tabela 6.

| Tipo de carga | Teor de umidade da carga | Teor de umidade da carga |
|---------------|--------------------------|--------------------------|
| | como recebida (%) | após secagem (%) |
| Pó | 76,3 | 0,42 |
| Fibra | 39,0 | 0,90 |

Tabela 6: Teor de umidade das cargas de coco verde

Era de se esperar que o pó apresentasse um alto teor de umidade, sendo maior até que a umidade das fibras, pois a carga de pó recebida apresentava-se visivelmente úmida. Após a etapa de secagem, o teor de umidade das fibras ficou praticamente o dobro do pó, pois como as fibras são longas, torna-se mais difícil a remoção da umidade que fica retida no interior dessas fibras.

O processo de secagem mostrou-se eficiente, uma vez que o teor de umidade tanto do pó quanto da fibra ficou abaixo de 3%. Este é o limite aceitável de teor de umidade para se obter um processamento do compósito adequado, resultando em boa aparência e boas propriedades do produto final (RODOLFO Jr, A., 2002).

5.1.3. Determinação da densidade

Por meio de picnometria, conforme descrito no item 4.3.1.4 foram determinadas as densidades do pó e da fibra de coco verde, obtendo-se valores médio de 0,82 e 0,88 g/cm³, respectivamente. Segundo a literatura (AMIM, P. R. P., 2006; BISMARCK, A. *et al*, 2006; GASSAN, J., 2000.), a densidade das cargas naturais, como algodão, sisal, juta e coco, fica em torno de 1,2 g/cm³. Este valor é apenas uma aproximação, já que não considera a variação da densidade em função da origem e idade das fibras.

Neste estudo o valor encontrado experimentalmente foi inferior ao que é normalmente reportado na literatura.

5.1.4. Análise termogravimétrica das matérias-primas

A análise térmica do polipropileno mostra que sua degradação térmica ocorre em um único estágio, sendo o principal produto volátil, seu respectivo monômero. A Figura 20 mostra que a temperatura de perda de massa máxima ocorre em aproximadamente 450°C e que este polímero possui uma alta taxa de degradação térmica convertendo até 99,7% de sua massa.

As fibras vegetais sofrem degradação quando processadas em altas temperaturas, por isso é necessário conhecer o comportamento das cargas quanto à sua estabilidade e degradação térmica.

Os perfis de degradação térmica do pó e da fibra de coco verde estão apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente. É possível observar através da curva de DTG do pó de coco, Figura 21, a presença de 3 picos, após a eliminação da umidade residual que ocorre até 100°C. O primeiro pico aparece em torno de 325°C e o segundo pico em 398°C, atribuídos à decomposição da hemicelulose e à quebra de ligações da celulose. O terceiro pico aparece acima de 400°C, sendo atribuído à decomposição da lignina. Entre os componentes das fibras lignocelulósicas, a hemicelulose é a menos resistente à degradação térmica, o que ocorre em função da sua natureza amorfa e menos estável, seguida pela celulose e lignina (BORGES, L.M., 2005; SAHEB, D.N., 1999; WIELAGE, B., 1999).

Na curva de DTG da fibra, Figura 22, ocorre sobreposição dos dois primeiros picos, originando um único pico em 315°C com um pequeno "ombro", atribuídos à degradação da hemicelulose e celulose, e o segundo pico acima de 400°C, correspondente à degradação da lignina.

As cargas de coco apresentaram início de degradação em temperaturas acima de 200°C, o que permite processar os compósitos até esta temperatura, sem que haja perda significativa de massa dessa carga por degradação de seus componentes, o que poderia causar prejuízo nas propriedades dos compósitos. As temperaturas *onset* das curvas de perda de massa para o pó e para a fibra foram aproximadamente 244° e 267°C, respectivamente. Isso sugere uma maior estabilidade térmica para as fibras.



Figura 20: Curvas de perda de massa e DTG do PP em presença de N₂



Figura 21: Curvas de perda de massa e DTG do pó de coco verde em presença de



Figura 22: Curvas de perda de massa e DTG da fibra de coco verde em presença de N_2

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PREPARADOS EM CÂMARA DE MISTURA

Nesta primeira parte serão apresentados os resultados obtidos a partir do processamento das 9 formulações realizadas em câmara de mistura do reômetro Haake. Foram avaliados os efeitos da granulometria e do teor de carga nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, morfológicas e na dinâmica molecular dos compósitos.

5.2.1. Propriedades mecânicas

5.2.1.1. Ensaio de flexão

É importante determinar em que teor de carga se atinge a máxima propriedade em estudo, e isso varia principalmente devido às características morfológicas da carga utilizada.

A Figura 23 apresenta os resultados de módulo elástico do ensaio de flexão do PP e dos compósitos contendo diferentes concentrações de pó ou fibra de coco.





A análise dos resultados mostra que o PP apresenta 1485 MPa de módulo elástico sob flexão e que os módulos elásticos de todos os compósitos estudados apresentam valores superiores ao do PP. A adição de pó da casca de coco verde ao PP conduz a acréscimos no módulo de flexão de aproximadamente 31, 40, 53 e 72% para os compósitos com 15, 30, 40 e 50% de pó, respectivamente. Para os compósitos com fibra de coco foram observados acréscimos de 18, 37, 62 e 79% no módulo de flexão dos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de fibra, respectivamente. A adição da carga, tanto do pó quanto da fibra de coco, contribui de maneira marcante para o aumento do módulo de flexão desses materiais. Essa tendência de aumento significativo do módulo elástico de flexão dos compósitos com a incorporação de carga, de ambos os tipos, mostra um aumento de rigidez destes materiais e corrobora os estudos reportados na literatura (CUI, Y., 2008; KUAN, C.F., 2005). Esse comportamento é atribuído ao fato da fibra de coco apresentar módulo elástico característico elevado, na ordem de 4-6 GPa (GEETHAMMA, V. G. et al, 1997). Por outro lado, a adição crescente de carga nem sempre implica em aumento da rigidez do material. Um dos fatores que determina a carga máxima é o comprimento de fibra. Quanto maior o comprimento de fibra, menor é essa carga máxima (BRAHMAKUMAR, M., 2005). No presente estudo, até 50% de fibra, a tendência nos valores de módulo elástico é ainda de crescimento. No entanto, não foi possível obter compósitos com teor de fibra acima de 50%, devido ao alto volume que as fibras ocupam no interior da câmara de mistura.

Além do teor e o tamanho, a forma e a distribuição destas cargas na matriz polimérica também podem afetar diretamente as propriedades dos compósitos (RABELLO, M., 2000).

Neste estudo, duas cargas de tamanhos e formas distintas foram analisadas, uma na forma particulada (pó) e a outra na forma fibrosa (fibra). Em baixa concentração de carga (15%), foi observado que o compósito com pó apresentou maior valor de módulo, provavelmente devido a uma melhor distribuição deste tipo de carga na matriz polimérica, mas à medida que o teor de carga aumenta, os compósitos com fibra apresentam os maiores valores de módulo elástico. Estes essa propriedade dependente resultados mostram que é da dispersão granulométrica e da razão de aspecto (ou L/D) (LUETKMEYER, L., 2008).

5.2.1.2. Ensaio de resistência ao impacto

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais importantes para a especificação do comportamento mecânico de materiais. A capacidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso de seu uso em uma determinada aplicação (CANEVAROLO, S.V., 2003).

A Figura 24 apresenta a influência do teor e o tipo de carga na resistência ao impacto dos compósitos estudados. Os resultados apresentados ilustram dois comportamentos distintos, dependendo do tipo de carga.



Figura 24: Resistência ao impacto do PP e dos compósitos em diferentes concentrações de pó ou fibra de coco

O PP apresentou resistência ao impacto de 12,8 J/m. Analisando os resultados dos compósitos com pó de coco verde, observa-se que a incorporação deste tipo de carga causa uma redução na tenacidade dos compósitos de aproximadamente 31, 52, 56 e 54% nos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de pó de coco verde, respectivamente. A resistência ao impacto em compósitos termoplásticos depende em parte da capacidade da matriz dissipar energia deformacional a altas taxas e as características da interface são determinantes nesse processo (CORREA, C.A. *et al*, 2003). Essa redução na capacidade de absorção de energia deformacional pode ser atribuída aos seguintes fatores: intermitência de adesão na matriz/carga, ou seja, defeitos na interface formando possíveis caminhos para propagação de trincas; a carga, por ser um material rígido, altera mecanismos de dissipação de energia e tenacidade da matriz polimérica; e a presença da carga causa uma descontinuidade da matriz polimérica, prejudicando o mecanismo de dissipação de energia.

Por outro lado, os resultados de resistência ao impacto dos compósitos com fibra de coco verde mostram que estes compósitos apresentam valores superiores ao PP puro, independente do teor de fibra. Este aumento corresponde a aproximadamente 60, 27, 30 e 31% para compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de fibra, respectivamente. Estas fibras distribuídas na matriz termoplástica conseguem absorver melhor a energia de impacto, sugerindo uma adesão interfacial mais efetiva para este tipo de carga, comparando com os compósitos com pó, de mesmo teor de carga. Outro fato relevante é que as fibras possuem uma maior razão de aspecto (L/D) que o pó de coco verde. Segundo Thomason (1997) e Liu (2007), à medida que o comprimento de fibra aumenta, a resistência ao impacto também aumenta até se atingir um platô. Estes resultados mostram que o aumento na razão de aspecto da carga tem efeito positivo na resistência ao impacto destes compósitos.

5.2.2. Propriedades térmicas

O comportamento térmico dos compósitos estudados nesta Tese foi avaliado por termogravimetria e por calorimetria diferencial de varredura. Estas técnicas são amplamente utilizadas em trabalhos com compósitos, e auxiliam no estudo de parâmetros de processamento e aplicação do produto final. A seguir são apresentados os resultados pertinentes à caracterização térmica dos compósitos obtidos.

5.2.2.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) pode ser usada como forma de verificar se uma determinada carga reforçante age como agente nucleante, e está baseada na observação do aumento da temperatura de cristalização da matriz polimérica. Por outro lado, as mudanças da morfologia, introduzidas pelos nucleantes, podem alterar o grau de cristalinidade das matrizes poliméricas (MASSON, T. J., 2003)

A Tabela 7 lista as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) , juntamente com o grau de cristalinidade (X_c) para o PP e para os compósitos processados. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando-se o valor de referência 210 J/g da entalpia de fusão do PP 100% cristalino obtido na literatura (CHOUDHARY, V., 1991).

As Figuras 25 e 26 mostram as curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento e resfriamento, respectivamente, do PP e dos compósitos PP/pó (a) e PP/fibra (b) nas proporções de 15, 30, 40 e 50% de carga.

Amostra T_m (°C) T_c (°C) X_c (%) PP P 85/15 P 70/30 P 60/40 P 50/50

F 85/15

F 70/30

F 60/40

F 50/50

Tabela 7: Parâmetros obtidos por DSC para o PP e diferentes formulações dos compósitos com pó e fibra de coco verde



Figura 25: Curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento, registradas para o PP e compósitos PP/pó (a) e PP/fibra (b) nas proporções de 15, 30, 40 e 50% de



Figura 26: Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento, registradas para o PP e compósitos PP/pó (a) e PP/fibra (b) nas proporções de 15, 30, 40 e 50% de carga

Na Tabela 7 e na Figura 25 pode-se observar que não ocorreram mudanças significativas na T_m dos compósitos, quando comparadas ao PP puro, ficando praticamente inalteradas nas diferentes composições e granulometrias analisadas. Correa (2003) também observou este mesmo comportamento em seu estudo, a temperatura de fusão (T_m) do polipropileno ficou praticamente constante na presença de pó de madeira.

Os resultados de DSC revelam também que há uma pequena tendência ao aumento no valor da Tc e no grau de cristalinidade dos compósitos quando comparados ao polipropileno puro.

5.2.2.2. Termogravimetria (TG)

As Figuras 27 e 28 apresentam as curvas de perda de massa dos compósitos com pó e fibra de coco, respectivamente.



Figura 27: Curvas de perda de massa do PP, pó de coco verde e dos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de pó



Figura 28: Curvas de perda de massa do PP, fibra de coco verde e dos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de fibra

A análise dessas curvas mostra que o PP apresenta maior estabilidade térmica, e o pó e a fibra de coco apresentam as menores estabilidades térmicas, conforme reportado anteriormente no item 5.1.5. Para os compósitos observou-se que o processo de degradação teve início em temperaturas inferiores ao do PP puro, devido à presença das fibras que são menos estáveis. Quanto maior é o teor de carga, mais a curva se aproxima da curva de decomposição da carga.

Também pode ser visto nestas mesmas Figuras que o teor de resíduos para os compósitos com pó é maior, quando comparados aos compósitos com fibra, e, obviamente, quanto maior o teor de carga, maior é o teor de resíduos. Este resultado indica que o pó e a fibra de coco verde apresentam composições químicas diferentes. Segundo Mishra (2004), parâmetros como a idade da planta, origem e fatores climáticos influenciam não só a estrutura da fibra, mas também na sua composição química.

As Figuras 29 e 30 apresentam as curvas da derivada da perda de massa (DTG) para os compósitos com pó e fibra, respectivamente, bem como das matériasprimas. As curvas de DTG dos compósitos preparados com ambos os tipos de carga mostram um perfil de decomposição térmica semelhante e que ocorre em dois estágios principais. O primeiro estágio que ocorre na faixa de temperatura entre 200 e 350°C é relativo à decomposição térmica da fração lignocelulósica e o segundo estágio, entre 350° e 475°C, corresponde à decomposição térmica da fase polimérica. Foi observado que a incorporação de carga à matriz de polipropileno acentua a intensidade dos picos relativos ao primeiro estágio (decomposição das cargas) e diminui o pico DTG referente à fase polimérica.

Quanto ao tipo de carga incorporada, pode-se concluir que os compósitos com fibras são ligeiramente mais estáveis termicamente que os compósitos com pó, como pode ser constatado através das curvas DTG apresentadas nas Figuras 29 e 30. Enquanto os compósitos com pó iniciam a sua degradação na temperatura de aproximadamente 200°C, os compósitos com fibra apresentam temperatura inicial de degradação a 225°C. Este resultado está coerente quando se analisa as temperaturas *onset* das curvas de perda de massa do pó e da fibra, como visto no item 5.1.4. Enquanto o pó apresenta temperatura *onset* de 244°C, as fibras apresentam uma temperatura ligeiramente maior, 267°C.



Figura 29: Curvas da derivada da perda de massa do PP, pó de coco verde e dos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de pó



Figura 30: Curvas da derivada da perda de massa do PP, fibra de coco verde e dos compósitos contendo 15, 30, 40 e 50% de fibra

5.2.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

Através desta técnica é possível estudar mais precisamente a interação entre os componentes. Geralmente o aumento nos valores de T₁H indicam menor mobilidade das cadeias, resultado da maior rigidez do material, mostrando boa interação entre a matriz polimérica e as cargas.

Os resultados obtidos de T₁H no estudo da dinâmica molecular do PP e dos compósitos PP/pó e PP/fibra estão apresentados por meio dos tempos de relaxação spin-rede do hidrogênio nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

| | T ₁ H dos domínios | Porcentagem dos | T ₁ H de uma |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------|
| Amostras | (x 10 ³ µs) | domínios | exponencial |
| | | (%) | (x 10 ³ µs) |
| | 9,4 | 12 | |
| PP | 352,5 | 88 | 319,9 |
| | | | |
| | 0,4 | 8 | |
| P 85/15 | 16,2 | 11 | 294,3 |
| | 407,2 | 81 | |
| | | | |
| | 0,5 | 8 | |
| P 70/30 | 12,6 | 17 | 222,2 |
| | 370,8 | 75 | |
| | | | |
| | 0,4 | 9 | |
| P 60/40 | 12,2 | 20 | 193,8 |
| | 365,8 | 71 | |
| | | | |
| | 0,7 | 13 | |
| P 50/50 | 11,9 | 23 | 127,5 |
| | 331,8 | 64 | |

Tabela 8: Valores de T₁H obtidos por RMN em baixo campo para compósitos de PP contendo pó de coco verde

| Amostras | T ₁ H dos domínios (x 10 ³ μs) | Porcentagem dos domínios (%) | T₁H de uma exponencial (x 10 ³ μs) |
|----------|---|------------------------------------|---|
| | 9,4 | 12 | |
| PP | 352,5 | 88 | 319,9 |
| | | | |
| | 0,3 | 4 | |
| F 85/15 | 13,0 | 7 | 262,7 |
| | 309,8 | 89 | |
| | | | |
| | 0,9 | 4 | |
| F 70/30 | 15,0 | 9 | 221,5 |
| | 276,9 | 87 | |
| | | | |
| | 0,5 | 2 | |
| F 60/40 | 7,0 | 10 | 196,2 |
| | 243,4 | 88 | |
| | | | |
| | 1,0 | 4 | |
| F 50/50 | 18,0 | 11 | 178,5 |
| | 222,0 | 85 | |

Tabela 9: Valores de T₁H obtidos por RMN em baixo campo para compósitos de PP contendo fibra de coco verde

As curvas de distribuição de domínios estão representados nas Figuras 31 e 32.

A curva de distribuição do PP, Figura 31a, apresenta dois domínios, um em 9,4 x 10^3 µs, representando o domínio de maior mobilidade, ou seja, a fase amorfa do PP, e outro domínio em 352,5 x 10^3 µs, representando o domínio de menor mobilidade, a fase cristalina.



Figura 31: Curvas de distribuição de domínios obtidas para o PP e compósitos PP/pó de coco verde: (a) 100/0, (b) 85/15, (c) 70/30, (d) 60/40 e (e) 50/50



Figura 32: Curvas de distribuição de domínios obtidas para o PP e compósitos PP/fibra de coco verde. (a) 100/0, (b) 85/15, (c) 70/30, (d) 60/40 e (e) 50/50

Para todos os compósitos foram observados três domínios. Os dois primeiros, encontrados em tempos de relaxação mais baixos, são pertinentes a relaxação dos constituintes com maior mobilidade presentes nas amostras. O terceiro domínio, relacionado aos componentes de menor mobilidade, também chamado de domínio cristalino, é o domínio de maior valor de T₁H e é quem comanda o processo total de relaxação, já que está presente em maior porcentagem.

Através das Tabelas 8 e 9 é possível observar que os valores de T₁H de uma exponencial (também chamado de T₁H médio) diminui à medida que o teor de carga

aumenta, indicando que a nível molecular, o material se torna mais flexível à medida que mais carga é adicionada à matriz. Esse comportamento pode ser atribuído à separação de cadeias com a adição de carga, resultando em menor interação polímero-polímero. Estes resultados mostram que nos compósitos não há compatibilização suficientemente forte entre as cargas e a matriz polimérica, não sendo possível observar o aumento da rigidez do material, indicando que o teor de agente de acoplamento utilizado (1%), provavelmente, não foi suficiente para que houvesse uma efetiva interação entre as cargas e a matriz.

Estes resultados sugerem que a interação existente entre os componentes não é uma interação química, devido à diminuição do T₁H, mas sim, uma interação física, o que explica o aumento do módulo de flexão dos compósitos.

Comparando os valores de T₁H dos domínios cristalinos dos compósitos com pó e fibra, é possível verificar que os compósitos com fibra apresentam maior mobilidade que os compósitos contendo pó, devido aos menores valores de T₁H encontrados. Segundo Luetkmeyer (2008), esse comportamento está relacionado à diferença na composição química das cargas, conforme já discutido através da análise termogravimétrica dos compósitos.

5.2.4. Análise reológica

Como muitos outros sistemas poliméricos complexos, espera-se que compósitos reforçados com cargas de coco verde apresentem uma forte característica viscoelástica não-linear e que necessitem de técnicas especiais para serem estudados. Reômetros de cavidade fechada permitem, por exemplo, testes harmônicos de grande amplitude em uma série de materiais rígidos e heterogêneos, os quais não podem ser convenientemente testados em reômetros de cavidade aberta. Devido à perda da proporcionalidade tensão-deformação na região não-linear, modificações apropriadas com técnicas de cálculos adequados são feitas em equipamentos comerciais disponíveis, a fim de se registrar os sinais de deformação e torque (LEBLANC, J.L., 2005). Um reômetro de cavidade fechada, como o analisador de processamento de borracha (RPA[®] 2000, Alpha Technologies) foi recentemente utilizado e provou ser útil na obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis para compósitos de poli(cloreto de vinila) e fibras de coco (FERREIRA, R.L., 2006).

As Figuras 33 e 34 mostram os resultados de testes de varredura de deformação para compósitos com pó e fibra, respectivamente, obtidos no equipamento RPA modificado com transformada de Fourier. Os dados foram obtidos testando-se duas amostras de cada composição e, para cada amostra, foram feitas duas corridas com varredura de deformações distintas. A reprodutibilidade é observada quando os resultados dos testes A e B se superpõem. Alteração dos valores de módulo complexo da corrida 2 em relação à corrida 1, indica que o material é de alguma forma, sensível à sua história de deformação.

Através da Figura 33a é possível observar que o PP não é influenciado pela história de deformação, pois não há diferença entre as corridas 1 e 2. Entretanto, é observada uma pequena diferença entre os testes A e B, o que indica que a amostra não está completamente homogênea devido provavelmente a um processo de plastificação ineficiente do PP. A curva de módulo complexo (G*) *versus* deformação (%) do PP exibe um platô a baixas taxas de deformação, que corresponde a região viscoelástica linear, seguida de uma pequena região onde o módulo G* é dependente da deformação (região não-linear). Tal comportamento pode ser adequadamente ajustado com a Equação 3.

G^{*} (
$$\gamma$$
) = G^{*}₀ x $\left(\frac{1}{1 + (A\gamma)^{B}}\right)$ Equação 3 (LEBLANC, J.L., 2006)

Onde G_{0}^{*} é o módulo na região linear, A é o inverso de uma deformação crítica que marca o limite entre a região linear e a não-linear, B é um parâmetro que descreve a sensibilidade à deformação do material e γ é a deformação. Estes parâmetros calculados para as composições preparadas nesta Tese estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Observa-se claramente a influência das cargas de coco verde sobre o módulo complexo (G*) dos compósitos. Como pode ser visto nas Figuras 33 e 34 e nas Tabelas 10 e 11, pelo parâmetro 1/A, a região viscoelástica linear se reduz com o aumento do teor de carga, tanto para compósitos com pó quanto para os compósitos com fibra. Ao contrário do PP, os compósitos exibem efeito na história de deformação, que se torna mais acentuado com o aumento do teor de carga.

| Amostra | Corrida | G ₀ * (kPa) | 1/A (%) | В | r ² |
|---------|---------|------------------------|---------|--------|----------------|
| PP | 1 | 3,9 | 714 | 2,436 | 0,9852 |
| | 2 | 3,892 | 781 | 2,142 | 0,9925 |
| P 85/15 | 1 | 4,194 | 470,8 | 1,073 | 0,9424 |
| | 2 | 3,673 | 735,3 | 1,17 | 0,9421 |
| P 70/30 | 1 | 23,19 | 90,6 | 0,2877 | 0,9967 |
| | 2 | 11,91 | 467,9 | 0,4846 | 0,9976 |
| P 60/40 | 1 | 23,25 | 33,3 | 0,4953 | 0,9990 |
| | 2 | 18,63 | 58,5 | 0,4436 | 0,9997 |
| P 50/50 | 1 | 96,05 | 1,5 | 0,3911 | 0,9742 |
| | 2 | 68,64 | 1,7 | 0,4112 | 0,9873 |

Tabela 10: Parâmetros relacionados ao PP e aos compósitos PP/pó de coco verde calculados de acordo com a Equação 3

Tabela 11: Parâmetros relacionados ao PP e aos compósitos PP/fibra de coco verde calculados de acordo com a Equação 3

| Amostra | Corrida | G ₀ * (kPa) | 1/A (%) | В | r ² |
|---------|---------|------------------------|---------|--------|----------------|
| PP | 1 | 3,9 | 714 | 2,436 | 0,9852 |
| | 2 | 3,892 | 781 | 2,142 | 0,9925 |
| F 85/15 | 1 | 8,979 | 451,3 | 0,1962 | 0,9974 |
| | 2 | 4,377 | 2347,4 | 0,4934 | 0,9955 |
| F 70/30 | 1 | 67,2 | 0,4 | 0,3127 | 0,9987 |
| | 2 | 30,43 | 5,0 | 0,2627 | 0,9991 |
| F 60/40 | 1 | 154,1 | 0,2 | 0,3972 | 0,9989 |
| | 2 | 101,2 | 0,1 | 0,2621 | 0,9996 |
| F 50/50 | 1 | 223,4 | 0,4 | 0,4887 | 0,9942 |
| | 2 | 107,8 | 0,3 | 0,3402 | 0,9954 |

O aumento no teor de carga também aumenta significativamente o módulo (extrapolado) G*₀, obtido através dos dados experimentais ajustados, de acordo com a Equação 3, deixando claro o efeito reforçador das cargas de coco verde na matriz polimérica.

Comparando os valores de G_0^* dos compósitos com pó e dos compósitos com fibra, através das Tabelas 10 e 11, é possível observar que estes valores nos compósitos com fibra são sempre maiores que nos compósitos com pó. Este comportamento indica o maior efeito reforçador da fibra quando comparado ao pó, corroborando os resultados de ensaios mecânicos.



Figura 33: Variação do módulo complexo em função da deformação, para (a) PP e compósito PP/pó de coco verde (b) P 85/15



Figura 33 continuação: Variação do módulo complexo em função da deformação, para compósitos PP/pó de coco verde: (c) P 70/30, (d) P 60/40



Figura 33 continuação: Variação do módulo complexo em função da deformação, para o compósito PP/pó de coco verde (e) P 50/50



Figura 34: Variação do módulo complexo em função da deformação para compósito PP/fibra de coco verde (a) F 85/15



Figura 34 continuação: Variação do módulo complexo em função da deformação para compósitos PP/fibra de coco verde (b) F 70/30 e (c) F 60/40


Figura 34 continuação: Variação do módulo complexo em função da deformação, para o compósito PP/fibra de coco verde (d) F 50/50

O valor do parâmetro B dos compósitos diminui em relação ao valor do polipropileno sem carga. Segundo Leblanc (2006), a queda no valor do parâmetro B com a adição de carga, se deve ao fato do teor da matriz viscoelástica, que é o componente sensível à deformação, diminuir. Assim o parâmetro que mede a sensibilidade do material à deformação, como um todo, diminui com a adição de carga.

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das análises das fotomicrografias obtidas por MEV foi possível avaliar a eficiência do processo de dispersão do pó e da fibra de coco verde na matriz polimérica, além da capacidade de molhamento das cargas pela matriz e a adesão interfacial entre os componentes dos compósitos.

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 35 a 39 foram obtidas a partir da análise das superfícies fraturadas dos corpos de prova do PP e dos compósitos contendo 15 e 50% de carga, submetidos ao ensaio de impacto do tipo Izod, com aumento variando de 100 a 500 vezes.



Figura 35: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do PP com diferentes aumentos (a) 100x; (b) 500x



Figura 36: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 15% de pó de coco verde com diferentes aumentos (a) 100x; (b) 300x e (c)



Figura 37: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 50% de pó de coco verde com diferentes aumentos (a) 100x; (b) 300x e (c)



Figura 38: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 15% de fibra de coco verde com diferentes aumentos (a) 100x; (b) 300x e



Figura 39: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 50% de fibra de coco verde com diferentes aumentos (a) 100x; (b) 300x e

A análise das imagens mostrou uma boa dispersão das cargas na matriz polimérica, já que não foram observados aglomerados de carga na superfície dos compósitos fraturados, mesmo nos compósitos contendo alta concentração de carga (50%).

Tanto o pó quanto as fibras apresentaram-se fisicamente aderidos à matriz, indicando a boa molhabilidade (recobrimento) das cargas. Isso evitou que as mesmas fossem, em sua totalidade, arrancadas da matriz polimérica (efeito *pull-out*). É possível observar, em algumas fotomicrografias, que a fratura ocorreu com o rompimento da fibra tendo a parte fraturada permanecido aderida à matriz. A boa dispersão e molhabilidade das cargas justificam o alto módulo de flexão encontrado nos compósitos, quando comparados ao PP puro.

No ensaio de resistência ao impacto, foi observada uma grande diferença entre o comportamento dos compósitos contendo pó e fibra. Os compósitos com pó apresentaram menor resistência ao impacto que o PP. Este comportamento pode ser justificado pelas morfologias apresentadas nas superfícies destes compósitos. A Figura 36 mostra a superfície de fratura do compósito contendo 15% de pó. Devido à menor razão de aspecto (L/D) do pó, este atuou como se fosse "falha" ou descontinuidade da matriz polimérica, dificultando a distribuição e transferência do esforço aplicado, e com isso, o compósito se mostrou mais frágil que o PP, no momento da fratura. Obviamente, quando maior o teor de pó (Figura 37), o compósito se torna mais frágil e com isso a sua resistência ao impacto se torna cada vez menor, como foi constatado no item 5.2.1.2.

A Figura 38 mostra a superfície de fratura do compósito contendo 15% de fibra. Foi observada a presença de poucas fibras, porém com boa adesão interfacial, já que não foi observado espaço vazio entre a fibra e a matriz, muito comum em compósitos que não apresentam boa adesão interfacial. A fratura das fibras foi predominante, pois não foi observado o efeito *pull-out* para estes compósitos. Esse comportamento resulta em melhores propriedades mecânicas (MORREALE, M., 2008). Com o aumento do teor de fibra, conseqüentemente, a quantidade de matriz que envolve as fibras diminui, e por isso, o efeito *pull-out* é observado no compósito, F 50/50 como mostra as setas na Figura 39. Este comportamento resultou em menor resistência ao impacto quando comparado ao compósito contendo 15% de fibra.

Apesar da boa adesão interfacial e molhabilidade das cargas pela matriz polimérica, observadas nas Figuras 36-39, é possível concluir que a interação

predominante nestes compósitos é apenas física, corroborando os resultados de RMN.

5.3. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA COMPÓSITOS PROCESSADOS EM CÂMARA DE MISTURA

A Tabela 12 apresenta os principais resultados dos compósitos processados em câmara de mistura.

| Tipo de análise | Teor de carga | Granulometria da carga |
|---------------------------|--|--|
| Módulo de Flexão | A adição de carga aumenta o módulo de flexão. O melhor resultado foi encontrado com 50% de fibra. | Em baixas concentrações de carga, os compósitos com pó apresentam melhores resultados. Com o aumento do teor de carga, os módulos elásticos dos compósitos com fibras são maiores. |
| Resistência ao impacto | A resistência ao impacto dos compósitos diminui com o aumento do teor de carga. | A resistência ao impacto dos compósitos contendo fibras é maior que os compósitos contendo pó, sendo inclusive maiores que o PP puro. |
| DSC | A temperatura de fusão dos compósitos não se alteram. A temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade mostram uma pequena tendência ao aumento. | As temperaturas de fusão e cristalização, e o grau de cristalinidade dos compósitos contendo pó ou fibra não apresentam diferenças significativas. |
| TG | A estabilidade térmica dos compósitos diminui com o aumento do teor de carga. O teor de resíduo aumenta à medida que o teor de carga aumenta. | Os compósitos com fibras são mais estáveis termicamente que os compósitos com pó. O teor de resíduo dos compósitos com pó é maior que os compósitos com fibra. |
| RMN | O T ₁ H médio dos compósitos diminui com o aumento do teor de carga. | O T ₁ H dos domínios cristalinos dos compósitos com pó é maior que o dos compósitos com fibra. |
| Análise reológica | O G_0^* e a região não-linear dos compósitos aumentam com o aumento do teor de carga. | O G ₀ * dos compósitos com fibra, assim como a região não-linear, é maior que os dos compósitos com pó. |

Tabela 12: Resumo dos resultados dos compósitos obtidos em câmara de mistura

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PREPARADOS EM EXTRUSORA

Baseado nos resultados obtidos na primeira parte da Tese, a fibra de coco verde foi selecionada para dar continuidade aos estudos desta segunda parte, realizados em uma extrusora dupla rosca co-rotacional. A idéia inicial seria o uso dos mesmos teores de fibra utilizados na primeira parte, porém não foi possível a adição acima de 30% de fibra na extrusora, devido ao rompimento do extrusado, que ocorria com facilidade no caso de compósitos com teor de fibra acima deste valor. Desta forma, este foi o teor máximo de fibra utilizado nesta parte, com o qual era possível obter extrusado de forma contínua, característica principal deste tipo de processamento.

Nesta segunda etapa foi feito um estudo do processamento e caracterização de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde, preparados na extrusora dupla rosca co-rotacional, Teck Trill. A temperatura de processamento foi mantida a mesma em todas as zonas da extrusora, com exceção da zona de alimentação onde a temperatura foi de 140°C. As temperaturas de processamento estudadas foram 170, 180 e 190°C. As velocidades de rotação das roscas foram de 100, 200 e 300 rpm. O teor de fibra foi de 10, 20 e 30% e o teor de agente de acoplamento foi de 0, 1 e 2%. Devido ao grande número de variáveis analisadas, seria necessário, aproximadamente, 81 misturas para relacionar todas estas variáveis. A fim de reduzir as combinações e otimizar o processo de coleta e análise de dados, foi realizado um planejamento de experimentos e tratamento estatístico dos dados obtidos, para o estudo das variáveis independentes sobre a variável dependente (variável de saída), conforme descrito no item 4.3.2.2. Com este procedimento o número de misturas pode ser reduzido para 22. Os resultados obtidos estão discutidos nos itens que se seguem.

5.4.1. Propriedades mecânicas

5.4.1.1. Ensaio de flexão

A Tabela 13 apresenta os resultados da variável de saída módulo de flexão de todos os compósitos processados. Os valores representam a média de 5 corposde-prova. O diagrama de Pareto é uma das ferramentas estatísticas usadas para identificar de forma rápida e clara as variáveis independentes que são estatisticamente importantes na variável de saída em estudo. Este diagrama consiste de um gráfico de barras que ordena as frequências das ocorrências, da maior para a menor, ou seja, da mais significativa para a menos significativa. As variáveis cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória (p=0,05), em vermelho, são consideradas significativas ao nível de 95% de confiança.

Analisando o diagrama de Pareto gerado através do programa *Statistica* 6.0, apresentado na Figura 40, nota-se que o efeito do teor de fibra é a variável mais significativa no módulo de flexão, seguido da interação entre as variáveis teor de fibra e teor de agente de acoplamento (3 by 4) e da interação velocidade de rotação das roscas e teor de agente de acoplamento (2 by 4).

| | | Velocidade | Teor de | Teor | Módulo de | |
|-------------|-------------|------------|---------|-------|-----------|--|
| N° do | Temperatura | de rotação | fibra | de AA | flexão | |
| Experimento | (°C) | das roscas | (%) | (%) | (MPa) | |
| | | (rpm) | | | | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 | 1374±164 | |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 | 1241±57 | |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 | 1180±70 | |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 | 1850±117 | |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 | 1857±175 | |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 | 1818±72 | |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 | 1832±81 | |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 | 1359±144 | |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 | 1311±81 | |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 | 1353±83 | |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 | 1348±49 | |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 | 1645±108 | |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 | 1702±83 | |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 | 1795±76 | |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 | 1720±95 | |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 | 1420±68 | |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 | 1391±46 | |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 | 1430±67 | |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 | 1473±72 | |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 | 1580±71 | |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 | 1600±100 | |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 | 1610±114 | |

Tabela 13: Resultado dos módulos de flexão para os compósitos de PP/fibra de coco verde preparados em extrusora dupla-rosca



Figura 40: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o módulo de flexão, para compósitos PP/fibra de coco verde

O modelo de regressão usado no programa *Statistica 6.0* é capaz de prever os resultados da variável de saída, desde que se esteja limitado à faixa experimental. Assim, os valores previstos *versus* os valores observados podem ser visualizados na Figura 41, confirmando que o modelo matemático gerado pelo programa *Statistica* 6.0 descreve bem os dados experimentais, em azul, visto que os pontos caem próximos à linha reta, que são os valores previstos, em vermelho. Dados experimentais distantes da linha reta caracterizam um ajuste insatisfatório.



Figura 41: Valores de módulo de flexão observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

Efeito do teor de fibra

A partir dos resultados do diagrama de Pareto, onde foi constatada a maior influência do teor de fibra no módulo de flexão dos compósitos, foram construídos gráficos tridimensionais (Figuras 42 e 43) e bidimensionais (Figura 44) relacionando o teor de fibra e o teor de agente de acoplamento, em diferentes temperaturas e velocidades de rotação das roscas. As curvas de nível são mostradas na Figura 44. Ao longo de cada linha desta Figura, tem-se o mesmo valor da variável de resposta, ou seja, o módulo de flexão. Quando essas linhas não têm curvatura, pode-se dizer que não há efeito de interação entre as variáveis colocadas nos eixos. As regiões onde se obtém a máxima propriedade em estudo são representadas pela área em vermelho, enquanto que as áreas verdes estão associadas aos menores valores para a variável resposta considerada.



Figura 42: Superfícies de resposta (módulo de flexão) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 170°C, a (a) 100 rpm e a (b) 300 rpm



Figura 43: Superfícies de resposta (módulo de flexão) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 190°C, a (a) 100 rpm e a (b) 300 rpm



Figura 44: Curvas de nível de módulo de flexão obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde preparado a: (a) 170°C, 100 rpm, (b) 170°C, 300 rpm, (c) 190, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

Analisando as Figuras 42-44 que apresentam o teor de fibra *versus* teor de agente de acoplamento, observa-se que o módulo de flexão sempre aumenta com o aumento do teor de fibra, independente da temperatura ou velocidade das roscas.

Com estes resultados, não há dúvidas de que o aumento do teor de fibra acarreta o aumento da rigidez do compósito, efeito atribuído ao alto valor de módulo elástico da fibra de coco verde, como já foi reportado anteriormente. O aumento no valor de módulo de flexão com o aumento do teor de fibra também foi observado para os compósitos preparados na câmara de mistura (parte 1 dessa Tese).

O compósito que apresentou maior valor de módulo de flexão foi aquele contendo 30% de fibra como mostram as Figuras 42-44.

Efeito do teor de agente de acoplamento

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 40 mostra que o efeito da interação teor de agente de acoplamento (AA) e teor de fibra é a segunda variável mais significativa na variável resposta, módulo de flexão.

As Figuras 42-44, além de mostrarem o efeito do teor de fibra, mostram também o efeito do teor de agente de acoplamento no módulo de flexão dos compósitos, nas quais pode-se observar o aumento do módulo de flexão com o aumento do teor de AA. Assim, conclui-se que a adição de AA neste sistema tem efeito positivo no resultado de módulo de flexão dos compósitos, independente da temperatura de processamento ou da velocidade de rotação das roscas, indicando uma boa adesão interfacial entre a fibra e a matriz decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou de interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose.

Efeito da temperatura de processamento

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 40 mostra que a temperatura de processamento não é uma variável significativa para o módulo de flexão, visto que o retângulo que representa a variável temperatura (1) e todas as suas interações com as outras variáveis, 1*2*3, 1*2*4, 1*3*4, 1 by 3, 1 by 4 e 1 by 2, encontram-se à esquerda da linha divisória (p=0,05).

Efeito da velocidade de rotação das roscas

As Figuras 45-47 mostram a interação entre a velocidade de rotação e o teor de agente de acoplamento.



Figura 45: Superfícies de resposta (módulo de flexão) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 170°C, contendo (a) 10% de fibra e (b) 30% de fibra



Figura 46: Superfícies de resposta (módulo de flexão) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 190°C, contendo (a) 10% de fibra e (b) 30% de





Figura 47: Curvas de nível de módulo de flexão obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde preparado a: (a) 170°C, 10% de fibra, (b) 170°C, 30% de fibra, (c) 190°C, 10% de fibra e (d) 190°C, 30% de fibra

Em baixas concentrações de fibra e teor de AA, representadas nas Figuras 45a, 46a, 47a e 47c, os maiores valores de módulo de flexão encontram-se em regiões de baixa velocidade de rotação, mostrados nas áreas mais escuras dos gráficos, em vermelho. Porém, os valores mais altos de módulo de flexão foram encontrados para compósitos contendo 2% de AA e 30% de fibra, conforme já foram discutidos nos itens anteriores, cujo comportamento também pode ser visto nas Figuras 45b, 46b, 47b e 47d. É possível observar que para estes compósitos, a máxima propriedade em estudo encontra-se em regiões onde a velocidade de rotação não altera o módulo de flexão, pois a região de máxima propriedade, em vermelho, encontra-se praticamente paralela, sem curvatura.

Diante destes resultados, e levando-se em consideração o gasto de energia durante o processamento destes compósitos, a menor velocidade de rotação, ou seja, 100 rpm, seria a mais adequada para este sistema.

5.4.1.2. Ensaio de resistência ao impacto

A Tabela 14 apresenta os resultados da variável de saída resistência ao impacto de todos os compósitos processados. Os valores apresentados representam a média de 10 corpos-de-prova.

Com os resultados experimentais mostrados na Tabela 14 foi possível obter o diagrama de Pareto apresentado na Figura 48.

| | | Velocidade | Teor de | Teor | Resistência | |
|-------------|-------------|------------|---------|-------|--------------|--|
| N° do | Temperatura | de rotação | fibra | de AA | ao impacto | |
| Experimento | (°C) | das roscas | (%) | (%) | (J/m) | |
| | | (rpm) | | | | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 | 27,95 ± 1,62 | |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 | 24,28 ± 0,79 | |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 | 21,92 ± 1,73 | |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 | 18,25 ± 0,89 | |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 | 13,72 ± 1,55 | |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 | 17,29 ± 1,47 | |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 | 18,70 ± 0,93 | |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 | 24,21 ± 0,80 | |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 | 28,41 ± 3,85 | |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 | 29,06 ± 2,00 | |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 | 25,41 ± 2,71 | |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 | 25,03 ± 3,99 | |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 | 29,01 ± 3,66 | |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 | 31,07 ± 2,57 | |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 | 32,15 ± 2,53 | |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 | 35,11 ± 4,61 | |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 | 35,25 ± 2,83 | |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 | 42,26 ± 3,56 | |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 | 38,76 ± 2,04 | |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 | 29,61 ±3,18 | |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 | 29,66 ±1,28 | |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 | 25,41 ± 4,44 | |

Tabela 14: Resultado de resistência ao impacto para os compósitos de PP/fibra de coco verde preparados em extrusora dupla-rosca



Efeito estimado (valor absoluto)

Figura 48: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a resistência ao impacto, para compósitos PP/fibra de coco verde

O teor de agente de acoplamento e o teor de fibra são as variáveis independentes estatisticamente significantes na variável de saída, resistência ao impacto. As demais variáveis (temperatura e velocidade de rotação) e as interações entre as variáveis não são significativas, pois os retângulos relacionados a essas variáveis apresentam-se à esquerda da linha divisória (p=0,05).

Os valores de resistência ao impacto previstos pelo programa *Statistica* 6.0 *versus* os valores obtidos experimentalmente podem ser visualizados na Figura 49, na qual pode-se observar que os pontos experimentais (em azul) se encontram bem próximos à linha reta (em vermelho), confirmando que o modelo proposto descreve bem os dados experimentais.



Figura 49: Valores de resistência ao impacto, observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

Efeito do teor de fibra

Os compósitos contendo 10% de fibra e sem agente de acoplamento apresentaram resistência ao impacto superiores ao PP puro (experimento n° 1), conforme podem ser vistos na Tabela 14 através dos resultados dos experimentos de números 16, 17, 18 e 19. Este comportamento mostra que, em baixa concentração de fibra, a matriz consegue dissipar de maneira eficaz, a energia de impacto aplicada. Nestes compósitos, não houve a quebra total do corpo de prova, mostrando que a energia de impacto foi totalmente dissipada. Porém, com o aumento do teor de fibra, conseqüentemente, o teor de matriz diminui, prejudicando a dissipação de energia, resultando na diminuição da resistência ao impacto.

As Figuras 50 e 51 apresentam os gráficos na forma tridimensional, enquanto a Figura 52 apresenta a forma bidimensional. Observa-se por estas Figuras que a região em vermelho, que representa a máxima propriedade em estudo, encontra-se em baixas concentrações de fibra.



Figura 50: Superfícies de resposta (resistência ao impacto) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 170°C, a (a) 100 rpm e a (b) 300 rpm



Figura 51: Superfícies de resposta (resistência ao impacto) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 190°C, a (a) 100 rpm e a (b) 300 rpm



Figura 52: Curvas de nível de resistência ao impacto obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde preparado a: (a) 170°C, 100 rpm, (b) 170°C, 300 rpm, (c) 190°C, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

O decréscimo na capacidade de absorção de energia deformacional com o aumento do teor de fibra, como verificado na queda da propriedade de resistência ao impacto, é freqüentemente reportado na literatura (CUI, L., 2008; HILLIG, E., 2006; JACOBY, P., 2001; KUAN, C.F., 2006; VIANNA, W.L., 2004), e pode ser atribuído às seguintes razões: (a) a fibra de coco, que é um material rígido, inibe os mecanismos de tenacificação da fase polimérica; (b) a presença da fibra atua como uma descontinuidade na matriz deixando os compósitos mais frágeis, (c) possíveis defeitos na interface fibra-matriz resultam numa transferência de tensão insatisfatória entre a matriz polimérica e a carga (AMIM, P.R.P., 2006; RODOLFO Jr., A., 2005; SOMBATSOMPOP, N. 2004). Segundo Sanadi (2004) a presença das

fibras pode contribuir para a diminuição da energia de impacto absorvida devido ao aumento das regiões de concentração de tensões, tornando o material mais frágil.

De maneira geral, a adição de cargas a termoplásticos tende a reduzir a porcentagem de deformação na ruptura, o que também foi observado em outros sistemas relacionados na literatura: PP com farinha de madeira (CORREA, C.A., 2003) e HIPS com de farinha de madeira (LUETKMEYER, L., 2008).

Assim, o maior valor de resistência ao impacto, para esta série de análises, foi encontrado para compósitos com 10% de fibra.

Efeito do teor de agente de acoplamento

Através das Figuras 50-52 também pode-se analisar o efeito do teor de agente de acoplamento (AA) na resistência ao impacto dos compósitos. O aumento no teor de agente de acoplamento ao sistema, tende a diminuir a resistência ao impacto do compósito. Uma possível explicação para a redução da tenacidade nas amostras contendo AA é uma ineficiente transferência de tensão entre a matriz e a fibra. Embora os resultados de módulo de flexão indiquem uma boa adesão fibra-matriz nos compósitos contendo AA, os resultados de resistência ao impacto indicam que o tipo de adesão existente neste sistema, não é suficientemente forte a ponto de absorver rapidamente a energia de impacto empregada.

Desta forma, o compósito que apresentou maior resistência ao impacto, nesta série de estudos, foi o compósito sem agente de acoplamento, como mostram as Figuras 50-52.

Efeito da temperatura de processamento

Comparando as Figuras 50 e 51 é possível observar a influência da temperatura de processamento na resistência ao impacto dos compósitos. Observase uma resistência ao impacto ligeiramente maior nos compósitos obtidos a 190°C, sugerindo uma melhor mistura e homogeneidade dos compósitos obtidos nesta temperatura, refletindo em melhores propriedades mecânicas.

Efeito da velocidade de rotação das roscas

Analisando a Figura 52, observa-se que a maior resistência ao impacto é obtida quando o compósito é processado a 100 rpm. Em baixa velocidade de rotação das roscas, o material permanece mais tempo dentro da extrusora, o que pode ter favorecido uma melhor mistura e molhamento das fibras, ao passo que em alta velocidade de rotação, o tempo de residência do material no interior da extrusora é menor, além da chance de ocorrer a quebra das fibras, devido ao alto cisalhamento gerado, o que prejudicaria as propriedades mecânicas do produto final.

Analisando todas as informações obtidas, pode-se concluir que o compósito que apresenta maior resistência ao impacto é aquele processado na temperatura de 190°C e 100 rpm, contendo 10% de fibra e sem agente de acoplamento.

5.4.2. Propriedades térmicas

5.4.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Tabela 15 apresenta os resultados de temperatura de fusão (T_m) , temperatura de cristalização (Tc) e grau de cristalinidade dos compósitos obtidos. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando-se o valor de referência 210J/g da entalpia de fusão do PP 100% cristalino obtido na literatura (CHOUDHARY, V., 1991).

Não foi necessário fazer o tratamento estatístico dos dados da temperatura de fusão (T_m), pois observou-se que não houve alterações significativas na temperatura de fusão do polipropileno em presença da fibra, conforme visto na Tabela 15. Este comportamento está de acordo com os resultados encontrados na literatura, onde não se observam mudanças significativas na temperatura de fusão dos compósitos contendo fibras naturais (CORREA, C.A, 2003, MASSON, T.J., 2003).

| | | Vel. de | | | | | |
|-------------|-------------|---------|-------|-------|------|------|-----|
| N° do | Temperatura | rotação | Teor | Teor | Tm | Тс | Хс |
| Experimento | (°C) | das | de | de AA | (°C) | (°C) | (%) |
| | | roscas | fibra | (%) | | | |
| | | (rpm) | (%) | | | | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 | 167 | 120 | 36 |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 | 171 | 120 | 39 |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 | 167 | 115 | 37 |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 | 168 | 117 | 39 |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 | 169 | 117 | 36 |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 | 169 | 117 | 32 |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 | 167 | 117 | 40 |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 | 170 | 116 | 43 |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 | 169 | 116 | 38 |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 | 169 | 116 | 43 |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 | 169 | 116 | 39 |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 | 167 | 122 | 38 |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 | 168 | 119 | 40 |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 | 168 | 120 | 36 |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 | 167 | 121 | 41 |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 | 168 | 120 | 45 |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 | 168 | 119 | 39 |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 | 168 | 119 | 44 |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 | 169 | 119 | 42 |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 | 168 | 117 | 41 |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 | 167 | 117 | 44 |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 | 167 | 117 | 39 |
| | | | | | | | |

Tabela 15: Resultados das análises de DSC para os compósitos de PP/fibra de coco verde preparados em extrusora dupla-rosca

Embora os compósitos não tenham apresentado mudanças significativas na temperatura de fusão, nota-se que a temperatura de cristalização (Tc) sofre uma ligeira mudança.

Temperatura de cristalização (Tc)

O diagrama de Pareto para a variável Tc (temperatura de cristalização) pode ser visto na Figura 53.



Efeito estimado (valor absoluto)

Figura 53: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre a temperatura de cristalização, para compósitos PP/fibra de coco verde

Através do diagrama apresentado na Figura 53 é possível visualizar rapidamente quais são as variáveis de entrada mais significativas para a variável de saída. Assim, o teor de agente de acoplamento, o teor de fibra e as interações entre a temperatura, velocidade de rotação e teor de agente de acoplamento (1*2*4); temperatura e velocidade de rotação (1 by 2); temperatura, velocidade de rotação e teor de fibra (1*2*3) e, por último, a interação entre velocidade de rotação, teor de fibra e teor de agente de acoplamento (2*3*4) são as variáveis que contribuem na variável resposta, temperatura de cristalização (Tc).

Os valores obtidos experimentalmente, apresentados na Tabela 15, *versus* os valores previstos de Tc são apresentados na Figura 54. Os pontos experimentais

(em azul) apresentam-se bem próximos à linha reta (em vermelho), o que confirma uma boa aproximação entre os valores obtidos e os previstos.



Figura 54: Valores de temperatura de cristalização observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

A partir das informações obtidas através do diagrama de Pareto foram plotados gráficos em três dimensões, correlacionando a temperatura de cristalização com os teores de fibra e de agente de acoplamento, para compósitos processados a 170°C, nas velocidades de 100 e 300 rpm, como mostra a Figura 55. A Figura 56 mostra os gráficos em três dimensões dos compósitos obtidos a 190°C, nas mesmas velocidades de rotação. A Figura 57 apresenta estes gráficos em duas dimensões, para melhor visualização dos efeitos das variáveis de entrada na variável resposta.



Figura 55: Superfícies de resposta (temperatura de cristalização) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 170°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 56: Superfícies de resposta (temperatura de cristalização) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 190°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 57: Curvas de nível da temperatura de cristalização, Tc, obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados em diversas condições de processamento. (a) 170°C, 100 rpm, (b) 170°C, 300 rpm, (c) 190°C, 100 rpm, (d) 190°C, 300rpm.

Efeito do teor de fibra

Através das Figuras 55-57, observa-se que a temperatura de cristalização (Tc) aumenta com o aumento do teor de fibra, mostrado na região em vermelho. Isso indica que as fibras dispersas na matriz de PP atuam como agentes nucleantes, favorecendo o início da cristalização. Assim, quanto maior o teor de fibra, maior o número de núcleos formados e, conseqüentemente, maior será a Tc, devido à

probabilidade do início da cristalização ocorrer com mais facilidade, quando comparado a compósitos com baixo teor de fibra (poucos núcleos).

A velocidade global de cristalização também pode ser afetada pela presença das fibras, pois de acordo com a literatura o efeito nucleante 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 de cristalização (XU, T., 2003).

Efeito do teor de agente de acoplamento

As Figuras 55-57 mostram também o efeito do teor de agente de acoplamento sobre a temperatura de cristalização dos compósitos.

Ao analisar a variação da Tc em função da adição de agente de acoplamento observa-se uma pequena diminuição em relação à mistura de mesma composição, porém sem o agente de acoplamento. Este fenômeno pode ser atribuído ao maior favorecimento das interações entre a matriz polimérica e a fibra, o que dificulta a mudança de fase, o processo de cristalização. Segundo SÁNCHEZ (2001), a Tc dos materiais tendem a diminuir quando há um aumento na adesão interfacial entre as fases.

Efeito da temperatura de processamento

Para facilitar a visualização do efeito da temperatura de processamento sobre a Tc, gráficos tridimensionais e bidimensionais, de temperatura de processamento *versus* velocidade de rotação foram construídos e podem ser vistos nas Figuras 58-60.

A faixa de temperatura de cristalização (mínima e máxima) de cada Figura é menor que 2°C. Assim, a temperatura de processamento não influencia significativamente na temperatura de cristalização, pois essa diferença é muito pequena e está dentro da faixa de erro do equipamento.


Figura 58: Superfícies de resposta (Tc) obtidas para compósitos contendo 10% de fibra de coco verde: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 59: Superfícies de resposta (Tc) obtidas para compósitos contendo 30% de fibra de coco verde: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 60: Curvas de nível de Tc obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde contendo: (a) 10% fibra, 0% de AA, (b) 10% fibra, 2% de AA, (c) 30% de fibra, 0% de AA e (d) 30% de fibra, 2% de AA

Efeito da velocidade de rotação das roscas

Da mesma maneira, observa-se que a temperatura de cristalização não é muito afetada pela velocidade de rotação das roscas, pois não se observa uma diferença significativa nos valores de Tc, conforme já foi discutido anteriormente.

Grau de cristalinidade (Xc)

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 61 mostra que nenhuma variável foi significativa para o grau de cristalinidade ao nível de 95% de confiança, pois todos os retângulos se encontram à esquerda da linha divisória p=0,05.



Efeito estimado (valor absoluto)



Os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos para o grau de cristalinidade estão apresentados na Figura 62, onde pode-se notar que os dados experimentais se encontram bem dispersos, o que confirma que os valores previstos não são confiáveis a nível de 95%.

Assim, não foi possível fazer um estudo estatístico com os dados obtidos experimentalmente. Uma possível explicação para a obtenção de dados experimentais não confiáveis é a quantidade de material que é normalmente utilizada neste tipo de análise, menos de 10 mg. Em materiais heterogêneos como é o caso de compósitos com fibras naturais, fica difícil caracterizar uma pequena

fração que represente a amostra como um todo. Seria necessário, pelo menos, a realização de uma duplicata, o que não foi possível realizar neste trabalho.



Figura 62: Valores de grau de cristalinidade observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

5.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

A Tabela 16 mostra os tempos de relaxação spin-rede médio (T₁H), obtidos por RMN em baixo campo no estado sólido para os compósitos processados.

Os tempos de relaxação estão relacionados a mudanças no equilíbrio térmico do sistema de spins, e a determinação desse parâmetro permite obter informações importantes sobre a mobilidade molecular e de compatibilidade entre as fases do sistema.

Com estes valores foi construído o diagrama de Pareto, Figura 63, no qual é possível observar quais são as variáveis mais significativas para a variável resposta em questão.

| | | Velocidade | | | |
|-------------|-------------|------------|---------|---------|------------------------|
| N° do | Temperatura | de rotação | Teor de | Teor de | T₁H médio |
| Experimento | (°C) | das roscas | fibra | AA | (x 10 ³ µs) |
| | | (rpm) | (%) | (%) | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 | 300,2 |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 | 311,3 |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 | 304,3 |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 | 273,1 |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 | 255,2 |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 | 275,4 |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 | 271,9 |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 | 301,0 |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 | 288,9 |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 | 287,6 |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 | 302,2 |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 | 290,2 |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 | 283,2 |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 | 287,1 |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 | 284,1 |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 | 297,5 |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 | 303,0 |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 | 304,4 |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 | 307,8 |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 | 294,1 |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 | 294,5 |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 | 293,9 |

Tabela 16: Resultados das análises de RMN em baixo campo para as os compósitos de PP/fibra de coco verde preparados em extrusora dupla-rosca



Valor estimado (valor absoluto)



O diagrama de Pareto mostra que todas as variáveis de entrada e suas interações são significativas para a variável de saída, tempo de relaxação médio (T_1H) , sendo o teor de fibra e o teor de agente de acoplamento as duas variáveis mais significativas.

A Figura 64 mostra o gráfico dos valores obtidos experimentalmente *versus* os valores calculados pelo programa *Statistica* 6.0. Os dados experimentais estão praticamente sobre a linha reta, o que caracteriza um ajuste perfeito, ou seja, respostas precisas.



Figura 64: Valores de tempo de relaxação spin-rede médio, observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

Efeito do teor de fibra

Com base nas informações de que todas as variáveis de entrada são significativas para o valor de T_1H , observados pelo diagrama de Pareto, curvas tridimensionais e bidimensionais dos compósitos foram construídas a fim de se verificar a influência do teor de fibra no valor de T_1H .

As Figuras 65 e 66 apresentam os gráficos tridimensionais dos compósitos de PP/fibra de coco verde obtidos a 170°C a 100 e 300 rpm, e a 190°C a 100 e 300 rpm, respectivamente. A Figura 67 apresenta os gráficos na forma bidimensional.



Figura 65: Superfícies de resposta (T₁H) obtida para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 170°C, a 100 rpm (a) e 300 rpm (b)



Figura 66: Superfícies de resposta (T₁H) obtida para compósitos de PP/fibra de coco verde preparados a 190°C, a 100 rpm (a) e 300 rpm (b)



Figura 67: Curvas de nível de T₁H obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde preparado a: (a) 170°C, 100rpm, (b) 170°C, 300rpm, (c) 190, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

Conforme já foi indicado através do diagrama de Pareto, as diferenças de temperatura de processamento ou da velocidade de rotação das roscas promovem mudanças significativas nos perfis das curvas, que podem ser melhor visualizadas através da Figura 67. Com relação ao teor de fibra, especificamente, nota-se que, em todos os casos, os maiores valores de tempos de relaxação spin-rede são encontrados em baixas concentrações de fibra. Este resultado indica que a incorporação de fibra à matriz polimérica promoveu uma maior flexibilidade ao sistema. Este fato pode ser atribuído à mudança estrutural gerada pela adição da fibra, formando um novo sistema em que as interações criadas (polímero-fibra) não

são tão fortes quanto às pré-existentes (polímero-polímero) (IULIANELLI, G.C.V., 2008).

Efeito do teor de agente de acoplamento

Através das Figuras 65-67, analisadas anteriormente, pode-se obter respostas quanto ao efeito do teor de agente de acoplamento sobre o valor do tempo de relaxação spin-rede. Com a adição de agente de acoplamento ao sistema, verifica-se que o valor de T₁H diminui, ou seja, a nível molecular, o sistema se torna mais flexível. Este fato indica que o agente de acoplamento não está interagindo de forma efetiva com a fibra através da reação de esterificação entre o anidrido maleico do AA e as hidroxilas da fibra, como esperado. Logo, a adição de um terceiro componente, de menor massa molar, em um sistema onde não ocorre a interação química entre os outros dois componentes (polímero e fibra) promove o aumento da mobilidade molecular do sistema que reflete em menor valor de T₁H.

Segundo Fouche (1995) existem diversos tipos de adesão entre superfícies. A adesão química, por exemplo, considera o tipo de ligação química envolvida na interface entre as superfícies tais como as ligações iônicas, covalentes ou ligações metálicas. Esta adesão se dá em função da compatibilidade química entre a matriz polimérica e a fibra. Como exemplo, têm-se os agentes de acoplamento que promovem a interação das hidroxilas da fibra com as cadeias poliméricas. Já adesão mecânica consiste numa adesão física das duas superfícies. Em muitos casos, a adesão mecânica não ocorre sem a ajuda de algum outro mecanismo de adesão.

Com isso, conclui-se que o tipo de interação que ocorre no sistema em estudo é uma adesão de natureza mecânica (física), o que justifica os resultados apresentados de módulo elástico e temperatura de cristalização, e não uma interação química, como mostram os resultados encontrados através dos valores de T_1H obtidos por RMN em baixo campo.

Efeito da temperatura de processamento

Para melhor visualização do efeito da temperatura sobre o tempo de relaxação spin-rede dos compósitos de PP/fibra de coco verde foram construídos gráficos da temperatura de processamento *versus* velocidade de rotação em

diferentes composições de fibra e de AA, como mostram as Figuras 68 e 69 na forma tridimensional, e na forma bidimensional, na Figura 70.



Figura 68: Superfícies de resposta (T₁H) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde contendo 10% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 69: Superfícies de resposta (T₁H) obtidas para compósitos de PP/fibra de coco verde contendo 30% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 70: Curvas de nível de T₁H obtidas para compósito de PP/fibra de coco verde contendo: (a) 10% fibra, 0% de AA, (b) 10% fibra, 2% de AA, (c) 30% de fibra, 0% de AA e (d) 30% de fibra, 2% de AA

Conforme pode ser observado, o perfil das curvas varia bastante em função das variáveis de entrada. Para compósitos sem agente de acoplamento (Figuras 70a e 70c) as regiões onde se têm os maiores valores de T₁H, ou seja, a região de maior rigidez do sistema, varia de acordo com o teor de fibra. Para o compósito contendo apenas 10% de fibra, esta região se encontra em baixas temperaturas de processamento (170°C), enquanto que para os compósitos contendo 30% de fibra, esta região se encontra em temperaturas mais elevadas (190°C). Isto mostra que o aumento do teor de fibra de 10 para 30%, acarreta a necessidade de uma maior temperatura de processamento (190°C), o que leva ao aumento da fluidez da matriz, facilitando o "molhamento" das fibras.

Nos sistemas com agente de acoplamento, mostrados nas Figuras 70b e 70d, há uma tendência de maior valor de T₁H também para temperatura de 190°C.

Efeito da velocidade de rotação das roscas

Como pode ser visto, a velocidade de rotação onde se obtém o maior valor de T_1H , depende da composição do sistema. O maior valor de T_1H , encontra-se na velocidade de rotação de 100 rpm, como mostra a Figura 70a.

5.4.4. Análise reológica

Duas amostras (A e B) de cada composição sofreram varreduras de deformação. Cada amostra foi submetida a duas corridas subseqüentes (corridas 1 e 2), de forma que as deformações fossem intercaladas, conforme já detalhado na Tabela 5 do item 4.3.4.4. Desta forma, foi possível avaliar tanto a homogeneidade, quanto o comportamento do material após sofrer uma varredura de deformação.

Os resultados de torque obtidos durante a varredura de deformação foram adequadamente tratados através de programa escrito em MathCad® (LEBLANC, J.L., 2005). Com isso, obtém-se dados mais precisos e confiáveis da região nãolinear do material.

Na Figura 71, encontra-se a curva de módulo complexo (G*) versus deformação (%) do PP puro. A curva referente ao teste B se sobrepõe à curva do teste A, caracterizando uma boa plastificação do PP, além disso, pode-se perceber claramente uma região onde o valor do módulo complexo (G*) é independente da deformação, que corresponde à região viscoelástica linear. Esta região se caracteriza por um platô a baixas deformações, seguida de uma pequena região onde o módulo G* é dependente da deformação (região não-linear). Tal comportamento pode ser adequadamente modelado com a Equação 3, apresentada no item 5.2.4.



Figura 71: Variação do módulo complexo em função da deformação para o PP puro

Através da Equação 1, obtêm-se, por extrapolação, valores de G*₀ que é o módulo complexo na região linear, além dos parâmetros A e B, que caracterizam o inverso da deformação crítica que, por sua vez, marca o limite entre a região linear e a não-linear e a sensibilidade do material à deformação, respectivamente. O perfil de curva do PP puro não apresenta diferenças entre as corridas 1 e 2, indicando que o PP não apresenta influência da história de deformação.

Os parâmetros calculados através da Equação 3, para as composições preparadas nesta Tese, estão apresentados na Tabela 17.

| | | Velocidade | | | | | |
|-------------|------|------------|---------|---------|------------------|-------|------|
| N° do | Temp | de rotação | Teor de | Teor de | G ₀ * | 1/A | В |
| Experimento | (°C) | das roscas | fibra | AA (%) | (GPa) | | |
| | | (rpm) | (%) | | | | |
| 1 | 170 | 100 | 0 | 0 | 3,6 | 862 | 0,98 |
| 2 | 170 | 100 | 0 | 1 | 3,8 | 610 | 1,31 |
| 3 | 170 | 100 | 0 | 2 | 4,1 | 623 | 0,90 |
| 4 | 190 | 300 | 30 | 2 | 16,7 | 99,7 | 1,01 |
| 5 | 170 | 300 | 30 | 2 | 16,5 | 37 | 0,43 |
| 6 | 190 | 100 | 30 | 2 | 21,2 | 42,2 | 0,35 |
| 7 | 170 | 100 | 30 | 2 | 18,8 | 39 | 0,38 |
| 8 | 190 | 300 | 10 | 2 | 5,9 | 803,9 | 1,42 |
| 9 | 170 | 300 | 10 | 2 | 5,2 | 880,3 | 0,74 |
| 10 | 190 | 100 | 10 | 2 | 5,8 | 744 | 0,65 |
| 11 | 170 | 100 | 10 | 2 | 7,1 | 57,2 | 0,47 |
| 12 | 190 | 300 | 30 | 0 | 20,5 | 43,8 | 0,29 |
| 13 | 170 | 300 | 30 | 0 | 12,5 | 82,4 | 0,52 |
| 14 | 190 | 100 | 30 | 0 | 18,1 | 52,5 | 0,3 |
| 15 | 170 | 100 | 30 | 0 | 14,6 | 70 | 0,4 |
| 16 | 190 | 300 | 10 | 0 | 5,6 | 405,2 | 0,79 |
| 17 | 170 | 300 | 10 | 0 | 5,0 | 752,4 | 0,77 |
| 18 | 190 | 100 | 10 | 0 | 5,0 | 304 | 0,96 |
| 19 | 170 | 100 | 10 | 0 | 5,5 | 468,8 | 0,61 |
| 20 | 180 | 200 | 20 | 1 | 9,2 | 139,2 | 0,48 |
| 21 | 180 | 200 | 20 | 1 | 8,0 | 374 | 0,49 |
| 22 | 180 | 200 | 20 | 1 | 8,4 | 165,5 | 0,65 |
| | | | | | | | |

Tabela 17: Resultados de G₀*, 1/A e B, para os compósitos PP/fibra de coco verde preparados em extrusora dupla-rosca

Com os resultados apresentados na Tabela 17, foram construídos os diagramas de Pareto para verificar a influência das variáveis de entrada nas variáveis de saída, G_{0}^{*} , 1/A e B, mostrados nas Figuras 72, 73 e 74, respectivamente.



Figura 72: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o valor

de G₀* para compósitos PP/fibra de coco verde



Figura 73: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o valor de 1/A para compósitos PP/fibra de coco verde



Figura 74: Diagrama de Pareto do efeito das variáveis independentes sobre o parâmetro B para compósitos PP/fibra de coco verde

Também foram construídos os gráficos dos valores obtidos experimentalmente *versus* os valores previstos pelo programa *Statistica 6.0.* Apesar de uma maior dispersão dos pontos, quando comparados às outras técnicas já apresentadas, de um modo geral, os pontos experimentais se encontram próximos à linha reta, caracterizando uma boa previsão dos valores obtidos de G^*_0 , 1/A e B, como mostram as Figuras 75, 76 e 77, respectivamente



Figura 75: Valores de G₀*, observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)



Figura 76: Valores de 1/A, observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)



Figura 77: Valores do parâmetro B, observados experimentalmente (em azul) *versus* valores previstos (em vermelho)

Efeito de teor de fibra

O teor de fibra é a variável que tem a maior influência nas respostas de módulo complexo "linear" (G_{0}^{*}), e nos parâmetros de 1/A e B, como mostram as Figura 72, 73 e 74. Para avaliar o efeito do teor de fibra no módulo complexo "linear" (G_{0}^{*}), foram construídos gráficos tridimensionais (Figuras 78 e 79) e bidimensionais, mostrados na Figura 80.



Figura 78: Superfícies de resposta (G*₀) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a 170°C rpm: 100 rpm (a) e 300 rpm (b)



Figura 79: Superfícies de resposta (G*₀) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a 190°C: 100 rpm (a) e 300 rpm (b)



Figura 80: Curvas de nível de G^{*}₀ obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a: (a) 170°C, 100rpm, (b) 170°c, 300 rpm, (c) 190°C, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

Pode-se observar claramente a influência das fibras de coco verde no módulo complexo "linear" (G_0^*) dos compósitos, em todas as condições de processamento. O aumento no teor de carga aumenta significativamente o módulo G_0^* , corroborando os resultados de módulo de flexão. Este mesmo comportamento foi visto na parte 1 desta Tese, com compósitos processados em câmara de mistura.

Para avaliar o efeito do teor de fibra no parâmetro (1/A), foram construídos gráficos tridimensionais (Figuras 81 e 82) e bidimensionais, mostrados na Figura 83.



Figura 81: Curvas de nível do parâmetro 1/A obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a 170°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 82: Curvas de nível do parâmetro 1/A obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a 190°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 83: Curvas de nível de 1/A obtidas para compósitos PP/ fibra de coco verde processados a: (a) 170°C, 100 rpm, (b) 170°C, 300 rpm, (c) 190°C, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

As Figuras 81-83 mostram que, em todas as condições de processamento, o aumento do teor de fibra causa a diminuição do parâmetro 1/A, que delimita a região linear e a região não-linear do material. Assim, pode-se concluir que quanto maior o teor de fibra adicionado a matriz de PP, maior é a região de comportamento viscoelástico não-linear apresentada pelo compósito.

Para analisar o efeito do teor de fibra sobre o parâmetro B do material, foram construídos gráficos de teor de fibra *versus* teor de AA para compósitos processados a 170°C e 190°C, como podem ser vistos nas Figuras 84 e 85, respectivamente. Estes mesmos gráficos na forma bidimensional se encontram na Figura 86.



Figura 84: Curvas de nível do parâmetro B obtidas para compósitos PP/ fibra de coco verde processados a 170°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 85: Curvas de nível do parâmetro B obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a 190°C: (a) 100 rpm, (b) 300 rpm



Figura 86: Curvas de nível do parâmetro B obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde processados a: (a) 170°C, 100 rpm, (b) 170°C, 300 rpm, (c) 190°C, 100 rpm e (d) 190°C, 300 rpm

Através das Figuras 84 - 86, observa-se que com o aumento do teor de fibra, o valor do parâmetro B diminui, devido à diminuição do teor de matriz viscoelástica, componente que apresenta sensibilidade à deformação. Este mesmo comportamento foi observado para os compósitos processados em câmara de mistura na parte 1 desta Tese.

Efeito do teor de agente de acoplamento

Nas Figuras 78, 79 e 80, observa-se também o efeito do teor de agente de acoplamento no módulo complexo "linear", G*₀, dos compósitos. De uma maneira

geral, o G^{*}₀ aumenta com o aumento do teor de AA, corroborando novamente os resultados de módulo de flexão.

Com relação ao parâmetro 1/A, pode ser visto no diagrama de Pareto na Figura 73 que o teor de agente de acoplamento não tem influência no valor deste parâmetro, sendo afetado somente pelo teor de fibra, conforme discutido anteriormente.

Na Figura 86 pode ser visto que o maior valor do parâmetro B encontra-se em compósito contendo 2% de AA, como mostra a Figura 86d. O aumento do valor do parâmetro B com a adição de 2% de AA mostra que o compósito se torna mais sensível à deformação, provavelmente devido à maior interação física entre os componentes, corroborando os resultados de RMN.

Efeito da temperatura de processamento

A temperatura de processamento é uma variável de entrada significativa no valor de G*₀, como foi visto no diagrama de Pareto apresentado na Figura 72. Este efeito pode ser visualizado nas Figuras tridimensionais 87 e 88, para compósitos contendo 10 e 30% de fibra, respectivamente, e na forma bidimensional, na Figura 89.

A análise das Figuras 87-89 mostra que o maior valor de G_0^* é encontrado para compósito processado a 190°C, como mostra claramente a Figura 88b. Uma maior temperatura de processamento, proporcionou maior molhamento das fibras, o que resultou em misturas mais homogêneas, e isso pode ter contribuído para o aumento do módulo G_{0}^*



Figura 87: Superfícies de resposta (G*₀) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde contendo 10% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 88: Superfícies de resposta (G*₀) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde contendo 30% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 89: Curvas de nível de G^{*}₀ obtidas para compósito PP/fibra de coco verde contendo: (a) 10% fibra, 0% de AA, (b) 10% fibra, 2% de AA, (c) 30% de fibra, 0% de AA e (d) 30% de fibra, 2% de AA

Com relação ao parâmetro 1/A, a temperatura de processamento dos compósitos não tem influência sobre o valor deste parâmetro, como pode ver visto na Figura 73.

Os gráficos dos valores do parâmetro B em função da temperatura de processamento e velocidade de rotação das roscas estão ilustrados nas Figuras 90-92.



Figura 90: Superfícies de resposta (parâmetro B) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde contendo 10% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento


Figura 91: Superfícies de resposta (parâmetro B) obtidas para compósitos PP/fibra de coco verde contendo 30% de fibra: (a) sem agente de acoplamento e (b) com 2% de agente de acoplamento



Figura 92: Curvas de nível do parâmetro B obtidas para compósito PP/fibra de coco verde contendo: (a) 10% fibra, 0% de AA, (b) 10% fibra, 2% de AA, (c) 30% de fibra, 0% de AA e (d) 30% de fibra, 2% de AA

Os compósitos contendo agente de acoplamento são os que apresentam os maiores valores do parâmetro B, conforme já foi discutido anteriormente e podem ser vistos nas Figuras 90b, 91b, 92b e 92d. As Figuras 92b e 92d mostram que os maiores valores do parâmetro B, ilustrados nas regiões em vermelho, foram obtidos processando os compósitos na temperatura de 190°C. Esta temperatura, conforme já discutido em itens anteriores, proporciona melhor "molhamento" das fibras pela matriz polimérica, resultando em melhores propriedades mecânicas, devido a maior interação física entre os componentes. Este maior contato físico entre os componentes faz com que o material seja mais sensível à deformação, justificando o aumento do parâmetro B com o aumento da temperatura de processamento.

Efeito da velocidade de rotação das roscas

As Figuras 87 a 89, além de mostrarem a influência da temperatura de processamento, também mostram a influência da velocidade de rotação no valor de módulo G^{*}₀ dos compósitos.

Pode-se ver claramente que os maiores valores de G_0^* são encontrados em compósitos contendo 30% de fibra, mostrados na Figura 89. A região no gráfico onde se localiza o maior valor de módulo G_0^* , encontra-se em regiões onde a velocidade de rotação é de 100 rpm, como pode ser visto nas Figuras 89b e 89d. Este resultado corrobora os resultados encontrados no ensaio de flexão. Uma menor velocidade de rotação proporciona maior tempo de residência dentro da extrusora, o que pode ter favorecido uma melhor mistura e molhamento das fibras, resultando em maior valor de G_0^* .

Com relação ao parâmetro 1/A, pode ser visto no diagrama de Pareto na Figura 73 que a velocidade de rotação não tem influência no valor deste parâmetro.

Os maiores valores do parâmetro B são encontrados nas regiões onde a velocidade de rotação é de 300 rpm, como mostram as Figuras 90b, 91b, 92b e 92d.

Estudo da homogeneidade e a influência da história de deformação dos compósitos

Para verificar a homogeneidade e a influência da história de deformação dos compósitos, de PP/ fibra de coco verde foram selecionados alguns compósitos. Os valores de módulo complexo em função da deformação referentes aos Testes A e B, e suas respectivas corridas 1 e 2, são apresentadas na Figura 93.



Figura 93: Variação do módulo complexo em função da deformação para (a) PP e para os compósitos PP/fibra de coco verde processados a: (b) 190°C, 100 rpm, 10% fibra, 2% AA, (c) 190, 100 rpm, 30% fibra, 2% AA



Figura 93 continuação: Variação do módulo complexo em função da deformação para: (d) 190°C, 100 rpm, 30% fibra, 0% AA, (e) 170°C, 100 rpm, 30% fibra, 2% AA e (f) 190°C, 300 rpm, 30% fibra, 2% AA

Observa-se através da Figura 93 que todos os compósitos apresentam boa homogeneidade, pois os pontos referentes ao Teste A, em amarelo, e ao Teste B, em azul, encontram-se intercalados e sem dispersão. Quando existe uma grande dispersão entre os pontos dos Testes A e B, significa que o compósito não apresenta boa homogeneidade. Com estes resultados, pode-se dizer que a extrusora dupla-rosca mostrou-se eficiente no processamento da mistura e na homogeneização destes compósitos.

Também pode-se observar que a adição de fibra à matriz de polipropileno altera o perfil do comportamento reológico dos compósitos, resultando em uma diminuição da região linear. Assim, quanto maior o teor de fibra, maior é o comportamento viscoelástico não-linear do compósito, conforme já foi discutido anteriormente, através do parâmetro 1/A, que delimita a região linear e a região nãolinear.

Observa-se na Figura 93 que existe uma diferença significativa entre os pontos das corridas 1 e 2 dos compósitos. Ao contrário do PP, os compósitos sofrem a influência da história de deformação, que se torna mais acentuada com o aumento do teor de carga, conforme mostra as Figuras 93b e 93c. Esse efeito da história de deformação tende a desaparecer em altas taxas de deformação.

Comparando-se as Figuras 93c e 93d, observa-se o efeito da adição de AA. O perfil do comportamento reológico é bem similar, porém é possível observar um pequeno aumento no valor do módulo complexo para o compósito contendo 2% de AA.

As Figuras 93c e 93e mostram o efeito da temperatura de processamento no perfil da curva, onde nota-se um pequeno aumento no valor do módulo complexo para o compósito processado a 190°C, conforme já discutido através do tratamento estatístico dos dados.

Por último, as Figuras 93c e 93f que mostram o efeito da velocidade de rotação das roscas no valor de módulo complexo G*, onde também observa-se o mesmo perfil de curva, o qual mostra boa homogeneidade e influência da história térmica de deformação. Um ligeiro aumento no valor de G* pode ser visto para o compósito processado a 100 rpm.

5.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 94 apresenta as fotomicrografias de MEV, com diferentes aumentos, das superfícies fraturadas do PP puro e do PP com 2% de agente de acoplamento.



Figura 94: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do PP puro (à esquerda) e do PP com 2% de AA (à direita), com diferentes aumentos. (a) e (b) 100x; (c) e (d) 300x; (e) e (f) 500x

Analisando as fotomicrografias da Figura 94 não se observa diferença significativa entre as morfologias do PP e do PP com agente de acoplamento. Porém, com a adição de fibras ao sistema, pode ser observada uma grande diferença entre as morfologias dos compósitos sem e com agente de acoplamento. A Figura 95 mostra a superfície de fratura do compósito contendo 10% de fibra sem agente de acoplamento. Pode-se observar na Figura 95, uma interface bem definida entre a fibra e a matriz polimérica, as fibras encontram-se descoladas da matriz, apresentando o chamado efeito *pull out*, quando as fibras são arrancadas da matriz deixando espaços vazios, indicando pouca afinidade entre as fases.

Por outro lado, a Figura 96 que apresenta a superfície de fratura do compósito contendo 10% de fibra e 2% de AA, mostra as fibras bem aderidas à matriz, indicando uma boa adesão interfacial, refletindo nos resultados de módulo de flexão. O tipo de adesão existente é de natureza física conforme foi constatado pelos resultados de T₁H através da análise por RMN de baixo campo no estado sólido.

As Figuras 97 e 98 apresentam as fotomicrografias dos compósitos contendo 30% de fibra, sem e com 2% de AA, respectivamente. O comportamento observado nestes compósitos foi o mesmo dos compósitos contendo 10% de fibra. A única diferença observada é a quantidade de fibras, que é bem maior que no caso anterior, como mostram as fotomicrografias com aumento de 100x.



Figura 95: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 10% de fibra de coco verde, sem agente de acoplamento, com diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 300x; (c) 500x



Figura 96: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 10% de fibra de coco verde, com 2% de agente de acoplamento, com diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 300x; (c) 500x



Figura 97: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 30% de fibra de coco verde, sem agente de acoplamento, com diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 300x; (c) 500x



Figura 98: Fotomicrografias de MEV da superfície de fratura do compósito de PP contendo 30% de fibra de coco verde, com 2% de agente de acoplamento, com diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 300x; (c) 500x

5.5. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA OS COMPÓSITOS PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA

A Tabela 18 mostra os principais resultados encontrados nesta segunda etapa da Tese.

Tabela 18: Resumo dos resultados obtidos para os compósitos de PP/fibra de coco

| Tipo de | Teor de carga | Teor de AA | Parâmetros de |
|---------------------------|--|---|--|
| análise | | | processamento |
| Módulo de Flexão | A adição de fibra aumenta o módulo de flexão. | O módulo de flexão aumenta com o teor de AA. | O maior valor de módulo de flexão foi obtido a 190°C e 100 rpm. |
| Resistência ao impacto | A resistência ao impacto dos compósitos diminui com o aumento do teor de fibra. Porém, em alguns casos, foi possível obter compósitos com resistência ao impacto maior que o PP puro. | A resistência ao impacto dos compósitos diminui com a adição de AA. | A maior resistência ao impacto foi obtida a 190°C e 100 rpm. |
| DSC | O aumento do teor de fibra de coco verde tende a aumentar a Tc. O grau de cristalinidade não é afetado significativamente. | A Tc dos compósitos diminui com a adição de AA. | Não houve mudanças significativas na Tm, Tc e no grau de cristalinidade. |
| RMN | O T ₁ H médio dos compósitos diminui com o aumento do teor de fibra. | O T ₁ H médio dos compósitos diminui com a adição de AA. | Os maiores valores de T_1H médio foram obtidos a 190°C e 100 rpm. |
| Análise reológica | O G_0^* e a região não-linear dos compósitos aumentam com o aumento do teor de fibra. | O G_0^* dos compósitos aumenta com o aumento do teor de AA. | Os maiores valores de G_0^* foram obtidos a 190°C e 100 rpm. |

verde processados em extrusora dupla rosca

6 - CONCLUSÕES

- Tanto a câmara de mistura quanto a extrusora dupla rosca mostraram-se eficientes na obtenção dos compósitos PP/carga de coco verde.
- O uso de um agente de acoplamento comercial, a base de anidrido maleico, promoveu melhor interação entre as fases, conforme visto nas análises de MEV e refletiu no aumento dos módulos de flexão e complexo. Porém, através de RMN no estado sólido foi comprovado que esta adesão é de natureza apenas física, não existindo ligação química entre a fibra e a matriz.
- Em relação a granulometria da carga utilizada nas formulações dos compósitos foi visto que:
 - Em altos teores de carga, a fibra de coco verde proporciona maior módulo elástico aos compósitos, ou seja, maior rigidez;
 - A resistência ao impacto dos compósitos contendo fibras é maior que a dos compósitos contendo pó da casca de coco verde.
 - ✓ A temperatura de fusão, cristalização e o grau de cristalinidade dos compósitos não apresentaram mudanças significativas;
 - Os compósitos com fibras são mais estáveis termicamente que os compósitos com pó.
 - ✓ O T₁H dos domínios cristalinos dos compósitos com pó são maiores que os dos compósitos com fibra, provavelmente devido às diferenças na constituição química das cargas, vistos também pela análise de TGA;
 - ✓ O G₀* dos compósitos com fibra é maior que os dos compósitos com pó;
 - ✓ A região não-linear dos compósitos com fibra é maior que a dos compósitos com pó.
- A adição crescente de fibra nos compósitos PP/fibra de coco verde resulta em:
 - ✓ Maior módulo de flexão, promovendo rigidez aos compósitos;
 - Menor resistência ao impacto devido à redução na ductilidade dos compósitos pela presença das fibras;
 - ✓ Ligeiro aumento na temperatura de cristalização dos compósitos;

- ✓ Diminuição do T₁H médio dos compósitos, mostrando que não há uma interação forte entre a matriz e as fibras.
- ✓ Aumento do G_0^* e da região não-linear dos compósitos.
- O RPA mostrou-se uma excelente técnica para analisar a homogeneidade das misturas.
- O estudo realizado permitiu estabelecer que a RMN no estado sólido pode ser empregada na caracterização dessa classe de compósitos, fornecendo importantes informações acerca da dinâmica molecular e da interface desses materiais, não alcançadas pelas técnicas tradicionalmente empregadas.
- O uso de ferramentas estatísticas mostra-se de grande valia quando existem muitas variáveis a serem investigadas, além de permitir identificar rapidamente quais as variáveis que afetam significativamente as variáveis de resposta.
- Dentre os compósitos preparados nesta Tese, o que apresentou maior módulo de flexão foi o de maior teor de fibra de coco verde e agente de acoplamento, processado a 190°C e 100 rpm.
- Com relação à propriedade de impacto, o compósito contendo 10% de fibra e sem agente de acoplamento, processado a 190°C e 100 rpm foi o que apresentou o melhor resultado.

7 – SUGESTÕES

- Preparar compósitos com polipropileno reciclado e comparar os resultados.
- Comparar os resultados quando outras matrizes são utilizadas.
- Fazer o processo de separação do pó e da fibra de uma única fonte, minimizando as diferenças na composição química.
- Preparar compósitos com diferentes comprimentos de fibra.
- Fazer um estudo aprofundado do processo de cristalização dos compósitos.
- Avaliar a eficiência de outros métodos físicos e/ou químicos na compatibilização do sistema, como por exemplo, o tratamento alcalino das fibras de coco.

8- REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials. **ASTM STANDARD D 1348-61**: Standard Test Methods for Moisture in cellulose, USA, 1961.

ARBELAIZ, A., FERNÁNDEZ, B., CANTERO, G., PONTE, R. L., VALEA, A., MONDRAGON, I. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 12, p. 1637-1644, dez. 2005.

American Society for Testing and Materials. **ASTM STANDARD D 790**: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced plastics and Electrical Insulating Materials, USA, 1992.

_____. **ASTM STANDARD D 256:** Standard test methods for impact resistance of plastics and electrical insulating materials, USA, p. 81-99, 1984.

AMIM, P. R. P. Estudo de misturas de HDPE e fibra de coco como mecanismo de desenvolvimento limpo para utilização em madeira plástica. 2006. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006. Orientadora: Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco.

BENGTSSON, M., BAILLIF, L. M., OKSMAN K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v.38, p.1922-1931, 2007.

Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro. **Coco**. Disponível em: <u>http://www.bibvirt.futuro.usp.br/textos/didaticos_e_tematicos/frutas_no_brasil/coco</u>. Acesso em: 9 mar 2009.

BISMARCK, A., BALTAZAR-Y-JIMENEZ, A., SARLKAKIS, K. Green composites as Panacea? Socio-economic aspects of green materials. Environment. **Development and Sustainability**, v.8, n.3, p. 445–463, 2006.

BLEDZKI, A.K., GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BORGES, L.M., QUIRINO, W.F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* tratado termicamente. **Revista da Madeira**, v. 89, ano 15, abr. 2005.

BHATTACHARYYA, D.; BOWIS, M.; JAYARAMAN, K. Thermoforming woodfibrepolypropylene composite sheets. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 353-365, 2003.

BRAHMAKUMAR, M. ; PAVITHRAN, C. ; PILLAI, R.M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: Effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 563-569, 2005.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. E-papers, 260p, 2003

CALLISTER, Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução.** 5^ª ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos. Ed. S.A., 2002. CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber, 2003.

CANTERO, G.; ARBELAIZ, A.; PONTE,R.; MONDRAGON,I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, 63,1247, 2003.

CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Mechanical properties of curaua fiber reinforced polypropylene composites. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES- ISNaPol, 2000, São Paulo. **Proceedings of...**São Paulo: Brasil, 2003.

CHANDA M., Roy S. K., **Plastics Technology Handbook**, Taylor Francis group: New York, 2007.

CHOUDHARY, V.; VARMA, H.S.; VARMA, I.K. Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends. **Polymer**, v. 32, p. 2534-2540, 1991.

CORREA, C. A. *et al.* Wood-plastic composites. **Polímeros**, v.13, n. 3, p.154-165, 2003.

CUI, Y., LEE, S., NORUZIAAN, B., CHEUNG, M., TAO, J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 4, p. 655-661, abr. 2008.

DIAS, C.G.B.T *et al.* Adesão interfacial de polipropileno reciclado carregado com fibras naturais. *In*: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...**Porto alegre: CBECIMAT, 2004.

DOAN, T.T.L., GAO, S.L., MÄDER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 952-963, 2006.

FARIAS, M.A., FARINA, M.Z., PEZZIN, A.P.T., SILVA, D.A.K. Unsaturated polyester composites reinforced with fiber and powder of peach palm: Mechanical Characterization and water absorption profile. **Materials Science and Engineering C**, V. 29, p.510-513, 2009.

FERREIRA, R.L.; FURTADO, C.R.G.; VISCONTE, L.L.Y.; LEBLANC, J.L. Optimized preparation techniques for PVC-Green coconut fiber composites. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 55, p. 1055-1064, 2006.

FLOREZ, L. Filling and reinforcing with natural fibers. **Plastics Engineering**, v. 64, p. 18-21, 2008.

FOUCHE, G. Polymer engineering and science. **An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part 1: fundamentals**. Jun. 1995, v. 35, n. 12. Centre de Recherche Paul Pascal, France.

FRANK R. R., Bast and other fibers, Woodhead Publishing, 2005.

GASSAN, J. About the surface characteristic of natural fibres. **Macromolecules Materials and Engineering**, v. 283, p.132-139, 2000.

GEETHAMMA, V. G., MATHEW, K.T., LAKSHMINARAYANAN, R., THOMAS S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, v. 39, n. 6-7, p.1483-1491, 1997.

GHAVAMI, K., TOLEDO FILHO, R. D. BARBOSA, N. P. Behaviour of composite soil reinforced with natural fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, pp. 39-48, 1999.

GOH, K. L., ASPDEN, R. M., HUKINS, D. W. L. Review: Finite element analysis of stress transfer in short-fibre composite materials. **Composites Science and Technology**. v. 64, p. 1091-1100, 2004.

HAHN, Y.B.; LEE, Y.S.; NAHM, K.S.; UTHIRAKUMAR, P. Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiatormontmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization. European **Polymer Journal**, v. 40, p. 2437-2444, 2004.

HILLIG, E., FREIRE, E., CARVALHO, G.A., SCNEIDER, V.E., POCAI, K. Modelagem de misturas na fabricação de compósitos polímero-fibra, utilizando polipropileno e serragem de *Pinus* sp. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 3, p. 343-351, 2006.

ICHAZO, M.N., ALBANO, C., GONZÁLEZ, J., PERERA, R., CANDAL, M. V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. **Composite Structures**, v. 54, n. 2-3, p. 207-214, nov-dez. 2001.

ISHIZAKI, M. H., MACIEL, P. M. C., VISCONTE, L. L. Y., FURTADO, C. R. G., LEBLANC, J. L. Solid State NMR Study of Polypropylene Composites Filled with Green Coconut Fiber. International Journal of Polymeric Materials, v.58, n.5, p. 267-277, 2009.

ISHIZAKI, M. H., VISCONTE, L. L. Y., FURTADO, C. R. G., OLIVEIRA, M. G., LEBLANC, J. L. Characterization of Green Coconut Fiber Composites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, v. 13, n.5, p. 319-330, 2008.

ISHIZAKI, M. H. Influência da adição da fibra de coco verde em parâmetros de processamento do polipropileno. 2005. 91 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005. Orientadores: Leila Lea Yuan Visconte e Cristina Russi Guimarães Furtado. ISO (International Organization for Standardization) 8962 – Plastics – Polymer dispersions – Determination of density, 1987.

IULIANELLI, G.C.V. Preparação de compósitos PVC/pó de madeira e caracterização por ressonância magnética nuclear no estado sólido. 2008. 141 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2008. Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.

JACOBY, P., SULLIVAN, R., CROSTIC, W. Wood filled high crystallinity polypropylene. p. 1991-1995, **ANTEC**, 2001.

JONES, F.R. **Handbook of Polymer Fibre Composites**, Longman Scientific & Technical, Essex, Inglaterra, 1994.

JUNIOR, H.S.; PIMENTEL, L.I. Viabilidade do aproveitamento de resíduos de fibra vegetal para fins de obtenção de material de construção. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, V.4, n.1, p. 103-110, 2000.

JOSEPH, K. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: FROLLINI, E., MATTOSO, L.H.C., LEÃO, A. Natural polymer and agrofibers based composites, Book Sponsors, SP, 159-194, 2000.

KARIAN, G. H., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Marcel Dekker Inc.:New York, 2003.

KEENER, T.J.; STUART,R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites Part A:** Applied Science and Manufacturing. v.35, 357, 2004

KOENIG, K. M.; SYPKENS, C. W. Wood-plastic composites for market share. **Wood** and **Wood Products**, v.107, n.5, p.49-58, 2002.

KUAN, C.F., KUAN, H.C., MA, C.C.M., HUANG, C.M. Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear lowdensity polyethylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1696-1707, out. 2006.

LEÃO, A.; Carvalho, F.; Frollini, E. **Lignocellulosic-Plastics Composites**, Book Sponsors, 1997.

LEBLANC, J.L. Investiganting the non-linear viscoelastic behavior of filled rubber compounds through fourier transform rheometry. **Rubber Chemistry and technology,** v. 78, p. 54-75, 2005.

LEBLANC, J.L.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M.C.A.M.; VISCONTE, L.L.Y.; ISHIZAKI, M.H. Investigating polypropylene-green coconut fiber composites in the molten and solid states through various techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 1922-1936, 2006.

LIU, W.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A.K.; MISRA. M. Influence of processing methods and fiber length on physical properties of kenaf fiber reinforced soy based biocomposites. **Composites Part B: Engineering,** v. 38, p. 352-359, 2007.

LU, X., ZHANG, M.Q., RONG, M.Z., SHI, G.; YANG, G.C. Self-reinforced melt processable composites of sisal. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 177-186, fev. 2003.

LUETKMEYER, L. **Preparação de compósitos de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido.** 2008. 179 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2008. Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.

MASSON, T.J.; MIRANDA, L.F.; AGNELLI, J. A. M. Estudo relata o desenvolvimento de um composto de PP reforçado com pó de madeira e talco. **Plástico industrial**, n°64, p. 110-121, 2003.

MEGIATTO, J.D., LUETKMEYER, L. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicações em compósitos de matriz fenólica.** 2006. 267 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de são Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006. Orientadora: Elisabeth Frollini.

MIRANDA, L. F.; ULLOA, M.E.P.; MASSON,T.J. Reciclagem de polipropileno com adição de pó de madeira utilizando titanato de bário como agente de acoplagem. In. XVI CONGRESSO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...** Porto Alegre: CBECIMAT, 2004.

MISHRA, S., MOHANTY, A.K., DRZAL, T.L., MISRA, M., HINRICHSEN, G. A rewiew on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their composites. **Macromolecular Materials and Engineering,** v. 289, p. 955-974, 2004.

MONTEIRO, S.N., AQUINO, R.C.M.P., LOPES, F.P.D. Performance of curaua fibers in pullout tests. **Journal of Materials Science**, v. 43, p 489-493, 2008.

MORREALE, M.; SCAFFARO, R.; MAIO, A.; LA MANTIA, F.P. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. **Composites: Part A Applied Science and Manufacturing,** v. 39, p. 503–513, 2008.

MULINARI, D. R., VOORWALD, H. J.C., CIOFFI, M. O. H., SILVA, M. L.C.P., CRUZ, T.G., SARON, C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology,** v. 69, n 2, p 214-219, 2009.

NAGASAWA S.; FUJIMORI A.; MASUKO T.; IGUCHI M. Crystallisation of polypropylene containing nucleators. **Polymer**, v. 46, p. 5241-5250, 2005.

NETO, F.L., PARDINI, L. C., **Compósitos estruturais Ciência e Tecnologia**, Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

PACHECO, E.V.P. **Materiais reciclados à base de PET e cargas de coco.** Disponível em: <u>www.niead.ufrj.br/artigoelen3.htm</u>. Acesso em 9 mar 2009.

Portal São Francisco. **Mata dos cocais**. Disponível em: <u>http://portalsaofrancisco.com.br/alfa/mata-dos-cocais/mata-dos-cocais-2.php</u>. Acesso em: 9 mar 2009.

PASSOS, P.R.A. **Destinação sustentável de cascas de coco (cocos nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas.** 2005. 166p. Tese (Ciência em planejamento energético) – Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005. Orientadores: Alessandra Magrini e Roberto Schaeffer.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S. Polarity parameters and dynamic mechanical behavior of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.1231, 2003.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. SP: Artliber, 2000. 242 p. Cap. 10. 185-193.

ROSA, M.F.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; SANTOS, F. J. S.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRIGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R.V. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. **Comunicado Técnico**: **Embrapa Agroindústria Tropical.** 1ª edição, p.1-24, 2002.

ROSA, M.F., SANTOS, F.J.S., MONTENEGRO, A.A.T., ABREU, F.A.P., CORREIA, D., ARAÚJO, F.B.S., NORÕES, E.R.V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado Técnico**: **Embrapa Agroindústria Tropical.** n.54, p.1-6, 2001.

ROSA, M.F. Beneficiamento da casca de coco verde.Disponível em: <<u>http://www.fortalmag.com.br/Active/read.asp?newsID=5</u>>. Acesso em: 9 mar 2009.

ROSATO, D. V., **Extruding Plastics A practical processing handbook**, Chapman & Hall: New York, 1998.

RODOLFO Jr, A., NUNES, L.R., ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** São Paulo: ProEditores, 2002.

RODOLFO Jr, A. **Estudo da Processabilidade das Propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus.** 2005. 222 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade da São Paulo, São Paulo, 2005. Orientador: Vanderley M. Jhon.

SAHEB N., JOG, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances** in **Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.

SAIN, M., PANTHAPULAKKAL, S, *In* Green Fibre Thermoplastic Composites, Baillie C (Edt.) Cambridge, 2004.

SANADI, A. R., In **Low Environmental Impact Polymer**; Tucker N. and Johnson M.(Edt.), RAPRA Technology Ltd, 2004.

SÁNCHEZ, A., ROSALES, C., LAREDO, E., MÜLLER, A., PRACELLA, M. Compatibility Studies in Binary Blends of PA6 and ULDPE*-graft-*DEM. **Macromolecular Chemistry and Physics,** v. 202, p. 2461 – 2478, 2001.

SANTOS, E.F. **Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco**. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Quimica) – Instituto de Quimica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007. Orientadora: Sônia Marli Bohrz Nachtigall

SANTOS, M.S. **Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco**. 2002. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2002. Orientador: Marcos Lopes Dias e Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco.

SATO, A.; HAGE, E. Tratamento melhora o desempenho de cargas em formulações de PVC. **Plástico Industrial**. p.70-77, junho 2003.

SATYANARAYANA, K.G., GUIMARÃES, J.L., WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 38, p. 1694-1709, 2008.

SOMBATSOMPOP, N., CHAOCHANCHAIKUL, K., PHROMCHIRASUK, C., THONGSANG, S. Effect of wood sawdust content on rheological an structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. **Polymer International**, v. 52, p. 1847-1855, 2003.

THOMASON, J.L., VLUB, M. A. Influence of fibre length and concentration on the preoperties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties. **Composites Part A**. v. 28, p. 277-288, 1997.

THWE, M.M.; LIAO, K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix

hybrid composites. Composites Science and Technology, v.63, p.375, 2003.

VIANNA, W.L., CORREA, C.A., RAZZINO, C.A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 339-348. dez. 2004.

VICTORINO, H. Painéis de fibra de coco e escória de alto forno diminui custo de moradia. Disponível em <<u>http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_110797_13.htm</u>>. Acesso em 09 mar 2009.

154

WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. Composites Science and Technology, v. 63, p.1259-1264, 2003.

WIELAGE, B., LAMPKE, Th., MARX, G., NESTLER, K., STARKE, D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. **Themochimica Acta**, v. 337, n. 1-2, p. 169-177, out.1999.

XU, T., LEI, H., XIE, C.S. The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene (PP). **Materials and Design**, v.24, p. 227-230, 2003.

YANG, H. S., WOLCOTT, M. P., KIM, H. S., KIM, S., KIM, H. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. **Polymer Testing**, v.25, p.668-676, 2006.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo