

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO PROFISSIONAL

CRISTIAN IALEN ESTEVÃO

**COMPÓSITOS DE PP-COPOLÍMERO DE ETILENO COM FIBRAS DE CURAUÁ:
UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA
DE AGENTE DE ACOPLAMENTO NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO.**

ITAJUBÁ
2017

Dissertação de Mestrado	Cristian Ialén Estevão	2017
--------------------------------	-------------------------------	-------------

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO PROFISSIONAL

CRISTIAN IALEN ESTEVÃO

**COMPÓSITOS DE PP-COPOLÍMERO DE ETILENO COM FIBRAS DE
CURAUÁ: UM ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA
DE AGENTE DE ACOPLAMENTO NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais-Mestrado profissional como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional.

Área de concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Ancelotti Junior

ITAJUBÁ

2017

Dedico este trabalho à minha mãe, Sônia, pelo bom exemplo e carinho, e à minha esposa,
Leticia, pela paciência, incentivo e participação neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Senhor Jesus, por me capacitar.

Agradeço especialmente à minha esposa, Leticia, pelo companheirismo e paciência durante o período de dedicação à pesquisa.

Ao professor Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior, por se dispor em me orientar e pelo suporte na concretização do trabalho.

À Braskem, pelo polipropileno-copolímero de etileno.

À Embrapa-PA, pelas fibras de curauá.

À Megh Indústria e Comércio Ltda, pelo agente de acoplamento.

À Cromex S/A, pelo aditivo antioxidante.

Por fim, à empresa Plascar Ind. de Componentes Plásticos Ltda., pelo apoio e liberação para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

O estudo de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais curtas é interessante para países como o Brasil, que é geograficamente privilegiado, possui extensas áreas cultiváveis, boas condições climáticas e solo fértil para o cultivo de uma ampla variedade de espécies de plantas. O interesse pelo uso de fibras vegetais curtas em compósitos termoplásticos é atribuído às inúmeras vantagens que possuem em relação aos reforços inorgânicos, como as fibras de vidro. Além de sua capacidade de melhora das propriedades mecânicas do termoplástico, possui vantagens adicionais como, menor densidade, obtenção de fontes renováveis, biodegradáveis e menor abrasividade aos equipamentos de processamento. Neste trabalho, estudou-se a incorporação de 20 wt% (porcentagem em massa) de fibras curtas de curauá em PP-copolímero de etileno (PP/EPR), processados por extrusão a 200 rpm, em formulações com e sem agente de acoplamento, seguidos por injeção dos corpos de prova. A formulação de compósito contendo 2 wt% de agente de acoplamento apresentou melhores propriedades reológicas, mecânicas e térmicas em relação ao compósito não compatibilizado. Desse modo, o compósito compatibilizado apresentou um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) de 16% em comparação ao não compatibilizado que apresentou 12,9%. O aumento da resistência à tração do compósito compatibilizado foi de 21,7 % e 16,9 % na resistência à tração, em comparação ao PP/EPR virgem e o compósito não compatibilizado, respectivamente. Nos ensaios de resistência à flexão, os resultados do compósito compatibilizado aumentaram 16,9 % e 9,3 % em relação ao PP/EPR virgem e o compósito não compatibilizado. As características geométricas e razão de aspecto das fibras antes e após o processamento foram medidas através de estereoscopia e analisados estatisticamente. A adesão entre as fases, na presença ou ausência de agente de acoplamento, foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. As características reológicas dos materiais foram determinadas por medidas de índice de fluidez (MFR), onde o compósito compatibilizado apresentou uma melhor taxa de fluxo em relação ao compósito sem agente de acoplamento.

Palavras-chave: Fibras vegetais; Compósitos termoplásticos; PP/EPR; Fibras curtas de curauá.

ABSTRACT

The study of polymer matrix composites reinforced with short natural fibers is interesting for countries like Brazil, which is geographically privileged, with extensive cultivable areas, good climatic conditions and fertile soil for the cultivation of a wide variety of plant species. Interest in the use of short natural fibers in thermoplastic composites is attributed to the innumerable advantages they have in relation to inorganic reinforcements, such as glass fibers. In addition to its ability to improve the mechanical properties of thermoplastic, it has additional advantages such as lower density, obtaining renewable sources, biodegradable and less abrasiveness to the processing equipment. In this work, the incorporation of 20 wt% (percentage by mass) of curauá short fibers in PP-ethylene copolymer (PP / EPR), processed by extrusion at 200 rpm, in formulations with and without coupling agent, followed by injection of the test specimens. The composite formulation containing 2 wt% coupling agent had better rheological, mechanical and thermal properties than the non-compatibilized composite. Thus, the compatibilized composite presented an increase in HDT of 16% compared to the non compatibilized that presented 12.9%. The tensile strength of the compatibilized composite was 21.7% and 16.9% in the strength, compared to the virgin PP / EPR and the non-compatibilized composite, respectively. In the flexural strength tests, the results of the compatibilized composite increased 16.9% and 9.3% in relation to the virgin PP / EPR and the non-compatibilized composite. The geometric characteristics and aspect ratio of the fibers before and after the processing were measured through stereoscopy and analyzed statistically. The adhesion between the phases, in the presence or absence of coupling agent, was studied by scanning electron microscopy. The rheological characteristics of the materials were determined by melt index (MFR) measurements, where the compatibilized composite presented a better flow rate in relation to the non-coupling agent composite.

Keywords: Vegetable fibers; Thermoplastic composites; PP / EPR; Short fibers of curauá.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número cumulativo de publicações disponíveis na base de dados Web of Science relacionadas à palavra “curaua	19
Figura 2: Estrutura do mero de elastômero de etileno-propileno (EPR)	20
Figura 3: Estrutura do organosilano utilizado como agente de acoplamento em fibras de vidro; $R' = C_2H_5$ ou CH_3 e R é um grupo reativo ou compatível com a matriz	23
Figura 4: Representação esquemática a) da constituição de uma célula de fibra vegetal, b) da estrutura das fibras vegetais, adaptadas das referências 19 e 22, respectivamente	26
Figura 5: Representação da macromolécula de celulosa	26
Figura 6: a) e b) Fotos da planta Curauá-branco; c) Fibras de Curauá, após extração e lavagem seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco).....	30
Figura 7: Colheita manual das folhas de curauá.....	31
Figura 8: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de curauá	32
Figura 9: Proposta de interação entre a fibra de curauá e o PPAM: ligação de hidrogênio e ligação covalente	37
Figura 10: Representação esquemática das reações de rompimento de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R= H, CH_3 , C_6H_5 , ramificações ou outros substituintes), formando radicais livres	46
Figura 11: Mecanismo de reticulação e de cisão- β em cadeias poliméricas substituídas (átomo de carbono secundário R= H e átomo de carbono terciário R= CH_3 , C_6H_5 ou cadeia alquílica)	46
Figura 12: Ciclo auto catalítico que representa o processo de auto oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e $P\cdot$ um macroradical alquila	47
Figura 13: Representação esquemática da atuação de um estabilizante primário XH nas reações com o macrorradical alquila $P\cdot$ e macrorradical peroxila $POO\cdot$	48
Figura 14: Estrutura de estabilizante primário do tipo fenólico e alguns de seus substituintes R	49
Figura 15: Representação esquemática da atuação de um estabilizante secundário YH nas reações com a macromolécula P.....	49
Figura 16: Estrutura de estabilizantes secundários mais usados, tris(nonilfenil)fosfito, TNPP, e 2,4-dibutilfenilfosfito (de nome comercial Irgafos 168®)	50
Figura 17: a) Representação esquemática de uma extrusora; b) Extrusora de dupla-rosca	51
Figura 18: Representação esquemática de uma máquina injetora.....	53

Figura 19: a) Polipropileno – copolímero de etileno virgem (Grade: CP-295); b) Pellets de Polipropileno CP-295	55
Figura 20: PPAM (Meghwax SP-001)	56
Figura 21: Antioxidante PE-AO- 5080 – 4305080.....	56
Figura 22: Fibras de Curauá, (extraídas do Curauá roxo)	57
Figura 23: Fluxograma das etapas do desenvolvimento experimental.....	58
Figura 24: a) Moinho Primotécnica – modelo P1-003-FDR; b) Facas fixas e rotativas; c) Fibras de curauá após moagem.....	59
Figura 25: a) Mistura manual de PP/EPR e antioxidante; b) Mistura manual de PP/EPR, antioxidante e PPAM.....	60
Figura 26: a) Extrusora dupla-rosca co-rotante e interpenetrante Coperion Keya, STS35; b) Configuração de rosca utilizada na preparação dos compósitos	61
Figura 27: a) Matriz de extrusão; b) Granulador Sagec, SG70; c) Pellets de compósito de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá.....	62
Figura 28: Máquina injetora Sandretto, Logica 770/220.....	63
Figura 29: a) Plaqueta de compósito com 20 wt% de fibras de curauá: dimensões de 160x109x3 mm; b) Plaqueta de PP/EPR: dimensões de 160x109x2,8 mm; c) Paquímetro digital Mitutoyo – Absolute.....	64
Figura 30: a) Picnômetro de aço inox; b) Balança semi-analítica Gehaka, BK-3000.....	66
Figura 31: Plastômetro de extrusão Dynisco D4059B	67
Figura 32: Máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL-3000.....	68
Figura 33: Corpos de prova para ensaio de resistência à tração	69
Figura 34: Corpos de prova para ensaio de resistência à flexão.....	69
Figura 35: Máquina de ensaio de resistência ao impacto Izod Microtest 5102.....	70
Figura 36: Corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto Izod.....	71
Figura 37: Estereoscópio Olympus – modelo SZ61	72
Figura 38: a) Agitador magnético com aquecimento Quimis – modelo Q261-12; b) Dissolução da matriz em xileno quente sob agitação; c) Fibras de curauá extraídas da matriz de PP/EPR	73
Figura 39: a) Microscópio eletrônico de varredura ZEISS- modelo EVOMA15; b) Metalizador Quorum – modelo Q150R ES.....	74

Figura 40: a) Estufa de ar circulante Modelo 320 – SE; b) Balança analítica Mettler AE – 160	75
Figura 41: Câmara de imersão Equilam EQTI – 120	75
Figura 42: Aparelho de HDT - VICAT Ceast, modelo 6505/000	76
Figura 43: Micrografias obtidas por estereoscópio das fibras moídas antes do processamento: a) Medidas de comprimento das fibras; b) Medidas de diâmetro das fibras	80
Figura 44: Micrografias obtidas por estereoscópio das fibras moídas após o processamento: a) Medidas de comprimento das fibras; b) Medidas de diâmetro das fibras	81
Figura 45: Frequência: a) Razão de aspecto das fibras antes do processamento; b) Razão de aspecto das fibras extraídas dos corpos de prova injetados com formulação sem agente de acoplamento; c) Razão de aspecto das fibras extraídas dos corpos de prova injetados com formulação com agente de acoplamento	83
Figura 46: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC sem PPAM: a) Fibra separada da matriz; b) Buracos como efeito da baixa adesão interfacial, indicados pelas setas; c) Lacuna entre fibra-matriz como efeito da baixa adesão interfacial, indicada pelas flechas	89
Figura 47: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC sem PPAM: Lacuna entre fibra-matriz, indicada pelas setas	90
Figura 48: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC compatibilizados com PPAM: Adesão fibra-matriz, indicada pela seta.....	90
Figura 49: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC compatibilizados com PPAM: a e b) Adesão fibra-matriz, indicada pela seta.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito da composição do modificador de impacto na resistência ao impacto (valores aproximados) de misturas PP/EPR	22
Tabela 2: Propriedades de diferentes fibras de vidro	24
Tabela 3: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas – teor mássico	25
Tabela 4: Propriedades específicas de algumas fibras lignocelulósicas e fibra de vidro utilizadas como reforço	28
Tabela 5: Propriedades mecânicas de algumas fibras de curauá	31
Tabela 6: Efeito da adição de 20wt% de fibras de curauá em compósitos de PP	38
Tabela 7: Efeito da adição de 50wt% de fibras de curauá em compósitos de PP	38
Tabela 8: Propriedades mecânicas de compósitos de PP e PEAD com 20 wt% de fibras de curauá sem agente de acoplamento	40
Tabela 9: Propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com 20 wt% de fibras de curauá e sisal com e sem agente de acoplamento	41
Tabela 10: Propriedades mecânicas de compósitos de PEAD reforçados com 20 wt% de fibras de curauá e sisal com e sem agente de acoplamento	42
Tabela 11: Propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento	44
Tabela 12: Formulações das amostras com e sem agente de acoplamento; teores percentuais em massa	57
Tabela 13: Índice de fluidez das amostras	77
Tabela 14: Densidade das amostras comparadas com compósito de PP com 20 wt% de FV ..	78
Tabela 15: Contração de moldagem das amostras	79
Tabela 16: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto das fibras de curauá antes e após o processamento – valores médios seguidos de desvio padrão	83
Tabela 17: Parâmetros de extrusão dos compósitos	84
Tabela 18: Propriedades mecânicas de PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco (TLC).....	86
Tabela 19: Resistência ao impacto Izod de PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco (TLC).....	88

Tabela 20: Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco (TLC) 92

Tabela 21: Absorção de água do PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento 94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PET	Poli (tereftalato de etileno)
FV	Fibras de vidro
PP Homo	PP homopolímero
PP/EPR	Polipropileno-copolímero de etileno
PPAM	Copolímero de polipropileno enxertado com anidrido maleico
RA	Razão de aspecto das fibras (razão entre o comprimento e o diâmetro)
FC	Fibra de curauá
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
HDT	Temperatura de deflexão térmica
TGA	Termogravimetria
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
MFR	Índice de fluidez do fundido
min	Minutos
Mw	Massa molar ponderal média
L/D	Razão entre o comprimento (L, length) e o diâmetro (D, diameter) da rosca da extrusora
Rpm	Rotações por minuto
CCDM	Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

wt% Porcentagem em massa

PP/EPR/
20FC Compósito de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá

PP/EPR/
20FC/
2PPAM Compósito de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá e 2 wt% de copolímero de polipropileno enxertado com anidrido maleico

PP/20TLC Compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Polipropileno – copolimerizado com etileno	20
2.2 Fibras de vidro	22
2.3 Fibras vegetais	25
2.4 Fibra de curauá, FC	29
2.5 Compósitos de matrizes termoplásticas reforçados com fibras.....	33
2.6 Mecanismos de adesão	35
2.7 Adesão em compósitos de polipropileno copolímero reforçados com fibras vegetais	36
2.8 Compósitos de poliolefinas com fibras vegetais	38
2.9 Reações de degradação de polipropileno.....	44
2.9.1 Estabilização de polipropileno-copolímero de etileno	48
2.9.1.1 Antioxidantes.....	48
2.10 Processos de preparação e transformação de termoplásticos: extrusão e injeção	50
2.10.1 Extrusão de termoplásticos.....	50
2.10.2 Moldagem por injeção	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Materiais	55
3.2 Formulação	57
3.3 Métodos	58
3.3.1 Preparação dos compósitos.....	59
3.3.2 Determinação do tempo de residência e de vazão na extrusão.....	63
3.3.3 Determinação da contração de moldagem.....	63
3.3.4 Densidade	65

3.3.5 Ensaio de taxa de fluxo da massa ou índice de fluidez (MFR)	66
3.3.6 Ensaio mecânicos: resistência à tração, flexão e impacto.....	67
3.3.7 Análise por estereoscopia	71
3.3.8 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
3.3.9 Ensaio de absorção de água	74
3.3.10 Ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT)	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Caracterização dos materiais: Densidade e índice de fluidez (MFR).....	77
4.2 Contração de moldagem	78
4.3 Efeito das condições de processamento nas dimensões das fibras de curauá	79
4.4 Efeito do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas dos compósitos	84
4.5 Morfologia: adesão entre as fibras e a matriz.....	88
4.6 Temperatura de deflexão térmica (HDT)	92
4.7 Absorção de água dos materiais	93
5. CONCLUSÕES	95
5.1 Considerações finais	95
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	95
REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE A	105
APÊNDICE B	106

1. INTRODUÇÃO

A substituição de materiais metálicos por polímeros termoplásticos na indústria vem sendo amplamente estudada e executada nas últimas décadas no Brasil e no mundo. Considerando algumas aplicações, os produtos metálicos e de madeira foram substituídos por plásticos, os quais possuem propriedades satisfatórias e com baixo custo de produção.^[1]

A versatilidade do plástico é comprovada devido ao fato de sua presença em diversos segmentos industriais que permeiam toda a matriz industrial. O consumo de transformados plásticos no Brasil é crescente e, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (Abiplast) em 2016 o consumo de resinas termoplásticas no mercado brasileiro foi de 6,1 milhões de toneladas. Neste mesmo ano, as principais resinas consumidas no Brasil foram o polipropileno (PP, 22,3%), o poli (cloreto de vinila) (PVC, 15,6%), o polietileno de alta densidade (PEAD, 17,4%), o polietileno de baixa densidade (PEBD, 10,6%), o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL, 12,4%) o poli (tereftalato de etileno) (PET, 7,1%), o poliestireno (PS, 4,6%) e plásticos de engenharia (6,1%).^[1]

O rápido avanço da tecnologia em diversos setores requer o uso de materiais com combinações incomuns de propriedades que não são atendidas pelos materiais comuns, como ligas metálicas, cerâmicas e polímeros. Em setores da indústria como aeroespacial, bioengenharia e transporte, estes materiais possuem elevado potencial de uso. Na indústria aeroespacial, por exemplo, a busca por materiais com características diferenciadas é constante, pois requer materiais estruturais com baixa densidade, elevada resistência mecânica, rígidos, resistentes à abrasão e ao impacto. Esta é uma combinação ótima e contrastante de características, pois são comuns em materiais resistentes e densos, sendo que em geral, o aumento da resistência ou rigidez resulta em uma redução da tenacidade. Em função desta necessidade tecnológica foram, e ainda estão sendo feitas, a combinação de diferentes materiais com determinadas faixas de propriedades, resultando em produtos denominados compósitos. Um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de seus constituintes, de maneira a obter melhor combinação de características de acordo com as necessidades de aplicações.^[2]

Existem várias definições para o termo compósito, porém será adotada a definição feita pelo William D. Callister Jr, em seu livro *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*: “compósito é um material multifásico feito artificialmente, cujo as fases constituintes são quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta.”^[2]

Um compósito é constituído por, no mínimo, duas fases; uma delas é contínua e denominada matriz, que envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa.

Do ponto de vista tecnológico, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de uma fibra, pois em geral, possuem alta resistência e/ou rigidez em relação ao seu peso. ^[2]

Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações, sendo este reforço fibroso o mais consumido tanto para termofixos como termoplásticos. ^[3,4] Embora a fibra de vidro seja ainda a mais produzida, as fibras naturais (vegetais) apresentam uma tendência de substituição desta em várias aplicações. Normalmente, os países produtores de fibras vegetais a utilizam em aplicações convencionais nos setores doméstico e industrial, na fabricação de artigos de fantasia, bolsas, toalhas de mesa, tapetes e, menos comumente, em compósitos. ^[5] No entanto, desde o ano de 1990, os compósitos reforçados com fibras vegetais vêm surgindo como alternativas reais aos compósitos reforçados com fibras de vidro em várias aplicações, particularmente na indústria automotiva, pois possuem menor custo de obtenção e menor densidade. Sua menor densidade resulta num menor peso do compósito que contribui diretamente para a fabricação de produtos mais leves, reduz o consumo de combustíveis e, conseqüentemente, a emissão de gases poluentes de efeito estufa. ^[6]

Estas fibras vegetais, denominadas também como materiais lignocelulósicos, vem sendo estudadas por vários pesquisadores e organizações, pois são biodegradáveis, possuem propriedades peculiares e possibilidade de produção em massa a um custo acessível que contribui para a renovação do ciclo ecológico. ^[7,8,9,10,11] As principais vantagens das fibras vegetais sobre as fibras de vidro são mostradas no Quadro 1.

Quadro 1: Comparação de características das fibras vegetais em relação às fibras de vidro.

Característica	Fibra vegetal	Fibra de vidro
Densidade (massa específica)	Menor	Maior
Fontes renováveis	Sim	Não
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável
Abrasividade aos equipamentos	Menor	Maior
Consumo de energia para produção	Menor	Maior
Emissão de carbono	Menor	Maior

Fonte: Adaptado de Sanadi (2004)^[12]; Rabello (2013)^[4]; Joshi (2004)^[12]

Do ponto de vista socioeconômico, as fibras vegetais também são interessantes, pois são recursos naturais que desempenham um papel importante na economia de qualquer país e que favorecem o desenvolvimento e crescimento nas áreas de cultivo da planta e extração das fibras. No Brasil, a produção de fibras naturais é extremamente favorável, pois é um país geograficamente privilegiado com extensas áreas cultiváveis, possui condições climáticas excepcionais e solo fértil para o cultivo de uma grande variedade de espécies de plantas.^[5]

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é o estudo da influência de agente de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno-copolímero de etileno reforçados com fibras de curauá e processados através de extrusão dupla-rosca, seguida de moldagem por injeção.

Com isto espera-se:

- ✓ Obter compósitos de polipropileno-copolímero de etileno reforçados com fibras de curauá com boa adesão interfacial entre fibras e matriz;
- ✓ Aproveitar todo o potencial de reforço das fibras de curauá a fim de obter compósitos com propriedades mecânicas competitivas aos compósitos reforçados com fibras de vidro e cargas minerais;
- ✓ Obter um produto com características favoráveis para a aplicação em para-choques de automóveis.

2. REVISÃO DE LITERATURA

De acordo com os dados obtidos numa pesquisa bibliográfica feita no ano de 2017, a palavra “curaua” na base de dados *Web of science* resulta em 100 publicações de um período entre 2000 a 2017. De acordo com os resultados da pesquisa, neste período, foram publicados apenas artigos que abordam o uso de fibras de curauá como reforço de polipropileno homopolímero. Portanto, este é o primeiro trabalho que trata do uso de fibras curtas de curauá em polipropileno copolímero ou PP heterofásico. Conforme mostra a Figura 1, a partir de 2007 observa-se um crescimento do número de publicações na base de dados, que é um indicativo do crescente interesse nas fibras de curauá.

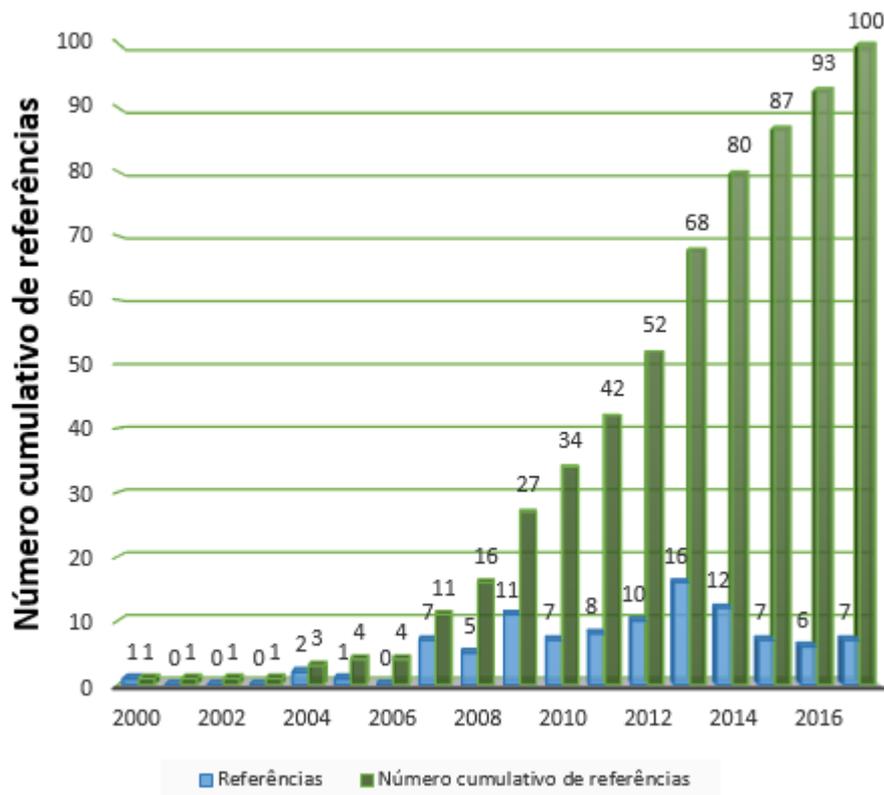


Figura 1: Número cumulativo de publicações disponíveis na base de dados Web of Science relacionadas à palavra “curaua” em consulta feita no ano de 2017. Fonte: autor (2017).

2.1 Polipropileno – copolimerizado com etileno

O polipropileno-copolímero de etileno, também comumente chamado de PP copolímero de impacto ou heterofásico é formado pela copolimerização de (EPR – ethylene-propylene rubber) em matriz de polipropileno homopolímero. Embora o polipropileno homopolímero (PP Homo) possua rigidez e resistência mecânica à temperatura ambiente, o mesmo apresenta baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas, ou seja, próximas à sua temperatura de transição vítrea (cerca de 5 °C), o que o limita para aplicações nestas condições. ^[13] O EPR foi descoberto por Karl Ziegler e Giulio Natta em 1951, através de um catalisador de metaloceno em polimerização e sua produção comercial foi iniciada em 1962. A temperatura de transição vítrea do EPR é de -35 °C a -69 °C. ^[14]

Os copolímeros de impacto contendo elastômero de etileno-propileno são produzidos mediante o uso de reatores em cascata, sendo geralmente o teor de etileno de 45 – 78%. O homopolímero formado por polimerização no primeiro reator é transferido para um segundo reator, onde a copolimerização com o etileno é feita para produzir EPR no interior da matriz de polipropileno formando o PP/EPR com cadeias de massa molar ponderal média (Mw) entre 80.000 e 1.000.000 g/mol. ^[13,14] O EPR também pode ser misturado em homopolímero pós-reator para formar uma mistura de alto impacto, que dependendo da porcentagem, pode ser adaptado para atender diferentes aplicações. ^[13] A estrutura da unidade de repetição (mero) de EPR é mostrada na Figura 2.

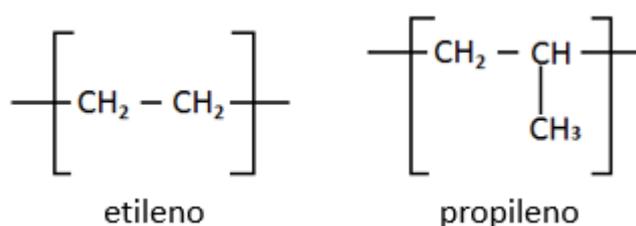


Figura 2: Estrutura do mero de elastômero de etileno-propileno (EPR). Fonte: adaptado de Canevarolo Junior (2006). ^[15]

O polipropileno-copolímero de etileno (PP/EPR) é utilizado principalmente em peças oriundas de moldagem por injeção, como componentes de aparelhos eletrônicos, utensílios domésticos, bagagem, mobiliário de exterior, aplicações automotivas e em alguns casos, substituições de *grades* de alto impacto, como o termoplástico de engenharia ABS. O polipropileno de médio impacto com alto índice de fluidez, geralmente é usado na fabricação de componentes de acabamento interior de automóveis, enquanto os tipos de alto impacto são usados em peças de acabamento externo de automóveis, como o para-choque. ^[13,16]

Em função dos altos níveis de copolímero (EPR) adicionado em copolímeros de impacto, o copolímero é imiscível em homopolímero, o que normalmente resulta na formação de uma fase elastomérica amorfa distribuída uniformemente por toda matriz cristalina de polipropileno. Esta separação de fases forma blocos de copolímero distribuído por toda matriz de PP homopolímero semicristalino, sendo que, estes blocos elastoméricos proporcionam resistência ao impacto, agindo como absorvedores de impacto. A absorção de energia pela fase elastomérica resulta numa deformação localizada, impedindo a propagação de trincas através do material. ^[13]

O grau de cristalinidade e morfologia específica do copolímero de impacto são determinados pela composição química, quantidade de fases elastoméricas, massas molares e viscosidade específica do homopolímero e a fase elastomérica. A morfologia separada da fase elastomérica é afetada por processamento de compostagem no estado fundido, ^[13] que é um processo pelo qual são melhoradas as propriedades da resina virgem pela adição de aditivos, estabilizantes e cargas, por meio do uso de extrusoras. A morfologia separada da fase elastomérica também é afetada pelas forças de cisalhamento e deformação impostas durante a moldagem por injeção. ^[13]

A principal finalidade do uso de copolímeros de impacto como o polipropileno-copolímero de etileno (PP/EPR) é a obtenção de produtos com tenacidade, ou seja, resistência ao impacto, especialmente em baixas temperaturas (≤ 5 °C). A resistência ao impacto é dependente do tipo, quantidade e morfologia da fase elastomérica, ao passo que a rigidez é determinada pela matriz de polipropileno. A resistência ao impacto Izod a 23 °C de copolímeros de impacto com valores entre 67 – 500 J/m é superior à dos homopolímeros que possuem em média 22 J/m, logo, os homopolímeros tornam-se frágeis em temperaturas próximas à sua temperatura de transição vítrea (≤ 5 °C), com uma perda acentuada de resistência ao impacto. ^[13,16]

A resistência ao impacto do copolímero de impacto (PP/EPR) está relacionada com as características do EPR, pois as características do modificador (EPR) influenciam diretamente no comportamento ao impacto obtido. Por exemplo, elastômeros de copolímero etileno-propileno (EPR), conferem propriedades diferentes conforme a proporção dos comonômeros presentes. Na medida que a percentagem de copolímero (EPR) é aumentada em uma formulação, obtém-se um aumento na tenacidade, diminuição da rigidez e temperatura de distorção ao calor (HDT), definindo a temperatura de transição vítrea e a miscibilidade com o PP. ^[16] A Tabela 1 exemplifica uma situação semelhante, mostrando que com a adição de

EPR com maior proporção de etileno na matriz de PP, obtém-se um PP heterofásico com maior fase elastomérica e maior tenacidade à fratura, ou seja, maior resistência ao impacto.

Tabela 1: Efeito da composição do modificador de impacto na resistência ao impacto (valores aproximados) de misturas PP/EPR – teor mássico em %.

Modificador de impacto (EPR)		Resistência ao impacto (kJ/m ²) a 20°C		
		PP puro	10% EPR	20% EPR
Proporção de etileno/ propileno	Temperatura de transição vítrea Tg (°C)			
4/96	0 - 6	2,2	1,5	2,2
44/56	-36	2,2	8	20

Fonte: Rabello (2013) ^[16].

Para selecionar o modificador de impacto do polipropileno é necessário adotar critérios importantes como: compatibilidade, estabilidade térmica e processabilidade. Uma característica importante, que é comumente evidenciada em polímeros modificados com elastômeros, é a maior sensibilidade à degradação térmica ou foto-oxidativa. Nota-se muitas vezes que a degradação térmica ocorre de forma localizada, irradiando-se a partir das partículas de elastômero. Atribui-se ao fato de o elastômero possuir um teor maior de insaturações, que o torna mais sensível à oxidação, ou porque os estabilizantes migram para a fase contínua. ^[16]

2.2 Fibras de vidro

A adição de fibras de vidro em polímeros termoplásticos e termofixos é uma prática comum, sendo este reforço fibroso o mais empregado em inúmeras aplicações de escala industrial. As aplicações mais comuns são carrocerias de automóveis, cascos de barcos, tubulações, recipientes e piso de indústrias. ^[1,3,4]

O emprego das fibras de vidro promove o aumento da resistência à tração, rigidez, estabilidade dimensional, resistência à intempéries e temperatura de distorção ao calor (HDT) sob esforços elevados (possibilitando uma maior temperatura de uso). Possui uma boa relação custo-benefício frente às fibras de carbono e aramida, que também são fibras sintéticas comumente incorporadas em matrizes poliméricas. As fibras de carbono e aramida são conhecidas por serem amplamente utilizadas em aplicações de alta performance e de custo mais elevado. ^[3,4]

As fibras de vidro são fabricadas a partir de uma mistura composta pelas matérias-primas (areia, caulim, calcário e colemanite) que são adicionadas em forno aquecido sob temperatura de 1600°C. Em seguida, o vidro fundido flui por canais (ou fieiras) onde as fibras são extraídas por meio de buchas aquecidas eletricamente, e que são capazes de produzir milhares de filamentos com tamanhos entre 10 a 24 µm de diâmetro. Imediatamente após a extração das fibras, as mesmas são resfriadas com um spray de água e revestidas com um agente de acoplamento para remoção da água absorvida e formação de uma superfície adequada para assegurar a coesão com diferentes matrizes, visando uma adesão satisfatória. ^[17,18,3] Em geral, alguns fabricantes utilizam organossilanos como agente de acoplamento, dispensando o uso adicional de outros compatibilizantes. ^[18,4] A Figura 3 mostra a estrutura do organossilano.

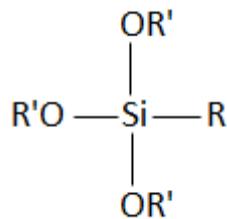


Figura3: Estrutura do organossilano utilizado como agente de acoplamento em fibras de vidro; R' = C₂H₅ ou CH₃ e R é um grupo reativo ou compatível com a matriz. Fonte: Jones (1994). ^[18]

Dependendo da composição do vidro, pode-se obter vários tipos de fibra de vidro: ^[3]

- Vidro-A (*A-glass*, *A*= *Alkali*): trata-se do tipo original de fibra de vidro. É um material com alto teor alcalino, que possui uma composição química semelhante à do vidro de janela;
- Vidro-E (*E-glass*, *E*= *Electrical*): é uma fibra composta por alumino-borosilicato de cálcio, de baixo teor alcalino, porém mais forte do que o Vidro-A. É geralmente especificada para aplicações como reforço, exceto para aplicações com tensões operacionais relativamente baixas. Possui boa resistência à tração, rigidez e resistência à compressão, boas propriedades elétricas e de custo relativamente baixo. No entanto, sua resistência ao impacto é relativamente pobre;
- Vidro-C (*C-glass*, *C*= *Chemical*): possui maior resistência ao ataque químico, sendo usado principalmente para superfície de tecido;

- Vidro-D (*D-glass*, *D= Dielectric*): particularmente possui boas características dielétricas que o torna apto para o uso principalmente na indústria de eletrônicos;
- Vidros-R e S: é uma classe com composição química diferente, que proporciona uma maior resistência à tração, módulo e melhor retenção de resistência em ambiente úmido. São produzidos para atender aplicações que exigem maior desempenho mecânico e técnico, como nas indústrias aeroespaciais e de defesa. Possui o diâmetro dos filamentos menores, o que aumenta a área superficial de modo a melhorar as propriedades de resistência interlaminar e de molhagem. O Vidro-S é fabricado nos Estados Unidos da América e o Vidro-R na Europa, sendo que, suas propriedades são muito semelhantes e a densidade praticamente a mesma do Vidro-E.
- Vidro-E-CR (*E-CR-glass*; *ECR= Corrosion resistant*): Destinado a aplicações que exigem melhor resistência química a ácidos. Embora sua composição química não seja muito diferente do Vidro-E, possui melhor resistência à corrosão ácida, sendo a ausência de óxido de boro a sua principal diferença.

A fibra mais empregada como reforço é a Vidro-E (*E-glass*, *E= Electrical*), em virtude de sua alta relação resistência/custo. A Tabela 2 mostra as diferentes propriedades obtidas nas fibras de acordo com a composição do vidro.

Tabela 2: Propriedades de diferentes fibras de vidro.

	Tipos de fibra de vidro					
	A	E	C	R	S	ECR
Massa específica (g/cm ³)	2,45	2,56	2,45	2,58	2,49	2,60
Resistência à tração (GPa)	3,1	2,0 - 3,5	-	4,4	4,5	3,4
Módulo elástico sob tração (GPa)	72,0	70 - 76	-	85,0	86,0	73,0
Ponto de amolecimento (°C)	700	850	690	990	1000	900

Fonte: Jones (1994)^[17]; Bledzki (1996)^[19].

As fibras de vidro são comercializadas na forma de rovings (feixe de fios longos dispostos em rolos), mantas (fibras de vidro curtas ou contínuas prensadas), tecidos (tramas de fibras) ou picotadas. É comum, no caso dos termoplásticos, em que os processos principais são a extrusão e moldagem por injeção, a utilização de fibras curtas picotadas de comprimento menor que 5 mm (cerca de 0,3 mm). As fibras de Vidro-E possuem diâmetro aproximado de 15 µm.^[17,18,3]

2.3 Fibras vegetais

Embora haja um grande consumo das fibras de vidro, há um grande interesse de substituição pelas fibras vegetais. As fibras vegetais são constituídas por celulose, hemicelulose, lignina e pectina, que são compostos polares que conferem à fibra seu caráter hidrofílico, ou seja, absorvem água numa faixa de 8 a 12,6 %. Também são compostas por cera em menor quantidade. A caracterização de algumas fibras vegetais quanto a composição química é mostrada na Tabela 3. A composição química e estrutura das fibras vegetais são fortemente dependentes das condições climáticas, idade, local de plantação e nutrientes do solo. ^[19,20] Consequentemente, os valores mencionados podem variar de autor para autor.

Tabela 3: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas – teor mássico em %.

Composição (%)	Algodão ^[19]	Juta ^[19]	Linho ^[19]	Rami ^[19]	Sisal ^[19]	Curauá ^[21]
Celulose	82,7	64,4	64,1	68,6	65,8	73,6
Hemicelulose	5,7	12,0	16,7	13,1	12,0	9,9
Holocelulose	88,4	76,4	80,8	81,7	77,8	83,5
Pectina	5,7	0,2	1,8	1,9	0,8	-
Lignina	-	11,8	2,0	0,6	9,9	7,5
Cera	0,6	0,5	1,5	0,3	0,3	0,9
Umidade	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	7,9

Fonte: Bledzki (1996) ^[19]; Leão(2002) ^[21].

A estrutura física de cada fibra vegetal é composta por várias células, que formam microfibrilas cristalinas à base de celulose e conectadas pela lignina amorfa e hemicelulose, formando uma camada completa. A parede primária e as três paredes secundárias são constituídas por várias destas camadas de celulose-Lignina/hemicelulose, conforme Figura 4. Estas paredes de células diferem em sua composição (razão entre celulose e lignina/hemicelulose) e na orientação (ângulo em espiral) das microfibrilas de celulose. ^[19,22]

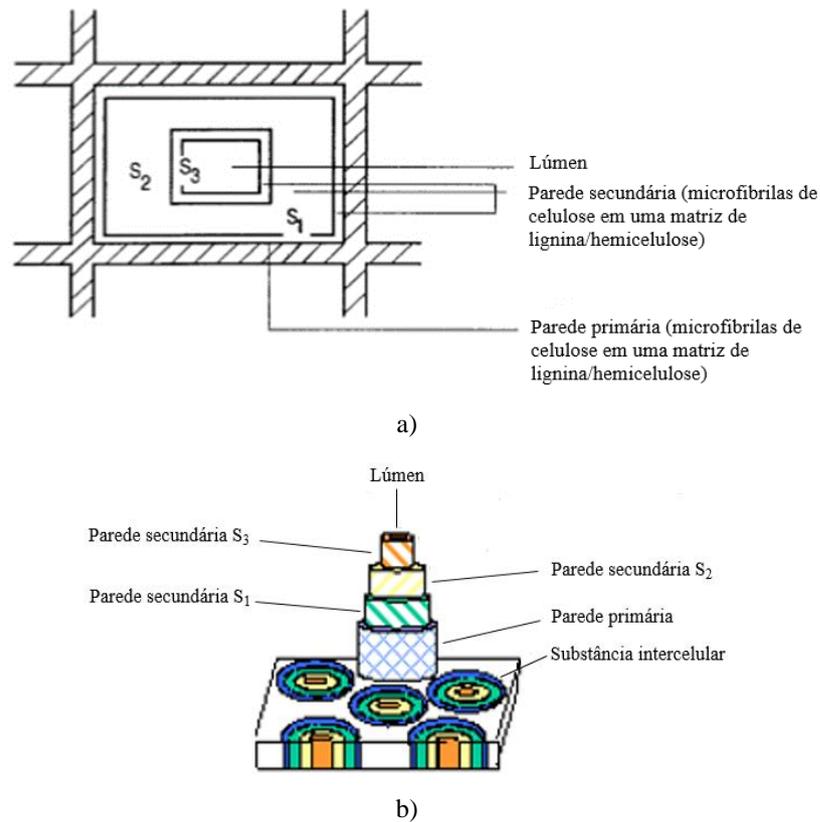


Figura 4: Representação esquemática a) da constituição de uma célula de fibra vegetal, b) da estrutura das fibras vegetais. Fonte: Adaptada de Bledzki (1996)^[19]; Kroschwitz (1985)^[22].

A celulose, principal substância estrutural das paredes de células, é um polímero linear formado por aproximadamente 14 mil unidades repetidas de anidro-d-glicose ligadas por ligações glicosídicas (β -1,4) orientadas a 180° das unidades adjacentes,^[19] Figura 5.^[23]

As cadeias lineares se ligam lateralmente para formar folhas, que são empilhadas verticalmente, de forma que a estrutura fique estabilizada por ligações de hidrogênio intermoleculares.^[23]

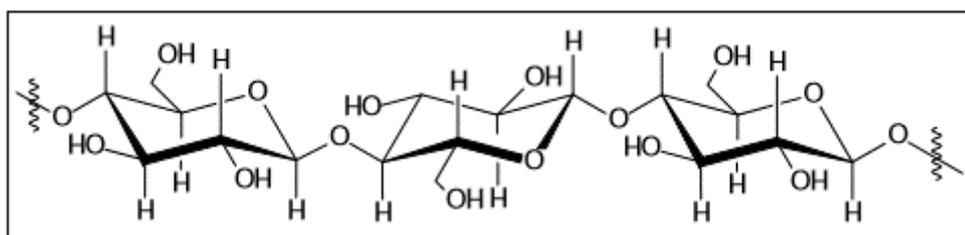


Figura 5: Representação da macromolécula de celulosa. Fonte: Adaptada de D. Voet (2002)^[23].

A hemicelulose não é uma forma de celulose e sim um grupo de polissacarídeos (excluindo a pectina) que permanece associada com a celulose após a remoção de lignina. Sua

estrutura é composta principalmente de unidades de glicose e xilose, com manose e outras hexoses e pentoses em menor quantidade, gerando um polímero com grau de polimerização de, aproximadamente, 100. A holocelulose é obtida a partir da soma do teor de hemicelulose e de celulose. A hemicelulose possui três características importantes que a difere da celulose. No primeiro aspecto, a hemicelulose possui várias unidades de glicose diferentes enquanto a celulose possui apenas unidades de 1,4-β-d-glicopirranose. No segundo aspecto, apresenta um elevado grau de ramificação de cadeias, ao passo que a celulose possui cadeias estritamente lineares. Em terceiro, o grau de polimerização da hemicelulose é de dez a cem vezes menor do que o de celulose. ^[19,22]

O termo pectina geralmente é utilizado para polissacarídeos caracterizados por alto conteúdo de ácido urônico, sendo o ácido D-galacturônico o mais usual. A pectina apresenta grau de polimerização maior que a hemicelulose. ^[22]

A lignina, é um polímero de hidrocarboneto amorfo complexo com constituintes alifáticos e aromáticos. Sua unidade monomérica é constituída principalmente por fenilpropano com uma variedade de grupos funcionais alquila, hidroxila, carboxila, carboximetila e metoxila. ^[19,24] A lignina possui várias funções, como reduzir a permeabilidade de água na parede de células, tornar a parede de células mais rígida e funcionar como um agente de ligação (cimento) entre as células. ^[24,25,26] Em virtude da lignina conter grupos fenólicos com impedimento estérico, ela exerce um efeito estabilizador que atua como anti-oxidante e supressor de radicais livres, conforme evidenciado por De Paoli et al ^[27] que estudaram o efeito da adição de lignina extraída do bagaço de cana de açúcar na estabilidade fotooxidativa de borrachas de butadieno. As propriedades mecânicas da lignina são menores do que as de celulose. ^[19]

As microfibrilas formam espirais ao longo do eixo das fibras. Assim sendo, a resistência mecânica e rigidez das fibras vegetais estão correlacionadas com o ângulo entre as microfibrilas e esse eixo. Em outras palavras, quanto menor é esse ângulo, maiores são as propriedades mecânicas. ^[20] Fibras com maior teor de celulose, maior grau de polimerização e baixo ângulo microfibrilar, exibem maior resistência à tração e rigidez. ^[28] Na Tabela 4 são mostradas as propriedades de algumas delas.

Tabela 4: Propriedades específicas de algumas fibras lignocelulósicas e fibra de vidro utilizadas como reforço. ^[19,29]

Fibra	Massa específica (g/cm ³)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Curauá ^[29]	1,1 ($\pm 0,1$)	3 \pm 1	900 \pm 200	36 \pm 10
Juta ^[19]	1,3	1,5 – 1,8	393 - 773	26,5
Linho ^[19]	1,5	2,7 – 3,2	345 - 1035	27,6
Rami ^[19]	-	3,6 – 3,8	400 - 938	61,4 - 128
Sisal ^[19]	1,5	2,0 – 2,5	511 - 635	9,4 – 22,0
Vidro-E ^[19]	2,5	2,5	2000 - 3500	70,0

Fonte: Bledzki (1996) ^[19]; Femoselli (2003) ^[29].

O interesse pela incorporação de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos advém de várias vantagens. As fibras vegetais são materiais considerados “ecologicamente corretos”, ou seja, contrariamente às fibras de vidro, são provenientes de fontes renováveis e são biodegradáveis. Outras vantagens importantes que as tornam mais interessantes do que as fibras de vidro são a baixa densidade que contribui para a fabricação de produtos mais leves e com melhor isolamento acústico e térmico. Possuem baixa abrasividade aos equipamentos de processamento, o que representa menor desgaste e menor gasto com manutenções corretivas. ^[4,6,12]

As fibras lignocelulósicas são produtos com menor impacto ambiental, pois são produzidas com menor consumo de energia e menor emissão de carbono. O cultivo das plantas, por exemplo, necessita principalmente de energia solar e sua extração consome pequenas quantidades de combustível fóssil. Por outro lado, a produção do vidro e de fibras consome em média 5 a 10 vezes mais energia não-renovável. Conseqüentemente, a emissão de poluentes na produção de fibras de vidro é significativamente maior. ^[6]

Outro aspecto importante, é que em geral, os compósitos de fibras vegetais possuem maior volume de fibras em comparação aos compósitos reforçados com fibras de vidro para uma resistência e rigidez equivalente. Isto resulta numa redução relativa de matrizes poliméricas, que são mais poluentes que as fibras. O uso destes compósitos em aplicações automotivas, reduz o consumo de combustíveis e, conseqüentemente, a emissão de gases poluentes de efeito estufa. Diferente das fibras de vidro, a incineração de compósitos de fibras vegetais pode ser convertida em energia térmica sem deixar resíduos. ^[4,6] Este processo resulta

num adicional crédito de carbono, pois não aumenta a concentração de CO₂ na atmosfera, uma vez que é emitido menos CO₂ do que é sequestrado durante o crescimento da planta. [4,6,19]

Embora haja muitos benefícios, o uso das fibras vegetais também apresenta algumas desvantagens em comparação às fibras de vidro e acrílica em alguns desafios. As fibras vegetais decompõem-se acima de 220 °C, o que limita a temperatura de processamento e os polímeros que podem ser utilizados como matrizes. Possuem alta combustibilidade e alta hidrofobicidade. [4]

2.4 Fibra de curauá, FC

As fibras vegetais são classificadas conforme a parte da planta que as originam, sendo elas: fibras extraídas da semente (algodão), fibras extraídas do caule (juta, linho e cânhamo), fibras extraídas das folhas (banana, sisal, curauá) e fibras extraídas do fruto (côco). [30] No Brasil, a produção de fibras vegetais é significativamente favorável, pois é um país geograficamente privilegiado com extensas áreas cultiváveis, solo fértil e condições climáticas variadas. O Brasil produz inúmeras fibras, como algodão, juta, rami, sisal, banana, abacaxi, malva e curauá. Entre os países da América Latina, o Brasil está à frente na utilização destes recursos, e vêm recebendo investimentos de organizações como EMBRAPA, CNPq e FINEP em projetos de pesquisa nessa área, estimulando o estudo e a exploração destes materiais renováveis. [5]

Dentre as fibras vegetais potencialmente aplicáveis como reforço de matrizes termoplásticas destaca-se o Curauá. As fibras de curauá são extraídas do Curauá (*Ananas erectifolius* L. B. Smith), uma planta pertencente à família das Bromeliáceas, da região amazônica, Figuras 6a e 6b. [31,32] O Curauá é encontrado em vários países próximos, incluindo a Guiana, Colômbia, Venezuela e Suriname, sob diferentes nomes, como: Kurowa, curauá, caroá, abacaxi selvagem, etc. [32] As fibras extraídas do Curauá, Figura 6c, tradicionalmente são utilizadas na fabricação de redes, linhas de pesca, cordas, etc. No entanto, tem atraído muita atenção, especialmente desde 1993, quando passaram a ser utilizadas por indústrias automotivas no Brasil, para a produção de assentos e painéis de carros, ônibus e caminhões. [31]

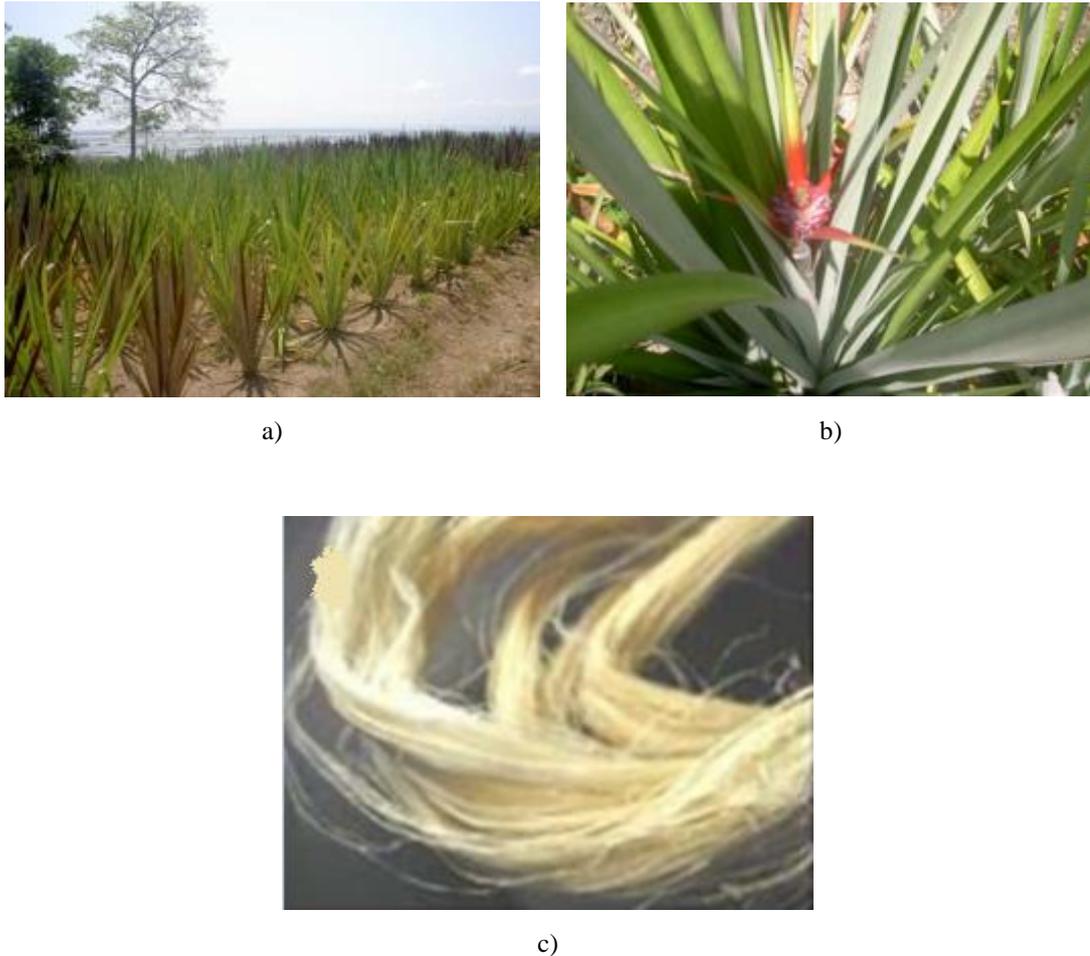


Figura 6: a) e b) Fotos da planta Curauá-branco; ^[33]
 c) Fibras de Curauá, após extração e lavagem seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco). ^[34]
 Fonte: Pematec (2015) ^[33]; Spinacé (2009) ^[34].

O Curauá é uma planta de ciclo anual, e seu cultivo exige no mínimo 2000 mm de precipitação pluviométrica/ano. ^[31,32] Existem quatro variedades de plantas, conhecidas como Curauá branco, roxo, vermelho e branco brilhante. Os mais comuns são o Curauá roxo que possui folhas com tom roxo-avermelhado e o Curauá branco com folhas verdes claras. ^[30,32] As folhas do curauá são duras, eretas, de superfície plana e medem cerca de 1 a 1,5 m de comprimento, 40 mm de largura e 5 mm de espessura, produzindo cerca de 50 – 60 folhas a cada ano. ^[31,32] Considerando uma folha com 8 meses, cerca de 8% de seu peso seco são fibras. ^[31] Atualmente, há empresas agropecuárias e cooperativas que cultivam o Curauá, sendo a maior delas a Pematec Triangel Ltda. As folhas são colhidas manualmente (Figura 7), e as fibras são extraídas das folhas mediante uso de uma máquina rudimentar equipada com lâminas rotativas, que remove aproximadamente 500 kg/dia de mucilagem presente nas folhas. Em seguida, as fibras são lavadas e imersas em tanque de água para mercerizar durante 36 horas. Elas são, então, lavadas novamente a fim de remover os resíduos de mucilagem e

postas para secar ao sol. ^[32] Em 2004, estimava-se a área de cultivo do curauá em 400 hectares, com produção anual de 15000 toneladas de fibras. ^[5]



Figura 7: Colheita manual das folhas de curauá. Fonte: Souza (2015) ^[32]

Em 1999 foi publicada na Alemanha a primeira pesquisa referente às fibras de curauá, como resultado de um trabalho de Doutorado. Neste trabalho, as fibras de curauá roxo e curauá branco são caracterizadas em relação a composição, propriedades mecânicas e densidade. ^[35] No Brasil, Leão et al. ^[36,21] foram os primeiros pesquisadores a apresentar resultados de estudos sobre essas fibras, quanto à composição química, caracterização térmica e termomecânica.

O curauá possui um teor de 7,5 % de lignina, que é mais baixo do que outros tipos de fibras, tais como juta (16%), bagaço de cana de açúcar (25%) e coco (43%). Em virtude de seu alto teor de celulose, as fibras de curauá possuem um grau de cristalinidade entre 67 a 75,6%, e conseqüentemente, valores mais elevados de resistência à tração e módulo de elasticidade em relação às outras fibras, como sisal, coco e bagaço de cana de açúcar. ^[32] Sua resistência à tração é de 5 a 9 vezes superior às do sisal e juta. ^[31] Na Tabela 5 são mostradas as propriedades mecânicas de fibras de curauá em estudos de alguns autores.

Tabela 5: Propriedades mecânicas de algumas fibras de curauá.

Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Ano de publicação/ Fonte
500	9,7 - 11,8	3,7 – 4,3	1998 ^[37]
1250 - 3000	30 - 80	4,5 – 6,0	2007 ^[5]
700 - 1100	26 - 46	2,0 – 4,0	2009 ^[34]
800	10,7	-	2010 ^[38]

Fonte: Leão (1998) ^[37]; Satyanarayana (2007) ^[5]; Spinacé (2009) ^[34]; Souza (2010) ^[38]

Spinacé et al. (2011) caracterizaram as fibras de curauá comparando-as com as fibras de sisal. De acordo com o estudo, as fibras de curauá têm um diâmetro de 65 μm que é quatro vezes menor do que o diâmetro das fibras de sisal com 235 μm . A fibra de curauá é composta por feixes de microfibrilas (Figura 8), e este aspecto de menor diâmetro, além do ângulo que as fibrilas se encontram na estrutura da fibra proporcionam o aumento da resistência mecânica. [39] Durante o processamento por extrusão, as fibras podem ser fibriladas, ou seja, separadas em feixes com menor diâmetro ou nas microfibrilas individuais. A fibrilação proporciona um aumento pronunciado da razão de aspecto (razão entre comprimento e o diâmetro das fibras ou L/\varnothing_m) e do efeito de reforço. [4]

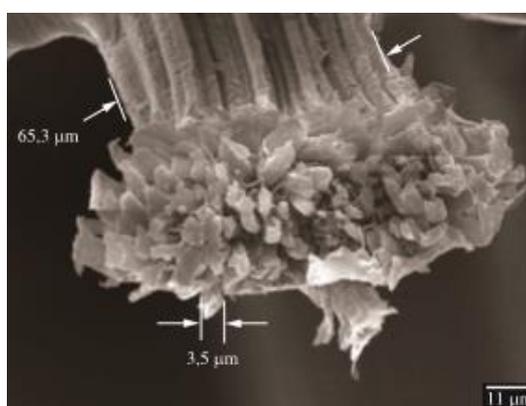


Figura 8: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de curauá.
Fonte: Rabello (2013) [4]; Spinacé (2011) [39];

Gomes et al. (2004) caracterizaram as fibras de curauá, nas condições originalmente obtidas e tratadas com soluções de NaOH de diferentes concentrações, comparando-as com alguns tipos de fibras de vidro. As fibras originalmente obtidas e as fibras tratadas com solução de NaOH 5 wt%, apresentaram resistência à tração específica maiores que as fibras de vidro resistentes à base, e resistência ligeiramente menor que outros tipos de fibras de vidro. De acordo com os autores, as propriedades das fibras de curauá indicam uma possibilidade de aplicação como substitutas das fibras de vidro. [40]

Em 2007, foram publicados 3 estudos sobre fibras lignocelulósicas do Brasil. [41,5,31] Dentre esses trabalhos um deles é dedicado a estudar as propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas das fibras de curauá. Foram feitos experimentos para determinar a densidade, grau de cristalinidade, identificação dos grupamentos químicos e temperaturas de

degradação dos constituintes das fibras mediante o uso de picnômetro, difração de Raio-X, FTIR, absorção na região do UV-Vis e DTA/DSC respectivamente. [31]

Spinacé et al. (2009) caracterizaram as fibras de curauá submetidas à diferentes tratamentos, quanto às propriedades mecânicas e térmicas, teor de umidade, absorção de água, morfologia, densidade, difração de Raio-X e FTIR. [34]

A lignina das fibras de curauá foi estudada por Hoareau et al. (2004), que efetuaram tratamento através de acidólise, oxidação e reação com álcool furfurílico com o objetivo de criar uma camada para aumentar a compatibilidade entre as fibras e resinas fenólicas em compósitos. [42]

Assim sendo, devido as excelentes propriedades específicas das fibras de curauá, foram feitos estudos nesta área a fim de obter compósitos com boas propriedades mecânicas mediante o uso de matrizes termoplásticas, tais como: polipropileno virgem [43,39,44] e pós-consumo, [45] polietileno de alta densidade [43,46], biopolietileno de alta densidade obtido a partir do etileno derivado do etanol de cana de açúcar, [47] poliamida-6. [48,49] Dois destes estudos resultaram em pedidos de patente nacional, com matrizes de polipropileno [50] poliamida-6, [51], e uma internacional com poliamida-6. [52] Foram estudados também o emprego das fibras de curauá em matrizes termofixas, tais como: resol (fenólico), lignina-fenol, [53] termofixo fenólico [54] e poliéster. [55]

2.5 Compósitos de matrizes termoplásticas reforçados com fibras

Um compósito polimérico com reforço fibroso possui no mínimo duas fases. Nessas fases presentes, seus constituintes têm duas funções distintas: a matriz (fase contínua) transfere e distribui parte da tensão aplicada para a fase dispersa na forma de fibra, que tem a função de suportar as cargas mecânicas aplicadas ao compósito, resultando no aumento da resistência mecânica e rigidez. Nesse sistema, a fibra reforça a matriz e apenas uma proporção muito pequena de carregamento mecânico é suportado pelo polímero. Por outro lado, a matriz protege as fibras, mantendo-as encapsuladas por uma matriz dúctil, de forma que a probabilidade de formação de fissuras nas fibras é reduzida e a resistência à fratura é aumentada. [2]

As propriedades de um compósito com reforço fibroso estão relacionadas principalmente com as propriedades das fases constituintes, quantidades relativas, da

geometria das fibras (razão de aspecto) e orientação das mesmas, ^[2,56] além da adesão entre as fases. ^[56]

De modo geral, compósitos com fibras longas podem ser processados por pultrusão e bobinagem filamentar, porém não podem ser moldados por injeção termoplástica. No processamento de compósitos por extrusão e moldagem por injeção utilizam-se fibras curtas, de forma que se obtém compósitos com propriedades mecânicas inferiores aos compósitos com fibras longas. Entretanto, esses métodos de processamento são baratos, rápidos, versáteis e capazes de produzir peças com boas características superficiais e grande nível de detalhamento. ^[57] Embora proporcione menores propriedades, as mesmas são compensadas pelas vantagens oferecidas por esses métodos de processamento. A pultrusão permite apenas a produção de perfis e a bobinagem filamentar permite apenas a obtenção de peças ocas. ^[2]

Em compósitos com fibras curtas, as fibras podem estar dispostas de forma alinhada, parcialmente orientada ou orientada aleatoriamente. Sua eficiência como reforço torna-se maior quando orientadas ou parcialmente orientadas e solicitadas em qualquer direção no plano das mesmas. Quando estão orientadas aleatoriamente, resultam em compósitos anisotrópicos e com propriedades mecânicas inferiores, porém capazes de ser solicitados em qualquer direção. ^[2]

Um aspecto importante para que o efeito de reforço ocorra é a adesão interfacial entre as fases fibra e matriz. Os carregamentos mecânicos são transferidos da matriz para as fibras sob tensões de cisalhamento na interface de ligação fibra-matriz, e portanto, a magnitude da ligação interfacial assume um papel fundamental nas propriedades mecânicas do compósito, pois define a extensão dessa transferência de carga entre a matriz e as fibras. ^[2]

Em compósitos reforçados com fibras curtas, a ligação matriz-fibras cessa nas extremidades das fibras, de forma que é produzido um padrão de deformação da matriz. Em outras palavras, não há transmissão de carga em cada uma das extremidades das fibras. Para haver um aumento efetivo na resistência mecânica e rigidez de um compósito existe um comprimento crítico de fibra (l_c). Para as fibras com comprimentos abaixo do l_c , a transferência de tensões da matriz para as fibras é menos efetiva e há redução da resistência mecânica do material. O comprimento crítico depende do diâmetro da fibra, da sua resistência máxima e da força de ligação fibra-matriz, pois é inversamente proporcional ao grau de interação entre as fases. Portanto, nos compósitos com fibras curtas, quanto maior a ligação interfacial, menor é o comprimento crítico necessário para obter um efeito de reforço. ^[2,56]

2.6 Mecanismos de adesão

A adesão entre os constituintes de um compósito pode ser promovida através dos seguintes mecanismos: [56]

a) Adsorção e molhamento: o molhamento do reforço pelo polímero cobre todas as suas protuberâncias e remove o ar incluso. A eficiência do molhamento do reforço pelo polímero é observada quando ocorre uma forte interação entre a fase contínua e a fase dispersa. Este mecanismo também influencia no estado conformacional das macromoléculas (alterando a temperatura de transição vítrea) e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos;

b) Interdifusão: é a difusão das cadeias de moléculas na interface entre dois polímeros que promove uma forte interação. Isto ocorre em compósitos cujo as fibras são previamente cobertas com um polímero antes de ser incorporadas na matriz. Esse tipo de procedimento é mais comum com fibras e a magnitude da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado;

c) Atração eletrostática: ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas. A magnitude da ligação dependerá da densidade das cargas elétricas envolvidas;

d) Ligação química: trata-se da forma mais eficiente de adesão em compósitos. De forma geral, ocorre com a incorporação de agentes de acoplamento, que atuam como ponte entre o polímero e o reforço em virtude de sua dupla funcionalidade. A intensidade da interação entre as fases depende do número e tipo de ligações químicas dos constituintes.

e) Adesão mecânica: resulta do preenchimento pelo polímero dos entalhes do reforço tais como: rugosidades, cavidades e outras irregularidades. A menos que haja um grande número de irregularidades na superfície do reforço, a resistência desta ligação é propensa a ser baixa.

Dentre as formas de adesão descritas, a adsorção e a ligação química são considerados as mais eficientes para proporcionar o efeito de reforço. Considerando que um polímero (orgânico, geralmente hidrofóbico) não possui afinidade com o reforço (geralmente inorgânico e hidrofílico), estes mecanismos de adesão podem ser promovidos pela incorporação de agentes de acoplamento, que promovem a união química entre as fases ou alteram a energia superficial do reforço a fim de permitir um molhamento eficiente. [56]

2.7 Adesão em compósitos de polipropileno copolímero reforçados com fibras vegetais

A interface de adesão, como dito anteriormente, desempenha um papel decisivo nas propriedades mecânicas de compósitos com fibras curtas, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. ^[56]

As fibras vegetais possuem caráter hidrofílico e, portanto, são incompatíveis com polímeros hidrofóbicos, como as poliolefinas. Desta forma, compósitos de poliolefinas e fibras vegetais apresentam dificuldade inerente de interação e pouco contato molecular, molhabilidade e dispersão das fibras, o que dificulta a transferência de tensão entre as fases. ^[56,58,59] No entanto, alguns métodos físicos e/ou químicos podem ser adotados para melhorar a interação interfacial entre a matriz e o reforço. ^[56,59]

Métodos físicos como por exemplo, estiramento, calandragem, tratamento térmico e produção de fios híbridos, não alteram a composição química das fibras, mas apenas as propriedades estruturais e superficiais das mesmas. Outras formas de modificação são os tratamentos corona e plasma a frio, que consiste numa descarga elétrica que propicia a ativação da oxidação superficial que altera a energia de superfície de reforços fibrosos. Em métodos químicos, que dependendo do tratamento, permite executar diversas modificações nas fibras, o uso de silanos, isocianatos e impregnação das fibras com polímeros são muito comuns. Além do tratamento das fibras, é possível utilizar um agente de acoplamento que possibilita a interação interfacial polímero-fibra e promove a adesão entre as fases contínua e dispersa. ^[19] Dentre os agentes de acoplamento estão os titanatos, silanos e polímeros modificados com monômeros polares, como anidrido maleico. ^[19,56]

Um dos tipos de agentes de acoplamento mais utilizado em escala industrial é resultante da modificação de poliolefinas como o polipropileno e polietileno por enxertia de anidrido maleico. ^[56,60,61,62] O PPAM, polipropileno enxertado com anidrido maleico, é constituído de uma porção apolar, referente à cadeia de macromoléculas de polipropileno, e uma porção polar, o anidrido maleico. ^[60] As poliolefinas como o polipropileno modificado com anidrido maleico, têm suas propriedades físicas e mecânicas alteradas, assim como as blendas compostas por estas poliolefinas, possuem melhorias em diversas propriedades. As poliolefinas modificadas podem atuar como agentes de compatibilização entre dois polímeros imicíveis posicionando-se na interface destes polímeros, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases. ^[63] O agente de acoplamento pode ser usado no tratamento superficial das fibras antes do processamento ou ser adicionado durante o mesmo.

Na preparação do compósito de PP/EPR com fibras vegetais, a interação do PPAM com o PP/EPR ocorre por interdifusão das cadeias poliméricas dos componentes e por interação de van der Waals entre as mesmas, pois apresentam praticamente a mesma composição e natureza química, ou seja, possuem afinidade entre si. ^[60] Devido a interações entre os grupos anidrido do PPAM e os grupos hidroxila das fibras vegetais, a energia superficial do reforço é alterada para permitir molhabilidade. Essa forte interação que ocorre entre a fibra e a matriz enxertada com agente de acoplamento é tanto de natureza física (ligação de hidrogênio) como química (ligação do tipo éster) que se forma entre as fibras vegetais e o agente de acoplamento, como mostrado na Figura 9. ^[60,64]

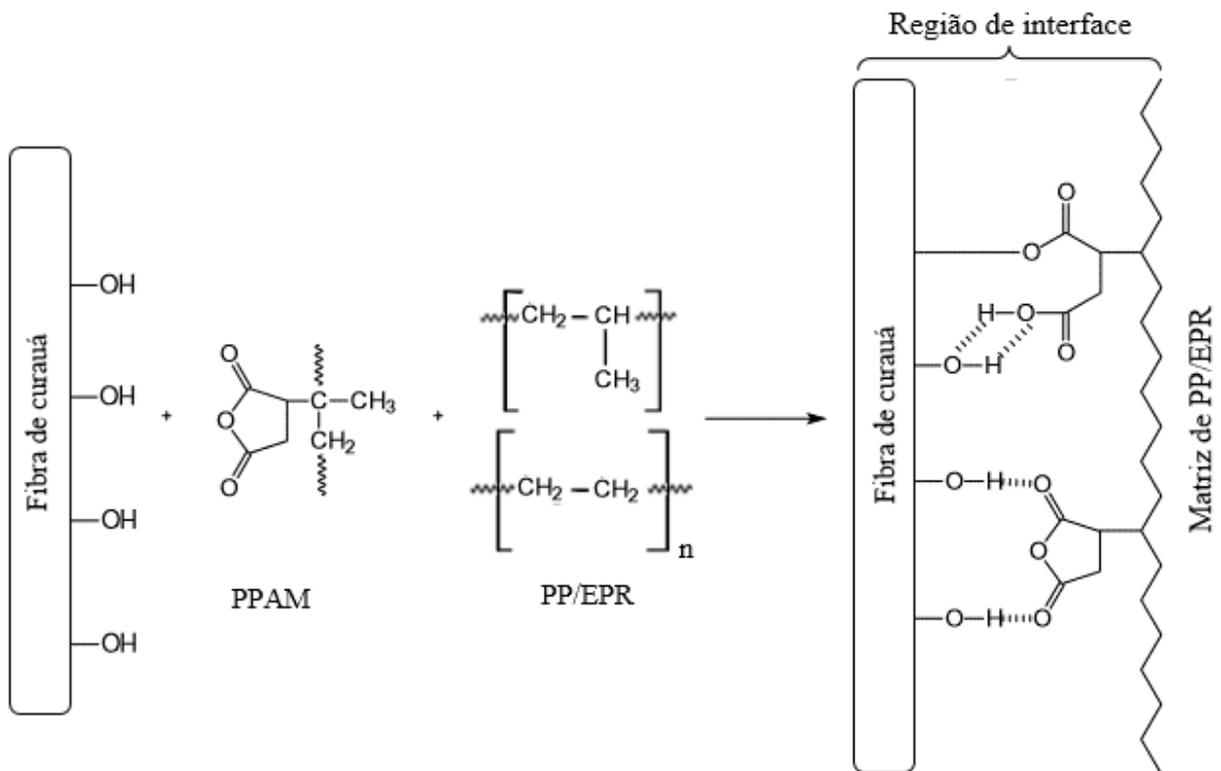


Figura 9: Proposta de interação entre a fibra de curauá e o PPAM: ligação de hidrogênio e ligação covalente.

Fonte: Adaptado de Canevarolo junior (2006) ^[15]; Bledzki (1999) ^[19]; Sain (2005) ^[60]; Doan (2006) ^[64]

Em geral, a capacidade do PPAM de melhorar as propriedades de compósitos depende de vários fatores, tais como: tipo de PPAM (teor de enxerto, copolímero de bloco ou aleatório, massa molar), miscibilidade do PPAM com a matriz de PP/EPR, grade do PP/EPR e das condições de processamento do compósito. ^[64]

2.8 Compósitos de poliolefinas com fibras vegetais

Em 1998, Leão et al. ^[37] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com adição de 20 e 50 wt% de fibras de curauá obtidos pelo processo de compressão. Os resultados foram comparados com compósitos de mesma matriz e reforços como o Sisal, Juta, Rami e coco conforme mostrado nas Tabelas 6 e 7. Os compósitos com reforço de fibras de curauá apresenta maior resistência à tração e flexão, sendo superado apenas na resistência à flexão pelo compósito com sisal e no módulo de flexão pelo compósito com Rami.

Tabela 6: Efeito comparativo da adição de 20wt% de fibras de Curauá, Sisal e Coco em compósitos de PP.

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade na tração (GPa)	Módulo de elasticidade na flexão (GPa)
Curauá	19,98	14,67	1,56	1,44
Sisal	11,12	16,36	1,25	1,36
Coco	9,25	9,23	0,45	0,43

Fonte: Leão (1998) ^[37];

Tabela 7: Efeito comparativo da adição de 50wt% de fibras de Curauá, Juta e Rami em compósitos de PP.

Fibra	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade na tração (GPa)	Módulo de elasticidade na flexão (GPa)
Curauá	46,58	33,10	3,78	2,51
Juta	15,66	23,97	2,40	2,50
Rami	34,67	29,33	3,43	3,02

Fonte: Leão (1998) ^[37];

Mano et al. (2010) ^[43] estudaram comparativamente os compósitos de polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com fibras curtas de curauá no teor de 20 wt% com comprimento entre 3 a 7 mm e diâmetro médio de 140 μm . Os autores optaram por não adicionar agentes de acoplamento nos compósitos ou efetuar tratamentos superficiais nas fibras antes do processamento. Eles avaliaram o desempenho dos materiais após o processamento por extrusão de dupla-rosca co-rotante com diferentes velocidades de rotação

de rosca. Os resultados foram comparados em termos de propriedades mecânicas, morfologia e dimensões das fibras. É possível observar que ao usar a mesma velocidade de rotação de rosca, os autores obtiveram maior ruptura no comprimento das fibras de curauá quando processadas com a matriz de PEAD. Este resultado é possivelmente atribuído às propriedades reológicas intrínsecas das matrizes termoplásticas utilizadas, pois o índice de fluidez (MFI) do PEAD (7g/10 min.) é menor do que do PP (10g/10 min.). Isto implica em uma maior viscosidade da matriz de polietileno, sendo que, as tensões de cisalhamento aumentam devido ao aumento da viscosidade. Neste caso, as fibras foram submetidas a maiores tensões de cisalhamento na matriz de PEAD e, portanto, resultou em menores comprimentos de fibras nos compósitos de PEAD. Em relação ao diâmetro das fibras de curauá, para as duas matrizes, não ocorreu mudança significativa quando processadas em velocidades de rotação da rosca de 250 e 300 rpm. A variação de diâmetro das fibras é diferente entre os compósitos estudados, o que indica que a fibrilação também depende da matriz utilizada.

Outros dados importantes obtidos estão relacionados à razão de aspecto das fibras de curauá após o processamento dos compósitos. A razão de aspecto das fibras pode mudar dependendo da variação de geometria. Uma maior variação em comprimento do que em diâmetro das fibras, resulta em menor razão de aspecto. Por outro lado, maior variação em diâmetro do que em comprimento, resulta em maior razão de aspecto.

Quanto às propriedades mecânicas, os compósitos com matriz PP e PEAD apresentaram diminuição de resistência à tensão na tração e flexão com o aumento da velocidade de rotação da rosca, sendo que, o PEAD apresentou maior diminuição devido a maior redução de razão de aspecto das fibras. Na matriz de PEAD, ocorreu uma redução do módulo de elasticidade na tração na medida em que houve o aumento da velocidade de rotação da rosca, porém o módulo de elasticidade na flexão não foi afetado. Para o compósito com matriz de PP não ocorreu diminuição do módulo de elasticidade na tração e flexão considerando o erro experimental. Ocorreu um aumento do alongamento na ruptura da matriz de PEAD na rotação de rosca acima de 300 rpm e um ligeiro aumento nos compósitos de PP na rotação acima de 350 rpm. Estas variações de propriedade mecânica podem estar correlacionadas com as variações de razão de aspecto mencionadas, pois uma razão de aspecto mais baixa causa menor efeito de reforço. Portanto, concluiu-se que 300 rpm de rotação de rosca é a melhor condição de processamento para os compósitos com ambas as matrizes no perfil de rosca e temperatura estabelecido.

As propriedades de compósitos reforçados com fibras de curauá processados por extrusão dependem de vários fatores como: a matriz polimérica utilizada, condições de

processamento e geometria das fibras após o processamento. Estas propriedades estão descritas na Tabela 8 considerando os resultados obtidos nos compósitos processados na condição de 300 rpm de rotação de rosca. ^[43]

Tabela 8: Propriedades mecânicas de compósitos de PP e PEAD com 20 wt% de fibras de curauá sem agente de acoplamento.

Matriz	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade na tração (GPa)	Módulo de elasticidade na flexão (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
PP	30 - 31	49 - 50	3,1 – 3,7	1,9 – 2,1	3,9 – 4,6
PEAD	25,5 – 25,7	35,7 – 35,9	2,15 – 2,6	1,49 – 1,76	1,24 – 1,49

Fonte: Mano (2010) ^[43];

Spinacé et al. (2011) ^[39] investigaram o efeito de fibras curtas de curauá e sisal no teor de 20 wt%, utilizadas como reforço em matriz de polipropileno homopolímero (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) com e sem agentes de acoplamento dos tipos poli(propileno-co-anidrido maleico) e poli(etileno-co-anidrido maleico). Ambos os compósitos foram processados por extrusão de dupla-rosca co-rotante inter penetrante com e sem agentes de acoplamento do tipo anidrido maleico e moldados por injeção. Inicialmente, através de caracterização mecânica das fibras, os autores constataram que a fibra de curauá possui uma resistência à tração aproximadamente o dobro do valor em relação à fibra de sisal. Portanto, em termos de propriedades mecânicas, a resistência à tração deve ter a maior influência nas características de reforço da fibra. Após o processo de moagem das fibras de curauá e sisal utilizando o mesmo processo, ocorreu maior diminuição do comprimento das fibras de sisal em relação às fibras de curauá, o que é um indício de maior fragilidade e, conseqüentemente, menor razão de aspecto (L/\varnothing_m) das fibras de sisal moídas. De maneira oposta, após o processamento dos compósitos ocorreu maior redução de comprimento das fibras de curauá, sendo esta redução maior nos compósitos com matriz de PEAD. Nos compósitos reforçados com fibras de sisal, a redução de comprimento das fibras é similar para ambas as matrizes. Portanto, a redução de comprimento e diâmetro das fibras é causada pelo cisalhamento durante o processo e também é possivelmente afetada pela matriz utilizada. Ao considerar que nos compósitos com as duas matrizes ocorreu fibrilação e redução do diâmetro das fibras, pode-se afirmar que as propriedades mecânicas são dependentes da razão de

aspecto das fibras após o processamento. Os ensaios de resistência mecânica mostraram que os compósitos com as duas matrizes reforçados com fibra de curauá possuem resistência à tração e flexão superiores aos compósitos reforçados com fibras de sisal. Este resultado é atribuído ao fato das fibras de sisal serem menos resistentes à tração do que as fibras de curauá e, além disso, mais frágeis, pois ocorreu maior ruptura das fibras de sisal após a moagem, o que resultou em menor razão de aspecto e menor eficiência na transferência de tensão entre a matriz e a fibra. Foi observado que a resistência ao impacto dos compósitos com fibras de sisal é ligeiramente superior aos compósitos com fibras de curauá. Ao analisar o efeito da adição de anidrido maleico nos compósitos com ambas as fibras, o autor conclui que o agente de acoplamento não afetou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos, ou seja, não promoveu uma melhora eficiente das propriedades mecânicas. As Tabelas 9 e 10 mostram as propriedades dos compósitos de matriz de PP e PEAD reforçados com fibras de curauá e sisal comparativamente.

Tabela 9: Propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com 20 wt% de fibras de curauá e sisal com e sem agente de acoplamento.

	PP/fibra (80/20)		PP/fibra/PPAM (78/20/2)	
	Tração			
	Curauá	Sisal	Curauá	Sisal
Resistência à tração (MPa)	31,58 ± 0,55	28,62 ± 0,13	30,90 ± 0,20	24,87 ± 0,57
Alongamento (%)	4,04 ± 0,25	5,25 ± 0,51	4,41 ± 0,43	6,15 ± 1,36
Módulo de elasticidade (GPa)	3,15 ± 0,35	2,81 ± 0,52	2,69 ± 0,34	2,75 ± 0,27
Flexão				
Resistência à flexão (MPa)	53,62 ± 0,28	49,74 ± 1,39	51,92 ± 0,27	40,38 ± 1,54
Módulo de elasticidade (GPa)	2,25 ± 0,05	2,17 ± 0,05	2,12 ± 0,08	1,89 ± 0,07
Impacto				
Resistência ao impacto (J/cm ²)	31,3 ± 2,8	34,60 ± 2,56	21,9 ± 0,6	36,5 ± 3,97

Fonte: Spinacé (2011) ^[39].

Tabela 10: Propriedades mecânicas de compósitos de PEAD reforçados com 20 wt% de fibras de curauá e sisal com e sem agente de acoplamento.

	PEAD/fibra (80/20)		PEAD/fibra/PEAM (78/20/2)	
	Tração			
	Curauá	Sisal	Curauá	Sisal
Resistência à tração (MPa)	29,70 ± 0,34	22,71 ± 0,10	30,38 ± 0,48	22,71 ± 0,05
Alongamento (%)	2,9 ± 0,31	7,52 ± 0,91	3,00 ± 0,29	7,09 ± 1,08
Módulo de elasticidade (GPa)	2,83 ± 0,58	1,99 ± 0,23	2,45 ± 0,26	2,33 ± 0,49
Flexão				
Resistência à flexão (MPa)	40,42 ± 0,95	35,27 ± 1,02	40,92 ± 0,27	35,30 ± 0,94
Módulo de elasticidade (GPa)	1,89 ± 0,12	1,79 ± 0,31	1,96 ± 0,13	2,03 ± 0,13
Impacto				
Resistência ao impacto (J/cm ²)	62,05 ± 2,91	65,5 ± 2,37	65,17 ± 3,93	67,5 ± 3,20

Fonte: Spinacé (2011) ^[39].

Por meio de análises de micrografias por microscópio eletrônico de varredura (MEV) das seções fraturadas dos compósitos, conclui-se que durante o processamento ocorre uma boa dispersão das fibras de curauá e sisal nas matrizes. Além disso, paralelamente à redução do comprimento das fibras, ocorre a redução do diâmetro das fibras devido ao efeito de fibrilação. Não foi possível constatar diferença relevante na morfologia dos compósitos com e sem agente de acoplamento. ^[39]

Em 2013, Mano et al. ^[44] avaliaram o efeito de fibras curtas de curauá no teor de 20 wt%, utilizadas como reforço em matriz de polipropileno homopolímero (PP) compatibilizado com diferentes concentrações de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPAM). Os compósitos foram processados por extrusão de rosca única e moldados por injeção para execução de ensaios de caracterização de propriedades mecânicas, morfologia e estabilidade térmica em atmosferas inerte e oxidativa. Inicialmente, através de análises de micrografias por MEV, os autores observaram uma menor quantidade de feixes de fibras presentes nas

amostras contendo 1 wt%, 2 wt% e 4 wt% de PPAM, o que é um indício de maior fibrilação e dispersão das fibras na matriz quando comparado com a amostra sem agente de acoplamento.

Os autores observaram também as micrografias com maior ampliação, onde é possível notar alguma descontinuidade na interface matriz-reforço do compósito sem agente de acoplamento, o que confirma a baixa interação interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa. Nos compósitos com 1, 2 e 4 wt% de PPAM ocorreu o oposto, pois é possível notar uma boa molhabilidade entre o polipropileno e as fibras sem espaços vazios entre ambos. Essa forte interação entre as fibras e a matriz de polipropileno na presença de PPAM, propicia uma melhor transferência e distribuição de carregamentos mecânicos, que contribui para o aumento da resistência mecânica. ^[44]

As propriedades mecânicas dos compósitos com fibras curtas de curauá foram estudadas comparativamente com o polipropileno virgem e o compósito sem agente de acoplamento. Conforme mostrado na Tabela 11, ao comparar as linhas 1 e 2, nota-se a influência da adição de fibras de curauá no polipropileno e na sequência, a influência do aumento da concentração de PPAM nas propriedades mecânicas dos compósitos. Analisando as propriedades mecânicas obtidas no modo de tração, não houve aumento significativo da resistência à tração e módulo de elasticidade do PP com a adição de fibras de curauá, no entanto, quando o PPAM nas concentrações de 1, 2 e 4 wt% foi adicionado na formulação, ocorreu um aumento na resistência à tração, mas sem diferença significativa entre as concentrações de 1 a 4 wt%. O alongamento na ruptura apresentou variação após a adição de fibras de curauá em função de sua descontinuidade da matriz, porém sem variação significativa em função da concentração de PPAM. Contrariamente ao modo de tração, as propriedades mecânicas no modo de flexão apresentaram um aumento significativo com a adição das fibras de curauá no compósito, sendo estes valores crescentes na medida em que se aumenta o teor de PPAM. ^[44]

Tabela 11: Propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento.

Amostras	Modo de tração			Modo de flexão	
	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento (%)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
PP	27,0 ± 0,5	1,8 ± 0,2	>100	38,3 ± 0,9	1,1 ± 0,1
0	28,0 ± 0,8	2,0 ± 0,3	5,7 ± 1,1	45,4 ± 0,7	1,8 ± 0,1
1,0	34,4 ± 0,7	2,1 ± 0,6	4,5 ± 0,4	52,9 ± 1,7	1,9 ± 0,2
2,0	33,7 ± 1,9	2,0 ± 0,5	4,1 ± 0,5	56,8 ± 1,1	2,1 ± 0,1
4,0	33,7 ± 1,1	2,2 ± 0,2	4,2 ± 0,4	54,5 ± 0,9	2,0 ± 0,1

Fonte: Mano (2013) ^[44].

Observou-se nas curvas de termogravimetria diferenças na estabilidade térmica dos materiais compósitos atribuída à atmosfera de ensaio e concentração de PPAM nos compósitos. Os compósitos processados sem PPAM apresentaram um comportamento menos estável em atmosferas inertes, enquanto em atmosferas oxidantes não houve variação significativa destes parâmetros. Nos compósitos com o agente de acoplamento de PPAM ocorreram efeitos estabilizadores significativos em função de sua concentração sob atmosferas inertes, enquanto sob atmosferas oxidantes os compósitos não apresentaram variação em estabilidade térmica atribuída a presença e concentração de PPAM nos compósitos. Em termos de propriedades mecânicas, a melhor dispersão e capacidade de molhabilidade das fibras obtidas nos compósitos com PPAM, e evidenciados nas micrografias por MEV, são a razão de se obter um bom desempenho mecânico dos compósitos. ^[44]

2.9 Reações de degradação de polipropileno

Durante o processamento e ao longo da vida útil de materiais poliméricos, estes estão sujeitos a vários tipos de ataques, podendo sofrer alterações que resultam em efeitos, como cisão da cadeia principal, reações de reticulação e modificação dos grupos químicos. Com isto, é comum observar uma deterioração dos produtos poliméricos, que apresentam fragilização, alteração na cor, redução de brilho e de transparência, fissuramento, alteração de propriedades elétricas e desenvolvimento de odores. Estes efeitos são resultado de reações

químicas, também conhecidas como reações de degradação, que podem ser intra ou intermoleculares e que podem ser iniciadas de diversas formas, como iniciação térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia ou química. É comum a degradação ocorrer simultaneamente por mais de um processo durante o processamento do material, estocagem e/ou durante a vida útil do produto. [65,66]

A determinação da estabilidade de um polímero ou da eficiência de componentes de uma formulação, é feita através da avaliação após ensaios que simulam as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios podem ser executados em estações de exposição ambiental (envelhecimento ambiental) ou em laboratório, em câmaras de envelhecimento fotoquímico acelerado (envelhecimento acelerado). [65]

A primeira fase da degradação, ou seja, a iniciação, está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, podendo ser em cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento resulta na geração de espécies chamadas de radicais livres que são responsáveis pela propagação do processo. Nas poliolefinas, que são obtidas por polimerização de adição, ocorre a quebra de ligação química de uma ligação carbono-carbono simples na cadeia principal, que reduz a massa molar da cadeia polimérica. Esta degradação inicia-se com a quebra homolítica de ligações C-C ou C-H, que resulta na formação de dois radicais livres. Conforme mostrado na Figura 10, quando ocorre o rompimento da ligação C-C da cadeia principal são formados dois macroradicais alquila, que poderão recombinar-se ou difundir-se na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da estrutura física (morfologia, grau de cristalinidade, orientação molecular, etc.). No caso de rompimento de uma ligação com uma cadeia lateral (como uma ramificação) ou um substituinte, será formado um macroradical alquila localizado em um carbono terciário e um outro radical livre de baixa massa molar ou o radical hidrogênio. Em geral, nestes casos a recombinação dos radicais dificilmente ocorre e a propagação da degradação é favorecida. [65,66]

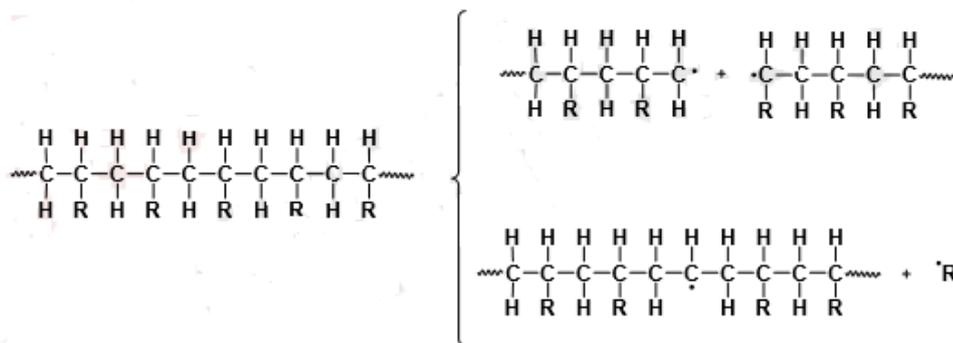


Figura 10: Representação esquemática das reações de rompimento de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R= H, CH₃, C₆H₅, ramificações ou outros substituintes), formando radicais livres.

Fonte: De Paoli (2009) ^[65]; Rabello (2013) ^[66].

Desta forma, a presença de átomos de carbono terciário torna o polímero mais propenso ao processo de iniciação, uma vez que ligações C-H de carbonos terciários tem energia de ligação de 404 kJ/mol, que é menor em relação a de carbonos secundários (411 kJ/mol) e primários (425 kJ/mol), podendo ser rompida com maior facilidade. ^[65,66]

Após a formação dos radicais livres, localizados nos carbonos terciários (ou nos secundários), podem ocorrer dois mecanismos de propagação, a reticulação e a cisão-β, Figura 11. No caso do polietileno na ausência de oxigênio, predomina-se a reticulação, com um aumento da massa molar como efeito da degradação. No polipropileno, que tem um carbono terciário a cada unidade repetitiva, durante a degradação na ausência de oxigênio, predomina-se a cisão-β e ocorre uma redução acentuada da massa molar seguida de formação de insaturações terminais. ^[65,66]

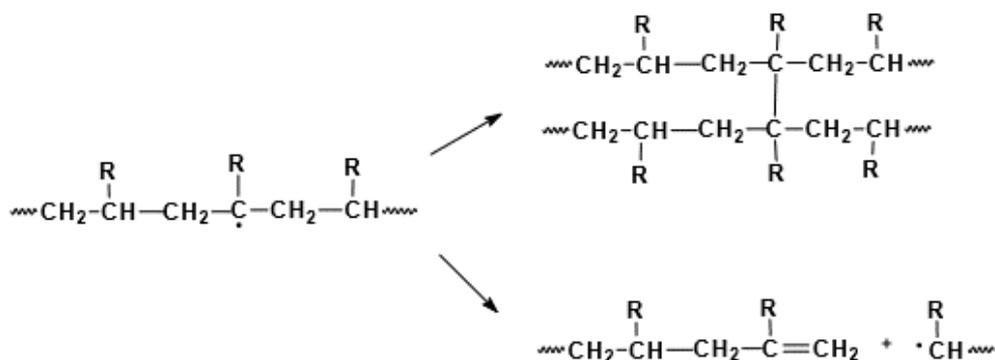


Figura 11: Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (átomo de carbono secundário R= H e átomo de carbono terciário R= CH₃, C₆H₅ ou cadeia alquílica).

Fonte: De Paoli (2009) ^[65]; Rabello (2013) ^[66].

Depois da formação dos radicais livres, e na presença de oxigênio, ocorrem reações auto catalíticas de oxidação, Figura 12. Na fase de iniciação ocorre a reação de um radical livre ($P\cdot$) com o O_2 , formando um radical peroxila ($POO\cdot$). Este por sua vez, pode se formar tanto no meio da macromolécula quanto na extremidade da cadeia. Entretanto, essa iniciação também pode ocorrer devido a presença de impurezas como resíduos de síntese, aditivos ou a partir de produtos de degradações anteriores. Na fase de propagação, o macroradical peroxila ($POO\cdot$) reage com outro segmento da mesma cadeia polimérica ou com outra cadeia, abstraindo um hidrogênio e formando um hidroperóxido ($POOH$) e um novo macroradical alquila ($P\cdot$). A energia de ligação O-O do hidroperóxido é baixa (138 kJ/mol) e, portanto, pode se decompor à temperatura ambiente gerando radicais alcóxila e hidroxila ($POOH \rightarrow PO\cdot + \cdot OH$). Estas espécies alimentam o ciclo autocatalítico, pois o radical alcóxila pode abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila pode também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila. Essas reações ocorrem ao longo da cadeia e resultam em grande redução da massa molar, que no caso do polipropileno formam-se grupos carbonila ($C=O$) como produto característico da degradação desta poliolefina. [65,66]

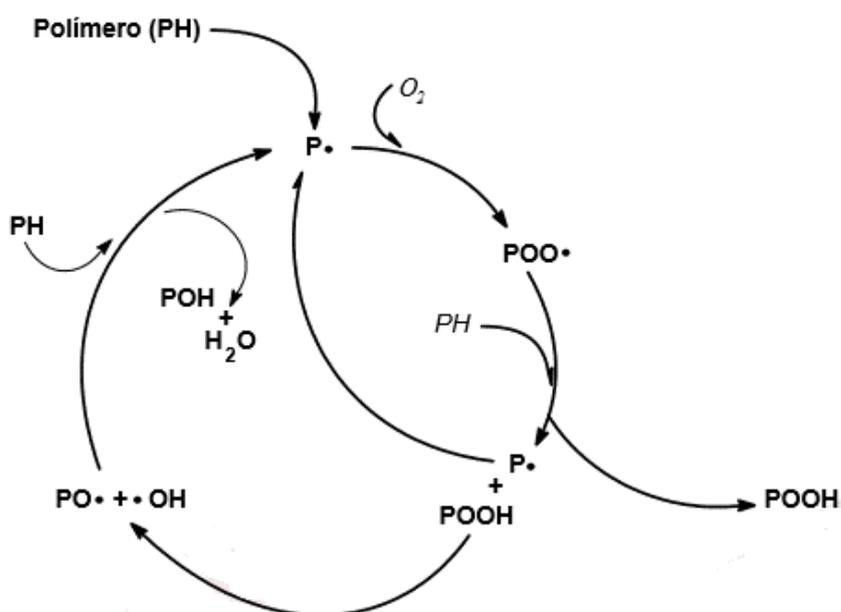


Figura 12: Ciclo auto catalítico que representa o processo de auto oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e $P\cdot$ um macroradical alquila.

Fonte: De Paoli (2009) [65]; Rabello (2013) [66].

2.9.1 Estabilização de polipropileno-copolímero de etileno

O processo de degradação de polipropileno-copolímero de etileno pode ser inibido pela ação de aditivos estabilizantes, que são capazes de retardar a degradação, ou seja, suprimir este processo fazendo com que sua velocidade diminua. Em geral, esses aditivos estabilizantes são os antioxidantes (primários e secundários), fotoestabilizantes, desativadores de metais e antiácidos. ^[65] Entretanto, neste trabalho iremos discorrer sobre os antioxidantes, uma vez que será adicionado apenas este aditivo na formulação do compósito a ser estudado.

2.9.1.1 Antioxidantes

A reação de degradação do polipropileno-copolímero de etileno pode ser inibida pelos estabilizantes. Em geral, estes estabilizantes conhecidos como antioxidantes possuem em sua formulação uma combinação de um estabilizante primário e um secundário em diferentes proporções. Na prática, os estabilizantes que atuam diretamente na eliminação de radicais livres são chamados de “estabilizantes primários” e os que atuam na desativação de hidroperóxidos são chamados de “estabilizantes secundários”. ^[65, 66]

Conforme mostrado no esquema da Figura 13, a atuação de um estabilizante primário XH consiste em desativar o macrorradical alquila e o macrorradical peroxila, representados por P• e POO• respectivamente. Este estabilizante primário possui um hidrogênio que pode ser abstraído pelos radicais livres, que são desativados, gerando um radical livre X•. Este radical X• é pouco reativo, com um forte impedimento estérico e um baixo coeficiente de difusão, e, portanto, impede a continuidade da degradação.

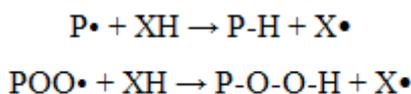


Figura 13: Representação esquemática da atuação de um estabilizante primário XH nas reações com o macrorradical alquila P• e macrorradical peroxila POO•.
Fonte: De Paoli (2009) ^[65]; Rabello (2013) ^[66].

Os estabilizantes primários derivados do fenol são os mais comuns, Figura 14. Esses possuem substituintes nas posições 2 e 6 (**orto** em relação à hidroxila) que são do grupo tert-butila (-C(CH₃)₃) e tem a função de proteger o radical fenoxila. Por garantir sua estabilidade por impedimento estérico, esses estabilizantes são denominados de “fenóis impedidos” ou “fenóis estirenados”. Esses estabilizantes possuem também um grande número de diferentes

substituintes de alta massa molar na posição **para** em relação à hidroxila, cuja função é reduzir o coeficiente de difusão na massa polimérica e aumentar a sua compatibilidade com o polímero. O efeito prático é o aumento da persistência do estabilizante, reduzindo as perdas por volatilização e por lixiviação. No entanto, por ocorrer reações de oxidação predominantemente na superfície, é necessário que ocorra alguma migração de estabilizante para garantir um efeito estabilizante mais duradouro.

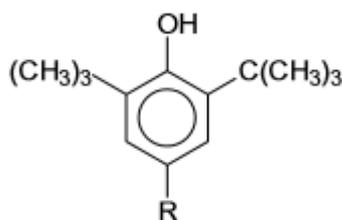


Figura 14: Estrutura de estabilizante primário do tipo fenólico e alguns de seus substituintes R.

Fonte: De Paoli (2009) ^[65].

A atuação do antioxidante secundário ocorre após o processo de desativação dos radicais livres por estabilizantes primários, onde sempre existe a formação de hidroperóxidos (POOH) cujo a energia de ligação O-O é baixa (138 kJ/mol), que gera novos radicais. Para a inibição das reações em cadeia dos hidroperóxidos, são inseridos os “estabilizantes secundários” que transformam o hidroperóxido em produtos não radicalares, menos reativos e termicamente mais estáveis. Conforme mostrado na Figura 15, o estabilizante secundário é oxidado em uma reação estequiométrica que reduz o hidroperóxido à álcool, onde P representa a macromolécula e YH o estabilizante secundário.

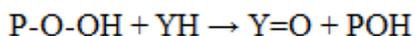


Figura 15: Representação esquemática da atuação de um estabilizante secundário YH nas reações com a macromolécula P.

Fonte: De Paoli (2009) ^[65]; Rabello (2013) ^[66].

Os estabilizantes secundários mais usados são os compostos de fósforo trivalente, como os fosfitos (Figura 16), e compostos orgânicos de enxofre, como os sulfetos. O estabilizante secundário mais usado é o tris(nonilfenil)fosfito (comumente chamado de TNPP).

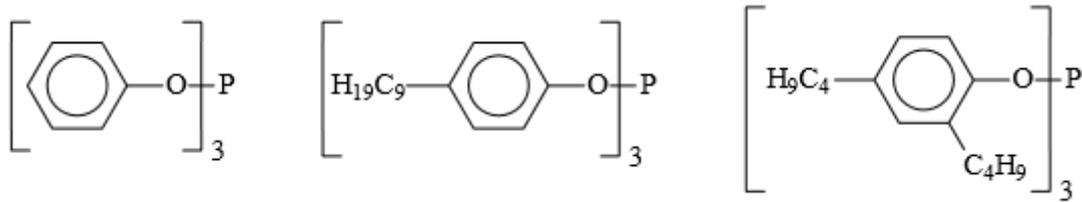


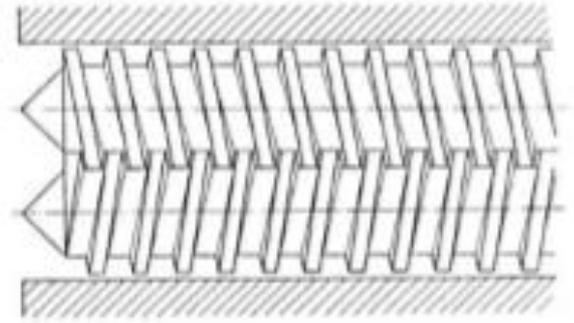
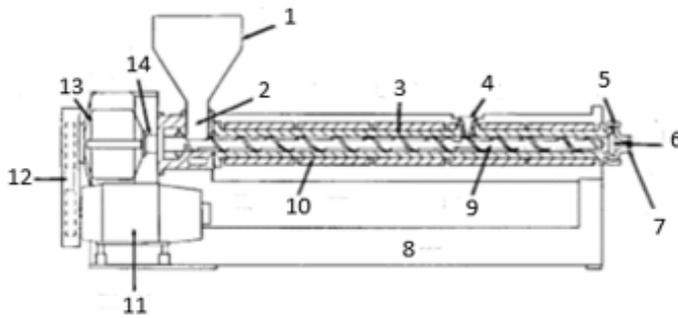
Figura 16: Estrutura de estabilizantes secundários mais usados, tris(nonilfenil)fosfito, TNPP, e 2,4-dibutilfenilfosfito (de nome comercial Irgafos 168[®]).
Fonte: De Paoli (2009) ^[65].

2.10 Processos de preparação e transformação de termoplásticos: extrusão e injeção

2.10.1 Extrusão de termoplásticos

A extrusão é um processo contínuo cujo a função é aquecer o termoplástico para produzir um fundido homogêneo e transportá-lo com uma pressão necessária através de uma matriz a uma velocidade constante. O uso desta tecnologia é bastante difundido nas indústrias de transformação por proporcionar uma produção em grande escala e baixo custo. O processo de extrusão possibilita a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos em termoplásticos bem como a reciclagem dos mesmos. ^[67,68]

Os principais tipos de extrusoras são mono-roscas (ou parafuso único) e dupla-roscas (ou duplo parafuso), Figuras 17a e 17b. Uma extrusora dupla-roscas pode ser co-rotante ou contra-rotante e interpenetrante ou não-interpenetrante. Em outras palavras, uma extrusora dupla-roscas co-rotante tem suas roscas em paralelo com o mesmo sentido de giro, enquanto a contra-rotante tem roscas com sentido inverso de giro. A extrusora dupla-roscas co-rotante é utilizada, na maioria das vezes, na preparação de termoplásticos do tipo poliolefinas, onde o material avança devido ao atrito entre as roscas e o cilindro. Já a extrusora dupla-roscas contra-rotante, em geral, é utilizada para materiais em pó e, especialmente, para o PVC. ^[67,68]



- 1) Funil;
- 2) Seção do cilindro e da alimentação;
- 3) Cilindro;
- 4) Zona de degasagem;
- 5) Cabeçote;
- 6) Placa furada e telas;
- 7) Matriz;
- 8) Base;
- 9) Rosca;
- 10) Aquecimento / Refrigeração;
- 11) Motor de movimentação;
- 12) Correias de transmissão;
- 13) Redutor de engrenagem;
- 14) Rolamento de pressão.

a)

b)

Figura 17: a) Representação esquemática de uma extrusora; ^[67]
 b) Extrusora de dupla-rosca. ^[68]

Fonte: Maier (1998) ^[67]; Michaeli (2010) ^[68].

Em uma extrusora dupla-rosca com cilindro em forma de 8, os parafusos são construídos de modo a formar câmaras fechadas entre os eixos, obrigando o material a avançar. ^[68] Para a preparação de compostos com a melhor dispersão dos aditivos, usa-se extrusoras dupla-rosca co-rotantes e interpenetrantes com zona de degasagem, sendo este sistema de degasagem fundamental para eliminar os vapores e gases gerados durante o processo. De um modo geral, essas extrusoras têm roscas com uma alta relação comprimento/diâmetro (L/D) para proporcionar um elevado tempo de residência e uma excelente dispersão dos aditivos na massa polimérica fundida. ^[69]

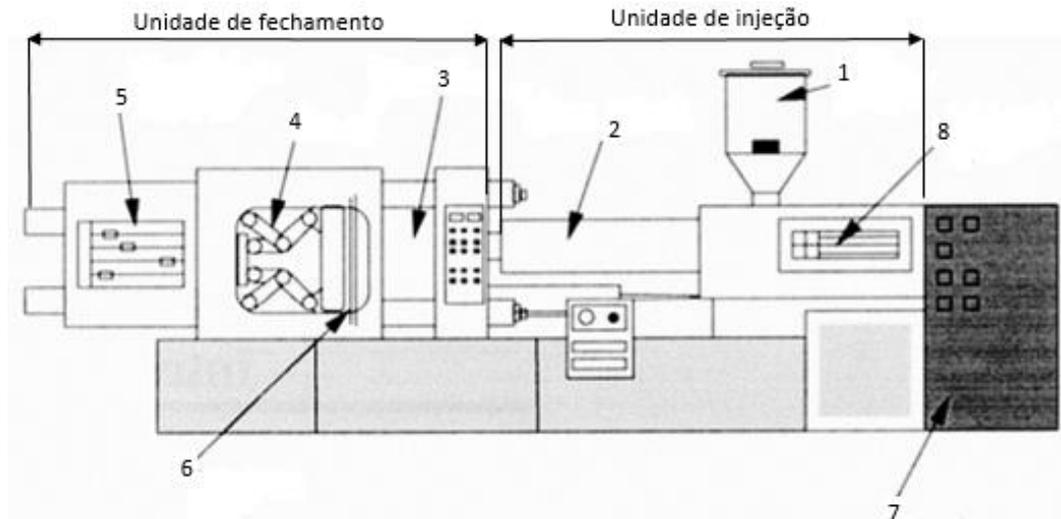
Uma extrusora possui diversos elementos, e alguns deles estão descritos a seguir: ^[70]

- **Funil de alimentação:** Deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias-primas na extrusora: pellets, grânulos, pó, fibras, aparas, etc.
- **Canhão e rosca:** Devem possuir um comprimento suficiente para gerar pressão, plastificação e transmissão de calor.

- **Rosca (parafuso):** É desenhado precisamente para promover a compressão, cisalhamento e homogeneização do polímero na extrusora.
- **Refrigeração:** Disponível na primeira zona (zona de alimentação) para que não ocorra aderência de material na superfície da rosca, o que impediria o fluxo normal e causaria variações na vazão da extrusora.
- **Matriz:** Disponível na extremidade da extrusora após a rosca para gerar pressão ao longo da rosca. Usada para dar forma à massa fundida .
- **Controle do perfil de temperatura do canhão e matriz e controle da rotação da rosca:** É fundamental para obter um fluxo cadenciado do material extrudado, com propriedades mecânicas estabilizadas e demais qualidades desejadas.

2.10.2 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção é o principal processo de fabricação de peças plásticas. Aproximadamente 60% de todas as máquinas de processamento de plásticos são injetoras. ^[71] O princípio de moldagem por injeção é relativamente simples. O material plástico é aquecido até se tornar um fundido viscoso, e então, forçado dentro de um molde fechado com sistema de resfriamento e revertido em produto sólido. Em seguida, o molde é aberto e o produto acabado é extraído. ^[72] Embora existam muitas variedades de máquinas injetoras (Figura 18), elas executam as mesmas funções principais, que em regra geral, são consideradas máquinas universais. ^[71, 72]



- 1) Funil de alimentação;
- 2) Cilindro / Rosca;
- 3) Área do molde;
- 4) Alavanca articulada;
- 5) Limite de fechamento;
- 6) Porta de operador;
- 7) Unidade de comando;
- 8) Pistão hidráulico.

Figura 18: Representação esquemática de uma máquina injetora.

Fonte: Adaptado de Michaeli (2010) [71]; Maier (1998) [72].

Uma máquina injetora possui diversos elementos, e alguns deles estão descritos a seguir: [73]

- **Rosca recíproca:** É acionada por sistemas mecânicos, elétricos, hidráulicos e/ou pneumáticos, cuja função é homogeneizar e injetar o polímero fundido na cavidade do molde;
- **Cilindro (canhão):** Possui em seu interior a rosca recíproca;
- **Mantas elétricas:** Sua função é aquecer o cilindro e rosca e, por consequência, transmitir calor e fundir o polímero;
- **Molde:** É uma ferramenta cuja função é dar forma à massa polimérica, sendo essa injetada no molde sob alta pressão e com velocidade controlada. Também gera o resfriamento do produto na cavidade através de fluidos que circulam no seu interior e, finalmente, possui um mecanismo que executa a extração da peça acabada ao se abrir.

Para se fabricar uma peça injetada, deve-se entender que as propriedades obtidas serão sempre decorrentes dos parâmetros de processamento usados, bem como do tipo de material polimérico, já que, possui propriedades inerentes. Entre os parâmetros a serem considerados estão o tipo de molde e máquina utilizada, visto que cada máquina injetora possui suas características como pressão de fechamento do molde, torque necessário para o giro da rosca, pressões exercidas pelo pistão sobre o fundido, etc. Já o material polimérico possui características intrínsecas que variam de acordo com o lote, fornecedor, aditivação, etc. ^[73]

As propriedades finais da peça injetada são alteradas por diversos parâmetros como: contrapressão da rosca; dosagem de material; temperatura e homogeneidade do polímero fundido; velocidade de injeção; pressão de pressurização; tempo de recalque; pressão de recalque; temperatura e tempo de resfriamento do molde. ^[73] O ajuste e controle destes parâmetros deve ser feito para se obter produtos em termoplásticos com as propriedades e desempenho desejados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a preparação das amostras, bem como as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais. Foram utilizados os seguintes materiais: Polipropileno – copolímero de etileno virgem (*Grade*–CP 295) (Figuras 19a e 19b) fornecido pela Braskem S/A. Seu índice de fluidez (MFR) é de 20 g/10 min. e densidade de 0,895 g/cm³.



a)

b)

Figura 19: a) Polipropileno – copolímero de etileno virgem (*Grade*: CP-295);
b) Pellets de Polipropileno CP-295.

Fonte: autor (2017).

O polipropileno copolímero enxertado com anidrido maleico (PPAM), Figura 20, usado como agente de acoplamento, foi fornecido pela Megh Indústria e Comércio Ltda. com o seguinte *grade*: PPAM (Meghwax SP-001) com índice de acidez de 40 - 55 mg KOH/g e ponto de amolecimento de 153 – 162 °C.

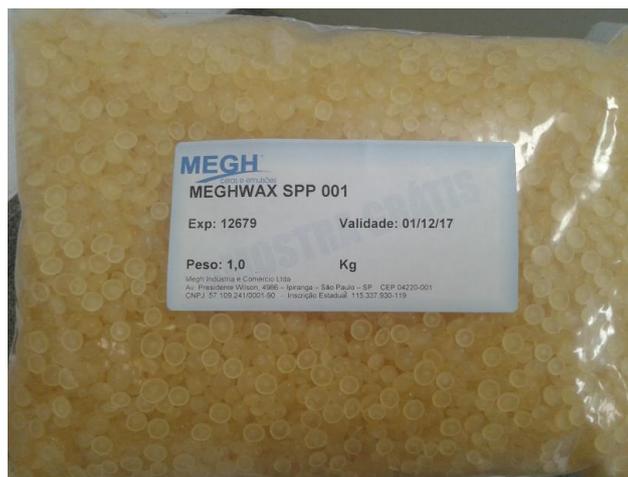


Figura 20: PPAM (Meghwax SP-001).

Fonte: autor (2017).

O aditivo antioxidante utilizado consiste em um concentrado de antioxidante primário e secundário, cuja resina base é o PEBD, que foi cedido por Cromex S/A, Figura 21. Seu grade é PE-AO 5080 – 4305080 com densidade entre 0,45 e 0,55 g/cm³.



Figura 21: Antioxidante PE-AO- 5080 – 4305080.

Fonte: autor (2017).

As fibras de curauá (FC), Figura 22, foram fornecidas pela Embrapa-PA. Estas foram obtidas por decorticação das folhas de curauá roxo plantado na região de Belém, Pará, que após lavagem com água corrente e secagem ao sol, foram fornecidas na forma de fibras longas, com 1,35 m de comprimento, aproximadamente.



Figura 22: Fibras de Curauá, (extraídas do Curauá roxo).

Fonte: autor (2017).

3.2 Formulação

Foram preparadas formulações contendo 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento PPAM no teor estabelecido com base nos resultados encontrados na literatura [39,44,64,74,75] em termos de propriedades mecânicas dos compósitos. A Tabela 12 mostra as formulações preparadas.

Tabela 12: Formulações das amostras com e sem agente de acoplamento; teores percentuais em massa.

Formulações	PP/EPR	FC	PPAM	PE-AO 5080
PP/EPR	100	-	-	-
PP/EPR/20FC	78	20	-	2
PP/EPR/20FC/2PPAM	76	20	2	2

Fonte: autor (2017).

3.3 Métodos

Para uma melhor visualização das etapas do desenvolvimento experimental, fez-se um fluxograma, desde a preparação dos compósitos até a caracterização, Figura 23.

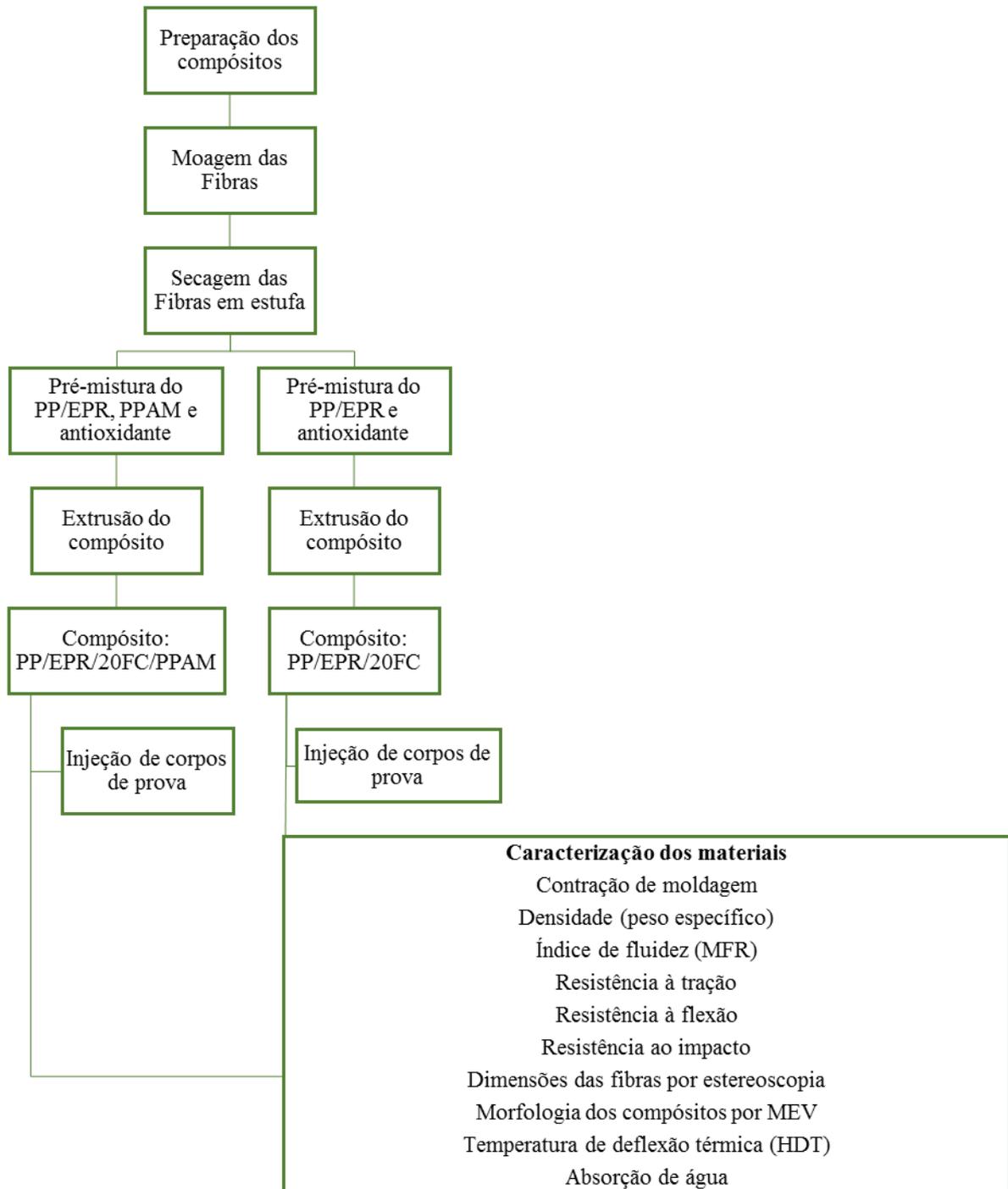


Figura 23: Fluxograma das etapas do desenvolvimento experimental. Fonte: autor (2017).

3.3.1 Preparação dos compósitos

As fibras longas de curauá foram submetidas a 2 ciclos de moagem em moinho de baixa rotação de 3 facas rotativas e 2 facas fixas (Primotécnica - modelo P1-003-FDR) mostrado nas Figuras 24a, 24b e 24c, equipado com peneira de orifícios de 6 mm de diâmetro e distância de 0,50 mm entre as facas fixas e rotativas. Antes dos processamentos em extrusora, as fibras foram secas em estufa de ar circulante por 1 hora sob temperatura de 90 °C.



a)



b)



c)

Figura 24: a) Moinho Primotécnica – modelo P1-003-FDR – Laboratório da Plascar;
b) Facas fixas e rotativas – Laboratório da Plascar;
c) Fibras de curauá após moagem.
Fonte: autor (2017).

Na fase de pré-mistura, para a obtenção de uma mistura distributiva do PP/EPR, antioxidante e PPAM, esses foram adicionados em caixas plásticas nas proporções pré-determinadas e misturados manualmente (Figuras 25a e 25b).

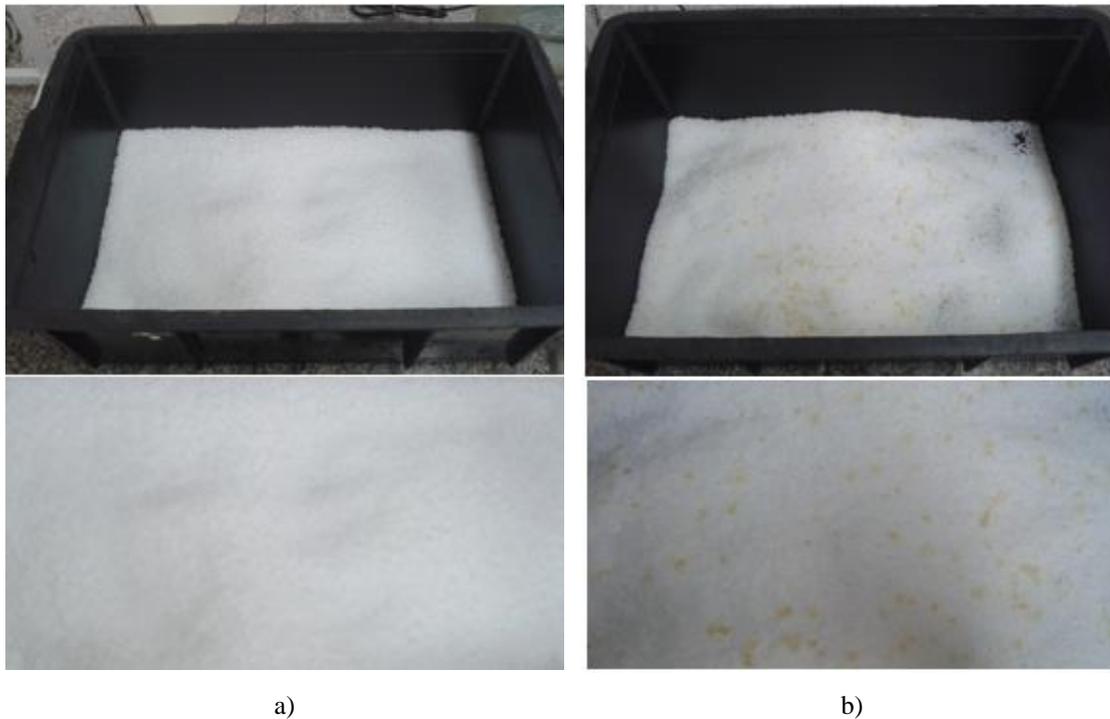
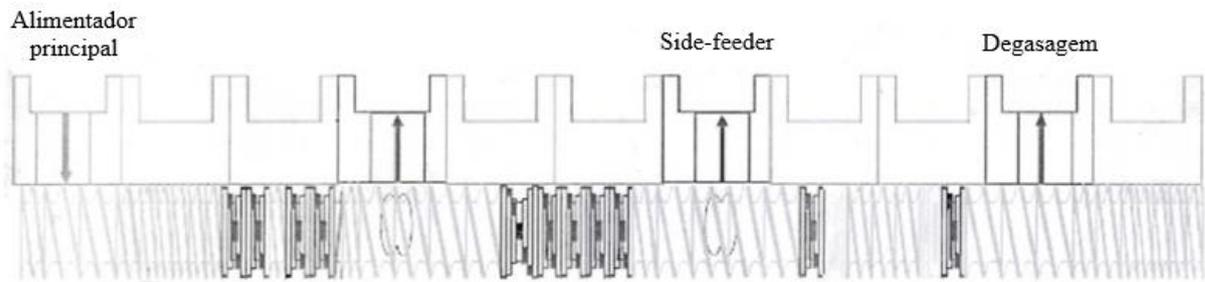


Figura 25: a) Mistura manual de PP/EPR e antioxidante – Laboratório da Plascar;
b) Mistura manual de PP/EPR, antioxidante e PPAM – Laboratório da Plascar
Fonte: autor (2017).

Os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotante e interpenetrante (Coperion Keya, STS35, razão do L/D 44, D= 36 mm) mostrada na Figura 26a, equipada com um alimentador lateral (*side-feeder*). O perfil de temperatura utilizado foi de 130 - 170 °C da alimentação para a matriz (130, 130, 140, 140, 150, 150, 160, 160, 170, 170°C), com sistema de degasagem sob vácuo, para eliminar os vapores e gases remanescentes produzidos durante o processamento, torque com corrente de 36 A e perfil de rosca conforme mostrado na Figura 26b.



a)



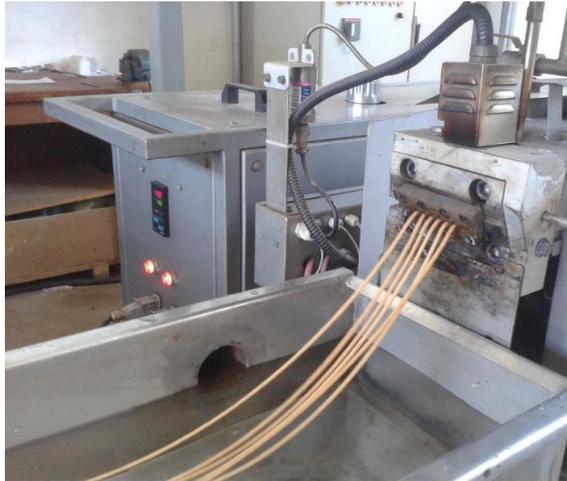
b)

Figura 26: a) Extrusora dupla-rosca co-rotante e interpenetrante Coperion Keya, STS35 – CCDM – Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais – DEMa/ UFSCar.

b) Configuração de rosca utilizada na preparação dos compósitos.

Fonte: autor (2017).

Os polímeros foram adicionados na extrusora através do funil de alimentação principal e as fibras adicionadas na zona fluida, usando um alimentador lateral (*side-feeder*). A velocidade de rotação de rosca foi de 200 rpm, e a velocidade de rotação do side-feeder alta. Os compósitos foram granulados a frio num granulador (Sagec, SG70), conforme mostrado nas Figuras 27a, 27b e 27c.



a)



b)



c)

Figura 27: a) Matriz de extrusão – Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais – DEMa/ UFSCar;
 b) Granulador Sagec, SG70 – Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais – DEMa/ UFSCar;
 c) Pellets de compósito de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá.

Fonte: autor (2017).

O PP/EPR virgem e compósitos foram secos em estufa por 4 horas a 100°C e moldados por injeção em uma máquina injetora (Sandretto, Logica 770/220) (Figura 28) na forma de corpos de prova para ensaios de resistência à tração (ASTM D638; Tipo I) ^[76], resistência à flexão (ASTM D790) ^[77], resistência ao impacto Izod (ASTM D256) ^[78] e na forma de plaquetas com medidas de 160x109x2,8 mm. Utilizou-se o perfil de temperatura de 190, 200 e 205 °C da alimentação até o bico de injeção, velocidade de injeção de 25 mm/s, pressão de injeção de 40 bar, tempo de recalque de 5 segundos, pressão de recalque de 70 bar, molde de canal frio com temperatura ambiente e tempo de resfriamento do molde de 20 segundos.



Figura 28: Máquina injetora Sandretto, Logica 770/220 – Plascar

Fonte: autor (2017).

3.3.2 Determinação do tempo de residência, vazão na extrusão e temperatura da massa

Para a determinação do tempo de residência do PP/EPR e compósitos no processamento por extrusão utilizou-se um indicador na forma de concentrado (máster) de PP pigmentado na cor verde, adicionado no funil de alimentação junto com o PP/EPR. O tempo de residência, em segundos, foi feito em duplicata, sendo este o tempo de fluxo do material entre a alimentação do concentrado e o surgimento de material colorido extrudado na matriz.

Para a determinação da vazão fez-se a pesagem de material processado em intervalos de 3 minutos. Esta análise foi feita em duplicata e a vazão da extrusora relatada em kg/h.

Para determinar a temperatura da massa, utilizou-se um termômetro pirômetro infravermelho durante a saída do fundido da matriz da extrusora.

3.3.3 Determinação da contração de moldagem

A contração de moldagem do PP/EPR e compósitos após o processamento por injeção foi determinada de acordo com o método estabelecido na norma ASTM D955 [79]. As medições foram feitas a partir de marcações na forma de seta em plaquetas com distância de 140 mm no sentido longitudinal e 75 mm no sentido transversal (Figuras 29a e 29b). Utilizou-se um paquímetro digital (Mitutoyo – Absolute) com resolução de 0,01 mm (Figura 31c), onde através da equação 1, calculou-se a contração. Na equação 1, W_m é o comprimento, em

milímetros, da cavidade do molde a temperatura de 23 ± 2 °C e W_s é o comprimento, em milímetros, da amostra a temperatura de 23 ± 2 °C. As medições foram feitas em triplicata de amostra.

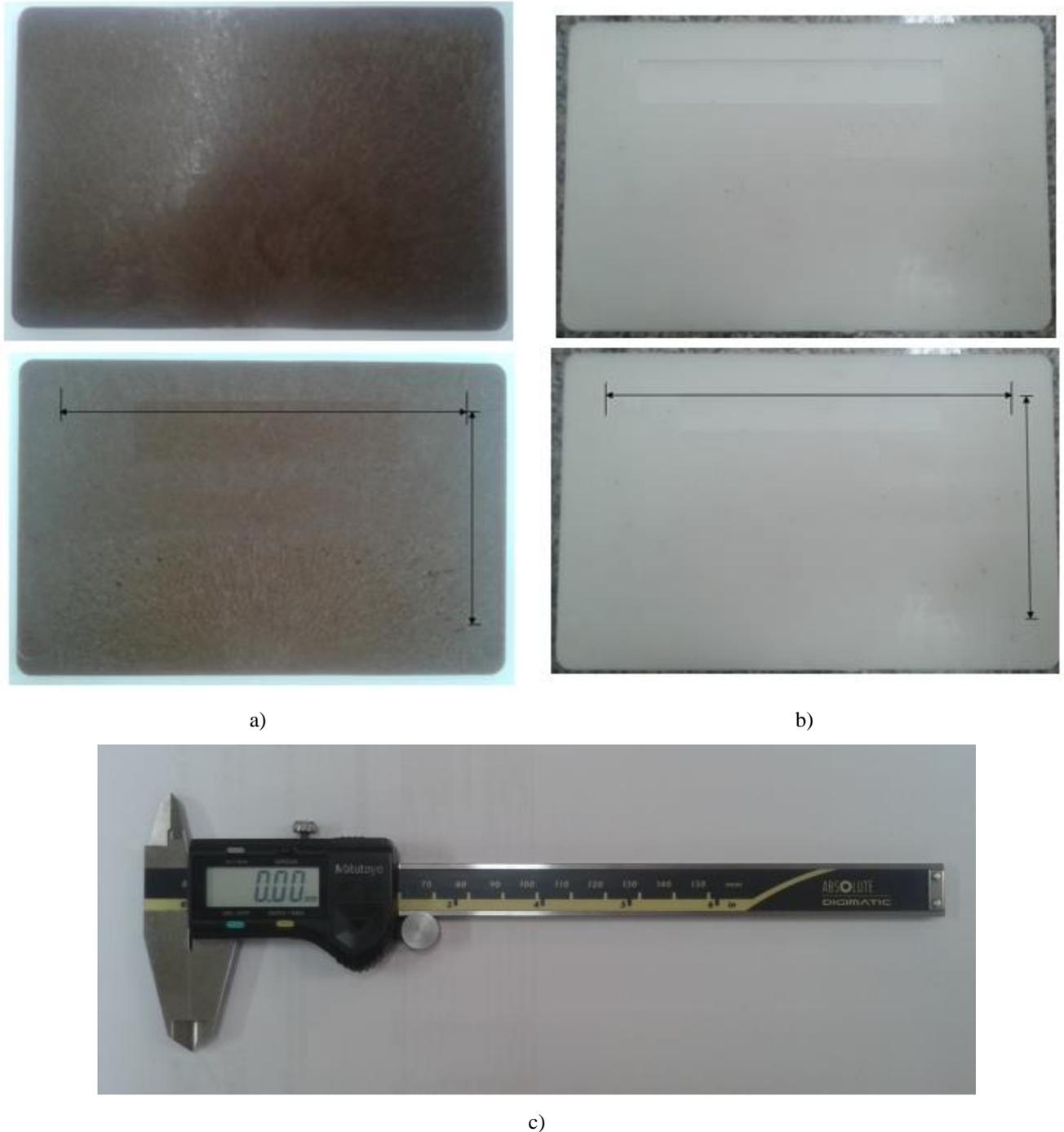


Figura 29: a) Plaqueta de compósito com 20 wt% de fibras de curauá: dimensões de 160x109x3 mm – Plascar;
b) Plaqueta de PP/EPR: dimensões de 160x109x2,8 mm – Laboratório da Plascar;
c) Paquímetro digital Mitutoyo – Absolute – Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

$$\%S_W = (W_m - W_s) \times 100 / W_m \quad (1)$$

3.3.4 Densidade (massa específica)

Para a determinação da densidade em temperatura ambiente (23°C) utilizou-se um picnômetro de aço inox com volume de 100 ml e balança semi-analítica (Gehaka, BK-3000) mostrados nas Figuras 30a e 30b respectivamente. As medições foram feitas nas amostras do PP/EPR e amostras dos compósitos de acordo com o método de análise B, descrito na norma ISO 1183-1 [80]. Os materiais foram inseridos individualmente no picnômetro com água e pesados em balança semi-analítica. Através da equação 2, calculou-se a densidade ρ_s , onde m_s é a massa aparente, em gramas, da amostra, m_1 é a massa aparente, em gramas, do líquido necessário para encher o picnômetro vazio, m_2 é a massa aparente, em gramas, do líquido necessário para encher o picnômetro contendo a amostra e ρ_L é a densidade do líquido de imersão a 23 °C expressa em g/cm³. Para uma maior exatidão, as medidas foram feitas em triplicata de amostra com o uso de água e posteriormente com o uso de álcool etílico.



a)



b)

Figura 30: a) Picnômetro de aço inox – Laboratório da Plascar
 b) Balança semi-analítica Gehaka, BK-3000 – Laboratório da Plascar
 Fonte: autor (2017).

$$\rho S = \frac{mS \times \rho IL}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

3.3.5 Ensaio de taxa de fluxo da massa ou índice de fluidez (MFR)

A medida de índice de fluidez do fundido é uma técnica simples e amplamente utilizada na indústria para uma grande variedade de termoplásticos. Essa medida consiste em determinar a taxa de fluxo de um termoplástico que flui através de um capilar de dimensões

especificadas, sob condições pré-definidas de temperatura, carga e posição de um pistão no plastômetro. O MFR (melt flow rate) é expresso em g/10 min., ou seja, a massa do termoplástico escoada em dez minutos de experimento. ^[81,82] Os experimentos do PP/EPR virgem e dos compósitos foram executados em um plastômetro de extrusão (Dynisco D4059B) mostrado na Figura 31, pelo método gravimétrico (A) conforme a norma ASTM D1238 ^[83]. As condições de ensaio foram 230 °C e 2,16 kg, com tempo de corte de 15 segundos para o PP/EPR virgem e compósitos com 20 wt% de fibras de curauá.

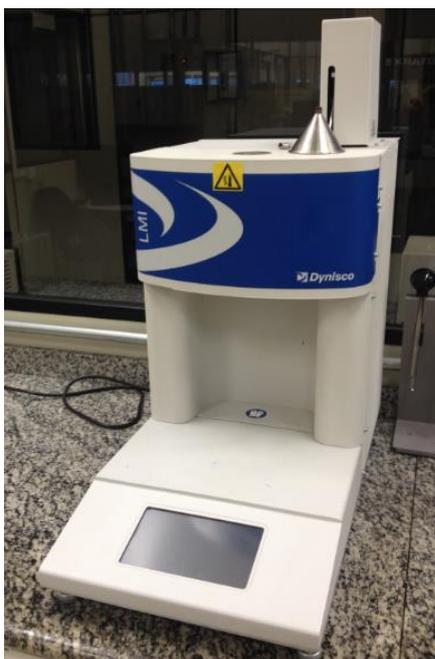


Figura 31: Plastômetro de extrusão
Dynisco D4059B – Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

3.3.6 Ensaios mecânicos: resistência à tração, flexão e impacto

Os corpos de prova foram submetidos a um condicionamento de 48 horas em um ambiente a 25 (\pm 5) °C e 45 (\pm 5) % de umidade relativa, previamente aos ensaios de tração e flexão. Os ensaios no modo de tração foram executados em uma máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL-3000), com célula de carga de 5 kN (Figura 32), extensômetro para medida de pequenas deformações, distância entre as garras de fixação de 115 mm e velocidade de deslocamento de 50 mm/min. de acordo com o método da norma ASTM D638 - Tipo I ^[76] (Figura 33). As medições de largura e espessura dos corpos de prova foram feitas com um micrômetro digital (Mitutoyo, resolução de 0,001 mm).

Os ensaios no modo de flexão (EMIC, modelo DL-3000) foram executados de acordo com o método da norma ASTM D790 ^[77] (Figura 34), com 44,0 mm de separação entre os suportes, velocidade de deslocamento de 2 mm/min., célula de carga de 5 kN e medição dos corpos de prova com um micrômetro digital (Mitutoyo, resolução de 0,001 mm).

Os resultados dos ensaios de tração e flexão correspondem aos valores médios obtidos em 10 corpos de prova.



Figura 32: Máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL-3000 – Laboratório da UNIFEL.
Fonte: autor (2017).

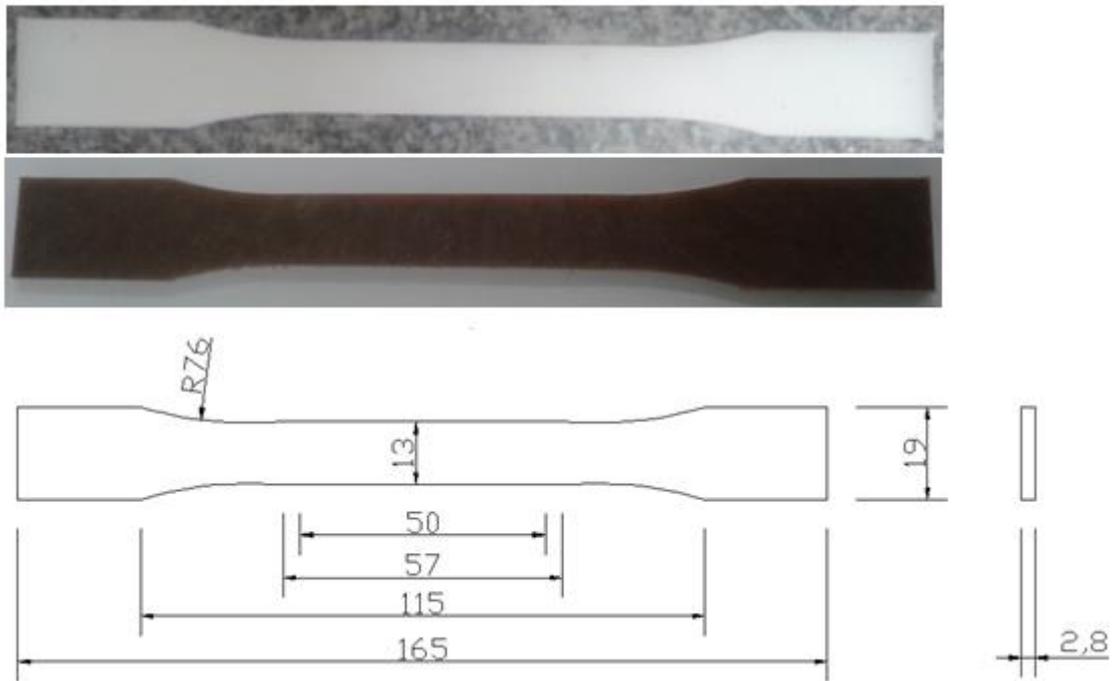


Figura 33: Corpos de prova para ensaio de resistência à tração.

Fonte: adaptado da norma ASTM D638 (2010) ^[76].

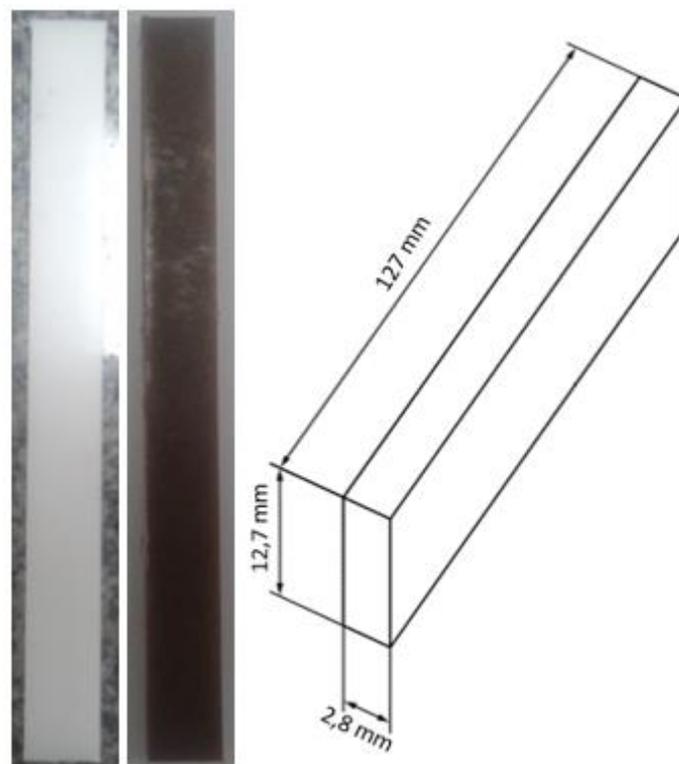


Figura 34: Corpos de prova para ensaio de resistência à flexão,

Fonte: adaptado da norma ASTM D790 (2010) ^[77].

A tenacidade à fratura do PP/EPR e dos compósitos foi determinada no ensaio de resistência ao impacto Izod à 23 °C por meio de uma máquina (Microtest – modelo 5102) equipada com pêndulo de impacto (Figura 35) feito em 10 corpos de prova com entalhe de acordo com o método da norma ASTM D256 (Figura 36)^[78]. As amostras foram testadas no sentido *edgewise*. O sentido *edgewise* indica a direção da força aplicada em relação à largura da amostra.



Figura 35: Máquina de ensaio de resistência ao impacto Izod Microtest 5102 – Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

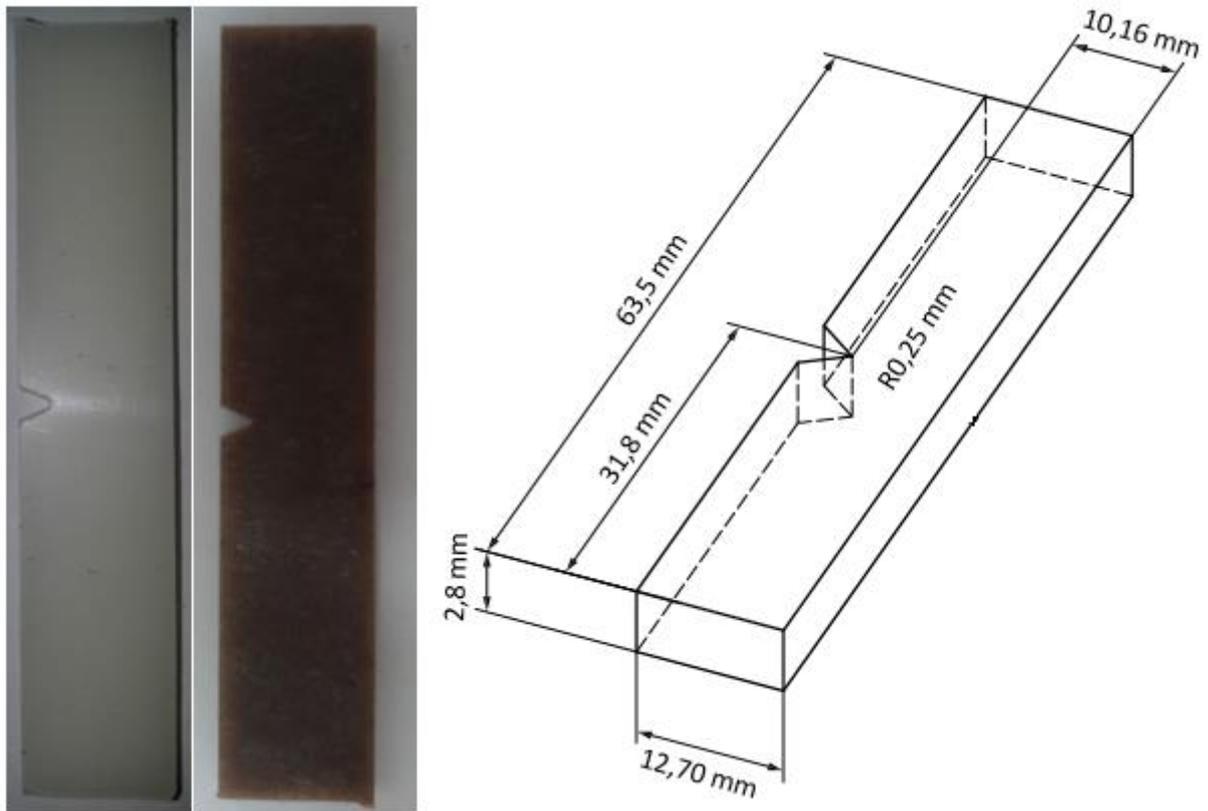


Figura 36: Corpos de prova para ensaio de resistência ao impacto Izod.

Fonte: adaptado da norma ASTM D256 (2010) ^[78].

3.3.7 Análise por estereoscopia

A estereoscopia foi utilizada na determinação das dimensões das fibras curtas de curauá antes e após o processamento de extrusão e injeção. As fibras na condição de entrega, ou seja, moídas, foram dispostas em placas de petri de modo a não ficarem sobrepostas e analisadas por meio de um estereoscópio (Olympus – modelo SZ61) com uma câmera digital (Infinity 1) acoplada e com ampliação de 10 vezes (Figura 37). As dimensões geométricas (comprimento, diâmetro e razão de aspecto) de 100 fibras foram determinadas através da análise das imagens digitalizadas utilizando-se um software Analysis Five. Após a obtenção dos dados, estes foram estatisticamente analisados por meio de ferramentas de análise de dados do Microsoft Excel, para a obtenção de uma frequência.



Figura 37: Estereoscópio Olympus – modelo SZ61 –
Laboratório da UNIFEI
Fonte: autor (2017).

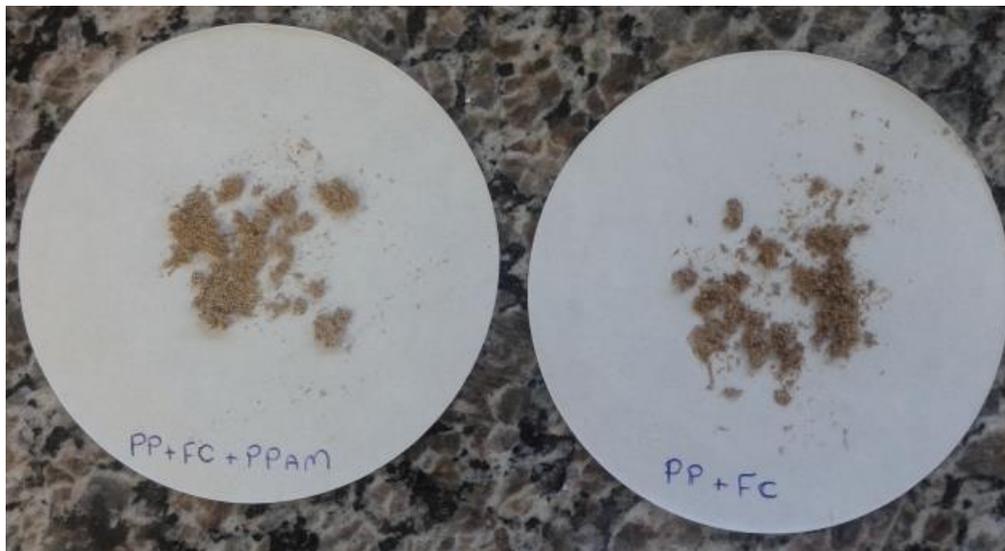
Para determinar as dimensões após o processamento, as fibras de curauá foram extraídas da matriz de PP/EPR com o uso de xileno à quente ($130 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), numa proporção de 50 mL de solvente para 1,0 g de compósito, sob agitação por 0,5 hora, aproximadamente, por meio de um agitador magnético com aquecimento (Quimis – modelo Q261-12) (Figura 38a) até a total dissolução da matriz (Figura 38b). Efetuou-se três lavagens com medidas de 50 mL de xileno quente, e em seguida, as fibras foram expostas à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 0,5 hora para a evaporação do solvente impregnado (Figura 38c) e analisadas em estereoscópio (Olympus – modelo SZ61). O procedimento de extração das fibras no compósito foi executado com base em trabalhos de outros autores. [43,84,85]



a)



b)



c)

Figura 38: a) Agitador magnético com aquecimento Quimis – modelo Q261-12 – Laboratório da Plascar;
 b) Dissolução da matriz em xileno quente sob agitação – Laboratório da Plascar;
 c) Fibras de curauá extraídas da matriz de PP/EPR – Laboratório da Plascar.

Fonte: autor (2017).

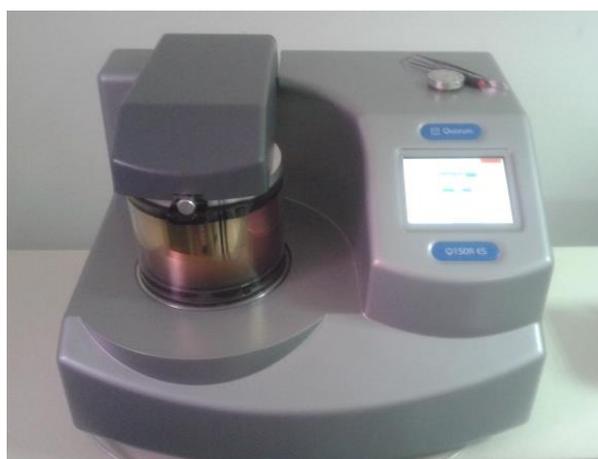
3.3.8 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização morfológica dos compósitos, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, ZEISS – modelo EVOMA15) mostrado na Figura 39a. As amostras foram retiradas de corpos de prova de tração que apresentaram resultados de resistência à ruptura e módulo de elasticidade mais próximos da média. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre o material sob exposição de 120 segundos, com o uso de um

metalizador (Quorum – modelo Q150R ES) conforme mostrado na Figura 39b, e os ensaios executados com 20 kV de aceleração.



a)



b)

Figura 39: a) Microscópio eletrônico de varredura ZEISS - modelo EVOMA15 – Laboratório da UNIFEI.

b) Metalizador Quorum – modelo Q150R ES.

Fonte: autor (2017).

3.3.9 Ensaio de absorção de água

A princípio os corpos de prova de flexão de amostras de PP/EPR virgem e compósitos foram secados em estufa de ar circulante (Modelo 320 – SE) a 105 ± 2 °C por 92 horas (Figura 40a). Estas condições de secagem foram definidas em um experimento prévio, através da pesagem dos corpos de prova em balança analítica (Mettler AE – 160) e em intervalos regulares (Figura 40b), ao longo da secagem em estufa.

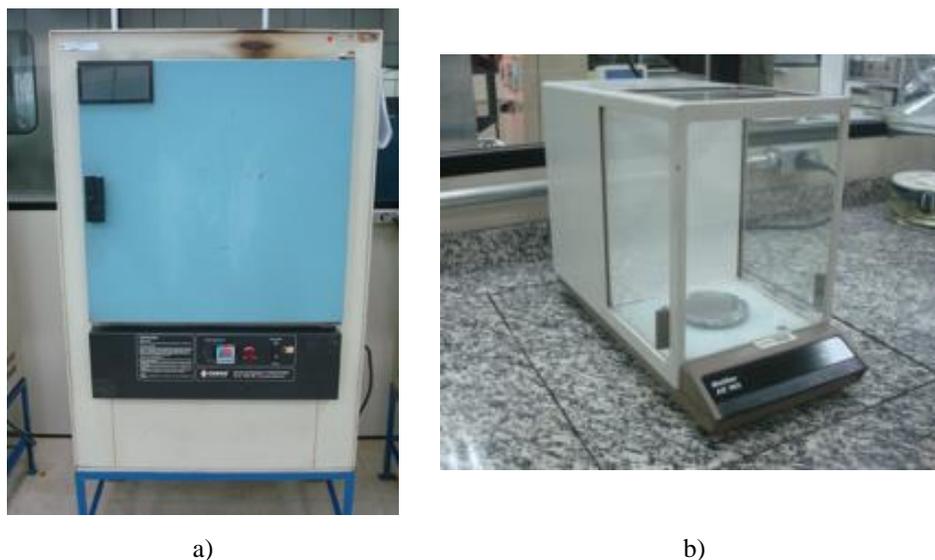


Figura 40: a) Estufa de ar circulante, Modelo 320 - SE – Laboratório da Plascar.
b) Balança analítica Mettler AE – 160 – Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

O ensaio de absorção de água foi executado de acordo com o método de imersão de vinte e quatro horas da norma ASTM D570-98 ^[86], com o uso de uma câmara de imersão (Equilam EQTI - 120) com água deionizada termostatzada a 23 ± 2 °C (Figura 41). Os corpos de prova foram retirados do banho, secados com papel absorvente e pesados em balança analítica. Através da equação 3, calculou-se a absorção de água no tempo t , onde m_0 e m_t são o peso do corpo de prova seco e após um determinado tempo t de imersão, respectivamente. Nesta equação, $\%m$ é a quantidade de água absorvida num determinado período, em porcentagem. Os resultados são a média da pesagem de três corpos de prova do tipo flexão para cada amostra.



Figura 41: Câmara de imersão Equilam EQTI - 120
– Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

$$\Delta m \% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} * 100 \quad (3)$$

3.3.10 Ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT)

O HDT é a temperatura máxima que um termoplástico sob um determinado esforço permanece sem se deformar ^[87]. Para a determinação da temperatura de deflexão térmica do PP/EPR e dos compósitos, utilizou-se um aparelho de HDT-VICAT (Ceast, modelo 6505/000) conforme mostrado na Figura 42. Os ensaios foram executados de acordo com as normas ISO 75-1 e ISO 75-2 ^[87], com aplicação de tensão de 1,80 MPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h, separação entre suportes de 64 mm e 100mm, corpo de prova com dimensões de 80 x 10 x 2,80 mm e 120 x 10 x 2,80 mm para as posições *flatwise* e *edgewise*, respectivamente. O sentido *flatwise* indica a direção da força aplicada em relação à espessura da amostra, enquanto o sentido *edgewise* indica a direção da força aplicada em relação à largura da amostra.

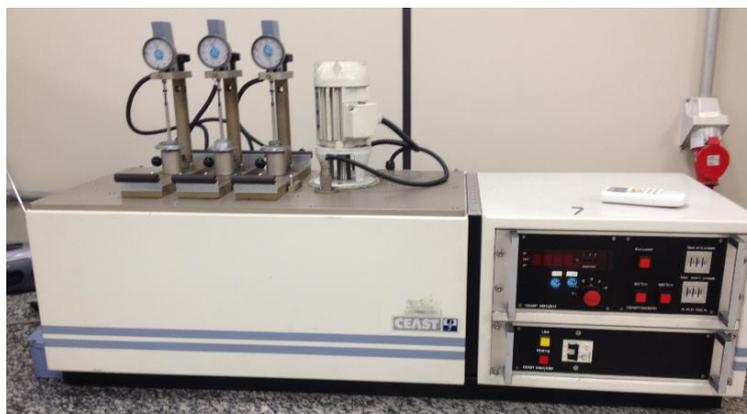


Figura 42: Aparelho de HDT - VICAT Ceast, modelo 6505/000 – Laboratório da Plascar.
Fonte: autor (2017).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais: Densidade e índice de fluidez (MFR)

A determinação do índice de fluidez de materiais termoplásticos é frequentemente utilizada na indústria no controle de qualidade. Existe uma relação entre o índice de fluidez e a massa molar, pois o aumento do índice de fluidez em condições padrão é uma indicação indireta da diminuição da massa molar. O MFR é inversamente proporcional à massa molar e viscosidade em condições padrão. ^[81,88] Em outras palavras, quanto maior é o índice de fluidez, menor é o comprimento das cadeias de macromoléculas e viscosidade do material. Após a análise dos resultados na tabela 13, não é possível afirmar se os compósitos obtidos por extrusão sofreram degradação termomecânica, pois a restrição da mobilidade das cadeias de macromoléculas conferida pelas fibras pode ter mascarado o efeito do cisalhamento sobre a matriz. A caracterização do PP/EPR virgem e compósitos com 20 wt% de fibras de curauá quanto ao MFR, mostrou que houve uma redução de 26,7 % e 36,8 % da taxa de fluxo dos compósitos com e sem agente de acoplamento respectivamente, em relação ao PP/EPR. Esse efeito condiz com os dados mostrados na literatura e em trabalhos publicados, ^[89,90,91] pois as fibras descontínuas e sua distribuição aleatória na matriz restringiram a mobilidade das cadeias de macromoléculas do PP/EPR.

Tabela 13: Índice de fluidez das amostras

Formulações	Índice de fluidez (g/10 min.)
PP/EPR	19,0
PP/EPR/20FC	12,0
PP/EPR/20FC/2PPAM	15,0

Fonte: autor (2017).

O compósito contendo PPAM apresentou melhor índice de fluidez (15,0 g/10 min.) para a fabricação de para-choques, pois esse tipo de componente exige um material com taxa de fluxo entre média e alta em função de seu tamanho e geometria. É importante salientar que os compostos de PP disponíveis comercialmente para a fabricação de para-choques, possuem

índice de fluidez entre 15 g/10 min. e 25 g/10 min. Em geral esses compostos são produzidos com 20 % de carga mineral, como o talco. ^[92,93,94]

A diferença de índice de fluidez entre os compósitos, pode ser explicada pela presença de PPAM em uma das formulações, já que está comprovado na literatura que o PPAM atua como agente de acoplamento e lubrificante do compósito, aumentando o índice de fluidez e melhorando a processabilidade. ^[95]

A densidade do PP/EPR virgem e dos compósitos obtidos, foram comparados a um compósito reforçado com 20 wt% de fibra de vidro (FV) ^[96], conforme mostrado na Tabela 14. Os resultados mostraram que houve um aumento de aproximadamente 4,5 % da densidade dos compósitos com 20 wt% de FC em relação ao PP/EPR virgem. No entanto, em relação ao compósito reforçado com fibra de vidro, observa-se uma densidade de aproximadamente 10,4 % menor. Esse resultado é muito satisfatório, considerando que resultará na fabricação de produtos mais leves, e que em aplicações de componentes de automóveis, teremos economia de combustível e, conseqüentemente, redução de emissão de gases CO e CO₂ na atmosfera.

Tabela 14: Densidade das amostras comparadas com compósito de PP com 20 wt% de FV

Formulações	Densidade (g/cm³)
PP/EPR	0,892 ± 0,001
PP/EPR/20FC	0,932 ± 0,002
PP/EPR/20FC/2PPAM	0,932 ± 0,002
PP/20FV ^[96]	1,040

Fonte: autor (2017).

4.2 Contração de moldagem

O conhecimento da contração de moldagem de um termoplástico, é fundamental para o desenvolvimento do molde, parâmetros de moldagem e obtenção de produtos acabados com controle dimensional preciso. Principalmente quando a aplicação é de peças técnicas sujeitas a montagem, o uso de polímeros semicristalinos compostos por cargas torna-se vital para obtenção de melhor estabilidade dimensional com menor contração de moldagem. Para os termoplásticos semicristalinos a contração ideal está na faixa de 0,6 a 2,2 %, sendo que esses valores podem variar em função do tipo de termoplástico (viscosidade, resistência ao cisalhamento, etc.) e do nível de tensões internas aceitáveis. ^[97]

O grau de contração é sensível à temperatura, tanto da massa fundida quanto do molde. Quanto maior for a temperatura do molde, maior será o grau de contração. Em geral, para minimizar a contração é recomendado aumentar o gradiente de temperatura entre o molde e o fundido, de forma a obter maior troca de calor. Desta forma, é importante trabalhar com o material fundido em temperaturas mais altas e a temperatura do molde mais baixa, de forma a garantir um maior tempo de atuação efetiva da pressão de recalque. A obtenção de produtos moldados por injeção com um encolhimento maior ou menor depende do momento em que a pressão de recalque deixa de atuar. Se a atuação da pressão de recalque for interrompida mais cedo, a massa mais quente dentro do molde encolherá mais e se a pressão de recalque atuar por um tempo longo e, ao mesmo tempo, os canais do molde não congelarem, o encolhimento será menor. [97]

Os parâmetros de processamento de moldagem dos corpos de prova foram determinados com base na literatura e em trabalhos de outros autores. [43,44,97,98] Para garantir uma melhor estabilidade dimensional e menor contração possível nos compósitos e no PP/EPR virgem, foi estabelecido o uso de molde de canal frio (sem câmara quente) com temperatura ambiente (23 ± 2 °C), o que resultou num gradiente de temperatura entre o molde e a massa fundida. Conforme mostrado na Tabela 15, os compósitos de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá apresentaram uma redução de aproximadamente 43 % na contração de moldagem em relação ao PP/EPR virgem. A presença das fibras na matriz contribuiu para a diminuição da contração de moldagem, já que as condições de moldagem foram as mesmas.

Tabela 15: Contração de moldagem das amostras

Formulações	Contração (%)
PP/EPR	1,69
PP/EPR/20FC	0,96
PP/EPR/20FC/2PPAM	0,96

Fonte: autor (2017).

4.3 Efeito das condições de processamento nas dimensões das fibras de curauá

Para garantir a eficiência de plastificação e qualidade do fundido no processamento por extrusão, é importante fazer o controle dos parâmetros de processamento, utilizar uma

rosca adequada, bem como definir a velocidade de rotação da rosca para garantia de um limite superior de produtividade. ^[99] São vários os fatores que determinam a área superficial capaz de efetuar a transferência de tensão da matriz para as fibras curtas, e que afetam as propriedades mecânicas dos compósitos. ^[100] Entre esses fatores destacam-se os parâmetros geométricos das fibras (comprimento, diâmetro e razão de aspecto), orientação e distribuição das fibras na matriz, sendo todos esses fatores dependentes das condições de processamento do compósito. ^[56,101] Outro fator é a adesão entre as fases, ou seja, fibra e matriz, que está relacionado à eficiência de transferência de tensão da matriz para o reforço. ^[56]

Vários pesquisadores evidenciaram alterações nas dimensões das fibras durante os processamentos por extrusão e injeção devido à quebra das fibras (diminuição do comprimento) e a fibrilação (diminuição do diâmetro). ^[43,100,101] O efeito do processamento sobre as dimensões das fibras foi avaliado em amostras de fibras de curauá extraídas dos compósitos processados em extrusão com velocidade de rotação da rosca de 200 rpm. As fibras dimensionadas antes e após os processamentos de extrusão e injeção são mostradas nas Figuras 43 e 44 respectivamente.

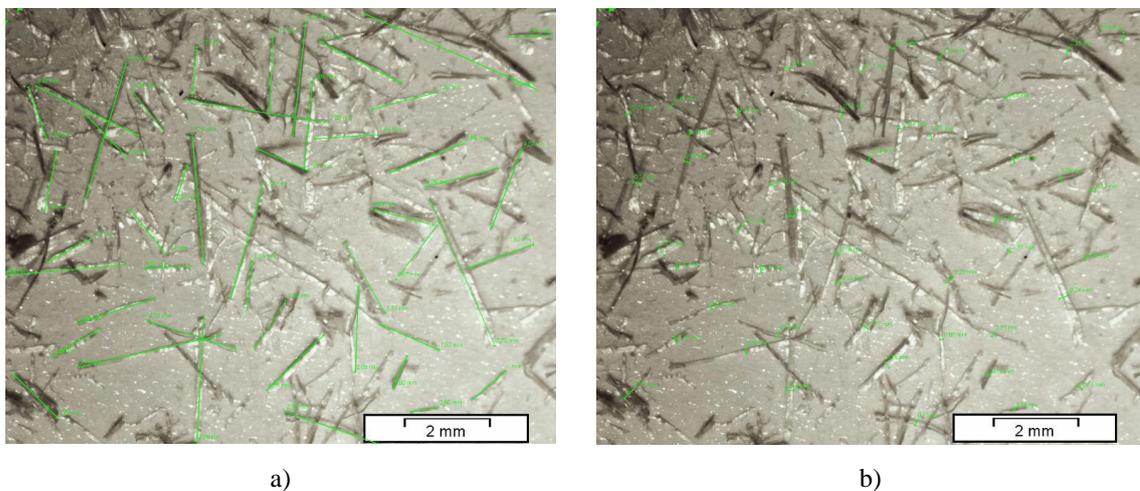


Figura 43: Micrografias obtidas por estereoscópio das fibras moídas antes do processamento:
a) Medidas de comprimento das fibras; b) Medidas de diâmetro das fibras.

Fonte: autor (2017).

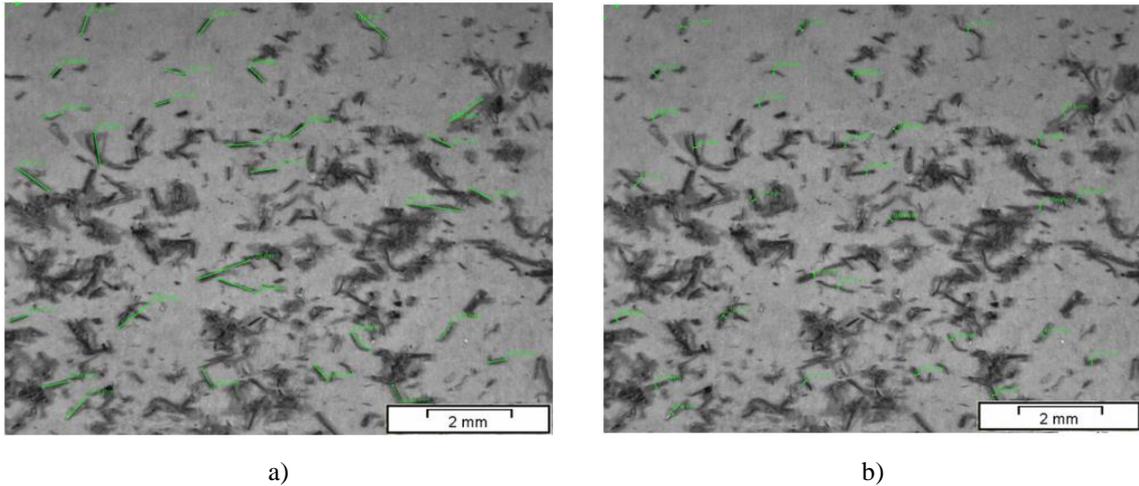


Figura 44: Micrografias obtidas por estereoscópio das fibras moídas após o processamento:
 a) Medidas de comprimento das fibras; b) Medidas de diâmetro das fibras.

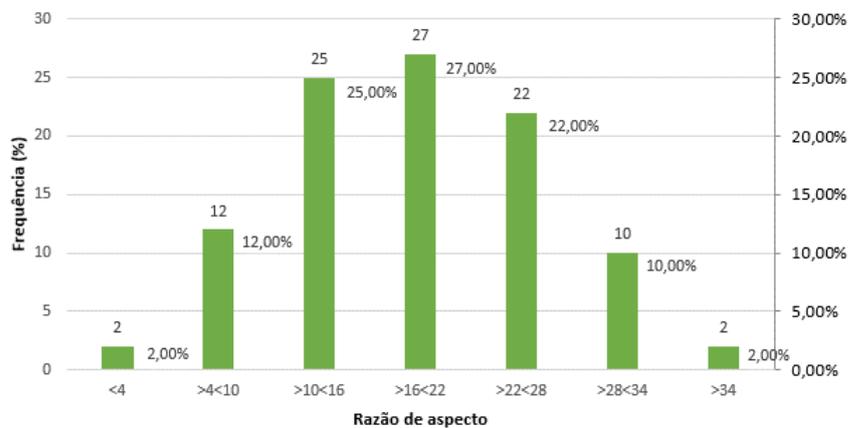
Fonte: autor (2017).

De acordo com os estudos de Von Turkovich e Erwin, ^[102] que abordam o comportamento de fibras de vidro durante o processamento envolvendo cisalhamento e fluxo contínuo, existem três mecanismos principais que explicam o fenômeno de diminuição do comprimento das fibras: interações fibra-fibra, interações entre as fibras e as paredes internas do equipamento de processamento e interação fibra-polímero. Entretanto, a interação fibra-polímero possui o maior impacto na diminuição do comprimento das fibras, uma vez que este mecanismo está diretamente relacionado com a reologia do fundido. ^[100] Durante o processamento por extrusão, as tensões de cisalhamento geradas no cilindro, atuam sobre o polímero fundido e são transferidas para as fibras curtas. A quebra das fibras ocorre sempre que as tensões de cisalhamento for superiores à resistência máxima sob tensão que as fibras podem resistir. ^[103]

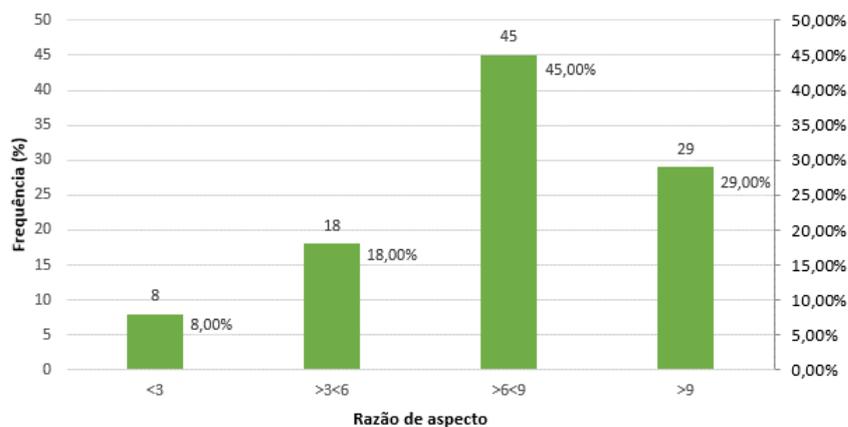
No processamento de compósitos reforçados com fibras vegetais, é comum ocorrer a redução de diâmetro das fibras devido à fibrilação. Esse efeito não é observado em fibras sintéticas como a fibra de vidro. Assim como outras fibras vegetais, as fibras de curauá são compostas por feixes de microfibrilas de celulose, que sob ação de cisalhamento são desconectadas dos feixes e dispersas na matriz. ^[4,104]

A razão de aspecto (RA) de uma fibra é a razão entre seu comprimento e seu diâmetro, que tem um papel importante devido à sua influência no efeito de reforço de compósitos. ^[4] Este parâmetro pode mudar dependendo da variação da geometria após o processamento. Fibras com maiores razões de aspecto são mais eficientes como reforço em matriz polimérica. Uma maior redução em comprimento do que em diâmetro das fibras, resulta em menor razão

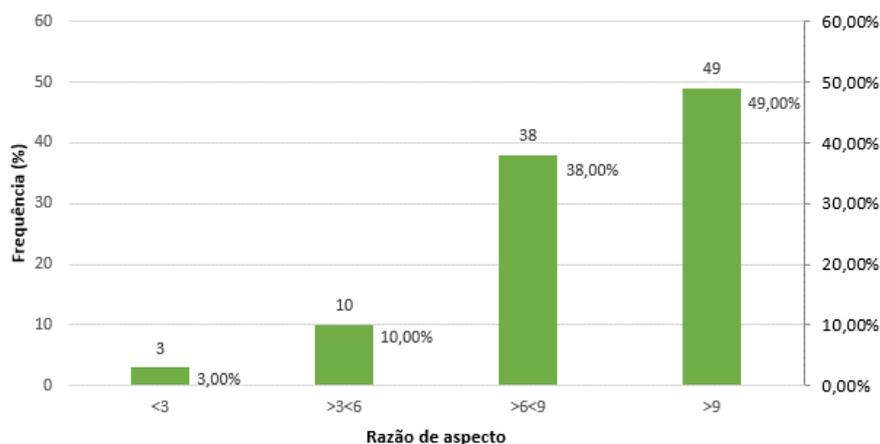
de aspecto. Por outro lado, maior variação em diâmetro do que em comprimento, resulta em maior razão de aspecto. [43] Por meio de uma análise de frequência de razão de aspecto, (Figuras 45a, b e c) constata-se o deslocamento da distribuição de razão de aspecto das fibras para valores menores, e evidencia que ocorreu tanto a ruptura transversal (diminuição do comprimento) das fibras quanto a fibrilação (diminuição do diâmetro) durante o processamento. Conforme descrito na Tabela 16, os valores médios de comprimento das fibras reduziram em 78% e 70% aproximadamente, nas formulações com e sem o agente de acoplamento respectivamente, quando comparadas às fibras curtas não processadas. A redução do comprimento das fibras após processamento foi evidenciada por outros autores, que foi determinada sob várias rotações de rosca. [43,103,105] Os autores relataram que em rotações de rosca mais altas, as tensões de cisalhamento foram maiores e, resultou em maior quebra das fibras (redução de comprimento). [43,103] Por meio dos valores médios, observa-se uma redução de diâmetro das fibras de 50% e 44% aproximadamente, nas formulações com e sem o agente de acoplamento respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 45: Frequência: a) Razão de aspecto das fibras antes do processamento;
 b) Razão de aspecto das fibras extraídas dos corpos de prova injetados com formulação sem agente de acoplamento;
 c) Razão de aspecto das fibras extraídas dos corpos de prova injetados com formulação com agente de acoplamento.

Fonte: autor (2017).

Tabela 16: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto das fibras de curauá antes e após o processamento – valores médios seguidos de desvio padrão.

Formulações	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Razão de aspecto
Fibras antes do processamento			
---	3,15 ± 1,12	0,18 ± 0,06	18,83 ± 9,21
Fibras após o processamento			
PP/EPR/20FC	0,67 ± 0,24	0,09 ± 0,02	7,53 ± 2,96
PP/EPR/20FC/2PPAM	0,93 ± 0,30	0,10 ± 0,02	9,12 ± 3,20

Fonte: autor (2017).

Assim como outros autores, ^[43,103] os resultados mostram que as rupturas e fibrilação dependeram mais das tensões de cisalhamento que do tempo de residência do compósito no cilindro de extrusão, pois mesmo com um tempo de residência curto, houve a diminuição do comprimento e diâmetro das fibras. A Tabela 17 mostra os dados das condições de processamento por extrusão, e evidencia uma produtividade de até 52% maior em comparação aos compósitos de PP homopolímero com 20 wt% de fibras de curauá desenvolvidos por outros autores, ^[43] pois em razão de a matriz de PP/EPR possuir um maior índice de fluidez, a vazão do compósito na extrusão é maior.

Tabela 17: Parâmetros de extrusão dos compósitos.

Formulações	MFR (g/10min.)	Rotação (rpm)	Temperatura da massa (°C)	Tempo de residência (s)	Vazão (kg/h)
PP/EPR/20FC	12,0	200	164 - 185	70	5,20
PP/EPR/20FC/2PPAM	15,0	200	164 - 185	68	5,28
PP/20FC ^[43]	1,4	250	171 - 195	-	2,50
	1,4	500	178 - 202	-	3,60

Fonte: autor (2017).

4.4 Efeito do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas dos compósitos

A magnitude da interação interfacial entre a matriz e as fibras tem um papel fundamental nas propriedades mecânicas do compósito, pois define a extensão de transferência de tensões entre as fases. Nesta interação, os carregamentos mecânicos são transferidos da matriz para as fibras sob tensões de cisalhamento na interface de ligação fibra-matriz. ^[2]

Assim como reportado em outros estudos na literatura, ^[37,39,43,44.] a adição de 20 % de fibras curtas de curauá resultou em um compósito mais resistente que o PP/EPR virgem. Isso significa que a matriz (fase contínua) transferiu parte de suas tensões para as fibras (fase dispersa). No entanto, as fibras possuem natureza hidrofílica e, portanto, são incompatíveis com polímeros hidrofóbicos, como o polipropileno. Esta dificuldade inerente de interação, pouco contato molecular, dificulta a transferência de tensão entre as fases contínua e dispersa. A fim de melhorar a interação interfacial entre as fases e aumentar a transferência de tensões, utilizou-se um agente de acoplamento denominado polipropileno copolímero enxertado com anidrido maleico (PPAM). Foram processados em extrusora dupla-rosca, compósitos com 20 % de fibras de curauá, sendo uma formulação com 2 % de PPAM e outra sem adição de PPAM.

Conforme mostrado na Tabela 18 e nos Apêndices A e B, constatou-se um aumento na resistência à tração e flexão na força máxima do compósito devido a presença de PPAM na formulação. Este resultado é muito satisfatório, já que no ensaio de resistência à tração, o

valor foi de 23,43 ($\pm 0,66$) MPa, o que representa um aumento de aproximadamente 21,7 % e 16,9 % na resistência, em comparação ao PP/EPR virgem e o compósito não compatibilizado, respectivamente. No modo de flexão, os resultados do compósito compatibilizado aumentaram 16,9 % e 9,3 % em relação ao PP/EPR virgem e o compósito não compatibilizado. Estes resultados mostraram a eficácia da adição de PPAM no compósito, pois indica que o agente de acoplamento promoveu a adesão entre as fibras e a matriz, favorecendo a transferência de tensões entre as fases. Como resultado do aumento da rigidez do sistema, os compósitos com e sem agente compatibilizante, tiveram uma redução no alongamento em tração, apresentando 30 % e 39 % a menos, respectivamente, em relação ao PP/EPR virgem. Neste aspecto, o compósito compatibilizado também se destacou, pois apresentou um alongamento maior do que o compósito não compatibilizado, o que representa uma maior ductilidade do sistema.

As propriedades dos materiais estudados também foram comparadas com as propriedades mecânicas de outros compósitos disponíveis comercialmente, ^[92,93,94] que em geral são reforçados com cargas minerais, como o talco, destinados à aplicação em para-choques, a fim de ter um parâmetro de referência de propriedades desejáveis para tal aplicação. É importante salientar que não foi encontrado registros de uso de cargas fibrosas em compósitos para aplicação em para-choques na literatura e fichas técnicas.

Tabela 18: Propriedades mecânicas de PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco (TLC).

Amostras	Modo de tração			Modo de flexão	
	Resistência à tração na força máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento na força máxima (%)	Resistência à flexão na força máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PP/EPR	18,34 ± 0,12	849,92 ± 27,66	4,78 ± 0,20	30,92 ± 1,87	1061,49 ± 115,40
PP/EPR/20F C	19,46 ± 0,30	952,80 ± 34,85	2,91 ± 0,17	33,78 ± 1,32	1452,93 ± 220,77
PP/EPR/20F C/2PPAM	23,43 ± 0,66	1052,98 ± 29,70	3,33 ± 0,08	37,24 ± 0,68	1508,51 ± 126,06
PP/20TLC ^[92]	19,0	---	---	27,0	1700,0
PP/20TLC ^[93]	16,5	---	---	---	1500,0
PP/20TLC ^[94]	18,0	---	---	---	1400,0

Fonte: autor (2017).

Em 2011, Spinacé et al^[39] estudaram os efeitos de 2 % de PPAM na formulação de compósitos de PP homopolímero com fibras curtas de curauá e sisal. Os autores relataram que o agente de acoplamento não afetou significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos.

Em 2013, Mano et al^[44] analisaram amostras com teores de 1 %, 2 % e 4 % de PPAM em formulações de compósitos de PP com fibras de curauá processados em extrusora mono rosca. Os autores não obtiveram um aumento significativo da resistência com a adição das fibras curtas de curauá, no entanto, com a adição de PPAM nos teores citados acima, ocorreu um maior aumento na resistência à tração, mas sem diferença significativa entre os teores de 1 % a 4 % de PPAM. Os compósitos com PPAM apresentaram aumento entre 16,9 % e 18,6 % na resistência à tração e 14,2 % a 20 % na resistência à flexão comparados ao compósito não compatibilizado.

Gonzáles-Sánchez et al^[106] caracterizaram amostras com teores de PPAM entre 1 % e 5 % em formulações de compósitos de PP com fibras de celulose. Os autores obtiveram um

aumento de 66 % na resistência à tração e 62% na resistência à flexão com a adição de 4 % de PPAM.

Conforme mostrado na Tabela 18, o módulo de elasticidade em tração e flexão teve um aumento de 12 % e 36,8 %, respectivamente, com a adição de fibras. No entanto, os valores não variaram significativamente devido ao PPAM, sendo que os desvios das medidas na flexão, aproximaram os valores. Outros autores como Spinacé et al. [39] e Gonzáles-Sánchez et al [106] relataram efeitos semelhantes, onde a presença de PPAM pouco influenciou o módulo de elasticidade. Os resultados de módulo de elasticidade na flexão também foram comparados com compósitos disponíveis comercialmente [92,93,94], onde constatou-se uma rigidez similar entre ambos.

O efeito da adição de PPAM no compósito também foi estudado nos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe e os resultados mostrados na Tabela 19. Pode-se observar que ocorreu uma redução significativa de resistência ao impacto com a adição de fibras de curauá. Entretanto, os valores não variaram consideravelmente em função da adição de PPAM no compósito, sendo que os desvios das medidas de impacto, aproximaram os valores. O resultado médio do compósito compatibilizado aumentou 3,5 % em relação ao compósito não compatibilizado. Por outro lado, este mesmo compósito compatibilizado, apresentou resistência ao impacto 39,0 % menor em relação ao PP/EPR virgem. Isso é atribuído à redução do comprimento das fibras, como mencionado por Marcovich e Villar [107], pois as regiões próximas das extremidades podem fragilizar o compósito devido à concentração de tensões que causam microtrincas que se propagam [107]. Neste sistema, parte das tensões absorvidas pela matriz são transferidas para as fibras a partir de suas extremidades. Em função das extremidades suportarem menos tensão do que no meio das fibras, a ligação com a matriz é quebrada nestes pontos. Desta forma, quanto menor o comprimento das fibras maior o número de extremidades para uma mesma concentração e diâmetro, resultando em menores propriedades mecânicas [108].

As tenacidades à fratura dos compósitos deste trabalho também foram comparadas com a mesma propriedade de outros compósitos disponíveis comercialmente, [92,93,94] que são reforçados com cargas minerais, como o talco, destinados à aplicação em para-choques, conforme mostrado na Tabela 19. Os dados técnicos dos fabricantes não fazem menção dos *grades* específicos utilizados na fabricação dos compósitos, pois trata-se de dados confidenciais. Nestes casos, é de saber comum, e especificado nas fichas técnicas, o uso de Polipropileno copolímero com 20 % de talco.

Tabela 19: Resistência ao impacto Izod de PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 wt% de talco (TLC).

Formulações	Resistência ao impacto Izod com entalhe (kJ/m ²)	Observação
PP/EPR	47,50 ± 4,50	Sem ruptura
PP/EPR/20FC	27,80 ± 1,10	Ruptura total
PP/EPR/20FC/2 PPAM	28,80 ± 1,20	Ruptura total
PP/20TLC ^[92]	32,0	---
PP/20TLC ^[93]	48,0	---

Fonte: autor (2017).

4.5 Morfologia: adesão entre as fibras e a matriz

A morfologia dos compósitos na superfície fraturada foi analisada por meio de MEV, a fim de avaliar a adesão entre as fibras e a matriz. É possível observar na Figura 46a, que no compósito sem o agente de acoplamento, a fibra de curauá está separada da matriz e sem PP/EPR em sua superfície, isto é, não há adesão entre as fases contínua e dispersa, e, portanto, afeta a eficiência de transferência de tensões. Também se observa “cavidades” em várias seções devido ao destacamento das fibras e lacunas como efeito da baixa adesão interfacial e molhabilidade entre os componentes, conforme mostrado nas Figuras 46b e 47. Outros autores como Mano et al. ^[43,44] relataram um efeito semelhante, denominado *pull-out*, ou seja, a ausência de fibras em diversos pontos após a fratura e fibras separadas da matriz devido a adesão interfacial fibra-matriz limitada. Por outro lado, no compósito compatibilizado com PPAM, (Figuras 48, 49a e 49b), observa-se a adesão entre as fases, pois as fibras estão “molhadas” pela matriz. Esta interação fibra-matriz também foi observada por Mano e cols. ^[44] em sua pesquisa, onde estudaram o efeito de PPAM nas propriedades de um polipropileno homopolímero. Todas as amostras de compósito compatibilizado apresentaram este efeito de molhabilidade entre os componentes, e em todas as seções analisadas. Este resultado evidencia a eficácia de distribuição e dispersão do PPAM no compósito por meio de extrusão

dupla-rosca, bem como a influência na resistência mecânica superior do compósito compatibilizado em relação ao compósito sem o agente de acoplamento.



a)

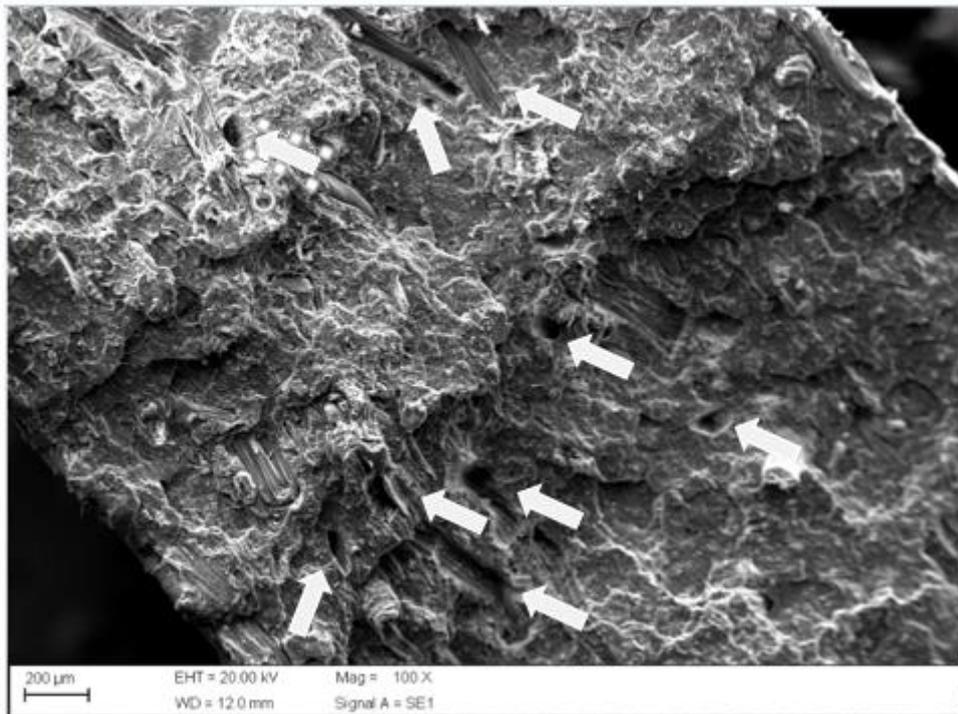


Figura 46: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC sem PPAM: a) Fibra separada da matriz; b) Cavidades como efeito da baixa adesão interfacial, indicados pelas setas; Fonte: autor (2017).

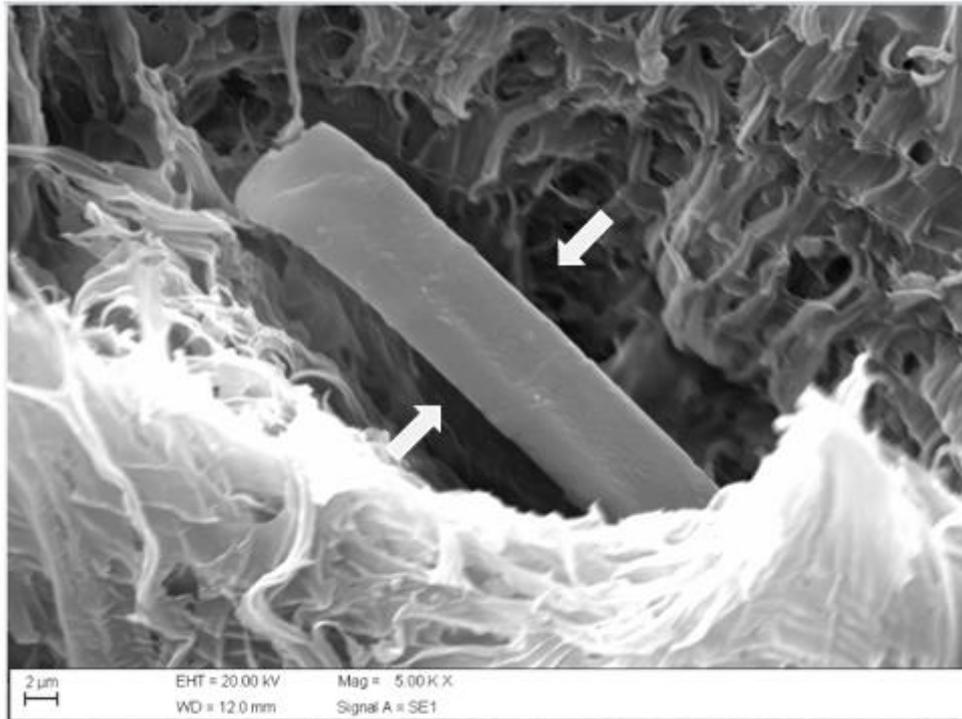


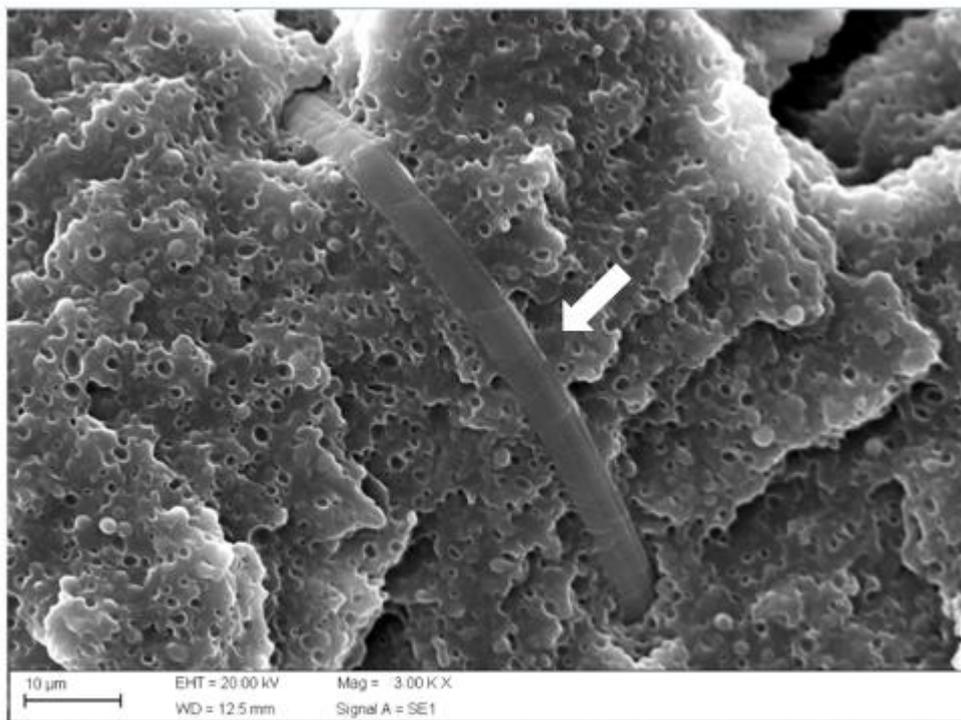
Figura 47: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC sem PPAM: Lacuna entre fibra-matriz como efeito da baixa adesão interfacial, indicada pelas setas.
Fonte: autor (2017).



Figura 48: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC compatibilizados com PPAM: Adesão fibra-matriz, indicada pela seta.
Fonte: autor (2017).



a)



b)

Figura 49: Micrografias da fratura dos corpos de prova injetados com compósitos de PP/EPR/20FC compatibilizados com PPAM: a e b) Adesão fibra-matriz, indicada pela seta.

Fonte: autor (2017).

4.6 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

O HDT é a temperatura máxima que um termoplástico sob um determinado esforço permanece sem sofrer deformação [87,109]. Este ensaio é amplamente utilizado em aplicações automotivas e tem uma importância fundamental no desenvolvimento de produto, pois é uma medida do limite superior de estabilidade dimensional sob uma determinada carga e temperatura. Em outras palavras, HDT é uma medida da capacidade de um material reter sua rigidez a temperaturas elevadas [110]. Em geral, o aumento do HDT é obtido com o uso de cargas minerais, como o talco por exemplo [109]. O HDT do PP/EPR virgem e seus compósitos com 20 wt% de fibras de curauá, são mostrados na Tabela 20. Pode-se observar que o valor de HDT (posição *flatwise*) do PP/EPR virgem foi 49,50 °C e teve um aumento de aproximadamente 12,9 % e 16,0 % com a incorporação de fibras, para as formulações sem e com agente de acoplamento, respectivamente. Na posição *edgewise* as amostras de compósitos mantiveram a mesma tendência, com aumento no HDT de 9,9 % e 13,0 %. A amostra de compósito compatibilizado com anidrido maleico apresentou maior HDT em relação à amostra não compatibilizada, provavelmente, devido à melhor interação entre as fibras de curauá e a matriz. Este aumento de HDT com a presença das fibras decorre da restrição da mobilidade das cadeias de macromoléculas, sendo necessário a utilização de temperaturas mais altas para que uma deformação ocorra.

Tabela 20: Temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento, comparadas com compósito de PP copolímero com 20 % de talco (TLC).

Formulações	HDT; 1,80 MPa (°C)	HDT; 1,80 MPa (°C)
	Posição <i>flatwise</i>	Posição <i>edgewise</i>
PP/EPR	49,50 ± 0,40	53,60 ± 0,90
PP/EPR/20FC	55,90 ± 0,40	58,90 ± 0,40
PP/EPR/20FC/2P PAM	57,50 ± 0,10	60,60 ± 0,70
PP/20TLC [92]	---	56,0

Fonte: autor (2017).

As temperaturas de deflexão térmica dos materiais estudados também foram comparadas com outro compósito disponível comercialmente destinado à aplicação em para-choques, a fim de ter um parâmetro de referência de propriedades desejáveis para tal

aplicação. Observa-se na Tabela 20, que os valores de HDT dos compósitos com 20 % de fibras de curauá, foram superiores ao valor de HDT do compósito com talco disponível comercialmente. O compósito compatibilizado com PPAM apresentou HDT 7,6 % maior em relação ao compósito com 20 % de talco, o que é desejável para um bom desempenho durante as condições de serviço considerando a aplicação em para-choques.

4.7 Absorção de água dos materiais

Cada fibra vegetal é constituída por várias células, que formam microfibrilas cristalinas à base de celulose e conectadas pela lignina amorfa e hemicelulose, que formam uma camada completa. ^[19,22] Nessa estrutura, a fração amorfa de celulose e a hemicelulose são os principais responsáveis pela absorção de água, pois possuem grupos hidroxilas mais acessíveis para interação com moléculas de água. ^[111] As moléculas de água penetram no interior das fibras e causam plastificação, alterando a sua estrutura e propriedades. ^[111]

Assim como outras fibras vegetais, a fibra de curauá possui natureza hidrofílica, e, portanto, essa característica deve ser considerada no projeto de peças que utilizem compósitos termoplásticos reforçados com fibras de curauá, pois certamente a adição das fibras em matrizes termoplásticas hidrofóbicas confere uma maior capacidade de absorção de água que o termoplástico virgem. De acordo com os dados da literatura, as fibras de curauá podem absorver até 8% em massa de umidade. ^[112, 113]

O ensaio de absorção de água foi executado conforme o método estabelecido no item 7.1 da norma ASTM D570-98, cujo o nome é imersão de vinte e quatro horas. As amostras do PP/EPR virgem e seus compósitos com 20 % de fibras de curauá, foram submetidas a secagem em estufa até atingir massa constante. Em seguida, as amostras foram imersas em água deionizada sob temperatura de 23 ± 1 °C e pesadas após o período de 24 horas. Observa-se na Tabela 21, que o PP/EPR absorveu pouca água, apenas 0,040% de ganho de massa, devido ao seu caráter hidrofóbico. O compósito com 20 % de fibras, apresentou um ganho de massa de 0,201 %, o que representa um aumento irrisório em relação ao PP/EPR virgem.

Tabela 21: Absorção de água do PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento.

Formulações	Absorção de água (%)
PP/EPR	0,040
PP/EPR/20FC	0,201
PP/EPR/20FC/2PPAM	0,178

Fonte: autor (2017).

Observa-se também na Tabela 21, que o compósito compatibilizado com PPAM apresentou uma redução de 11,4 % de absorção de água, em relação ao compósito não compatibilizado, devido à melhor adesão interfacial entre as fases contínua e dispersa. Outros pesquisadores como Thwe e Liao, ^[114] concluíram que a melhora da adesão interfacial polímero-fibras restringe a penetração de água e reduz o seu acúmulo nessa região, prevenindo a penetração de água no interior das fibras. Esse efeito de menor absorção de água devido à presença de PPAM no sistema, está de acordo com os resultados mostrados na literatura. Conforme reportado por Arbelaiz et al, ^[111] em compósitos de PP reforçados com 20 wt% de fibras de linho, a adição de 5 wt% de PPAM reduziu em 25% a absorção de água. Adhikary et al, ^[115] por exemplo, obtiveram compósitos de PP com 40 wt% de farinha de madeira com redução de 34% na absorção de água em função da presença de 3 wt% de PPAM na formulação. O uso de agente de acoplamento possui a vantagem de diminuir a absorção de água do sistema, e contribui também para a eliminação da etapa de secagem das fibras de curauá antes da extrusão do compósito, já que a extrusora utilizada possui um sistema de degasagem à vácuo que retira alguma umidade remanescente do material processado. Portanto, este fator viabiliza a produção de compósitos em larga escala, com uma produtividade competitiva.

5. CONCLUSÕES

5.1 Considerações finais

Neste trabalho buscou-se desenvolver um compósito de PP heterofásico com fibras de Curauá para o estudo da influência do agente de acoplamento (PPAM) e sua interação no sistema. O uso de agente de acoplamento na formulação do compósito teve importância significativa, devido ao seu efeito positivo nas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas. O agente de acoplamento promoveu a adesão interfacial polímero-fibras num teor de 2 wt%.

As fibras de curauá podem ser utilizadas como carga de reforço de polipropileno-copolímero de etileno, a fim de se obter propriedades mecânicas competitivas frente aos compósitos disponíveis comercialmente destinados a aplicação em para-choques. Seu uso, propiciou um aumento nas propriedades mecânicas e térmicas, já que houve um aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT), e consequentemente o aumento da temperatura de aplicação do material.

Ficou evidente que a resistência ao impacto ficou comprometida, devido ao maior número de extremidades para uma mesma concentração de diâmetro de fibras, resultando num material menos dúctil. Entretanto, os compósitos de PP-copolímero de etileno reforçados com fibras de Curauá apresentam um panorama promissor, pois a obtenção das fibras é simples, de baixo custo, e o compósito resultante, desde que processado corretamente, possui boas propriedades quando comparado a outros compósitos reforçados com cargas sintéticas ou naturais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Por meio dos resultados das caracterizações, sugere-se os seguintes temas para estudos futuros:

- Estudar comparativamente as propriedades de compósitos de PP/EPR com 20 wt% de fibras de curauá preparados em diferentes velocidades de rotação de rosca na extrusão, a fim de determinar a influência nas dimensões das fibras e propriedades mecânicas;
- Avaliar a velocidade (taxa) de queima e comportamento dos compósitos obtidos neste trabalho perante o fogo, por meio de ensaio de flamabilidade;
- Analisar os efeitos da adição de fibras curtas de curauá na temperatura de degradação dos compósitos por meio de TGA.

REFERÊNCIAS

- [1] Perfil 2013 da indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> >. Acesso em: 23 abril de 2014.
- [2] W. D. Callister Jr.; D. G. Rethwisch. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução, 8ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, 2012, p. 535 – 554.
- [3] J. Murphy, Additives for plastics handbook, 2ª ed. Elsevier Advanced Technology: Oxford, 2003, p. 37 - 48.
- [4] M. Rabello; M-A. De Paoli, Aditivção de termoplásticos, 2ª ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 348 - 354.
- [5] K.G. Satyanarayana; J.L. Guimarães; F. Wypych, “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications”. Composites: Part A, v.38, n.7, p.1694 – 1709, July 2007.
- [6] S.V. Joshi; L.T. Drzal; A.K Mohanty, S. Arora, “Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?” Composites: Part A, v.35, n.3, p.371 – 376, March 2004.
- [7] A. Leão; F.X. Carvalho and E. Frollini, “Lignocellulosics-plastics & composites”, First international conference on natural polymers and composites (ISNAPol-1996), DOP Publishers, São Paulo, Brazil, March 13-16; 1996 [Published in 1997].
- [8] LHC Mattoso; A. Leão; E. Frollini, editors, Second international symposium on natural polymers and composites (ISNAPol-1998), Atibaia, Brazil, May 10-13; 1998.
- [9] LHC Mattoso; A. Leão; E. Frollini, editors, Third international symposium on natural polymers and composites (ISNAPol-2000), Atibaia, Brazil, May 14-17; 2000.
- [10] LHC Mattoso; A. Leão; E. Frollini, editors, Fourth international symposium on natural polymers and composites (ISNAPol-2002), São Pedro, Brazil, September 1-4; 2002.
- [11] LHI Mei; LHC Mattoso; AAS Curvelo, editors, Fifth international symposium on natural polymers and composites (ISNAPol-2004), São Pedro, Brazil, September 12-15; 2004.
- [12] A.R. Sanadi, “Natural fibres as fillers/reinforcement in thermoplastics” in Low Environmental Impact Polymers, N. Tucker; M. Johnson eds., Rapra Technology Ltd.: Shrewsbury, 2004, p. 105 - 110.
- [13] C. Maier; T. Calafut, Polypropylene-The Definitive User’s Guide and Databook, 1ª ed., Plastics Design Library: New York, 1998, p. 11 – 25.

- [14] G. Wypych, Handbook of Polymers, 1^a ed. ChemTec Publishing: Toronto, 2012, p. 121 – 123.
- [15] S. V. Canevarolo Júnior, Ciência dos polímeros, 2^a ed. Editora Artliber: São Paulo, 2006, p. 272.
- [16] M. Rabello; M-A. De Paoli, Aditivação de termoplásticos, 2^a ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 308 - 309.
- [17] F. R. Jones, Handbook of Polymer-Fibre Composites, F. R. ed. Longman Scientific & Technical: Essex, 1994, p. 38 - 42.
- [18] F. R. Jones, Handbook of Polymer-Fibre Composites, F. R. ed. Longman Scientific & Technical: Essex, 1994, p. 42 - 48.
- [19] A. K. Bledzki; J. Gassan, “Composites reinforced with cellulose based fibres”, Progress in Polymer Science, v.24, n.2, p.221 – 274, May 1999.
- [20] A. K. Bledzki; S. Reihmane; J. Gassan, “Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites”, Journal of Applied Polymer Science, v. 59, p. 1329 – 1336, Feb 1996.
- [21] A. Leão; E. Frollini; I. A. T. Razera; W. G. Trindade, “Jute and curaua fibers as reinforcement in phenolic and lignophenolic matrix composites”, International Symposium on Natural Polymers and Composites, São Pedro, 2002.
- [22] J. I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2^a ed., John Wiley & Sons: Toronto, 1985, v. 6, p. 664 - 681.
- [23] D. Voet; J. G. Voet; C. W. Pratt, Fundamentos de Bioquímica, Editora Artmed: São Paulo, 2002, p. 204 - 206.
- [24] K. Othmer, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemistry Technology, 5^a ed. John Wiley & Sons: New York, 2007, v. 15, p. 1 - 32.
- [25] B. Elvers; S. Hawkins; G. Schuz, Ullmann’ Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a ed. Wiley-VCH: New York, 1988, v. 15, p. 305 - 315.
- [26] K. V. Sarkanen; C. H. Ludwig, Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions, John Wiley & Sons: New York, 1971, v. 6, p. 463 - 466.
- [27] M-A. De Paoli; L. T. Furlan, “Sugar cane bagasse lignin as photo-stabilizer for butadiene rubber”, Polymer Degradation and Stability, v.11, n.4, p. 327 – 337, 1985.
- [28] K. Jayaraman, “Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation”, Composites Science and Technology, v.63, n.3-4, p. 367 – 374, March 2003.
- [29] K. K. G. Fermoselli; M. A. S. Spinacé; C. S. Lambert; M-A De Paoli, “Tratamento superficial de fibras de Curauá para reforço de compósitos com polímeros”, 7^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003.

- [30] R. V. Silva; E. M. F. Aquino, “Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.27, n.1, p. 103 – 112, January 2008.
- [31] F. Tomczak; K. G. Satyanarayana; T. H. D. Sydenstricker, “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curaua fibers”, *Composites: Part A*, v.38, n.10, p. 2227 – 2236, October 2007.
- [32] S. F. Souza; M. Ferreira; M. Sain; M. Z. Ferreira; H. F. Pupo; B.M. Cherian; A. L. Leão, K. “The use of curaua fibers as reinforcements in composites”, *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, 2015, p. 700 – 720.
- [33] Pematec Triangel: Projeto Curauá. Disponível em: <http://www.pematec.com.br/curaua.htm>>. Acesso em: 28 de maio de 2015.
- [34] M. A. S. Spinacé; C. S. Lambert; K. K. G. Fermoselli; M-A De Paoli, “Characterization of lignocellulosic curaua fibres”, *Carbohydrate Polymers*, v.77, n.1, p. 47 – 53, May 2009.
- [35] D. Behrens, “Curaua-Faser – eine Pflanzenfaser als Konstruktionswerkstoff, Verlag Dr. Köster: Berlim, 1999.
- [36] J. C. Carashi; A. L. Leão, “Characterization of curaua fiber”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v.353, p. 149 – 152, 2000.
- [37] A. L. Leão; R. Rowell; N. Tavares, “Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil – thermoforming process”, 4th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Cairo, p. 755 – 761, 1998.
- [38] S. F. Souza; A. L. Leão; J. H. Cai; W. Crystal; M. Sain; B. M. Cherian, “Nanocellulose from curaua fibers and their nanocomposites”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v.522, n.1, p. 342 – 352, 2010.
- [39] M. A. S. Spinacé; L. G. Janeiro; F. C. Bernardino; T. A. Grossi; M-A De Paoli, “Poliiolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v.21, n.3, p. 168 – 174, 2011.
- [40] A. Gomes; K. Goda; J. Ohgi, “Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites”, *JSME International Journal Series A*, v.47, n.4, p. 541 – 546, October, 2004.
- [41] F. Tomczak; K. G. Satyanarayana; T. H. D. Sydenstricker, “Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part II – Morphology and properties of Brazilian coconut fibers”, *Composites: Part A*, v.38, n.7, p. 1710 – 1721, July 2007.
- [42] W. Hoareau; W. G. Trindade; B. Siegmund; A. Castellan; E. Frollini, “Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability”, *Polymer Degradation and Stability*, v.86, n.3, p. 567 – 576, December 2004.

- [43] B. Mano; J. R. Araújo; M. A. S. Spinacé; M-A De Paoli, “Polyolefin with curaua fibres: Effect of the processing conditions on the mechanical properties, morphology and fibres dimensions”, *Composites Science and Technology*, v.70, n.1, p. 29 – 35, January, 2010.
- [44] B. Mano; J. R. Araújo; M-A De Paoli; W. R. Waldiman; M. A. S. Spinacé, “Mechanical Properties, Morphology and Thermal Degradation of a Biocomposite of Polypropylene and Curaua Fibers: Coupling Agent Effect”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v.23, n.2, p. 161 – 168, 2013.
- [45] M. A. S. Spinacé; K. K. G. Fermoseli; M-A De Paoli, “Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.112, n.6, p. 3686 – 3694, June 2009.
- [46] J. R. Araujo; B. Mano; G. M. Teixeira; M. A. S. Spinacé; M-A De Paoli, “Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curaua fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties”, *Composites Science and Technology*, v.70, n.11, p. 1637 – 1644, October 2010.
- [47] D. O. Castro; A. Ruvolo-Filho; E. Frollini, “Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass”, *Polymer Testing*, v.31, n.7, p. 880 – 888, October 2012.
- [48] P. Santos; M. A. S. Spinacé; K. K. G. Fermoselli; M-A De Paoli, “Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding”, *Composites: Part A*, v.38, n.12, p. 2404 – 2411, December 2007.
- [49] J. R. Araujo; C. B. Adamo; E. De Robertis; A. Yu. Kuznetsov; B. S. Archanjo; B. Fragneaud; C. A. Achete; M-A De Paoli, “Crystallinity, oxidation states and morphology of polyaniline coated curaua fibers in polyamide-6”, *Composites Science and Technology*, v.88, n.14, p. 106 – 112, November 2013.
- [50] M-A. De Paoli; M. A. S. Spinacé; A. G. Pedroso, “Compósitos de termoplásticos reciclados com fibras de bromeliáceas”, protocolada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), em 20.03.2002, sob nº PI 0201054-2 (Patente requerida).
- [51] M-A. De Paoli; K. K. G. Fermoselli; M. A. S. Spinacé, “Processo de confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais e compósitos de poliamidas com fibras naturais”, protocolada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), em 25.05.2006, sob nº PI 0602097-6 (Patente requerida).
- [52] M-A. De Paoli; K. K. G. Fermoselli; M. A. S. Spinacé; P. A. Santos; J. C. Girioli, “Processo of confection of polyamide compounds with natural fibers and compounds of polyamide with natural fibers”, WO/2007/137378, 2007.
- [53] J. M. F. Paiva; W. G. Trindade; E. Frollini, “Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p. 170 – 176, 1999.

- [54] W. G. Trindade; W. Hoareau; J. D. Megiatto; I. A. T. Razera; A. Castellan; E. Frollini, “Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites”, *Biomacromolecular*, v.6, n.5, p. 2485 – 2496, September - October 2005.
- [55] S. N. Monteiro; F. P. D. Lopes; D. C. O. Nascimento; A. S. Ferreira; K. G. Satyanarayana, “Processing and properties of continuous and aligned curaua fibers incorporated polyester composites”, *Journal of Materials Research and Technology*, v.2, n.1, p. 2 – 9, January - March 2013.
- [56] M. Rabello; M-A. De Paoli, *Aditivaco de termoplsticos*, 2^a ed. Editora Artliber: So Paulo, 2013, p. 317 - 340.
- [57] I. M. Ward; J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, 2^a ed., John Wiley & Sons: New York, 2004, p. 164 - 174.
- [58] A. R. Sanadi; D. F. Caulfield; R. M. Rowell, “Additives – Reinforcing polypropylene with natural fibers”, *Plastics Engineering*, v.50, n.4, p. 27 – 28, April 1994.
- [59] M. Pracella; D. Chionna; I. Anguillesi; Z. Kulinski; E. Piorkowaka, “Funcionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres”, *Composites Science and Technology*, v.66, n.13, p. 2218 – 2230, October 2006.
- [60] M. Sain; P. Suhara; S. Law; A. Bouilloy, “Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.24, n.2, p. 121 – 130, 2005.
- [61] T. J. Keener; R. K. Stuart; T. K. Brown, “Maleated coupling agents for natural fibre composites”, *Composites Part A*, v.35, n.3, p. 357 – 362, 2004.
- [62] M. Bengtsson; M. L. Baillif; K. Oksman, “Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites”, *Composites Part A*, v.38, n.8, p. 1922 – 1931, 2007.
- [63] C. H. F. Maurano; G. B. Galland; R. S. Mauler, “Influncia da Estrutura de Diferentes Copolmeros de Etileno e α -Olefinas na Funcionalizao com Anidrido Maleico”, *Polmeros Cincia e Tecnologia*, v.8, n.3, p. 79 – 88, 1998.
- [64] T. T. L. Doan; S. L. Gao; E. Mder, “Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification”, *Composites Science and Technology*, v.66, n.7-8, p. 952 – 963, June 2006.
- [65] M-A. De Paoli, *Degradao e estabilizao de polmeros*, Editora Artliber: So Paulo, 2009, p. 45 - 171.
- [66] M. Rabello; M-A. De Paoli, *Aditivaco de termoplsticos*, 2^a ed. Editora Artliber: So Paulo, 2013, p. 83 - 91.

- [67] C. Maier; T. Calafut, Polypropylene-The Definitive User's Guide and Databook, 1^a ed., Plastics Design Library: New York, 1998, p. 205 – 207.
- [68] W. Michaeli; H. Greif; H. Kaufmann; F-J. Vossebürger, Tecnologia dos plásticos, 4^a ed. Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2010, p. 88 - 94.
- [69] M. Rabello; M-A. De Paoli, Aditivação de termoplásticos, 2^a ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 71 - 72.
- [70] S. Manrich, Processamento de Termoplásticos, Editora Artliber: São Paulo, 2005, p. 109.
- [71] W. Michaeli; H. Greif; H. Kaufmann; F-J. Vossebürger, Tecnologia dos plásticos, 4^a ed. Editora Edgard Blücher: São Paulo, 2010, p. 104 - 108.
- [72] C. Maier; T. Calafut, Polypropylene-The Definitive User's Guide and Databook, 1^a ed., Plastics Design Library: New York, 1998, p. 159 – 162.
- [73] S. Manrich, Processamento de Termoplásticos, Editora Artliber: São Paulo, 2005, p. 277 e p. 287 - 288.
- [74] J. R. Araújo, “Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção”, Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, p. 34 – 36, Campinas-SP, 2009.
- [75] B. Mano, “Compósitos de PP com fibras de curauá obtidos por extrusão/injeção: Processamento, formulação, degradação e estabilização”, Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, p. 36 – 37, Campinas-SP, 2009.
- [76] ASTM D638 – 10 – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; ASTM International; 2010.
- [77] ASTM D790 – 10 – Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; ASTM International; 2010.
- [78] ASTM D256 – 10 – Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics; ASTM International; 2010.
- [79] ASTM D955 – 00 – Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics; ASTM International; 2000.
- [80] ISO 1183-1 – Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1; International standard ISO 2012.
- [81] M-A. De Paoli, Degradação e estabilização de polímeros, Editora Artliber: São Paulo, 2009, p. 152 - 153.
- [82] S. V. Canevarolo Júnior, Ciência dos polímeros, 2^a ed. Editora Artliber: São Paulo, 2006, p. 256.

[83] ASTM D1238 – 10 – Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer; ASTM International; 2010.

[84] B. Mano, “Compósitos de PP com fibras de curauá obtidos por extrusão/injeção: Processamento, formulação, degradação e estabilização”, Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, p. 40 – 41, Campinas-SP, 2009.

[85] J. R. Araújo, “Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção”, Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, p. 39 – 40, Campinas-SP, 2009.

[86] ASTM D570 - 98 – Standard Test Method for Water absorption of Plastics; ASTM International; 2010.

[87] ISO 75-2 – Plastics – Determination of temperature of deflection under load – Part 2: Plastics and ebonite; International standard ISO 2015.

[88] S. Manrich, Processamento de Termoplásticos, Editora Artliber: São Paulo, 2005, p. 95 - 96.

[89] B. Mano, “Compósitos de PP com fibras de curauá obtidos por extrusão/injeção: Processamento, formulação, degradação e estabilização”, Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, p. 68, Campinas-SP, 2009.

[90] C. Pigatto, “Polipropileno e blendas PP/EPDM reforçadas com fibras curtas de sisal, Dissertação (Mestrado em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 39, Porto Alegre-RS, 2009.

[91] M. Rabello; M-A. De Paoli, Aditivação de termoplásticos, 2ª ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 348 - 349.

[92] Data sheet Daplen™ EF109AEB; Borealis. Disponível em: < <http://www.borealisgroup.com/en/polyolefins/products/Daplen/Daplen-EF109AEB> >. Acesso em: 10 de fevereiro de 2017.

[93] Technical Data sheet Hifax TRC 221P 1365; Iyondellbasel. Disponível em: < <http://www.Iyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/trade-name/hifax> >. Acesso em: 10 de fevereiro de 2017.

[94] Technical Data sheet Sabic PPcompound 7575; Sabic. Disponível em: < https://pc-apipublic.sabic.com/uploads/37b16930/44de/e611/819b/06b69393ae39/SABIC%C2%AE%20PPcompound_7575_Global_Technical_Data_Sheet.pdf >. Acesso em: 10 de fevereiro de 2017.

[95] M. Rabello; M-A. De Paoli, Aditivação de termoplásticos, 2ª ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 327.

[96] Data sheet Fibremod™ GB205U; Borealis. Disponível em: < <http://www.borealisgroup.com/en/polyolefins/products/Fibremod/Fibremod-GB205U> >. Acesso em: 10 de fevereiro de 2017.

- [97] S. Manrich, *Processamento de Termoplásticos*, Editora Artliber: São Paulo, 2005, p. 326 - 329.
- [98] B. Mano, “Compósitos de PP com fibras de curauá obtidos por extrusão/injeção: Processamento, formulação, degradação e estabilização”, *Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas*, p. 38, Campinas-SP, 2009.
- [99] S. Manrich, *Processamento de Termoplásticos*, Editora Artliber: São Paulo, 2005, p. 130 - 131.
- [100] G. Zhang; MR. Thompson, “Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming”, *Composites Science and Technology*, v. 65, p. 2240 – 2249, 2005.
- [101] D. Puglia; A. Terenzi; SE. Barbosa; JM. Kenny, “Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties”, *Composite Interfaces* 15, p. 111 – 129, 2008.
- [102] R. Von Turkovich; L. Erwin, “Fiber Fracture in Reinforced Thermoplastic Processing”, *Polymers Engineering Science*, v. 23, p. 743 – 749, 1983.
- [103] S. Iannace; R. Ali; L. Nicolais, “Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites”, *Journal of Applied. Polymer Science*, v. 79, p. 1084 – 1091, 2001.
- [104] S. Iwamoto; A. N. Nakagaito; H. Yano, “Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites”, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, v. 89, p. 461 – 466, 2007.
- [105] V. Alvarez; A. Iannoni; JM. Kenny; et al., “Influence of twin-screw processing conditions on the mechanical properties of biocomposites”, *Journal of Composite Materials*, v. 39, p. 2023 – 2038, 2005.
- [106] C. Gonzáles-Sánchez; M. Gonzáles-Quesada; M. U. de la Orden; et al., “Comparison of the Effects of Polyethylenimine and Maleated Polypropylene Coupling Agents on the Properties of Cellulose-Reinforced Polypropylene Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, p. 2555 – 2562, 2008.
- [107] N. E. Marcovich; M. A. Villar, “Thermal and mechanical characterization of linear low density polyethylene/wood flour composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 2775 – 2784, 2003.
- [108] M. Rabello; M-A. De Paoli, *Aditivação de termoplásticos*, 2ª ed. Editora Artliber: São Paulo, 2013, p. 343.
- [109] M-A. De Paoli, *Degradação e estabilização de polímeros*, Editora Artliber: São Paulo, 2009, p. 53.

[110] S. Panthapulakkal; M. Sain, "Injection-molded short fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites – Mechanical, water absorption and thermal properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 2432 – 2441, 2007.

[111] A. Arbelaiz; B. Fernández; J. A. Ramos; et al., "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling", *Composites Science and Technology*, v. 65, p. 1582 – 1592, 2005.

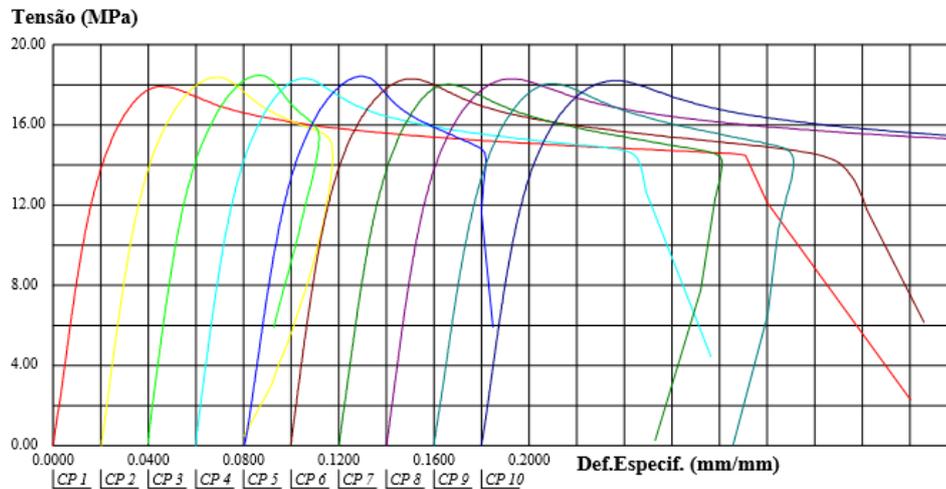
[112] D. Behrens, "Curauá-Fäsereine Pflanzenfäser als Konstruktions - werkstoff", Verlag Dr. Köster, Berlin, 1999.

[113] A. Leão; E. Frollini; I.A.T. Razera; et al., "Anais do 4º International Symposium of Polymers and Composites", São Pedro, Brasil, p. 507, 2002.

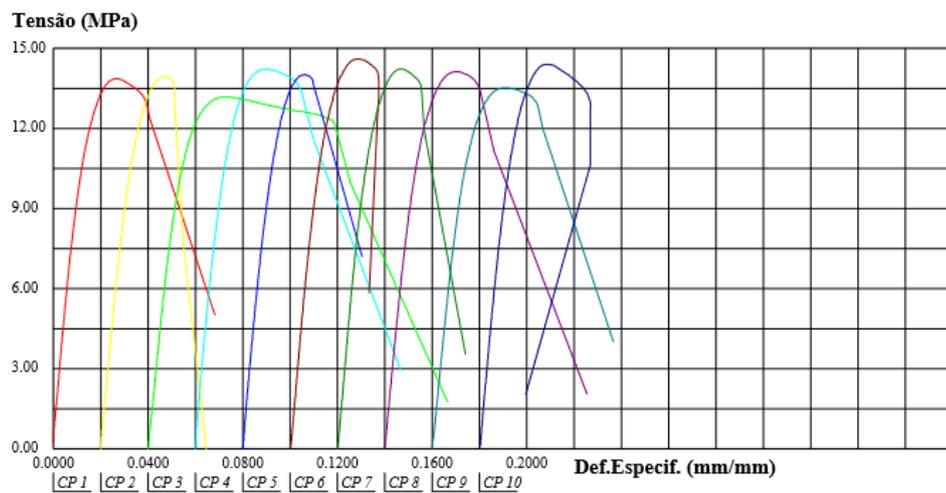
[114] MM. Thwe; K. Liao, "Durability of bamboo-glass fibre reinforced polymer matrix hybrid composites", *Composites science and technology*, v. 63, p. 375 – 387, 2003.

[115] K. B. Adhikary; S. Pang; M. P. Staiger, "Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust", *Chemical engineering journal*, v. 142, p. 190 – 198, 2008.

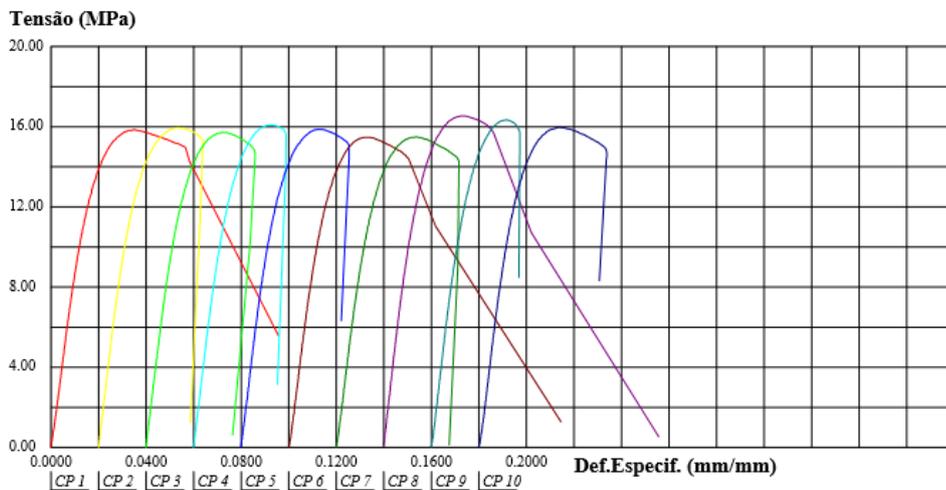
APÊNDICE A – Representação gráfica das propriedades mecânicas no modo de tração do PP/EPR virgem e seus compostos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento: a) PP/EPR; b) PP/EPR/20FC; c) PP/EPR/20FC/PPAM.



a)

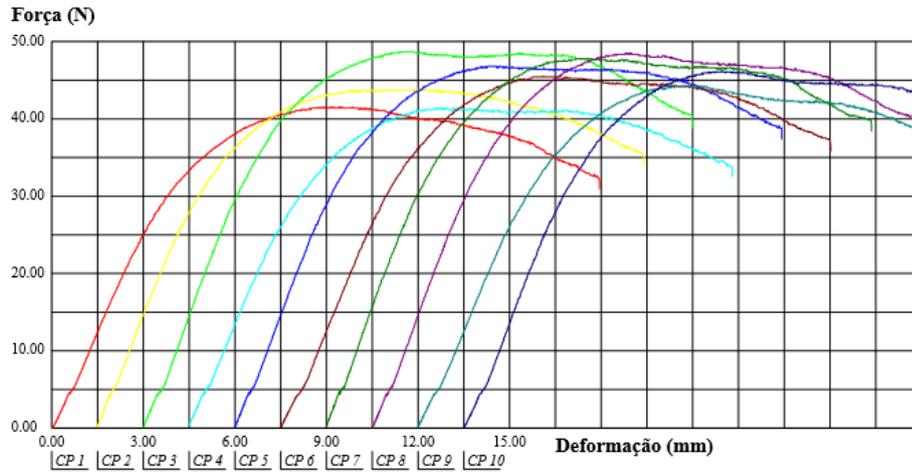


b)

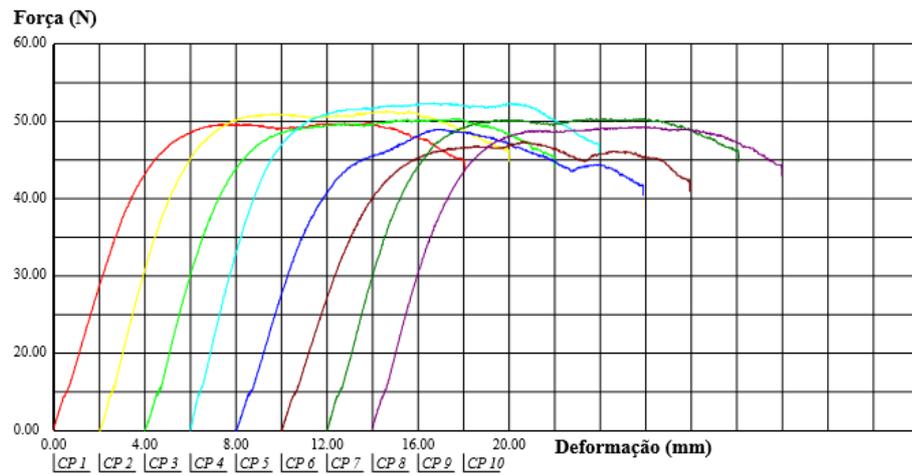


c)

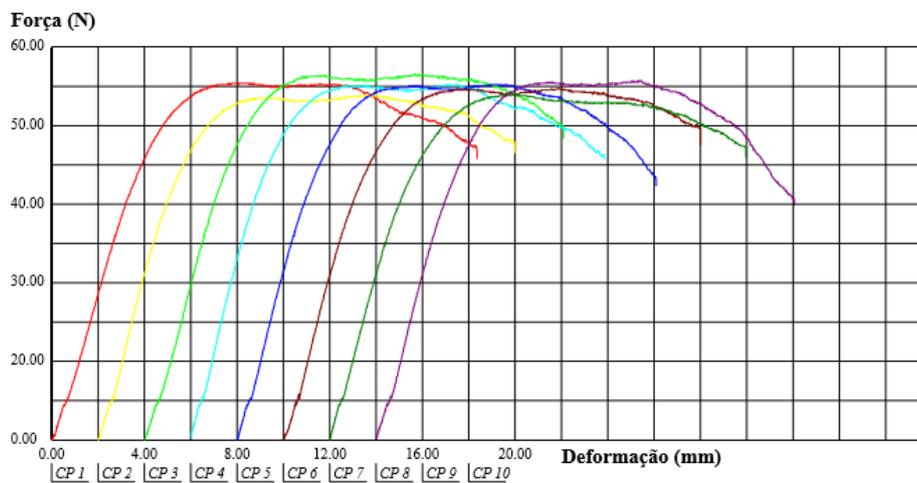
APÊNDICE B – Representação gráfica das propriedades mecânicas no modo de flexão do PP/EPR virgem e seus compósitos reforçados com 20 wt% de fibras de curauá com e sem agente de acoplamento: a) PP/EPR; b) PP/EPR/20FC; c) PP/EPR/20FC/PPAM.



a)



b)



c)