

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**POLIPROPILENO E BLENDA PP/EPDM REFORÇADAS
COM FIBRAS CURTAS DE SISAL**

Caroline Pigatto

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**POLIPROPILENO E BLENDAIS PP/EPDM REFORÇADAS
COM FIBRAS CURTAS DE SISAL**

Caroline Pigatto
Química Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin (UDESC)

Prof. Dr^a. Adriane Lawisch Rodríguez (UNISC)

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS)

Prof. Dr.-Ing. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

"Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o mundo pertence a quem se atreve... E a vida é "muito" para ser insignificante".

Charles Chaplin.

AGRADECIMENTOS

*À minha família, pelo
incentivo, pelo carinho e por estarem
sempre ao meu lado.*

Agradecimentos

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Principalmente ao professor Dr^o Sandro Campos Amico pela amizade, dedicação, orientação e idealização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, sobre tudo aos colegas da sala 111, Eliane, Dinha, Marcele, Jeanne, Betina, José Manoel, Jonathan e Mauro pelo apoio e amizade.

Às colegas Cristiane Becker e Franciélli Müller pela força, colaboração e pela grande amizade.

À professora Dr^a Adriane Lawisch Rodríguez e à Universidade de Santa Cruz do Sul, pela colaboração na realização deste trabalho.

À colega e professora MSc. Cláudia Mendes Mählmann por acreditar no meu trabalho, pelas palavras de apoio, pela colaboração e grande amizade.

À professora Dr^a Ruth Campomanes Santana pela amizade e colaboração neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Análises do LAPOL, Micheli, Carolina, Laíse, Luiz e Pedro.

Aos meus colegas Alexsandro, Clarissa, Álvaro, Humberto e Vicente pelo apoio e colaboração neste trabalho.

Aos bolsistas Daniel, Mebur e Adilson do Laboratório de Análises da Universidade de Santa Cruz do Sul.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Vera Regina, por todo apoio incondicional, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus irmãos Cassiano e Camila pelo apoio e pela amizade.

À CAPES pela bolsa e fomento para realização deste trabalho.

Aos amigos do peito que estiveram e estão comigo em todas as horas.

Trabalhos Publicados

- Caroline Pigatto, Sandro Campos Amico, Ruth Campomanes Santana, Cláudia Mendes Mählmann, Adriane Lawisch Rodríguez; PP/EPDM Blends: Thermal, Rheological and Mechanical Properties. PPS 23, Foz do Iguaçu, novembro 2006 (*Trabalho completo*).
- Caroline Pigatto, Sandro Campos Amico, Ruth Campomanes Santana, Cláudia Mendes Mählmann, Adriane Lawisch Rodríguez; Estudo da Morfologia e das Propriedades Termo-Mecânicas de Blendas PP/EPDM, IV Congresso Brasileiro de Carbono, Gramado, novembro 2007 (*Trabalho completo*).
- Caroline Pigatto, Sandro Campos Amico, Cláudia Mendes Mählmann, Adriane Lawisch Rodríguez; Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Blendas de PP/EPDM Reforçadas com Fibra de Sisal, 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, novembro 2008 (*Trabalho completo*).

Sumário

| | |
|---|------|
| Sumário | VIII |
| Índice de Figuras | X |
| Índice de Tabelas | XIII |
| Resumo | XIV |
| Abstract | XV |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVO | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 BLENDDAS | 4 |
| 3.1.1 Blendas de polipropileno | 5 |
| 3.1.2 Blendas de polipropileno e terpolímero de etileno-propileno-dieno | 6 |
| 3.2 TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS | 10 |
| 3.2.1 Fibras utilizadas em termoplásticos reforçados | 11 |
| 3.2.2 Polipropileno reforçado com fibras vegetais | 22 |
| 3.2.3 Blendas reforçadas com fibras | 24 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL | 29 |
| 4.1 MATERIAIS | 29 |
| 4.2 TRATAMENTO DA FIBRA | 31 |
| 4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 31 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS | 34 |
| 4.4.1 Reometria capilar | 34 |
| 4.4.2 Índice de fluidez | 34 |
| 4.4.3 Densidade | 35 |
| 4.4.4 Dureza | 35 |
| 4.4.5 Análise termogravimétrica (TGA) | 36 |
| 4.4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 36 |
| 4.4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA) | 36 |
| 4.4.8 Ensaios de tração | 36 |
| 4.4.9 Ensaios de flexão | 37 |

| | |
|---|----|
| 4.4.10 Ensaio de impacto | 37 |
| 4.4.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 37 |
| 4.4.12 Absorção de água..... | 38 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 39 |
| 5.1 PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO REFORÇADO..... | 39 |
| 5.1.1 Propriedades físicas | 39 |
| 5.1.2 Propriedades mecânicas | 47 |
| 5.1.3 Propriedades termo-mecânicas..... | 51 |
| 5.1.4 Morfologia..... | 53 |
| 5.2 BLENDA PP/EPDM REFORÇADAS..... | 54 |
| 5.2.1 Propriedades físicas | 54 |
| 5.2.2 Propriedades mecânicas | 63 |
| 5.2.3 Propriedades termo-mecânicas..... | 67 |
| 5.2.4 Morfologia..... | 71 |
| 6 CONCLUSÕES | 73 |
| 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 76 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 77 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Micrografia MEV da blenda PP/EPDM (80/20) | 7 |
| Figura 2 - Superfície de fratura de uma blenda PP/EPDM (50/50)..... | 8 |
| Figura 3 - Resistência ao impacto das blendas PP/EPDM em relação ao percentual de EPDM..... | 9 |
| Figura 4 - Classificação das fibras vegetais | 13 |
| Figura 5 - Algumas fibras utilizadas em compósitos poliméricos: a) rami ⁽⁴²⁾ , b) Kenaf ⁽⁴³⁾ , c) cânhamo ⁽⁴⁴⁾ , e) bananeira ⁽⁴⁵⁾ e f) juta ⁽⁴⁶⁾ | 14 |
| Figura 6 - Representação esquemática da fibra de linho até a microfibrila | 15 |
| Figura 7 - Propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com diferentes fibras: (a) resistência à tração, (b) módulo de tração e (c) resistência ao impacto (Charpy)... | 17 |
| Figura 8 - Secagem da fibra de sisal..... | 18 |
| Figura 9 - (a) Esboço da planta de sisal e da secção transversal de uma folha de sisal (* fibras mecânica; fibras fita); (b) planta de sisal..... | 19 |
| Figura 10 - Secção transversal de um feixe de fibra xilema | 20 |
| Figura 11 - Microscopia de fibras de sisal tratadas por: (a) mercerização (5% NaOH, 80°C, 5 h); (b) uma fibra mercerizada tratada com uma solução aquosa de resorcinol/hexametilenotetramine 20/10 g/L..... | 22 |
| Figura 12 - Micrografias do crescimento dos esferulitos a 130°C: (a) PP puro depois de 2430 s, (b) PP/linho (80/20 wt %), fenômeno de transcristalização, depois de 180 s | 24 |
| Figura 13 - Crescimento dos esferulitos do PP em 100s (T 130°C) para: (a) PP puro, (b) 100 PP/20 linho, (c) 92.5 PP/7.5 EPDM/2.6 linho, (d) 85 PP/15 EPDM/2.6 linho em percentual de peso (wt %)..... | 26 |
| Figura 14 - Curvas de níveis em função da composição do compósito: (a) módulo de tração (MPa), (b) resistência à tração (MPa), (c) resistência ao impacto (kJ/m)..... | 27 |
| Figura 15 - Superfície de fratura de compósitos baseados em PP reforçado com 20% de fibras de linho..... | 27 |
| Figura 16 - Equipamentos utilizados: (a) Homogeneizador; (b) câmara de mistura..... | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – Equipamentos utilizados: (a) Máquina injetora; (b) molde dos corpos de prova | 32 |
| Figura 18 - Corpos de prova de tração: (a) PP-S15-lav; (b) PP-S30-lav; (c) PP-S15-trat; (d) PP-S30-trat | 33 |
| Figura 19 - Corpos de prova de tração: (a) B16; (b) B16-S15-lav; (c) B16-S30-lav; (d) B16-S15-trat; (e) B16-S30-trat | 33 |
| Figura 20 - Corpos de prova de tração: (a) B24; (b) B24-S15-lav; (c) B24-S30-lav; (d) B24-S15-trat; (e) B24-S30-trat | 33 |
| Figura 21 - Equipamento utilizado para o ensaio do índice de fluidez | 35 |
| Figura 22 - Comportamento reológico do PP reforçado em função das taxas de cisalhamento | 41 |
| Figura 23 – Termograma TGA do PP reforçado..... | 42 |
| Figura 24 – DTG do PP reforçado..... | 42 |
| Figura 25 – Termograma TGA das fibras de sisal..... | 43 |
| Figura 26 - DTG das fibras de sisal..... | 44 |
| Figura 27 - Termogramas DSC do PP reforçado | 45 |
| Figura 28 - Absorção de água do PP reforçado | 46 |
| Figura 29 - Módulo de elasticidade do PP reforçado em tração..... | 47 |
| Figura 30 - Resistência à tração do PP reforçado..... | 48 |
| Figura 31 - Módulo de elasticidade do PP reforçado em flexão | 49 |
| Figura 32 - Resistência à flexão do PP reforçado | 49 |
| Figura 33 - Resistência ao impacto do PP reforçado | 50 |
| Figura 34 – Termograma DMA do PP reforçado – módulo de armazenamento..... | 51 |
| Figura 35 – Termograma DMA do PP reforçado – tan delta | 52 |
| Figura 36 – Termograma DMA do PP reforçado – módulo de perda | 52 |
| Figura 37 - Micrografias MEV dos termoplásticos reforçados: (a) Fibra lavada; e (b) Fibra tratada..... | 53 |
| Figura 38 - Micrografias MEV do PP reforçado: (a) PP-S30-lav; (b) PP-S30-trat..... | 54 |
| Figura 39 - Comportamento reológico das blendas (B16) reforçadas em função da taxa de cisalhamento | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 40 - Comportamento reológico das blendas (B24) reforçadas em função da taxa de cisalhamento | 56 |
| Figura 41 – Termogramas TGA das blendas (B16) reforçadas..... | 57 |
| Figura 42 – Termogramas TGA das blendas (B24) reforçadas..... | 58 |
| Figura 43 - DTG das blendas (B16) reforçadas..... | 59 |
| Figura 44 - DTG das blendas (B24) reforçadas..... | 59 |
| Figura 45 - Termogramas DSC das blendas (B16) reforçadas | 60 |
| Figura 46 - Termogramas DSC das blendas (B24) reforçadas | 60 |
| Figura 47 - Absorção de água das blendas (B16) reforçadas | 62 |
| Figura 48 - Absorção de água das blendas (B24) reforçadas | 62 |
| Figura 49 - Módulo de elasticidade em tração para as blendas PP/EPDM reforçadas .. | 63 |
| Figura 50- Resistência à tração das blendas PP/EPDM reforçadas. | 64 |
| Figura 51 - Módulo de elasticidade em flexão para as blendas PP/EPDM reforçadas... | 65 |
| Figura 52 - Resistência à flexão das blendas PP/EPDM reforçadas..... | 66 |
| Figura 53 - Resistência ao impacto das B16 e B24 reforçadas..... | 67 |
| Figura 54 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – módulo de armazenamento | 68 |
| Figura 55 – Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – módulo de armazenamento | 68 |
| Figura 56 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – tan delta | 69 |
| Figura 57 - Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – tan delta | 69 |
| Figura 58 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – módulo de perda | 70 |
| Figura 59 – Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – módulo de perda | 70 |
| Figura 60 - Micrografias MEV de blendas PP/EPDM. Superfícies de fratura após ensaio de impacto – sem ataque químico: (a) B16; (b) B24. | 71 |
| Figura 61 - Micrografias MEV das blendas PP/EPDM por fratura criogênica por impacto – após ataque químico: (a) B16; (b) B24..... | 72 |
| Figura 62 - Micrografias das blendas PP/EPDM reforçadas: (a) B16-S30-lav; (b) B16-S30-trat. | 72 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades de tração dos materiais estudados | 8 |
| Tabela 2 - Propriedades de impacto de blendas PP/EPDM | 9 |
| Tabela 3 - Composição química de fibras lignocelulósicas do Brasil e outros países | 16 |
| Tabela 4 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais | 16 |
| Tabela 5 - Propriedades da fibra de sisal | 20 |
| Tabela 6 - Efeito do método de tratamento nas propriedades de tração das fibras de sisal | 21 |
| Tabela 7 - Variáveis analisadas | 29 |
| Tabela 8 - Composição das amostras em relação ao PP. | 30 |
| Tabela 9 - Valores de densidade e IF das amostras | 40 |
| Tabela 10 - Propriedades térmicas do PP reforçado..... | 45 |
| Tabela 11 - Valores da densidade e IF das amostras..... | 55 |
| Tabela 12 - Propriedades térmicas das blendas reforçadas | 61 |

Resumo

Termoplásticos reforçados com fibra vegetal têm atraído a atenção de pesquisadores devido especialmente a sua vantagem relacionada à reciclabilidade. A baixa resistência ao impacto, especialmente em baixas temperaturas, limita as aplicações de alguns termoplásticos, como o polipropileno (PP). Para minimizar esta dificuldade, modificadores de impacto são utilizados, entre eles o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Estes materiais podem ser aplicados em diversos setores, desde o automotivo e de embalagens até a construção civil. As fibras vegetais têm muitas vantagens por serem de fonte renovável, biodegradável, de baixo custo, e de baixo peso, com um desempenho mecânico satisfatório. O presente trabalho teve como objetivo produzir termoplásticos elastoméricos de blendas de PP e EPDM reforçados com fibras de sisal, tratadas ou não com solução de NaOH, e avaliar as características físicas, mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas destes materiais tricomponente. Os resultados indicaram que o índice de fluidez diminuiu em maiores teores de fibras, pois as fibras dificultam o escoamento aumentando a viscosidade. A inclusão da fibra provocou em geral um aumento no módulo de elasticidade e na resistência, especialmente em flexão, atuando como um agente de reforço. O aumento do teor de fibra provocou o aumento da absorção de água com valores mais significativos em maiores tempos de imersão. Através da morfologia pode-se observar vazios na superfície de fratura correspondentes às fibras que foram facilmente destacadas (pull-out) no ensaio de impacto, especialmente para fibras não tratadas.

Abstract

Thermoplastics reinforced with vegetal fibers have attracted much attention from researchers due to their advantages, especially regarding recyclability. However, the poor impact strength, particularly at low temperatures limits the application of some thermoplastics, such as polypropylene (PP). In order to minimize this deficiency, impact modifiers are used, among them the terpolymer of ethylene-propylene-diene (EPDM). These materials can be applied in several sectors, from automotive and packaging to construction. The vegetal fibers have many advantages such as renewable origin, biodegradability, low cost, low weight and suitable mechanical performance. The aim of this work was to study thermoplastic elastomeric blends of PP and EPDM reinforced with sisal fibers, either treated with a NaOH solution or not, and to evaluate the physical, mechanical, thermo-mechanical and morphological characteristics of these ternary materials. The results indicated that flow rate decreases at higher fiber content, because the fibers hinder the flow by increasing viscosity. The addition of the fiber, in general, increased elastic modulus and strength, especially under flexure, acting as a reinforcement. The increase in fiber content led to higher water absorption particularly for longer immersion times. Morphological observations of the fracture surface revealed the presence of voids corresponding to fibers that had been decoupled from the matrix (pull-out) during impact testing, especially for non-treated fibers

1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são constituídos de duas fases distintas, a fase dispersa, também chamada de reforço, e a matriz. A combinação desses componentes produz um material com propriedades diferentes das apresentadas pelos componentes individualmente. Estas propriedades variam dependendo das combinações dos dois componentes, do tipo de matriz, do tipo e forma do reforço, e do método de processamento aplicado.

Nos últimos anos, um rápido crescimento foi observado no consumo de compósitos poliméricos reforçados com fibras, devido à combinação do bom desempenho e versatilidade com a vantagem de processamento simples e de baixo custo. Os compósitos poliméricos, devido às propriedades dos polímeros combinadas com as da fase dispersa, têm substituído gradualmente materiais tradicionais, como: madeira, metais, cerâmicos, entre outros ^(1,2).

Uma das áreas de aplicação de compósitos poliméricos que tem crescido significativamente é a indústria automotiva, devido aos fatores relacionados à: redução de peso, flexibilidade na forma (desenho), tenacidade, alta resistência específica e resistência à corrosão, entre outros ⁽³⁾.

A matriz proporciona a forma final do compósito e governa os parâmetros do processo de manufatura. Além disso, é responsável pela transferência e distribuição da tensão ao reforço, pela separação das partículas ou fibras (reforço) funcionando como uma barreira à propagação de trincas, e pela proteção do material do reforço contra danos ambientais (umidade, radiação UV, corrosão química) ⁽⁴⁾. Como matriz tem-se utilizado tanto polímeros termoplásticos como termorrígidos, além de blendas e copolímeros, dependendo da aplicação do material, ou seja, das propriedades requeridas.

O uso de elastômeros termoplásticos (TPEs), por exemplo, aqueles baseados em blendas de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e polipropileno (PP), aumentou consideravelmente nos últimos anos. Essa classe especial de TPE combina

características de processamento dos termoplásticos com propriedades físicas convencionais dos elastômeros na temperatura de trabalho, e foi pouco explorada como matriz para compósitos poliméricos ^(5,6).

Os compósitos podem ser classificados em: reforçados por partículas (partículas grandes ou reforçado por dispersão), reforçados por fibras (contínuas ou descontínuas), e estruturais (laminados ou painéis sanduíche) ⁽⁷⁾.

Três fatores básicos deveriam ser considerados quando a fibra for selecionada para uma aplicação: o tipo, a forma e a orientação da fibra. Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais têm atraído cada vez mais o interesse de cientistas devido ao seu potencial de servir como alternativa para compósitos com fibras sintéticas. Comparadas as fibras convencionais como vidro e carbono, fibras vegetais têm muitas vantagens como origem de fonte renovável, biodegradável, baixo custo, baixo peso e desempenho mecânico satisfatório ^(8,9).

A incorporação de um elastômero ao PP, embora aumente a resistência ao impacto e a deformação máxima, geralmente resulta na perda de outras propriedades como resistência e módulo. Neste contexto, avaliando as propriedades das blendas PP/EPDM em relação à presença da fase elastomérica, a motivação deste trabalho foi recuperar parcialmente a perda dessas propriedades através da incorporação de uma fibra vegetal a blenda, visando à aplicação deste novo material tricomponente em pára-choques de automóveis.

A primeira parte desta dissertação expõe assuntos relevantes para o seu desenvolvimento, tais como: blendas, elastômeros termoplásticos, termoplásticos reforçados, compósitos termoplásticos e fibras sintéticas e naturais utilizadas como reforço. Em seguida, no procedimento experimental, são apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada ao longo da realização do trabalho, sendo também especificados os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais. Nos capítulos seguintes, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, e por último, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVO

Obter compósitos poliméricos a partir de termoplásticos e blendas de polipropileno (PP) e terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) reforçados com fibras de sisal e avaliar as propriedades destes materiais tricomponente.

Os objetivos específicos são:

- Obter blendas PP/EPDM e avaliar o comportamento da fase elastomérica nas propriedades obtidas.
- Realizar a modificação química da fibra de sisal através do tratamento alcalino com hidróxido de sódio.
- Obter termoplásticos reforçados e blendas reforçadas utilizando diferentes teores de PP e EPDM, visando relacionar a influência destes constituintes nas propriedades obtidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BLENIDAS

A produção de novos materiais poliméricos pela mistura de polímeros vem recebendo uma considerável atenção nas últimas décadas visando sua aplicação para novos materiais ^(10,11). Desde 1980, o desenvolvimento de novas blendas poliméricas pela mistura de termoplásticos tem aumentado significativamente, pois um material com propriedades diferenciadas pode ser produzido com um baixo custo pela combinação de propriedades características dos polímeros envolvidos na mistura ⁽¹²⁾.

A obtenção de blendas com um conjunto de propriedades desejadas tem sido alcançada pela seleção dos componentes das blendas, de uma maneira que um polímero compense as deficiências do outro ⁽¹²⁾. A formulação dessa mistura busca alcançar uma combinação de propriedades, processabilidade e custo. A eficiência da mistura é determinada pelo equipamento, os polímeros utilizados e as condições de processo, visando uma boa dispersão ⁽¹³⁾.

Os equipamentos mais comumente utilizados são misturadores internos e extrusoras. O misturador interno é capaz de misturar qualquer tamanho e forma de material desde que respeitando sua capacidade. Devido à alta intensidade da mistura, esta pode ser completada em períodos de tempo relativamente curtos. Já nas extrusoras, a qualidade da mistura é baseada na deformação por cisalhamento, sempre levando em consideração a densidade, a viscosidade e a temperatura de fusão do material ⁽¹³⁾.

No estudo de blendas poliméricas, é importante entender e avaliar a sua morfologia para determinar a relação entre estrutura e propriedades dos materiais ⁽¹⁴⁾. Uma blenda polimérica miscível apresenta uma mistura homogênea, enquanto uma blenda polimérica imiscível mostra uma separação de fases e uma textura heterogênea. As blendas miscíveis são caracterizadas por apresentar uma temperatura de transição

vítrea, enquanto as imiscíveis apresentam duas temperaturas de transição vítrea, revelando duas ou mais fases durante o resfriamento ⁽¹⁵⁾.

É importante ressaltar que a mistura de dois polímeros com estruturas químicas similares, não necessariamente resulta em uma mistura homogênea. O estudo da microestrutura é importante para a determinação das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas da blenda final. Como existe uma significativa variedade de polímeros disponíveis comercialmente, é possível uma diversidade de combinações dos mesmos, resultando em muitos tipos diferentes. Neste estudo, serão abordadas blendas envolvendo polipropileno.

3.1.1 Blendas de polipropileno

Polipropileno é um dos termoplásticos “commodities” mais importantes devido à alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa densidade, com um bom balanço entre as propriedades físicas e mecânicas, fácil processamento e baixo custo ^(13,16). É também um material altamente versátil, pois pode ser combinado com altos teores de carga, reforço e outros materiais poliméricos. Com isso, houve um crescimento de produtos à base de polipropileno, hoje representando um importante papel na indústria do plástico ⁽¹³⁾.

O PP já foi misturado a muitos polímeros, conforme descrito por vários autores:

- Chen et al ⁽¹⁵⁾ estudaram as propriedades morfológicas e térmicas de copolímeros de blendas binárias de poli (propileno-co-etileno) e polipropileno isotático com polietileno. Blendas de polipropileno (PP) e polietileno (PE) têm se tornado importante não somente para o desenvolvimento de novos materiais, mas também para a reciclagem de materiais. É conhecido que iPP e PE são imiscíveis ⁽¹⁵⁾ embora as estruturas químicas de ambos os polímeros sejam similares.

- Jose et al ⁽¹⁷⁾ estudaram a fase morfológica, o comportamento cristalino e as propriedades mecânicas de blendas de polipropileno isotático e polietileno de alta densidade (PEAD).

- Strapasson et al ⁽¹⁸⁾ avaliaram os propriedades de tração e impacto de blendas de PP/PEBD (polietileno de baixa densidade). A adição de PP ao PEBD provovou uma redução na resistência ao impacto.

- Hu et al ⁽¹⁹⁾ pesquisaram o comportamento cristalino e morfológico de blendas miscíveis de copolímeros de propileno/etileno.

- Díaz et al ⁽²⁰⁾ investigaram o efeito da compatibilização in situ nas propriedades mecânicas de blendas PP/PS (poliestireno). As blendas compatibilizadas in situ mostraram considerável melhora nas propriedades mecânicas.

- Mélo et al ⁽²¹⁾ avaliaram as propriedades mecânicas e morfológicas de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS (estireno-eliteno-butadieno-estireno). A adição do SEBS promoveu um expressivo aumento no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto das blendas e uma redução significativa do tamanho de partícula.

3.1.2 Blendas de polipropileno e terpolímero de etileno-propileno-dieno

O polipropileno (PP) apresenta limitações para sua aplicação em baixas temperaturas quanto à resistência ao impacto ⁽²²⁾. Para minimizar esta deficiência, diferentes modificadores de impacto têm sido incorporados, tais como poliisobutileno, poliisopreno, borracha natural, copolímeros em bloco de estireno-butadieno. Copolímeros de etileno-propileno (EPR) e terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), mostraram ser mais eficientes nestas aplicações ^(23,24).

O uso de elastômeros termoplásticos (TPEs), baseados em blendas de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e polipropileno (PP), aumentou muito nos últimos anos. Esta é uma classe especial de TPE que apresenta as características elásticas dos elastômeros, além da reversibilidade térmica e da processabilidade dos materiais termoplásticos ⁽²⁵⁾.

Os elastômeros termoplásticos são obtidos por dois processos: síntese de copolímeros em blocos ou através de misturas de polímeros. No primeiro caso, são obtidos através da formação de uma estrutura em blocos onde se alternam segmentos

de cadeias flexíveis, conferindo características elásticas, com segmentos de cadeias rígidas, os quais se agrupam em domínios que à temperatura ambiente apresentam rigidez e coesão. No segundo caso, originam-se da associação de um polímero semi-cristalino com um elastômero amorfo. A associação é realizada pela mistura física dos polímeros em um misturador interno ou em uma extrusora com temperatura suficientemente elevada para que a fase semi-cristalina seja fundida ⁽²⁶⁾.

A similaridade da estrutura química destes polímeros e suas diferentes propriedades físicas possibilitam que sua combinação produza materiais com propriedades desejadas ⁽²⁷⁾. Estas misturas mostram a presença de duas fases, características de sistemas heterogêneos de dois componentes imiscíveis (Figura 1). A morfologia deste sistema elastômero/termoplástico varia em função da composição (teor de cada componente), a viscosidade da mistura no estado fundido e as forças de cisalhamento ⁽²⁶⁾.

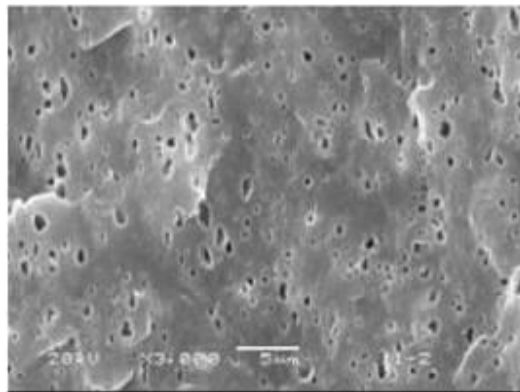


Figura 1 - Micrografia MEV da blenda PP/EPDM (80/20)

Fonte: Wang et al ⁽²⁸⁾

Partículas pequenas e bem dispersas são mais eficientes que partículas grandes e como uma consequência evitam a falha do material. Blendas acima de 30% de elastômero são conhecidas por serem polipropilenos de impacto, onde a fase elastomérica está dispersa dentro da matriz contínua de PP, porém formando também uma fase contínua (Figura 2) ⁽²⁹⁾.

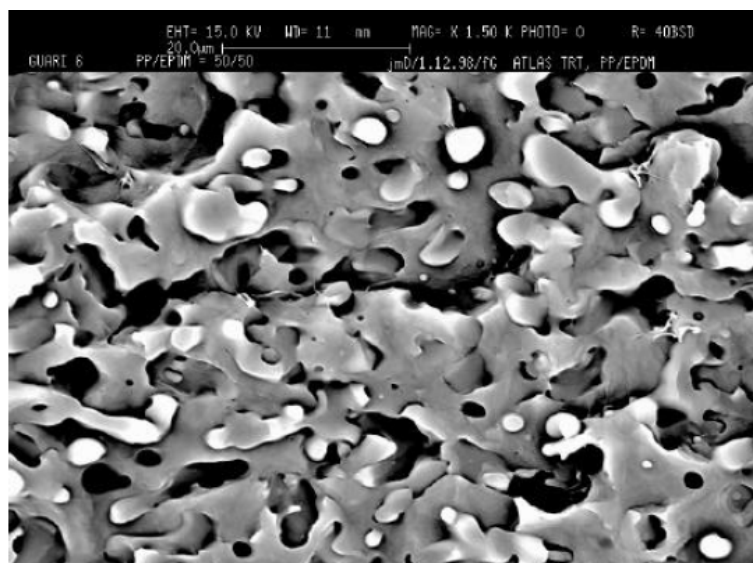


Figura 2 - Superfície de fratura de uma blenda PP/EPDM (50/50)

Fonte: Manchado et al. ⁽²⁷⁾

A incorporação de um elastômero ao PP, embora aumente a resistência ao impacto e a deformação máxima geralmente resulta na perda de resistência à tração, de resistência ao escoamento e de módulo (Tabela 1) ⁽²⁴⁾.

Tabela 1 - Propriedades de tração dos materiais estudados

Fonte: Manchado et al. ⁽²⁷⁾

| Blendas PP/EPDM (%) | Módulo de Young (MPa) | Resistência máxima (MPa) | Deformação a resistência máxima (%) | Resistência na ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Resistência ao escoamento (MPa) |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 100-00 | 1038 | 32.1 | 9 | 20.7 | 81 | 32.1 |
| 75-25 | 597 | 13.8 | 26 | 10.7 | 97 | 13.8 |
| 50-50 | 150 | 12.7 | 538 | 12.7 | 542 | 3.87 |
| 25-75 | 18 | 12.6 | 1159 | 11.8 | 1159 | 2.75 |
| 00-100 | 7 | 12.4 | 1216 | 12.2 | 1217 | 1.62 |

Segundo Silva e Coutinho ⁽¹²⁾ foi verificado que com a presença de EPDM, a resistência ao impacto do PP aumenta como mostra a Figura 3, e este é um dos principais objetivos de se adicionar uma fase elastomérica ao PP. O aumento da temperatura da mistura provoca uma diminuição nas propriedades mecânicas das blendas, indicando que a temperatura elevada combinada com as forças cisalhantes pode ter potencializado a degradação do material.

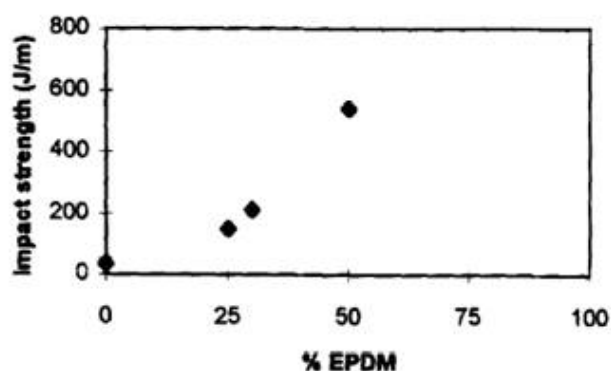


Figura 3 - Resistência ao impacto das blendas PP/EPDM em relação ao percentual de EPDM

Fonte: Silva et al. ⁽¹²⁾

A tenacidade é um parâmetro importante que influencia o desempenho dos polímeros em várias aplicações de engenharia. É conhecido que diversos polímeros tendem a se tornar frágeis em severas condições de baixa temperatura e alta velocidade de deformação ⁽³⁰⁾. Segundo Manchado et al ⁽²⁷⁾, foi verificado que existe um forte efeito da temperatura na resistência ao impacto do EPDM e das suas blendas (Tabela 2), onde se confirma a alta eficácia do EPDM mesmo em baixas temperaturas.

Tabela 2 - Propriedades de impacto de blendas PP/EPDM

Fonte: Manchado et al. ⁽²⁷⁾

| Blendas PP/EPDM (%) | Força Máxima (N) | | Resistência ao Impacto (kJ/m ²) | |
|---------------------|------------------|-------|---|-------|
| | 25°C | -30°C | 25°C | -30°C |
| 100-00 | 97 | 154 | 3,15 | 2,63 |
| 75-25 | 83 | 127 | 21,05 | 3,68 |
| 50-50 | 52 | 104 | 36,84 | 11,84 |
| 25-75 | - | 87 | - | 14,73 |
| 00-100 | - | 76 | - | 19,68 |

3.2 TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS

A taxa de crescimento de compósitos com matriz termoplástica é consideravelmente maior que para compósitos de matriz termorrígida. Isto é devido ao grande uso de peças na indústria automobilística e a possibilidade de uma taxa de produção mais rápida com termoplásticos do que com a maioria das resinas termorrígidas⁽³¹⁾.

Os termoplásticos podem ser reprocessados e reciclados, não precisam ser estocados à baixa temperatura e são mais resistentes a ataques químicos que os termorrígidos, reduzindo assim os custos. Apresentam alta massa molar molecular, são constituídos de cadeias lineares e, em alguns casos, apresentam alguma ramificação. Estas cadeias permitem que o material apresente integridade física, mas são passíveis de deformação plástica quando submetidos a tensões. Os polímeros termoplásticos têm sido uma alternativa de aplicação em estruturas devido à maior tenacidade à fratura, resistência ao impacto e tolerância a danos em relação aos polímeros termorrígidos^(31,32).

A utilização desses polímeros como matriz em compósitos varia em função do tipo de fibra utilizada e do processo empregado, sendo que os termoplásticos são usados principalmente com fibras curtas e em moldagem por injeção. Os termoplásticos são colocados em contato com o reforço quando fundidos, podendo apresentar certa dificuldade com algumas matrizes termoplásticas, devido à alta viscosidade do polímero. As propriedades dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, as quais são diretamente relacionadas às condições de processamento⁽³²⁾. Quando o polímero é reforçado, o compósito formado apresenta propriedades dependentes das propriedades da resina e das fibras⁽³¹⁾.

No processamento desses compósitos, podem ser utilizados processos convencionais de extrusão ou injeção, tendo como ponto de partida uma composição do reforço/matriz. A produção de peças por injeção em um molde frio, onde depois que

o termoplástico é resfriado o molde é aberto e as peças são retiradas, é bem estabelecida e adequada para altas taxas de produção ^(31,32).

O processo de fabricação dos materiais de partida (termoplásticos reforçados com fibras) consiste basicamente de uma pré-mistura em uma câmara de mistura, onde primeiramente se adiciona o polímero e, após sua fusão, adiciona-se as fibras. Esta pré-mistura pode passar por um processo de homogeneização através de uma extrusora ou ser diretamente moldada por injeção. Estes compósitos também podem ser fabricados por moldagem por compressão.

Os polímeros reforçados com fibras curtas mais comuns são o polipropileno e as poliamidas (nylon) (principalmente, nylon 6,6 e nylon 6). Para aplicações estruturais, por outro lado, utilizam-se matrizes com elevado desempenho como: poli-éter éter cetona (PEEK), poli-sulfeto de fenileno (PPS), poliétersulfona (PES), poli-amida imida (PAI) e poli-éter imida (PEI) ^(33,32).

3.2.1 Fibras utilizadas em termoplásticos reforçados

As fibras utilizadas como reforço em termoplásticos reforçados podem ser classificadas em contínuas ou descontínuas, sintéticas ou naturais. O tipo de fibra utilizada na fabricação do compósito depende da aplicação do material ⁽³²⁾.

O desenvolvimento de uma ligação química ou interação física, na região interfacial, promove a adesão necessária entre fibra/matriz, produzindo compósitos com melhores propriedades. Muitas vezes é preciso aumentar a adesão entre as duas superfícies com utilização de agentes de acoplamentos ou modificadores de superfície.

3.2.1.1 Sintéticas

O tipo de fibra mais utilizado em compósitos em matriz polimérica é a fibra de vidro, devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração e grande inércia química. As desvantagens dessa fibra são associadas ao relativo baixo módulo

de elasticidade (em relação a outras fibras sintéticas), auto-abrasividade e a baixa resistência à fadiga quando agregada a compósitos ⁽³²⁾.

Existem diversos tipos de vidros, mas todos baseados na sílica (SiO_2) que é combinada com outros elementos para criar vidros especiais ⁽³¹⁾. A composição do vidro pode influir significativamente nas propriedades da fibra obtida. A adesão de fibras de vidro a matrizes poliméricas é promovida por meio de agentes de ligação do tipo organossilanos. Estes compostos orgânicos apresentam grupos com afinidade orgânica e inorgânica, sendo os grupos com afinidade inorgânica metóxi ou etóxi, que podem ser convertidos em grupo silanol por meio de hidrólise. Esta reação química forma ligações covalentes estáveis com grupos óxidos presentes no vidro. Os grupos com afinidade orgânica reativa podem ser do tipo amina, epóxi, metacrilato e estireno, que reagem com o polímero que irá aderir ao substrato ⁽³²⁾.

3.2.1.2 Naturais

As fibras naturais são classificadas quanto a sua origem em: vegetal, mineral e animal. As fibras utilizadas neste trabalho são de origem vegetal, sendo assim, estas fibras são obtidas dos caules, folhas, frutos ou sementes de vegetais ⁽³⁴⁾.

O uso de fibras lignocelulósicas como reforço para materiais poliméricos aumentou durante os últimos anos, substituindo as fibras sintéticas, especialmente fibras de vidro, em compósitos utilizados em diferentes setores industriais como o automobilístico e a construção civil, apresentando diversas vantagens quando comparados a materiais tradicionais ^(35,36). Algumas dessas vantagens são ^(37,38,39):

- ser proveniente de fontes renováveis;
- disponibilidade contínua;
- biodegradabilidade;
- baixo custo;
- baixa densidade;
- propriedades específicas interessantes;

- a natureza abrasiva das fibras vegetais é muito menor do que a da fibra de vidro, oferecendo vantagens quanto ao processamento e a reciclagem.

As fibras vegetais podem ser classificadas segundo a parte do vegetal da qual são extraídas, conforme mostra a Figura 4. As fibras oriundas do caule ou das folhas da planta são as mais usadas como fase dispersa em compósitos poliméricos.

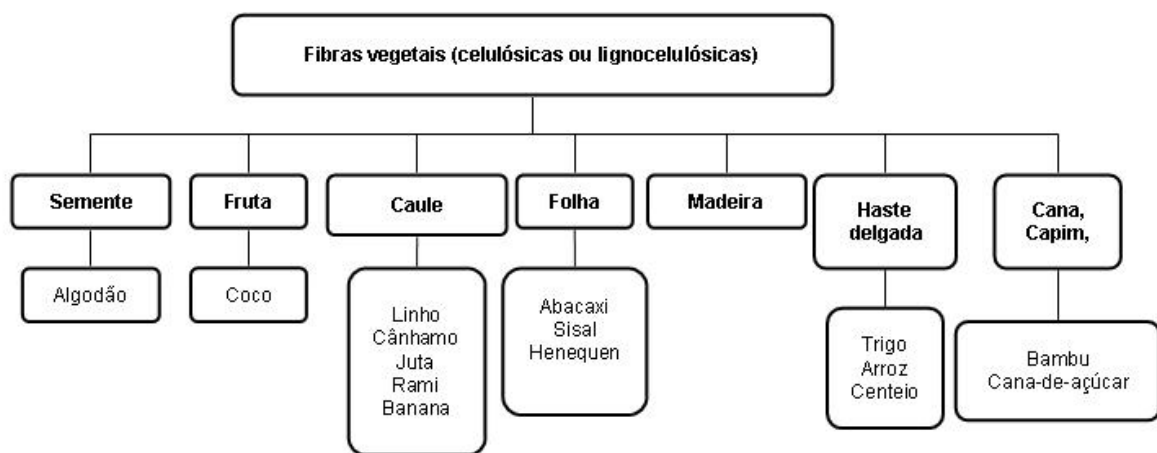


Figura 4 - Classificação das fibras vegetais

Fonte: Herrera-Franco e Valadez-González ⁽⁴⁰⁾, Mohanty et al, p. 49 ⁽³⁴⁾

Diversas fibras vegetais tais como rami, cânhamo, juta, sisal, bambu, banana são usadas como reforços substituindo fibras convencionais, como as fibras de vidro. Linho, kenaf, cânhamo e farinha de madeira são relatados como adequados para aplicação em situações de carregamento e componentes de absorção de impacto em veículos. Algumas destas fibras são apresentadas na Figura 5 ^(40,41).

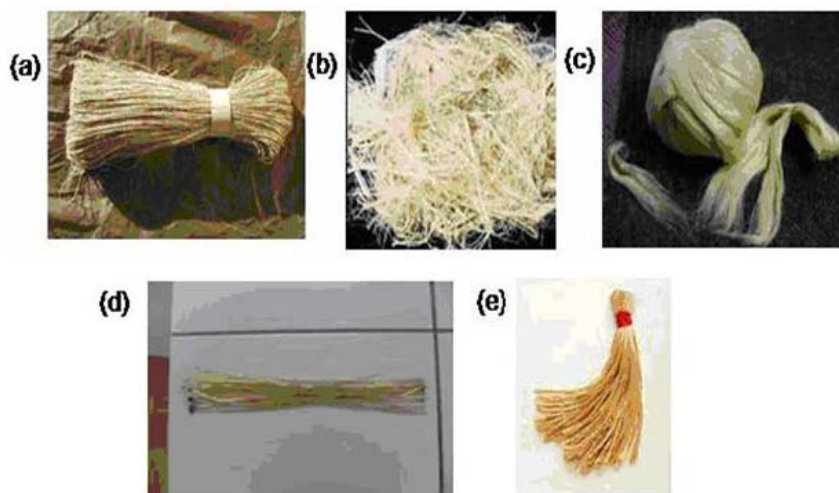


Figura 5 - Algumas fibras utilizadas em compósitos poliméricos: a) rami ⁽⁴²⁾, b) Kenaf ⁽⁴³⁾, c) cânhamo ⁽⁴⁴⁾, e) bananeira ⁽⁴⁵⁾ e f) juta ⁽⁴⁶⁾.

Porém, propriedades físicas, mecânicas e químicas destas fibras vegetais são fortemente dependentes da colheita, influenciadas pelo clima, localização, características do solo, condições do tempo, entre outros fatores ⁽⁴⁷⁾. De fato, as propriedades também são afetadas pelo processamento das fibras e pela sua incorporação em compósitos, com relação ao manuseio, à impregnação e à consolidação ^(48,49). Além disso, as fibras naturais apresentam algumas desvantagens como pobre molhabilidade pelo polímero, incompatibilidade com algumas matrizes poliméricas e alta absorção de umidade ^(50,51).

Como uma das funções da matriz em compósitos reforçados com fibra é transferir a carga para as fibras através do cisalhamento da interface, este processo requer uma boa ligação entre a matriz polimérica e as fibras. Uma pobre adesão na interface significa que a capacidade total do compósito não pode ser explorada, tornando-o vulnerável a ataques ambientais e reduzindo seu tempo de uso ⁽⁵¹⁾.

A pobre adesão está relacionada com o caráter hidrofílico da fibra fazendo com que ocorra uma baixa compatibilidade com a matriz polimérica hidrofóbica, além da tendência de formar agregados durante o processamento e uma baixa resistência à umidade, reduzindo as propriedades mecânicas em geral ^(52,53). Estas dificuldades podem ser minimizadas por tratamentos físicos com plasma e corona ou tratamentos

químicos com anidrido maleico, organosilanos, isocianatos, hidróxido de sódio, permanganatos, peróxido entre outros ^(22,48,51).

O teor de umidade das fibras vegetais varia entre 5-10%. Durante o processamento dos compósitos com matrizes termoplásticas, a umidade presente pode resultar em problemas de processamento e na obtenção de um produto poroso ⁽²⁾.

As fibras vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, consistem de microfibrilas de celulose em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose. Estas fibras consistem de diversas fibrilas ao longo do comprimento da fibra, conforme apresentado na Figura 6 ^(54,55). A fibra técnica é longa, perto de 1m, e consiste de um feixe de aproximadamente 10-40 fibras elementares. A fibra elementar tem comprimento entre 2-5 cm e diâmetro entre 5 e 35 μm que, por sua vez, compõem-se de microfibrilas ricas em celulose ⁽⁵⁵⁾. Esta figura representa a estrutura da fibra de linho (flax), onde o constituinte principal é a celulose (60%), mas encontra-se também hemicelulose (15%), pectina (2-3%), lignina (2%) e cera (1%) ⁽⁵⁶⁾. A resistência e a rigidez da fibra dependem do teor de celulose e do ângulo espiral na qual as bandas de microfibrilas no interior da parede celular fazem com o eixo da fibra ⁽⁵⁷⁾.

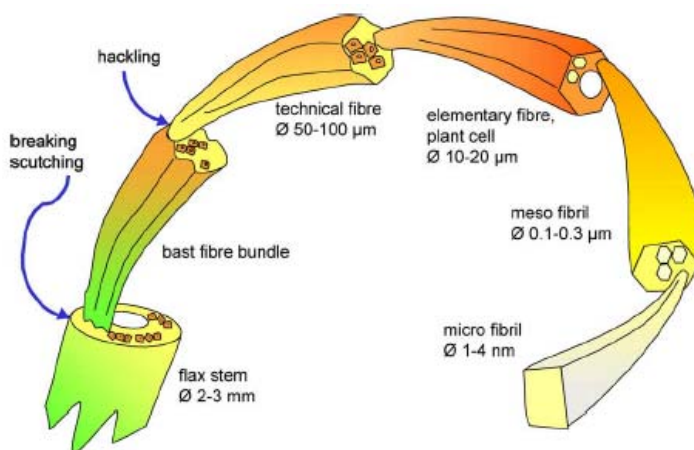


Figura 6 - Representação esquemática da fibra de linho até a microfibrila

Fonte: Bos et al. ⁽⁵⁵⁾

* Caule de linho \varnothing 2-3 mm; Feixe de fibras da entrecasca; Fibra técnica \varnothing 50-100 μm ; Fibra elementar \varnothing 10-20 μm ; Meso fibrila \varnothing 0,1-0,3 μm ; Micro fibrila \varnothing 1-4 nm.

A Tabela 3 apresenta os valores médios dos constituintes de fibras brasileiras utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos ⁽⁵⁸⁾.

Tabela 3 - Composição química de fibras lignocelulósicas do Brasil e outros países

Fonte: Satyanarayana et al. ⁽⁵⁸⁾

| Fibra | α -celulose(%) | Hemicelulose(%) | Lignina(%) | Cinza(%) | Extrativos(%) |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|------------|----------|---------------|
| Bagaço de cana de açúcar | 54.3-55.2 | 16.8-29.7 | 25.3-24.3 | 1.1 | 0.7-3.5 |
| Bambú | 33-45 | 30 | 20-25 | - | - |
| Banana | 60-65 | 6-8 | 5-10 | 1.2 | - |
| Juta | 60 | 22.1 | 15.9 | 1.0 | - |
| Rami | 80-85 | 3-4 | 0.5 | - | 6.4 |
| Piaçava | 31.6 | - | 48.4 | - | - |
| Palha de arroz | 51-70 | - | 12-16 | 15-20 | 9-14 |
| Curauá | 70.7-73.6 | 21.1 | 7.5-11.1 | 0.79-0.9 | 2.5-2.8 |
| Abacaxi | 83 | - | 12 | - | - |
| Sisal | 74-75.2 | 10-13.9 | 7.6-7.98 | - | - |
| Algodão | 90 | 6 | - | - | 0.4 |

A Tabela 4 mostra as propriedades mecânicas de algumas fibras vegetais, e pode ser observado que a fibra de sisal possui uma resistência à tração satisfatória sendo utilizada como reforço para materiais poliméricos ⁽⁵⁹⁾.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais

Fonte: Joseph et al. ⁽⁵⁹⁾

| Fibra | Resistência à tração (MPa) | Elongação na ruptura (%) | Módulo de Young (MPa) |
|-----------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Algodão | 264-654 | 3.0-7.0 | 4.980-10.920 |
| Fio de lã | 120-174 | 25-35 | 2.340-3.420 |
| Seda | 252-528 | 20-25 | 7.320-11.220 |
| Linho | 300-900 | 2.7-3.2 | 24.000 |
| Juta | 342-672 | 1.7-1.8 | 43.800 |
| Sisal | 444-552 | 2.0-2.5 | - |
| Rami | 348-816 | 3.6-3.8 | 53.400 |

Wambua et al.⁽⁵¹⁾ estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com diferentes fibras naturais, como kenaf, coco, sisal, cânhamo e juta (Figura 7). Compósitos de kenaf, cânhamo e sisal mostraram resultados de resistência à tração e módulos comparáveis, mas na propriedade em impacto o sisal apresentou um desempenho maior que as demais fibras. Compósitos reforçados com coco mostraram baixas propriedades mecânicas, porém a resistência ao impacto foi maior que para os compósitos de juta e kenaf.

Em cidades tropicais, plantas fibrosas são disponíveis em abundância e algumas delas como as bananas são de colheitas agrícolas. As fibras de banana são um produto residual do cultivo da banana e são extraídas manualmente do pseudocaule usando processo de extração de baixo custo. O Brasil é o terceiro produtor mundial de banana e a fibra é extraída de um caule longo de 3-9 m de comprimento e de diâmetro entre 200-370 mm^(60,58).

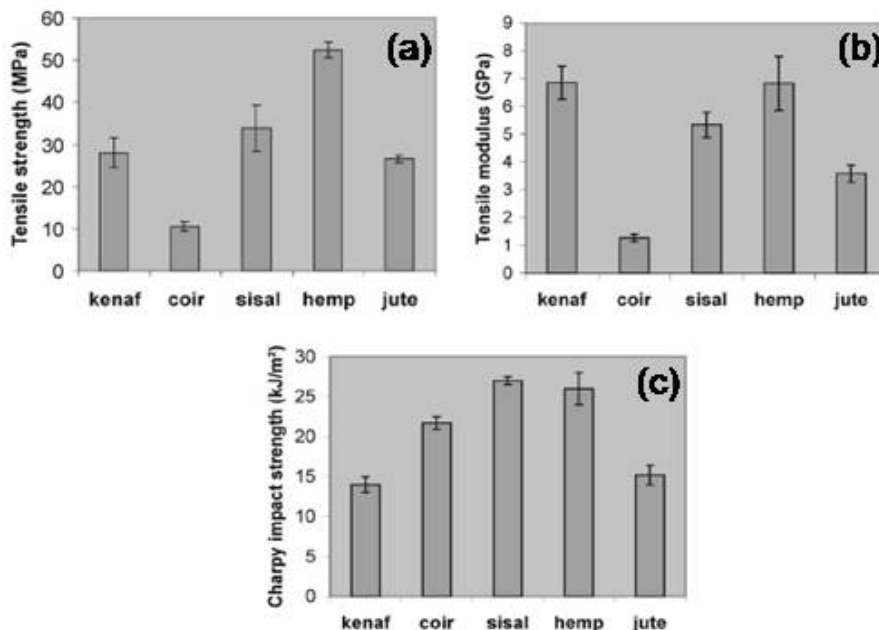


Figura 7 - Propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com diferentes fibras: (a) resistência à tração, (b) módulo de tração e (c) resistência ao impacto (Charpy)

Fonte: Wambua et al.⁽⁵¹⁾

O Brasil tem um alto potencial para a produção de fibras vegetais, por exemplo, produz anualmente aproximadamente 1,5 bilhões de coco, principalmente na região nordeste. As fibras de coco obtidas a partir do mesocarpo da fruta do coco, podem ser extraídas da fruta madura ou verde ⁽³⁸⁾.

3.2.1.3 Fibra de Sisal

O sisal foi cultivado primeiramente no Brasil em 1903, no estado da Bahia, e posteriormente levado a outros estados nordestinos. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de fibras de sisal, sendo a Bahia e a Paraíba os principais estados produtores, onde aproximadamente um milhão de pessoas dependem desta cultura para a sobrevivência. A planta de sisal pode ser cultivada em climas extremamente secos onde outras plantas não conseguem sobreviver. A extração da fibra de sisal das plantas é feita através do corte da planta, que após a extração são lavadas e secas (Figura 8). O sisal é usado para fabricação de cordas, tapetes, tecidos, entre outros. Uma aplicação mais recente é a utilização da fibra de sisal como reforço em materiais compósitos ⁽⁶¹⁾.



Figura 8 - Secagem da fibra de sisal

Fonte: www.arc.agric.za. ⁽⁶²⁾

A fibra de sisal é uma das fibras naturais mais utilizadas. É uma fibra dura extraída da folha da planta de sisal (*Agave Sisalana*) (Figura 9). Uma planta de sisal produz aproximadamente 200-250 folhas e cada folha é composta de 4% fibra, 0,75% cutícula, 8% de matéria seca e 87,25% de água e contém 1000-1200 fibras ⁽⁵⁷⁾.

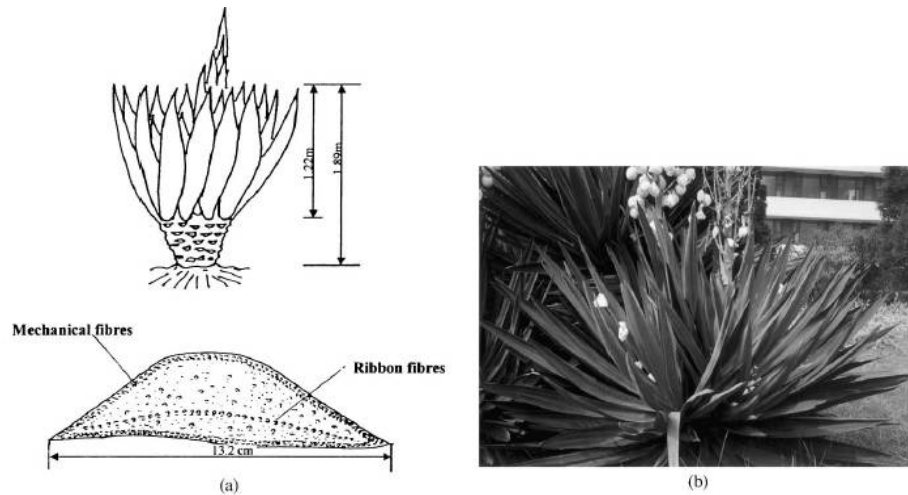


Figura 9 - (a) Esboço da planta de sisal e da secção transversal de uma folha de sisal (* fibras mecânica; fibras fita); (b) planta de sisal

Fonte: Li et al. ⁽⁵⁷⁾

A folha de sisal contém três tipos de fibras: mecânica, fita ou xilema. As fibras mecânicas são extraídas da periferia da folha, as de fitas são extraídas do meio e a xilema tem uma forma irregular e encontram-se do lado oposto da fita, através da conexão de feixes vasculares como mostrado na Figura 10 ⁽⁵⁷⁾.

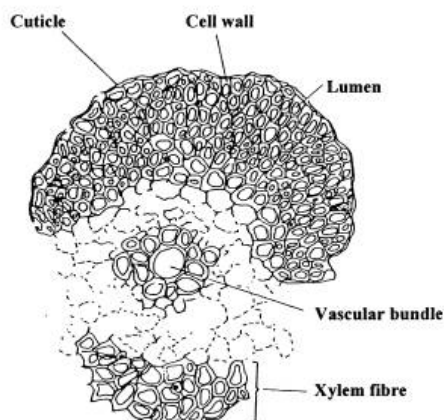


Figura 10 - Seção transversal de um feixe de fibra xilema

Fonte: Li et al. ⁽⁵⁷⁾

* **Cutícula; Parede celular; Lúmen; Feixe vascular; Fibra xilema.**

A composição química das fibras de sisal tem sido reportada por diversos grupos de pesquisadores, e existem grandes variações nessas composições que são resultados das diferenças entre origem, idade, métodos de medidas, entre outros. O comprimento de uma fibra de sisal está entre 1,0 e 1,5 m e o diâmetro é de aproximadamente 100-300 μm ⁽⁵⁷⁾. As fibras extraídas do sisal se inserem no grupo de fibras denominadas estruturais cuja função é dar sustentação e rigidez às folhas (Tabela 5). As fibras de sisal, assim como as demais fibras lignocelulósicas, são constituídas de celulose, lignina, hemicelulose, cera e substâncias solúveis em água ⁽⁶³⁾.

Tabela 5 - Propriedades da fibra de sisal.

Fonte: Joseph et al. ⁽⁵⁹⁾

| Diâmetro da fibra (μm) | Teor de lignina (%) | Teor de celulose (%) | Resistência à tração (MPa) | Módulo de tração (MPa) | Alongamento na ruptura (%) |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| 100-300 | 4-5 | 85-88 | 400-700 | 9000-20000 | 5-14 |

As propriedades de tração da fibra de sisal não são uniformes ao longo do comprimento. Métodos de tratamentos na superfície da fibra e os efeitos destes

tratamentos nas propriedades têm sido investigados, através de estudos da morfologia na superfície, propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, e de degradação das fibras tratadas ⁽⁵⁷⁾.

Métodos de modificação incluem: tratamentos alcalinos e/ou ácidos, tratamento benzol/álcool, acetilação, tratamento térmico, tratamento alcalino-térmico e térmico-alcalino, entre outros. Alguns resultados são apresentados na Tabela 6. O tratamento térmico parece ser o método mais desejável em termos de resistência e módulo porque aumenta a cristalinidade das fibras de sisal ⁽⁵⁷⁾.

Tabela 6 - Efeito do método de tratamento nas propriedades de tração das fibras de sisal

Fonte: Li et al. ⁽⁵⁷⁾

| Métodos de tratamentos térmicos | Resistência à tração (g/tex) | Módulo de tração ($\times 10^3$ g/tex) | Alogamento na ruptura (%) |
|---------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|
| Não tratada | 30.7 | 1.18 | 2.5 |
| Benzol/álcool | 38.8 | 0.99 | 3.7 |
| Ácido acético + alcalino | 9.3 | 0.39 | 2.6 |
| Alcalino | 31.7 | 0.53 | 7.5 |
| Acetilação | 33.2 | 0.35 | 8.3 |
| Térmico | 42.0 | 1.22 | 3.5 |
| Alcalino-térmico | 27.6 | 0.70 | 4.7 |
| Térmico-alcalino | 25.7 | 0.71 | 4.4 |

O tratamento por mercerização, Figura 11 (a), remove as impurezas e a camada de cutícula da superfície da fibra. As células parenquimáticas também são parcialmente removidas e as fibrilas começam a separar umas das outras devido à ação da solução alcalina, a qual extrai principalmente a lignina. Na Figura 11 (b), a superfície foi completamente coberta com a resina obtida pela reação do resorcinol/hexametilenotetramine (R/H) ⁽⁶⁴⁾.

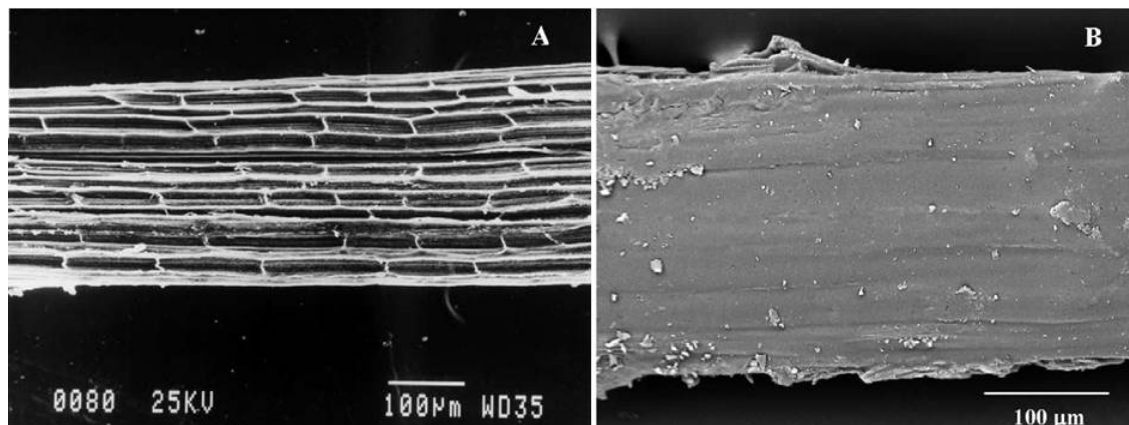


Figura 11 - Microscopia de fibras de sisal tratadas por: (a) mercerização (5% NaOH, 80°C, 5 h); (b) uma fibra mercerizada tratada com uma solução aquosa de resorcinol/hexametilenotetramine 20/10 g/L

Fonte: Martins et al ⁽⁶⁴⁾.

3.2.2 Polipropileno reforçado com fibras vegetais

Termoplásticos reforçados com fibras vegetais vêm sendo bastante estudados nas duas últimas décadas com algumas aplicações já bem estabelecidas, principalmente no setor automotivo. No entanto, suas aplicações são limitadas pelo seu desempenho mecânico e alta absorção de umidade, comparado aos compósitos de fibras sintéticas ⁽⁶⁵⁾.

A busca de novos materiais que atendam as tendências mundiais que objetivam a viabilidade econômica e ao mesmo tempo a preocupação com o meio ambiente leva à alternativa de se fazer uso dos recursos naturais renováveis. Devido a isto, vários pesquisadores têm demonstrado interesse na utilização de materiais poliméricos reforçados com fibras naturais ^(66,67).

- Joseph et al ⁽⁶⁸⁾ pesquisaram o comportamento reológico de compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de sisal.

- Joseph et al ⁽⁶⁹⁾ avaliaram o comportamento térmico e a cristalização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras curtas de sisal.

- Joseph et al ⁽⁶³⁾ examinaram o efeito da degradação ambiental nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de PP com fibras curtas de sisal influenciadas pelo tratamento e pela radiação UV.
- Chow et al ⁽⁷⁰⁾ avaliaram o estudo da absorção de água de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de sisal.
- Arbelaiz et al ⁽⁷¹⁾ estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de linho, a influência da modificação fibra/matriz e a hibridização com fibras de vidro.
- Kim et al ⁽⁷²⁾ compararam as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de madeira e fibra de algodão.
- Ichazo et al ⁽⁷³⁾ estudaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas e diferentes tratamentos em compósitos de polipropileno reforçados com farinha de madeira.
- Arib et al ⁽⁷⁴⁾ pesquisaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras da folha de abacaxi.

A morfologia do polipropileno é um fator importante na sua utilização como matriz para termoplástico reforçado. Por ser um polímero semicristalino, apresenta estrutura esferulítica (Figura 12 (a)) formada por blocos de cristais na forma de lamelas ⁽⁶⁾. A cristalinidade da cadeia é um fator crítico definindo a morfologia final. O grau de cristalinidade do PP homopolímero é governado principalmente pela taticidade das cadeias ⁽¹³⁾.

No estudo de termoplásticos reforçados, neste caso PP, deve ser considerado que a sua morfologia pode ser afetada pela presença das fibras. Desta maneira, o fenômeno pode ser responsável por modificações significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos. Porém, se um grande número de núcleos é formado na interface da fibra, o desenvolvimento lateral dos esferulitos é impedido, ocorrendo um crescimento em colunas ou transcristalização na superfície da fibra, conforme observado na Figura 12 (b). O mecanismo de transcristalização não é ainda totalmente entendido, mas relatou-se que a presença de regiões de transcristalinidade na

superfície da fibra pode melhorar as propriedades de alguns polímeros reforçados com fibras ⁽⁶⁾.

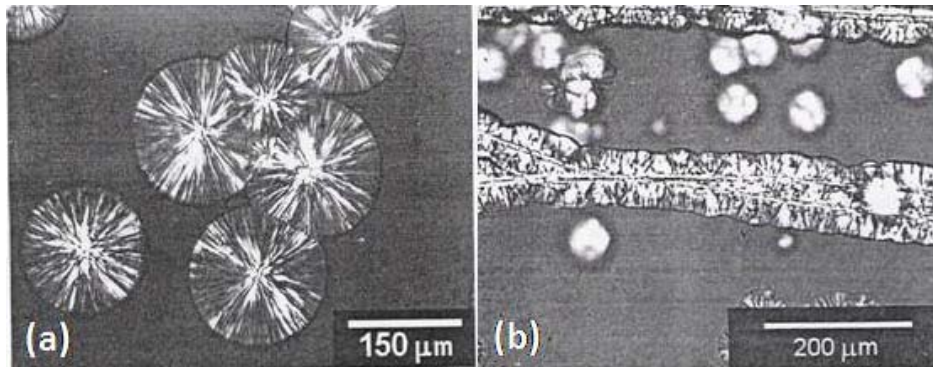


Figura 12 - Micrografias do crescimento dos esferulitos a 130°C: (a) PP puro depois de 2430 s, (b) PP/linho (80/20 wt %), fenômeno de transcristalização, depois de 180 s

Fonte: Manchado et al. ⁽⁴⁷⁾

Fibras vegetais apresentam um papel importante no desenvolvimento de compósitos “verdes”, com uma matriz biodegradável e de bom desempenho, podendo ser um material chave para minimizar os problemas ecológicos e ambientais atuais. O que se espera que ocorra com a introdução de compósitos “verdes” no mercado é a redução de problemas de controle de resíduos na agricultura, poluição ambiental, entre outros. Além disso, este tipo de material pode encontrar várias aplicações nos campos da engenharia, eletrônica e automotiva. Baixo peso, diminuição do desgaste de máquinas, baixa abrasividade, baixo risco à saúde durante o processamento, são outras vantagens dos compósitos “verdes” ⁽⁷⁵⁾.

3.2.3 Blendas reforçadas com fibras

Como já mencionado, o polipropileno apresenta resistência pobre ao impacto, especialmente em baixas temperaturas limitando suas aplicações. Modificadores de impacto são utilizados para diminuir esta deficiência, sendo o EPDM o mais eficiente.

Por esta razão, diversos autores têm estudado as propriedades de compósitos tricomponentes baseados em blendas de PP e elastômero reforçados com diferentes fibras ^(76,29).

Manchado et al ⁽⁷⁷⁾ estudaram o efeito simultâneo da incorporação da fibra de linho e do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) nas propriedades de compósitos ternários com matriz PP. As condições de processamento destes compósitos ternários foram analisadas através do estudo reológico, onde um visível aumento da viscosidade com a incorporação das fibras e do elastômero foram observados. O comportamento térmico dos compósitos foi estudado por análise dinâmica mecânica (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados indicaram uma forte habilidade de nucleação dos elastômeros, mostrando um considerável aumento na taxa de cristalização.

Estes resultados correspondem àqueles obtidos por microscopia ótica (Figura 13) onde foi observado que um grande número de núcleos ativos se formam na presença de elastômeros. As fibras vegetais de linho tendem a acelerar levemente a cristalização do PP. Entretanto, a cristalização de PP é mais dependente da quantidade de elastômero na blenda que do percentual de fibra no compósito ⁽⁷⁷⁾.

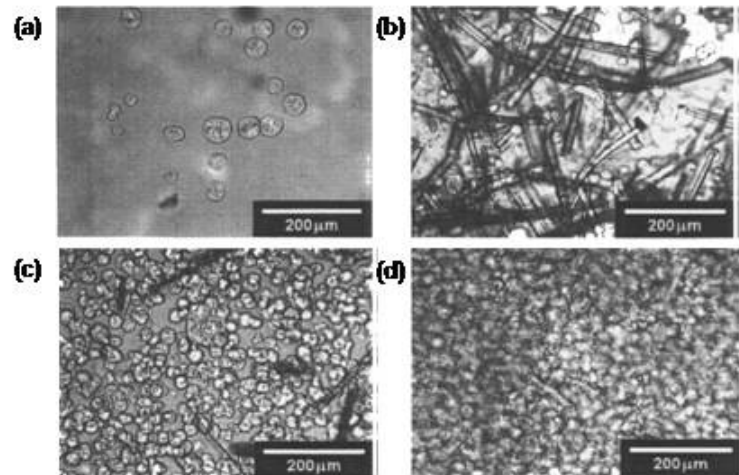


Figura 13 - Crescimento dos esferulitos do PP em 100s (T 130°C) para: (a) PP puro, (b) 100 PP/20 linho, (c) 92.5 PP/7.5 EPDM/2.6 linho, (d) 85 PP/15 EPDM/2.6 linho em percentual de peso (wt %).

Fonte: Manchado et al. ⁽⁷⁷⁾

Biagiotti et al ⁽²⁹⁾ avaliaram as propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) e o comportamento morfológico desses compósitos ternários de PP/EPDM reforçado com fibra de linho. Os resultados mostram que as fibras de linho comportam-se como um agente de reforço efetivo nestes sistemas. De fato, um considerável aumento dessas propriedades na presença de fibras foi observado, conforme a Figura 14.

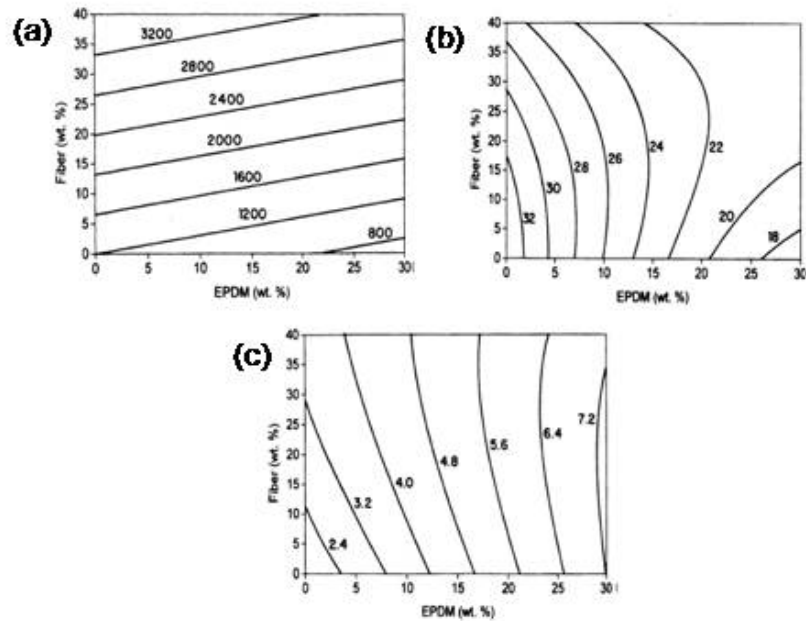


Figura 14 - Curvas de níveis em função da composição do compósito: (a) módulo de tração (MPa), (b) resistência à tração (MPa), (c) resistência ao impacto (kJ/m).

Fonte: Biagiotti et al. ⁽²⁹⁾

Estudos morfológicos foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se pode observar (Figura 15) uma pobre adesão entre as fibras de linho e a matriz estudada. É assumido que a estrutura hidrofílica das fibras vegetais não é quimicamente compatível com a matriz do polímero hidrofóbico ⁽²⁹⁾.

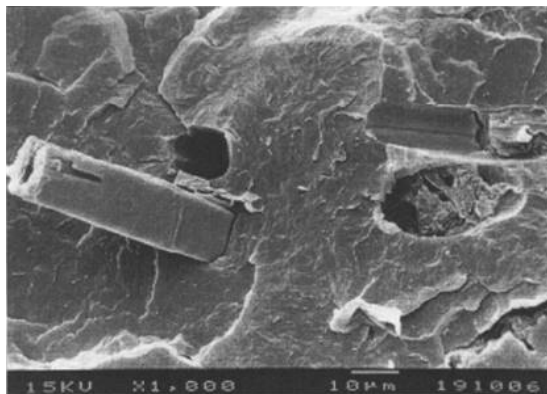


Figura 15 - Superfície de fratura de compósitos baseados em PP reforçado com 20% de fibras de linho.

Fonte: Biagiotti et al. ⁽²⁹⁾

Chuai et al ⁽³⁹⁾ estudaram as fibras de coníferas utilizadas como reforço do polipropileno (PP). Para melhorar a compatibilidade entre essas fibras e a matriz de PP, elas foram graftizadas com PP maleatado (MAPP), ou misturadas com terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Os tratamentos resultaram em um melhor processamento e propriedades térmicas e mecânicas de compósitos superiores quando comparados com os compósitos com fibras de coníferas não tratadas.

Tratamento com EPDM também produz mais benefícios significativos que a graftização por MAPP ou tratamento MAPP em termos de resistência ao impacto. Graftização por MAPP (fibras tratadas em reator com xileno como solvente e hipoclorito de sódio hidratado em uma esterificação catalítica) e tratamento MAPP (fibras imersas em uma solução de MAPP por 2 h a 135°C) têm efeitos similares nas propriedades dos compósitos de PP/fibras de coníferas ⁽³⁹⁾.

Manchado et al ⁽⁴⁷⁾ avaliaram o efeito da compatibilidade entre fibra vegetal, polipropileno (PP) e blendas de polipropileno com um terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) e a funcionalização de ambas as matrizes com anidrido maleico (MA). A incorporação de pequenas quantidades deste polímero melhorou consideravelmente a adesão interfacial fibra-matriz, e conseqüentemente as propriedades mecânicas do compósito.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, estão citados os materiais utilizados, o método de tratamento da fibra, a preparação das blendas e dos compósitos e as técnicas utilizadas na caracterização destes materiais.

4.1 MATERIAIS

Foi utilizado como matéria-prima o polipropileno homopolímero (PP) (MFI 7,0 g/10 min a 230°C e densidade 0,89 g/cm³) fornecido pela Ipiranga Petroquímica (PH 0950), terpolímero de etileno-propileno-dieno EPDM BUNA EP G 6850 e fibra de sisal comercial onde foi comprada na Casa do Barbante de Porto Alegre. Os reagentes hidróxido de sódio (Nuclear p.a. 98%) e ácido acético (Nuclear p.a. 99,7%) foram usados como recebidos.

A Tabela 7 apresenta as variáveis analisadas na formulação dos compósitos quanto ao percentual dos constituintes utilizados e o tipo de tratamento da fibra. Os teores de EPDM estão relacionados com a mistura com o PP, sem considerar a inclusão da fibra.

Tabela 7 - Variáveis analisadas

| Variáveis Analisadas | | |
|-------------------------|----------------|---------|
| (A) Teor de fibra (phr) | 15 | 30 |
| (B) Tratamento | Não Tratada | NaOH 2% |
| (C) Teor de EPDM (phr) | 16 | 24 |

A Tabela 8 apresenta a nomenclatura utilizada para as amostras estudadas: blendas PP/EPDM, termoplástico reforçado com fibras (não tratadas ou tratadas com NaOH), blendas reforçadas com fibras (não tratadas ou tratadas com NaOH) e as composições em relação ao PP.

Tabela 8 - Composição das amostras em relação ao PP.

| Codificação das amostras | Amostras (phr) (em massa) | PP/EPDM/Sisal (%) (em massa) |
|--------------------------|--|---------------------------------|
| PP | PP | 100/0/0 |
| PP-S15-lav | PP + 15% fibra (H ₂ O) | 85/0/15 |
| PP-S30-lav | PP + 30% fibra (H ₂ O) | 70/0/30 |
| PP-S15-trat | PP + 15% fibra (NaOH) | 85/0/15 |
| PP-S30-trat | PP + 30% fibra (NaOH) | 70/0/30 |
| ----- | | |
| B16 | PP + 16%EPDM | 84/16/0 |
| B16-S15-lav | PP + 16% EPDM + 15% fibra (H ₂ O) | 71,4/13,6/15 |
| B16-S30-lav | PP + 16% EPDM + 30% fibra (H ₂ O) | 58,8/11,2/30 |
| B16-S15-trat | PP + 16% EPDM + 15% fibra (NaOH) | 71,4/13,6/15 |
| B16-S30-trat | PP + 16% EPDM + 30% fibra (NaOH) | 58,8/11,2/30 |
| ----- | | |
| B24 | PP + 24%EPDM | 76/24/0 |
| B24-S15-lav | PP + 24% EPDM + 15% fibra (H ₂ O) | 64,6/20,4/15 |
| B24-S30-lav | PP + 24% EPDM + 30% fibra (H ₂ O) | 53,2/16,8/30 |
| B24-S15-trat | PP + 24% EPDM + 15% fibra (NaOH) | 64,6/20,4/15 |
| B24-S30-trat | PP + 24% EPDM + 30% fibra (NaOH) | 53,2/16,8/30 |

4.2 TRATAMENTO DA FIBRA

Antes do tratamento químico, as fibras foram moídas em um moinho de facas e depois lavadas em água destilada. O tratamento químico foi utilizado para remover parcialmente a hemicelulose e a lignina das fibras. As fibras foram colocadas em solução de hidróxido de sódio 2%, por 1 h e após isto foi utilizada uma solução de ácido acético 1% para neutralização. Então, as fibras foram lavadas em água destilada e secas em estufa com circulação de ar por 2 h a 105°C.

Com o intuito de utilizar uma granulometria uniforme das fibras, foi realizada a separação das mesmas em um sistema de agitação mecânica, utilizando-se cinco peneiras: 2 mm, 1 mm, 750 µm, 500 µm e 350 µm. Foram utilizadas as duas últimas frações de tamanho de fibra.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras foi realizada na UNISC, no laboratório de polímeros. Antes da mistura, as fibras passaram por um processo de secagem por 30 min em uma estufa de circulação de ar. As amostras foram preparadas em um homogeneizador MH-100 (Figura 16), onde primeiramente foi adicionado o polímero e após este fundir, as fibras foram misturadas. O processo de mistura foi rápido (aproximadamente 15 s), para minimizar a degradação da fibra. A fonte de aquecimento é gerada pela alta rotação das pás, fazendo com que o material fique em atrito entre as palhetas e a parede da câmara de mistura. Após a mistura, o material foi moído em um moinho de facas (MF300 - MECANOFAR) e moldado por injeção (Figura 17) em uma injetora HIMACO (LHS-130/400) utilizando o perfil de temperatura de 170°C, 175°C e 180°C, obtendo os corpos de prova (Figura 18-20).



Figura 16 - Equipamentos utilizados: (a) Homogeneizador; (b) câmara de mistura

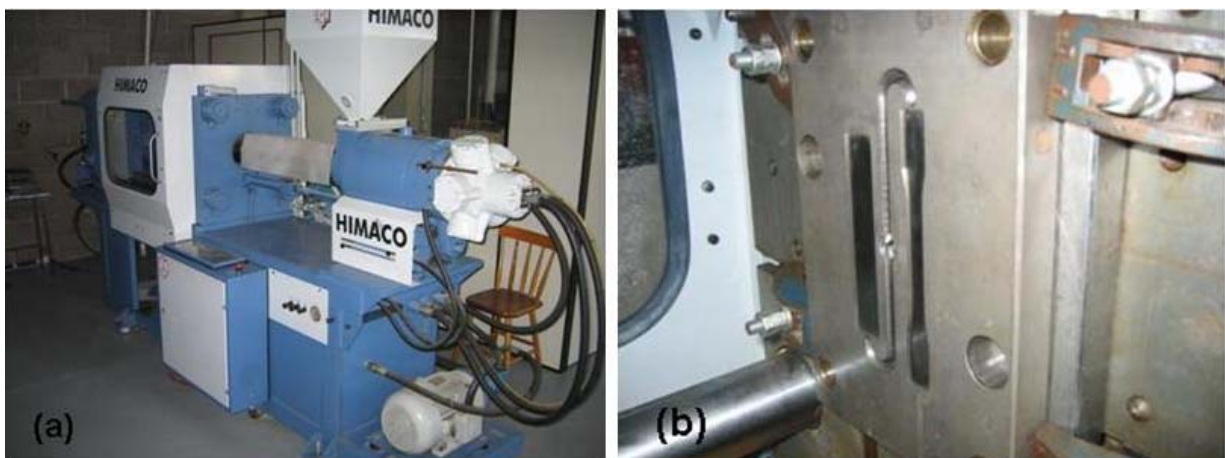


Figura 17 – Equipamentos utilizados: (a) Máquina injetora; (b) molde dos corpos de prova

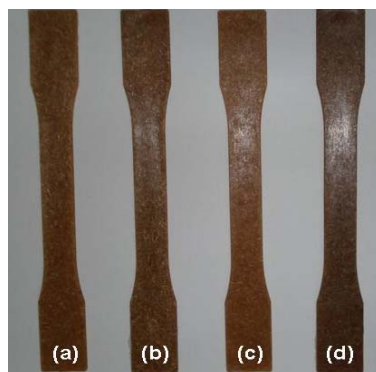


Figura 18 - Corpos de prova de tração: (a) PP-S15-lav; (b) PP-S30-lav; (c) PP-S15-trat; (d) PP-S30-trat



Figura 19 - Corpos de prova de tração: (a) B16; (b) B16-S15-lav; (c) B16-S30-lav; (d) B16-S15-trat; (e) B16-S30-trat

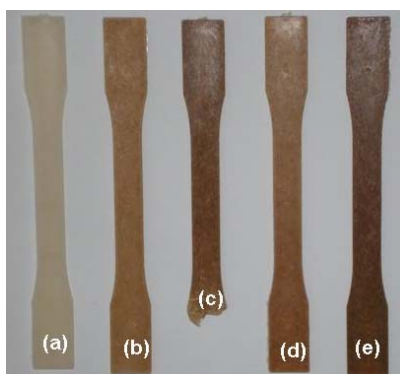


Figura 20 - Corpos de prova de tração: (a) B24; (b) B24-S15-lav; (c) B24-S30-lav; (d) B24-S15-trat; (e) B24-S30-trat

Como se pode ver nas Figuras 19 e 20, as amostras B16-S30-lav e B24-S30-lav não puderam ser injetadas adequadamente, pois nestas concentrações há limitações devido à presença do elastômero e ao alto teor das fibras. As fibras dificultam o escoamento por aumentar a viscosidade.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram avaliadas em análises mecânicas (tração, flexão e impacto), térmicas (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura), análise dinâmico-mecânicas e reológicas (reometria capilar e índice de fluidez), além de teste de densidade, dureza, absorção de água e da avaliação morfológica (microscopia eletrônica de varredura). Estas técnicas estão descritas em detalhes a seguir.

4.4.1 Reometria capilar

A reometria capilar permite o estudo do comportamento viscoelástico dos materiais fundidos sob uma faixa de taxas de cisalhamento. O comportamento reológico como função da taxa de cisalhamento aplicada é um parâmetro importante na área de tecnologia de polímeros. Utilizou-se um reômetro capilar GALAXY III, modelo 9052, a 190°C e com uma taxa de cisalhamento de 100 a 1000 s⁻¹.

4.4.2 Índice de fluidez

O índice de fluidez (IF) das amostras foi determinado com um Melt Flow Junior Ceast (POLIMATE), a 230°C e 2,16 kg baseado na ASTM 1238-95. O ensaio foi realizado na UNISC, no laboratório de caracterização (Figura 21).



Figura 21 - Equipamento utilizado para o ensaio do índice de fluidez

4.4.3 Densidade

A densidade (peso específico) das amostras foi determinada utilizando-se um picnômetro de 25 ml. O método se baseia na determinação da massa e do volume da amostra utilizando-se um líquido de menor densidade (norma NBR 11936). As medidas foram realizadas na temperatura de 25°C e com acetato de n-butila como fluido teste ($\rho_{25^{\circ}\text{C}} = 0,880$).

4.4.4 Dureza

A dureza Shore D das amostras foi determinada através de um Durômetro Shore GSD – 702 Teclock Politest. Três medidas foram feitas para cada amostra. O teste foi realizado na UNISC, no laboratório de ensaios.

4.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorre em uma amostra devido à elevação da temperatura ou do tempo de análise. Variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização. As análises de TGA foram feitas em um aparelho da TA Instruments modelo 2050, sob atmosfera de N₂. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg e a calibração do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e alumínio.

4.4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As amostras foram analisadas em um calorímetro da TA Instruments modelo DSC 2910, com unidade de controle de temperatura TA 2100. As amostras (5 mg) foram acondicionadas em cápsulas de alumínio e foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min no intervalo de temperatura de -50 a 200°C.

4.4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas das amostras sólidas foram obtidas usando um equipamento TA Instruments model DMA 2980. O ensaio foi realizado a uma frequência de 1 Hz e na faixa de temperatura de -100 a 100°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min em fluxo de nitrogênio. O módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') foram obtidas em função da temperatura.

4.4.8 Ensaio de tração

O teste de tração foi realizado à temperatura ambiente por uma máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC DL 10.000, de acordo com a Norma ASTM D 638M. A velocidade de ensaio foi de 5 mm/min e a célula de carga de 500 kgf. O

resultado foi a média de no mínimo cinco medidas e o ensaio foi realizado na UNISC, no laboratório de ensaios.

4.4.9 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão foi realizado à temperatura ambiente em uma máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC DL 10.000, de acordo com a Norma ASTM D 790M. A velocidade de ensaio foi de 5.3 mm/min e a célula de carga de 100 kgf. O resultado foi a média de no mínimo cinco medidas e o ensaio foi realizado na UNISC, no laboratório de ensaios.

4.4.10 Ensaio de impacto

O teste de impacto Izod das amostras injetadas foi realizado de acordo com a Norma ASTM D-256 (entalhe v), em um equipamento CEAST modelo 6545 à temperatura ambiente. O resultado foi a média de no mínimo sete medidas.

4.4.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de fratura das amostras foi estudada a partir da análise após impacto, visando verificar a adesão fibra-matriz com e sem tratamento. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM 6060, com as seguintes condições de análise: 10,0 keV e aumentos de 100 e 850 vezes.

A morfologia de fratura das blendas PP/EPDM foi estudada a partir da análise após impacto e por fratura criogênica por impacto com ataque químico utilizando por 3 minutos para a remoção do EPDM.

4.4.12 Absorção de água

O teste de absorção de água das amostras foi realizado a 25°C com água deionizada. Após 1 h, as amostras foram secas levemente com um papel, pesadas e novamente imersas em água por um período de teste subsequente. Após isso, foram removidas da água e novamente pesadas. O ensaio foi conduzido por um período de até 1008 h.

O teor de água absorvida (wt%) das amostras foi calculado através da relação entre a massa da amostra seca (M_s) e a massa da amostra após imersa (M_I) a partir da Equação 1, para os diferentes tempos de experimento.

$$wt(\%) = \left(\frac{M_I - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (1)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho foram divididos em dois subcapítulos. Primeiramente, são apresentados os resultados das propriedades físicas, mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas do PP reforçado e em seguida, os resultados obtidos para as blendas PP/EPDM reforçadas.

5.1 PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO REFORÇADO

5.1.1 Propriedades físicas

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade e índice de fluidez dos materiais analisados. Constatou-se que os valores de densidade medidos foram baixos como esperado quando comparados aos materiais metálicos, cerâmicos, entre outros, com a tendência ao aumento com o aumento do teor de fibras. Isto justifica o crescimento da utilização desses materiais em diversos setores, principalmente na indústria automotiva, pois compósitos reforçados com fibras vegetais tendem a apresentar baixa densidade.

Para o índice de fluidez se observa que em maiores teores de fibra houve uma diminuição do IF. Quando se adicionam as fibras ocorre um decréscimo desse fluxo, ou seja, as fibras dificultam o escoamento por aumentar a viscosidade. Isso justifica também a dificuldade de ensaiar as demais amostras, pois os compósitos com maiores teores de fibras (30%) não escoaram mesmo utilizando uma carga de 5 kg, ficando o material retido dentro do equipamento. O tratamento da fibra pouco influenciou o fluxo do material onde se verifica um leve aumento no IF. Isto pode estar relacionado ao fato de que, com o tratamento químico, ocorre uma diminuição do diâmetro da fibra, por conseguinte da viscosidade do material ⁽⁷⁸⁾.

Tabela 9 - Valores de densidade e IF das amostras

| Amostras | Densidade(g/cm ³) | Índice de fluidez(g/10min) |
|-------------|-------------------------------|----------------------------|
| PP | 0,90 ± 0,01 | 7,00 |
| PP-S15-lav | 0,94 ± 0,01 | 2,64 |
| PP-S15-trat | 0,95 ± 0,01 | 3,40 |
| PP-S30-lav | 1,01 ± 0,01 | – |
| PP-S30-trat | 0,98 ± 0,01 | – |

O comportamento reológico do PP reforçado é apresentado na Figura 22. Analisando este comportamento se observa que a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento. Isto indica que estes materiais apresentam um comportamento pseudoplástico, e ocorre orientação das moléculas poliméricas e das fibras ao longo da direção de fluxo.

A viscosidade do polipropileno aumenta com 30% de reforço e este aumento é mais pronunciado em baixas taxas de cisalhamento. Este comportamento é similar ao que foi relatado por Joseph et al ⁽⁶⁸⁾.

Os sistemas poliméricos que utilizam carga apresentam normalmente uma viscosidade maior que o polímero puro em todas as taxas de cisalhamento ⁽⁶⁸⁾, porém na Figura 22 este comportamento não é observado. A viscosidade dos termoplásticos reforçados com menor percentual de fibra (15%) foi menor que a viscosidade do polímero puro (PP). Nestes sistemas, se as moléculas ou as partículas forem assimétricas e aleatoriamente orientadas, as moléculas tendem a alinhar-se na direção de cisalhamento e assim, pontos de emaranhamento são reduzidos, reduzindo a viscosidade ⁽⁶⁸⁾.

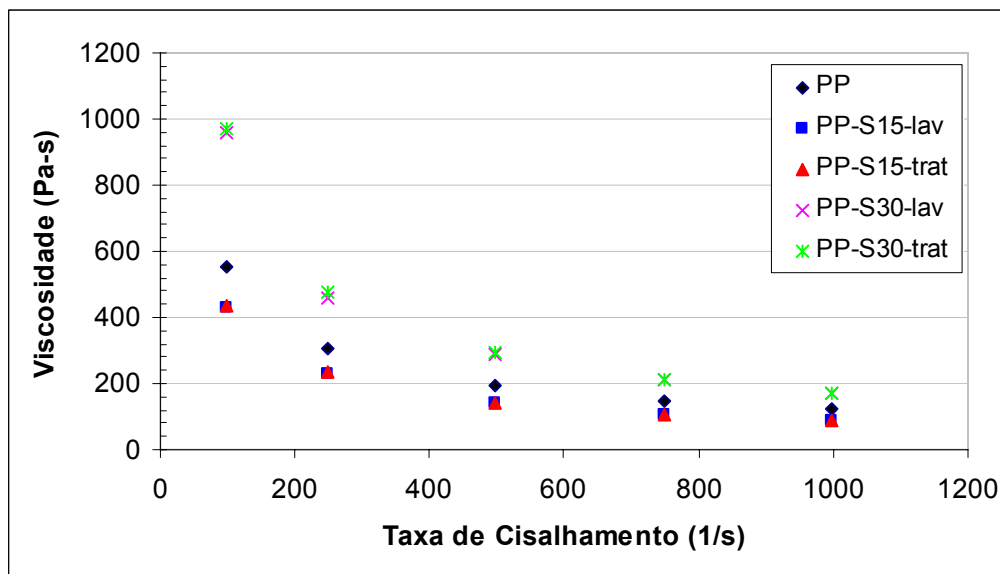


Figura 22 - Comportamento reológico do PP reforçado em função das taxas de cisalhamento

As curvas do percentual de massa em função da temperatura do PP reforçado estão apresentadas na Figura 23, onde se observa que com o aumento do teor de fibras ocorre em geral um aumento na perda de massa e o comportamento das curvas para as com mesmo teor de fibra aparentam uma perda pouco maior com o tratamento. Podem-se observar mais claramente diferentes estágios na perda de massa para o PP-S30 em relação ao PP-S15 e ao PP. Isso está relacionado aos componentes da fibra como celulose, hemicelulose e lignina. A degradação do PP reforçado inicia aproximadamente em 300°C com perda de massa até 500°C, já para o PP-S15-lav se observa este mesmo comportamento onde a degradação apresenta basicamente um único estágio de perda, sendo diferente das demais amostras com a presença da fibra.

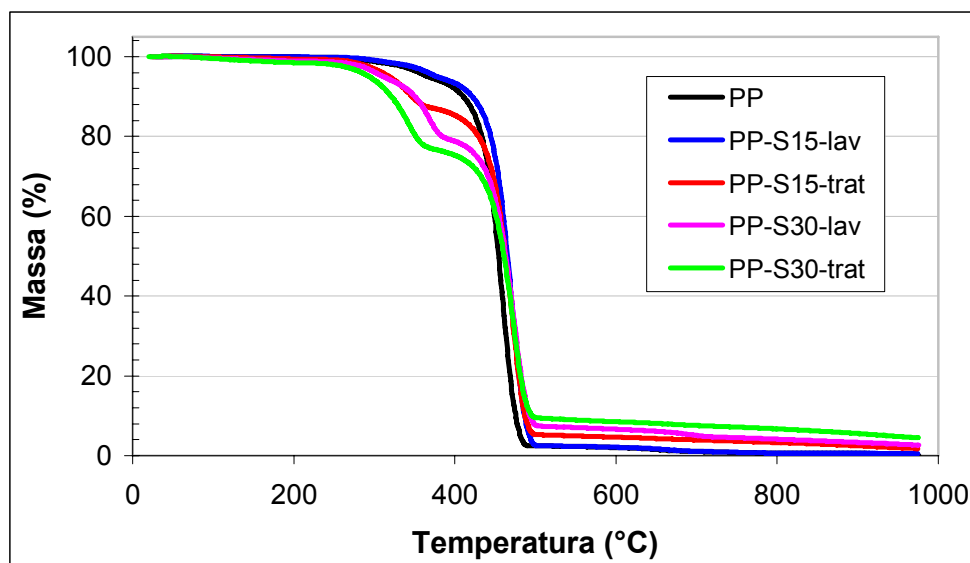


Figura 23 – Termograma TGA do PP reforçado

As curvas das derivadas do PP e do PP reforçado são apresentadas na Figura 24. O maior pico das curvas de DTG é observado em aproximadamente 450°C correspondente à degradação do polipropileno (PP). Para o PP reforçado se observa dois picos: um menor (em 350°C e 370°C) e um maior (em 450°C e 500°C), referente à degradação da hemicelulose e celulose. Comportamento similar foi relatado por Joseph et al ⁽⁶⁹⁾.

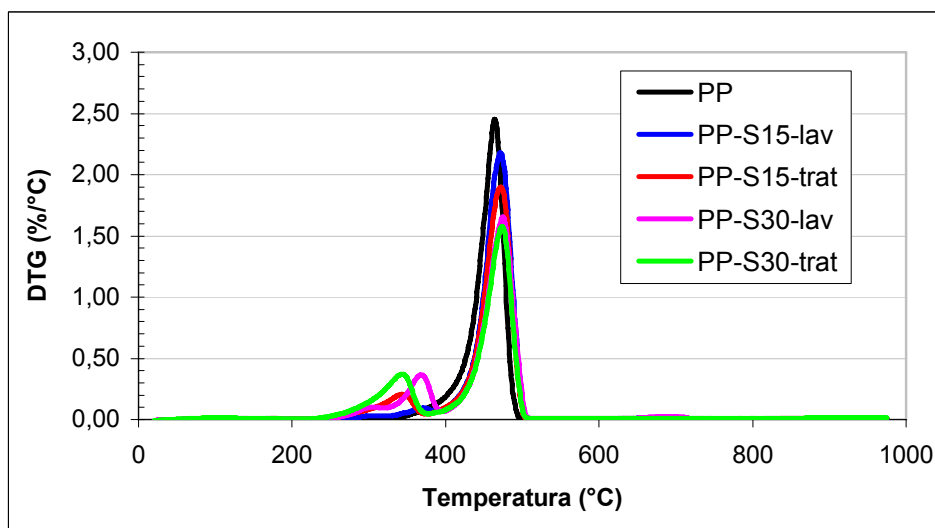


Figura 24 – DTG do PP reforçado

É esperado que a degradação térmica da fibra de sisal, assim como de outras fibras vegetais, seja similar, já que todas possuem os mesmos componentes químicos, porém em diferentes proporções ⁽³⁾. As fibras tratadas, ou não, apresentam três principais estágios de decomposição, conforme mostrado na Figura 25. O primeiro estágio, até cerca de 100°C, corresponde à vaporização da umidade presente nas fibras. O segundo estágio corresponde ao início da decomposição da fibra e ocorreu na faixa entre 280°C e 380°C, e acima desta temperatura verifica-se o terceiro estágio correspondente à decomposição final. Resultados similares foram obtidos por Silva et al ⁽²⁾.

Analisando a degradação térmica em relação aos componentes químicos presentes na fibra de sisal (Figura 25), verifica-se que a degradação da lignina ocorreu em uma temperatura de 280°C e a celulose é decomposta em 380°C. Comparando os resultados apresentados na Figura 25 e Figura 23 constata-se que a estabilidade térmica do PP reforçado é maior que a da fibra. Este aparente aumento na estabilidade do PP reforçado em comparação à fibra de sisal pode estar relacionado com a eliminação da umidade do sisal durante o processamento ou uma interação fibra-matriz adequada ⁽⁶⁹⁾.

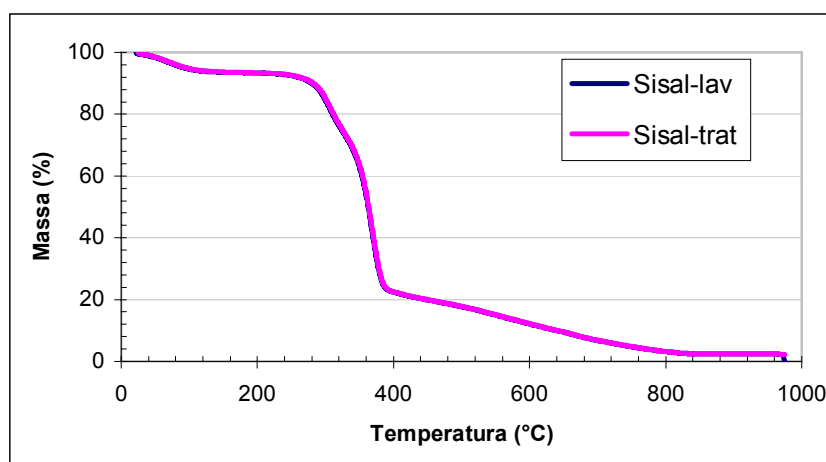


Figura 25 – Termograma TGA das fibras de sisal

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas das derivadas (DTG) para as fibras de sisal tratadas ou não, onde é observada uma região em 80°C que corresponde à vaporização da água. O segundo pico em 350°C é devido à clivagem das ligações glicosídicas da celulose ⁽⁶⁹⁾. Já para as fibras não tratadas verificam-se dois picos, 280°C e 380°C, referentes à degradação da lignina e da celulose, respectivamente ⁽⁶⁹⁾.

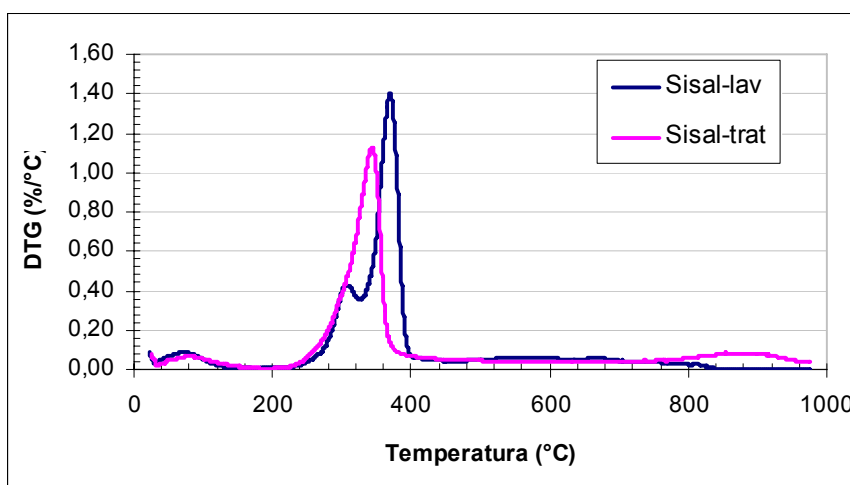


Figura 26 - DTG das fibras de sisal

O comportamento em fusão e cristalização do PP reforçado foi estudado. A Figura 27 mostra as curvas térmicas de DSC das temperaturas de fusão e cristalização do PP reforçado, onde pode ser verificado que os picos apresentam um comportamento simétrico, porém com uma mudança de intensidade. Na Tabela 10 observa-se que as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) encontradas são muito próximas, não apresentando uma variação significativa. A degradação térmica do PP ocorre durante a fusão e as cadeias moleculares são quebradas resultando em moléculas menores, portanto, durante a cristalização, estas moléculas podem orientar-se aumentando a temperatura de cristalização ⁽⁶⁹⁾.

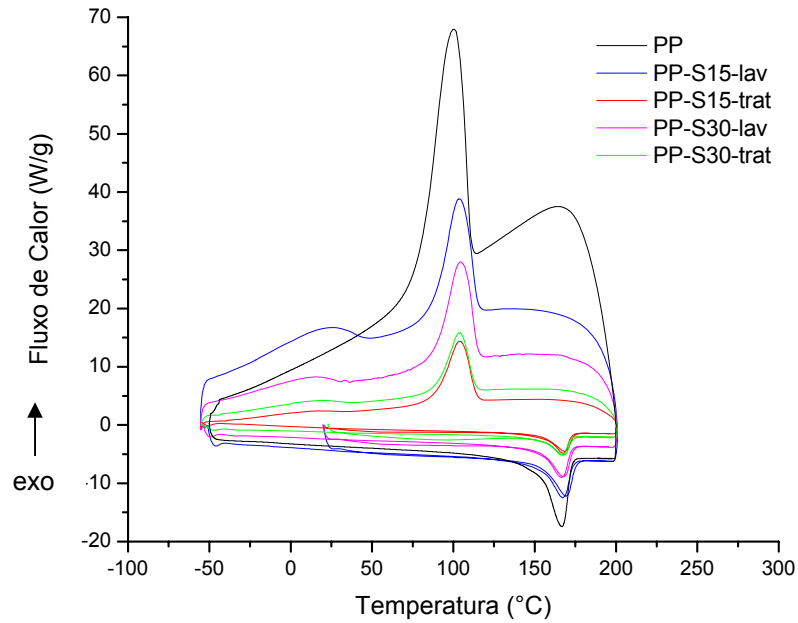


Figura 27 - Termogramas DSC do PP reforçado

Tabela 10 – Propriedades térmicas do PP reforçado

| Amostras | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_m (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c (%) |
|-------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| PP | 98,33 | -81,9 | 168,14 | 79,59 | 57,67 |
| PP-S15-lav | 103,7 | -69,02 | 167,31 | 65,34 | 55,7 |
| PP-S15-trat | 104,46 | -67,76 | 166,46 | 63,44 | 65,67 |
| PP-S30-lav | 104,01 | -65,99 | 167,53 | 59,84 | 51,01 |
| PP-S30-trat | 103,85 | -52,3 | 166,52 | 54,41 | 56,32 |

A Figura 28 apresenta o gráfico do percentual de água absorvida em função do tempo de imersão. Pode-se observar que a absorção de água aumenta bastante com o teor de fibras vegetais, que têm natureza hidrofílica. O aumento do percentual de fibra provocou o aumento da absorção de água com valores mais significativos para tempos de imersão maiores.

Com relação ao tratamento alcalino, a sua ação foi no sentido de diminuir a absorção de água dos compósitos em tempos curtos de imersão. Entre os componentes principais das fibras vegetais a hemicelulose é a principal responsável pela absorção de água da fibra. O tratamento alcalino extrai ao menos parte da hemicelulose e desta maneira espera-se uma redução no nível de absorção de umidade da fibra. Entretanto, foi verificado em alguns trabalhos que isto nem sempre acontece, e que com a extração da hemicelulose da fibra a celulose fique mais exposta ao contato com a água.

Vale citar que o tratamento alcalino pode, dependendo das condições de tratamento, conduzir ao desfibramento, ou seja, separação do feixe de fibrilas que compõem a fibra. Este fenômeno aumenta a área superficial efetiva e permite que a resina penetre na fibra e nas regiões interfibrilares, com redução da probabilidade de ocorrer microvazios na interface que poderiam alojar moléculas de água ⁽²⁾.

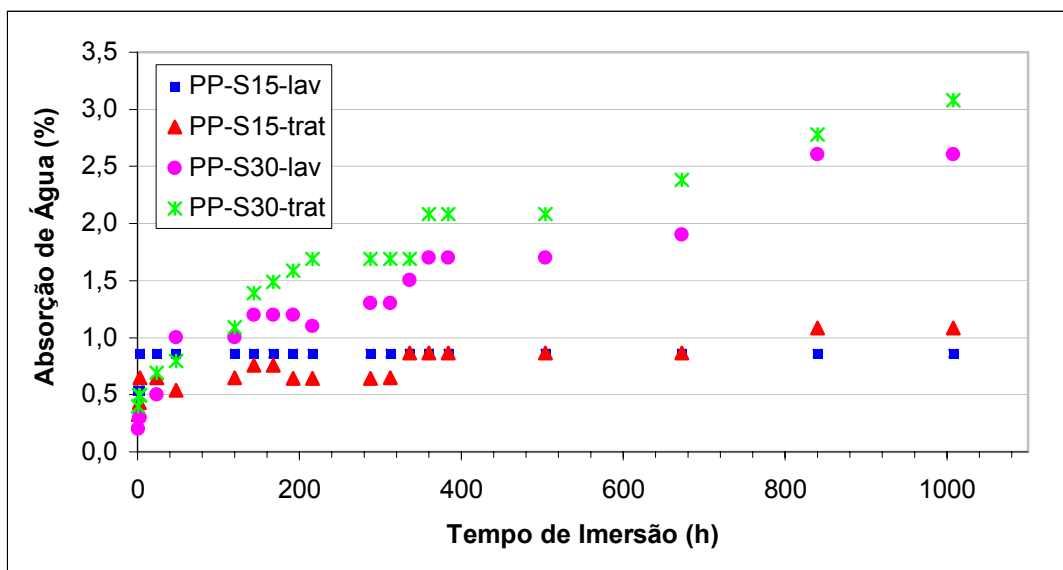


Figura 28 - Absorção de água do PP reforçado

5.1.2 Propriedades mecânicas

As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados do módulo elástico e da resistência à tração do PP reforçado. Pode-se verificar que a fibra de sisal atua como um agente de reforço do PP, pois com o aumento do teor de fibra, um aumento significativo do módulo também é observado, e com o tratamento alcalino das fibras, houve uma leve tendência ao aumento do módulo. Resultados similares foram obtidos por Bledzki et al (79).

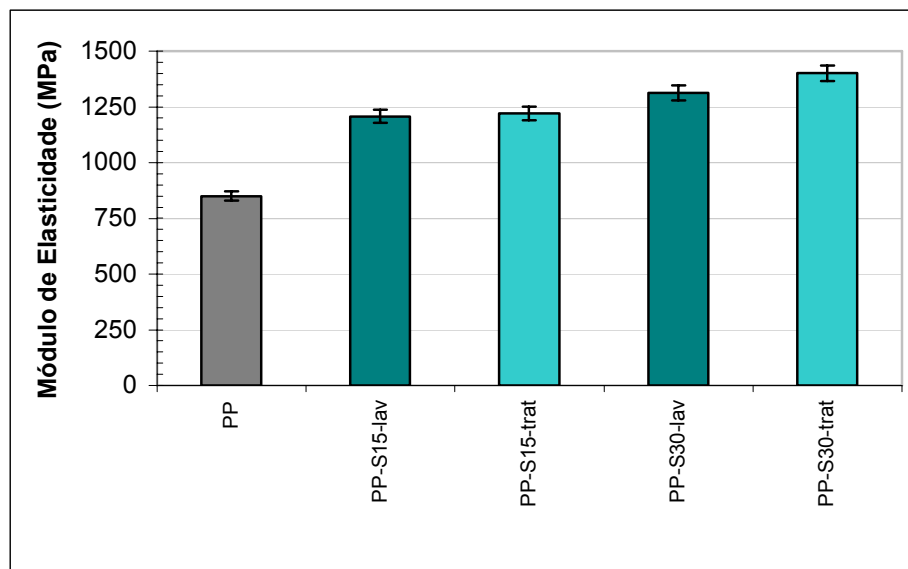


Figura 29 - Módulo de elasticidade do PP reforçado em tração

Analisando a Figura 30, pode-se verificar que o reforço não contribuiu de maneira significativa para o aumento da resistência, pois os valores encontrados são muito próximos ao do PP puro. O mesmo comportamento é observado em relação ao tratamento das fibras.

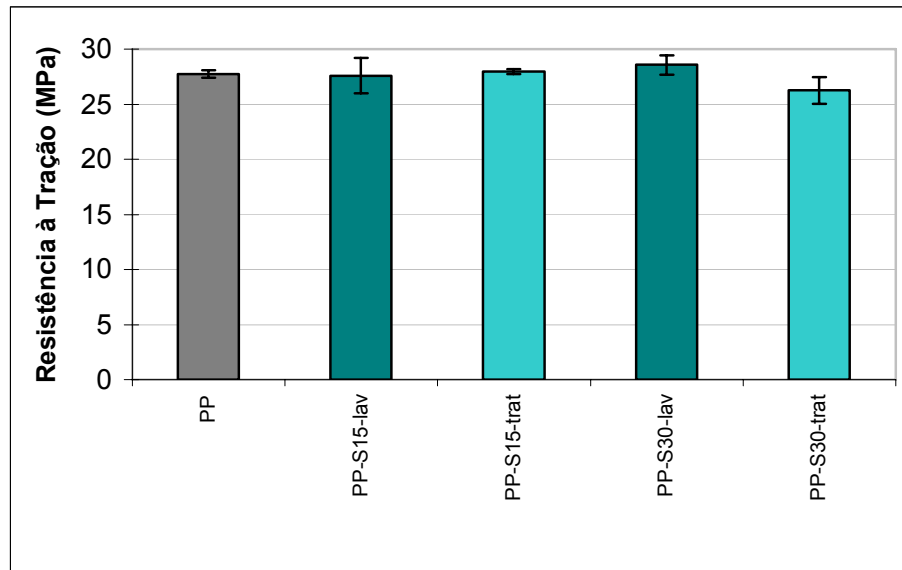


Figura 30 - Resistência à tração do PP reforçado

As Figuras 31 e 32 apresentam o módulo elástico e a resistência à flexão do PP reforçado. Analisando a Figura 31, verifica-se que o módulo aumenta significativamente com o teor de fibra. Em relação ao tratamento alcalino da fibra não houve uma variação significativa para o maior percentual (30%). Já para o PP-S15-trat, houve um comportamento não esperado, pois o valor do módulo deveria ser maior ou igual ao PP-S15-lav.

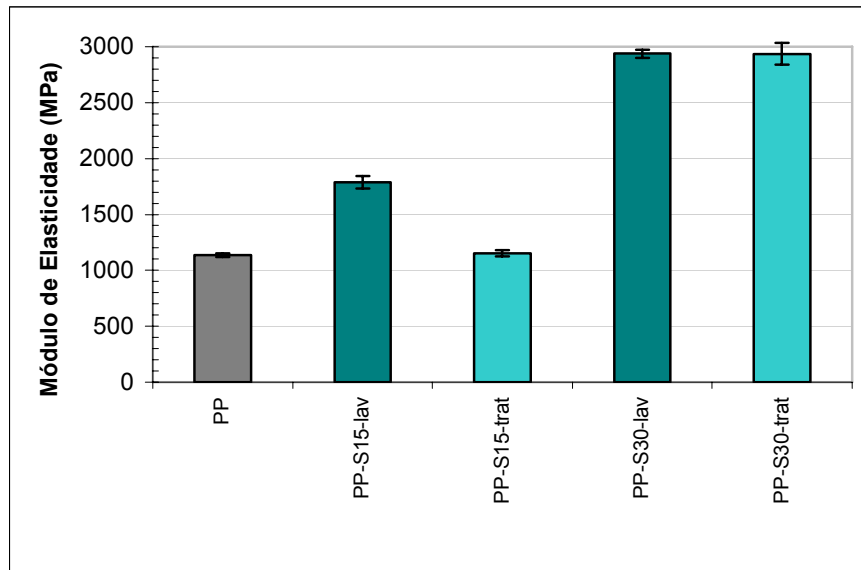


Figura 31 - Módulo de elasticidade do PP reforçado em flexão

Na resistência à flexão a fibra também mostrou atuar como um agente de reforço, pois, aumentando o teor de fibra verifica-se um aumento na resistência. O mesmo comportamento verificado para o módulo de elasticidade, em relação ao tratamento da fibra, se observa para a resistência. Ou seja, um comportamento atípico ocorreu para o PP-S15-trat, e o valor da resistência foi similar ao do PP puro.

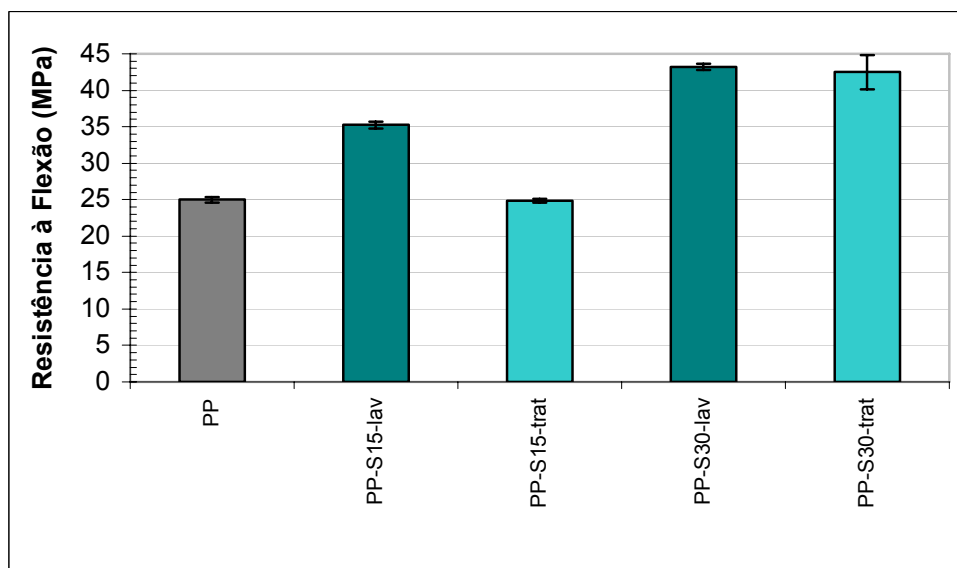


Figura 32 - Resistência à flexão do PP reforçado

A Figura 33 mostra a resistência ao impacto do PP reforçado. Pode-se verificar que a absorção de energia está relacionada à presença da fibra, pois, aumentando o teor de fibra ocorre um aumento da resistência ao impacto. Percebe-se também que com o uso de fibras tratadas, há uma tendência ao aumento da absorção de energia, que é esperado já que o tratamento superficial tem a função de melhorar a adesão fibra-matriz. Resultados similares foram obtidos por Bledzki et al ⁽⁷⁹⁾.

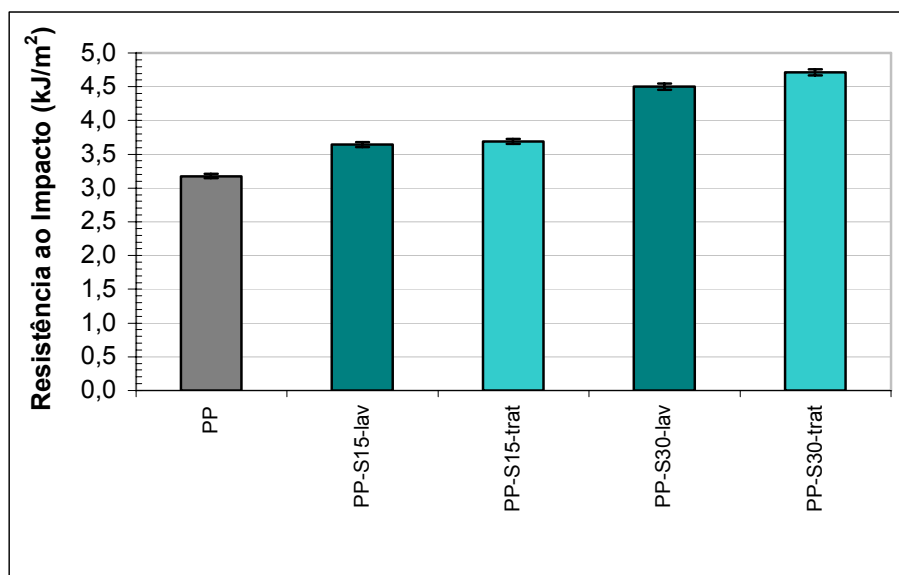


Figura 33 - Resistência ao impacto do PP reforçado

Com relação à dureza, o PP apresentou 68 Shore D, enquanto para o PP-S15 foi 63 e para o PP-S30, 64 Shore D. Ou seja, a dureza diminuiu com a introdução da fibra de sisal. Isto ocorreu, pois esta fibra tem baixa dureza e também por ser esperado um aumento do teor de vazios do PP reforçado em relação ao PP puro.

5.1.3 Propriedades termo-mecânicas

As propriedades termo-mecânicas do PP reforçado foram estudadas em uma faixa de temperatura de -80°C a 100°C. As Figuras 34-36 mostram respectivamente, o módulo de armazenamento, tan delta e o módulo de perda obtidos. Na Figura 34, se observa um aumento considerável do módulo de armazenamento com a adição do reforço. Também verifica-se um aumento do módulo para o PP reforçado com fibras tratadas.

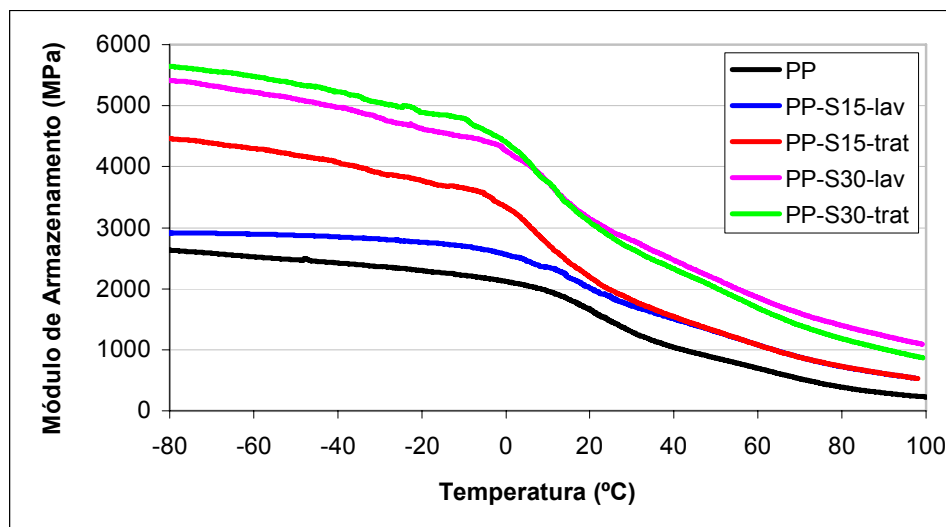


Figura 34 – Termograma DMA do PP reforçado – módulo de armazenamento

A Figura 35 apresenta a variação da tan delta em função da temperatura para o PP reforçado. Os picos apresentados em uma faixa de 12°C a 28°C correspondem à temperatura de relaxação das regiões amorfas do componente PP, referente à sua T_g . Vê-se também que a T_g do PP diminui com a inclusão das fibras, pois aumenta o volume livre.

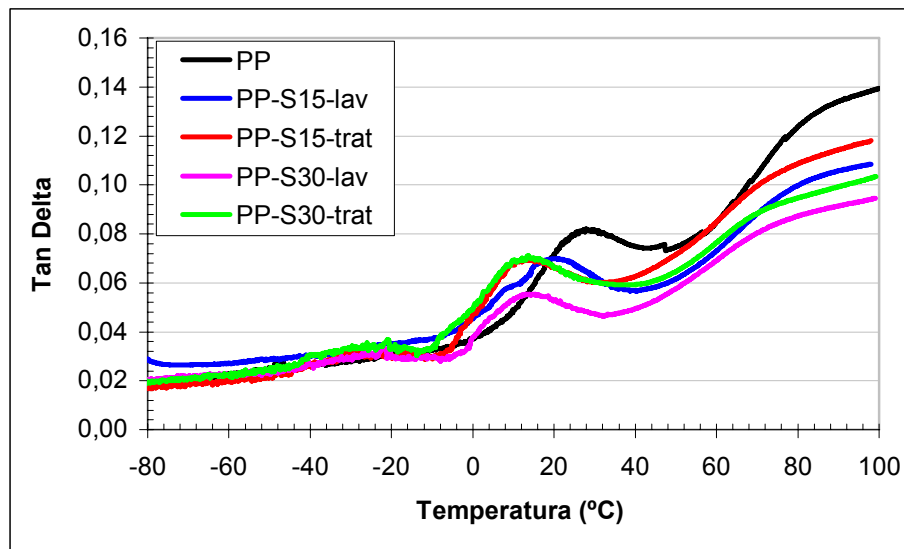


Figura 35 – Termograma DMA do PP reforçado – tan delta

Uma outra forma de se determinar a T_g é a partir do módulo de perda, e a Figura 36 mostra a variação deste parâmetro em função da temperatura do PP reforçado. Observa-se novamente que há um deslocamento dos picos para a esquerda. Os picos apresentados em uma faixa de 8°C a 21°C correspondem a T_g do PP. Os valores de T_g encontrados na tan delta e módulo de perda foram similares.

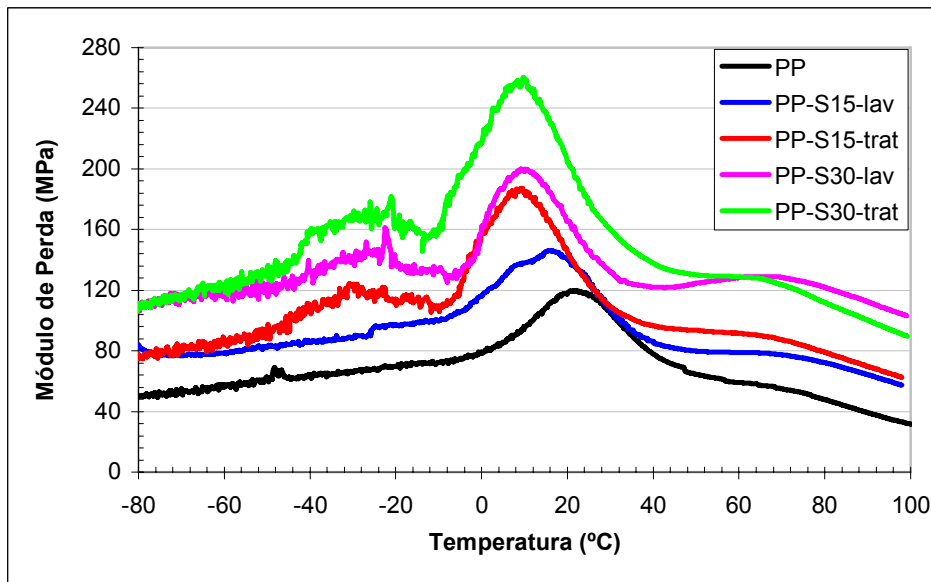


Figura 36 – Termograma DMA do PP reforçado – módulo de perda

5.1.4 Morfologia

O tratamento alcalino visa aumentar a adesão entre a fibra e a matriz e como conseqüência melhorar as propriedades mecânicas do compósito. Com o tratamento retira-se da superfície da fibra resíduos provenientes de sua produção, graxas e ceras inerentes às fibras, e parcialmente, hemicelulose e lignina, material de cementação das fibras ⁽²⁾.

A Figura 37 apresenta a superfície das fibras de sisal não-tratadas e tratadas com hidróxido de sódio. Na Figura 37 (a) nota-se que as fibrilas estão encobertas por uma camada de material, a cutícula (cera) presente nas fibras vegetais. Analisando a Figura 37 (b), observa-se que após o tratamento a superfície da fibra está mais limpa sendo possível visualizar as fibrilas que formam a fibra técnica, comprovando a extração de material superficial.

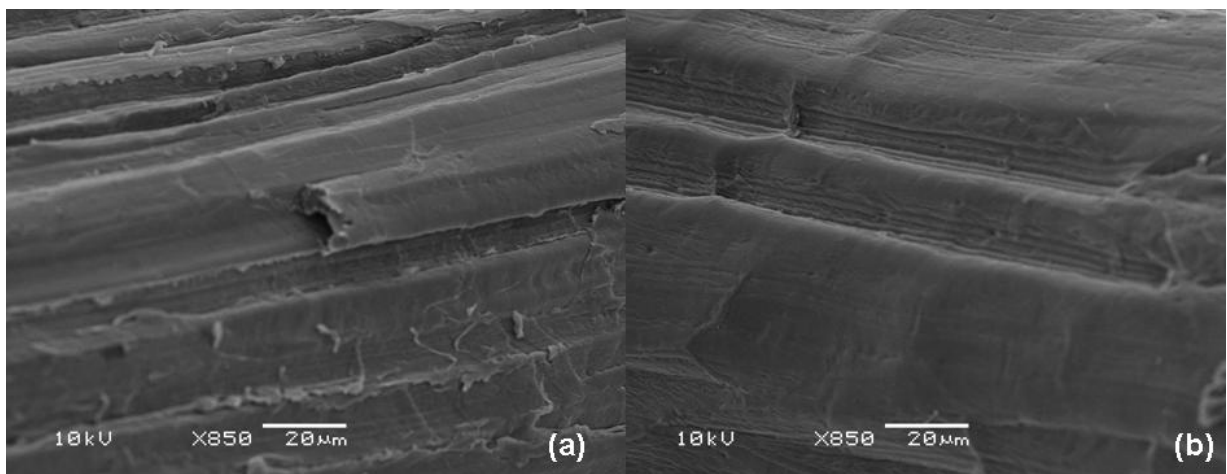


Figura 37 - Micrografias MEV dos termoplásticos reforçados: (a) Fibra lavada; e (b) Fibra tratada

Nos termoplásticos reforçados com fibra de sisal sem tratamento (Figura 38 (a)) observa-se que há vazios na superfície estudada, referentes às fibras que foram destacadas da matriz indicando uma adesão pobre. Isto é uma das barreiras apresentadas pelas fibras vegetais, pois devido a sua natureza hidrofílica não há uma

boa compatibilidade química com esta matriz polimérica hidrofóbica. Na Figura 38 (b), observa-se um comportamento um pouco melhor, aproximando-se de uma interface mais adequada devido à maior afinidade das fibras tratadas com a matriz.

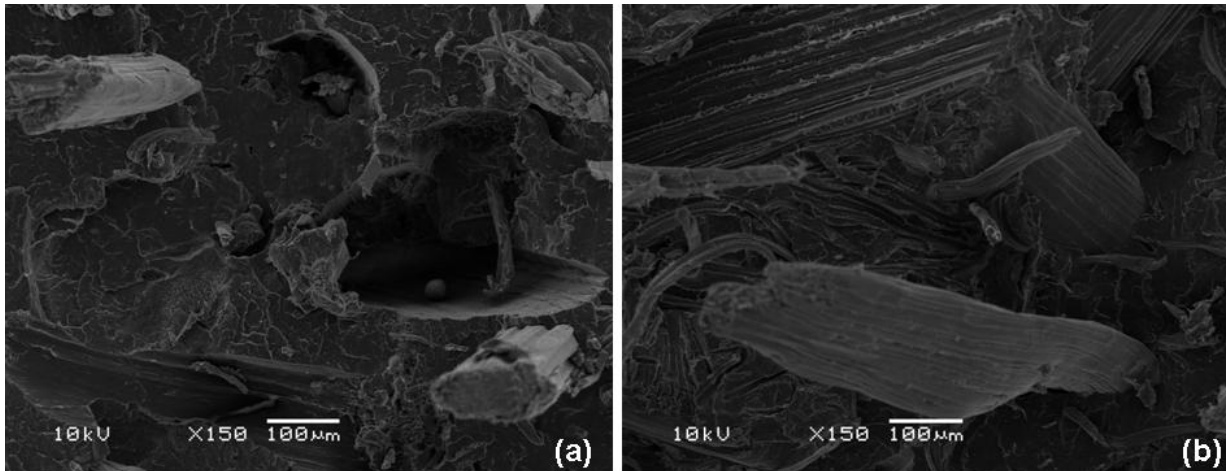


Figura 38 - Micrografias MEV do PP reforçado: (a) PP-S30-lav; (b) PP-S30-trat

5.2 BLENDA PP/EPDM REFORÇADAS

5.2.1 Propriedades físicas

Na Tabela 11 são apresentados os valores de densidades dos materiais estudados e verificou-se a tendência ao aumento com o aumento do teor de fibras. Em relação ao índice de fluidez do material, se observa que em maiores teores de EPDM houve uma redução do IF, pois a presença do elastômero influencia o fluxo do material.

Como mencionado anteriormente, as fibras dificultam o escoamento por provocarem aumento da viscosidade. Isso justifica a dificuldade de ensaiar as demais amostras, pois como verificado para os termoplásticos reforçados, com maiores teores de fibras (30%) as amostras não escoam mesmo utilizando uma carga de 5 kg. Observou-se também que o tratamento da fibra provocou um aumento do índice de

fluidez, isto pode ter ocorrido pelo fato de que, com o tratamento químico, ocorre a diminuição do diâmetro da fibra, diminuindo a viscosidade da blenda ⁽⁷⁸⁾.

Tabela 11 - Valores da densidade e IF das amostras

| Amostras | Densidade (g/cm ³) | Índice de fluidez (g/10min) |
|--------------|--------------------------------|-----------------------------|
| B16 | 0,95 ± 0,02 | 6,06 |
| B16-S15-lav | 0,93 ± 0,01 | 2,20 |
| B16-S15-trat | 0,95 ± 0,01 | 3,53 |
| B16-S30-lav | 0,97 ± 0,01 | – |
| B16-S30-trat | 0,97 ± 0,01 | – |
| B24 | 0,93 ± 0,01 | 5,73 |
| B24-S15-lav | 0,92 ± 0,01 | 1,66 |
| B24-S15-trat | 0,93 ± 0,01 | 2,60 |
| B24-S30-lav | 0,96 ± 0,01 | – |
| B24-S30-trat | 0,95 ± 0,01 | – |

A variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada às blendas reforçadas é apresentada nas Figuras 39 e 40. Observa-se que a viscosidade diminui com esta taxa e que a incorporação da fibra aumenta a viscosidade do material especialmente em maiores teores de elastômero na blenda. Além disso, a presença do elastômero aumenta levemente a viscosidade do PP e este aumento é mais evidente quando o teor de fibra no compósito aumenta. Resultados similares foram obtidos por Manchado et al ⁽²⁷⁾.

Os sistemas poliméricos que utilizam carga tendem a apresentar uma viscosidade maior que quando sem carga em todas as taxas de cisalhamento ⁽⁶⁸⁾, porém nos resultados da Figura 39 este comportamento não foi observado para a amostra B16-S15. Este mesmo comportamento foi verificado para o PP reforçado (Figura 22).

O tratamento alcalino das fibras não influenciou a variação da viscosidade. Este mesmo comportamento foi observado para as amostras de PP reforçado.

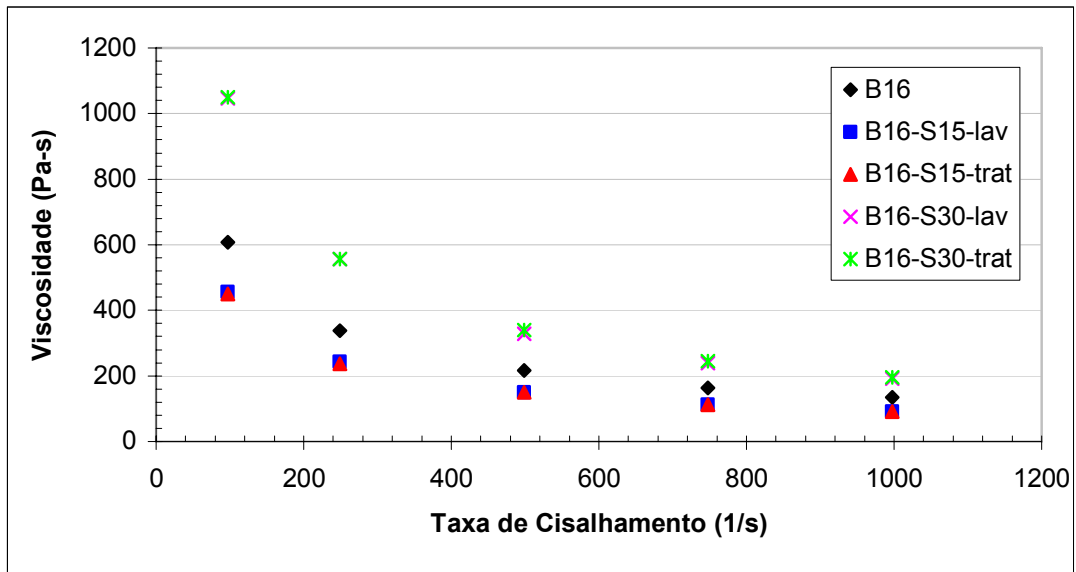


Figura 39 - Comportamento reológico das blendas (B16) reforçadas em função da taxa de cisalhamento

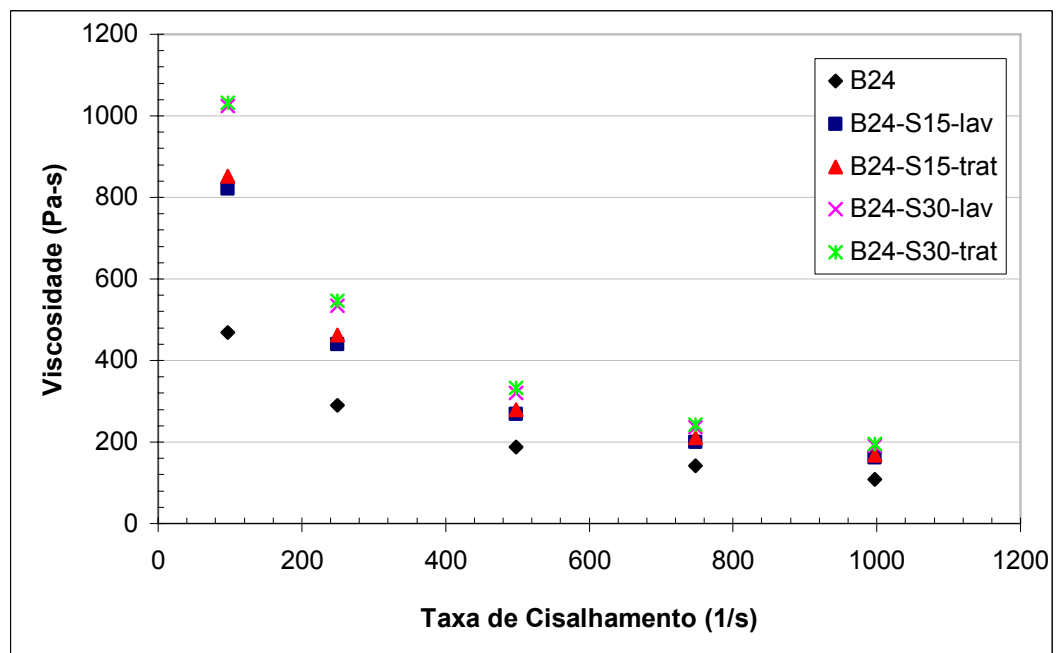


Figura 40 - Comportamento reológico das blendas (B24) reforçadas em função da taxa de cisalhamento

Pela análise da estabilidade térmica das blendas PP/EPDM através das curvas de TGA mostradas nas Figuras 41 e 42, pode-se observar que o início da degradação das blendas B16 e B24 ocorre em 350°C com grande perda de massa até 500°C, sendo que esta degradação ocorre em um único estágio. Os percentuais de resíduo obtidos foram de 0,5% para B16 e B24.

Também, pode-se observar nas Figuras 41 e 42 que com o aumento do teor de fibras ocorre um aumento na perda de massa e que o tratamento não influenciou de maneira significativa. Podem-se observar de maneira mais clara diferentes estágios de perda de massa para as amostras B16-S15-lav e B16-S30-lav em relação às blendas com fibras tratadas. Isso pode estar relacionado com os teores de celulose, hemicelulose e lignina presentes na fibra não tratada. A degradação das blendas com 15% de fibra inicia em aproximadamente 250°C com perda de massa até 470°C, já para as blendas com maior teor de fibra ocorre maior perda de massa em uma faixa de 150°C a 500°C (Figura 41).

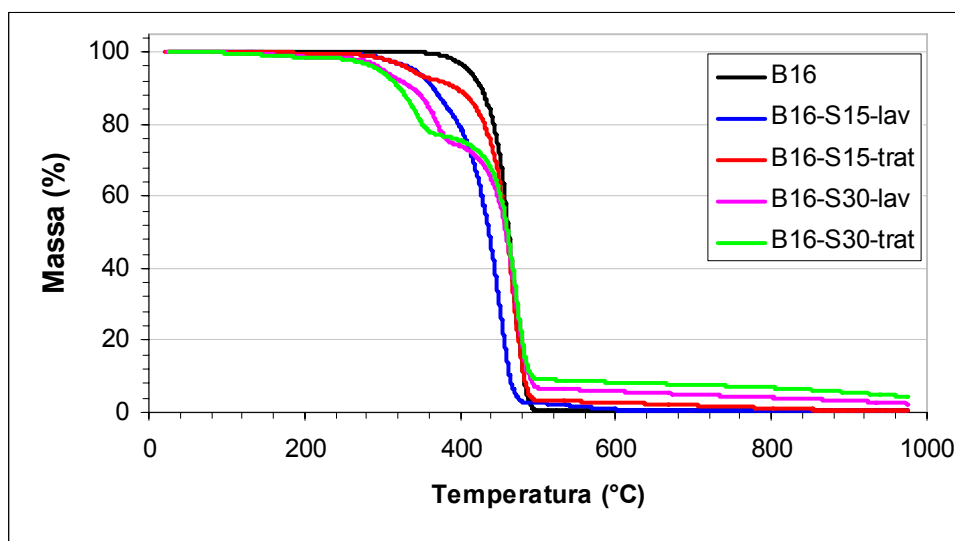


Figura 41 – Termogramas TGA das blendas (B16) reforçadas

A degradação térmica das amostras B24 reforçadas com 15% fibra (Figura 42) inicia em aproximadamente 250°C com perda de massa até 500°C e para 30% de fibra se observa um pequeno aumento da perda de massa na faixa de 150°C a 500°C. Um comportamento similar foi observado comparando os resultados da degradação térmica apresentada para as blendas B16 e B24 reforçadas.

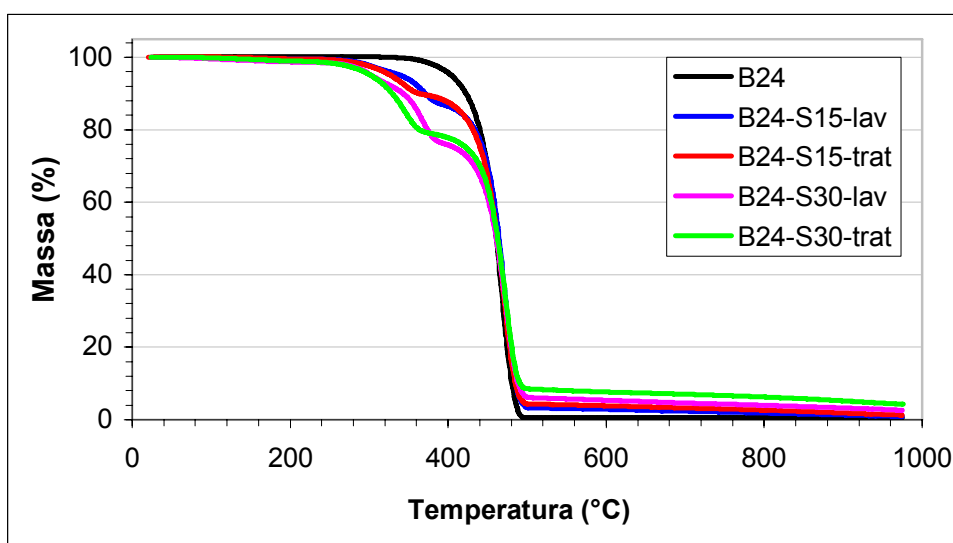


Figura 42 – Termogramas TGA das blendas (B24) reforçadas

As Figuras 43 e 44 mostram as curvas de DTG das blendas. Os maiores picos das curvas de DTG são observados para as amostras B16 e B24, em aproximadamente 450°C, correspondente à degradação do polipropileno e do elastômero. Comparando as blendas com as blendas reforçadas, verifica-se uma mudança na intensidade dos picos e o aparecimento de um pico menor em uma faixa de temperatura de 350°C até 380°C, referente à degradação da fibra.

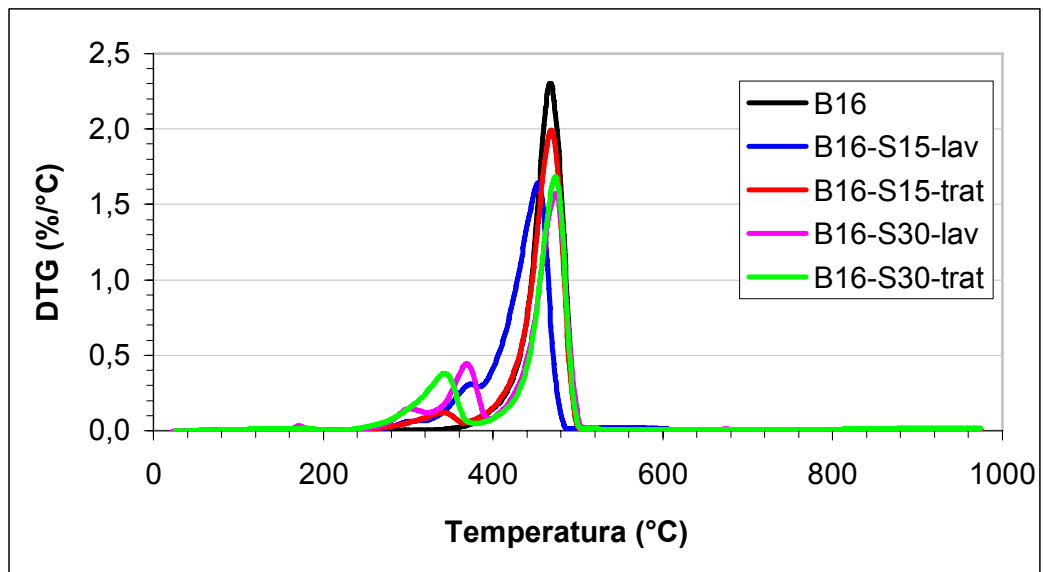


Figura 43 - DTG das blendas (B16) reforçadas

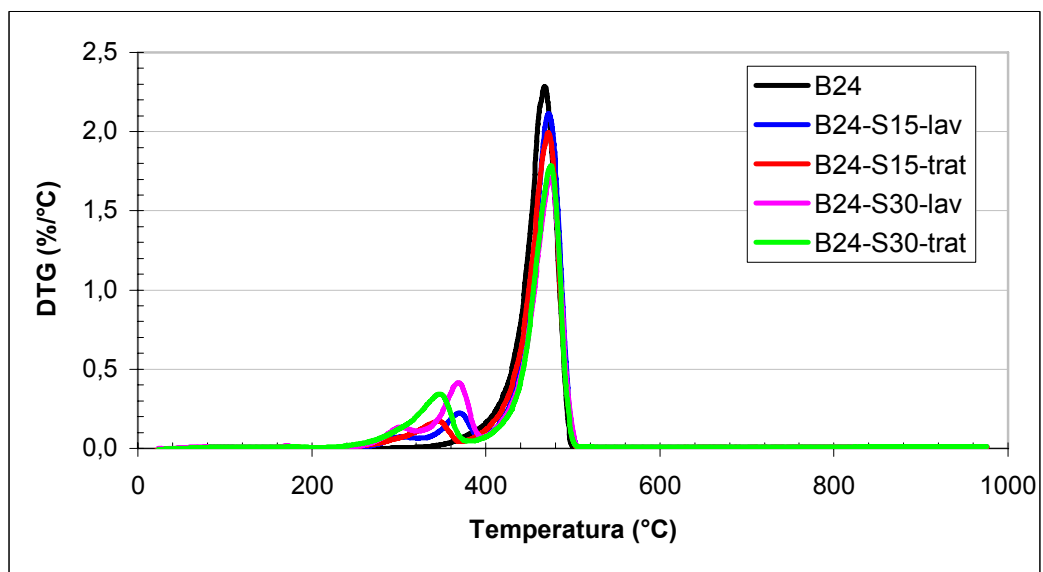


Figura 44 - DTG das blendas (B24) reforçadas

As Figuras 45 e 46 mostram as curvas de DSC evidenciando as temperaturas de fusão e cristalização das blendas reforçadas onde pode ser verificado que os picos apresentam um comportamento simétrico, porém com mudança na intensidade dos picos, sendo que a menor intensidade corresponde às blendas com fibras tratadas. Este mesmo comportamento foi constatado para o PP reforçado.

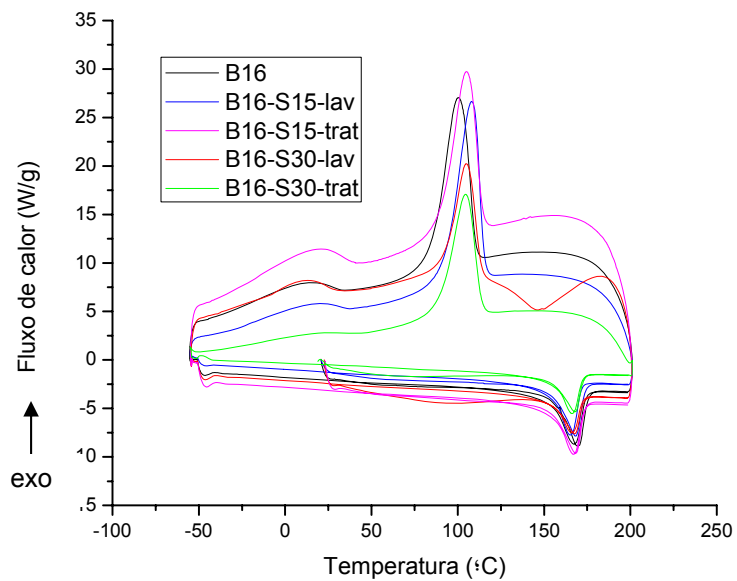


Figura 45 - Termogramas DSC das blendas (B16) reforçadas

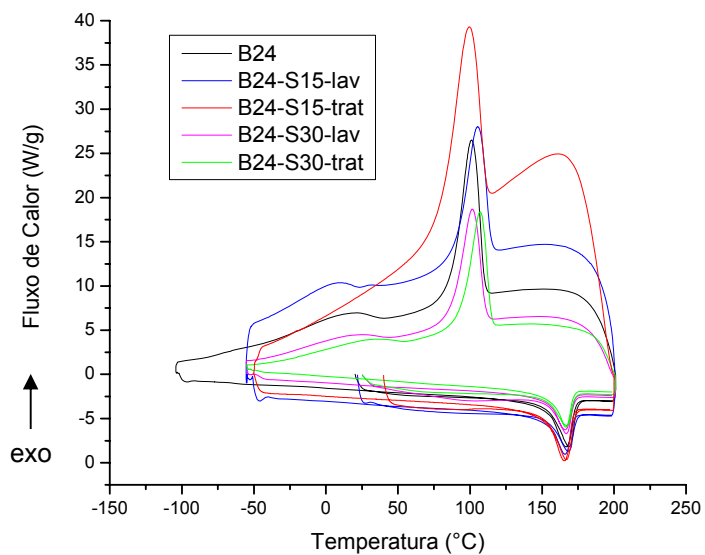


Figura 46 - Termogramas DSC das blendas (B24) reforçadas

Na Tabela 12 são apresentadas as propriedades térmicas das blendas reforçadas, tais como temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), calor

de fusão (ΔH_f) e percentual de cristalinidade (X_c). As temperaturas de fusão e cristalização encontradas para as blendas reforçadas são muito próximas, não apresentando uma variação significativa. Comparando as T_c e T_m das blendas reforçadas com os termoplásticos reforçados verifica-se que não há uma variação expressiva e o mesmo foi notado para o tratamento alcalino das fibras. A incorporação do elastômero e da fibra favorecem a cristalização do PP ⁽⁷⁷⁾. Como mostra a tabela abaixo este comportamento não é observado.

Tabela 12 - Propriedades térmicas das blendas reforçadas

| Amostras | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_m (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c (%) |
|--------------|------------|--------------------|------------|--------------------|-----------|
| B16 | 100,3 | -69,3 | 167,5 | 64,8 | 55,1 |
| B16-15S-lav | 108,1 | -62,1 | 165,2 | 62,9 | 66,0 |
| B16-15S-trat | 105,0 | -55,7 | 167,0 | 52,3 | 54,9 |
| B16-30S-lav | 105,0 | -51,4 | 166,2 | 38,9 | 52,2 |
| B16-30S-trat | 104,5 | -46,7 | 166,3 | 40,5 | 54,4 |
| B24 | 101,0 | -62,0 | 166,9 | 57,0 | 54,4 |
| B24-15S-lav | 105,3 | -49,5 | 166,0 | 48,9 | 54,9 |
| B24-15S-trat | 99,1 | -64,5 | 165,6 | 62,9 | 74,8 |
| B24-30S-lav | 101,6 | -42,6 | 166,1 | 40,0 | 54,4 |
| B24-30S-trat | 107,0 | -44,5 | 166,6 | 41,5 | 56,6 |

As Figuras 47 e 48 apresentam a absorção de água em função do tempo de imersão das amostras. É visível que a absorção de água aumenta com o aumento do teor de fibra das blendas. De fato, a taxa de absorção depende principalmente do teor de fibra, sendo independente da composição da matriz. Este comportamento corrobora os resultados encontrados por Biagiotti et al ⁽²⁹⁾.

É conhecido que cada componente do compósito pode sofrer envelhecimento ambiental, sendo que a água é capaz de degradar a matriz e a fibras em velocidades diferentes e também causar descolamento na região da interface. Este mecanismo de absorção da água é esperado em fibras naturais, por possuírem caráter hidrofílico, agindo como veículo para o transporte da água que é concentrada na interface fibra-matriz. Esta característica tende a ser minimizada com diferentes tratamentos superficiais da fibra. Porém, neste caso, observa-se que o tratamento alcalino não foi

muito eficaz, apresentando maior absorção de água em relação às fibras sem tratamento.

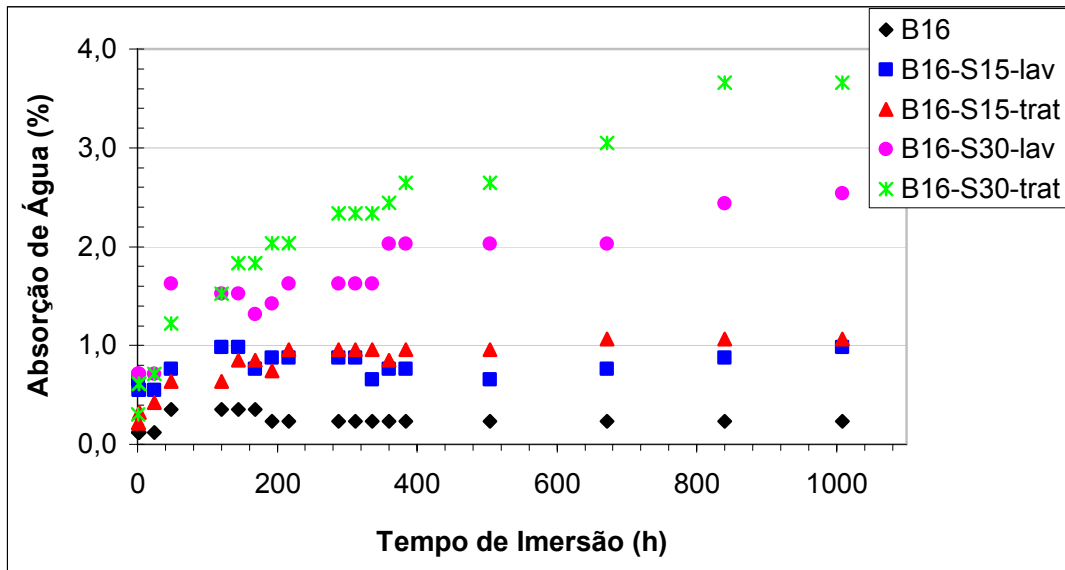


Figura 47 - Absorção de água das blendas (B16) reforçadas

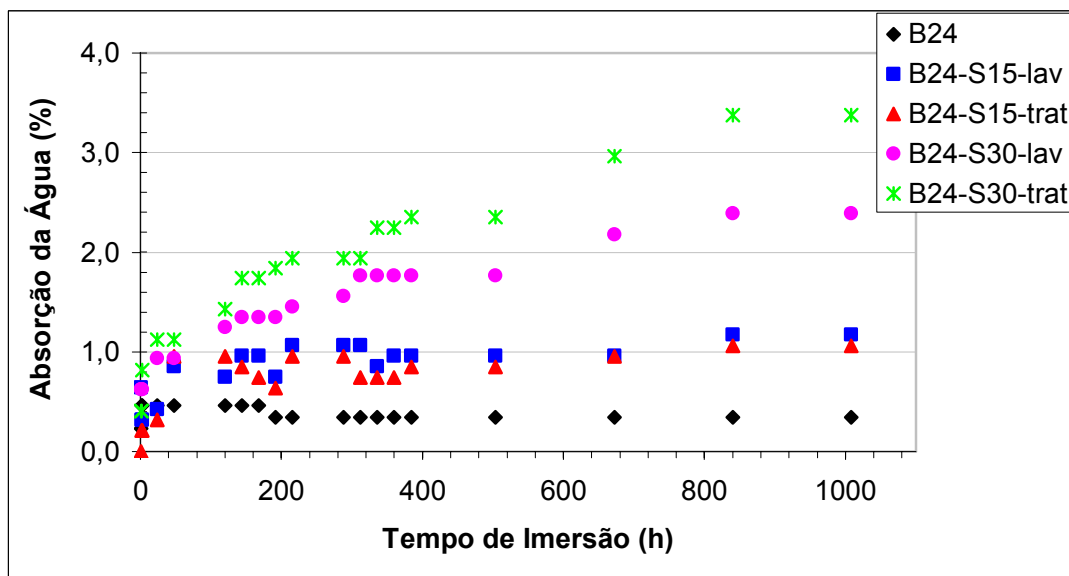


Figura 48 - Absorção de água das blendas (B24) reforçadas

5.2.2 Propriedades mecânicas

As Figuras 49 e 50 mostram os resultados de módulo elástico e de resistência em tração das blendas PP/EPDM reforçadas. O módulo da blenda diminui com o aumento do teor de elastômero, ou seja, o material adquiriu um comportamento mais elastomérico vinculado ao teor de EPDM na amostra. Observou-se também a dependência da rigidez com a presença de fibra na amostra aumentando com o teor de fibras. Um comportamento similar do módulo em relação ao teor de EPDM e fibra foi reportado por Biagiotti et al ⁽²⁹⁾. Também, verificou-se um pequeno aumento do módulo de elasticidade quando se utilizou fibras tratadas.

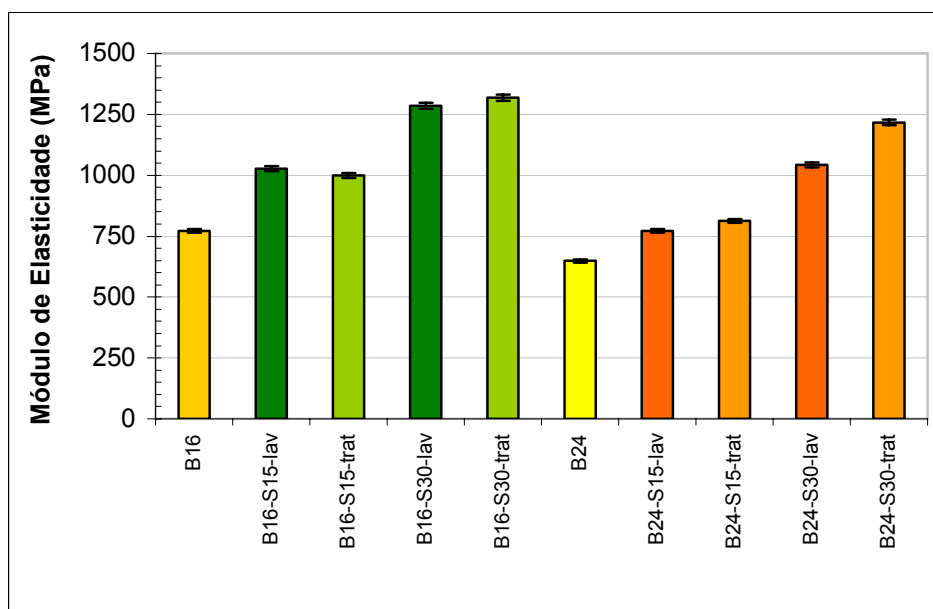


Figura 49 - Módulo de elasticidade em tração para as blendas PP/EPDM reforçadas

Na Figura 50, observa-se que a resistência diminui com o aumento do teor de EPDM a blenda, enquanto que com a presença da fibra não ocorreu uma variação significativa para todas as amostras, exceto a com 30% de fibras tratadas que mostrou um desempenho bem inferior que pode ser justificado pelo fato que, em maiores teores de fibra (30%), ocorreram dificuldades durante a moldagem por injeção dos corpos-de-prova que comprometeram sua qualidade.

Segundo Biagiotti et al ⁽²⁹⁾, em maiores teores de EPDM (30%), a fibra atua como agente de reforço aumentando sua resistência à tração. Já quando a matriz do compósito for mais rígida (menor teor de EPDM), as fibras podem atuar como defeitos propiciando a geração de micro-trincas, devido à pobre adesão fibra-matriz, com perda de resistência do material.

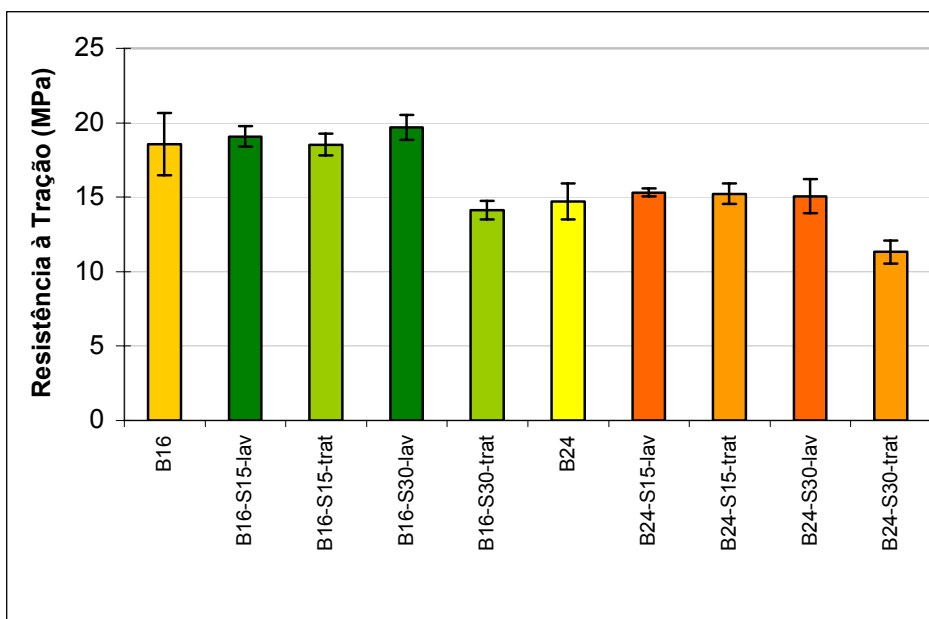


Figura 50- Resistência à tração das blendas PP/EPDM reforçadas.

O módulo de elasticidade em flexão mostra um comportamento similar ao módulo em tração. Ou seja, o módulo diminui gradualmente quando aumenta o teor de elastômero na blenda. No entanto, a rigidez do material varia consideravelmente com o teor de fibra no compósito (Figura 51). Biagiotti et al ⁽²⁹⁾, também observaram este comportamento. Com relação ao tratamento alcalino das fibras não houve uma tendência ao aumento do módulo elástico em comparação às blendas reforçadas com fibra sem tratamento.

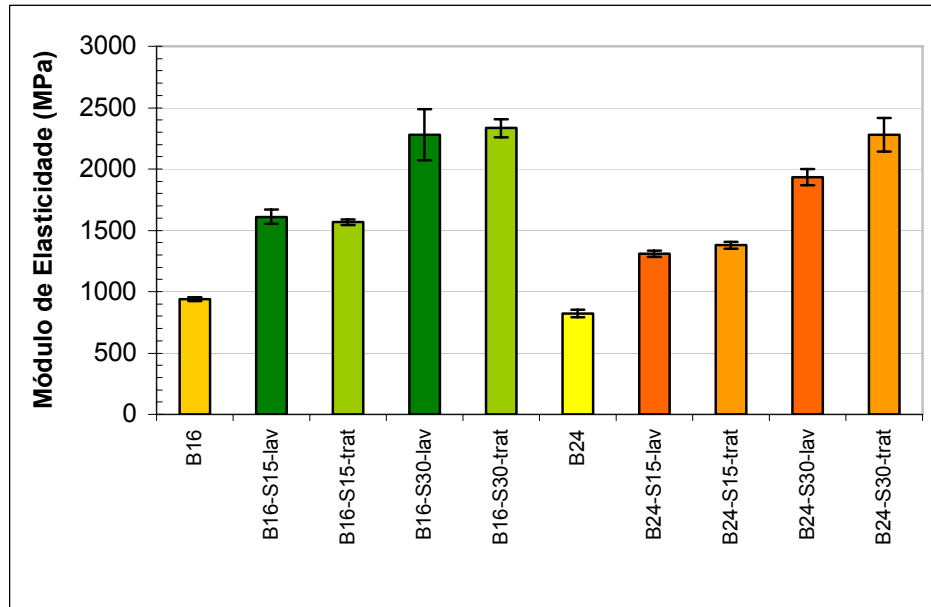


Figura 51 - Módulo de elasticidade em flexão para as blendas PP/EPDM reforçadas.

Na Figura 52, pode ser observado que a fibra atua como agente de reforço em flexão para as blendas, aumentando sua resistência. Segundo Biagiotti et al ⁽²⁹⁾, a resistência à flexão dos compósitos depende mais da composição da matriz que do teor de fibra, obtendo-se um decréscimo na resistência quando o teor de elastômero na blenda aumenta. O tratamento das fibras não foi muito expressivo também em relação à resistência à flexão.

A análise do comportamento mecânico em geral para estes materiais mantém a hipótese que a fibra sisal funciona como um reforço para estes sistemas, especialmente para as blendas com maior teor de elastômero.

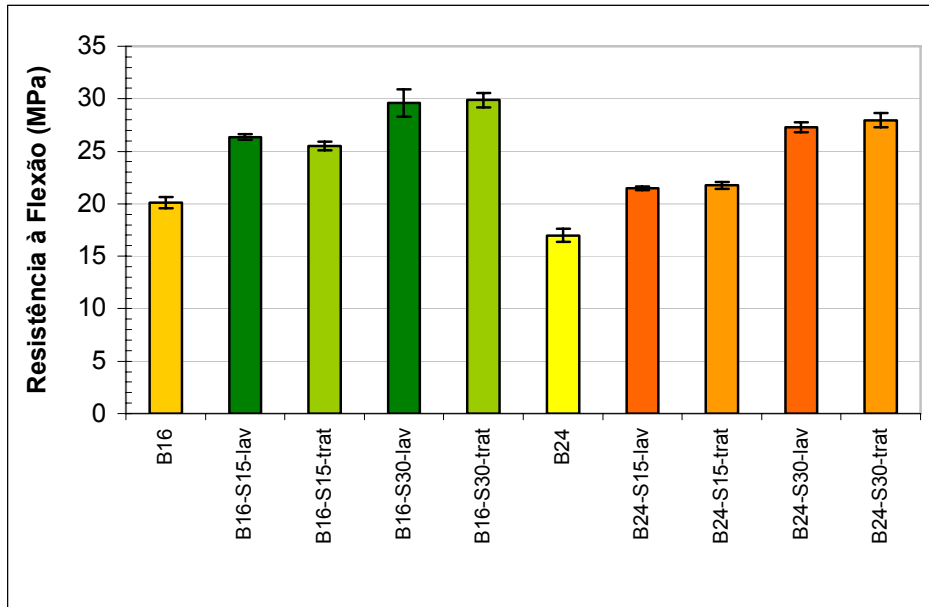


Figura 52 - Resistência à flexão das blendas PP/EPDM reforçadas

Na Figura 53 apresenta-se a resistência ao impacto das blendas PP/EPDM reforçadas. Pode-se observar que com o aumento do teor de EPDM ocorre um aumento significativo da energia absorvida no impacto. Coutinho et al ⁽²⁾ também constataram esse comportamento.

Observa-se que com a adição do reforço ou com o seu tratamento não houve uma variação significativa na resistência ao impacto em relação à B16. Entretanto, para a blenda B24 houve um decréscimo da resistência ao impacto com a adição do reforço. Segundo Biagiotti et al ⁽²⁹⁾, em maiores teores de EPDM na matriz (>15%), a resistência ao impacto do compósito não varia com a incorporação da fibra, por outro lado, as fibras podem reduzir esta resistência pela concentração de tensões ao seu redor, nas áreas de pobre adesão ou nas regiões onde há contato fibra-fibra. De fato, na Figura 53 verifica-se que as amostras B24-S30-lav e B24-S30-trat com maior teor de fibras, houve uma queda mais acentuada na resistência ao impacto.

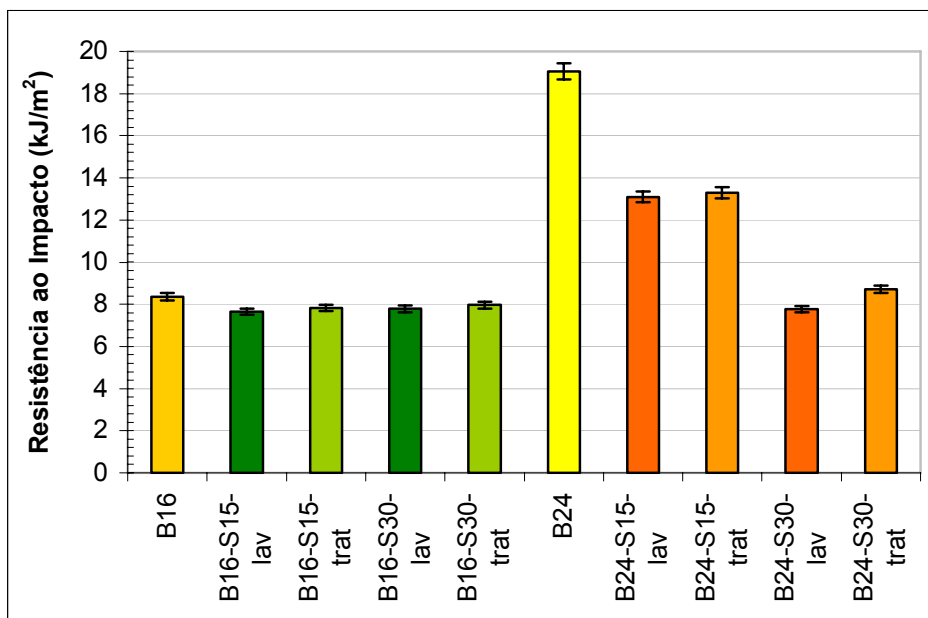


Figura 53 - Resistência ao impacto das B16 e B24 reforçadas

Quanto à dureza não houve nenhuma variação. Todas as amostras apresentaram 63 Shore D.

5.2.3 Propriedades termo-mecânicas

As propriedades termo-mecânicas para as diferentes composições de blendas PP/EPDM reforçadas foram estudadas em uma faixa de temperatura de -80°C a 100°C . As Figuras 54-59 mostram o módulo de armazenamento, módulo de perda e a tan delta obtidos para estes materiais. Nas Figuras 54 e 55, observa-se menor módulo de armazenamento da blenda B24 em relação à B16 e a que foi atribuído ao maior teor de EPDM, pois este apresenta características elastoméricas que diminuem a rigidez do material. Verifica-se também que o módulo aumenta com a adição do reforço à blenda. Blendas com maior teor de fibras e com menor teor de EPDM apresentam um módulo mais elevado. Resultados similares foram obtidos por Manchado et al ⁽⁷⁷⁾. Em relação ao tratamento alcalino da fibra, observa-se um comportamento variável.

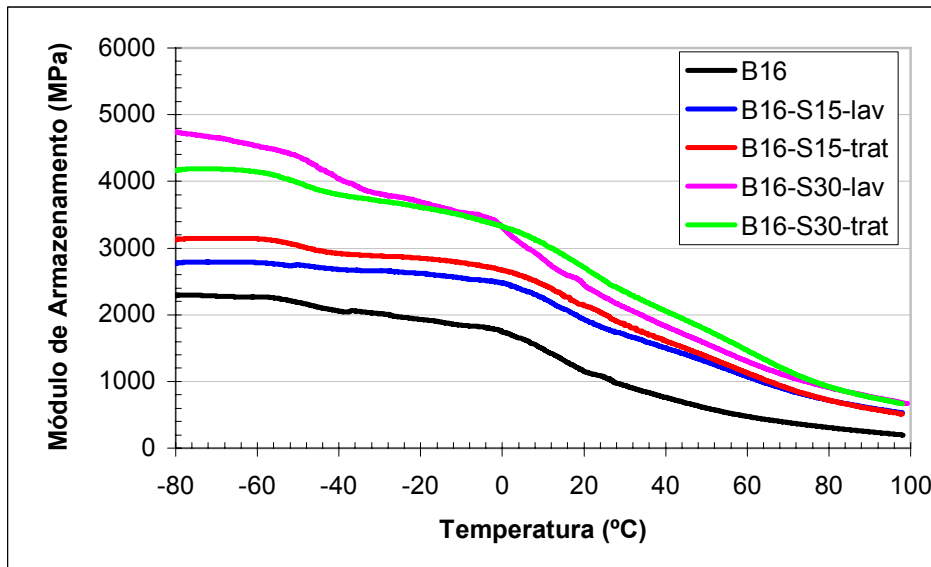


Figura 54 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – módulo de armazenamento

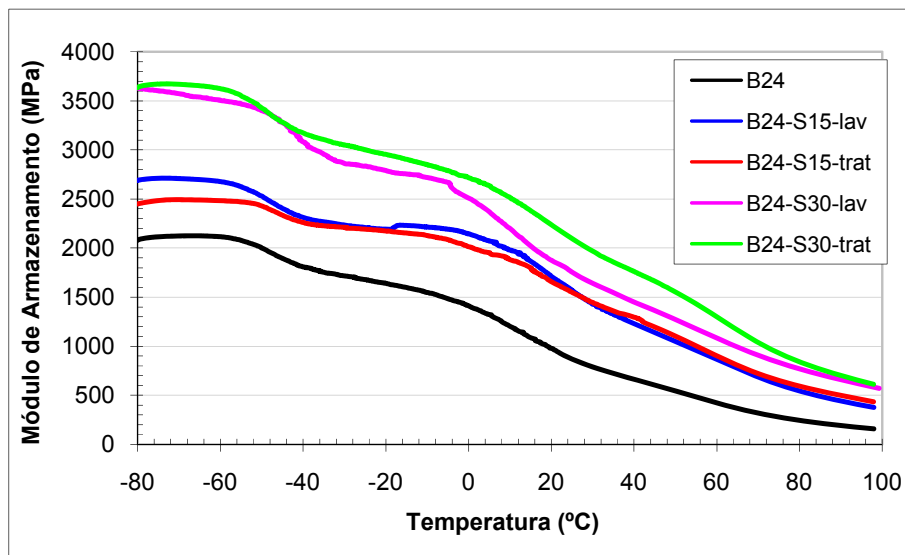


Figura 55 – Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – módulo de armazenamento

As Figuras 56 e 57 apresentam a variação da tan delta em função da temperatura das blendas reforçadas. Estes sistemas, baseados em blendas de PP e EPDM, visivelmente apresentam dois picos correspondentes aos seus constituintes, evidenciando a imiscibilidade dos mesmos. O pico em temperatura mais baixa é atribuído à temperatura de transição vítrea da fase elastomérica, que ocorre em torno de -56°C . Já o pico em temperatura mais elevada, em torno de 20°C , corresponde à temperatura de relaxação das regiões amorfas, T_g , do polipropileno.

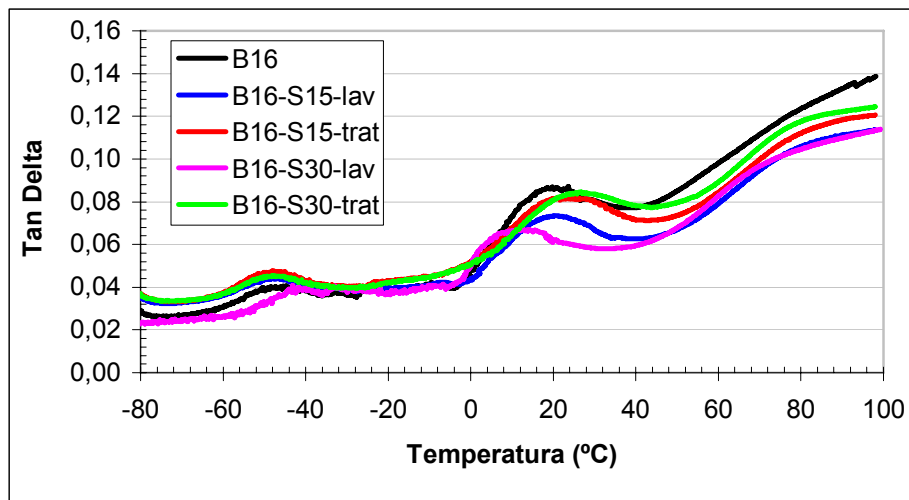


Figura 56 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – tan delta

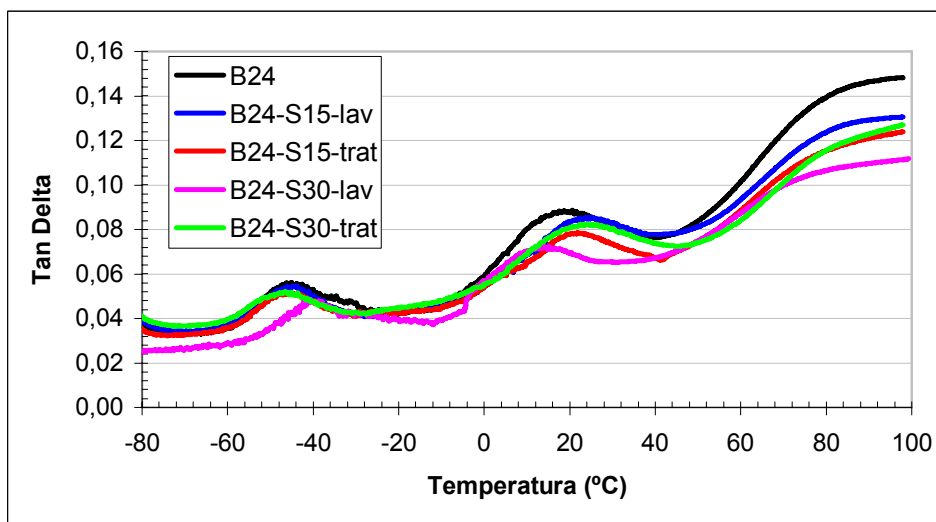


Figura 57 - Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – tan delta

Uma outra forma de se determinar a T_g é utilizando a variação do módulo de perda, como apresentado nas Figuras 58 e 59, em função da temperatura. Observa-se que a temperatura dos picos referentes à T_g dos materiais não apresentam uma variação significativa em comparação às temperaturas encontradas pela tan delta, sendo em torno de -56°C para o EPDM e de 18°C para o PP. Verifica-se também que o módulo de perda é maior para as blendas com maiores teores de fibra. Em relação ao

tratamento alcalino da fibra, observa-se que em geral, há uma tendência ao aumento do módulo de perda.

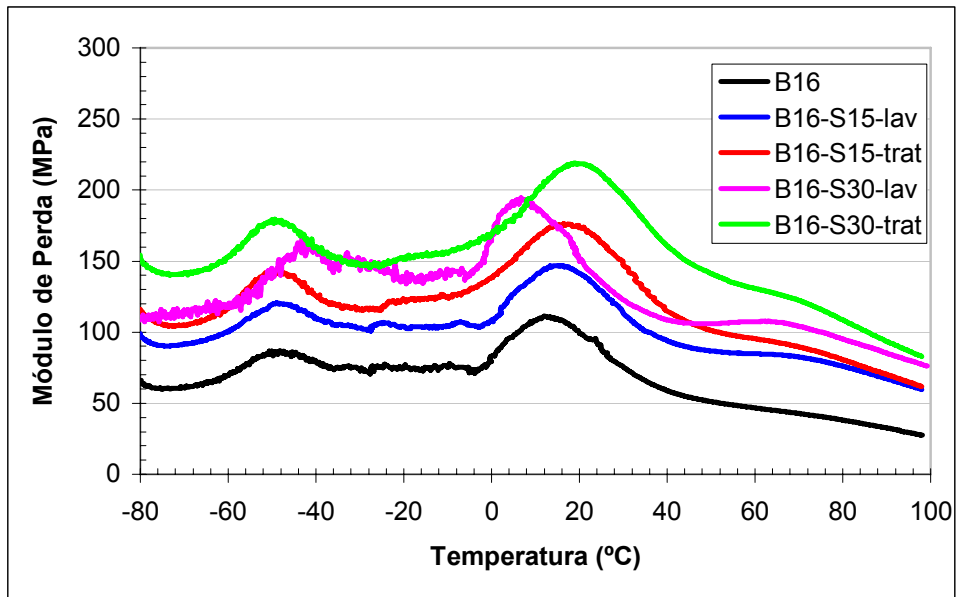


Figura 58 – Termograma DMA das blendas (B16) reforçadas – módulo de perda

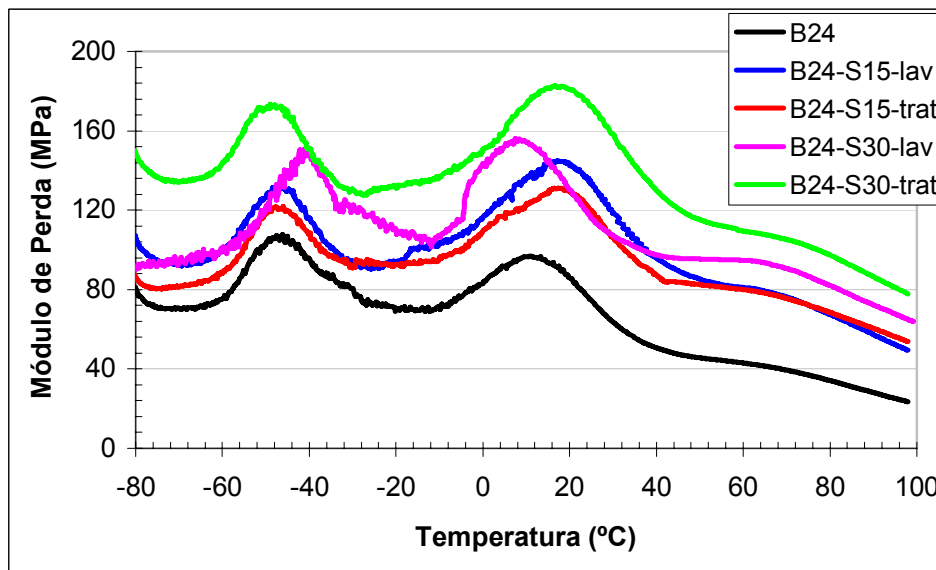


Figura 59 – Termograma DMA das blendas (B24) reforçadas – módulo de perda

5.2.4 Morfologia

As micrografias de MEV das superfícies de fratura das blendas estão representadas nas Figuras 60 e 61, respectivamente. Foi verificado que nas blendas PP/EPDM estudadas (B16 e B24) ambas com baixo teor de EPDM (até 24%), a borracha formou pequenas partículas dispersas em forma de “gotas” na matriz de PP. Vê-se também vazios que correspondem ao EPDM que foi destacado da superfície analisada da matriz de PP com o impacto e vazios correspondentes ao EPDM removido com ataque químico (Figura 61).

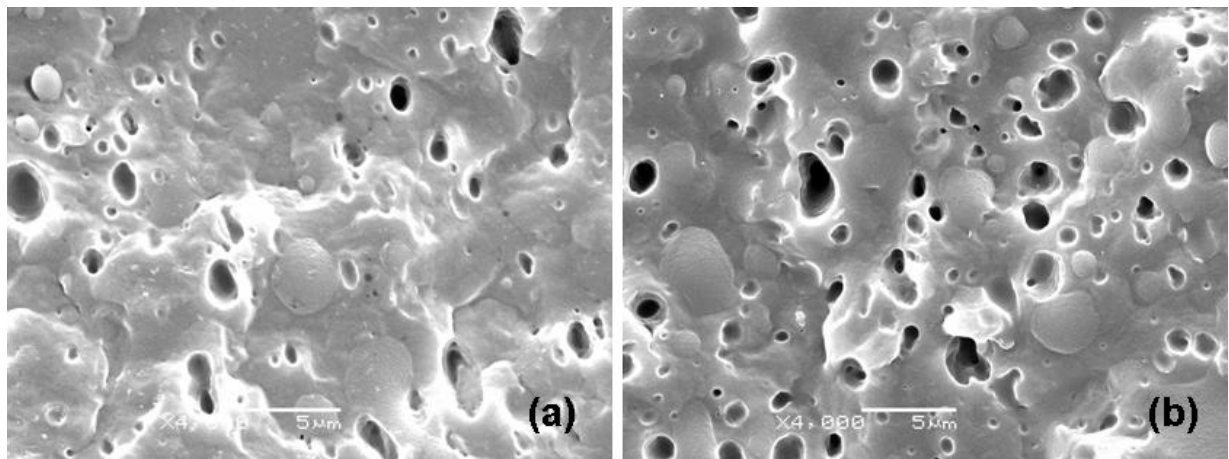


Figura 60 - Micrografias MEV de blendas PP/EPDM. Superfícies de fratura após ensaio de impacto – sem ataque químico: (a) B16; (b) B24.

A amostra B24 (Figura 61 (b)) mostra uma mistura mais homogênea que a amostra B16 (Figura 61 (a)), com mais partículas de tamanhos menores, devido à quebra e dispersão adequada do EPDM durante o processo de mistura. Portanto, em sistemas com duas fases observa-se que a fase contínua é formada pelo polímero com maior concentração, neste caso o PP.

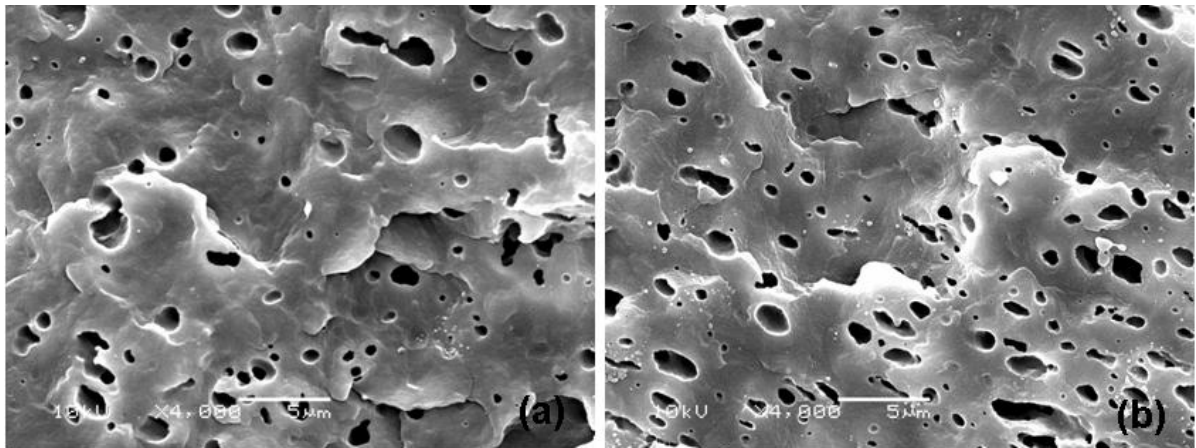


Figura 61 - Micrografias MEV das blendas PP/EPDM por fratura criogênica por impacto – após ataque químico: (a) B16; (b) B24.

Na Figura 62, pode-se observar a superfície de fratura por impacto verificando o efeito do EPDM e do tratamento químico na morfologia das blendas reforçadas. Na Figura 62 (a) verificam-se espaços vazios na superfície correspondentes às fibras que foram destacadas (pull-out) após ensaio de impacto. Isto é um indicativo que as fibras sem tratamento químico apresentam uma pobre adesão fibra-matriz, devido à natureza hidrofílica da fibra não mostrar boa compatibilidade química com a matriz polimérica hidrofóbica. Já na Figura 62 (b), observa-se características de uma interface mais adequada, devido à maior afinidade e molhabilidade da matriz nas fibras tratadas. Esta melhora na adesão fibra-matriz pode ser inferida pelo fato que as fibras estão mais encapsuladas pela matriz, inclusive dificultando a distinção entre fibra e matriz.

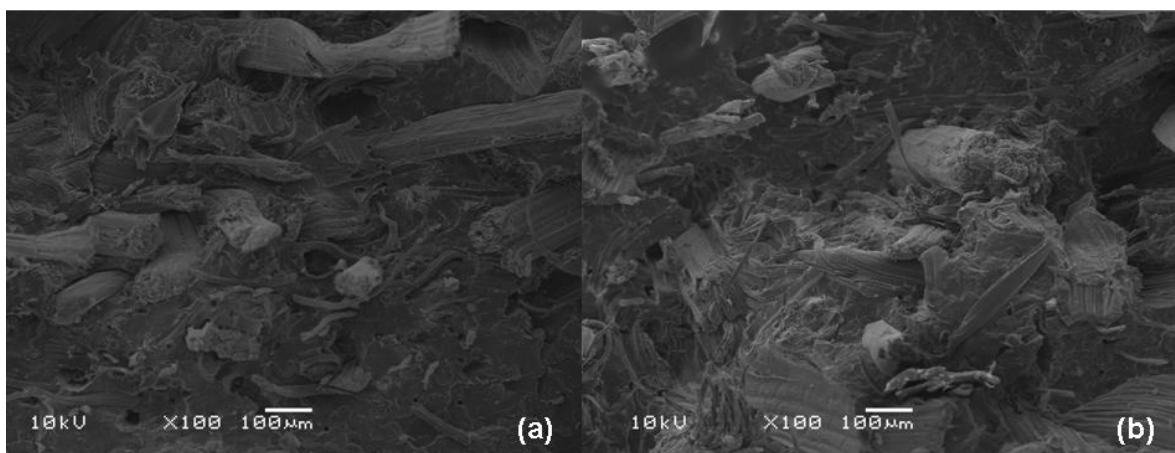


Figura 62 - Micrografias das blendas PP/EPDM reforçadas: (a) B16-S30-lav; (b) B16-S30-trat.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para as propriedades físicas dos polipropilenos reforçados constatou-se que o índice de fluidez diminuiu em maiores teores de fibras, pois as fibras dificultam o escoamento, aumentando a viscosidade. O mesmo comportamento foi observado para as blendas reforçadas. Verificou-se também que a em maiores teores de EPDM houve uma redução do IF. O tratamento da fibra pouco influenciou o fluxo do material onde se verificou um leve aumento no IF. No comportamento reológico se observou que a viscosidade diminuiu com as taxas de cisalhamento, mas aumentou com a incorporação da fibra em ambos os materiais estudados. Além disso, verificou-se também que para as blendas reforçadas a presença do elastômero aumenta levemente a viscosidade do PP e este aumento é mais evidente quando o teor de fibra no compósito aumenta.

Com os resultados obtidos para a estabilidade térmica das amostras estudadas, pode-se concluir que com o aumento do teor de fibras ocorre em geral um aumento na perda de massa. Através das curvas de DTG também se verificou para as amostras estudadas que os picos mais pronunciados são referentes à degradação do polipropileno e da blenda (PP/EPDM) e que os picos encontrados na faixa de menor temperatura são referentes à degradação da hemicelulose e celulose. Como esperada a degradação térmica da fibra de sisal foi similar a de outras fibras vegetais já que todas possuem os mesmos componentes químicos, porém em diferentes proporções. Foram observados três principais estágios de decomposição, referentes à vaporização da umidade, degradação da fibra (hemicelulose e celulose) e decomposição final, respectivamente.

O comportamento em fusão e cristalização do PP reforçado e das blendas reforçadas foram estudados por DSC e um comportamento similar foi observado, porém com mudança de intensidade dos picos. As temperaturas de fusão e cristalização apresentaram valores próximos para todas as amostras.

Pode se verificar que a absorção de água se deve basicamente à presença das fibras vegetais que têm natureza hidrofílica. O aumento do teor de fibra provocou um

aumento da absorção de água com valores mais significativos em maiores tempos de imersão. Também, se observou que o tratamento alcalino não foi muito eficaz.

Em relação às propriedades mecânicas do PP e das blendas reforçadas pode-se verificar que a fibra atua como um agente enrijecedor do PP, pois com o aumento do teor de fibra, um aumento significativo do módulo foi observado. Na resistência à tração das amostras o reforço não contribuiu de maneira significativa, já para a resistência à flexão, a fibra também mostrou que atua como um agente de reforço, pois aumentando o teor de fibra se verificou um aumento na resistência. Pode-se concluir também para as blendas reforçadas que a presença do elastômero provocou um decréscimo do módulo e da resistência, resultando em um comportamento mais elastomérico. Com a incorporação da fibra, esta perda nas propriedades foi minimizada.

A resistência ao impacto para o PP reforçado aumentou com a presença da fibra. Já para as blendas reforçadas um aumento considerável foi observado na presença do elastômero. Para as blendas B16 não houve variação com a incorporação da fibra. Já para as blendas B24, um decréscimo foi observado.

Através das propriedades termo-mecânicas das amostras estudadas pode-se verificar que o módulo de armazenamento aumenta com a adição do reforço e que com o tratamento houve uma tendência ao aumento deste módulo. Para as blendas reforçadas uma diminuição do módulo foi observada com o aumento do teor de EPDM. Constatou-se também que o módulo aumentou com a adição do reforço à blenda. Quanto ao módulo de perda e a tan delta das amostras, pode-se verificar picos referentes à relaxação das regiões amorfas do PP e picos referentes à temperatura de transição vítrea da fase elastomérica. Portanto, constatou-se que as blendas PP/EPDM são imiscíveis.

Através da análise morfológica pode-se observar vazios na superfície correspondentes às fibras que foram destacadas (pull-out) após o ensaio de impacto. Isto foi um indicativo que as fibras sem tratamento químico apresentaram uma adesão fibra-matriz pobre.

Através dos resultados apresentados pode-se concluir que o tratamento não foi capaz de provocar mudanças significativas nas propriedades avaliadas. A incorporação da fibra na presença do elastômero foi capaz de recuperar em parte a queda provocada

pela adição do EPDM nas propriedades mecânicas. A amostra que apresentou resultados mais promissores foi a B24-S15-lav, pois foi observado apenas uma leve diminuição na resistência ao impacto, porém comparado com a B24 sem fibra, o módulo e a resistência aumentaram com a incorporação da fibra. Também comparando as propriedades mecânicas da B24-S15-lav com a B16 um aumento nos módulos e na resistência à flexão foi observado na presença da fibra.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a variação das propriedades com maiores teores de elastômero e de fibras.
- Estudar o efeito de diferentes tipos de tratamento do sisal nas propriedades estudadas.
- Substituir a fibra de sisal por outra fibra vegetal, como a fibra de curauá.
- Modificar os parâmetros do processo de injeção das blendas de modo a possibilitar o uso de fibras mais longas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JOSEPH, P. V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A*, v 34, p 275-290, 2003.
2. GEORGOPOULOS, S. Th.; TARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUBIOS, E. G. Thermoplastic polymer reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability*, v 90, p 303-312, 2005.
3. BRAHMAKUMAR, M.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, R. M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. *Composites Science and Technology*, v 65, p 563-569, 2005.
4. VASILIEV, V. V.; MOROZOV, E. V. Mechanical and analysis of composite materials. ELSEVIER, 2001.
5. MANCHADO, M. L.; TORRE, L.; KENNY, J. M. Kinetic analysis of the thermal degradation of PP-EPDM blends. *Rubber Chemistry and Technology*, v 73, p 694-705, 2000.
6. MANCHADO, M. A. L.; TORRE, L.; KENNY, J. M. Kinetic crystallization of polypropylene in ternary composites based on fiber-reinforced PP-EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v 81, p 1063-1074, 2001.
7. CALLISTER, W. D. JR. *Ciência e Engenharia de Materias*. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., quinta edição, 2002.
8. ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; LU, X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites. *Composites Science and Technology*, v 65, p 2514-2525, 2005.
9. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M. C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites: Part A*, v 39, p 1632-1637, 2008.

10. SILVA, A. L. N.; ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B. Study of rheological behavior of elastomer/polypropylene blends. *Polymer Testing*, v 21, p 289-293, 2002.
11. SIRIWARDENA, S.; ISMAIL, H.; ISHIAKU, U. S. Effect of mixing sequence in the preparation of white rice husk ash filled polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blend. *Polymer Testing*, v 20, p 105-113, 2001.
12. SILVA, A. L. N.; COUTINHO, F. M. B. Some properties of polymer blends based on EPDM/PP. *Polymer Testing*, v 15, p 45-52, 1996.
13. MOORE, E. P. JR. *Polypropylene Handbook*. Hanser, 1996.
14. SENGUPTA, P.; NOORDERMEER, J. W. M. A comparative study of different techniques for microstructural characterization of oil extended thermoplastic elastomer blends. *Polymer*, v 46, p 12298-12305, 2005.
15. CHEN, J. H.; ZHONG, J. C.; SU, W. B.; YANG, Y. B. Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene. *Polymer*, v 48, p 2946-2957, 2007.
16. MANCHADO, M. A. L.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. Rheological behavior and processability of polypropylene blends with rubber ethylene propylene diene terpolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, v 81, p 1-10, 2001.
17. JOSE, S.; APREM, A. S.; FRANCIS, B.; CHANDY, M. C.; WERNER, P.; ALSTAEDT, V.; THOMAS, S. Phase morphology, crystallization behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *European Polymer Journal*, v 40, p 2105-2115, 2004.
18. STRAPASSON, R.; AMICO, S. C.; PEREIRA, M. F. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. *Polymer Testing*, v 24, p 468-473, 2005.
19. HU, Y. S.; KAMDAR, A. R.; ANSEMS, P.; CHUM, S. P.; HILTNER, A.; BAER, E. Crystallization of a miscible propylene/ethylene copolymer blend. *Polymer*, v 47, p 6387-6397, 2006.
20. DÍAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. *Polymer*, v 46, p 6096-6101, 2005.

21. MÉLO, T. J. A.; CARVALHO, L. H.; CALUMBY, R. B.; BRITO, K. G. Q.; D'ALMEIDA, J. R. M.; SPIETH, E. Propriedades mecânicas e morfologia de uma blenda polimérica de PP/HIPS compatibilizada com SEBS. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v 10, p 82-89, 2000.
22. WANG, W.; TANG, L.; QU, B. Mechanical properties and morphological structures of short glass fiber reinforced PP/EPDM composite. *European Polymer Journal*, v 39, p 2129-2134, 2003.
23. ARROYO, M.; ZITZUMBO, R.; AVALOS, F. Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship. *Polymer*, v 41, p 6351-6359, 2000.
24. TANG, L.; QU, B.; SHEN, X. Mechanical properties, morphological structure, and thermal behavior of dynamically photocrosslinked PP/EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v 92, p 3371-3380, 2004.
25. SENGERS, W. G. F.; SENGUPTA, P.; NOORDERMEER, J. W. M.; PICKEN, S. J.; GOTSIS, A. D. Linear viscoelastic properties of olefinic thermoplastic elastomer blends: melt state properties. *Polymer*, v 45, p 8881-8891, 2004.
26. TROMBETTA, F. Dossiê Técnico – Elastômeros Termoplásticos. SENAI – CETEPO, RS, 2007.
27. MANCHADO, M. A. L.; BIAGIOTTI, J.; ARROYO, M.; KENNY, J. M. Processing, properties and morphology of polypropylene-EPDM blends. *Macromolecular Symposia*, v 148, p 345-360, 1999.
28. WANG, Y.; ZHANG, Q.; NA, B.; DU, R.; FU, Q.; SHEN, K. Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends. *Polymer*, v 44, p 4261-4271, 2003.
29. BIAGIOTTI, J.; MANCHADO, M. A. L.; ARROYO, M.; KENNY, J. M. Ternary composites based on PP-EPDM blends reinforced with flax fibers. Part II: mechanical properties/morphology relationship. *Polymer Engineering and Science*, v 43, p 1031-1043, 2003.

30. JIANG, W.; TJONG, S. C.; LI, R. K. Y. Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle distance and tensile deformation speed. *Polymer*, v 41, p 3479-3482, 2000.
31. BUNSELL, A. R.; RENARD J. *Fundamentals of fibre reinforced composites materials*. IOP Publishing Ltda, London, 2005.
32. LEVY, F. N.; PARDINI, L. C. *Compósitos Estruturais*. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
33. DE, S. K.; WHITE, J. R. *Short fibre-polymer composites*. Woodhead Publishing Limitd, England, 1996.
34. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. Taylor & Francis Group, New York, 2005.
35. BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part II: Hygrothermal ageing and its effects. *Composites: Part A*, v 39, p 1565-1571, 2008.
36. MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Rheological characterization of PP/jute composite melts. *Journal of Applied Polymer Science*, v 99, p 1476-1484, 2006.
37. MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v 28, p 1169-1189, 2009.
38. TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites: Part A*, v 38, p 1710-1721, 2007.
39. CHUAI, C.; ALMDAL, K.; POULSEN, L.; PLACKETT, D. Conifer fibers as reinforcing materials for polypropylene-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v 80, p 2833-2841, 2001.
40. HERRERA-FRANCO, P.J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 36, n. 8, p. 597-608, 2005.

41. BOURMAUD, A.; BALEY, C. Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p 295-305, 2009.
42. Acesso <www.vam.ac.uk> disponível em 29 agosto de 2007.
43. Acesso <www.kenaf.biz> disponível em 29 agosto de 2007.
44. Acesso <www.aurorasilk.com> disponível em 29 agosto de 2007.
45. Zerwes, F. V.; Mählmann, C. M.; Rodríguez, A. L.; Kipper, L. M., Estudo sobre compósitos de polipropileno reciclado e fibras de bananeira, 9° CBPol, 2007.
46. Acesso <www.dkimages.com> disponível em 29 agosto de 2007.
47. MANCHADO, M. A. L.; ARROYO, M.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M. Enhancement of mechanical properties and interfacial adhesion of PP/EPDM/Flax fiber composites using maleic anhydride as a compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v 90, p 2170-2178, 2003.
48. MARCONCINI, J. M.; ITO, E. N.; JR, E. H.; MATTOSO, L. H. C. Studies on polypropylene/cellulose microfiber composites. 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007.
49. CAVALCANTE, J. M. F.; CARVALHO, L. H. Development and mechanical characterization of LDPE/unidirectional jute yarn composite. 6°International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2007.
50. BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: effects on physical and mechanical properties. *Composites: Part A*, v 39, p 1091-1100, 2008.
51. WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *Composites Science and Technology*, v 63, p 1259-1264, 2003.
52. ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, v 93, p 1770-1775, 2008.

53. BOURMAUD, A.; BALEY, C. Investigations on the recycling of hemp and sisal reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, v 92, p 1034-1045, 2007.
54. RAO k. M. M.; RAO, K. M. Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo. *Composite Structures*, v 77, p 288-295, 2007.
55. BOS, H. L.; MÜSSIG, J.; OEVER, M. J. A. V.D. Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v 37, p 1591-1604, 2006.
56. SINGLETON, A. C. N.; BAILLIE, C. A.; BEAUMONT, P. W. R.; PEIJIS, T. On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites: Part B*, v 34, p 519-526, 2003.
57. LI, Y.; MAI, Y. W.; YE, L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, v 60, p 2037-2055, 2000.
58. SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A*, v 38, p 1694-1709, 2007.
59. JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v 59, p 1625-1640, 1999.
60. SAPUAN, S. M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y. K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. *Materials & Design*, 27, 689-693, 2006.
61. OKSMAN, K.; WALLSTRÖM, L.; BERGLUND, L. A.; FILHO, R. D. T. Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v 84, p 2358-2365, 2002.
62. Acesso <www.arc.agric.za> disponível em 29 agosto de 2007.
63. JOSEPH, P. V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L. H. C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced

polypropylene composites. *Composites science and technology*, v 62, p 1357-1372, 2002.

64. MARTINS, M. A.; FORATO, L.A.; MATTOSO, L. H. C.; COLNAGO, L. A. A solid state ^{13}C high resolution study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, v 64, p 127-133, 2006.

65. DA SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUES, L. P. S.; BARROS, A. R. F. Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. *Revista Matéria*, v 13, p 154-161, 2008.

66. MATHUR, V. K. Composite materials from local resources. *Construction and Building Materials*, v 20, p 470-477, 2006.

67. KHALID, M.; RATNAM, C. T.; CHUAH, T. G.; ALI, S.; CHOONG, T. S. Y. Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit bunch fiber and oil palm derived cellulose. *Materials and Design*, v 29, p 173-178, 2008.

68. JOSEPH, P. V.; OOMMEN, Z.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Melt rheological behaviour of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Journal of thermoplastic composite materials*, v 15, p 89-114, 2002.

69. JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCKX, G.; SARKISSOVA, M. The thermal and crystallization studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, v 34, p 253-266, 2003.

70. CHOW, C. P. L.; XING, X. S.; LI, R. K. Y. Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites science and technology*, v 67, p 306-313, 2007.

71. ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; CANTERO, G.; LLANO-PONTE, R.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matriz modification and glass fibre hybridization. *Composites: Part A: applied science and manufacturing*, v 36, p 1637-1644, 2005.

72. KIM, S. J.; MOON, J. B.; KIM, G. H.; HA, C. S. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: comparison of wood fiber and cotton fiber. *Polymer Testing*, v 27, p 1-6, 2008.
73. ICHAZO, M. N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M. V. Polypropylene/Wood flour composites: treatments and properties. *Composite Structures*, v 54, p 207-214, 2001.
74. ARIB, R. M. N.; SAPUAN, S. M.; AHMAD, M. M. H. M.; PARIDAH, M. T.; ZAMAN, H. M. D. K. Mechanical properties of pineapple leaf fibre reinforced polypropylene composites. *Materials and Design*, v 27, p 391-396, 2006.
75. GODA, K.; SREEKALA, M. S.; GOMES, A.; KAJI, T.; OHGI, J. Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites-Effect of load application during mercerization of ramie fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v 37, p 2213-2220, 2006.
76. LANCELEY, H. A.; MANN, J.; POGANY, G. *Composite materials*. Leslie holliday Elsevier publishing company. Amsterdam/London/New York, 1966.
77. MANCHADO, M. A. L.; BIAGIOTTI, J.; ARROYO, M.; KENNY, J. M. Ternary composites based on PP-EPDM blends reinforced with flax fibers. Part I: Processing and thermal behavior. *Polymer Engineering and Science*, v 43, p 1018-1030, 2003.
78. GOMES, A.; GODA, K.; OHGI, J. Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites. *JSME International Journal*, v 47, p 541-546, 2004.
79. BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; FARUK, O. Abaca fiber reinforced PP composites and comparison with jute and flax PP composites. *Express Polymer Letters*, v 1, p 755-762, 2007.