

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RODRIGO DE VASCONCELLOS LOURENÇO

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS VERDES DE
POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE CELULOSE**

BELO HORIZONTE

2017

RODRIGO DE VASCONCELLOS LOURENÇO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS VERDES DE
POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2017

RODRIGO DE VASCONCELLOS LOURENÇO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS VERDES DE
POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Aline Bruna da Silva

Prof. Marcello Rosa Dumont

Profa. Roberta Viana Ferreira

RESUMO

Nesse trabalho foram determinados os parâmetros de processo para obtenção de compósitos verdes de matriz de polipropileno (PP) reforçada com fibra lignocelulósica. O processamento foi realizado em duas etapas. Na primeira, por extrusão, os melhores parâmetros foram determinados quanto a temperatura das zonas e velocidade da rosca. Os cuidados prévios à extrusão incluíam a secagem prévia dos materiais e tratamento granulométrico da fibra floculada com peneira de 9 mesh (2mm de abertura). Dessa forma, garantiu-se um extrudado com melhor acabamento superficial, sem liberação de gases, sem degradação térmica e com boa dispersão/distribuição da fibra. Na etapa seguinte, após investigar as condições ótimas de prensagem a quente, conformou-se placas com a melhor qualidade superficial e dimensional, boa dispersão/distribuição das fibras, sem degradação térmica e sem vazios. Dos compósitos obtidos, Comp3%, Comp5% e Comp7%, que representam respectivamente 3 %, 5 % e 7 % em massa de fibra, foram investigadas as propriedades mecânicas, por ensaio de tração e índice de fluidez, e térmicas, por DSC. Por meio das análises térmicas concluiu-se que a incorporação da fibra branqueada não modificou as temperaturas de fusão e cristalização, diminuiu o grau de cristalinidade do compósito. Além disso, notou-se a importância da secagem dos materiais antes da extrusão e evidenciou-se que a matriz era constituída por polietileno de baixa densidade (PEBD) e PP. Por fim, através das análises mecânicas concluiu-se que a melhor propriedade mecânica era a do compósito de referência, com o maior limite de escoamento, resistência e ductilidade, perdendo apenas em rigidez para Comp5%. Os compósitos verdes apresentaram, de modo geral, menor desempenho mecânico em relação ao compósito de referência provavelmente devido à atuação dos aglomerados de fibras ou microvazios interfaciais como concentradores de tensão, à menor cristalinidade e à baixa interação entre matriz e fibra. Dentre eles, o Comp5% foi o único que apresentou o reforço esperado, com o maior módulo de elasticidade. Verificou-se que o aumento da concentração de fibra implicou na diminuição do índice de fluidez.

Palavras-chave: Compósito verde. Fibra lignocelulósica. Polipropileno.

ABSTRACT

This work determines the process parameters to obtain green composites based on polypropylene (PP) matrix reinforced with lignocellulosic fiber. The process was conducted in two stages. In the first one, by extrusion, the best parameters were determined according to rotating screw speed and temperature in the zones. The extrusion process included previous drying of the materials and granulometric treatment of the flocculated fiber with a 9 mesh (2mm) sieve. The extruded material presented better surface finish, no gas release or thermal degradation, and good fiber dispersion and distribution. In the following stage, after investigating the optimal conditions for hot pressing, the molded plates presented better superficial and dimensional quality, good fiber dispersion and distribution, no thermal degradation or empty spaces. The composites obtained, Comp3%, Comp5% and Comp7%, represent 3 %, 5 % and 7 % by weight, respectively. Their mechanical properties were investigated by tensile testing and fluidity index, and their thermal properties by DSC. From the thermal analyses, it was concluded that the incorporation of the bleached fiber decreased the composite's degree of crystallinity and did not alter the melt and crystallization temperatures. Furthermore, two things were observed: that it is essential to dry the material prior to the extrusion, and that the matrix consisted of PP and low-density polyethylene. Finally, through the mechanical analyses, it can be said that the greater mechanical property was that of the matrix, which presented greater yield limit, strength and ductility, outnumbered only in brittleness by Comp5%. In general, green composites presented worse mechanical performance. This was probably due to the acting of the fiber agglomerates or of the interfacial micro-spaces as stress concentrators, to lower crystallinity, or to low interaction between matrix and fiber. Among the composites, only Comp5% presented the expected reinforcement, with greater modulus of elasticity. It was verified that the increase of fiber concentration led to the fall of the fluidity index.

Keywords: Green composites. Lignocellulosic fiber. Polypropylene

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Estrutura isotática do polipropileno. | 14 |
| Figura 2 – Quatro representações da estrutura fundamental da celulose. | 17 |
| Figura 3 – Representação das interações inter/intramoleculares entre duas moléculas de celulose. | 18 |
| Figura 4 – Estrutura de hemicelulose encontrada em arvores angiospermas. | 19 |
| Figura 5 – Monômeros da lignina. | 20 |
| Figura 6 – Conceito da teoria de matriz reforçada da parede celular da madeira. | 21 |
| Figura 7 – Fibra com paredes secundárias e primárias. | 22 |
| Figura 8 - Fluxograma do trabalho. | 32 |
| Figura 9 - Dimensões do corpo de prova. | 39 |
| Figura 10 - Micrografias da fibra branqueada com diferentes ampliações. | 41 |
| Figura 11 - Curva de TG da fibra branqueada. | 42 |
| Figura 12 - Curva de DSC da fibra branqueada. | 43 |
| Figura 13 – Curva de DSC do pellet. | 44 |
| Figura 14 - Curva de DSC do pellet no resfriamento. | 45 |
| Figura 15 - Curva de DSC do compósito de referência e do compósito verde. | 50 |
| Figura 16 - Curva de DSC do compósito de referência e do compósito verde no resfriamento. | 52 |
| Figura 17 - Curva de DSC do compósito verde na refusão. | 53 |
| Figura 18 - Curva tensão-deformação da matriz. | 54 |
| Figura 19 - Curva tensão-deformação do Comp3%. | 54 |
| Figura 20 - Curva tensão-deformação do Comp5%. | 55 |
| Figura 21 - Curva tensão-deformação do Comp7%. | 55 |
| Figura 22 - Módulo de elasticidade da matriz e dos compósitos verde. | 56 |
| Figura 23 - Limite de escoamento da matriz e dos compósitos verde. | 57 |
| Figura 24 - Limite de resistência à tração da matriz e dos compósitos verde. | 58 |
| Figura 25 - Alongamento na ruptura da matriz e dos compósitos verde. | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente do polipropileno..... | 14 |
| Tabela 2 – Outras propriedades do polipropileno. | 14 |
| Tabela 3 – Composição química e dimensões da fibra. | 23 |
| Tabela 4 – Temperatura de transição vítrea para a celulose, hemicelulose e lignina..... | 24 |
| Tabela 5 – Propriedades de algumas fibras naturais..... | 24 |
| Tabela 6 – Propriedades de algumas fibras sintéticas. | 25 |
| Tabela 7 - Condições de processamento da extrusora. | 34 |
| Tabela 8 - Quantidade pesadas de materiais para formação dos compósitos verdes | 35 |
| Tabela 9 - Condições de prensagem. | 37 |
| Tabela 10 - Resultados de TG da fibra branqueada..... | 43 |
| Tabela 11 - Resultados de DSC do pellet. | 45 |
| Tabela 12 - Resultado de EDX da matriz. | 46 |
| Tabela 13 - Valores de perda de água em massa dos extrudados pós-secagem. | 48 |
| Tabela 14 - Resultados de DSC do compósito de referência e do compósito verde. | 51 |
| Tabela 15 - Resultados estatísticos do módulo de elasticidade (MPa)..... | 57 |
| Tabela 16 - Resultados estatísticos do limite de escoamento (MPa)..... | 58 |
| Tabela 17 - Resultados estatísticos do limite de resistência à tração (MPa). | 59 |
| Tabela 18 - Resultados estatísticos do alongamento na ruptura (%). | 60 |
| Tabela 19 - Índice de fluidez dos materiais. | 61 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 9 |
| 2. OBJETIVOS | 10 |
| 2.1 GERAL | 10 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 10 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 11 |
| 3.1 COMPÓSITO DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORÇADO COM FIBRA 11 | |
| 3.1.1 POLIPROPILENO..... | 13 |
| 3.2 FIBRA CELULÓSICA E FIBRA LIGNOCELULÓSICA | 16 |
| 3.2.1 CELULOSE | 16 |
| 3.2.2 HEMICELULOSE..... | 18 |
| 3.2.3 PECTINA..... | 19 |
| 3.2.4 LIGNINA..... | 19 |
| 3.2.5 FIBRA LIGNOCELULÓSICA COMO UM COMPÓSITO NATURAL E SUAS PROPRIEDADES..... | 20 |
| 3.3 COMPÓSITOS VERDE | 26 |
| 3.3.1 TERMOPLÁSTICO (PP) REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS..... | 26 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 31 |
| 4.1 MATERIAIS | 31 |
| 4.1.1 MATRIZ | 31 |
| 4.1.2 FIBRA BRANQUEADA..... | 31 |
| 4.2 MÉTODOS..... | 31 |
| 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRANQUEADA E MATRIZ..... | 33 |
| 4.2.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO VERDE..... | 34 |
| 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS..... | 38 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRANQUEADA E PELLET | |
| 5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 40 |
| 5.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS | 42 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| | 8 |
| 5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) | 46 |
| 5.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO VERDE | 46 |
| 5.2.1 EXTRUSÃO | 46 |
| 5.2.2 OBTENÇÃO DE PLACAS POR Prensagem a quente | 48 |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS | 50 |
| 5.3.1 ANÁLISES TÉRMICAS | 50 |
| 5.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO | 53 |
| 5.3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ | 61 |
| 6. CONCLUSÃO | 62 |
| 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 63 |

1. INTRODUÇÃO

O contexto de aquecimento global, baixa de recursos e aumento da poluição ambiental conduz à busca por novos materiais ecologicamente viáveis, economicamente favoráveis e com boas propriedades. Para isso, vem sendo utilizadas fibras naturais como reforço em matrizes termoplásticas, como polipropileno e polietileno. O compósito constituído por essas duas fases, fibra e matriz, é classificado como um compósito verde, pois um de seus constituintes é de origem vegetal (THAKUR, 2014; STOKKE, 2014; MALKAPURAM, 2009).

Stokke (2014) e Thakur (2004) destacaram as vantagens do emprego de fibras naturais em relação a fibras sintéticas, sendo elas: baixo custo, viabilidade ecológica, baixa densidade, baixa abrasão, não toxicidade, combustibilidade, propriedades mecânicas aceitáveis, facilidade de separação, capacidade de sequestrar dióxido de carbono e biodegradabilidade. Outros benefícios foram apresentados por Joshi et al. (2004), como: a produção de fibra natural resulta em um impacto ambiental menor do que a de fibra de vidro; os compósitos verdes possuem um teor de fibra maior para se obter uma performance mecânica equivalente, o que reduz a poluição por polímeros sintéticos; o baixo peso aumenta a eficiência de combustível em aplicações na indústria automobilística.

Sendo assim, o compósito verde serve como alternativa mais barata, biodegradável, parcialmente renovável e não tóxica em relação aos compósitos reforçados com fibra de vidro ou outras cargas inorgânicas (MALKAPURAM, 2009).

O presente trabalho investigou o processamento e propriedades do compósito verde, constituído por uma matriz de polipropileno reforçado com fibra natural. Este trabalho pode ser compreendido dividindo-o em: (a) análises térmicas e química da matriz; (b) análises térmicas e morfológicas da fibra; (c) extrusão seguida de moldagem por prensa a quente, buscando a otimização deste processo; (d) caracterização mecânica e análises térmicas do compósito.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Processar compósitos de matriz de polipropileno reforçado com fibra lignocelulósica e caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais produzidos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Processar o compósito por extrusão com posterior moldagem por prensa a quente, buscando as melhores rotas e parâmetros de processamento em cada etapa;
- Analisar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito;
- Investigar o efeito da adição das fibras nas propriedades mecânicas e térmicas;
- Analisar morfológicamente e termicamente a fibra lignocelulósica;
- Analisar termicamente e quimicamente a matriz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPÓSITO DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA REFORÇADO COM FIBRA

Um compósito pode ser considerado um material artificial multifásico, sendo cada fase constituída por um material distinto dos demais materiais componentes deste. A propriedade desse compósito dependerá das propriedades individuais de seus componentes, suas proporções, suas distribuições, suas morfologias, seus índices de cristalinidade, suas texturas cristalográficas, assim como da estrutura e composição da interface entre eles (CALLISTER, 2008; CHUNG, 2010).

Compósito reforçado com fibra consiste em fibras, geralmente de alta resistência e módulo, incorporadas ou ligadas à matriz, separados por suas interfaces. Dessa forma, ambas, fibras e matriz, mantêm suas identidades físicas e químicas. Contudo, elas produzem uma combinação de propriedades, as quais não podem ser atingidas se os constituintes estivessem isolados, e que dependem dos fatores descritos acima (MALLICK, 2008).

De modo geral, os compósitos reforçados com fibra apresentam boa resistência específica e módulo específico, os quais correspondem, respectivamente, às razões entre limite de resistência à tração e o peso específico, e entre o módulo de elasticidade e o peso específico (CALLISTER, 2008). Outras características atribuídas a esses materiais incluem: anisotropia; baixo coeficiente de expansão térmica, o que possibilita uma estabilidade dimensional em altas temperaturas; alto amortecimento interno, o que leva a uma melhor absorção de energia vibracional, reduzindo a transmissão de ruídos e vibrações ao longo da estrutura; resistência a corrosão, em caso de polímeros reforçados com fibras, embora alguns sejam capazes de absorver umidade e substâncias químicas e, assim, influenciar nas tensões internas e mudanças dimensionais – outros fatores, como elevadas temperaturas, fluidos corrosivos e radiação ultravioleta podem degradar e afetar as propriedades mecânicas do material (MALLICK, 2008).

Para esse tipo de compósito as fases presentes são a fibra e a matriz. Segundo Mallick (2008), a matriz tem como funções principais: (1) manter as fibras em suas posições, (2) transferir os esforços entre as fibras, (3) promover uma barreira contra um ambiente hostil, como produtos químicos e umidade, e (4) proteger a superfície da fibra contra degradação mecânica, p.ex. abrasão. As funções (1) e (2) são responsáveis por permitir que o composto suporte esforços de tração, flexão, compressão ou cisalhamento. Em caso de reforços com fibras curtas, a

resistência a esforços dependerá também de (1) e (2), e da qualidade da interação/ligação entre fibra e matriz. Adicionalmente a essas funções, a matriz deve separar as fibras entre si com a finalidade de impedir que trincas passem livremente através de sequencias de fibras em contato, resultando em um compósito de elevada fragilidade (HARRIS, 1999).

Segundo Chung (2010) é possível classificar essa classe de compósito de acordo com sua matriz, a qual pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. Chung classifica os compósitos de matriz polimérica, caso este seja um polímero termofixo ou termoplástico.

Duas características exclusivas aos sólidos poliméricos são a forte dependência das propriedades mecânicas com a temperatura ambiente e a taxa de deformação. Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) as cadeias poliméricas, da fase amorfa, estão virtualmente congeladas, e o polímero se comporta como um material frágil. Se a cadeia apresentar algum movimento segmental localizado, como movimento rotacional em torno das ligações, o polímero pode se comportar de maneira mais dúctil – fenômeno chamada de relaxação secundária – embora esteja a uma temperatura inferior a T_g . Em temperaturas na região de T_g a fase amorfa sofre relaxação, dita primária, resultante dos movimentos moleculares de longa distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia principal; com isso o comportamento mecânico do polímero varia entre um comportamento rígido para um elastomérico. A faixa de temperatura na qual esse processo ocorre depende de fatores como: composição; flexibilidade da cadeia, a qual é influenciada pela presença de grupos laterais volumosos, grupos polares, ligações duplas e grupos aromáticos, os quais tendem a enrijecer a cadeia de macromoléculas; peso molecular; presença de plastificantes, grau de reticulação e de cristalinidade. Em temperaturas acima da T_g as cadeias da fase amorfa começam a apresentar movimentos de rotação e de translação, e o polímero passa a apresentar baixa dureza superficial, baixo módulo e alta ductilidade. Em relação à taxa de deformação, quando esta é alta o polímero se comporta como rígido e frágil, e quando esta é baixa o polímero se comporta como dúctil. Essa dependência com essa taxa está associada ao comportamento viscoelástico do material polimérico (MALLICK, 2008; CALLISTER, 2008; OSSWALD, 2011; CASSU, 2005).

Essas duas características explicam bem o comportamento mecânico de termoplásticos amorfos e semicristalinos. Em consonância a essas propriedades, temos que as macromoléculas do termoplástico não estão quimicamente interligadas, contudo interagem por ligações secundárias, como van der Waals e ligações de hidrogênio. Essas interações intermoleculares com o calor são temporariamente quebradas, e as macromoléculas passam a ter movimento relativo, o que permite a moldagem do termoplástico a partir de uma temperatura específica.

Com o resfriamento, essas interações intermoleculares são refeitas, resultando em uma nova forma sólida (MALLIC, 2008; STOKKE, 2014).

A principal vantagem da matriz termoplástica em relação à matriz termofixa é a sua alta resistência ao impacto e resistência à fratura, afirma Mallick (2008). Esse autor apresenta outras vantagens como: vida ilimitada de armazenamento à temperatura ambiente; rápido processamento; facilidade de unir e reparar através da soldagem, da colagem por solvente, entre outros; possibilidade de reprocessamento e reciclagem; e facilidade de manuseio. Chung (2010) acrescenta outras vantagens: baixo custo de produção, que está associado à não necessidade de cura, baixo teor de umidade, e possibilidade de moldagem térmica; boa tolerância ao ambiente. No entanto, esse autor aponta algumas desvantagens, também comparativas: limitações em relação aos métodos de processamento, alta temperatura de processamento, alta viscosidade, menor desenvolvimento no tratamento de superfícies das fibras.

3.1.1 POLIPROPILENO

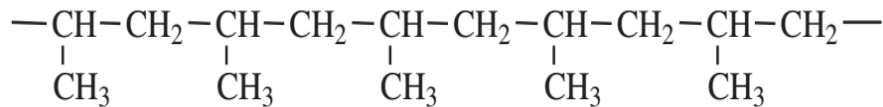
Por definição, o polipropileno “é um material termoplástico, o qual é produzido pela polimerização de moléculas de propileno, as quais são as unidades monoméricas, em uma longa cadeia polimérica ou molécula” (KARIAN, 2003, 25 p).

O PP possui boas e desejáveis propriedades físicas, mecânicas e térmicas em temperatura ambiente. Dentre as suas propriedades, se destacam: rigidez relativa, baixa densidade, boa resistência ao impacto, alta temperatura de fusão (KARIAN, 2003). Callister (2008) atribui com outras propriedades, como: resistência à distorção térmica, boas propriedades elétricas, resistência à fadiga, inércia química e baixa resistência à luz ultravioleta. Klyosov (2007) acrescenta a essa última característica, que o PP tem uma maior tendência à oxidação, por isso requer a aditivação com antioxidante e estabilizantes de UV, quando comparado com o polietileno. Klyosov (2007) também aponta que o PP apresenta baixa absorção de água.

A estrutura do PP é mostrada na figura 1. As propriedades do PP podem ser alteradas de acordo com a taticidade (regularidade) das cadeias de PP, que estão relacionados à maneira com que os monômeros se ligam, determinando a posição dos grupos metil, que podem estar todos do mesmo lado do plano (isotático), em lados alternados (sindiotático) ou arranjo aleatório

(atático) (KARIAN, 2003; KLYOSOV, 2007). Klyosov (2007) comenta que essa forma atática do PP é a utilizada em aplicações comuns, incluindo compósitos verdes.

Figura 1 – Estrutura isotática do polipropileno.



Fonte: Klyosov, 2007

O PP é considerado semicristalino; a quantidade relativa da fase amorfa e cristalina dependerá dessas características estereoquímicas da cadeia e do processamento (KARIAN, 2003).

Algumas propriedades do PP estão presentes nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente do polipropileno.

| Polímero | Gravidade Específica | Limite de Resistência Tração (MPa) | Módulo de Elasticidade (GPa) | Alongamento na Ruptura (%) | Limite de Escoamento (MPa) |
|---------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Polipropileno | 0,90 a 0,91 | 31 a 41,4 | 1,14 a 1,55 | 100 a 600 | 31,0 a 37,2 |

Fonte: CALLISTER, 2008.

Tabela 2 – Outras propriedades do polipropileno.

| Polímero | Temperatura de Transição Vítre, Tg (°C) | Temperatura de fusão, Tm (°C) | TGA Temperatura de decomposição ^a (°C) | Linear CTE ^b (μm.m ⁻¹ °C ⁻¹) | Módulo de Flexão (MPa) |
|---------------|-----------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------|
| Polipropileno | -20 | 160 a 175 | 417 | 81 a 100 | 1,17 a 1,72 |

Fonte: STOKKE, 2014. Legenda: a- temperatura de decomposição a partir da análise termogravimétrica à uma taxa de aquecimento de 20 °C/min; b- coeficiente linear de expansão térmica.

3.1.1.1 TALCO

Quimicamente o talco é feito de silicato de magnésio hidratado ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com uma composição de 31,7 % MgO, 63,5 % SiO_2 e 4,8 % H_2O , podendo variar de acordo com a origem do mineral. O efeito do talco na matriz de PP está no aumento da rigidez e da temperatura de deflexão térmica com o aumento da carga de talco. O tamanho das partículas deste mineral influencia na resistência ao impacto do compósito, de modo que, sendo elas grandes, a fratura tenderá a ser frágil. Outro benefício da adição de talco está na redução do encolhimento do molde, garantindo estabilidade dimensional. Além disso, o talco age como agente de nucleação, e portanto é utilizado para aumentar a cristalinidade da matriz de PP (KARIAN, 2003).

Outras vantagens no uso do talco destacadas por Karian (2003) são aumento da resistência a luz ultra-violeta e barreira à umidade.

3.1.1.2 FIBRA DE VIDRO

Há diversas classes de fibra de vidro, cada uma com uma composição diferente, conseqüentemente com propriedades físicas e químicas diversas (KARIAN, 2003).

Uma composição típica de uma fibra de vidro envolve os óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, B_2O_3 e Na_2O . Estes óxidos estão organizados em uma estrutura tridimensional, em uma longa rede de silício, oxigênio e outros átomos arranjados aleatoriamente. Desta forma, as fibras são amorfas e isotrópicas. Dessa constituição inorgânica é possível deduzir que a interação entre a fibra e matriz polimérica é fraca, necessitando de agente compatibilizante. A fibra de vidro é comumente tratada superficialmente com silanos, possibilitando uma melhora desta interface por meio de ligações físicas e químicas e uma proteção da superfície da fibra contra umidade e fluidos reativos. (MALLICK, 2008; KARIAN, 2003).

Com a adição de fibra de vidro à matriz polimérica busca-se ganho de resistência à tração, melhora da resistência química e melhora do isolamento elétrico (MALLICK, 2008). Callister (2008) aponta que a popularidade deste material como reforço está associada à versatilidade de técnicas de fabricação de compósitos e à facilidade de produção destas fibras.

Algumas das propriedades mecânicas das fibras de vidros estão mostradas na tabela 6 da subseção 3.2.5. De modo geral, Mallick (2008) aponta algumas propriedades destas fibras: alta resistência mecânica, baixa rigidez, sensibilidade à abrasão durante processamento, relativa baixa resistência à fadiga, alta densidade e boas propriedades isolantes.

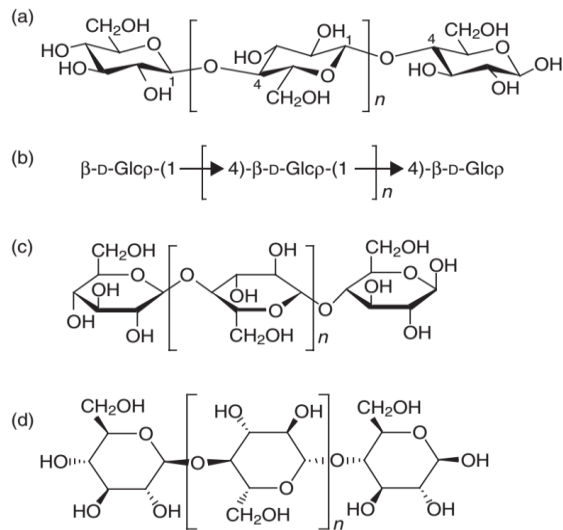
3.2 FIBRA CELULÓSICA E FIBRA LIGNOCELULÓSICA

Fibras naturais, de origem vegetal, podem ser subdivididas em classes de fibras: de palha, de semente, de entrecasca, de folha e de madeira. Essas fibras são essencialmente um biocompósito, em que as microfibrilas rígidas são reforço de uma matriz de lignina e hemicelulose. Elas são compostas por celulose, lignina, hemicelulose – em maiores quantidades – pectina, pigmentos e outras substâncias inorgânicas, em menor quantidade. Essas fibras são chamadas de fibra celulósica ou lignocelulósica, em função desses componentes em maiores quantidades (THAKUR, 2014; STOKKE, 2014). Stokke (2014) ressalta que há similaridades das propriedades físico-químicas dessas fibras lignocelulósicas obtidas a partir de uma extensa e variada fonte botânica, mas ao mesmo tempo, é necessário reconhecer que cada fonte vegetal possui sua única composição química, estrutura anatômica, e propriedades mecânicas e físico-químicas resultantes.

3.2.1 CELULOSE

Celulose é descrita como uma longa cadeia polimérica composta por monômeros de anidrido glicose unidas de fim a fim por ligações β -1,4 glicosídica, como mostra a figura 2. Essa cadeia é formada através da reação de condensação de glicoses, com perda de água a cada adição de uma destas à molécula de celulose ou cadeia glicosídica, as quais são produtos da fotossíntese das plantas. A configuração de ligação beta assegura a forma linear da celulose, uma vez que cada duas unidades de repetição são ligadas entre si à 180° em relação a outra (STOKKE, 2014; KIM et al, 2010).

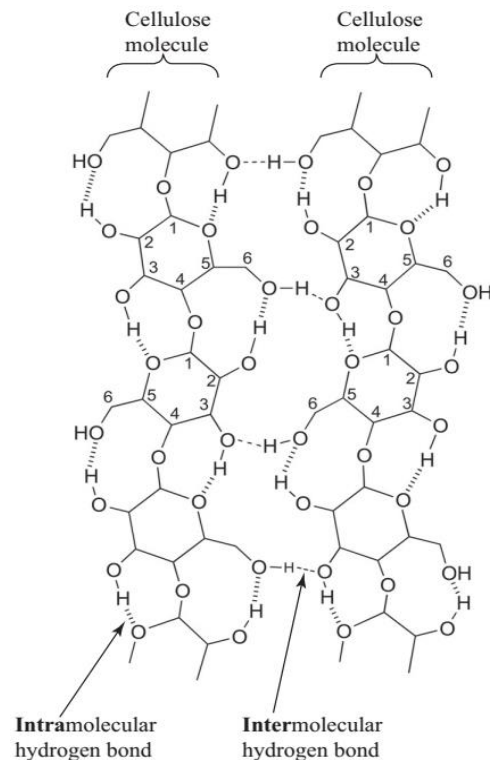
Figura 2 – Quatro representações da estrutura fundamental da celulose.



Fonte: STOKKE, 2014. Legenda: (a) Esterioquímica; (b) abreviada; (c) Projeção de Haworth; (d) Mills'. Glcp = Glucopyranose (glicose na forma de um anel contendo 6 átomos, sendo 5 de carbono e 1 de oxigênio). Literatura sugere que $n=10000$ para uma celulose de madeira.

Em função dessa cadeia linear, as moléculas de celulose são capazes de se associarem através de interações inter e intramoleculares de hidrogênio, ilustradas na figura 3. As interações intermoleculares estabilizam a estrutura lateralmente, contribuindo para o empacotamento de celulosas em planos adjacentes, enquanto as interações intramoleculares estabilizam a linearidade da estrutura na direção axial. Além disso, os grupos hidroxilas (OH) estão mutualmente satisfeitos, ou seja, indisponíveis para a absorção de umidade ou outras moléculas polares. Essa associação resulta em pacotes aglomerados de celulose chamados de microfibrilas. Esses pacotes, quando altamente organizados linearmente, formam regiões cristalinas, responsáveis pela resistência mecânica e a solventes (STOKKE, 2014; KIM et al, 2010).

Figura 3 – Representação das interações inter/intramoleculares entre duas moléculas de celulose.



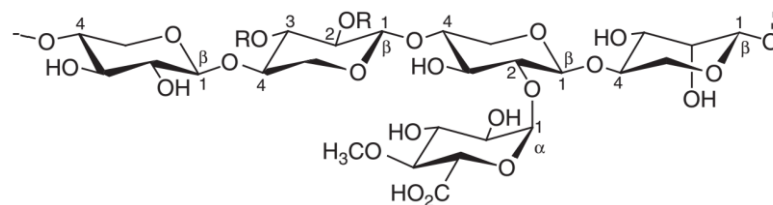
Fonte: STOKKE, 2014, permissão de Elsevier 1990.

3.2.2 HEMICELULOSE

Hemicelulose é um heteropolissacarídeo, constituído por diversos monômeros de carboidratos, os quais podem incluir a glicose, manose, arabinose, galactose e xilose. As cadeias de hemicelulose atuam como um preenchimento macio e amorfo da celulose, interligando esta com a lignina, o que permite uma transferência de tensão de cisalhamento entre ambas. Essas cadeias são geralmente não cristalinas, altamente ramificadas e possuem cadeias laterais curtas; a figura 4 é um exemplo dessa estrutura. Suspeita-se que não há ligações dessas cadeias com as cadeias de celulose, porém há forte adesão entre elas em função de interações intermoleculares intensas. A dureza das fibras de madeira está relacionada com a porcentagem e extensão dos monômeros citados no polímero de hemicelulose. Em peso seco da madeira, 20 % a 30 % corresponde a esse biopolímero. A estrutura da hemicelulose é mais higroscópica (responsável pela absorção de água da parede da fibra), mais solúvel e mais suscetível à degradação térmica

do que a da celulose. Essa molécula é solúvel em soluções alcalinas e passível de sofrer hidrólise em ácidos fracos (STOKKE, 2014; KLYOSOV, 2007; KIM et al, 2010; THAKUR, 2014).

Figura 4 – Estrutura de hemicelulose encontrada em arvores angiospermas.



Fonte: STOKKE, 2014.

3.2.3 PECTINA

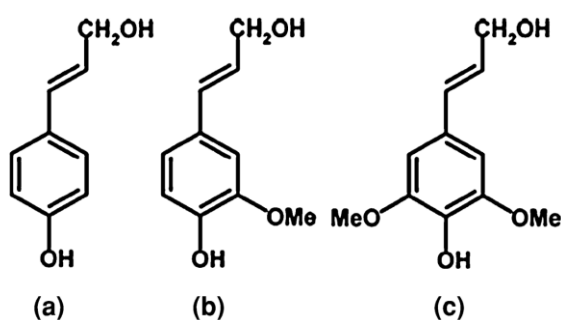
Pectinas são heteropolissacarídeos, encontrado nas paredes celulares primárias na maioria das fibras naturais não advindas da madeira. Pectina é um polímero constituído por unidades de ácido galacturônico e unidades de diferentes açúcares, com seus respectivos ésteres metílicos. Ela é responsável por conectar as fibras elementares, microfibrilas, juntamente com a lignina e hemicelulose. A pectina é o componente da fibra natural com a maior hidrofiliçidade, devido a presença dos grupos de ácido carboxílico, e é também facilmente degradada termicamente (STOKKE, 2014; THAKUR, 2014).

3.2.4 LIGNINA

Lignina é um polímero natural amorfo, aromático e termoplástico. Lignina é amorfa opondo-se a estrutura cristalina da celulose. Sua estrutura contém grupos aromáticos associados com cadeias alifáticas, sendo os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico os monômeros precursores desta estrutura, como mostrado na figura 5. Lignina é considerada hidrofóbica em função dessa estrutura aromática, anéis benzênicos estabilizados ressonantemente, e do alto grau de reticulações entre moléculas. Essa natureza contrasta com a hemicelulose, que é hidrofílica e higroscópica. Esse biopolímero é distribuído ao longo das paredes celulares primárias e secundárias, servindo como um adesivo natural e agente de reforço –

proporcionando resistência à compressão às microfibrilas, impedindo-as de flambarem – e se encontra em maiores concentrações na lamela média. O caráter termoplástico da lignina está associado com o amolecimento em altas temperaturas, sendo uma característica possivelmente favorável no processamento de material compósito (STOKKE, 2014; KLYOSOV, 2007; KIM et al, 2010; THAKUR, 2014).

Figura 5 – Monômeros da lignina.



Fonte: KIM et al, 2010. Legenda: a) álcool cumarílico, b) álcool coniferílico, c) álcool sinapílico.

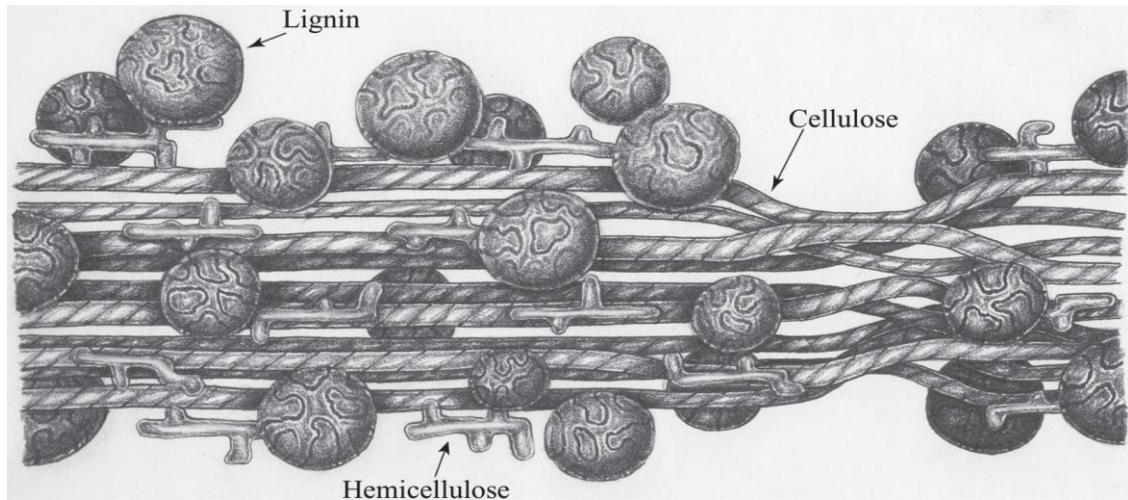
Segundo Klyosov (2007) a temperatura de degradação da lignina é de 150°C, e a lignina é fotoquimicamente degradável na presença de radiações ultravioleta, transformando-a de um material acastanhado a um cinzento, e responsabiliza esta degradação à fadiga de materiais que a contém, como a madeira e compósitos reforçados com fibras naturais.

3.2.5 FIBRA LIGNOCELULÓSICA COMO UM COMPÓSITO NATURAL E SUAS PROPRIEDADES

Thakur (2014, 67 p) afirma que é possível considerar esse tipo de fibra como um compósito, o qual equivale a microfibrilas enroladas helicoidalmente em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose. KIM et al (2010) adiciona a essa matriz amorfa a pectina. Segundo a teoria da matriz reforçada, “a parede celular de uma planta (madeira) consiste de um material com alta resistência à tração (celulose), cercada por um material higroscópico (hemicelulose) e embebida em uma matriz termoplástica (lignina)”, como representado na figura 6 (STOKKE, 2014, 36 p,

tradução nossa). Portanto, a fibra a qual Thakur se refere é constituída, basicamente, por parede celular das células vegetais.

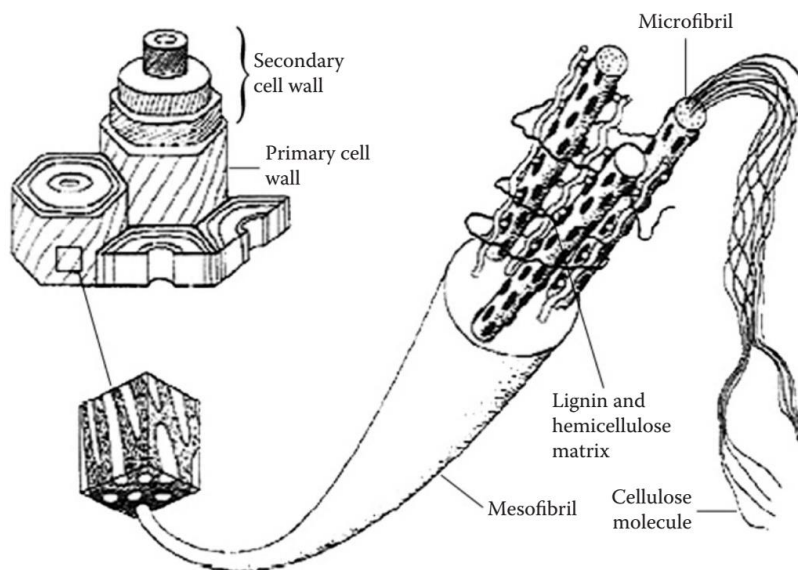
Figura 6 – Conceito da teoria de matriz reforçada da parede celular da madeira.



Fonte: STOKKE,2014.

Essa parede pode ser dividida em duas, a parede celular primária e secundária, sendo a primeira bem fina, $0,2\mu\text{m}$, e formada por pectina, lignina e celulose, enquanto que a segunda corresponde ao maior diâmetro da fibra e consiste de microfibrilas, altamente orientadas e cristalinas, e hemicelulose e lignina. As microfibrilas são empacotadas e formam a mesofibrila, estando elas orientadas em espiral $\sim 10^\circ$ com o eixo da fibra (THAKUR, 2014). A figura 7 explicita essa estrutura da fibra.

Figura 7 – Fibra com paredes secundárias e primárias.



Fonte: THAKUR, 2014.

Essa estrutura e a organização relativa, assim como a composição entre os três principais componentes da parede celular, pode variar significativamente entre espécies vegetais. Essas características determinam as propriedades físicas e mecânicas da fibra lignocelulósica (STOKKE, 2014). Segundo Stokke (2014), esse sistema, comentado no início desta seção, produz um material anisotrópico e viscoelástico. A eficiência de reforço de uma fibra natural em uma matriz polimérica depende da concentração de celulose, de sua cristalinidade e do seu baixo ângulo, entre 7-12°, relata Thakur (2014). Esse mesmo autor acrescenta outros fatores como: maturidade, processo de separação, defeitos microscópicos e moleculares, tipo de solo, condições climáticas nas quais a planta (árvore) cresceu.

As propriedades únicas das fibras naturais, destacada por Thakur (2014), em função do efeito combinado desses três principais constituintes, são:

- Boa resistência mecânica, principalmente sob tração. Em relação ao seu peso, há fibras com resistência semelhantes ao Kevlar;
- Muito bom isolante térmico, elétrico e acústico;
- Combustível: para a eliminação de resíduo, o produto que contém fibras naturais pode ser queimado no final de sua vida útil, gerando energia;
- Estabilidade dimensional: como consequência da higroscopicidade das fibras – que está relacionada com o teor de hemicelulose e pectina na composição da fibra –, materiais

que as contem podem sofrer variações dimensionais com a mudança de umidade do meio. Por isso, a desvantagem da utilização industrial de fibras naturais. No entanto, isso pode ser controlado através de tratamentos térmicos e/ou modificações químicas, como a acetilação;

- Reatividade: os grupos hidroxilas presentes nos constituintes da parede celular não somente são sítios para absorção de água como também suscetíveis a modificações químicas (p.ex., absorção de óleos e metais pesados)
- Biodegradabilidade: como resultado de sua tendência em absorver água, fibras irão biodegradar em certas circunstâncias através de fungos e/ou bactérias.

Nesse trabalho a fibra natural advém do eucalipto, que é uma angiosperma.

A tabela 3 mostra a composição química, em porcentagem em peso, dos constituintes da parede celular e as dimensões da fibra de uma angiosperma.

Tabela 3 – Composição química e dimensões da fibra.

| Fonte da fibra | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Cinza (%) | Comprimento da fibra, (mm) | Diâmetro da fibra, (μm) |
|---------------------------|--------------|------------------|-------------|-----------|----------------------------|--------------------------------------|
| Hardwood (Angiosperma) | 38 a 39 | 19 a 26 | 23 a 30 | <1% | 0,7 a 1,7 | 10 a 20 |

Fonte: STOKKE, 2014.

Essas características variam de acordo com a espécie vegetal, como já comentado. Fibras de madeira, de modo geral, como ressaltado por Thakur (2014), são utilizadas como reforço em materiais compósitos, por causa da sua baixa densidade e boas propriedades mecânicas.

Como definido nas seções anteriores, esses três principais componentes são polímeros naturais. Logo, é de se esperar que eles possuam valores de T_g . Essa T_g varia de acordo com: a espécie da madeira, os métodos de separação química desses constituintes orgânicos e a técnica de mensuração da T_g (STOKKE, 2014). A tabela 4 apresenta os valores de T_g para a celulose, hemicelulose e lignina.

Tabela 4 – Temperatura de transição vítrea para a celulose, hemicelulose e lignina.

| Componente | Temperatura de Transição Vítrea, Tg (°C) |
|--------------|------------------------------------------|
| Celulose | 200 a 250 |
| Hemicelulose | 150 a 220 |
| Lignina | 205 |

Fonte: STOKKE, 2014.

A tabela 5 mostra as propriedades mecânicas de algumas fibras naturais.

Tabela 5 – Propriedades de algumas fibras naturais.

| Nome da fibra | Espécie | Origem | Limite de Resistência Tração (MPa) | Módulo de Elasticidade (MPa) | Alongamento na Ruptura (%) | Densidade (g/cm ³) |
|---------------|----------------------|---------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Algodão | Gossypium sp. | Semente | 287 a 597 | 5,5 a 12,6 | 7 a 8 | 1,5 a 1,6 |
| Juta | Corchorus capsularis | Haste | 397 a 773 | 26,5 | 1,5 a 1,8 | 1,3 |
| Sisal | Agave sisilana | Folha | 511 a 635 | 9,2 a 22 | 2 a 2,5 | 1,5 |
| Coco | Cocus nucifera | Fruta | 175 | 4-6 | 30 | 1,2 |

Fonte: KIM et al, 2010.

A tabela 6 mostra as propriedades mecânicas de algumas fibras sintéticas, com a finalidade de comparação entre os dois tipos de fibras.

Tabela 6 – Propriedades de algumas fibras sintéticas.

| Nome da fibra | Limite de Resistência Tração(MPa) | Módulo de Elasticidade(MPa) | Alongamento na Ruptura (%) | Densidade (g/cm ³) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Vidro | 2000 a 3500 | 70 | 2,5 | 2,5 |
| Carbono | 4000 | 230 a 240 | 1,4 a 1,8 | 1,4 |
| Aramida | 3000 a 3200 | 62 a 70 | 3,3 a 3,7 | 1,4 |

Fonte: THAKUR, 2014.

3.2.5.1 FIBRA BRANQUEADA

O branqueamento da fibra lignocelulósica por ECF (Livre de Cloro Elementar) é atualmente a técnica mais comum por usar dióxido de cloro e ou peróxido de hidrogênio para aumentar a resistência da polpa, aumentar a seletividade e reduzir a formação de organoclorados no efluente do processo, diminuindo os riscos ambientais. Dessa forma, faz-se um branqueamento mais eficaz e sem degradação de carboidratos. Durante os estágios iniciais deste processo, os reagentes atacam quimicamente a lignina residual e outros compostos indesejáveis, dissolvendo-os. Em seguida, elimina-se tais compostos por lavagem (COMELATO, 2011).

Navarro (2004) comentou os principais objetivos do branqueamento como sendo: aumentar a alvura da polpa e torná-la mais adequada para a fabricação do papel. Para isso, faz-se necessário remover ou modificar alguns constituintes da polpa não branqueada, como a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não-celulósicos e impurezas diversas. Este autor acrescentou que além de branquear a polpa, este processo reduz a sua viscosidade, e aumenta sua estabilidade, impedindo perda de resistência e alvura com o passar do tempo. Ele ressaltou outras mudanças das características da polpa: aumento da absorção de água, redução do grau de polimerização, retenção de corante e resinas e alteração da composição dos carboidratos.

3.3 COMPÓSITOS VERDE

Compósito reforçado com fibra natural, especificamente nesse trabalho o compósito de matriz de polipropileno reforçado com fibra natural de eucalipto, pode ser considerado um compósito verde. “Compósitos verdes são uma classe específica de compósitos, os quais ao menos um de seus componentes (a matriz e/ou reforço) é obtido através de uma fonte natural. Os termos compósitos verdes, biocompósitos e ecocompósitos, referem-se a mesma classe de materiais” (THAKUR, 2014, 5 p).

O interesse em compósitos verdes que contem biopolímeros é devido à necessidade de se obter materiais e processos, os quais busquem o baixo peso e eficiência de energia e sejam ecologicamente corretos, renováveis e sustentáveis. As vantagens do emprego de fibras naturais em relação a fibras sintéticas são: baixo custo, viabilidade ecológica, baixa densidade, baixa abrasão, não toxicidade, combustibilidade, propriedades mecânicas aceitáveis, facilidade de separação, capacidade de sequestrar dióxido de carbono e biodegradabilidade (STOKKE, 2014, THAKUR, 2014). Marinelli (2008) acrescenta outras vantagens, como: devido à diversidade de plantas lenhosas e fibrosas presentes na biodiversidade de flora, há um grande potencial de se encontrar uma fibra com propriedades desejáveis; baixo desgaste de equipamentos envolvidos no processamento; pode significar uma nova fonte de renda para a população rural; e possibilidade de créditos de carbono na cadeia produtiva, como estabelecido no Protocolo de Kyoto (estima-se que um compósito de polipropileno contendo 65% de cânhamo é capaz de armazenar 325 kg de carbono/tonelada durante sua vida útil).

3.3.1 TERMOPLÁSTICO (PP) REFORÇADO COM FIBRAS NATURAIS

A maioria dos termoplásticos apresenta um comportamento hidrofóbico e apolar, como é o caso do polipropileno visto na seção 3.1.1, enquanto que as fibras naturais apresentam um comportamento oposto, hidrofílico e polar – esse caráter pode ser intensificado com o aumento do teor de hemicelulose e pectina. Por isso, uma matriz termoplástica reforçada com fibras naturais contém uma pobre ligação/interação interfacial entre matriz e fibra, o que resulta em propriedades mecânicas ruins (THAKUR, 2014). Portanto, faz-se necessário a utilização de agentes de acoplamento – agente ligante, compatibilizante ou agente dispersante. Os agentes

ligantes atuam ligando a fibra ao termoplástico através de ligações covalentes, entrelaçamento com a cadeia polimérica, e/ou fortes interações secundárias (ligações de hidrogênio). Os compatibilizantes promovem compatibilidade entre a fibra imiscível com a matriz através da diminuição da tensão interfacial, assim diminuindo a energia superficial da fibra, tornando-a mais apolar, semelhante à matriz. Os dispersantes reduzem a energia interfacial entre fibra e matriz, auxiliando na dispersão uniforme das fibras pela matriz. Esta dispersão diminui a aglomeração das fibras, e facilita a formação de novas interfaces (STOKKE, 2014).

Malkapuram et al. (2009) compatibilizou fibras celulósicas na matriz de PP através do copolímero anidrido maleico-polipropileno (MAH-PP), o qual por meio da reação de esterificação com a fibra permite uma energia superficial semelhante à da matriz. Isso propiciou uma melhor molhabilidade e adesão interfacial.

Qiu et al. (2006) notou que PP com alto peso molecular apresenta uma melhor interação interfacial com fibras celulósicas, comparadas com o de baixo peso molecular. Isso foi evidenciado devido ao maior limite de resistência à tração do compósito com PP com alto peso molecular comparado ao de baixo peso para o mesmo conteúdo de fibra.

Yang et al. (2007) averiguou um decréscimo da resistência à tração e um acréscimo da fragilidade com o aumento da concentração do reforço de casca de arroz em pó em uma matriz de PP sem agente compatibilizante. Este autor notou uma melhora das propriedades com o emprego de agente compatibilizante e explicou que a baixa ligação interfacial entre o reforço e a matriz provoca o surgimento de microvazios entre eles, os quais obstruem a propagação do esforço mecânico aplicado, levando aos resultados de propriedades obtidos.

Levando em conta esses microvazios, Mallick (2008) afirma que a presença deles em um corpo sob tensões mecânicas cria uma alta tensão localizada em seu entorno. Este mesmo autor define o fator de concentrador de tensão como a razão entre a tensão máxima na extremidade do buraco e a tensão nominal.

Rozman et al. (2000) observou que ao adicionar lignina, esta atuou como compatibilizante em um compósito de polipropileno com fibras de coco, uma vez que, a lignina possui grupos polares – hidroxila – e apolares – hidrocarbonetos e anel benzênico –, que atuam como descrito anteriormente. Isso resultou em propriedades mecânicas de flexão superiores à amostra de controle. Além disso, a lignina reduziu a absorção de água e inchamento da espessura do compósito.

Essa absorção de água acontece devido à característica hidrofílica da fibra lignocelulósica. A seção transversal dessa fibra se torna o ponto de acesso principal de penetração de água, quando a superfície desta entra em contato com a umidade da atmosfera e novas ligações de hidrogênio são formadas com as moléculas de água. Acontecendo essa absorção de umidade, o reforço da resina hidrofóbica (PP) se torna ineficiente, pois pode ocorrer um inchaço desta matriz, e conseqüentemente, enfraquecimento da interação entre fibra e matriz, causando instabilidade dimensional e aumentando a possibilidade de trincas, o que por fim resultará em propriedades mecânicas ruins. Espert et al. (2004) verificou essa perda de propriedades em suas amostras de compósito de PP reforçado com fibras de caíro e sisal saturadas de água quando comparadas com amostras secas. Portanto, é crucial controlar a umidade da fibra através de tratamentos químicos como tratamento alcalino, tratamento com silano, acetilação, benzilação e tratamento com peróxidos na superfície da fibra, removendo as ligações hidrofílica do grupo hidroxila (VAXMAN et al, 2004; WANG et al, 2007, THAKUR, 2014). A absorção de água também pode ser diminuída através da melhor adesão interfacial entre a fibra de sisal e a matriz de PP como mostrado por Joseph et al (2002).

O teor de vazios no biocompósito pode ser responsável pela baixa resistência à fadiga e aumento da difusão de água, intensificando, assim, os efeitos da umidade no interior do compósito. Durante a introdução da fibra natural na matriz, ar ou outras substâncias voláteis podem ficar presas no material, formando os vazios. Compósitos verde com alto teor de fibra ou a taxa de resfriamento do polipropileno podem ser responsáveis pela formação de mais vazios (JOSEPH, 2001; THAKUR, 2014).

Para *wood-plastic composite* (compósito de madeira-plástico) constituído por polipropileno com enchimento de pós de madeira, observou-se a máxima resistência à flexão e à tração para o compósito com 40% de reforço, e com o aumento desta fração volumétrica o desempenho diminuiu, provavelmente, devido à matriz não promover adesão suficiente para o enchimento. No entanto, o módulo de elasticidade e de flexão continuou aumentando com o aumento do teor de enchimento (KLYOSOV, 2007).

Sanadi et al. (1995) demonstrou o ótimo desempenho do reforço de PP com fibra de cânhamo em comparação a reforços inorgânicos, talco e fibra de vidro. O compósito com 50% em peso de fibra de cânhamo obteve uma resistência específica e um módulo específico superior ao compósito reforçado com 40% de talco, e uma rigidez comparada ao reforçado com 40% de fibra de vidro. Comparando ainda com este último, PP reforçado com cânhamo apresentou duas desvantagens: baixa resistência ao impacto e alta absorção de água. Este autor também

comentou que o compósito verde possui uma alta fração volumétrica de fibra natural e maior do que com sistemas com reforço inorgânicos. Ele concluiu que, por isso, há um ganho de custo, pois a fibra vegetal é mais barata do que a resina de PP e a fibra de vidro, devido ao processo de agricultura ser mais econômico do que a produção de fibra de vidro ou mineração de carga inorgânica.

Khondker et al. (2006) reportou que compósito de PP com juta unidirecional com uma fração volumétrica de 20% de fibra apresentou uma melhora significativa das propriedades de tração e flexão quando comparada com PP virgem. Os fatores associados a essa melhora de propriedades foram: molhabilidade da resina fundida nos feixes de fibras, adesão interfacial, orientação e distribuição uniforme das fibras pela matriz.

A tenacidade à fratura e a resistência ao impacto do ecocompósito, polipropileno reforçado com fibra vegetal, para serem otimizadas necessitam de uma adequada, ou seja, intermediária, interação entre as fases constituintes. Sendo assim, aconteceria o mecanismo de dissipação de energia ideal, que demandaria bastante esforço para arrancar as fibras durante a propagação da trinca, e as fibras não se romperiam de maneira frágil. As interações entre matriz e fibra também podem afetar o grau de desvio do crescimento planar das trincas, quando estas vão de encontro às fibras (THAKUR, 2014). Hristov et al. (2004) constatou que PP puro e PP reforçado com fibras de madeira exibiram fratura frágil e comportamento quase elástico, enquanto que com a adição de modificador de impacto – borracha de poli (estireno-butadieno) – e compatibilizante – anidrido maleico-polipropileno – a esses materiais possibilitou uma transição de elástico para elástico-plástico, dominados pela propagação de trinca instável.

O grupo anidrido maleico do anidrido maléico-polipropileno fornece interações polares e ligações covalentes com o grupo hidroxila das fibras lignocelulósicas. A quantidade deste compatibilizante e seu peso molecular são parâmetros importantes para medir a eficiência de sua aditivação. A interação deste aditivo com a matriz de PP ocorre predominantemente por entrelaçamento de cadeias. Logo, quando a matriz possui cadeias longas, é maior a quantidade de entrelaçamento. Estes pontos de contato atuam similarmente a ligações cruzadas, distribuindo os esforços pelas cadeias quando sob tensões mecânicas (SANADI et.al., 1995).

Em relação ao processamento, há uma restrição quanto à temperatura de processamento, a qual deve ser inferior a 200°C para o termoplástico que será aplicado em compósito reforçado com fibras naturais. Isso é devido à limitada estabilidade térmica da madeira (KLYOSOV, 2007).

Logo, “longos tempos de mistura e alta temperatura de mistura irão resultar em propriedades mecânicas ruins do produto final” (STOKKE, 2014, 257 p, tradução nossa).

Ainda em relação ao processamento, a mistura entre termoplástico e fibra natural/madeira envolve o primeiro na forma de pó, grânulos, pelets ou em cubos e o segundo na forma de fibras curtas, particulado ou pó (STOKKE, 2014). Em caso em que essa mistura é feita através do processo de extrusão, Malkapuram et al. (2009) observou que compósito de PP reforçado com fibras lignocelulósicas, quando extrudado por meio da extrusora de rosca dupla, apresentou maior resistência à tração e módulo de elasticidade do que quando extrudado por rosca simples, com ou sem a utilização de compatibilizantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 MATRIZ

Copolímero de polipropileno-etileno carregada com 15% m de fibras de vidro e 15% m de talco, doada pela FIAT (Fabbrica Italiana Automobili Torino). A fração de etileno no copolímero não foi informada pelo fabricante.

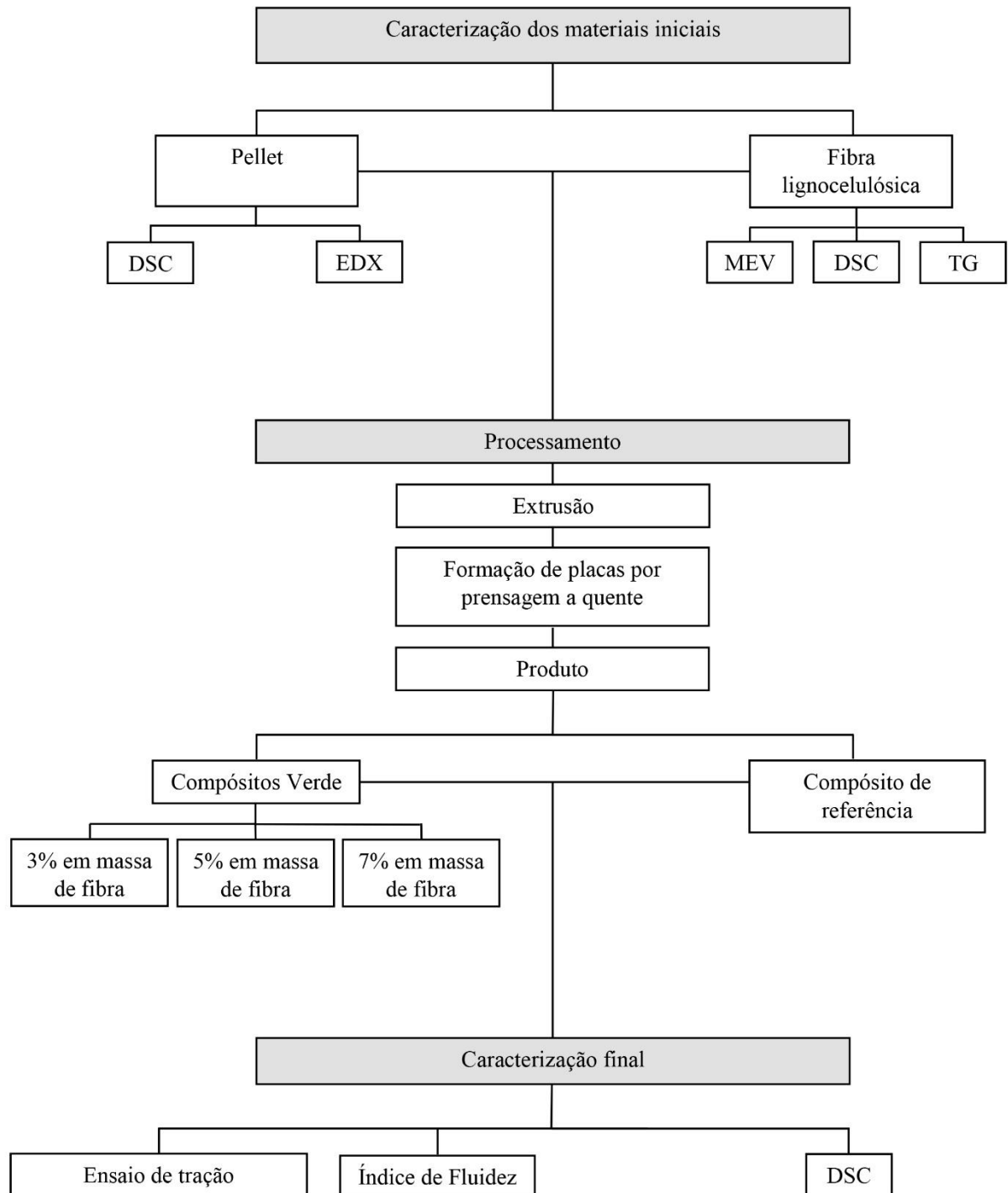
4.1.2 FIBRA BRANQUEADA

A fibra branqueada utilizada nesse trabalho foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose. Essa fibra natural advém do eucalipto. Ela estava floculada, ou seja, é um aglomerado de várias fibras curtas.

4.2 MÉTODOS

Os métodos realizados no decorrer do trabalho estão mostrados no fluxograma da figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

A palavra pellet se refere à matriz conforme recebido pelo fabricante. O compósito de referência é também a matriz, porém esta passou pelo processamento.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRANQUEADA E MATRIZ

4.2.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Uma pequena quantidade de fibra vegetal floculada foi colocada sobre o porta-amostra, o qual, em seguida, passou por um processo de deposição de ouro. As avaliações morfológicas das fibras foram realizadas pelo microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

4.2.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS

A estabilidade térmica da fibra foi investigada por Termogravimetria (TG), obtida no analisador térmico da Shimadzu, modelo DTG-60. O peso da amostra foi de 17,174 mg. As condições de ensaio foram: atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 ml.min⁻¹; taxa de aquecimento de 10 °C/min, aquecendo da temperatura de 25 °C até 850 °C.

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da fibra e do compósito de referência foi realizada com o calorímetro de varredura diferencial DSC-60 da Shimadzu. As condições de ensaio foram: atmosfera de nitrogênio, com 20 ml.min⁻¹ de fluxo; taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹. Sob estas taxas a amostra passou primeiro por fusão, aquecendo da temperatura de 22 °C até 250 °C, e resfriamento até a temperatura ambiente, seguido por um novo aquecimento, uma refusão, até a temperatura de 225 °C. O peso da amostra do compósito de referência foi de 7,2 mg.

4.2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO-X (EDX)

A composição química, elementar e óxido, do pellet foi verificada através do espectrômetro EDX-720, da marca Shimadzu, sob vácuo, com o objetivo de determinar a presença e constituição das cargas. A faixa de detecção de elementos é ¹¹Na até ⁹²U.

4.2.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO VERDE

4.2.2.1 EXTRUSÃO

A extrusora LAB-16 da AX Plásticos foi utilizada para produção dos compósitos verdes. Duas condições de processamento foram empregadas, conforme mostrado na tabela 7:

Tabela 7 - Condições de processamento da extrusora.

| Condição | Temperatura da Zona 1 (°C) | Temperatura da Zona 2 (°C) | Temperatura da Zona 3 (°C) | Velocidade da rosca (RPM) | Secagem dos materiais pré-processamento |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|
| A | 180 | 190 | 200 | 70 | Não |
| B | 170 | 180 | 190 | 45 | Sim |

Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar neste momento, que o primeiro processamento (A) não ocorreu bem, tendo vários problemas que serão comentados na subseção 5.2.1, os quais foram os motivadores das modificações de parâmetros de extrusão e de formulações das misturas. Dessa forma, irei evidenciar com detalhes a condição B, uma vez que o restante do trabalho prosseguiu desta.

Quanto à temperatura das zonas, velocidade da rosca e à secagem prévia dos materiais (matriz e fibra), houveram outras diferenças. Uma delas: para a condição A, as misturas, as quais formariam os compósitos, seguiriam as proporções em massa: 5 %, 10 % e 20 % de fibra natural. Na condição B, as proporções de mistura foram 3 %, 5 % e 7 % desta fibra.

Outra diferença foi a preparação da fibra branqueada. Esta fibra floculada encontrava-se em aglomerados de diferentes granulometrias. Na condição A, foi extrudado o compósito verde sem selecionar o tamanho destes aglomerados. Na condição B, foi separado os aglomerados menores através do peneiramento manual, com peneira de 9 mesh (2mm de abertura), utilizando estes no processamento e descartando os aglomerados com granulometrias maiores.

Após esta seleção granulométrica, para a condição B, foi pesado os materiais em balança analítica Bel Engineering, matriz e fibra, com 1362 g e 70 g, respectivamente. Em seguida, secou-se os materiais em estufa com circulação de ar por 2 dias na temperatura de 70 °C.

Para realização das misturas pré-processamento, primeiro foi pesado as quantidades devidas de matriz e fibra branqueada já secas, em balança analítica, para satisfazer as proporções acima citadas.

Os valores pesados para a condição B estão mostrados na tabela 8. Após a pesagem, os materiais foram condicionados em recipientes e manualmente misturados, tendo, ao final, 4 circunstâncias (considerando apenas a condição B), sendo elas: matriz (sem adição de fibra, sendo o padrão de análise), compósito com 3 % de fibra (Comp3%), compósito com 5 % de fibra (Comp5%) e compósito com 7 % de fibra (Comp7%).

Tabela 8 - Quantidade pesadas de materiais para formação dos compósitos verdes

| Condição | Matriz (padrão) | Compósito 3% - Quantidade (matriz/fibra) | Compósito 5% - Quantidade (matriz/fibra) | Compósito 7% - Quantidade (matriz/fibra) |
|----------|--------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| B | 400g | 388 / 12 g | 380 / 20 g | 186 / 14g |

Fonte: Próprio autor.

Em ambas as condições, A e B, primeiramente ligou-se a extrusora, esperando até que as temperaturas das zonas fossem atingidas. Em seguida, limpou-se a extrusora com a matriz e regulou-se outros parâmetros de processo, como a velocidade da rosca e a velocidade de puxamento do filamento do peletizador, esta última só efetuada quando já havia algum produto extrudado. Após a limpeza da extrusora e as condições alcançadas, foram colocados no funil os materiais, seguindo a ordem, para a condição B: matriz, Comp3%, Comp5% e Comp7%. Entre uma circunstância e outra, foi passado novamente uma certa quantidade de matriz, exceto entre matriz-Comp3%, para garantir que o novo extrudado era referente à composição desejada. Os extrudados foram recolhidos em recipientes individuais e identificadas.

Em ambas condições, A e B, secou-se os extrudados. A secagem foi feita em estufa com circulação de ar da marca Cienlab por 2 dias na temperatura de 70 °C.

Após a secagem os compósitos e a matriz foram guardadas em sacolas identificadas e depois envolvidas por uma sacola maior contendo esferas de sílica para impedir a absorção de umidade por parte do produto recém extrudado.

4.2.2.2 OBTENÇÃO DE PLACAS POR PRENSAGEM A QUENTE

Os pellets produzidos na etapa anterior foram moldados por compressão a quente pela prensa hidráulica SL-11 da Solab.

Para a formação das placas, o molde metálico utilizado possuía as dimensões da cavidade de 15 cm x 10 cm x 0,1 cm. Para preparação do molde juntamente com os pellets, colocou-se primeiro uma chapa metálica lisa e espessa, sob esta uma camada de desmoldante de PET, seguida da chapa do molde; os pellets foram dispostos na cavidade do molde, sob estes uma nova camada de desmoldante de PET, seguida, então, de outra chapa metálica lisa. Estas chapas metálicas garantiram a compressão e o confinamento dos pellets no molde. Os pellets foram dispostos de diferentes formas: em carreira ao longo do comprimento do molde, em forma de círculo no centro da cavidade do molde, e espalhado preenchendo o molde.

O resumo das diferentes condições de prensagem testadas é mostrado na tabela 9.

Tabela 9 - Condições de prensagem.

| Condição | Quantidade de pellet (g) | Temperatura da prensa (°C) | Tempo de fusão/equilíbrio térmico (min) | Degasagem | Tempo de moldagem (min) | Pressão na moldagem (tnf) |
|----------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | 50 | 210 | 10 | 5x | 20 | 10 |
| 2 | 50 | 210 | 10 | 5x | 20 | 9,5 |
| 3 | 50 | 230 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 4* | 40 | 230 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 5 | 40 | 230 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 6* | 50 | 230 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 7 | 42 | 220 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 8* | 55 | 220 | 15 | 4x | 5 | 9 |
| 9 | 14 | 220 | 15 | 5x | 20 | 9 |
| 10* | 19 | 220 | 10 | 4x | 5 | 9 |
| 12* | 15 | 220 | 9 | 4x | 4 | 9 |
| 13* | 15 | 220 | 9 | 4x | 2 | 9 |
| 14* | 15 | 220 | 9 | 4x | 1 | 9 |
| 15** | 15 | 220 | 5 | 4x | 1 | 9 |

Fonte: Próprio autor. Legenda: sem (*) determinação dos parâmetros para a matriz; com (*), utilizado para otimizar as chapas de compósito verde; (**) condição final otimizada, utilizada para produzir: matriz, Comp3%, Comp5%, Comp7%. Observação: temperatura da prensa declarada pelo equipamento, a temperatura real é aproximadamente 30°C inferior.

Para a degasagem, utilizou-se duas formas, uma definida como 5x e a outra 4x. A primeira refere-se às pressões de 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5 tnf. A segunda é dada pelas pressões 2,5, 5,0, 7,5

e 10 tnf. Essas pressões foram exercidas de forma sucessiva, retornando à pressão zero antes de seguir para a próxima. Por fim, na última degasagem, após reduzida a zero a pressão, esta foi aumentada e mantida na pressão de moldagem por certo tempo, como mostra tabela 10.

Em seguida, o conjunto de chapas e molde foi retirado da prensa e disposto na bancada metálica ao lado, onde permaneceu resfriando na temperatura ambiente. Após resfriadas, as placas foram removidas do molde, identificadas e guardadas em sacos contendo esferas de sílica para conter a umidade. Durante esta etapa de resfriamento duas situações foram testadas afim de melhorar a qualidade superficial da placa: sem peso sobre o conjunto chapas-molde, e com peso sobre o conjunto, variando a quantidade de peso.

A condição 15 de prensagem foi a final utilizada para produzir todas as chapas referentes à matriz, Comp3%, Comp5% e Comp7%. Vale realçar que a temperatura real de prensagem nesta condição foi de cerca de 190°C, devido ao erro de 30°C associado à temperatura da prensa. Variou-se apenas a quantidade de pellet utilizada devido a diferença de densidade para cada circunstância: 14, 15, 15 e 16 para matriz, Comp3%, Comp5% e Comp7%, respectivamente. Com isso, verificou-se menor desperdício e melhor qualidade superficial da placa.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

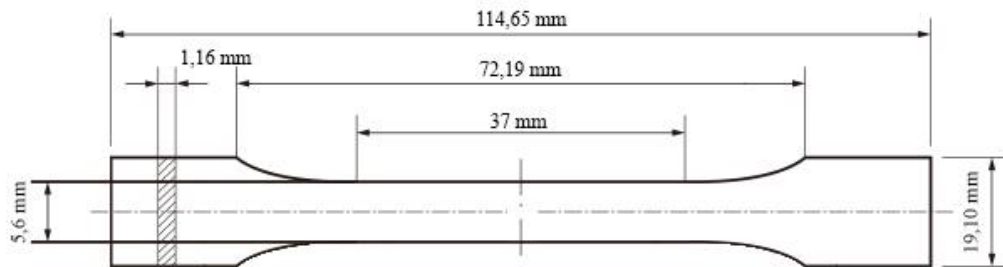
4.2.3.1 ANÁLISES TÉRMICAS

A análise de DSC do compósito verde, Comp5% especificamente, foi obtida pelo mesmo calorímetro de varredura diferencial e sob as mesmas condições de ensaio da subseção 4.2.1.2. O peso da amostra foi de 11,3 mg.

4.2.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração das amostras foram realizados com a utilização da máquina de ensaios universais da Shimadzu modelo AG-X com célula de carga de 10 kN. A velocidade de ensaio foi de 1 mm/min. As dimensões do corpo de prova estão detalhadas na figura 9. O comprimento útil foi de 37 mm. A área da seção foi calculada pela média das dimensões de três posições diferentes ao longo do comprimento útil, medidas com um paquímetro.

Figura 9 - Dimensões do corpo de prova.



Fonte: Próprio autor.

Os corpos de prova foram cortados das placas com a utilização de uma prensa hidráulica, um dia após serem moldadas por prensagem a quente. Neste mesmo dia, as amostras foram ensaiadas. Foram ensaiados dez corpos de prova para cada condição.

4.2.3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os índices de fluidez dos compósitos verde e matriz foram determinados com o plastômetro LMI 4000 da marca Dynisco. Os parâmetros utilizados foram: método A, temperatura do cilindro de 190 °C, 3 g de amostra, tempo de fusão de 60 segundos, tempo de corte de 15 segundos, 9 cortes, com carga de 2,06 kg. A média aritmética dos 9 ensaios para cada amostra – matriz, Comp3%, Comp5% e Comp7% – é o índice final, expresso em g/10min.

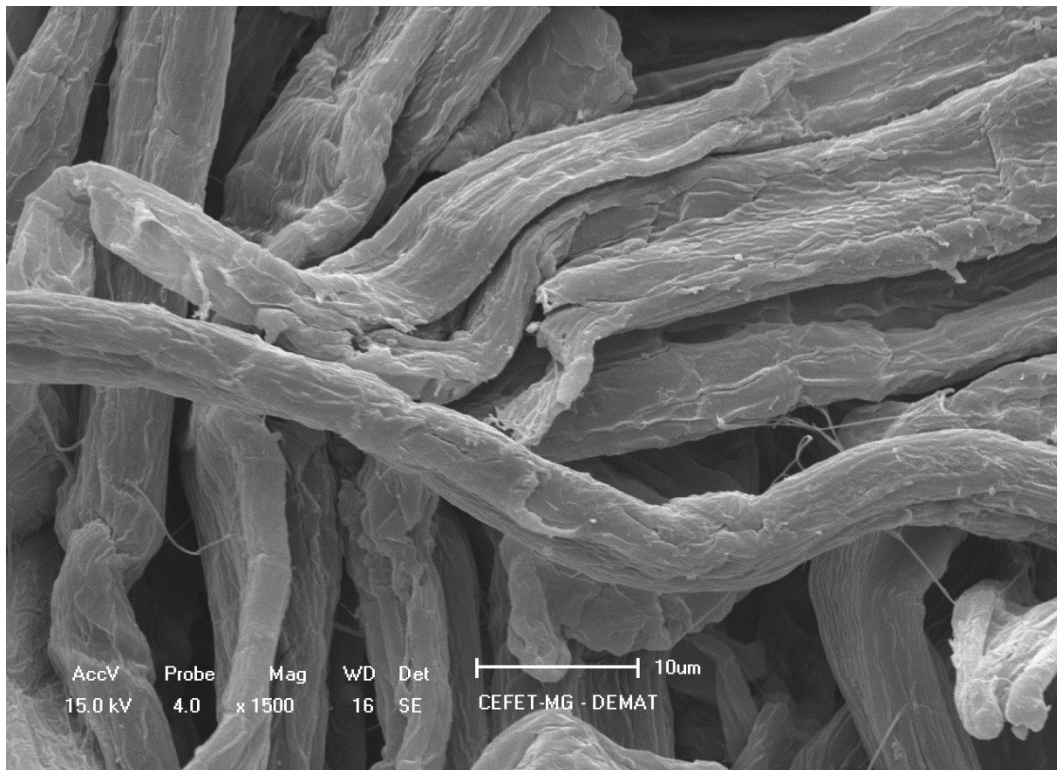
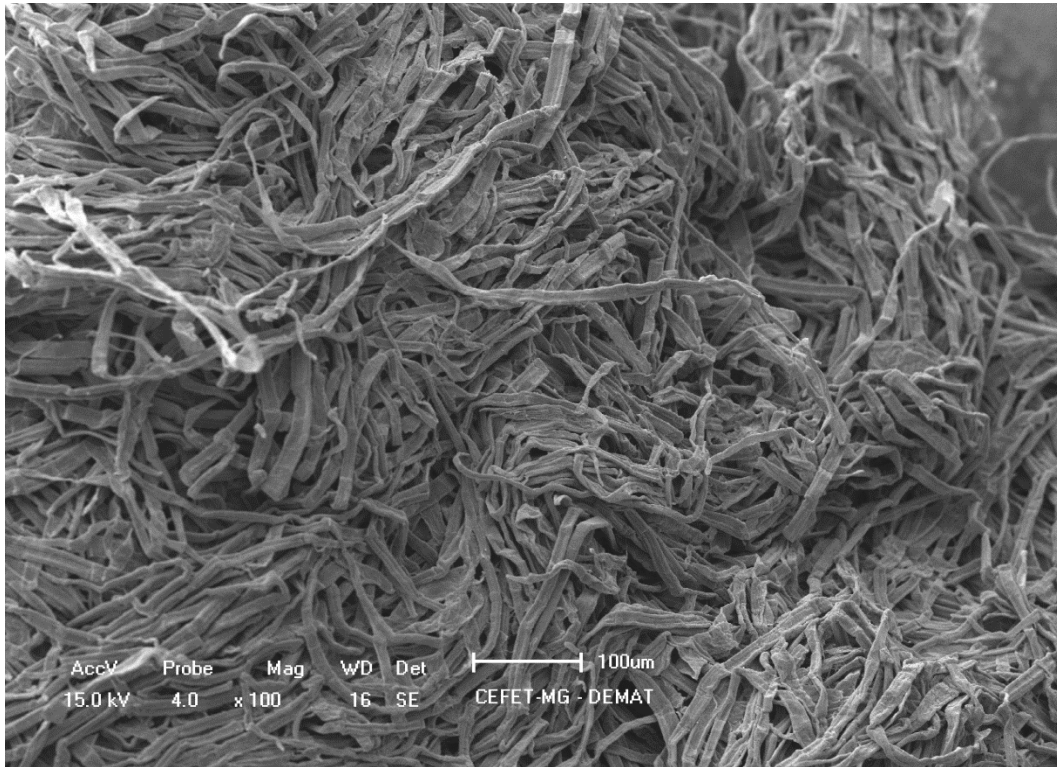
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRANQUEADA E PELLET

5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os aglomerados de fibras curtas podem ser observados na figura 10.a. Na figura 10.b podemos identificar as mesofibrilas e sua orientação ao longo da fibra, comentada por Thakur (2014).

Figura 10 - Micrografias da fibra branqueada com diferentes ampliações.

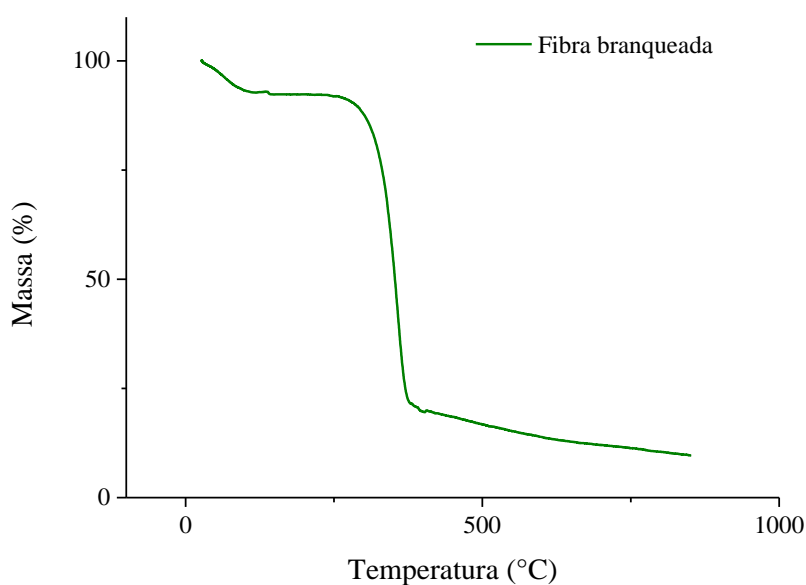


Fonte: Próprio autor.

5.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS

O resultado da TG da fibra é exibido na figura 11. Inicialmente, entre as temperaturas de 27-150 °C, observou-se uma queda de 7,7 % de massa, associada ao teor de umidade presente na fibra. A temperatura inicial de degradação foi em torno de 226°C. A temperatura com máxima perda de massa foi de 357 °C. A massa residual a 500 °C foi de 17 %. Mengeloglu (2008) encontrou resultados semelhantes, 220 °C e 360 °C, para temperatura inicial e temperatura com máxima perda de massa, respectivamente, em sua análise de TG de resíduos de madeira de eucalipto.

Figura 11 - Curva de TG da fibra branqueada.



Fonte: Próprio autor.

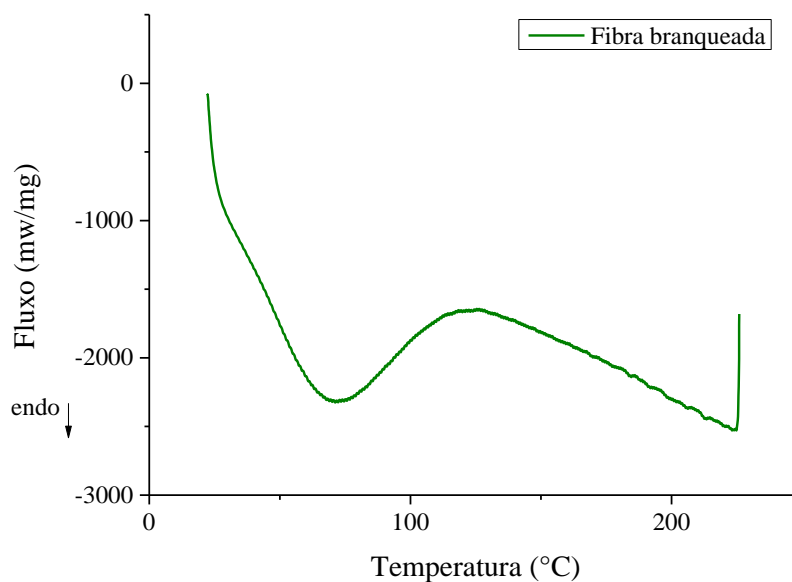
A tabela 10 resume os resultados dessa análise.

Tabela 10 - Resultados de TG da fibra branqueada.

| Material | Temperatura inicial (°C) | Temperatura final (°C) | Temperatura onset (°C) | Temperatura endset (°C) | Massa residual em 500°C (%) |
|------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Fibra branqueada | 226 | 380 | 324 | 371 | 17 |

Fonte: Próprio autor.

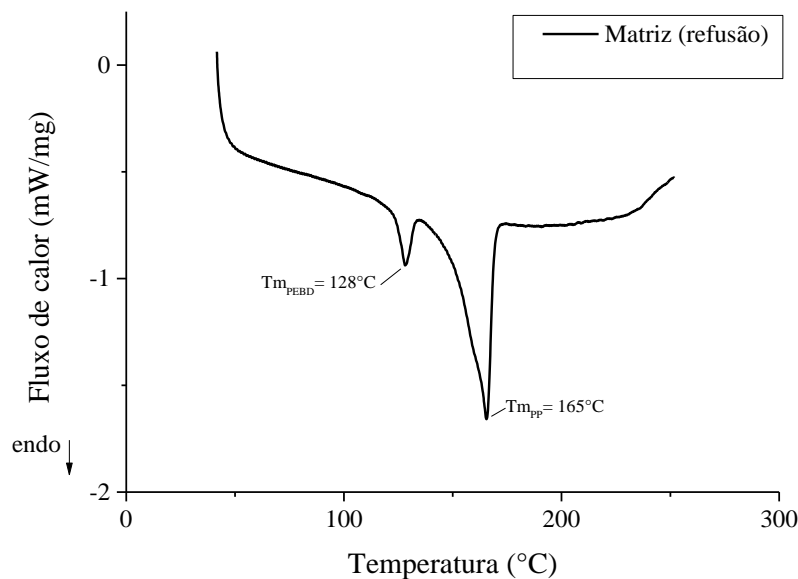
A curva de DSC da fibra é mostrada na figura 12. Do primeiro evento térmico desta análise podemos inferir que se trata da umidade da fibra, estando de acordo com a análise térmica anterior, pois se encontram quase na mesma faixa de temperatura. Como o ensaio de DSC foi realizado até a temperatura de 225°C, não se observou nenhum outro pico ou variação relevante, como poderia ser o caso em temperaturas superiores a 225°C, em que se iniciaria a degradação térmica ou por observações de transições de segunda ordem da fibra.

Figura 12 - Curva de DSC da fibra branqueada.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de DSC do pellet estão exibidos na figura 13. A partir dos dois picos da figura 13, podemos inferir inicialmente que o pellet é realmente formada por um copolímero. Essa mistura de monômeros na cadeia principal provavelmente é formada por PP e polietileno de baixa densidade (PEBD). Essa evidência pôde ser verificada através da comparação dos resultados deste teste com a tabela fornecida por Canevarolo (2007), a qual fornecia os valores de T_m dos polímeros. Portanto, o primeiro pico apresentou uma T_m de 128°C e $T_{mi} = 123^\circ\text{C}$ e $T_{mf} = 133^\circ\text{C}$, correspondente ao PEBD. O segundo pico apresentou uma T_m de 165°C e $T_{mi} = 148^\circ\text{C}$ e $T_{mf} = 169^\circ\text{C}$, correspondente ao PP. A temperatura de fusão encontrada para o PP está de acordo com a tabela 2.

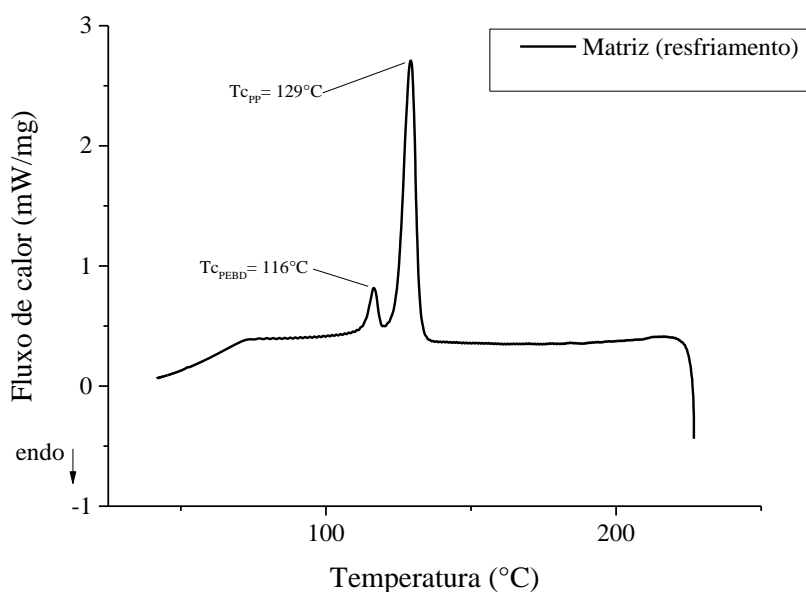
Figura 13 – Curva de DSC do pellet.



Fonte: Próprio autor.

O gráfico de refusão do DSC da matriz foi considerado padrão inicial, pellet, por não apresentar histórico de processamento. O gráfico de fusão será visto mais adiante na seção de análise térmica do compósito. O gráfico de resfriamento, no qual observou-se a temperatura de cristalização, pode ser visto na figura 14.

Figura 14 - Curva de DSC do pellet no resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

A tabela 11 mostra os resultados gerais de DSC do pellet.

Tabela 11 - Resultados de DSC do pellet.

| Matriz | Temperatura de fusão, T_m (°C) | Temperatura de cristalização, T_c (°C) | Calor de fusão (J/g) |
|--------|----------------------------------|------------------------------------------|----------------------|
| PP | 165 | 129 | 75,02 |
| PEBD | 128 | 116 | 7,69 |

Fonte: Próprio autor.

A T_g não foi investigada pois o método empregado não abrange a faixa de temperatura necessária. Essa seria negativa para ambos os polímeros.

5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Na tabela 12, temos a composição química, elementar e óxido, do pellet. De acordo com a matriz utilizada, podemos inferir que os óxidos de maior porcentagem se referem à composição química da fibra de vidro e do talco. Esse resultado afirma a presença destes dois materiais na matriz.

Tabela 12 - Resultado de EDX da matriz.

| Elemento | Porcentagem (%) | Óxido | Porcentagem (%) |
|----------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| Si | 32 | SiO ₂ | 41 |
| Ca | 23 | Na ₂ O | 23 |
| Na | 22 | CaO | 16 |
| Mg | 10 | MgO | 11 |
| Fe | 5 | SO ₃ | 5 |
| S | 3 | Fe ₂ O ₃ | 3 |
| Zn | 3 | ZnO | 2 |
| Cu | 2 | CuO | 1 |

Fonte: Próprio autor.

5.2 PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO VERDE

5.2.1 EXTRUSÃO

O processamento pela condição A mostrou-se inadequado. A extrusão da matriz nessas condições não se mostrou problemática, porém quando processado o compósito com 5% de fibra, este apresentou diversos defeitos: filamento rugoso; alta liberação de gás, provavelmente vapor de água; degradação térmica, com mudança da coloração do filamento, de um tom branco para amarronzado; as fibras floculadas não estavam bem distribuídas e dispersas. Na tentativa

de processar o compósito com 10% de fibra, ocorreu o entupimento da matriz e inviabilização do processo subsequente. Durante o processo de limpeza da extrusora, observou-se que a cavidade da matriz desta estava bloqueada por um grande aglomerado de fibra.

Conforme comentado por Klyosov (2007) a temperatura de processamento deve ser inferior a 200°C, que está associado à limitada estabilidade térmica da fibra, fato verificado na subseção 5.1.2, com temperatura de início de degradação de 226°C. Portanto, a terceira zona estava com uma temperatura acima do ideal. Além disso, a velocidade elevada de rotação da rosca tinha o objetivo de diminuir o tempo de mistura, como relatado por Stokke (2014), mas devido ao canhão da extrusora ser muito pequeno e, conseqüentemente, este tempo já ser relativamente reduzido, houve aumento excessivo de atrito, implicando na elevação da temperatura da mistura. Devido à presença de água na fibra, ocorreu um aumento da pressão com a evaporação da água dentro do cilindro, provocando a degradação térmica da fibra. Enquanto o filamento era extrudado, este vapor era liberado, contribuindo para a alta rugosidade superficial e geração de vazios em seu interior (THAKUR, 2014). Essa alta velocidade da rosca tinha também como objetivos melhorar a dispersão/distribuição e fragmentar os floculados de fibras. Nenhum desses foram observados na prática.

Para a condição B, as temperaturas das zonas foram reduzidas em 10°C em cada uma. Além disso, a velocidade da rosca também foi reduzida para 45 RPM. Foi feita a secagem prévia dos materiais e o peneiramento dos particulados de fibras. Com isso, observou-se em comparação ao primeiro processamento:

- a. Melhor dispersão e distribuição dos aglomerados de fibras, visíveis na saída da matriz da extrusora;
- b. Não ocorrendo mudança de cor, logo, o filamento não degradou termicamente;
- c. Praticamente não houve liberação de gás;
- d. Melhor textura do extrudado. Foi feita uma avaliação qualitativa da textura, observando uma melhora da rugosidade superficial e menor quantidades de vazios;
- e. Foi possível extrudar todas as composições sem entupimento.

Pode-se concluir que os itens (a) e (e) foram alcançados por meio do peneiramento dos floculados. A menor granulometria dos aglomerados permitiu uma melhor mistura entre matriz e fibra. Como os aglomerados eram menores do que na condição A, a chance de estes entupirem a extrusora era inexistente. Além do mais, estando esses aglomerados na mesma granulometria

para os compósitos verdes de 3 %, 5 % e 7 %, foi possível avaliar o efeito do aumento desta concentração. Antes, floculados de tamanhos diferentes poderiam exercer reforços diferentes.

As observações (b), (c) e (d) foram atingidos por causa dos seguintes fatores: diminuição das temperaturas das zonas, diminuição da velocidade da rosca e secagem prévia dos materiais. Como quase não havia umidade, a degradação térmica e liberação de gás não foi observada, e conseqüentemente, propiciou uma melhor qualidade do filamento. A diminuição da velocidade da rosca aumentou relativamente o tempo de mistura, porém o cilindro da extrusora era pequeno, como comentado, não sendo o tempo de exposição longo o suficiente para queimar a fibra. A diminuição da temperatura das zonas também contribuiu de forma positiva e colaborativa.

Os valores de porcentagem em massa de água perdida dos extrudados pós-secagem estão na tabela 13, para a condição B.

Tabela 13 - Valores de perda de água em massa dos extrudados pós-secagem.

| Condição | Compósito 3% | Compósito 5% | Compósito 7% |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| B | 3,81% | 9,48% | 7,14% |

Fonte: Próprio autor.

Com os resultados de DSC da subseção 5.1.2 poderíamos otimizar os parâmetros de processamento quanto à temperatura das zonas para 160, 170 e 180°C, para as zonas 1, 2 e 3, respectivamente.

Os resultados de TG da subseção 5.1.2 evidenciam como se fazia necessária a secagem prévia dos materiais, principalmente da fibra.

5.2.2 OBTENÇÃO DE PLACAS POR PRENSAGEM A QUENTE

Três temperaturas diferentes foram investigadas (180 °C, 190 °C 200 °C) para prensagem, sendo que na temperatura de 190°C, igual à zona 3 da extrusora, apresentou os melhores resultados com melhor qualidade da placa, com boa fusão e preenchimento do molde.

Das três formas de distribuição dos pellets no molde – carreira, círculo e uniforme – a melhor foi a distribuição uniforme ao longo de sua cavidade. Assim, houve melhor preenchimento do molde, com menores chances de formação de vazios. Em todas as formas, notou-se que os particulados de fibras estavam bem dispersos e distribuídos ao longo da placa.

Da condição de prensagem 4 até a condição 15, buscou-se otimizar o tempo de prensagem. Na condição 4, o tempo total era de 36min, aproximadamente, sendo que o tempo de degasagem era em média de 1min. Na condição 15, o tempo foi reduzido para 7min. Essa diminuição de 29min no tempo de moldagem na prensa reduziu drasticamente a degradação térmica da placa de compósitos verdes. Nas condições anteriores à 15, com tempo longo de prensagem, as placas formadas possuíam um aspecto amarronzado e as fibras ficavam na cor amarelada e/ou amarronzada, e havia um cheiro característico dessa queima. Na condição 15, com o tempo otimizado, as placas moldadas possuíam uma cor branca, com quase nenhum floco de fibra amarelado, e não se detectava o cheiro de queima.

O aumento da degasagem teve o objetivo de diminuir as bolhas formadas ao longo da placa. Submetidos à degasagem 4x, as placas ficaram uniformes e sem vazios.

Durante a etapa de resfriamento das placas, duas situações foram testadas afim de melhorar a qualidade superficial da placa, sendo elas: sem peso sobre o conjunto chapas-molde, e com peso sobre o conjunto – variando a quantidade de peso. A melhor situação foi com peso sobre o conjunto equivalente a 3,373 kg, este objeto possuía as dimensões de área de 129,98x130,22 mm, logo, exercendo uma pressão de 1952,9 Pa. Com isso, as placas apresentaram melhor acabamento superficial, mais plana e lisa.

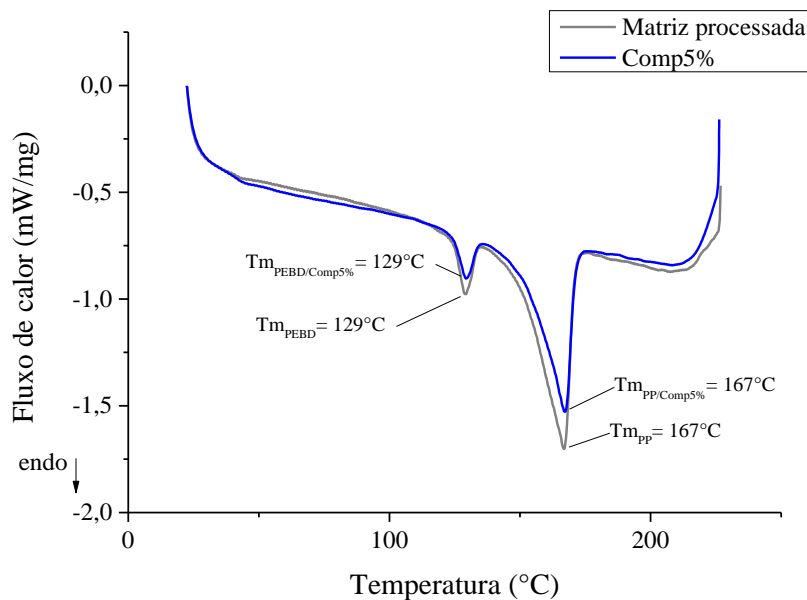
Resumindo, os parâmetros ideais de prensagem a quente encontrados foram: com aproximadamente 15g de pellet, com a prensa em uma temperatura de 190°C, tempo de fusão de 5min, degasagem 4x, tempo de moldagem de 1min em uma pressão de 9 tnf; com distribuição uniforme dos pellets ao longo da cavidade do molde; com peso exercendo uma pressão de 1952,9 Pa durante o resfriamento da placa.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.3.1 ANÁLISES TÉRMICAS

A curva de DSC de fusão do compósito de referência e do compósito verde (Comp5%) pode ser visto na figura 15.

Figura 15 - Curva de DSC do compósito de referência e do compósito verde.



Fonte: Próprio autor.

Podemos inferir que a incorporação de fibra à matriz não alterou a temperatura de fusão. Os dois primeiros picos, referentes ao PEBD, apresentaram uma T_m de 129°C e $T_{mi} = 124^\circ\text{C}$ e $T_{mf} = 134^\circ\text{C}$. Os dois segundos picos, respectivo ao PP, revelaram uma T_m de 167°C e $T_{mi} = 147^\circ\text{C}$ e $T_{mf} = 171^\circ\text{C}$.

Não foi observado nenhuma queda na curva do Comp5% associada à perda de água, evidenciando que a secagem prévia à extrusão foi eficaz. A degradação térmica não foi identificada na curva de fusão do Comp5%, porque a maior temperatura atingida nesta etapa foi de 226°C , dentro da estabilidade térmica da fibra. A temperatura não atingiu 250°C , conforme especificado pelo método, devido ao mau funcionamento do equipamento.

A diferença entre os dois materiais está na área dos picos, que está associada ao grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade (X) foi definido por Canevarolo (2007), considerando que a matriz não possuía cargas. A correção, considerando a presença de cargas, foi obtida multiplicando o divisor por um fator:

$$X = \left[\frac{\Delta H}{(\Delta H_0)(1 - \% \text{carga})} \right] * 100 \quad [12]$$

Onde a $\% \text{carga}$ é a porcentagem de carga, ou seja, 30% para o compósito de referência e 35% para o compósito verde, ΔH_0 é o calor de fusão do polímero totalmente cristalino e ΔH é o calor de fusão calculado pela área do pico. O calor de fusão refere-se ao polímero em questão, e os valores de ΔH_0 foram 209 J/g e 140 J/g para o PP e PEBD, respectivamente (CANEVAROLO, 2007).

A tabela 14 exibe os resultados gerais de DSC do compósito de referência e do Comp5%.

Tabela 14 - Resultados de DSC do compósito de referência e do compósito verde.

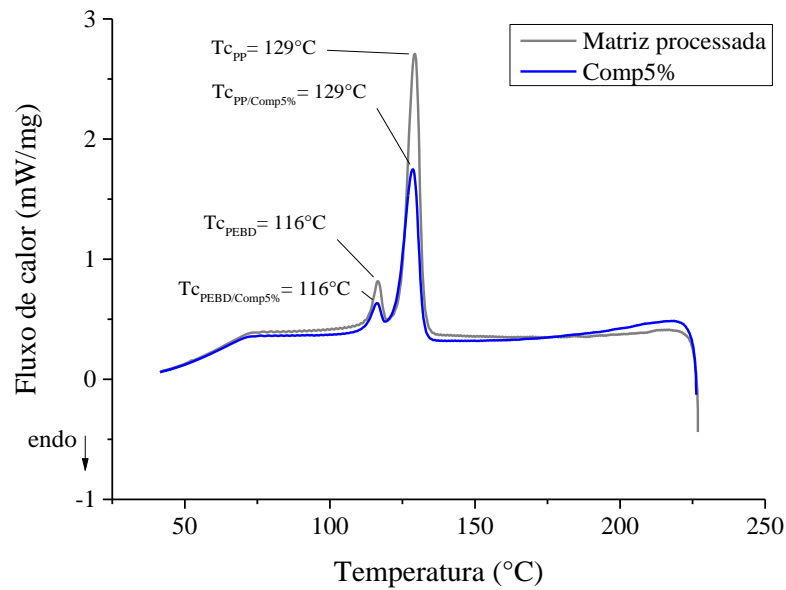
| Material | Temperatura de fusão, T _m (°C) – (PP/PEBD) | Temperatura de cristalização, T _c (°C) – (PP/PEBD) | Grau de cristalinidade (%) – (PP/PEBD) | Calor de fusão (J/g) – (PP/PEBD) |
|-------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| Compósito de referência | 167/129 | 129/116 | 54/10 | 79,02/10,21 |
| Comp5% | 167/129 | 129/116 | 47/8 | 64,18/7,59 |

Fonte: Próprio autor.

Podemos notar nesta tabela que o grau de cristalinidade do PP mostrou-se superior ao grau de cristalinidade do PEBD, tanto para a matriz quanto para o compósito. Além disso, percebe-se que o grau de cristalinidade da matriz é maior do que do Comp5%. Isso poderia ser justificado com base em que os particulados de fibras não atuaram como pontos de nucleação de cristais esferulitas, e sim como barreiras para a organização das moléculas poliméricas durante o resfriamento, considerando uma mesma taxa de resfriamento após a moldagem por prensa a quente.

As temperaturas de cristalização exibidas na tabela 14 desses materiais foram mensuradas através dos gráficos da figura 16.

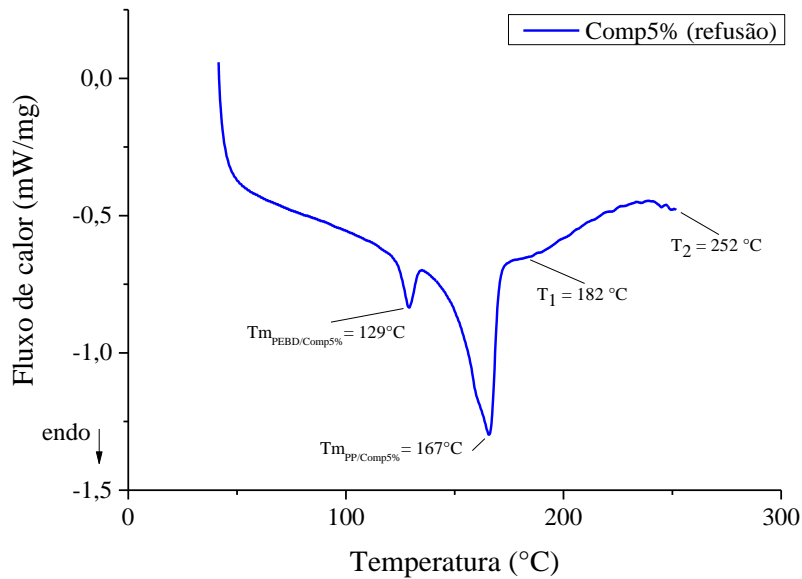
Figura 16 - Curva de DSC do compósito de referência e do compósito verde no resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

A curva de refusão do compósito verde é mostrada na figura 17. Neste gráfico pode-se observar entre as temperaturas T_1 e T_2 , 182 e 252 °C, respectivamente, uma elevação exotérmica, não antes observada na curva de fusão da figura 15. Isso pode estar representando a degradação térmica da fibra branqueada.

Figura 17 - Curva de DSC do compósito verde na refusão.

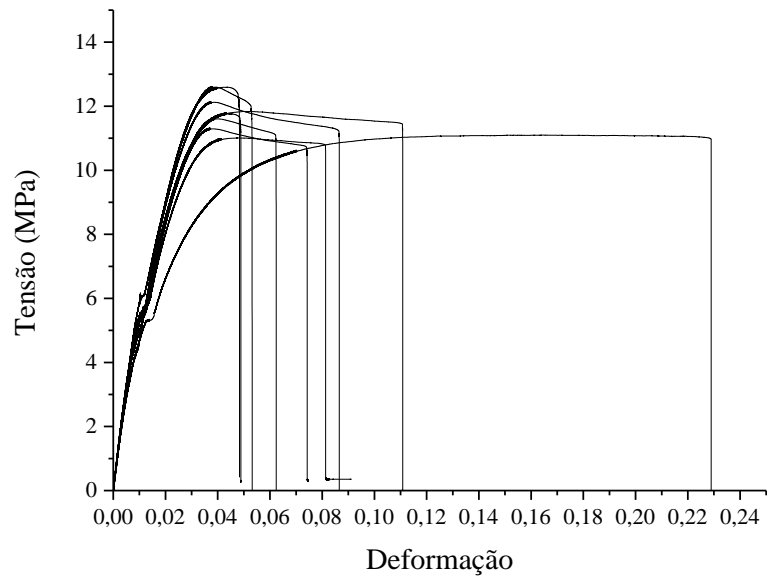


Fonte: Próprio autor.

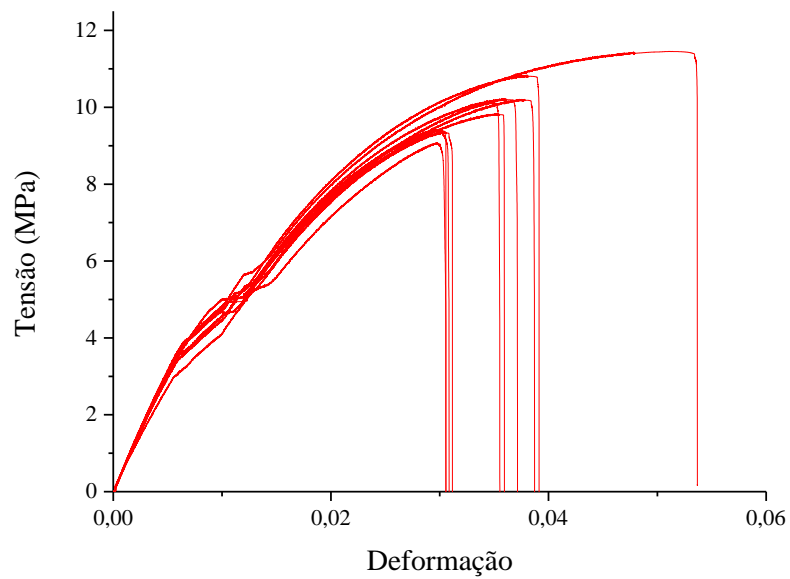
5.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas dos compósitos verdes, Comp3%, Comp5% e Comp7%, e da matriz foram investigadas por tração e analisadas por quatro perspectivas: módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento na ruptura.

As figuras 18, 19, 20 e 21 exibem as curvas de tensão-deformação do compósito de referência do Comp3%, do Comp5% e do Comp7%, respectivamente. A partir destes gráficos, as propriedades destes materiais foram calculadas.

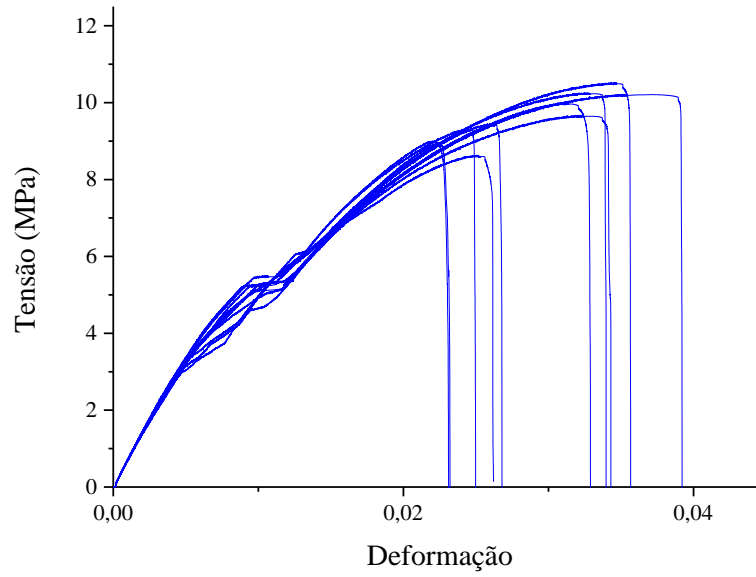
Figura 18 - Curva tensão-deformação da matriz.

Fonte: Próprio autor.

Figura 19 - Curva tensão-deformação do Comp3%.

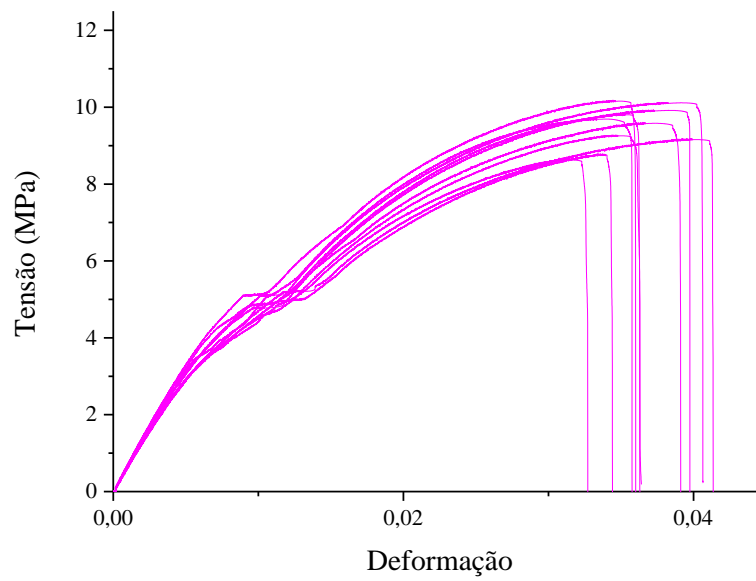
Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - Curva tensão-deformação do Comp5%.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21 - Curva tensão-deformação do Comp7%.



Fonte: Próprio autor.

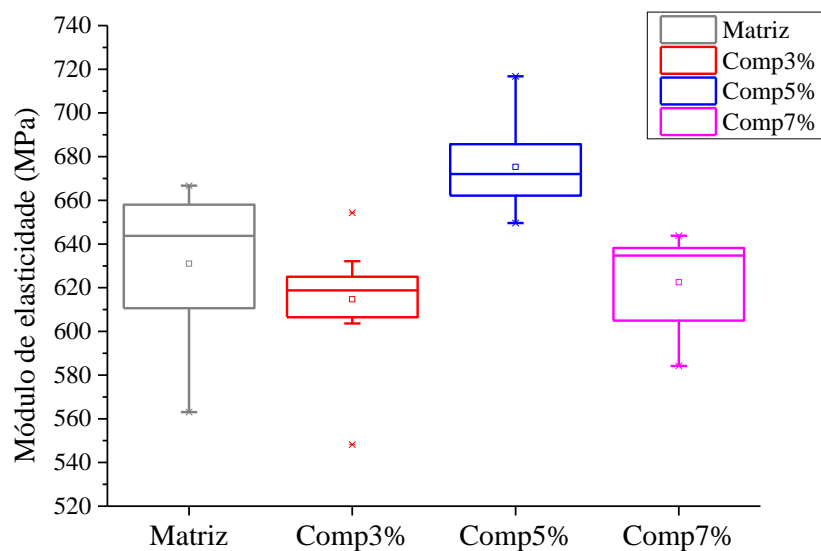
A figura 22 demonstra graficamente os dados e parâmetros estatísticos do módulo de elasticidade dos materiais presentes na tabela 15.

Comparando apenas os compósitos e tendo como base a média dos resultados, temos o Comp5% com uma tendência de maior módulo de elasticidade entre eles, aproximadamente (675 ± 20) Mpa. Os compósitos Comp3% e Comp7% apresentaram módulo de elasticidade similares, com aproximadamente (615 ± 27) Mpa e (622 ± 21) Mpa, respectivamente.

Considerando o compósito de referência, este apresentou um módulo superior ao Comp3% e Comp7%, e inferior ao Comp5%.

A matriz sendo reforçada com talco e fibra de vidro, com 15% cada, interfere na estimativa do efeito do reforço da fibra lignocelulósica adicionado. No Comp5%, a adição de 5% de fibra branqueada demonstrou um equilíbrio entre estas cargas, resultando em sua maior rigidez comparada às demais.

Figura 22 - Módulo de elasticidade da matriz e dos compósitos verde.



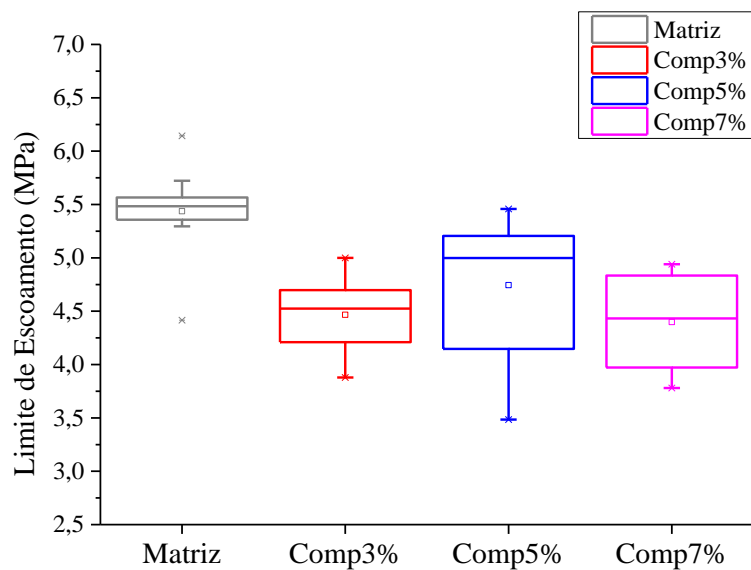
Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Resultados estatísticos do módulo de elasticidade (MPa).

| Material | Média | Desvio padrão | Soma | Mínimo | Mediana | Máximo |
|-------------------------|-------|---------------|------|--------|---------|--------|
| Compósito de referência | 631 | 35 | 6310 | 563 | 644 | 667 |
| Comp3% | 615 | 27 | 6147 | 548 | 619 | 654 |
| Comp5% | 675 | 20 | 6753 | 650 | 672 | 717 |
| Comp7% | 622 | 21 | 6225 | 584 | 634 | 644 |

Fonte: Próprio autor.

A figura 23 demonstra graficamente os dados e parâmetros estatísticos do limite de escoamento presentes na tabela 16. Os limites de escoamento dos compósitos verdes foram semelhantes, com quase $(4,5 \pm 0,3)$ MPa, $(4,7 \pm 0,6)$ MPa e $(4,4 \pm 0,5)$ MPa, para Comp3%, Comp5% e Comp7%, respectivamente. O compósito de referência apresentou o maior limite de escoamento entre eles com aproximadamente $(5,4 \pm 0,4)$ MPa.

Figura 23 - Limite de escoamento da matriz e dos compósitos verde.

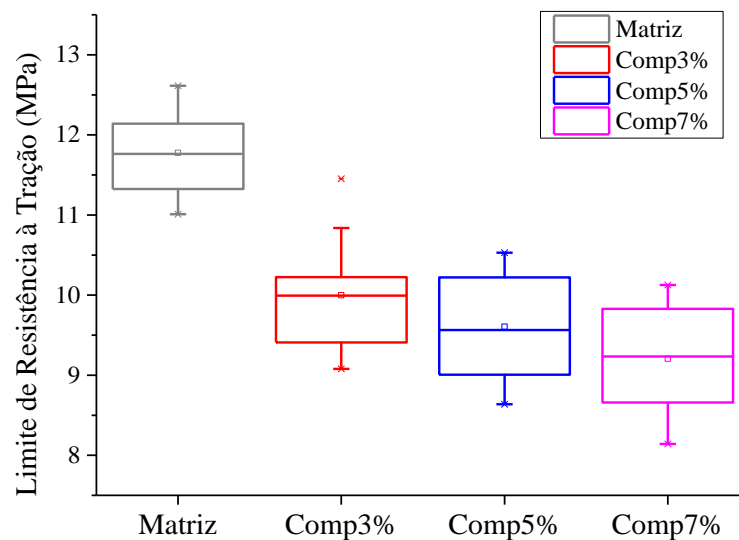
Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Resultados estatísticos do limite de escoamento (MPa).

| Material | Média | Desvio padrão | Soma | Mínimo | Mediana | Máximo |
|-------------------------|-------|---------------|------|--------|---------|--------|
| Compósito de referência | 5,4 | 0,4 | 54 | 4 | 5 | 6 |
| Comp3% | 4,5 | 0,3 | 45 | 4 | 5 | 5 |
| Comp5% | 4,7 | 0,6 | 47 | 3 | 5 | 5 |
| Comp7% | 4,4 | 0,5 | 44 | 4 | 4 | 5 |

Fonte: Próprio autor.

A figura 24 mostra os dados e parâmetros estatísticos do limite de resistência à tração presentes na tabela 17. Os valores de limite de resistência dos compósitos não apresentaram diferença significativa. O Comp3% apresentou um valor aproximado de $(10 \pm 0,7)$ MPa, valor ligeiramente maior do que o do Comp5% e Comp7%, com quase $(9,6 \pm 0,6)$ MPa e $(9,2 \pm 0,7)$ MPa, respectivamente. O compósito de referência teve a maior resistência com quase $(11,8 \pm 0,6)$ MPa.

Figura 24 - Limite de resistência à tração da matriz e dos compósitos verde.

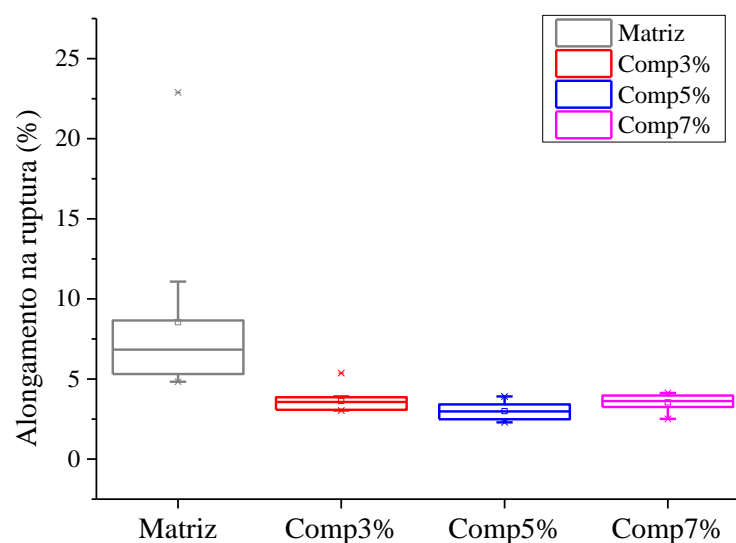
Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 - Resultados estatísticos do limite de resistência à tração (MPa).

| Material | Média | Desvio padrão | Soma | Mínimo | Mediana | Máximo |
|-------------------------|-------|---------------|------|--------|---------|--------|
| Compósito de referência | 11,8 | 0,6 | 118 | 11 | 12 | 13 |
| Comp3% | 10 | 0,7 | 100 | 9 | 10 | 11 |
| Comp5% | 9,6 | 0,6 | 96 | 9 | 10 | 11 |
| Comp7% | 9,2 | 0,7 | 92 | 8 | 9 | 10 |

Fonte: Próprio autor.

Por fim, a figura 25 exibe os dados e parâmetros estatísticos do alongamento na ruptura presentes na tabela 18. Os valores de alongamento na ruptura para Comp3% e Comp7% foram equivalentes, e ligeiramente maiores do que o Comp5%. Os valores aproximados foram: $(3,6 \pm 0,7)$ % para Comp3%, $(3 \pm 0,6)$ % para Comp5% e $(3,5 \pm 0,5)$ % para Comp7%. O compósito de referência mostrou-se mais dúctil do que os compósitos, com aproximadamente $(8,5 \pm 5,4)$ %.

Figura 25 - Alongamento na ruptura da matriz e dos compósitos verde.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18 - Resultados estatísticos do alongamento na ruptura (%).

| Material | Média | Desvio padrão | Soma | Mínimo | Mediana | Máximo |
|----------------------------|-------|------------------|------|--------|---------|--------|
| Compósito de referência | 8,5 | 5,4 | 85 | 5 | 7 | 23 |
| Comp3% | 3,6 | 0,7 | 36 | 3 | 4 | 5 |
| Comp5% | 3 | 0,6 | 30 | 2 | 3 | 4 |
| Comp7% | 3,5 | 0,5 | 35 | 3 | 4 | 4 |

Fonte: Próprio autor.

De modo geral, podemos inferir que o compósito de referência apresentou as melhores propriedades mecânicas em relação aos compósitos: maior ductilidade, resistência e limite de escoamento. A rigidez deste compósito ficou aquém apenas em comparação ao Comp5%, porém mais rígido do que Comp3% e Comp7%. Três hipóteses podem explicar o melhor desempenho mecânico do compósito de referência:

- i. A adição dos particulados de fibras não atuou como reforço, na maioria dos casos, e sim como concentrador de tensão, diminuindo a resistência mecânica. Estes particulados de fibras, ou os microvazios presentes na interface entre eles e a matriz, podem ter dificultado a propagação do esforço ou levado ao aumento da tensão localizada neles, resultando em atenuação da resistência e acentuação da fragilidade, conforme relatado por Yang et al. (2007) e Mallick (2008). Além disso, a maior quantidade de carga no composto – talco, fibra de vidro e fibra natural – pode ter limitado a movimentação das cadeias durante a deformação plástica, implicando na diminuição da ductilidade.
- ii. A adição da fibra branqueada reduziu a cristalinidade do material, conforme demonstrado na subseção 5.3.1. Com isso, a rigidez, o limite de escoamento e a resistência dos compósitos verdes decresceram, de maneira geral, em relação à matriz. Callister (2008) explica que nas regiões cristalinas, onde as cadeias poliméricas estão densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe geralmente uma grande quantidade de ligações secundárias e uma maior influências delas do que nas regiões amorfas, onde as cadeias estão desordenadas. Com isso, o módulo de tração e a resistência aumentam com o grau de cristalinidade.

- iii. A fraca interação entre os termoplásticos (PP e PEBD) e a fibra lignocelulósica. Conforme Mallick (2008) apontou, isso causaria propriedades mecânicas ruins. Segundo Thakur (2014), seria necessário a ação de um agente de acoplamento, o qual não foi explorado neste trabalho, para melhorar esta interação. Adicionalmente, temos as interfaces entre a fibra natural e a fibra de vidro e entre a fibra natural e o talco, as quais podem ter impedido a interação efetiva entre a matriz termoplástica e estas cargas, impossibilitando que estas atuassem de maneira eficaz como reforço. Por se tratar de uma fibra branqueada, processo discutido por Navarro (2004) e Comelato (2011), conseqüentemente, o teor de lignina é praticamente nulo. Logo, a lignina não atuou como compatibilizante da fibra em uma matriz de PP conforme visto no trabalho de Rozman et al. (2000), contribuindo para a fraca interação entre eles.

5.3.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os resultados de índices de fluidez estão demonstrados na tabela 19. Conforme esperado, com o aumento da carga de fibra branqueada observou-se a diminuição do índice, ou seja, o aumento da viscosidade. O aumento da quantidade de fibras floculadas aumenta a resistência ao escoamento das cadeias poliméricas.

Tabela 19 - Índice de fluidez dos materiais.

| Material | Índice de Fluidez (g/10min) |
|---------------------|--------------------------------|
| Comp. de referência | 10,669 |
| Comp3% | 9,405 |
| Comp5% | 8,400 |
| Comp7% | 7,243 |

Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÃO

O compósito verde foi efetivamente processado por extrusão com posterior moldagem por prensa a quente, constatando as melhores rotas e parâmetros de processamento em cada etapa. Em seguida, por meio das análises térmicas, concluiu-se que a incorporação da fibra branqueada não modificou as temperaturas de fusão e cristalização, porém diminuiu o grau de cristalinidade do compósito; além disso, notou-se a importância da secagem dos materiais antes da extrusão e evidenciou a composição do copolímero da matriz, a qual foi especificada constituindo de PEBD e PP. Por fim, através das análises mecânicas, concluiu-se que a melhor propriedade mecânica era a do compósito de referência, com o maior limite de escoamento, resistência e ductilidade, perdendo apenas em rigidez para Comp5%. Os compósitos verdes apresentaram, de modo geral, menor desempenho mecânico, provavelmente devido à atuação dos aglomerados de fibras ou dos microvazios como concentradores de tensão, à menor cristalinidade e à baixa interação entre matriz e fibra. Dentre eles o Comp5% foi o único que apresentou o reforço esperado, com aumento do módulo de elasticidade do compósito reforçado com fibras curtas em relação à matriz termoplástica.

Essa matriz termoplástica neste trabalho não era pura, na realidade era um compósito, um copolímero de PP e PEBD com 15% m de fibra de vidro e 15% m de talco. Essas cargas dificultaram na investigação do reforço da fibra lignocelulósica na matriz termoplástica e resultaram em propriedades mecânicas ruins do compósito verde, devido à variedade de materiais diferentes interagindo sem boa compatibilidade.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 7.ed. tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008. ISBN 978-85-216-1595-8.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1.ed. Artliber Editora Ltda, 2007, 1^o reimpressão. São Paulo.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 255-263, 2005.

CHUNG, Deborah D.L. **Composite materials, science and applications**. 2.ed. Springer Science & Business Media, 2010. ISSN 1619-0181 ISBN 978-1-84882-830-8.

COMELATO, Jaqueline Silveira. **Efeito de reagents de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. Guaratinguetá. 2011. CDU 666.728.

ESPERT, Ana; VILAPLANA, Francisco; KARLSSON, Sigbritt. **Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic Fibres from Wood and One-year Crops in Polypropylene Composites and Its Influence on Their Mechanical Properties**. *Composites: Part A*, 35: 1267–1276. 2004.

HARRIS, Bryan. **Engineering composite materials**. Londres: IOM, 1999. 193 p.

HRISTOV, V. N; LACH, R; GRELLMANN, W. **Impact Fracture Behavior of Modified Polypropylene/wood Fiber Composites**. 2004, *Polymer Testing*, 23: 581–589.

JOSEPH, P.V. **Studies on Short Sisal Fibre Reinforced Isotactic Polypropylene Composites**. India. Mahatma Gandhi University, 2001. PhD Tese.

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* 62: 1357–1372. 2002.

JOSHI, S.V.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; ARORA, S. **Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?**. *Composites: Part A* 35 (2004) 371–376.

KARIAN, Harutun G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003. 740 p.

KIM, Jin Kuk; PAL, Kaushik. **Recent advances in the processing of wood-plastic composites**. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. 176 p. ISBN 978-3-642-14876-7.

KLYOSOV, Anatole A. **Wood-Plastic composites**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. 720 p. ISBN 978-0-470-14891-4.

MALKAPURAM, Ramakrishna; KUMAR, Vivek; Negi, Yuvraj Sing. **Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites**. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2009; 28; 1169. DOI: 10.1177/0731684407087759

MALLICK, P.K. **Fiber reinforced composites - materials, manufacturing, and design**. 3. ed. Boca Raton, New York: CRC Press, 2008. 638 p.

MARINELLI, Alessandra L. et al. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica**. *Polímeros*, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, jun. 2008 .

NAVARRO, Roberta Maria Salvador. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. Campinas, São Paulo. 2004.

OSSWALD, Tim. **Understanding polymer processing: processes and governing equations**. Munique: Hanser, 2011. 286 p. ISBN 9783446424043.

QIU, Wulin; ENDO, Takashi; HIROTSU, Takahiro. **Structure and Properties of Composites of Highly Crystalline Cellulose with Polypropylene: Effects of Polypropylene Molecular Weight**. *European Polymer Journal*, 2006. 42: 1059–1068.

ROZMAN, H.D; KWANAR, R.N; ISMAIL, H. **The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites**. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 1483–1494.

SANADI, Anand R. et al. **Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 1889–1896.

STOKKE, Douglas D; WU, Qinglin; HAN, Guangping. **Introduction to wood and natural fiber composites**. John Wiley & Sons, 2014. 297 p. ISBN 9780470710913.

THAKUR, Vijay Kumar. **Green composites from natural resources**. New York: Taylor & Francis Group, 2014. 405 p.

VAXMAN, A; NARKIS, M; SIEGMANN, A; KENIG, S. **Void formation in short-fibre thermoplastic composites**. *Polymer Composite*, 2004. 10: 449–453.

WANG, B; PANIGRAHI, S; TABIL, L; CRERAR, W. **Pretreatment of flax fibres for use in rotationally molded biocomposites**. *Reinforced Plastics and Composites*, 2007, 26(5): 447–463.

YANG, Han-Seung. et al. **Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites**. *Composite Structures* 77, 2007: 45-55.